



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE TECNOLOGIA RURAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

BRENER FELIPE MELO LIMA GOMES

APLICAÇÃO DO NANOMATERIAL ÓXIDO DE GRAFENO COMO
ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM
SOLUÇÕES AQUOSAS

RECIFE - PE

2021

BRENER FELIPE MELO LIMA GOMES

APLICAÇÃO DO NANOMATERIAL ÓXIDO DE GRAFENO COMO
ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM
SOLUÇÕES AQUOSAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal Rural de Pernambuco, para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Área de Concentração: Tecnologias de prevenção e remediação da poluição (Controle e remediação da poluição)

Orientadora: Prof^ª Dr^ª Marilda Nascimento Carvalho

Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Eleonora Maria Pereira de Luna Freire

RECIFE - PE

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- G633a Gomes, Brener Felipe Melo Lima
Aplicação do nanomaterial óxido de grafeno como adsorvente para remoção de metais pesados em soluções aquosas /
Brener Felipe Melo Lima Gomes. - 2021.
57 f. : il.
- Orientadora: Marilda Nascimento Carvalho.
Coorientadora: Eleonora Maria Pereira de Luna Freire.
Inclui referências.
- Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Ambiental, Recife, 2021.
1. adsorção. 2. metais pesados. 3. nanotecnologia. 4. óxido de grafeno. 5. reciclabilidade. I. Carvalho, Marilda
Nascimento, orient. II. Freire, Eleonora Maria Pereira de Luna, coorient. III. Título

CDD 620.8

BRENER FELIPE MELO LIMA GOMES

APLICAÇÃO DO NANOMATERIAL ÓXIDO DE GRAFENO COMO
ADSORVENTE PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EM
SOLUÇÕES AQUOSAS

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal Rural de Pernambuco, para obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental, na Área de Concentração de Tecnologias de prevenção e remediação da poluição - Controle e remediação da poluição.

Aprovada em 19 de julho de 2021.

Prof^a. Dr^a. Marilda Nascimento Carvalho
Presidente da Banca e Orientadora

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Jorge Vinícius Fernandes Lima Cavalcanti
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Romildo Morant de Holanda
Universidade Federal Rural de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento deste trabalho de pesquisa só foi possível graças à ajuda direta e indireta de diversas pessoas, dentre as quais agradeço:

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo financiamento desta pesquisa.

À Prof^a. Dr^a. Marilda Nascimento Carvalho por, muito além da orientação deste trabalho, ter me apoiado e consolado em momentos difíceis; por ter sido um exemplo profissional e pessoal.

À Prof^a. Dr^a. Eleonora Freire por todo o suporte prestado às atividades de pesquisa e de docência; por todo o conhecimento compartilhado.

Ao Prof. Dr. Mauricio Motta pela disponibilização de uso de laboratórios e colaboração com o Grupo de Pesquisa em Tecnologias Ambientais (GPTA).

Ao Dr. Francisco Jacome Sarmiento pelo apoio e motivação profissional.

A todos os colegas de laboratório pela colaboração e empenho no desenvolvimento dos experimentos, mesmo em meio à pandemia de COVID-19. Especialmente, Bruna Figueiredo do Nascimento e Caroline Maria Bezerra de Araújo, sem as quais o andamento deste trabalho teria sido muito mais árduo, física e psicologicamente.

A William Firmino, Clara Duarte, Edinardo Ferraz, Elydiane Alves, Estêvão Caminha, Ingrid Duarte, Beatriz Freitas, Thuany Medeiros, Vanessa Oliveira e Ianne Souza, por todos os momentos compartilhados, carinho, suporte e apoio emocional; por terem colorido minha vida, mesmo em dias cinzas; por terem sido como uma família para mim.

À minha avó, Benedita Gomes, e meu pai, Roberto Gomes, por sempre serem um alento e por sempre acreditarem em mim.

À minha mãe, Jacy Melo.

“Estive pensando muito na fúria cega com que os homens se atiram à caça do dinheiro. É essa a causa principal dos dramas, das injustiças, da incompreensão da nossa época. Eles esquecem o que têm de mais humano e sacrificam o que a vida lhes oferece de melhor: as relações de criatura para criatura. De que serve construir arranha-céus se não há mais almas humanas para morar neles?”

Érico Veríssimo

RESUMO

Metais pesados são elementos tóxicos à saúde humana e aos demais seres vivos, pela capacidade de bioacumulação e transporte dentro cadeia alimentar. A remoção de metais pesados nas fontes poluidoras é de fundamental importância a fim de garantir a qualidade ambiental dos sistemas aquáticos. Diversos métodos de tratamento têm sido empregados para remoção desses poluentes de efluentes líquidos. Adsorção é considerado um método de separação eficiente, seletivo e econômico para remoção de metais pesados em efluentes. O adsorvente é o ponto-chave do processo adsorptivo, uma vez que suas propriedades físico-químicas serão responsáveis pela captura dos contaminantes no meio. O óxido de grafeno (OG) tem sido um material promissor nos estudos de adsorção para remoção de metais pesados. Neste trabalho, OG foi caracterizado por FTIR e espectroscopia Raman, MEV e ponto de carga zero (PCZ). A caracterização do OG apresentou resultados característicos de materiais à base de grafeno, indicando que a oxidação do grafite e exfoliação de fato ocorreram. O estudo da adsorção dos metais Cd (II) e Pb (II) por OG foram realizados em sistemas em batelada, onde foram avaliados o efeito da massa de adsorvente, tempo de contato e concentração inicial de metais. Os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips foram aplicados. As cinéticas de adsorção de Cd (II) e Pb (II) foram avaliadas pelos modelos de Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem e Difusão intraparticular de Weber-Morris. O modelo de Freundlich descreveu bem a adsorção de Pb (II) por OG ($R^2 = 0,96$), enquanto Cd (II) apresentou isoterma linear. Os modelos de Pseudo-Primeira e Pseudo-Segunda Ordem apresentaram bom ajuste aos dados ($R^2 > 0,992$). OG foi submetido com sucesso a 5 ciclos de adsorção após dessorção com solução de NaOH, mantendo alta eficiência (>90%) em todos os ciclos. O nanoadsorvente apresentou elevado potencial para remoção de Cd (II) e Pb (II) em meio aquoso. No entanto, por apresentar elevada hidrofilia recomenda-se a funcionalização ou produção de compósitos de fácil separação.

Palavras-chave: adsorção; metais pesados; nanotecnologia; óxido de grafeno; reciclabilidade.

ABSTRACT

Heavy metals are toxic to human health and to other living beings, for its bioaccumulation capacity and transport within the food chain. The removal of heavy metals from polluting sources is of fundamental importance in order to guarantee the environmental quality of aquatic systems. Several treatment methods have been applied to remove these types of pollutants from liquid effluents. Adsorption is considered an efficient, selective and economical separation method for removing heavy metals in effluents. The adsorbent is the key point of the adsorptive process, since its physicochemical properties will be responsible for capturing contaminants in the medium. Graphene oxide (GO) has been a promising material in adsorption studies for heavy metal removal. In this work, GO was characterized by FTIR and Raman spectroscopy, SEM and point of zero charge (PCZ). GO characterization has shown characteristic of graphene-based materials, indicating that graphite oxidation and exfoliation occurred successfully. The adsorption study of Cd (II) and Pb (II) by GO were carried out in batch systems. The effect of adsorbent mass, contact time and initial metal concentration were evaluated. Langmuir, Freundlich and Sips models were applied to the equilibrium data. Adsorption kinetics of Cd (II) and Pb (II) were evaluated by Pseudo-First Order, Pseudo-Second Order and Weber-Morris intraparticle diffusion models. The Freundlich model described well Pb (II) adsorption by OG ($R^2 = 0.96$), while Cd (II) has shown a linear isotherm. Pseudo-First and Pseudo-Second Order models presented a good fit to the kinetic data ($R^2 > 0.992$). GO was successfully used in 5 adsorption cycles, after desorption carried out with NaOH solutions, maintaining high efficiency (>90%). The nanoadsorbent showed high potential for removing Cd (II) and Pb (II) in aqueous media. However, due to its high hydrophilicity, the functionalization or production of easily separated composites is recommended.

Keywords: adsorption; graphene oxide; heavy metals; nanotechnology; recyclability.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| CAPITULO I: INTRODUÇÃO | 11 |
| 1. INTRODUÇÃO | 11 |
| 2. OBJETIVOS | 13 |
| 2.1. Objetivo geral | 13 |
| 2.2. Objetivos específicos | 13 |
| CAPITULO II: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 14 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 14 |
| 3.1. Contaminação ambiental por Cd e Pb | 14 |
| 3.2. Nanomateriais de grafeno como adsorventes | 15 |
| 3.2.1. Síntese, técnicas de caracterização e principais propriedades físico-químicas do OG | 16 |
| 3.3. Adsorção como método de tratamento de metais pesados | 19 |
| 3.4. Potencial reciclabilidade de OG para adsorção..... | 21 |
| REFERÊNCIAS | 23 |
| CAPITULO III: ARTIGO | 29 |
| 1. INTRODUÇÃO | 29 |
| 2. MATERIAL E MÉTODOS | 31 |
| 2.1. Síntese do óxido de grafeno (OG)..... | 31 |
| 2.2. Caracterização do nanomaterial produzido | 32 |
| 2.3. Estudos da adsorção de íons de metais pesados por OG | 32 |
| 2.3.1. Experimentos em batelada | 32 |
| 2.3.2. Efeito da dosagem de adsorvente | 33 |
| 2.3.3. Estudo do equilíbrio de adsorção | 33 |
| 2.3.4. Estudo cinético de adsorção | 35 |
| 2.3.5. Potencial de regeneração e reuso do OG..... | 35 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 35 |
| 3.1. Caracterização do Óxido de Grafeno | 35 |
| 3.1.1. Varredura no UV-Visível | 36 |
| 3.1.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (Fourier Transformed Infrared Spectroscopy – FTIR) | 36 |
| 3.1.3. Espectroscopia Raman | 37 |
| 3.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) | 38 |
| 3.1.5. Ponto de Carga Zero (PCZ)..... | 39 |
| 3.2. Estudos de adsorção..... | 40 |
| 3.2.1. Efeito da variação de massa do adsorvente para remoção dos metais pesados | 40 |
| 3.2.2. Estudos de equilíbrio de adsorção | 42 |

| | |
|--|-----------|
| 3.2.3. Cinética de adsorção | 46 |
| 3.2.4. Ciclos de uso | 49 |
| 4. CONCLUSÃO | 50 |
| CAPÍTULO IV: CONSIDERAÇÕES FINAIS | 57 |

CAPITULO I: INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Água é o recurso de maior importância à vida, ainda assim boa parte da população mundial enfrenta problemas quanto ao abastecimento de água potável. Estima-se que 70 a 80% de todos os problemas dos países em desenvolvimento estão relacionados à poluição das águas (VARDHAN *et al.*, 2019).

A poluição hídrica pode decorrer de fontes domésticas ou industriais, sendo estas mais danosas ao ambiente que aquelas, pois costumam apresentar substâncias tóxicas que se dispersam facilmente e podem desencadear efeitos adversos sobre o ecossistema (ZHAO *et al.*, 2019). Além disso, o Objetivo de Desenvolvimento Sustentável (ODS) 6, proposto pela Organização das Nações Unidas (ONU), estabelece a redução de lançamento de poluentes tóxicos nas águas como meta a ser alcançada até 2030, a fim de garantir água de qualidade a todos (OMS, 2018).

Metais pesados são elementos tóxicos à saúde humana e aos demais seres vivos mesmo em baixas concentrações. Estes compostos bioacumulam facilmente nos tecidos dos organismos vivos, como peixes e demais organismos marinhos, podendo ser transportados pela cadeia alimentar (LONG *et al.*, 2019) e podem causar graves problemas de saúde como disfunções do sistema nervoso, respiratório, gastrointestinal, renal e cardiovascular, surgimento de tumores, câncer e mutações celulares, mesmo em baixas concentrações (FU *et al.*, 2019).

Entre os metais pesados mais comumente detectados em sistemas hídricos impactados por atividades industriais estão o níquel (Ni), cobre (Cu), zinco (Zn), chumbo (Pb) e cádmio (Cd). Estes íons figuram como poluentes industriais detectados em sistemas hídricos impactados por atividades como a mineração, galvanoplastia, metalurgia, produção de baterias, de produtos farmacêuticos, papel, plástico e tintas, por exemplo (KEBEDE *et al.*, 2018).

A remoção de metais pesados nas fontes poluidoras, através de tratamento de efluentes eficiente, é, portanto, de fundamental importância a fim de garantir a qualidade ambiental dos sistemas aquáticos, aumentando a segurança hídrica e assegurando o direito humano de não ser negativamente impactado pela má gestão das águas (OMS, 2018).

Diversos métodos de tratamento têm sido empregados para remoção desses poluentes de efluentes líquidos, tais como precipitação química, coagulação/floculação, membrana filtrante, métodos eletroquímicos, biorremediação e adsorção (FIYADH *et al.*, 2019; JOSEPH *et al.*, 2019).

Adsorção é considerado um método de separação extremamente eficiente, seletivo e econômico para remoção de metais pesados em efluentes, capaz de remover poluentes em baixas concentrações, além da facilidade de operação (BURAKOV *et al.*, 2018). O adsorvente mais comumente utilizado é o carvão ativado, devido à elevada área de superfície e alta afinidade com metais pesados (VARDHAN *et al.*, 2019). Todavia, diversos materiais têm sido estudados como potenciais adsorventes para remoção de metais, desde geopolímeros, zeólitas, celulose a nanomateriais, como o grafeno e seus subprodutos (SIYAL *et al.*, 2018; HONG *et al.*, 2019; NURAIN AHMAD *et al.*, 2020).

Grafeno é um nanomaterial bidimensional com átomos de carbono em arranjo hexagonal e apresenta propriedades como elevada área superficial teórica ($\sim 2600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), resistência mecânica (1 TPa), condutividade térmica ($5.300 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) e boa transmitância ótica (97,7%), que permitem sua aplicação em diversas áreas (SILVA *et al.*, 2020).

