

ÁREA TEMÁTICA: Reciclagem

**ANCORAGEM DE ÓXIDO DE GRAFENO-AMINO-FUNCIONALIZADO EM
CARVÃO DE RESÍDUO DE MADEIRA E SUA APLICAÇÃO NA
ADSORÇÃO DO AZUL DE METILENO**

Tiago José Marques Fraga¹ (tiago.fraga2012@gmail.com), Ellen Alves dos Santos² (ellenalvesdossantos@gmail.com), Maryne Patrícia da Silva¹ (mpsilva@gmail.com), Letícia Emely de Lima Ferreira³ (letticialima28@gmail.com), Bruna Figueiredo do Nascimento¹ (bf-nascimento@hotmail.com), Thiago Sabino Pessôa¹ (thiagosabino22@gmail.com), Jorge Vinicius Cavalcanti¹ (jorgevcavalcanti@gmail.com), Maurício Alves da Motta Sobrinho¹ (mottas@ufpe.br)

¹ Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

² Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

³ Centro de Biociências – Universidade Federal de Pernambuco (UFPE)

RESUMO

Dentro do conceito de Economia Circular, o beneficiamento de resíduos tem um papel preponderante diante do cenário de proteção do meio-ambiente. Nesse sentido, resíduos de madeira de móveis de escolas da cidade de João Pessoa-PB foram empregados como matéria-prima de um gaseificador de leito fixo, tendo como subproduto o carvão vegetal. No processo, foram gerados 26 kWe em energia. O carvão oriundo do processo de gaseificação de resíduos de madeira foi então utilizado como suporte para o óxido de grafeno-amino-funcionalizado. Após sua síntese o novo adsorvente (OG-NH-C) foi caracterizado através das técnicas de Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e Espectroscopia de Raman e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Em seguida, o OG-NH-C foi aplicado como adsorvente do corante catiônico Azul de Metileno (AM). Estudo de cinética mostrou que o sistema atinge o estado de equilíbrio decorridos 10 min, com capacidade de adsorção calculada $24,82 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e constante de pseudo-segunda ordem de $1,97 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. Além disso, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem (PSO) melhor se ajustou aos dados experimentais. Testes de influência do pH mostraram que a adsorção do AM é mais favorável em pH 12,0, em que se obteve capacidade de adsorção de $24,91 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Diante dos resultados expostos, pode-se evidenciar o grande potencial de aplicação do carvão de resíduos de madeira como adsorvente de corantes têxteis.

Palavras-chave: resíduo de madeira; grafeno amino-funcionalizado; adsorção

**AMINO-FUNCTIONALIZED GRAPHENE OXIDE ANCHORING ON WOOD
WASTE CHARCOAL AND ITS APPLICATION IN THE ADSORPTION OF
METHYLENE BLUE**

ABSTRACT

Within the concept of Circular Economy, the processing of waste has a preponderant role in face of the environmental protection scenario. In this sense, wood waste from school furniture from the city of João Pessoa-PB was used as raw material of a fixed bed gasifier, having as its byproduct the charcoal. In the process, 26 kWe were generated in energy. The charcoal from the wood waste gasification process was then used as support for the amino-functionalized graphene oxide. After its synthesis the novel adsorbent (GO-NH-C) was characterized by the techniques of X-ray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and Scanning Electron Microscopy (SEM). Then, GO-NH-C was applied as an adsorbent of the cationic dye Methylene Blue (MB). Kinetic study showed that the system reached steady state after 10 min, with calculated adsorption capacity of $24.82 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and pseudo-second order constant of $1.97 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$. In addition, the pseudo-second order kinetic model (PSO) best fit the experimental data. PH influence tests showed that the adsorption of the MB is more favorable at pH 12.0, in which an adsorption capacity of $24.91 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ was obtained. In view of the above results, it is possible to show the great potential of the application of wood waste coal as adsorbent of textile dyes.

Keywords: Wood waste; amino-functionalized graphene; adsorption.

1. INTRODUÇÃO

Segundo dados do Banco Mundial, um quinto (20%) da poluição aquática no mundo corresponde a corantes e outras espécies químicas oriundos da indústria têxtil, sendo o efluente do processo de tingimento caracterizado como alcalino e de elevada Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), entre 700 e 3000 mg·L⁻¹ e concentração de sais entre 2000 e 3000 mg·L⁻¹ (WORLD BANK, 2007). Quando o descarte ocorre sem o devido tratamento, resulta em severos problemas ambientais. Em virtude da sua persistência e toxicidade, os corantes descartados nos corpos d'água têm se tornado uma fonte de preocupação constante, por que a maioria destes não são biodegradáveis, reduzem a penetração da luz nos corpos d'água, inibindo a fotossíntese das algas e tendem a se acumular em organismos vivos (HU; DENG; CHENG, 2017). A presença de anéis aromáticos em suas estruturas os torna cancerígenos e mutagênicos não apenas em animais aquáticos, como também em seres humanos, mesmo em baixas concentrações (YUSUF et al., 2015). O monitoramento contínuo da carga orgânica e da presença de compostos cancerígenos presente nos efluentes despejados nos corpos d'água constitui-se um grande desafio, diante da limitação orçamentária das empresas e a falta de uma cultura orientada para a preservação ambiental. Este fato é observado, sobretudo, nas regiões do Agreste Pernambucano, como os municípios de Toritama e Santa Cruz do Capibaribe, onde predominam as lavanderias de pequeno e médio porte.