Dentre os derivados de grafeno, o óxido de grafeno (OG) é o de maior destaque em estudos de remoção de íons metálicos devido ao comportamento hidrofílico deste e a presença de grupos funcionais oxigenados (epóxi, hidroxil e ácido carboxílico) que favorecem as interações químicas entre este material e cátions metálicos em meio aquoso (PENG *et al.*, 2017; SIDDIQUI e CHAUDHRY, 2018). Além disso, por ser um material estável, o OG apresenta a possibilidade de ser utilizado em vários ciclos de uso (FRAGA *et al.*, 2018).

Considerando o objetivo de desenvolvimento sustentável “água e saneamento”, proposto pela ONU e a necessidade de adoção de novas tecnologias de tratamento para o controle da poluição hídrica por metais pesados, o presente trabalho visou avaliar o potencial do OG como adsorvente para remoção de metais pesados em meio aquoso.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi avaliar a eficiência do óxido de grafeno (OG) como adsorvente para remoção dos metais Cd (II) e Pb (II) em soluções aquosas.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o desempenho e a capacidade de adsorção de metais pesados por OG;
- Investigar a influência dos parâmetros operacionais sobre o processo adsorptivo;
- Estudar as isotermas de adsorção e a cinética de adsorção em sistemas descontínuos;
- Examinar o potencial de regeneração de OG para sucessivos ciclos de adsorção de Cd (II) e Pb (II).

CAPITULO II: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL POR CÁDMIO E CHUMBO

Metais pesados com alto potencial toxicológico são venenosos a todo o ambiente. A inserção destes contaminantes nos sistemas hídricos pode ocorrer por diferentes fontes, sendo atividades como mineração, metalurgia, curtumes, produção de determinados produtos químicos, pilhas, pesticidas, fertilizantes e plásticos algumas delas (FIYADH et al., 2019). Vareda et al. (2019) mostrou que a qualidade de cursos d'água foram severamente afetadas em diferentes países, decorrente de atividades industriais.

O descarte de metais pesados nos sistemas hídricos causa mudanças em diversos processos físicos, químicos e biológicos (GUO et al., 2018). Ambientes aquáticos são sistemas que apresentam variações verticais (condições redox, densidade de espécies, condições de mistura) e longitudinais (partículas coloidais, sólidos suspensos e presença de ligantes) (VARDHAN et al., 2019). Desta forma, a presença de metais pesados nos corpos hídricos pode apresentar diversos efeitos adversos diferentes, variando de caso a caso a depender das características de cada corpo hídrico. No entanto, deve-se prezar pela não detecção desses elementos inorgânicos na água uma vez que a exposição a metais como Cd (II) e Pb (II) podem apresentar consequências ambientais irreversíveis e danosas à saúde humana.

Concentrações elevadas de cádmio decorrem de áreas com atividades poluidoras como produção de pilhas, corantes, estabilizadores plásticos e ligas metálicas. Cd (II) é classificado pela Agencia Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC) como cancerígeno aos humanos (Grupo 1). Alimentos como pescados, legumes e cereais costumam apresentar maiores absorções deste metal, dos quais o sistema metabólico humano pode absorver de 5 a 10% (EFSA, 2009; VARDHAN et al., 2019). Os danos à saúde causados pela exposição a Cd (II) são inúmeros e, muitas vezes irreversíveis. Quando absorvidos pelo organismo, cádmio se acumula nos rins e pulmões com meia-vida estimada em 6-38 e 4-19 anos, respectivamente (REBELO et al., 2016). Uma vez metabolizado, Cd (II) pode causar degeneração óssea, sanguínea e renal pela inibição do

transporte de cálcio (RIOS e ARMENTA, 2011). Ademais, deficiência de ferro pode resultar em maior absorção de cádmio, tornando mulheres mais vulneráveis. Este metal também se acumula na placenta resultando em diminuição do fluxo sanguíneo uteroplacentar, redução de síntese e metabolismo de hormônios, alteração do transporte de micronutrientes fundamentais ao feto como cálcio e zinco (YOUNG e CAI, 2020).

Chumbo está presente na natureza em forma inorgânica e concentrações traço, maiores quantidades de Pb (II) no ambiente costumam estar associadas a atividades como mineração, metalurgia e produção de baterias. Segundo a OMS (2010), maior parte da população é exposta a este metal através do consumo de alimentos contaminados, dos quais 5 a 15% são absorvidos pelo trato gastrointestinal. Além disto, chumbo tem elevada afinidade com eritrócitos, o que permite que 90% do chumbo seja absorvido pela corrente sanguínea logo após à exposição. Danos aos sistemas cardiovasculares, renais e sistema nervoso central podem ocorrer em pessoas expostas ao metal (REBELO et al., 2016).

Devido à toxicidade destes metais pesados, faz-se necessário o uso de tecnologias eficientes capazes de remover estes poluentes de efluentes industriais. Diferentes métodos têm sido aplicados para remoção de metais pesados em meio aquoso como coagulação/floculação, métodos eletroquímicos, membrana filtrante, biorremediação e adsorção (SUN *et al.*, 2020; BRAHMI *et al.*, 2018; CAO *et al.*, 2020; FERNANDÉZ *et al.*, 2018; YAO *et al.*, 2019).

3.2. NANOMATERIAIS DE GRAFENO COMO ADSORVENTES

O adsorvente é o ponto-chave do processo adsorptivo, uma vez que suas propriedades físico-químicas serão responsáveis pela captura dos contaminantes no meio. Por esta razão, a pesquisa e desenvolvimento de adsorventes confiáveis e eficientes é o ponto crucial para que estes possam se tornar acessíveis e aptos para comercialização e aplicações industriais em larga escala (NURAIN AHMAD *et al.*, 2020).

O grafeno (Figura 1a) com suas excelentes propriedades físico-químicas e mecânicas, dentre elas elevada área superficial específica ($\sim 2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), abriu um leque de possibilidades para o desenvolvimento e funcionalização para obtenção de derivados de elevada eficiência para processos de adsorção (ELGENGEHI *et al.*, 2019).

O óxido de grafeno (OG) tem sido o material derivado do grafeno de maior representatividade nos estudos de adsorventes para remoção de metais pesados, por propriedades vantajosas ao processo como a existência de grupos funcionais oxigenados que propiciam a ligação dos íons metálicos, hidrofília e, conseqüente, facilidade de interagir com o soluto em meio aquoso, entre outras (NURAIN AHMAD *et al.*, 2020). A estrutura do OG é um tópico de constante debate, não sendo completamente definida. Os modelos estruturais de maior número na literatura indicam o OG como uma folha bidimensional, com carbonos hexagonais com defeitos e presença de grupos funcionais, como mostrado na Figura 1b (ZHANG *et al.*, 2019).

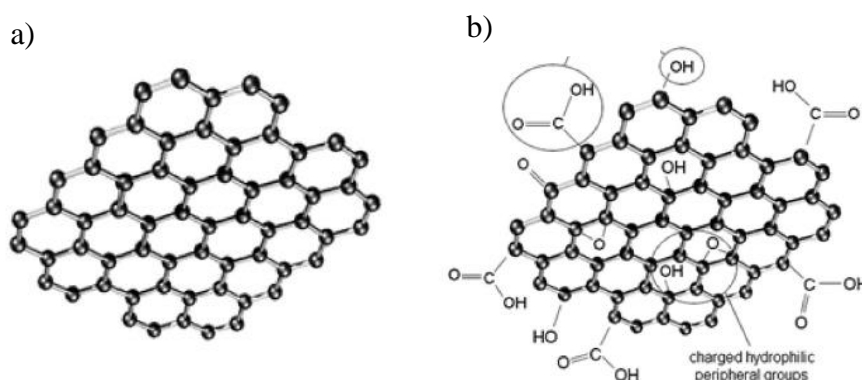


Figura 1 - Estrutura do grafeno (a) e óxido de grafeno (b).

Fonte: JASTRZEBSKA; KURTYCZ; OLSZYNA (2012).

3.2.1. Síntese, técnicas de caracterização e principais propriedades físico-químicas do OG

A rota eletroquímica para obtenção do óxido de grafeno é a mais comumente seguida, dada sua capacidade de produção sem o uso de materiais perigosos, redução do tempo de síntese e controle da espessura das folhas de OG (LIM *et al.*, 2018). Além disso, permite a produção em maior quantidade e o produto final apresenta qualidade e condutividade superior (BOSE *et al.*, 2014; SHAMALIA *et al.*, 2016).

Dentre as técnicas eletroquímicas, destaca-se o método de Hummers modificado, o qual se baseia no aumento da quantidade de permanganato de potássio (KMnO_4) em substituição ao nitrato de sódio (NaNO_3), utilizado pelo método clássico. Esta modificação é justificada pelo NaNO_3 não apresentar forte atuação na oxidação de grafite para produção de OG e gerar gases tóxicos durante o processo (HOU *et al.*, 2019).

Como todo material de interesse para aplicações tecnológicas, estudos de caracterização do OG é um ponto crucial para compreender suas propriedades físico-químicas e as interações entre adsorvente-adsorvato. Diversos métodos têm sido aplicados a fim de caracterizar o OG, dentre os quais se destacam a difração de raio-x (DRX), Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transformed Infrared Spectroscopy* – FTIR), análise termogravimétrica (*Thermogravimetric analysis* – TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ponto de carga zero (PCZ) (DE MARCHI *et al.*, 2018).

MEV é uma técnica utilizada para a identificação da estrutura morfológica dos materiais, sendo utilizada também nos estudos de caracterização dos nanomateriais (YADAV e LOCHAB, 2019). Em estudo do OG e seus derivados, Siddiqui e Chaudhry (2018) observaram a diferença entre esse e o grafite (Figura 2a), observando que o óxido de grafeno (Figura 2b) tende a ser mais poroso e amorfo, possivelmente pela presença dos grupos funcionais nas extremidades do plano basal (YADAV e LOCHAB, 2019).

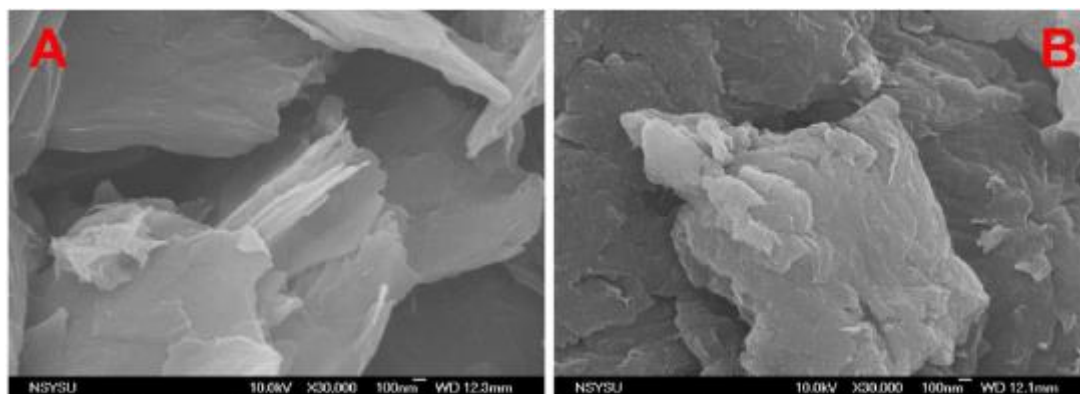


Figura 2 – MEV do grafite (a) e do óxido de grafeno (b).

Fonte: Siddiqui e Chaudhry (2018).

A análise de FTIR pode oferecer diversas informações moleculares sobre o material como a composição e estado químico dos elementos presentes na superfície desse. Diversos autores apontam para bandas que indicam a presença de grupos oxigenados como carboxila, hidroxila e epóxi (HOU *et al.*, 2019; SIDDIQUI e CHAUDHRY, 2018). Cátions metálicos tendem a se ligar com esses grupos na superfície do OG (Figura 3) por complexação de superfície e com a estrutura aromática basal do OG por interações cátion- π (LIU, X. *et al.*, 2019).

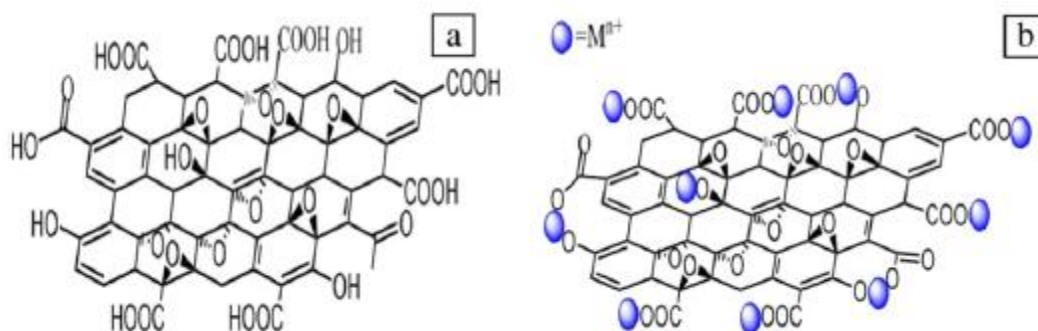


Figura 3 – Estrutura molecular do OG (a) e interação entre cátions metálicos com os grupos funcionais na superfície do OG (b).

Fonte: Peng *et al.* (2017)

A espectroscopia Raman é a técnica mais importante de caracterização de materiais de grafite, por ser capaz de fornecer informações sobre a qualidade do material, número de camadas e presença de defeitos (ADETAYO e RUNSEWE, 2019). O grafite costuma apresentar bandas G na posição $\sim 1580\text{ cm}^{-1}$ (Figura 4), ampliada no OG, além da presença da banda D ($\sim 1350\text{ cm}^{-1}$) neste, associada a defeitos na estrutura do material (DE SILVA *et al.*, 2020).

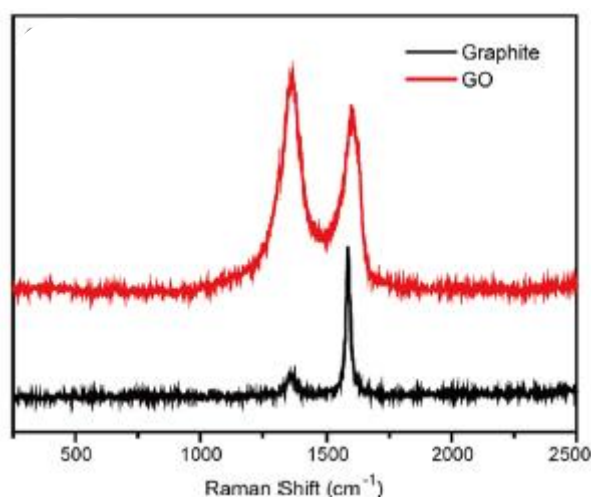


Figura 4 – Espectro Raman do grafite e do óxido de grafeno.

Fonte: ZHANG *et al.* (2019)

O ponto de carga zero (PCZ) representa o ponto isoelétrico de determinado material, isto é, onde as cargas negativas e positivas são iguais. Valores de pH superiores ao de PCC resultará numa superfície negativamente carregada e abaixo, positivamente. Portanto, identificar este ponto é de extrema importância para propiciar condições que

impliquem na maior eficiência do material sólido como adsorvente (ARAUJO, 2018). Diversos autores apontam que o PCZ do OG é de ~ 2 , o que significa que acima deste valor a superfície do material está negativamente carregada, favorecendo as interações com os cátions metálicos no meio aquoso (AHSAN *et al.*, 2019; HUANG *et al.*, 2019; SHERLALA *et al.*, 2018).

Além disso, o OG apresenta elevada área superficial teórica ($\sim 2418 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), favorável ao processo de adsorção (ZHANG, S. *et al.*, 2019). O nanomaterial é também hidrofílico, o que permite a intercalação de moléculas de água entre suas camadas, que apresentam distâncias entre 6 a 12 \AA (ZHANG *et al.*, 2019). O efeito sobre os espaços entre as camadas é proporcional ao grau de oxidação (RIAHI *et al.*, 2020).

Todas estas características, segundo a literatura, apontam para o alto potencial do OG como material adsorvente de metais pesados em meio aquoso (FU *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2019).

3.3. ADSORÇÃO COMO MÉTODO DE TRATAMENTO DE METAIS PESADOS

Dentre os diversos métodos existentes e aplicáveis, a adsorção tem se destacado como método muito eficiente e viável, pela facilidade, baixo custo energético de operação e elevada eficiência (CAROLIN *et al.*, 2017). Adsorção é uma operação de transferência de massa na qual moléculas e/ou íons de um determinado composto (adsorvato) é diminuída do meio, seja líquido ou gasoso, ao se acumular na superfície de um material sólido (adsorvente) com propriedades específicas propícias. Esta transferência ocorre por meio de forças de atração entre o adsorvato e os átomos da superfície do adsorvente e algumas interações intermoleculares específicas, envolvendo elétrons π . Por esta razão, quanto maior a superfície disponível do material adsorvente, mais favorável este tende a ser ao processo de adsorção (RUTHVEN, 1984).

O adsorvente mais utilizado para remoção de contaminantes em efluentes líquidos é o carvão ativado (CHENAB *et al.*, 2020), uma vez que este material apresenta características que favorecem o processo como elevada área superficial, estabilidade química, elevada capacidade de adsorção, disponibilidade comercial para aplicações em larga escala e capacidade de modificação estrutural.

Como apontado por Liu, B. *et al.* (2019) e Fyiadh *et al.* (2019), o carvão ativado pode apresentar limitações na remoção dos arsênio (As) e chumbo (Pb), sendo necessária funcionalização secundária para viabilização do processo. Por esta razão, pesquisas com foco em novos materiais adsorventes vêm ganhando espaço na academia nos últimos anos, como biomassa e nanomateriais (ISLAM *et al.*, 2018).

Adsorventes provenientes de biomassa apresentam grandes vantagens devido às suas propriedades lignocelulósicas, com variedade de grupos funcionais que favorecem a adsorção um amplo espectro de contaminantes, biodegradabilidade, disponibilidade, baixo custo de obtenção, podendo agregar valor (SUPANCHAIYAMAT *et al.*, 2019; JOSEPH *et al.*, 2019).

Por outro lado, resultados encontrados na literatura indicam que adsorventes de baixo-custo tendem a apresentar baixa capacidade de adsorção para remoção de metais pesados, o que inviabiliza sua aplicação prática em escala real para tratamento de efluentes (BURAKOV *et al.*, 2018; JOSEPH *et al.*, 2019). Além disto, estes materiais não permitem ciclos de reutilização, gerando passivos ambientais ao fim de cada ciclo de adsorção.

Os nanomateriais de grafeno emergem como potencial solução tecnológica desde a descoberta do grafeno por Novoselov *et al.* (2004), por apresentar propriedades vantajosas ao processo de adsorção como estabilidade química e mecânica, taxas de equilíbrio rápida, elevada capacidade de adsorção e eficiência em ampla faixa de pH (ARAÚJO, 2018). Tais propriedades propiciam alta capacidade de adsorção de metais pesados, além da possibilidade de vários ciclos de uso (BAI *et al.*, 2019; BULIN *et al.*, 2020)

Quando se tratando de contaminantes inorgânicos como os metais pesados, o óxido de grafeno (OG) mostra-se um potencial adsorvente por apresentar excelentes propriedades como elevada área superficial, quase duas vezes maior que a do carvão ativado (NURAIN-AHMAD *et al.*, 2020; LIU, X. *et al.*, 2019).

Elgengehi *et al.* (2020) realizou um estudo teórico comparativo entre as capacidades de adsorção do grafeno e óxido de grafeno para a remoção de íons de Cd e Pb, utilizando a teoria de densidade funcional. Os autores chegaram a conclusão, matematicamente, que apesar de o grafeno apresentar possibilidade de adsorção dos íons de Pb, a capacidade para ligação com Cd é baixa, sendo sua funcionalização em OG com

75% de grupos hidroxil e epóxi mais efetiva na estabilização de Cd e Pb, indicando a importância dos grupos oxigenados na adsorção de íons metálicos desta natureza.

Wang e Chen (2015) ao estudar a remoção de Cd (II) por OG, obtiveram capacidade máxima teórica de $35,7 \text{ mg g}^{-1}$, valor superior ao apresentado por carvão ativado ($19,6 \text{ mg g}^{-1}$), apontando a boa capacidade adsorptiva do óxido de grafeno para este tipo de contaminante.

Bao *et al.* (2020) estudou o uso de OG funcionalizado para remoção de Cd (II) e Pb(II) em soluções aquosas. Estes íons metálicos, como comentado em seções anteriores, são extremamente tóxicos mesmo em baixas concentrações, podendo causar danos irreversíveis tanto aos ecossistemas aquáticos como ao homem, sendo sua remoção de extrema importância. O material proposto pelos autores apresentou capacidade máxima teórica de adsorção de $385,1$ e $128,2 \text{ mg g}^{-1}$ para os íons Pb(II) e Cd(II), respectivamente.

3.4. POTENCIAL RECICLABILIDADE DE OG PARA ADSORÇÃO

Para aplicações práticas, a eficiência de um material adsorvente em sucessivos ciclos de uso é um fator de extrema relevância. Apesar de o pó de grafite com 99% pureza custar cerca de US\$ $1,7 \times 10^3$ por tonelada (YANG *et al.*, 2020), nanomateriais grafíticos tendem a apresentar elevada capacidade adsorptiva e podem ser utilizados em mais de um ciclo de uso o que os tornam mais vantajosos frente a materiais convencionais como o carvão ativado e biocarvões, por exemplo, que não mantem eficiência após o processo de dessorção.

A Tabela 1 lista alguns materiais como biocarvões funcionalizados e materiais grafíticos a base de OG, bem como suas eficiências após diversos ciclos de uso para remoção de metais pesados. Os nanomateriais de OG apresentam eficiência superior notória de até 96%, mesmo após cinco ciclos de adsorção (PEER *et al.*, 2018). Este elevado potencial do OG sugere que, apesar do custo de produção inicial, o adsorvente pode ser barateado e pode ser considerado *ecofriendly*, uma vez que podem ser reutilizados diversas vezes sem grandes perdas de eficiência.

Tabela 1 - Comparativo da eficiência de diferentes adsorventes carbonáceos para remoção de Cd (II) e Pb (II) após diversos ciclos de uso.

| Material | Metal | N° Ciclos de uso | Eficiência após o último ciclo de uso | Referências |
|------------------------|--------------|-------------------------|--|----------------------|
| Bentonita | Cd (II) | 4 | 60% | Xu et al. (2021) |
| PS(H)-PAA | Pb (II) | 5 | 70% | Yang et al. (2021) |
| PEI/AC Hidrogel | Cd (II) | 5 | 84% | Yang et al (2021) |
| BCG | Cd (II) | 5 | 21,5% | Wu et al. (2019) |
| BCG | Pb (II) | 5 | 27% | Wu et al. (2019) |
| MELRC | Pb (II) | 6 | 78% | Wang et al. (2015) |
| mGO | Cd (II) | 5 | 96% | Peer et al. (2018) |
| mGO | Pb (II) | 5 | 95% | Peer et al. (2018) |
| β-CD-GO | Cd (II) | 5 | 80% | Samuel et al (2020). |

REFERÊNCIAS

ADETAYO, A.; RUNSEWE, D. Synthesis and Fabrication of Graphene and Graphene Oxide: A Review. **Open Journal of Composite Materials**, v. 9, p. 207-229, 2019. DOI: 10.4236/ojcm.2019.92012.

AHSAN, A.; JABBARI, V.; ISLAM, T.; TURLEY, R. S.; DOMINGUEZ, N.; KIM, H.; CASTRO, E.; HERNANDEZ-VIEZCAS, A.; CURR, M. L.; LOPEZ, J.; GARDEA-TORRESDEY, J. L.; NOVERON, J. C. Sustainable synthesis and remarkable adsorption capacity of MOF/graphene oxide and MOF/CNT based hybrid nanocomposites for the removal of bisphenol a from water. **Science of The Total Environment**, v. 673, p. 306-317, 2019. DOI:10.1016/j.scitotenv.2019.03.219

ARAÚJO, C. M. B. DE. **Estudo da produção e aplicação de óxidos de grafite e grafeno para remoção de contaminantes em meio aquoso**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2018.

BAI, C.; WANG, L.; ZHU, Z. Adsorption of Cr(III) and Pb(II) by graphene oxide/alginate hydrogel membrane: Characterization, adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 147, p. 898-910, 2019. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2019.09.249

BAO, S.; YANG, W.; WANG, Y.; YU, Y.; SUN, Y. One-pot synthesis of magnetic graphene oxide composites as an efficient and recoverable adsorbent for Cd(II) and Pb(II) removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 381, Artigo 120914, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.120914

BOSE, S.; KUILA, T.; KIM, N. H.; LEE, J. H. Graphene produced by electrochemical exfoliation. **Graphene**, p. 81–98, 2014. DOI:10.1533/9780857099334.1.81

BRAHMI, K.; BOUGUERRA, W.; HARBI, S.; ELALOUI, E.; LOUNGOU, M.; HAMROUNI, B. Treatment of heavy metal polluted industrial wastewater by a new water treatment process: ballasted electroflocculation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 344, p. 968–980, 2018. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.11.051

BULIN, C.; ZHANG, Y.; LI, B.; ZHANG, B. Removal performance of aqueous Co(II) by magnetic graphene oxide and adsorption mechanism. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 144, Artigo 109483, 2020. DOI:10.1016/j.jpcs.2020.109483

BURAKOV, A. E.; GALUNIN, E. V.; BURAKOVA, I. V.; KUCHEROVA, A. E.; AGARWAL, S.; TKACHEV, A. G.; GUPTA, V. K. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, p. 702–712, 2018. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.11.034

CAO, D. Q.; WANG, X.; WANG, Q. H.; FANG, X. M.; JIN, J. Y.; HAO, X. D.; IRITANI, E.; KATAGIRI, N. Removal of heavy metal ions by ultrafiltration with recovery of extracellular polymer substances from excess sludge. **Journal of Membrane Science**, v. 606, Artigo 118103, 2020. doi:10.1016/j.memsci.2020.118103

CAROLIN, C. F.; KUMAR, P. S.; SARAVANAN, A.; JOSHIBA, G. J.; NAUSHAD, M. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 2782–2799, 2017. DOI: 10.1016/j.jece.2017.05.029

CHENAB, K. K.; SOHRABI, B.; JAFARI, A.; RAMAKRISHNA, S. Water treatment: functional nanomaterials and applications from adsorption to photodegradation. **Materials Today Chemistry**, v. 16, Artigo 100262, 2020. DOI: 10.1016/j.mtchem.2020.100262

DE MARCHI, L.; PRETTI, C.; GABRIEL, B.; MARQUES, P. A. A. P.; FREITAS, R.; NETO, V. An overview of graphene materials: Properties, applications and toxicity on aquatic environments. **Science of The Total Environment**, v. 631-632, p. 1440–1456, 2018. DOI:10.1016/j.scitotenv.2018.03.132

DE SILVA, K. K. H.; HUANG, H.-H.; JOSHI, R.; YOSHIMURA, M. Restoration of the graphitic structure by defect repair during the thermal reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 166, p. 74-90, 2020. DOI:10.1016/j.carbon.2020.05.015

EFSA – European Food Safety Authority. **Cadmium in food: scientific opinion of the Panel on Contaminants in Food Chain**. EFSAJ, v. 980, p. 1–139, 2009.