Diante de desafios semelhantes, muitos pesquisadores têm se debruçado sobre a pesquisa de materiais adsorventes viáveis para uso no tratamento secundário de efluentes têxteis, sobretudo na remoção de corantes através do processo de adsorção. O processo de adsorção é tido como de custo-benefício satisfatório, uma vez que as variáveis que influenciam no processo são de fácil controle e podem ser empregados materiais de baixo custo como adsorventes. Assim sendo, muitos materiais de baixo-custo e resíduos industriais têm sido investigados como potenciais adsorventes de corantes têxteis. Dentre estes, podem ser citados: resíduo de lodo galvânico (BAPTISTTELLA et al., 2018); resíduo argiloso da indústria do alumínio (FRAGA et al., 2018); carvão oriundo de resíduos de madeira (KELM et al., 2019); biomassa de diversas origens (WONG et al., 2019; SPAGNOLI; GIANNAKOUDAKIS; BASHKOVA, 2017; TAHIR; BHATTI; IQBAL, 2016), entre outros. Neste cenário, o reuso de resíduos, e também o seu beneficiamento, consistem em uma solução de duplo impacto, uma vez que ao mesmo tempo em que se agrega valor ao resíduo, também se removem poluentes de corpos hídricos utilizando-se do mesmo material. O reuso e beneficiamento de resíduos industriais integra o conceito da Economia Circular Industrial (ECI), uma vez que se objetiva a agregação de valor para materiais que seriam descartados (CLARCK et al., 2016).

Na última década, o número da pesquisa envolvendo o emprego de nanocompósitos em diferentes ramos das Ciências e Tecnologias Ambientais cresceu sobremaneira, muito em função da versatilidade destes materiais. Neste campo, merecem destaque as nanofolhas de grafeno, material altamente flexível, de grande resistência mecânica, elevada condutividade elétrica e térmica, alta seletividade química, elevada área superficial específica (~ 2630 m²·g⁻¹), entre outras propriedades (PARK; RUOFF, 2009). Visando aumentar a capacidade de adsorção do Óxido de Grafeno (OG), vários trabalhos reportados na literatura têm desenvolvido diferentes rotas de funcionalização de modo a potencializar algumas de suas propriedades (EIGLER; RISCH, 2014). A funcionalização pode ocorrer por via covalente, em que os grupos funcionais ficam ligados à superfície e extremidades do OG por interações fortes e de alta energia, tais como as ligações covalentes, o que geralmente muda a hibridização sp² de suas redes G, resultando na formação de defeitos e mudanças de propriedades eletrônicas (GEORGAKILAS et al., 2016). A funcionalização não-covalente, por outro lado, pode ser obtida quando se empregam grupos funcionais que permanecem ligados ao plano do OG por interações fracas, como forças de van der Waals, interações eletrostáticas e interações π - π (EIGLER; RISCH, 2014). Neste trabalho, foi empregada a funcionalização covalente do OG ao se inserir grupos amina e amida a partir da dietilenotriamina (DETA), e subsequente ancoragem no carvão de resíduo de madeira. O processo de ancoragem do OG-NH em carvão se dá diante da dificuldade de separação do OG do

meio aquoso, dado a sua elevada capacidade hidrofílica (PARK; RUOFF, 2009). O adsorvente obtido, OG-NH-C, foi então testado no processo de remoção do corante catiônico Azul de Metileno (AM) do meio aquoso. Diante dos resultados obtidos, foi possível atestar a sua elevada capacidade de adsorção, bem como sua fácil separação do meio líquido. Estes resultados geram grandes perspectivas de aplicação deste novo adsorvente em processos envolvendo corantes de diferente natureza, bem como no tratamento de efluentes reais.

2. OBJETIVO

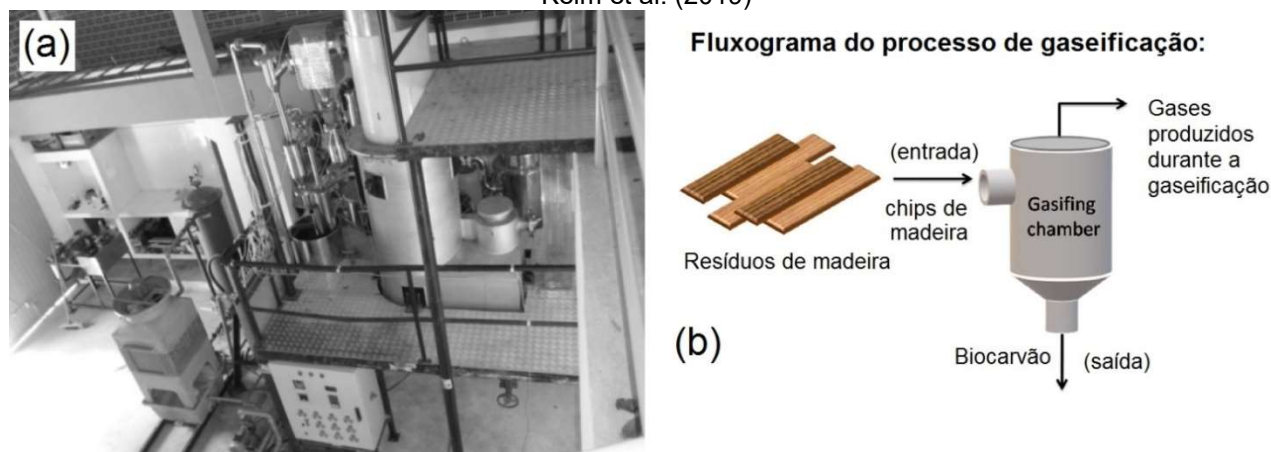
Agregar valor ao resíduo de madeira oriundo do descarte de carteiras escolares; e desenvolver um adsorvente de elevada capacidade de adsorção e fácil separação após processo adsortivo.

3. METODOLOGIA

3.1. Processo de gaseificação de resíduos de madeira

A matriz utilizada para ancoragem do OG-NH foi obtida a partir do carvão produzido em um gaseificador de gás natural, instalado no Laboratório de Carvão Ativado da UFPB. Os resíduos de madeira foram coletados em escolas públicas da cidade de João Pessoa-PB). O material seco foi alimentado no gaseificador de leito fixo (Figura 1a) importado do Instituto Indiano de Ciência/Laboratório de Propulsão de Gás de Combustão, IISc/CGPL (Índia). O gaseificador é equipado com uma entrada de ar mais leve e descendente, com capacidade térmica de 4 kW e capacidade elétrica de 1 kW (Figura 1b). O material era transportado por gravidade ao longo da câmara do gaseificador à medida que era gaseado. Um emprego bem-sucedido da mistura de resíduos de madeira nesse gaseificador ocasionou uma geração de energia de 26 kWe (RUMÃO et al., 2014). Além disso, o carvão derivado da gaseificação pode ser destinado à adsorção de poluentes aquáticos como alternativa ao carvão ativado comercial (KELM et al., 2019). O carvão foi então peneirado em 100 Mesh (0,149 mm) antes de ser empregado na ancoragem do OG-NH.

Figura 1. a) fotografia do gaseificador do Laboratório de Carvão Ativado da UFPB, fonte: reproduzido de Rumão et al. (2014); b) fluxograma do processo de gaseificação de resíduos de madeira, fonte: adaptado de Kelm et al. (2019)



3.2. Síntese do OG

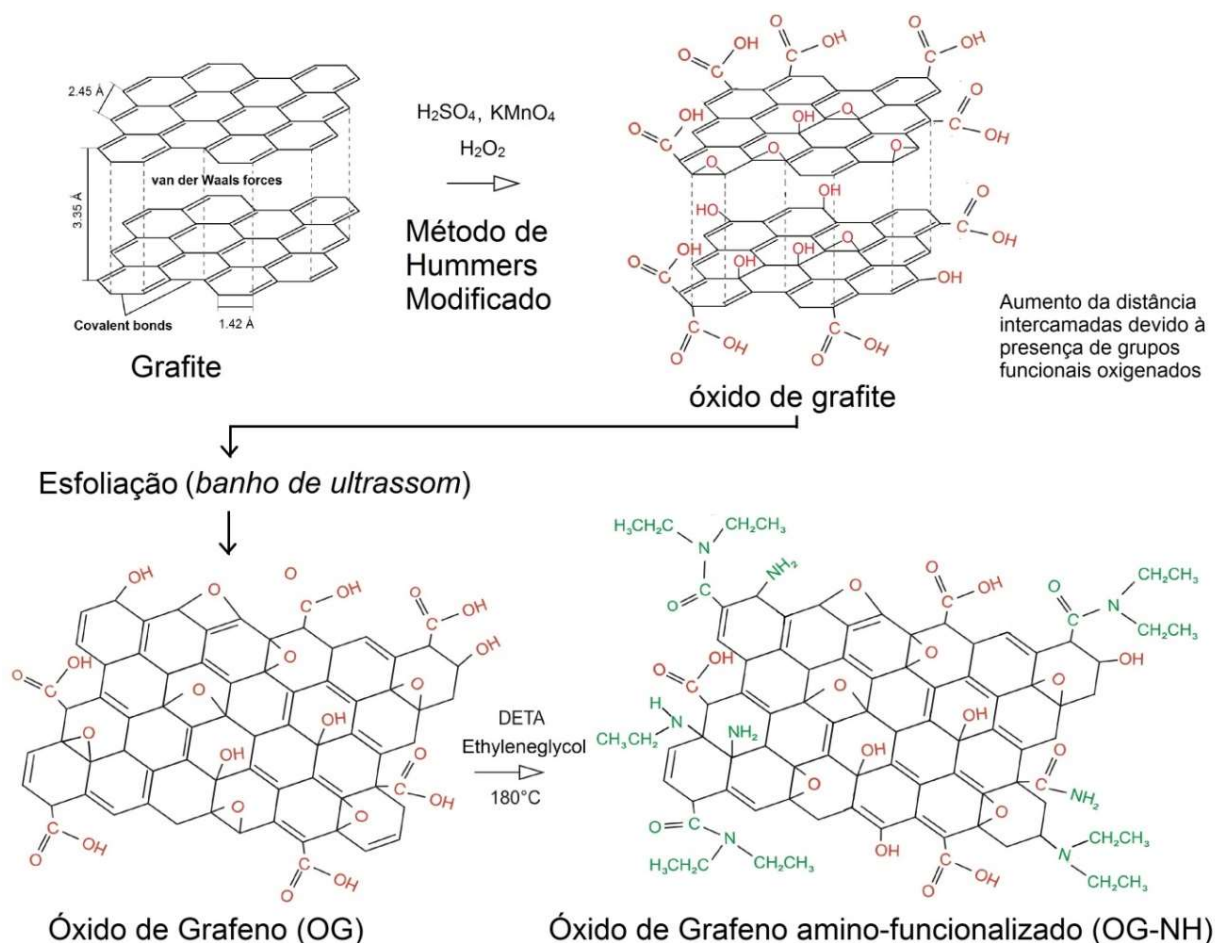
A síntese do óxido grafeno a ser obtido a partir do grafite (Figura 2) foi realizada através do processo conhecido como Método de Hummers Modificado, derivado do método desenvolvido por Hummers para oxidação do grafite (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Uma amostra de 1,0 g de grafite (Synth, 99% P.A.) foi pesada e adicionada juntamente com 25 mL de H_2SO_4 99% P.A. (previamente mantido num freezer a temperatura de 5°C) a um becker sob agitação, mantida sua temperatura abaixo de 12°C até a homogeneização da mistura. O controle da temperatura durante a fase de diluição do grafite no H_2SO_4 foi realizado de forma rigorosa e através de banho de gelo. Em seguida, foi adicionado KMnO_4 lentamente e elevada a temperatura para 32°C por um período de 6h. Após a reação de oxidação do grafite, foi adicionado 35 mL de H_2O_2 para finalizar a reação;

em seguida, foi efetuada a lavagem da suspensão do OG com solução de HCl 25%. Após o processo de oxidação do grafite, o OG foi submetido a sucessivas lavagens com água destilada até a neutralização do pH da suspensão. Após as etapas de lavagens, a solução de OG foi submetida à exfoliação por ultrassom em banho no tanque com transdutor acoplado Elma, modelo P30H durante 4 horas.