ELGENGEHI, S. M.; EL-TAHER, S.; IBRAHIM, M. A. A.; DESMARAIS, J. K.; EL-KELANY, K. E. Graphene and graphene oxide as adsorbents for cadmium and lead heavy metals: a theoretical investigation. **Applied Surface Science**, v. 507, Artigo 145038, 2019. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.145038

FERNÁNDEZ, P. M.; VIÑARTA, S. C.; BERNAL, A. R.; CRUZ, E. L.; FIGUEROA, L. I. C. Bioremediation strategies for chromium removal: Current research, scale-up approach and future perspectives. **Chemosphere**, v. 208, p. 139–148, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.05.166

FIYADH, S. S.; ALSAADI, M. A.; BINTI JAAFAR, W. Z.; ALOMAR, M. K.; FAYAED, S. S.; BINTI MOHD, N. S.; HIN, L. S.; EL-SHAFIE, A. Review on heavy metal adsorption processes by carbon nanotubes. **Journal of Cleaner Production**, v. 230, p. 783-793, 2019. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.05.154

FRAGA, T. J. M.; LIMA, L. E. M. de; SOUZA, Z. S. B. de; CARVALHO, M. N.; FREIRE, E. M. P. de; GHISLANDI, M. G.; MOTTA, M. A. da. Amino-Fe₃O₄-functionalized graphene oxide as a novel adsorbent of Methylene Blue: kinetics, equilibrium, and recyclability aspects. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 28593-28602, 2018. DOI: 10.1007/s11356-018-3139-z

FU, L.; LU, X.; NIU, K.; TAN, J.; CHEN, J. Bioaccumulation and human health implications of essential and toxic metals in freshwater products of Northeast China. **Science of The Total Environment**, v. 63, p. 768-776, 2019. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.04.099

GUO, Q.; LI, N.; BING, Y.; CHEN, S.; ZHANG, Z.; CHANG, S.; CHEN, Y.; XIE, S. Denitrifier communities impacted by heavy metal contamination in freshwater sediment. **Environmental Pollution**, 242, 426–432, 2018. DOI: 10.1016/j.envpol.2018.07.020

HONG, M.; YU, L.; WANG, Y.; ZHANG, J.; CHEN, Z.; DONG, L.; ZAN, Q.; LI, R. Heavy Metal Adsorption with Zeolites: the Role of Hierarchical Pore Architecture. **Chemical Engineering Journal**, v. 359, p. 363-372, 2019. DOI:10.1016/j.cej.2018.11.087

HOU, Y.; LV, S.; LIU, L.; LIU, X. High-quality preparation of graphene oxide via the Hummers' method: Understanding the roles of the intercalator, oxidant, and graphite particle size. **Ceramics International**, V. 46, P. 2392-2402, 2019. DOI:10.1016/j.ceramint.2019.09.231

HUANG, D.; WU, J.; WANG, L.; LIU, X.; MENG, J.; TANG, X.; TANG, C.; XU, J. Novel insight into adsorption and co-adsorption of heavy metal ions and an organic pollutant by magnetic graphene nanomaterials in water. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, p. 1399-1409, 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2018.10.138

ISLAM, M. A.; MORTON, D. W.; JOHNSON, B. B.; KUMAR PRAMANIK, B.; MAINALI, B.; ANGOVE, M. J. Opportunities and constraints of using the innovative adsorbents for the removal of cobalt(II) from wastewater: A review. **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, v. 10, p. 435-456, 2018. DOI:10.1016/j.enmm.2018.10.003

JASTRZEBSKA, A. M.; KURTYCZ, P.; OLSZYNA, A. R. Recent advances in graphene family materials toxicity investigations. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, Artigo 1320, 2012. DOI: 10.1007/s11051-012-1320-8

JOSEPH, L.; JUN, B.-M.; FLORA, J. R. V.; PARK, C. M.; YOON, Y. Removal of heavy metals from water sources in the developing world using low-cost materials: A review. **Chemosphere**, v. 229, p. 142-159, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.04.198

KEBEDE, T. G.; MENGISTIE, A. A.; DUBE, S.; NKAMBULE, T. T. I.; NINDI, M. M. Study on adsorption of some common metal ions present in industrial effluents by *Moringa stenopetala* seed powder. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 1378–1389, 2018. DOI:10.1016/j.jece.2018.01.012

LIM, J. Y.; MUBARAK, N. M.; ABDULLAH, E. C.; NIZAMUDDIN, S.; KHALID, M.; INAMUDDIN. Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals — A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 66, p. 29-44, 2018. DOI: 10.1016/j.jiec.2018.05.028

LIU, B.; KIM, K.-H.; KUMAR, V.; KIM, S. A review of functional sorbents for adsorptive removal of arsenic ions in aqueous systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 388, Artigo 121815, 2019. DOI:10.1016/j.jhazmat.2019.121815

LIU, X., MA, R.; WANG, X.; MA, Y.; YANG, Y.; ZHUANG, L.; ZHANG, S.; JEHAN, R.; CHEN, J.; WANG, X. Graphene oxide-based materials for efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution: A review. **Environmental Pollution**, v. 252, p. 62 - 73, 2019. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.05.050

LONG, S.; HAMILTON, P. B.; DUMONT, H. J.; RONG, L.; WU, Z.; CHEN, C.; GUO, Y.; TANG, J.; FAN, J.; LI, C.; ZHANG, T. Effect of algal and bacterial diet on metal bioaccumulation in zooplankton from the Pearl River, South China. **Science of The Total Environment**, v. 675, p. 151-164, 2019. DOI:10.1016/j.scitotenv.2019.04.141

NOVOSELOV, K.S.; GEIM, A.K.; MOROZOV, S.V.; JIANG, D.; ZHANG, Y.; DUBONOS, S. V.; GRIGORIEVA, I. V.; FIRSOV, A. A. Electric Field in Atomically Thin Carbon Films. **Science**, v. 306, p. 666-669, 2004. DOI: 10.1126/science.1102896

NURAIN AHMAD, S. Z.; WAN SALLEH, W. N.; ISMAIL, A. F.; YUSOF, N.; MOHD YUSOP, M. Z.; AZIZ, F. Adsorptive removal of heavy metal ions using graphene-based nanomaterials: Toxicity, roles of functional groups and mechanisms. **Chemosphere**, 2020, Article 126008, 2020. DOI:10.1016/j.chemosphere.2020.126008

NURAIN AHMAD, S. Z.; WAN SALLEH, W. N.; ISMAIL, A. F.; YUSOF, N.; MOHD YUSOP, M. Z.; AZIZ, F. Adsorptive removal of heavy metal ions using graphene-based nanomaterials: Toxicity, roles of functional groups and mechanisms. **Chemosphere**, v.248, Artigo 126008, 2020. DOI:10.1016/j.chemosphere.2020.126008

OMS – Organização Mundial da Saúde. **Progress on Safe Treatment and Use of Wastewater 2018: Piloting the monitoring methodology and initial findings for SDG indicator 6.3.1**. OMS, Geneva, Suíça, 2018.

PENG, W.; LI, H.; LIU, Y.; SONG, S. A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. **Journal of Molecular Liquids**, v. 230, p. 496–504, 2017. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.01.064

PEER, F. E.; BAHRAMIFAR, N.; YOUNESI, H. Removal of Cd (II), Pb (II) and Cu (II) ions from aqueous solution by polyamidoamine dendrimer grafted magnetic graphene oxide nanosheets. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 87, p. 225–240, 2018. DOI: 10.1016/j.jtice.2018.03.039

REBELO, F. M.; CALDAS, E. D. Arsenic, lead, mercury and cadmium: Toxicity, levels in breast milk and the risks for breastfed infants. **Environmental Research**, v. 151, p. 671–688, 2016. DOI: 10.1016/j.envres.2016.08.027

RIAHI, K. Z.; SDIRI, N.; ENNIGROU, D. J.; HORCHANI-NAIFER, K. Investigations on electrical conductivity and dielectric properties of graphene oxide nanosheets synthesized from modified Hummer's method. **Journal of Molecular Structure**, v. 1216, Artigo 128304, 2020. DOI:10.1016/j.molstruc.2020.128304

RIOS, C.; ARMENTA, M. M-. **Cadmium Neurotoxicity**. Encyclopedia of Environmental Health (Second Edition), p. 474 – 481, 2011. DOI: 10.1016/B978-0-12-409548-9.11571-4

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SAMUEL, M. S.; SELVARAJAN, E.; SUBRAMANIAM, K.; MATHIMANI, T.; SEETHAPPAN, S.; PUGAZHENDHI, A. Synthesized β -cyclodextrin modified graphene oxide (β -CD-GO) composite for adsorption of cadmium and their toxicity profile in cervical cancer (HeLa) cell lines. **Process Biochemistry**, v. 93, p. 28 – 35, 2020. DOI: [10.1016/j.procbio.2020.02.014](https://doi.org/10.1016/j.procbio.2020.02.014)

SHAMAILA, S.; SAJJAD; A. K. L.; IQBAL, A. Modifications in development of graphene oxide synthetic routes. **Chemical Engineering Journal**, v. 294, p. 458–477, 2016. DOI:[10.1016/j.cej.2016.02.109](https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.109)

SHERLALA, A. I. A.; RAMAN, A. A. A.; BELLO, M. M.; ASGHAR, A. A review of the applications of organo-functionalized magnetic graphene oxide nanocomposites for heavy metal adsorption. **Chemosphere**, v. 193, p. 1004–1017, 2018. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2017.11.093](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.093)

SIDDIQUI, S. I.; CHAUDHRY, S. A. A review on graphene oxide and its composites preparation and their use for the removal of As³⁺ and As⁵⁺ from water under the effect of various parameters: Application of isotherm, kinetic and thermodynamics. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 119, p. 138–163, 2018. DOI: [10.1016/j.psep.2018.07.020](https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.07.020)

SILVA, K. K. H. DE; HUANG, H.-H.; JOSHI, R.; YOSHIMURA, M. Restoration of the graphitic structure by defect repair during the thermal reduction of graphene oxide. **Carbon**, v. 166, p. 74-90, 2020. DOI:[10.1016/j.carbon.2020.05.015](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.05.015)

SIYAL, A. A.; SHAMSUDDIN, M. R.; KHAN, M. I.; RABAT, N. E.; ZULFIQAR, M.; MAN, Z.; SIAME, J.; AZIZLI, K. A. A review on geopolymers as emerging materials for the adsorption of heavy metals and dyes. **Journal of Environmental Management**, v. 224, p. 327–339, 2018. DOI:[10.1016/j.jenvman.2018.07.046](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.07.046)

SUN, Y.; ZHOU, S.; SUN, W.; ZHU, S.; ZHENG, H. Flocculation activity and Evaluation of chitosan-based flocculant CMCTS-g-P(AM-CA) for heavy metal removal. **Separation and Purification Technology**, Artigo116737, 2020. DOI: [10.1016/j.seppur.2020.116737](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116737)

SUPANCHAIYAMAT, N.; JETSRISUPARB, K.; KNIJNENBURG, J. T. N.; TSANG, D. C. W.; HUNT, A. J. Lignin materials for adsorption: current trend, perspectives and opportunities. **Bioresource Technology**, v. 272, p. 570-581, 2019. DOI: [10.1016/j.biortech.2018.09.139](https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.139)

VARDHAN, K. H.; KUMAR, P. S.; PANDA, R. C. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. **Journal of Molecular Liquids**, v. 290, 2019, Article 111197. DOI:[10.1016/j.molliq.2019.111197](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111197)

VAREDA, J. P.; VALENTE, A. J. M.; DURÃES, L. Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 246, p. 101–118, 2019. DOI: [10.1016/j.jenvman.2019.05.126](https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.126)

WANG, J.; CHEN, B. Adsorption and coadsorption of organic pollutants and a heavy metal by graphene oxide and reduced graphene materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 379–388, 2015. DOI: 10.1016/j.cej.2015.06.102

WANG, S.; KWAK, J.-H.; ISLAM, M. S.; NAETH, M. A.; EL-DIN, M. G.; CHANG, S. X. Biochar surface complexation and Ni(II), Cu(II), and Cd(II) adsorption in aqueous solutions depend on feedstock type. **Science of The Total Environment**, v. 712, Artigo136538, 2020. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.136538

WU, Z.; CHEN, X.; YUAN, B.; FU, M.-L. A facile foaming-polymerization strategy to prepare 3D MnO₂ modified biochar-based porous hydrogels for efficient removal of Cd(II) and Pb(II). **Chemosphere**, v. 239, Artigo 124745, 2019. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.124745

YADAV, N.; LOCHAB, B. A Comparative Study of Graphene Oxide: Hummers, Intermediate and Improved method. **FlatChem**, v. 13, p. 40-49, 2019. DOI:10.1016/j.flatc.2019.02.001

YANG, X; GUO, N.; YU, Y.; LI, H.; XIA, H.; YU, H. Synthesis of magnetic graphene oxide-titanate composites for efficient removal of Pb(II) from wastewater: Performance and mechanism. **Journal of Environmental Management**, v. 256, Artigo 109943, 2020. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109943

YANG, Z.; YANG, T.; YANG, Y.; YI, X.; HAO, X.; XIE, T.; LIAO, C. J. The behavior and mechanism of the adsorption of Pb(II) and Cd(II) by a porous double network porous hydrogel derived from peanut shells. **Materials Today Communications**, v. 27, Artigo 102449, 2021. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2021.102449

YAO, N.; LI, C.; YU, J.; XU, Q.; WEI, S.; TIAN, Z.; YANG, Z.; YANG, W.; SHEN, J. Insight into Adsorption of Combined Antibiotic-Heavy Metal Contaminants on Graphene Oxide in Water. **Separation and Purification Technology**, v. 236, Artigo 116278, 2019. DOI:10.1016/j.seppur.2019.116278

YOUNG, J. L.; CAI, L. Implications for prenatal cadmium exposure and adverse health outcomes in adulthood. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 413, Artigo 115161, 2020. DOI: 10.1016/j.taap.2020.115161

ZHANG, S.; WANG, H.; LIU, J.; BAO, C. Measuring the specific surface area of monolayer graphene oxide in water. **Materials Letters**, v. 261, Artigo 127098, 2020. DOI:10.1016/j.matlet.2019.127098

ZHANG, Z.; SCHNIEPP, H. C.; ADAMSON, D. H. Characterization of graphene oxide: Variations in reported approaches. **Carbon**, v. 154, p. 510-521, 2019. DOI:10.1016/j.carbon.2019.07.103

ZHAO, L.; GONG, D.; ZHAO, W.; LIN, L.; YANG, W.; GUO, W.; TANG, X.; LI, Q. Spatial-temporal distribution characteristics and health risk assessment of heavy metals in surface water of the Three Gorges Reservoir, China. **Science of The Total Environment**, v. 704, Artigo 134883, 2019. DOI:10.1016/j.scitotenv.2019.134883

CAPITULO III: ARTIGO

Síntese e caracterização de óxido de grafeno para aplicação como nanoadsorvente para a remoção de Cd (II) e Pb (II) da água: equilíbrio de adsorção, cinética e regeneração

Resumo: Metais pesados são tóxicos aos organismos vivos e podem desencadear doenças irreversíveis, quando ingeridos pelos microrganismos aquáticos e pelos seres humanos. Adsorção é uma das tecnologias de tratamento mais amplamente estudadas, sendo o material adsorvente o ponto-chave do processo. Neste trabalho, o óxido de grafeno (OG) foi sintetizado pelo método de Hummers e estudado como adsorvente para remoção de Cd (II) e Pb (II). OG foi caracterizado por FTIR e espectroscopia Raman, MEV e ponto de carga zero (PCZ). O OG apresentou resultados característicos de materiais à base de grafeno, indicando que a oxidação do grafite e exfoliação de fato ocorreram. O estudo da adsorção dos metais Cd (II) e Pb (II) por OG foram realizados em sistemas em batelada, onde foram avaliados o efeito da massa de adsorvente, tempo de contato e concentração inicial de metais. Os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips foram aplicados. As cinéticas de adsorção de Cd (II) e Pb (II) foram avaliadas pelos modelos de Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem e Difusão intraparticular de Weber-Morris. O modelo de Freundlich descreveu bem a adsorção de Pb (II) por OG ($R^2 = 0,96$), enquanto Cd (II) apresentou isoterma linear. Os modelos de Pseudo-Primeira e Pseudo-Segunda Ordem apresentaram bom ajuste aos dados ($R^2 > 0,992$). OG foi submetido com sucesso a 5 ciclos de adsorção-dessorção, mantendo alta eficiência (>90%) em todos os ciclos. O nanoadsorvente apresentou elevado potencial para remoção de Cd (II) e Pb (II) em meio aquoso, podendo ser considerado um material economicamente viável e ambientalmente amigável.