3.3. Amino-funcionalização do OG e ancoragem em carvão de resíduo de madeira

Foi separada uma alíquota de 150 mL de suspensão de OG ($\sim 0,0067 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$) e misturada com 250 mL de monoetilenoglicol (*Química Moderna*), sob aquecimento até atingir a temperatura de 180°C . Em seguida, foi adicionado 3,0 g de acetato de sódio anidro (*Vetec*) e 30 mL de dietilenotriamina (DETA, *Sigma Aldrich* 99% P.A.). Ainda na etapa de mistura dos reagentes, foram adicionadas amostras de carvão de origem vegetal de modo a proporcionar a ancoragem do OG-NH sobre ele. A reação de funcionalização ocorreu em modo batelada, num becker de 600 mL fechado com refluxo, com velocidade de agitação de 350–450 rpm por 6h. A temperatura foi rigorosamente controlada em 180°C . Após a reação, a mistura foi refrigerada até atingir a temperatura ambiente (298 K). Em seguida, foi realizada lavagem com 150 mL de etanol 99% P.A. e sucessivas lavagens com água destilada; a suspensão é então decantada e o sobrenadante removido. A suspensão de OG funcionalizado foi então estocada para realizar varredura UV-vis e posteriores análises de caracterização, bem como para uso nos testes de adsorção do AM. A rota de funcionalização do OG empregada neste trabalho está ilustrada na Figura 2.

Figura 2. Processo de síntese do OG-NH desde a oxidação do grafite a partir do Método de Hummers Modificado até a amino-funcionalização do OG



3.4. Caracterização do OG-NH-C

A presença de grupos funcionais sobre a superfície e bordas OG e OG-NH-C foi detectada por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). As análises foram realizadas em um espectrômetro FTIR modelo Shimadzu modelo IRAffinity-1S acoplado a um cristal ATR (*Attenuated Total Reflectance*). Os espectros de Raman foram adquiridos com um espectrômetro confocal Raman WITec Alpha 300R com fonte de excitação a laser de 532 nm. Em cada amostra, 15 espectros individuais foram medidos em pontos aleatórios; A intensidade média de cada pico foi utilizada para plotar os espectros Raman. Os padrões de difração de raios-X (DRX) das amostras foram registados com um difratômetro Rigaku Ultima IV equipado com uma fonte de radiação de cobre. As amostras foram depositadas na lente de cristal do difratômetro e a radiografia focada diretamente nelas. Além disso, o ângulo de 2θ variou de 5 a 60°. As características morfológicas e texturais do carvão, OG e OG-NH-C foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), realizada em um microscópio de varredura de emissão de campo de elétrons (Zeiss, modelo LEO 420). Cada amostra foi depositada em uma superfície de fita condutora revestida de prata para permitir a condução de elétrons do canhão de emissão de campo através deles. A avaliação do ponto de carga zero foi realizada pela adição de 0,1 g de amostras de OG-NH-C em 40 mL de solução de NaCl 0,1 mol·L⁻¹, sob agitação (200 rpm) por 24 h. A faixa de pH variou de 2,0 - 12,0 e o pH das amostras foi ajustado por soluções padrão de HCl e NaOH (6,0 e 0,1 mol·L⁻¹).

3.5. Experimentos de adsorção

Amostras de 25 mL de solução de AM foram colocadas em contato com o OG-NH-C, com agitação constante (300 rpm), sob condições ambientais (25°C, 1atm). Após a adsorção, o adsorvente e o adsorvato foram separados por filtração em filtro de teflon 45 µm e a concentração residual de corantes na solução (C) foi determinada através da leitura no espectrofotômetro UV-Vis no correspondente comprimento de onda de máxima absorbância, $\lambda_{\max}$ (AM, 658 nm). Todos os experimentos foram realizados em duplicata. Usando os dados de concentração final, a capacidade de adsorção (q) foi finalmente calculada de acordo com a Equação 01.

$$q = \frac{(C - C_0) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Onde: C é a concentração final (ou residual) do corante (em mg·L⁻¹); C₀ a concentração inicial (em mg·L⁻¹); V, o volume da solução (em mL); e m, a massa do adsorvente (em g).

Os estudos de avaliação do efeito do pH foram realizados através de adsorção em batelada em que foram adicionadas alíquotas de 0,1g de OG-NH-C em 25 mL de solução de AM, sob agitação de 300 rpm em temperatura ambiente. A faixa de pH das soluções variaram de 2,0 a 12,0; após os testes, as concentrações finais das soluções foram medidas e calculadas suas respectivas capacidades de adsorção (em mg·g⁻¹).

3.6. Cinética de adsorção

Alíquotas de 25 mL de solução corante de concentração inicial (C₀) de 100 mg·L⁻¹ foram postas em contato com amostras de 1,0 g de OG-NH-C sob agitação, a uma velocidade de 300 rpm. O tempo de contato variou de 1 a 120 min. Os experimentos foram realizados a 24°C, pH da solução de AM, 12,0. Para obter os parâmetros cinéticos de adsorção (pseudo-constante cinética de adsorção, k), os dados foram escolhidos antes do equilíbrio, e foram modelados usando as equações do modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren e o modelo de pseudo-segunda ordem de Ho de acordo com as Equações 2 e 3, respectivamente (HO; McKAY, 1999; LAGERGREN, 1898). Também foi testado o modelo de Weber e Morris, de difusão intrapartícula (Equação 4). O ajuste dos modelos foi realizado através de uma ferramenta *non-linear fit* do Origin® 9.0.