Palavras-chave: adsorção; nanoadsorvente; óxido de grafeno; reciclabilidade; remoção de metais pesados.

1. INTRODUÇÃO

Garantir a qualidade da água é essencial para assegurar a sustentabilidade dos ecossistemas aquáticos e, por consequência, terrestres. Além de ser fundamental a vida na terra, água é um recurso essencial para o desenvolvimento das mais diversas atividades industriais. No entanto, o rápido processo de industrialização associado a ausência de consciência ambiental tem resultado em alarmante poluição dos recursos hídricos por subprodutos tóxicos como metais pesados. Apesar de estarem presentes em concentrações muito baixas no meio ambiente, a descarga destes elementos nos corpos hídricos deriva de atividades industriais como mineração, galvanoplastia, petroquímicos, fertilizantes, pesticidas, papel e dispositivos eletrônicos (Peralta et al., 2019). Os efluentes destas atividades costumam apresentar quantidades expressivas de Cd (II), Pb (II) e outros metais pesados tóxicos à saúde ambiental, poluindo aproximadamente 40% dos rios e lagos do planeta (Zamora-Ledezman et al., 2021).

A exposição crônica a níveis elevados de cádmio (Cd (II)) e chumbo (Pb (II)) está associada a problemas de saúde como Alzheimer, esclerose múltipla, diferentes tipos de câncer, danos aos pulmões, rins e composição sanguínea (Conceição et al., 2021; Tan et al., 2018). A exposição pode ocorrer de forma direta, por ingestão de água contaminada, ou indireta, pelo consumo de alimentos contaminados. Por se tratar de compostos persistentes e não serem biodegradáveis, Cd (II) e Pb (II) se acumulam nos tecidos dos organismos vivos dos ecossistemas aquáticos como algas e peixes, sendo facilmente transferidos dentro da cadeia trófica (Bora et al., 2019). Não obstante, África, Ásia e América do Sul são os continentes com maiores casos de poluição pelos metais (Zhou et al. 2020) sendo, assim, os locais que apresentam maior risco de saúde às respectivas sociedades, demandando atenção urgente, atuação governamental local para monitoramento contínuo e investimento em ações efetivas de controle e tratamento.

Por se tratarem de compostos não biodegradáveis, Pb (II) e Cd (II) não são removidos por tecnologias de tratamento convencionais estabelecidas. Assim, faz-se necessário o investimento em novas abordagens e soluções eficientes. Até o momento, várias técnicas têm sido aplicadas para a remoção desses poluentes inorgânicos como coagulação (Bora e Dutta, 2019), osmose reversa (Ozbey-Unal et al., 2020), precipitação (Conceição et al., 2021), membrana filtrantes (Berbar et al., 2019), adsorção (Ma et al., 2020), etc. Dentre estas técnicas adsorção é uma das mais promissoras para remoção de metais pela alta eficiência, facilidade de operação e relativo baixo custo operacional (Peralta et al., 2019). O ponto-chave no processo adsorptivo é a capacidade e eficiência do material adsorvente para remover o poluente do meio fluido. Apesar do carvão ativado ser o adsorvente mais comumente utilizado para remoção de ampla gama de poluentes, é um material de elevado custo e apresenta baixa eficiência no tratamento de Cd (II) e Pb (II) (Chai et al., 2021; Shahrokhi-Shahrak et al., 2021). Neste contexto, tem havido um crescente interesse e progresso acadêmico na pesquisa de novos materiais sustentáveis e de alta eficiência. Inúmeros trabalhos com os mais variados materiais são publicados diariamente, como quitosana, biocarvões e materiais nano a base de grafeno (Araújo et al., 2018; Fraga et al., 2018; Hu et al., 2017; Lian et al., 2020; Xue et al., 2019; Wu et al., 2019).

Óxido de Grafeno (OG) é um nanomaterial que tem se mostrado altamente eficiente na adsorção de poluentes orgânicos e inorgânicos, incluindo metais pesados, devido às suas excelentes propriedades físico-químicas. O OG apresenta elevada área superficial teórica ($\sim 2418 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), é um material hidrofílico e de elevada densidade de cargas negativas, propiciada pelos diversos grupos funcionais oxigenados sobre sua superfície

como os grupos carboxila, hidroxila e epóxi, que favorecem o processo de interação iônica com íons metálicos (Mahmoudi et al., 2020; Zhang et al., 2019a). Ademais, OG é um não-condutivo o que o torna altamente durável (Chai et al., 2021). Diversos estudos apontam a capacidade de adsorventes de grafeno em manter eficiência superior a 90% entre 5 a 12 ciclos de uso (Bao et al., 2020; Chaabane et al., 2019; Yang et al., 2020; Yap et al., 2020).

Dado o elevado potencial do OG, este trabalho teve por objetivo sintetizar OG pelo método modificado de Hummers e utilizá-lo como material adsorvente para remoção de Cd (II) e Pb (II) em soluções aquosas. Para este fim foram conduzidos estudos de caracterização do nanomaterial produzido, bem como a realização de testes em batelada a fim de avaliar a cinética e equilíbrio de adsorção para os respectivos íons metálicos. Também foi avaliado o potencial de regeneração e reciclabilidade do OG em diversos ciclos de uso, por meio de ensaios de adsorção e dessorção consecutivos.

No geral, este trabalho se destaca por apresentar um nanomaterial de simples produção com alto potencial para adsorção de Pb (II) e Cd (II). Além disto, descreve a complexa adsorção de Cd (II) e demonstra que o OG é um adsorvente economicamente viável, uma vez que pode ser reutilizado em mais de cinco ciclos de uso sem perda de eficiência.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Síntese do óxido de grafeno (OG)

O óxido de grafeno (OG) foi sintetizado pelo método de Hummers modificado (Araújo *et al.*, 2018; Hummers e Offeman, 1958). Para 1 g de grafite (Merck, 99% de pureza) foi adicionado 25 mL de H₂SO₄ (99%) em frasco, sob agitação constante por aproximadamente 10 minutos e controle de temperatura (≈ 10 °C), até a completa homogeneização. Em seguida, foram adicionados lentamente 3 g de KMnO₄, para que a temperatura do sistema não ultrapassasse 32 °C. A reação de oxidação ocorreu por 6h sob agitação e temperatura constante. Ao fim deste tempo, foram adicionadas 45 mL de água destilada lentamente de forma que a temperatura não ultrapasse 50 °C, seguido por 35 mL de H₂O₂ (30% de pureza) e, novamente, mais 155 mL de água destilada. As amostras de óxido de grafite foram submetidas a 6 lavagens, sendo a primeira lavagem com HCl (5%)

e as demais com água destilada. Por fim, as suspensões foram submetidas a sonicação a 60 Hz por 4 h para exfoliação das camadas do óxido de grafite e obtenção do OG.

2.2. Caracterização do nanomaterial produzido

A caracterização do grafite e do óxido de grafeno (OG) foi realizada pelas análises de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Ponto de Carga Zero (PCZ) e varredura no UV-Visível (200-700 nm) de OG diluído em água destilada.

Os espectros de FTIR para OG foi obtido em espectrômetro infravermelho SHIMADZU, modelo IRPrestige-21, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} . Os espectros Raman foram obtidos em microscópio Confocal WITEC, modelo alfa 300, com linha de 632 nm de um laser de argônio. As imagens MEV foram obtidas em equipamento TESCAN, modelo VEGA3. PCZ foi determinado de acordo com a metodologia dos 11 pontos (Araújo et al., 2018).

2.3. Estudos da adsorção de íons de metais pesados por OG

2.3.1. Experimentos em batelada

As soluções de Cd (II) e Pb (II) foram preparadas a partir de soluções padrões de $\text{Cd}(\text{Na}_3)_2$ e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Alíquotas das amostras de Cd (II) e Pb (II) foram adicionadas a frascos de 125 mL e dosagem de OG adicionada. As respectivas amostras foram então postas em câmara incubadora com tempo de reação determinado para cada estudo específico. Os experimentos foram performados em batelada, 25 °C, 25 mL de solução do respectivo adsorvato, agitação de 250 rpm em câmara incubadora da marca MARCONI (modelo MA-420, n. de série: 100810141), sem controle de pH. Ao fim de cada teste, OG foi separado da fase líquida por centrifugação a 8000 rpm por 10 min, adicionada 1 gota de HNO_3 (P.A.) para conservação das amostras e as concentrações finais determinadas por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) em espectrofotômetro de marca SHIMADZU (Modelo AA-6300, n. de série: 01846). Todos os testes foram feitos em duplicata.

A eficiência de remoção dos íons metálicos presentes nas soluções aquosas por OG e a capacidade de adsorção deste material para os respectivos adsorvatos foram calculados usando as Equações 1 e 2.

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C)100}{C_0} \quad (1)$$

$$= \frac{(C_0 - C) \times V}{m} \quad (2)$$

Onde q é a capacidade de adsorção (mg g^{-1}); C_0 , a concentração inicial do adsorvato (mg L^{-1}); C , a concentração final do adsorvato (mg L^{-1}); V , o volume da solução (L); m , a massa do adsorvente (g) e R é a eficiência de remoção do adsorvato (%)

2.3.2. Efeito da dosagem de adsorvente

O ensaio prévio do efeito da massa de OG foi realizado utilizando-se três dosagens diferentes (30, 60 e 90 mg, respectivamente) em soluções de Pb (II) e Cd (II) a 2 mg L^{-1} . Em seguida as soluções foram agitadas a 250 rpm por 3 horas.

2.3.3. Estudo do equilíbrio de adsorção

Os estudos de equilíbrio foram realizados variando-se as concentrações iniciais de Cd (II) e Pb (II) entre 50 e 500 mg L^{-1} . Os dados experimentais foram ajustados às isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips, e plotados em gráficos não lineares.

A isoterma de Langmuir tem sido aplicada em diversos estudos de adsorção de metais por materiais gráfiticos e assume distribuição uniforme de energia sobre a superfície homogênea do adsorvente. A isoterma é descrita pela Equação 6.

$$\frac{q}{a} = \frac{q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

Onde $q_{\text{máx}}$ e q_e são a capacidade máxima de adsorção e capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}); K_L , a constante de equilíbrio (L mg^{-1}); C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

Outro importante parâmetro extraído da isoterma de Langmuir é o fator de separação (R_L), um número adimensional que indica se o comportamento da adsorção é favorável ou não. De acordo com Fraga et al. (2018) a isoterma pode ser do tipo irreversível ($R_L = 0$), favorável ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) ou desfavorável ($R_L > 1$). R_L é calculado pela Equação 7.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (7)$$

Onde K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$) e C_0 a maior concentração inicial utilizada nos ensaios de equilíbrio para o respectivo adsorvato (mg L^{-1}).

Freundlich descreve a adsorção sobre uma superfície heterogênea com distribuição não uniforme de energia de ligação (Al-Ghouti e Da'ana, 2020). A equação não-linear do modelo é dada pela Equação 8.

$$q = K_F C_e^{1/n} \quad (8)$$

Onde K_F é a constante de Freundlich (mg.L^{-1}). $K_F = (\text{mg.g}^{-1}).[(\text{mg.L}^{-1})^{-(1/n)}]$; $1/n$ é o fator de heterogeneidade, C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}) e q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}).

O modelo de Sips é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich. A isoterma se reduz ao modelo de Freundlich, sob concentrações baixas de soluto, descrevendo processo adsorptivo heterogêneo em multicamadas. Quando o sistema é submetido a concentrações de equilíbrio mais elevadas, o modelo descreve adsorção em monocamada, característico do modelo de Langmuir. O modelo é descrito pela Equação 9.

$$q = \frac{q_s}{1 + k_s C^m} \quad (9)$$

Onde q_s (mg g^{-1}) é a capacidade máxima adsorptiva prevista pelo modelo de Sips, k_s ($L \text{ mg}^{-1}$) é a constante, e m é o parâmetro do modelo.

2.3.4. Estudo cinético de adsorção

Para os estudos cinéticos foram utilizadas soluções de Cd (II) e Pb (II) com concentração inicial de 2 e 20 mg L⁻¹, respectivamente, e 90 mg de adsorvente. O tempo de contato variou de 2 a 180 min.

A capacidade de adsorção para cada tempo foi então calculada com base na Equação 1. Os dados experimentais foram ajustados aos modelos cinéticos de Pseudo-Primeira (PPO), Pseudo-Segunda Ordem (PSO) e Difusão Intrapartícula de Weber-Morris para determinação os parâmetros cinéticos. Os respectivos modelos são descritos pelas Equações 3 a 5.

$$= (1 - \dots) \quad (3)$$

$$= \frac{2}{(1 + \dots)} \quad (4)$$

$$= \dots^{1/2} + \dots_0 \quad (5)$$

Onde k_f (min⁻¹), k_s (g mg⁻¹) e k_{ID} (L mol⁻¹) são os coeficientes cinéticos dos modelos PPO, PSO e Difusão Intrapartícula, respectivamente; k_0 a constante relacionada a resistência à difusão (mg g⁻¹) e t o tempo (min).