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_f t}) \quad (2)$$

Onde q_e é a capacidade de adsorção calculada (ou modelada) no estado de equilíbrio (em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); q_t é a capacidade de adsorção em um dado intervalo de tempo “t” (em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); k_f , a constante de pseudo-primeira ordem (em min^{-1}); t o instante em que é aferido o valor de q_t (em min).

$$q_t = \frac{k_s q_e^2 t}{(1 + k_s q_e t)} \quad (3)$$

Onde q_t , q_e e t parâmetros já definidos acima; k_s , a constante de pseudo-segunda ordem (em $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

$$q_t = k_{ID} t^{1/2} + k_0 \quad (4)$$

Onde k_{ID} é o coeficiente da taxa de difusão intraparticular (em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2}$); k_0 constante relacionada à resistência à difusão (em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$); q_t e t já definidos anteriormente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização do OG-NH-C

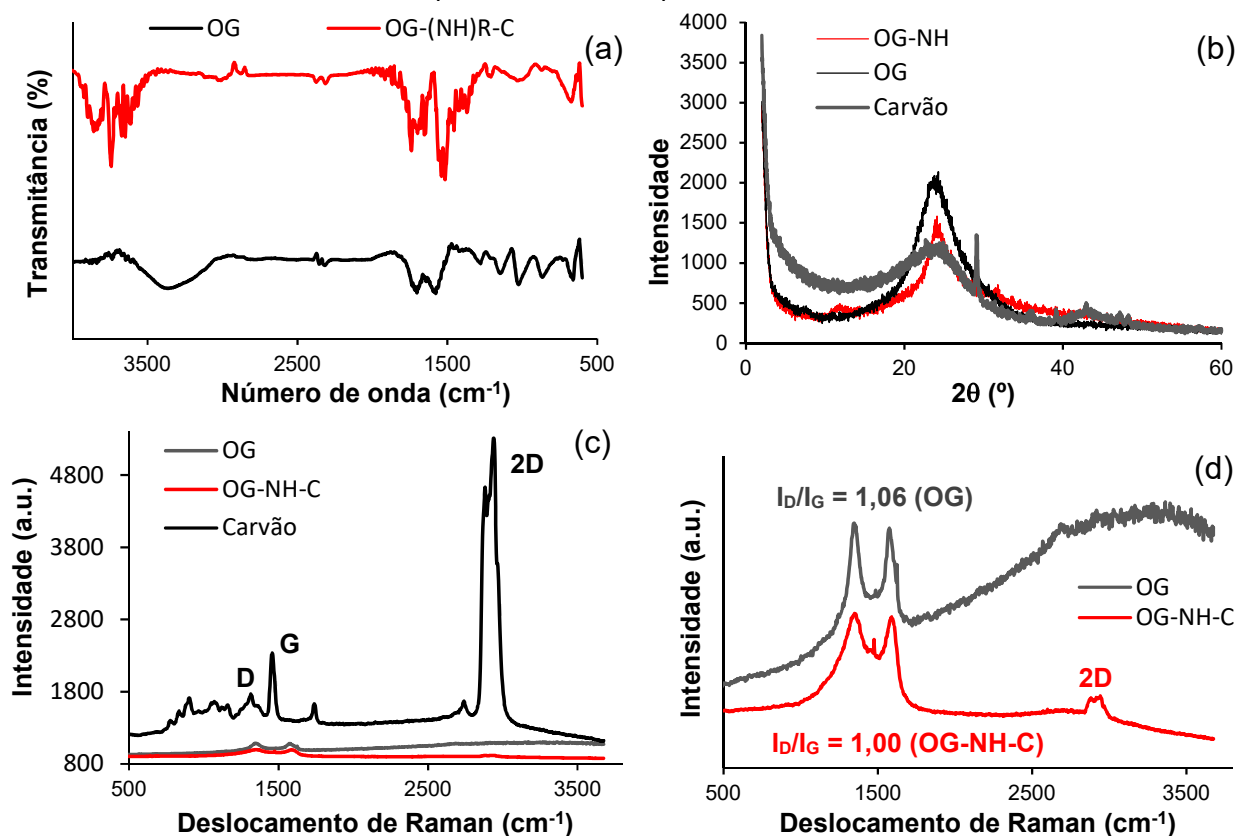
Os espectros no infravermelho para as amostras de OG-NH-C (Figura 3a) evidenciaram a presença de grupos OH, através do aparecimento de uma banda larga na região de $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$. Estes grupos são remanescentes dos grupos carboxilas e hidroxilas oriundos do processo de oxidação do grafite, etapa anterior à funcionalização e ancoragem do OG-NH no carvão. A presença de um pico em 1732 cm^{-1} é atribuída à vibração de estiramento das ligações C=O , provenientes, sobretudo de grupos carboxilas distribuídos na superfície do OG-NH-C. Além disso, foi verificada a presença de um pico pronunciado em $1650\text{--}1670\text{ cm}^{-1}$, atribuído à vibração de estiramento fora do plano de ligações N-H , referentes à presença de amidas. Os picos referentes à amina são demonstrados na região de $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$, contudo, esta banda é sobreposta pela banda referente aos grupos hidroxila.

As amostras de pó de grafite, OG e OG-NH e carvão também foram caracterizadas por DRX (Figura 3b). Para o grafite, os picos iguais a $26,5^\circ$ e $54,6^\circ$, os planos de difração (002) e (004), referentes aos planos basais do grafeno, foram observados além do plano (101) em $44,5^\circ$. Todos esses picos são característicos da grafite cristalina tridimensional. O plano (002) é bastante estreito e intenso. Os espectros dos OG e OG-NH sintetizados mostram o mesmo comportamento (Figura 10), há uma indicação de uma característica de banda amorfa de materiais não cristalinos, tais como grafeno de poucas camadas; no entanto, é possível notar a presença de pequenos picos. Os traços amorfos do pico relacionados ao plano (002) foram deslocados para $25,5^\circ$ e sugerem que a oxidação da estrutura do grafite não foi suficiente para oxidar 100% das camadas. O difratograma de raios-X do carvão mostra uma menor intensidade e maior amplitude do pico em 25° em relação às amostras de OG e OG-NH, porém, é verificada a presença de um pico mais intenso em $29,06^\circ$, referente a um maior rearranjo das estruturas cristalinas do carvão, uma vez que este não sofreu processo de esfoliação, nem reempilhamento.

Os espectros de Raman do OG e OG-NH (Figura 3c) mostram o desaparecimento da banda 2D em 2870 cm^{-1} (característica do grafite), o que sugere um aumento no grau de desordem cristalino, provocado em grande parte pela esfoliação das nanofolhas de OG. Contudo, no espectro do OG-NH-C (Figura 3d), a banda em 2866 cm^{-1} (2D) volta a aparecer (ainda que em menor intensidade) o que evidencia a estrutura cristalina mais ordenada, referente à estrutura carbonácea do carvão vegetal em que está ancorado o OG-NH. Além disso, os espectros Raman exibiram um aumento da relação I_D/I_G de 1,06 para 1,31 após a amino-funcionalização do OG, o que indica um maior grau de desorganização. Quando suportado em carvão, a relação I_D/I_G baixou para 1,00 em comparação com ambos o OG e o OG-NH. Finalmente, o aumento na relação I_D/I_G é um indicativo de uma extensão do distúrbio sp^3 no domínio da estrutura gráfitica (ZHU et al., 2010). Morfologicamente, a intensidade da razão I_D/I_G pode ser usada para descrever o grau de

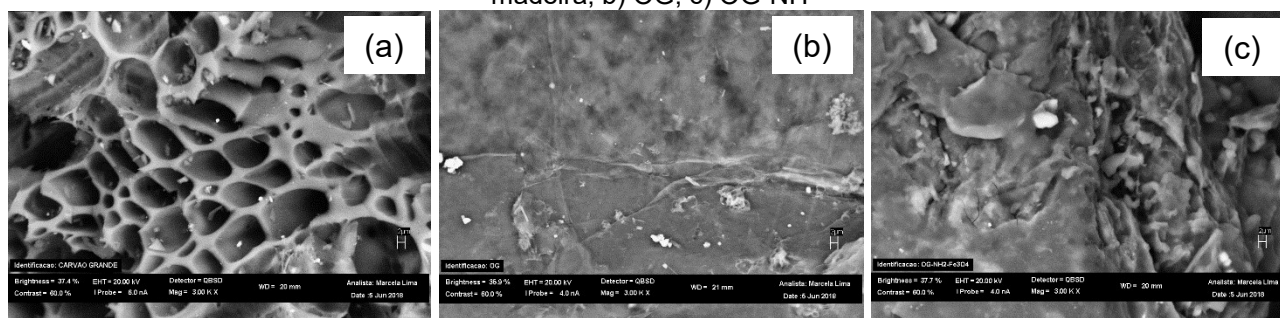
desordem surgido de ondulações, defeitos e quiralidades de bordas, impurezas carregadas na estrutura, presença de bordas acentuadas, entre outros (ZHU et al., 2010).

Figura 3. a) espectros no infravermelho para o OG e o OG-NH-C; b) difratogramas de raios-X para as amostras de grafite, OG e OG-NH; c) espectros de Raman para o carvão, OG e OG-NH-C; d) comparativo entre os espectros de Raman para o OG e o OG-NH-C;



As imagens de MEV mostram a estrutura porosa do carvão (Figura 4a), enquanto as amostras do OG (Figura 4b) e do OG-NH (Figura 4c) mostraram uma estrutura em camadas. Através da MEV, verificou-se a formação de rugas e dobras nas nanofolhas de OG após o processo de amino-funcionalização, o que é atribuído ao aumento das interações, como as π - π e forças de van der Waals, entre as diferentes camadas, provocado pela inserção de grupos funcionais amina e amida.

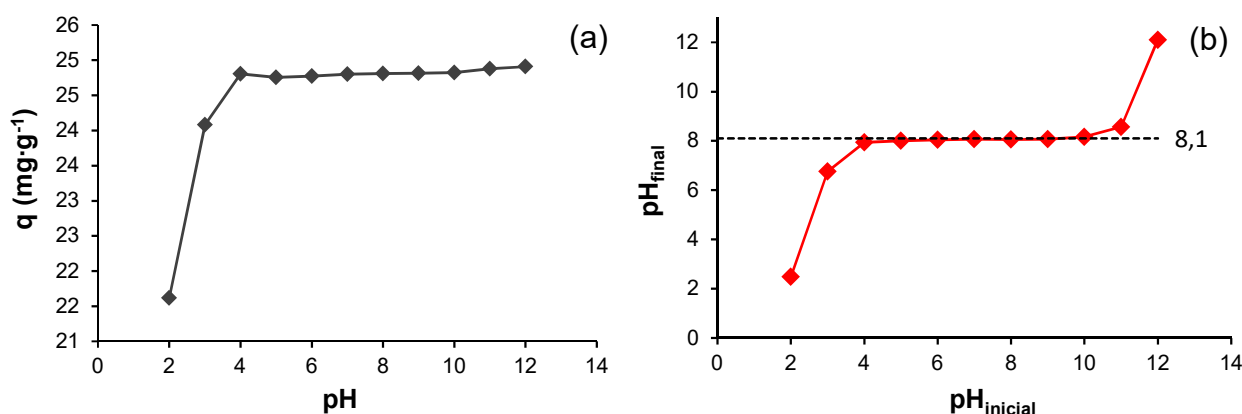
Figura 4. Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) em 3000x para: a) carvão de resíduo de madeira; b) OG; c) OG-NH