2.3.5. Potencial de regeneração e reuso do OG

Os experimentos de regeneração do OG foram realizados para avaliar a perda de eficiência de adsorção após diversos ciclos de adsorção-dessorção. Desta forma, após os ensaios de adsorção de Cd (II) e Pb (II) sob as condições descritas na seção de ensaios em batelada, OG foi separado por centrifugação. Em seguida, a massa de adsorvente foi transferida para erlenmeyers com 25 mL de solução de NaOH a 0,3 M e postas sob agitação a 200 rpm por 90 min. Por fim, o material foi lavado com água destilada até atingir pH neutro e reutilizado em 5 ciclos de adsorção. Os resultados foram exibidos em relação a capacidade de adsorção relativa à adsorção inicial (ciclo 0).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO

3.1.1. Varredura no UV-Visível

O espectro de absorção do OG (

Figura 5) exibiu duas bandas características do material. A primeira mais proeminente em 230 nm, atribuído à transição das ligações $\pi-\pi^*$ nos anéis aromáticos C=C, e um ombro de menor intensidade em 300 nm, atribuído à transição $n-\pi^*$ das ligações C=O (grupos carbonila e carboxila). O resultado indica nitidamente a presença de anéis de carbono não-saturados com grupos funcionais oxigenados dentro de sua estrutura e se assemelha aos reportados pela literatura (Baptisttella et al., 2020; Le et al., 2019; Sharma et al., 2020).

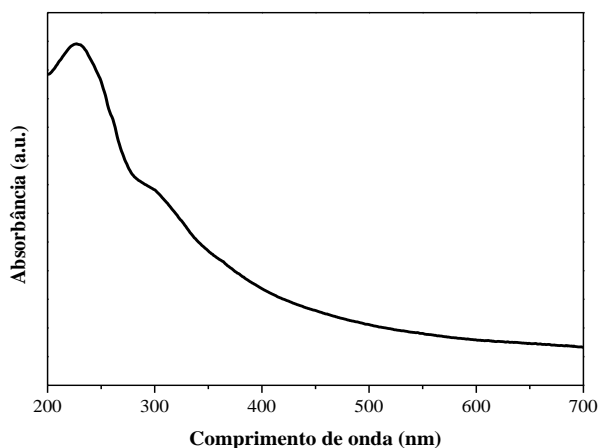


Figura 5 – Espectro UV-Vis do OG.

3.1.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (*Fourier Transformed Infrared Spectroscopy* – FTIR)

A análise de FTIR foi realizada a fim de analisar a composição química da superfície do óxido de grafeno. A Figura 6 exibe diversos picos característicos, associados à presença de grupos funcionais oxigenados. No espectro do OG é possível visualizar uma banda a 2500 cm^{-1} relacionada às vibrações das ligações -OH, indicando a presença dos grupos hidroxila e carboxila sobre a estrutura do material. Outros picos aparecem nas bandas 1722 , 1616 , 1400 , 1250 e 1050 cm^{-1} associados a grupos como carbonila (-C=O), as ligações C=C não oxidadas do grafite nas extremidades do OG, ligações C-O dos grupos -COOH e epóxi, respectivamente (Araújo et al., 2020). Adicionalmente, após 3400 cm^{-1} o material apresentou larga banda atribuída às ligações O-H das moléculas de

água e outros grupos hidroxila presentes na superfície do OG, indicando notável comportamento hidrofílico (Ikram, Jan e Ahmad, 2020).

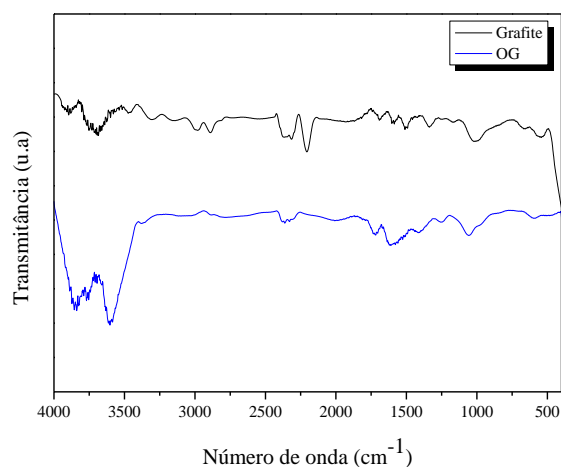


Figura 6 – Espectroscopia FTIR para grafite (preto) e OG (azul).

3.1.3. Espectroscopia Raman

A Figura 7 mostra o espectro de Raman para o grafite e OG no intervalo espectral de 200 a 1900 cm^{-1} . Conforme os resultados de vibrações moleculares apresentadas na imagem, ambas as amostras apresentaram duas bandas proeminentes. A primeira, localizada entre 1250 – 1350 cm^{-1} , referente à banda D. Esta banda está relacionada a defeitos e desordem na estrutura carbônica do OG. Já a banda G, localizada em $\sim 1583 \text{ cm}^{-1}$, representa a vibração dos fônons ópticos E_{2g} devido à influência dos átomos de carbono sp^2 no plano basal de materiais grafíticos de estrutura bem ordenada e sem defeitos estruturais (Varghese et al., 2020).

Para o grafite, a banda G apresenta pico bem definido e intenso, enquanto a banda D é bem menos expressiva, indicando que a estrutura deste material é bem ordenada e sem defeitos no plano da rede de carbonos. Já no caso do OG a banda D é mais expressiva e amplificada enquanto a banda G é atenuada, decorrente do processo de oxidação que produz um material com maiores falhas e desordem, com presença de espaços vazios e zonas de ligações (Le *et al.*, 2019).

Ademais, dois parâmetros relevantes utilizados para avaliação do grau de desordem dos materiais grafíticos podem ser extraídos a partir dos dados das curvas do espectro de Raman, são eles: relação entre das intensidades das bandas D para G (I_D/I_G) e tamanho da estrutura cristalina (L_a). O valor de I_D/I_G calculado para o grafite e OG foram de 0,17 e

1,05, respectivamente. Enquanto o valor de L_a para o OG foi de 41,90. A relação entre as bandas D e G aumenta com a hibridização de átomos de carbono sp^3 e defeitos como espaços vazios, rugosidade, etc. (Luz-Asunción et al., 2020). Desta forma, o fato de os valores da relação entre as bandas para OG serem superiores aqueles encontrados para o grafite, indica que as amostras de grafite foram completamente oxidadas em OG no processo de síntese e que este nanomaterial possui muito mais defeitos grafíticos que o grafite ($< 0,5$).

Resultados semelhantes foram demonstrados por Araújo et al. (2018). Os autores indicaram relação I_D/I_G e L_a de 1,05 e 41,91, respectivamente, o que demonstra a replicabilidade da metodologia proposta. Não obstante, o material sintetizado apresentou excelentes propriedades e nível de oxidação, quando comparados a outros resultados encontrados em literatura. Jin et al. (2020) apresentaram I_D/I_G para OG de 0,83, valor inferior ao encontrado neste trabalho.

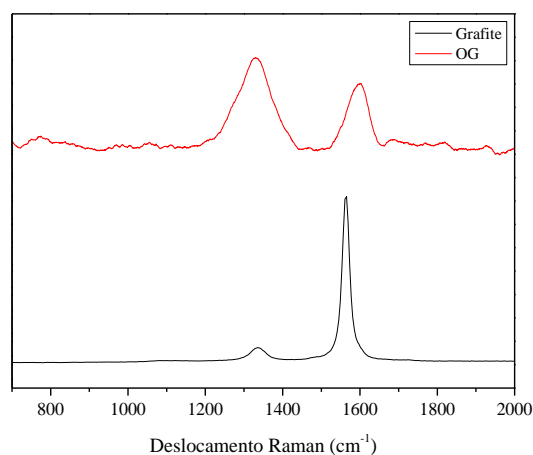


Figura 7 – Espectroscopia Raman para grafite (vermelho) e OG (preto).

A relação I_D/I_G também pode ser um indicativo da relação entre carbono/oxigênio no material. Em estudo sobre esta relação em materiais a base de OG, Vallés et al. (2016) descobriram que para valores baixos da relação C/O, maiores valores de I_D/I_G foram encontrados; quando esta relação é próxima a 2, $I_D/I_G = 1$; e para C/O próximo a 5, I_D/I_G caiu para 0.6. Com base nestes resultados, pode-se afirmar que o grau de desordem estrutural, e oxidação, do OG é favorável ($I_D/I_G = 1,05$) e superior a outros reportados em literatura (Baptistella et al., 2020; Lertcumfu et al., 2020; Sharma et al., 2020).

3.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens do grafite e OG sintetizado são exibidas na Figura 8. As imagens do grafite (Figura 8a) comprovam a estrutura bem definida e característica deste material, i.e., a sobreposição lamelar das diversas folhas de grafeno. Já as Figuras 8b, c e d evidenciam a estrutura bidimensional e levemente enrugada das folhas de OG. Na Fig. 8b foi possível observar a estrutura de folhas 2D em forma de filme, obtido após a secagem. Por se tratar de um material hidrofílico, o processo de secagem dificulta a separação de moléculas de água presentes na estrutura do material, formando um filme. O nanomaterial também apresentou defeitos nas bordas da estrutura (Figura 8c), áspera e irregular, possivelmente associados ao processo de oxidação e textura enrugada com as nanofolhas dobradiças (Figura 8d). A análise se assemelha a morfologia característica do OG relatada na literatura (Zhang et al., 2019a), e é resultante do processo de oxidação e exfoliação das folhas de grafeno, presentes no grafite.

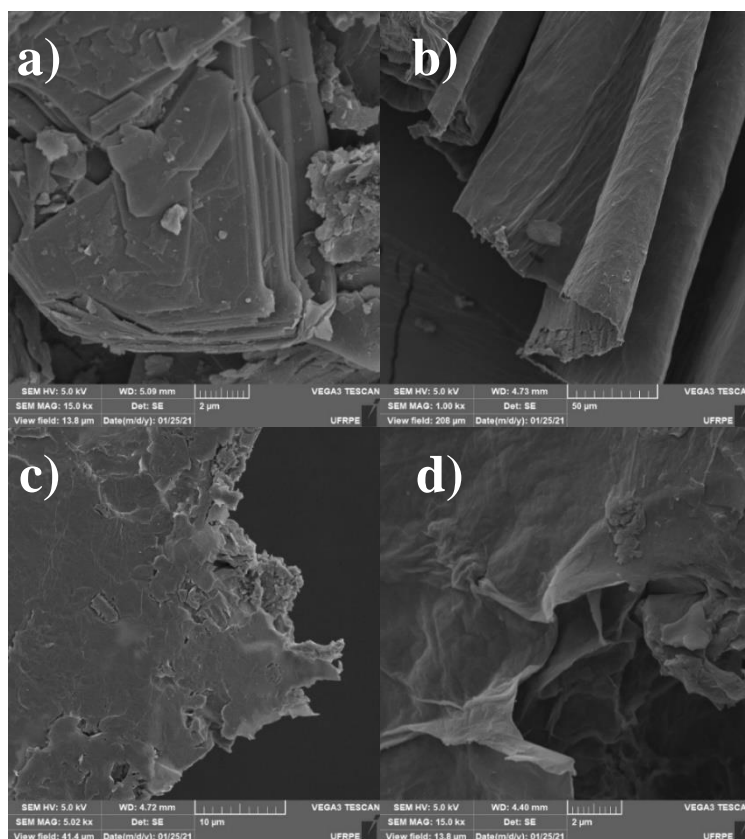


Figura 8 – Imagens do MEV a) grafite com aproximação 15k; b) OG com aproximação 1k; c) OG com aproximação 5k; d) OG com aproximação 15k.

3.1.5. Ponto de Carga Zero (PCZ)

O PCZ indica o ponto isoelétrico da superfície de um material, i.e., o ponto no qual as cargas positivas e negativas se anulam, e a estabilidade deste em dispersões líquidas.

A Figura 9 mostra os valores de pH obtidos nos ensaios e mostra que o PCZ do OG foi alcançado no pH 3,5. Para valores de pH > 3,5, a superfície do nanomaterial estará carregada negativamente, favorecendo adsorção de substâncias catiônicas. Por outro lado, para valores de pH < PCZ os sítios de ligação ativos para substâncias catiônicas na superfície do OG são protonados, o que proporcionaria competição entre íons de carga positiva.

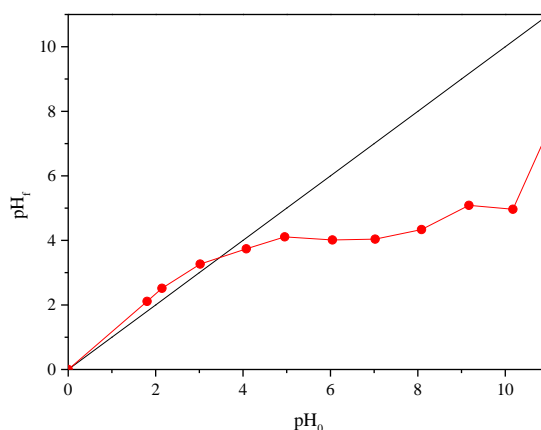


Figura 9 – PCZ do Óxido de Grafeno

Portanto, a adsorção de cátions metálicos é favorecida em valores de pH superior a 3,5, uma vez que a superfície do OG apresentará cargas negativas em sua superfície. O PCZ é próximo aos apresentados por Chaabane et al. (2019) e Luz-Asunción et al. (2020), 3,9 e 3,3, respectivamente. Além disto, de acordo com Baskoro et al. (2018) o OG é estável entre o pH 3 e 8, tendo a superfície negativamente carregada pela ionização dos grupos de ácido carboxílicos (-COOH) em éster (COO-).

3.2. ESTUDOS DE ADSORÇÃO

3.2.1. Efeito da variação de massa do adsorvente para remoção dos metais pesados

O óxido de grafeno é um excelente material adsorvente para metais pesados por apresentar alta eficiência de remoção mesmo em baixas dosagens. De acordo com a literatura, dosagens da ordem de ~10 mg OG já se mostraram eficientes para remoção de metais (Lingamdinne, Koduru e Karri, 2015; Kaur, Kaur e Singh, 2019; Reynosa-Martínez et al., 2019).

As Figuras Figura 10 e Figura 11 apresenta os percentuais de remoção de Cd (II) e Pb (II) e respectiva capacidade de adsorção do OG para cada metal. Para dosagem de 30 mg de OG, a remoção de cádmio foi relativamente baixa (55%). O aumento na dosagem de adsorvente proporcionou maior eficiência de remoção do metal (Figura 10). Este aumento na adsorção ocorreu como resultado da maior disponibilidade de sítios de ligações ativos na superfície do material adsorvente. Entretanto, a capacidade de adsorção (q) caiu de $1,15 \text{ mg g}^{-1}$ para $0,63 \text{ mg g}^{-1}$ com a maior quantidade de massa de adsorvente disponível. Este decréscimo pode ter ocorrido pela aglomeração de partículas durante o processo de adsorção que diminui diretamente a área superficial total do OG disponível para ligações com os cátions Cd^{2+} . Este comportamento é semelhante aos resultados mostrados por Samuel et al. (2020) para remoção de Cd (II) por um composto de OG.

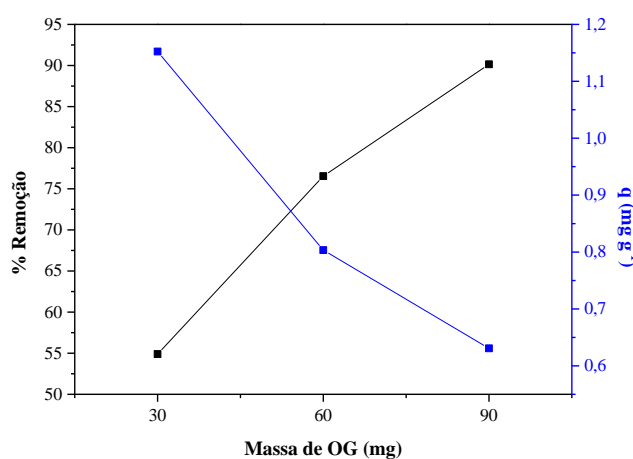


Figura 10 – Eficiência de remoção (%Remoção) e capacidade de adsorção (q) de Cd (II) (2 mg L^{-1}) por OG em diferentes dosagens iniciais (30, 60 e 90 mg).

Diferente do comportamento apresentado acima pelo Cd, o Pb apresentou alta remoção ($\sim 84\%$) mesmo na menor dosagem (30 mg) de OG (Figura 11). Com o aumento da dosagem do nanomaterial houve consequente aumento na remoção dos íons metálicos de Pb, alcançando completa remoção para a dosagem de 60 mg. Estes resultados são muito próximos aos apresentados por Mahmoud et al. (2020) que alcançou remoção de 82% e 93% de Pb para dosagens de 30 e 50 mg, respectivamente, de um nanocomposto de OG funcionalizado em condições experimentais próximas ao deste trabalho.

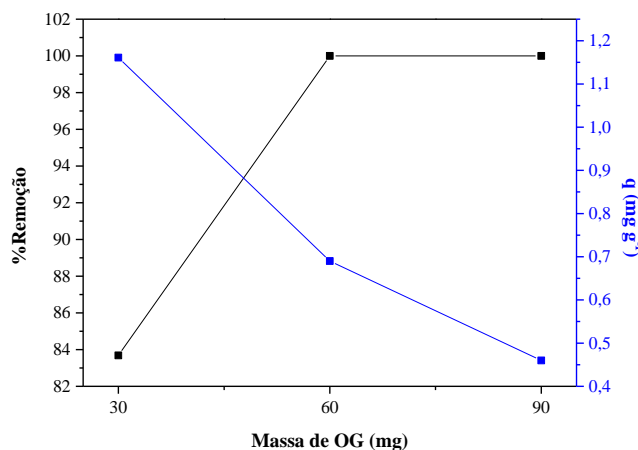


Figura 11 – Eficiência de remoção (%Remoção) e capacidade de adsorção (q) de Pb(II) (2 mg L^{-1}) por OG em diferentes dosagens iniciais (30, 60 e 90 mg).

Dada a eficiência do OG para remoção de Pb no ponto médio estabelecido neste trabalho, sucedeu que na dosagem mais elevada a remoção se manteve constante, dada que a saturação de adsorvente foi atingida, e q sofreu redução pela enorme disponibilidade de sítios de ligações ativos na superfície do material inutilizados.

Bai, Wang e Zhu (2019) também observaram a alta afinidade entre os íons de Pb e membrana a base de OG. Os autores obtiveram completa remoção do metal sob a concentração inicial de 5 mg L^{-1} , no entanto, com o aumento da concentração inicial da solução do metal para 20 mg L^{-1} , a remoção se mostrou inferior a 90%. Os resultados dos autores convergem com os resultados apresentados neste trabalho, que teve como concentração de metal inicial de 2 mg L^{-1} . Desta forma, para o prosseguimento dos experimentos, a concentração inicial da solução de Pb foi fixada em 20 mg L^{-1} , enquanto a dosagem máxima de OG (90 mg) e a concentração inicial de Cd (II) (2 mg L^{-1}) foram fixadas.

3.2.2. Estudos de equilíbrio de adsorção

Os resultados dos ajustes dos dados experimentais as isothermas de Langmuir, Freundlich e Sips são mostrados nas Figura 12 e na Tabela 2. A adsorção de ambos os metais, os dados apresentaram melhor ajuste à isoterma de Freundlich ($R^2 > 0,95$) indicando que a superfície do material apresenta sítios de ligação com energias diferentes, promovendo assim uma adsorção heterogênea. O fator de heterogeneidade do modelo de Freundlich é utilizado para indicar o tipo de isoterma. Quando $n > 1$ a adsorção é favorável, quando $n < 1$, o processo é desfavorável, e irreversível quando $n = 1$ (Al-Gouti

e Da'Ana, 2020). A isoterma de Pb (II) teve n superior a 1 (Tabela 2), indicando que a adsorção foi favorável. O modelo de Langmuir também demonstrou ajuste satisfatório com R_L entre 0 e 1, indicando que a adsorção ocorre em monocamada homogênea e é um processo favorável (Mahmoud et al. 2020). Ademais, o bom ajuste ao modelo de Sips ($R^2 > 0,95$) sugere dois momentos no processo de adsorção: (I) inicialmente a adsorção do soluto ocorre em monocamada pela alta disponibilidade de sítios de ligação na superfície do material; (II) após a formação de uma monocamada sobre a superfície do OG, ocorre a adsorção em multicamadas pela competição de sítios de ligação energeticamente heterogêneos presentes na superfície amorfa do nanomaterial.

O modelo de Sips é capaz de descrever a heterogeneidade da adsorção sobre a superfície do adsorvente através do coeficiente m , quanto mais próximo de zero este valor for mais heterogêneo será o processo (Wu et al., 2017). Desta forma, é notório que as isotermas obtidas sugerem heterogeneidade na adsorção de Pb (II) (m mais próximo de zero) e maior homogeneidade para Cd (II) (m maior que 1). Além disso, sob baixas concentrações de soluto este modelo transforma-se no modelo de Freundlich, sugerindo adsorção em multicamadas; enquanto sob concentrações maiores, os dados experimentais seguem o modelo de Langmuir em monocamada (Al-Gouti e Da'Ana, 2020). O bom ajuste dos dados experimentais da adsorção de Pb (II) aos modelos de Sips e Freundlich ($R^2 > 0,966$) sugere a heterogeneidade do processo, bem como a natureza física do processo de adsorção deste metal por OG.

Tabela 2 – Parâmetros das isotermas de equilíbrio para a adsorção de Cd (II) e Pb (II) por OG.

| Modelo | Parâmetros da isoterma | Cd (II) | Pb (II) |
|------------|---|---------------------------------|--------------------------------|
| Langmuir | K_L (L mg ⁻¹) | $1,15 \times 10^{-5} \pm 0,005$ | $0,019 \pm 0,008$ |
| | $q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹) | $88356,07 \pm 4,20 \times 10^7$ | $59,50 \pm 10,48$ |
| | R_L | 0,997 | 0,148 |
| | R^2 | 0,944 | 0,920 |
| | χ^2 | 21,15 | 18,73 |
| Freundlich | K_F (mg ^{-1-1/n} L ^{-1/n} g ⁻¹) | $0,459 \pm 0,298$ | $4,469 \pm 1,082$ |
| | n | $0,822 \pm 0,120$ | $2,139 \pm 0,252$ |
| | R^2 | 0,957 | 0,966 |
| | χ^2 | 16,19 | 7,969 |
| | q_s (mg g ⁻¹) | $28409 \pm 1,73 \times 10^7$ | $10603 \pm 2,3 \times 10^6$ |
| Sips | k_s (L mg ⁻¹) | $1,6 \times 10^{-5} \pm 0,009$ | $4,2 \times 10^{-4} \pm 0,091$ |
| | m | $1,218 \pm 0,843$ | $0,468 \pm 0,276$ |
| | R^2 | 0,947 | 0,966 |
| | χ^2 | 20,25 | 190,99 |

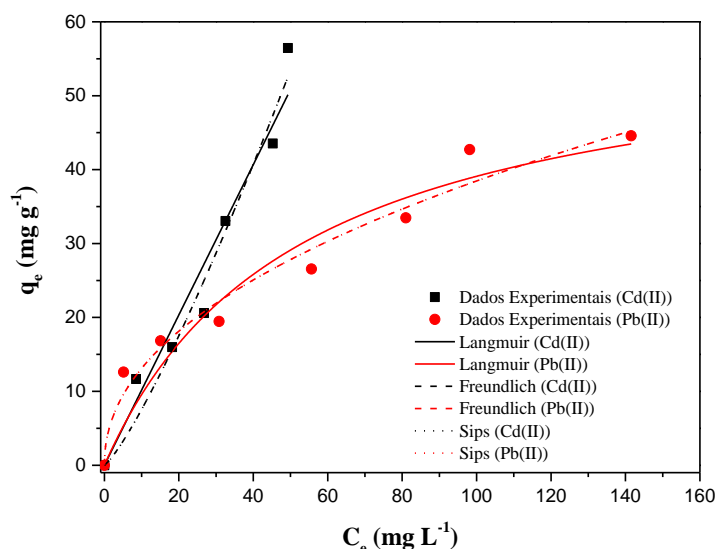


Figura 12 – Ajuste dos dados experimentais de adsorção Pb (II) e Cd (II) por OG as isotermas de Landmuir, Freundlich e Sips. Condições experimentais: 250 rpm; C_0 50, 75, 100, 150, 200, 250 e 300 mg L⁻¹.

A adsorção de cádmio apresentou isoterma de comportamento linear, indicando que quanto maior a concentração de Cd (II) maior a força requerida para superar a resistência de transferência de massa entre a fase líquida e sólida. Este fenômeno é provavelmente uma consequência da saturação gradual da superfície de OG, que apresentou número limitado de sítios ativos responsáveis pela atração eletrostática dos cátions (Šolić et al., 2021). Apesar do bom ajuste ao modelo de Freundlich (Tabela 2), o valor de n foi inferior a 1, sugerindo que a adsorção de Cd (II) por OG não é favorável. Por outro lado, os pontos experimentais resultaram em coeficientes de correlação muito próximos ($R^2 > 0,94$) para todos os três modelos de isotermas não-lineares, o que indica que o mecanismo de adsorção de Cd (II) é considerado complexo (Długosz e Banach, 2018).

Figura 13 mostra a isoterma linear de cádmio. A isoterma linear é o caso mais simples de adsorção onde a quantidade adsorvida é diretamente proporcional a concentração de soluto na fase móvel, sendo $q_e = K \cdot C_e$ (Rana, Mishra e Wit, 2018). O R^2 ajustado apresentado para este caso foi igual a 0.98, e o valor da constante obtida foi $K=1.02$ (L g⁻¹). Este fenômeno sugere adsorção de natureza física, por depender diretamente da quantidade massa e, conseqüentemente, do número de sítios de ligação ativos sobre a superfície do material. Além disso, este tipo de isoterma impõe duas implicações: (I) com o aumento da concentração inicial houve um aumento no gradiente necessário para superar a resistência a transferência de massa do adsorvato e sua difusão sobre a superfície do OG; e (II) aumentando a concentração inicial do soluto, aumentou a probabilidade de

contato deste com os sítios de ligação (Bulin et al., 2020). Dados apresentados por Aljeboree et al. (2021) indicam que a isoterma passa a apresentar este tipo de comportamento para concentrações elevadas de Cd (II).

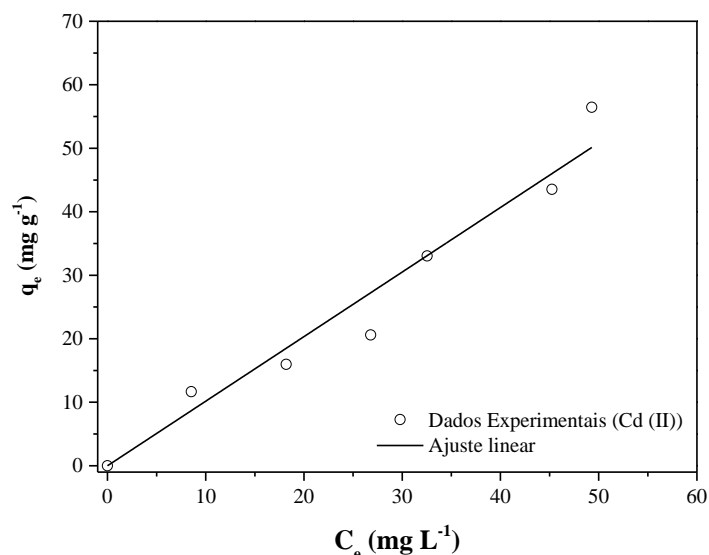


Figura 13 – Ajuste linear dos dados experimentais de adsorção de Cd (II) por OG. C_0 50, 75, 100, 150, 200, 250 e 300 mg L⁻¹.