4.2 Estudo de influência do pH

Os testes de efeito do pH (Figura 5a) mostraram que a adsorção do AM não é favorável em pH abaixo de 4,0. Contudo, a partir desse pH, os valores da capacidade de adsorção atingem um valor máximo de $25,00 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e permanecem inalterados até o limite de pH 12,0. Essa faixa de pH abrange o ponto de carga zero (Figura 5b) do OG-NH-C ($\text{pH}_{\text{PCZ}} = 8,10$). Portanto, ao se trabalhar acima desse valor, ocorrem a deprotonação dos grupos hidroxilas remanescentes no OG-NH-C, carregando o adsorvente negativamente. Esse processo favorece a formação de interações de natureza eletrostática entre o AM, corante catiônico, de carga natural positiva e o OG-NH-C carregado negativamente. A partir deste estudo, convencionou-se manter o pH da solução de AM em 12,0 nos demais experimentos de adsorção, de modo a favorecer as interações eletrostáticas. Além destas, estão presentes no mecanismo de adsorção do AM interações de natureza $\pi-\pi$, em virtude da grande estrutura carbonácea hexagonal do OG (PARK; RUOFF, 2009; GEORGAKILAS et al., 2016). O processo de amino-funcionalização contribui para aumentar a delocalização de elétrons-p sobre toda a estrutura do OG-NH, aumentando dessa forma a nuvem eletrônica do sistema e, portanto, favorecendo as interações $\pi-\pi$ entre as moléculas do AM e o OG-NH ancorado na superfície dos grãos de carvão.

Figura 5. a) análise do efeito do pH da solução na adsorção do AM; b) análise do ponto de carga zero do OG-NH-C (pH_{PCZ}); experimentos de influência do pH realizados nas seguintes condições: temperatura ambiente (24°C); 0,1g de OG-NH-C; 25 mL de solução de AM; concentração inicial de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; velocidade de agitação 300 rpm



4.3. Cinética de adsorção

Através dos estudos de cinética de adsorção do AM pelo OG-NH-C, verificou-se que o sistema atingiu o estado de equilíbrio decorridos 10 min da adsorção (Figura 6a). Além disso, a modelagem dos dados experimentais considerou apenas os pontos antes do atingimento do equilíbrio (Figura 6b) de modo a se obter parâmetros cinéticos mais fidedignos ao experimento. A capacidade de adsorção experimental no equilíbrio (q_e^{exp}) foi de $24,94 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, enquanto a capacidade de adsorção modelada (q_e) de acordo com o modelo PSO foi $24,82 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (Tabela 1). As constantes de pseudo-segunda e pseudo-primeira ordem foram $1,70 \text{ g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ e $4,32 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. O modelo PSO se ajustou aos dados experimentais com coeficiente de determinação satisfatório ($R^2 = 0,9999$) e menor fator qui-quadrado (χ^2) em comparação aos demais modelos; sendo, portanto, aquele que melhor representou a cinética de adsorção do AM. Além disso, o modelo de PSO sugere que a adsorção é uma função da espessura da camada limite e da transferência de massa externa, sem resistência à transferência de massa dentro dos poros do adsorvente (KELM et al., 2019). Os valores de capacidade de adsorção obtidos neste trabalho estão acima do reportado na literatura para outros materiais reaproveitados, como na remoção do Azul Brilhante NB80 por resíduo galvanizado tratado, em que se obteve $2,76 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ (BAPTISTTELLA et al., 2018); e na remoção do corante reativo Drimaren Azul através de resíduo argiloso da indústria do alumínio, em que foi obtido $6,27 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de capacidade máxima de adsorção (FRAGA et al., 2018). Os resultados apresentados também estão em consonância com o observado por Tahir, Bhatti e Iqbal (2016), em que obtiveram 18,6 e $24,8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ na adsorção do

Solar Azul Brilhante SBB-A e Solar Vermelho SR-BA, respectivamente, através da casca de eucalipto.

Figura 6. a) dados experimentais da cinética de adsorção do AM pelo OG-NH-C; b) ajustes dos modelos cinéticos aos pontos experimentais antes do atingimento do estado de equilíbrio; experimentos realizados nas seguintes condições: temperatura ambiente (24°C); 0,1 g de OG-NH-C; 25 mL de solução de AM em pH 12,0; concentração inicial 100 mg·L⁻¹; velocidade de agitação 300 rpm

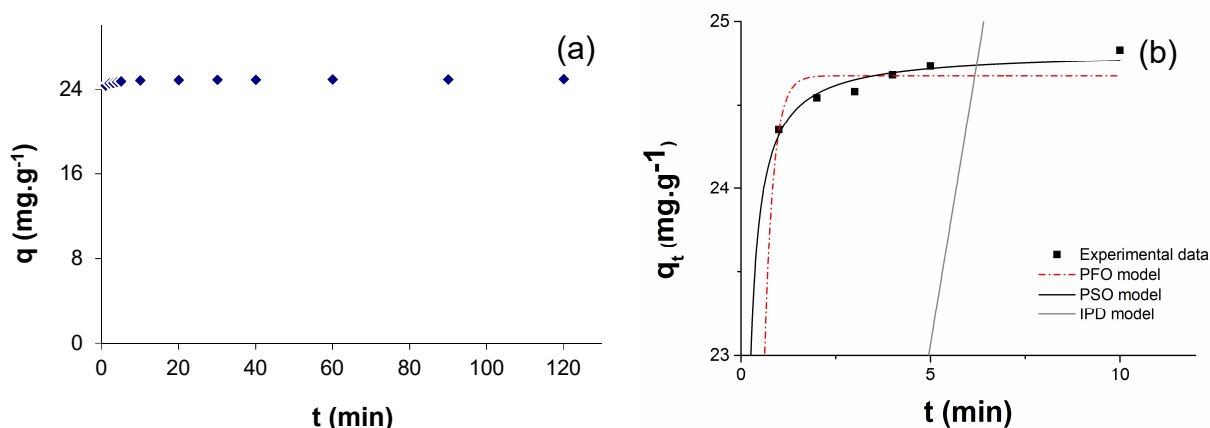


Tabela 1. Parâmetros de cinética de adsorção para a remoção do Azul de Metileno pelo OG-NH-C após modelagem no Origin® 9.0

PPO		PSO		DIP	
q_e (mg·g ⁻¹)	24,67	q_e (mg·g ⁻¹)	24,82	k_0 (mg·g ⁻¹)	16,19
k_f (min ⁻¹)	4,32	k_s (g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	1,969	k_{ID} (mg·g ⁻¹ ·min ^{-1/2})	2,75
R^2	0,9998	R^2	0,9999	R^2	0,0086
χ^2	0,00105	χ^2	0,00214	χ^2	79,112

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi aproveitado o resíduo de madeira oriundo de móveis escolares para uso como matéria-prima do processo de gaseificação. Este processo gera como subproduto o carvão vegetal, que foi empregado como suporte para ancoragem do óxido de grafeno amino-funcionalizado (OG-NH-C). Experimentos de adsorção mostraram que o adsorvente obteve satisfatória capacidade de adsorção do corante Azul de Metileno. Estudos de cinética de adsorção mostraram que o sistema rapidamente atinge o estado de equilíbrio, dentro de 10 min. Além disso, o modelo de pseudo-segunda ordem foi aquele que melhor se ajustou aos dados experimentais, sugerindo que o processo adsorptivo é governado pela difusão na camada líquido-sólido, exterior às partículas, desprezando-se então as resistências intraporo. Diante do exposto, é possível atestar que o uso de OG-NH-C consiste em uma alternativa rentável em longo prazo aos tratamentos de efluentes têxteis, devido à sua alta capacidade de sorção e capacidade de reciclagem.

REFERÊNCIAS

- BAPTISTELLA, A. M. S.; DINIZ ARAÚJO, A. A.; BARRETO, M. C.; MADEIRA, V. S.; DA MOTTA SOBRINHO, M. A. The use of metal hydroxide sludge (in natura and calcined) for the adsorption of brilliant blue dye in aqueous solution. *Environmental Technology*, (in press), 2018. <https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1466916>
- CLARK, J. H.; FARMER, T. J.; HERRERO-DAVILA, L.; SHERWOOD, J. Circular economy design considerations for research and process development in the chemical sciences. *Green Chemistry*, v. 18, p. 3914-3934, 2016.
- EIGLER, S.; HIRSCH, A. Chemistry with graphene and graphene oxide – challenges for synthetic chemists. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 53, p. 2–21, 2014.

- FRAGA, T. J. M.; FRAGA, D. M. S. M.; DA SILVA, T. C.; CARVALHO, M. N.; DA MOTTA SOBRINHO, M. A. Adsorption of reactive dyes onto thermally treated waste from aluminum lamination. *Water Practice and Technology*, v. 13, n. 3, p. 629-641, 2018.
- GEORGAKILAS, V.; TIWARI, J. N.; KEMP, K. C.; PERMAN, J. A.; BOURLINOS, A. B.; KIM, K. S.; ZBORIL, R. Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications. *Chemical Reviews*, v. 116 (9), p. 5464–5519, 2016.
- HO, Y. S.; McKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v. 34, p. 451-465, 1999.
- HU, J.; DENG, W.; CHEN, D. Ceria Hollow spheres as an adsorbent for efficient removal of acid dye. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, v. 5, n. 4, p. 3570-3582, 2017.
- KELM, M. A. P.; SILVA JÚNIOR, M. J.; HOLANDA, S. H. B.; ARAUJO, C. M. B.; ASSIS FILHO, R. B.; JAGUARIBE, E. F.; DOS SANTOS, D. R.; DA MOTTA SOBRINHO, M. A. Removal of azo dye from water via adsorption on biochar produced by the gasification of wood wastes. *Environmental Science and Pollution Research* (in press), 2019. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3833-x>
- LAGERGREN, S. *Zur theorie der sogenannten adsorption gelösterstoffe* (About the theory of so-called adsorption of soluble substances). Handlingar: Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, v. 24, n. 4, p. 1-39., 1898.
- PARK, S.; RUOFF, S. R. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, v. 5, p. 217-224, 2009.
- RUMÃO, A. S.; JAGUARIBE, E. F.; BEZERRA, A. F.; OLIVEIRA, B. L. N.; QUEIROGA, B. L. C. Electricity generation from biomass gasification. *Engenharia Térmica (Thermal Engineering)*, v. 13, n. 1, p. 28-31, 2014.
- SPAGNOLI, A. A.; GIANNAKOUDAKIS, D. A.; BASHKOVA, S. Adsorption of methylene blue on cashew nut Shell based carbons activated with zinc chloride: The role of surface and structural parameters. *Journal of Molecular Liquids*, v. 229, p. 465-471, 2017.
- TAHIR, M. A.; BHATTI, H. N.; IQBAL, M. Solar Red and Brittle Blue direct dyes adsorption onto Eucalyptus angophoroides bark: Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, p. 2431–2439, 2016.
- WONG, S.; TUMARI, H. H.; NGADI, N.; MOHAMED, N. B.; HASSAN, O.; MAT, R.; AMIN, N. A. S. Adsorption of anionic dyes on spent tea leaves modified with polyethyleneimine (PEI-STL). *Journal of Cleaner Production*, v. 206, p. 394-406. 2019.
- WORLD BANK GROUP. Environmental, Health, and Safety Guidelines for Textile Manufacturing. p. 2 – 5, IFC – International Finance Cooperation, World Bank Group, 2007.
- YUSUF, M.; ELFGHI, F.M.; ZAIDI, S.A.; ABDULLAH, E.C.; KHAN, M.A. Applications of graphene and its derivatives as an adsorbent for heavy metal and dye removal: a systematic and comprehensive overview. *RSC Advances*, v. 5, p. 50392–50420, 2015.
- ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, X.; SUK, J.W.; POTTS, J.R.; RUOFF, R.S. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, v. 22, p. 3906–3924, 2010.