Os resultados de Pb (II) convergem com os apresentados na literatura (Tabela 3). A capacidade adsorptiva máxima ($q_{m\acute{a}x}$) encontrada para Pb (II) (59 mg g⁻¹) apresentou valor inferior a outros nanocompósitos possivelmente pela alta dosagem de adsorvente. Entretanto, o valor é próximo ao OG funcionalizado por Chen et al (2020), o que mostra o alto potencial do óxido de grafeno puro. Os resultados obtidos para Cd (II) neste trabalho demonstram que este metal apresenta comportamento de difícil descrição, dada sua menor afinidade com o OG (Peng et al., 2017).

Tabela 3 – Estudo comparativo da adsorção de Pb (II) e Cdb (II) por diferentes nano-adsorventes carbonáceos encontrados em literatura.

| Adsorvente | $q_{m\acute{a}x}$ (mg g ⁻¹) | | Modelo de Isoterma | | Modelo cinético | | Ciclos de regeneração | Referência |
|--|---|---------|--------------------|------------|-----------------|---------|-----------------------|--------------------|
| | Pb (II) | Cd (II) | Pb (II) | Cd (II) | Pb (II) | Cd (II) | | |
| OG | 59 | - | Freundlich | Linear | PSO | PSO | 5 | Este trabalho |
| OG/Papel | 75,41 | 31,35 | Langmuir | Freundlich | PSO | PSO | 3 | Chen et al. (2020) |
| CMC/SA/OG @Fe ₃ O ₄ | 189,04 | - | Langmuir | - | PSO | - | 5 | Wu et al. (2019) |
| OGr-PDTC/Fe ₃ O ₄ | 147,06 | 116,28 | Langmuir | Langmuir | PSO | PSO | 5 | Fu e Huang (2018) |
| Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ -OG | 465,2 | 134,9 | Langmuir | Langmuir | PSO | PSO | 12 | Bao et al. (2020) |

| | | | | | | | | |
|-----------|--------|--------|------------|------------------------|-----|-----|-----|-----------------------------------|
| MGO-Trp | 1666,6 | 1111,1 | Langmuir | Langmuir | PSO | PSO | N/A | Mahmoud et al. (2020) |
| GAHM | 327,9 | - | Langmuir | - | PSO | - | 5 | Bai et al. (2019) |
| mOG-PAMAM | 326,73 | 435,85 | Freundlich | Freundlich | PSO | PSO | 5 | Peer, Bahramifar e Younesi (2018) |
| OG | 141,2 | - | Langmuir | - | PSO | - | N/A | Yang et al. (2020) |
| NTN | 408,4 | - | Langmuir | - | PSO | - | 6 | Yang et al. (2020) |
| OG-AG | - | 1792,6 | - | Langmuir Freundlich | - | PSO | N/A | Zhang et al. (2017) |

3.2.3. Cinética de adsorção

Avaliar o tempo de contato em processos de adsorção é necessário para entender o comportamento e a evolução do processo ao longo do tempo, elucidar a viabilidade e identificar o menor tempo no qual a máxima adsorção de soluto ocorreu. A cinética de adsorção pode ser descrita como um gráfico da capacidade de adsorção do metal pelo tempo. O comportamento das curvas cinéticas depende da natureza do adsorvente, adsorbato e das interações entre estes. A Figura 14 apresenta o comportamento da capacidade adsorptiva do OG para Cd (II) e Pb (II) ao longo do tempo. Em geral, os resultados mostram rápida cinética de adsorção para ambos os metais nos primeiros 5 min do experimento, se estabilizando em curto espaço de tempo. Esse comportamento é característico de sistemas nos quais o mecanismo de adsorção é controlado por interações eletrostáticas físicas entre o adsorbato e a superfície do adsorvente, com alta disponibilidade de sítios ativos dispersos no meio (resultante da alta hidrofiliabilidade do OG) (Šolić et al., 2021). Mahmoud et al. (2020) também demonstraram que a adsorção de metais como Cd (II) e Pb (II) por OG ocorre de forma muito rápida, alcançando o equilíbrio em até 30 min de experimento.

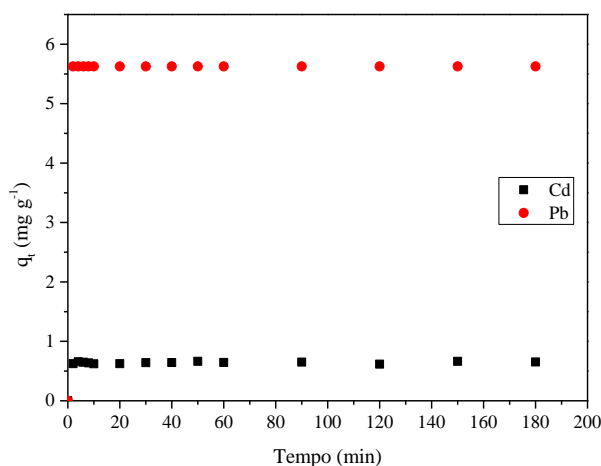


Figura 14 – Capacidade adsorptiva do OG para Cd (II) e Pb (II) ao longo do tempo. Experimentos foram realizados a 25 °C, 25 mL, 250 rpm, 2 mgCd L⁻¹, 20 mgPb L⁻¹.

Os dados foram ajustados aos modelos de Pseudo-Primeira Ordem (PPO), Pseudo-Segunda Ordem (PSO) e de Difusão Intrapartícula (Figura 15). Os valores dos parâmetros dos modelos cinéticos são listados na Tabela 4. Os modelos de pseudo-ordem se ajustaram de forma bastante satisfatória aos pontos experimentais, apresentando valores de $R^2 > 0,99$, indicando que o processo foi favorável devido à alta quantidade de sítios ativos sobre a superfície do adsorvente.

Para o modelo PSO, quanto maior o valor de k_2 , menos tempo será necessário para o processo atingir o equilíbrio. Cd (II) e Pb (II) apresentaram constantes k_2 de 34,24 e $1,78 \times 10^{12} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, respectivamente. As capacidades de adsorção de Cd (II) e Pb (II) por OG foi de 0,64 e 5,62 mg g^{-1} , respectivamente. Os resultados são semelhantes a outros trabalhos, sugerindo que a adsorção de Cd (II) e Pb (II) tende a ser melhor descrita pelo modelo de PSO (Bao et al., 2020; Peer et al., 2018).

OG apresentou maior afinidade para remoção dos íons de Pb (II), se alinhando a resultados da literatura (Bao et al., 2020; Chen et al., 2020; Fu e Huang, 2020). De acordo com Kong et al. (2019), a relação entre a capacidade de adsorção do óxido de grafeno e a eletronegatividade dos íons é proporcionalmente direta, de forma que quanto mais eletronegativo o metal, maior a capacidade e performance do OG para adsorvê-lo. O que pode explicar a maior facilidade de remoção de chumbo por OG.

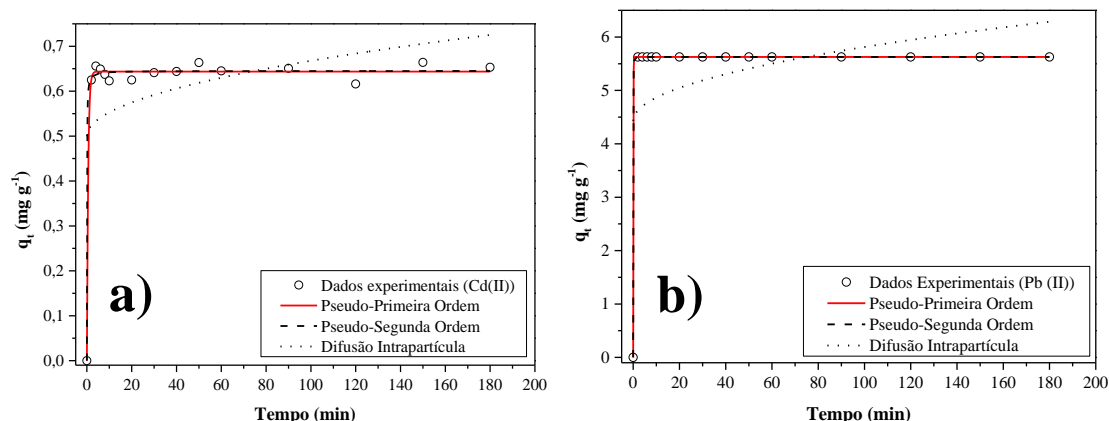


Figura 15 – Modelos cinéticos de Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem e Difusão Intrapartícula para adsorção de Cd (II) (a) e Pb (II) (b). Experimentos foram realizados a 25 °C, 25 mL, 250 rpm, 2 mgCd L⁻¹, 20 mgPb L⁻¹.

Assim, para aplicações de OG como adsorvente de metais pesados, eletronegatividade assume parâmetro importante, uma vez que pode ditar a eficiência do processo. Segundo Peng et al. (2017), os mecanismos da adsorção de Cd (II) e Pb (II) por OG são: atração eletrostática, troca iônica e complexação de superfície. Portanto, quanto maior a eletronegatividade do metal pesado, maior a atração entre os íons do metal e as cargas do negativas dos grupos oxigenados presentes na superfície e extremidades das nanofolhas de OG. A Figura 16 exhibe as interações entre os metais bivalentes e o OG.

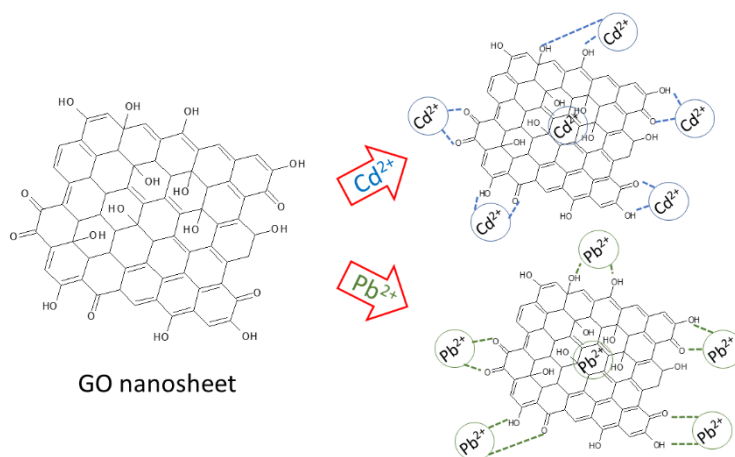


Figura 16 – Figura esquemática da estrutura do OG e sua interação com os metais bivalentes Cd (II) e Pb (II).

O ajuste ao modelo de difusão intrapartícula não foi satisfatório ($R^2 < 0,12$). Tal resultado já era esperado, uma vez que OG não apresenta estrutura porosa como a de carvões ativadas. Desta forma, os átomos de Cd (II) e Pb (II) permanecem ligados aos grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do OG paralelamente ao plano basal do grafeno. Não obstante, o bom ajuste cinético dos metais estudados ao modelo de

pseudo-segunda ordem sugere que a adsorção ocorreu com transferência de massa externa (Fraga et al., 2018).

Tabela 4 – Resultados dos parâmetros dos modelos cinéticos de PPO, PSO e Difusão intrapartícula de Weber-Morris para adsorção de Cd (II) e Pb (II) no OG.

| Modelo | Parâmetros | Metal | |
|-------------------------------|---|------------------------|--|
| | | Cd (II) | Pb (II) |
| Pseudo-Primeira Ordem | q_e (mg g ⁻¹) | 0,64 ± 0,004 | 5,62 ± 2,63 × 10 ⁻¹⁶ |
| | k_f (min ⁻¹) | 1,78 ± 0,42 | 17,46 ± 0,00 |
| | R ² | 0,992 | 1 |
| | χ^2 | 2,1 × 10 ⁻⁴ | 9,7 × 10 ⁻³¹ |
| Pseudo-Segunda Ordem | q_e (mg g ⁻¹) | 0,64 ± 0,004 | 5,62 ± 3,53 × 10 ⁻¹⁴ |
| | k_s (g mg ⁻¹ min ⁻¹) | 34,24 ± 36,58 | 1,78 × 10 ¹² ± 2,27 × 10 ⁻¹¹ |
| | R ² | 0,992 | 1 |
| | χ^2 | 2,2 × 10 ⁻⁴ | 8 × 10 ⁻²⁷ |
| Difusão Intrapartícula | k_{ID} (L mol ⁻¹) | 0,01 ± 0,01 | 0,13 ± 0,09 |
| | k_0 (mg g ⁻¹) | 0,49 ± 0,07 | 4,43 ± 0,64 |
| | R ² | 0,112 | 0,091 |
| | χ^2 | 0,024 | 1,92 |

3.2.4. Ciclos de uso

A reciclabilidade do OG foi avaliada (Figura 17) e foi observado que o adsorvente manteve elevada eficiência mesmo após os 5 ciclos de adsorção-dessorção estabelecidos. A Figura 17 mostra que não houve perda substancial na performance do nano-adsorvente para remoção dos metais. Pelo contrário, após cinco ciclos de uso as capacidades relativas de adsorção foram superiores a inicial. Isto indicou que houve melhora na performance de OG para adsorção de Cd (II) e Pb (II) após o processo de dessorção. Este fenômeno ocorre provavelmente pela disponibilidade de sítios de ligação mais negativamente carregados, provenientes da dessorção com NaOH que pode ter impregnado mais grupos -OH a superfície do material. Yu et al. (2020) também discutem resultados semelhantes, tendo observado aumento até 30% da capacidade adsortiva de um biocarvão para remoção de Cd (II) e Pb (II). Contudo, outros estudos com biocarvões apontam que após o ciclo inicial estes materiais tendem a apresentar perda de capacidade adsortiva para Cd (II) e Pb (II) superior a 50% (Herath et al., 2020; Zhang et al., 2019b). Os resultados deste trabalho indicam a alta eficiência de OG como adsorvente para Cd (II) e Pb (II) mesmo após cinco ciclos de uso, atingindo eficiência de 100% para remoção de ambos os metais. A excelente regeneração de OG demonstrou que não houve perda de sítios ativos pelo

nanomaterial, podendo ser repetidamente usado em mais de cinco ciclos, além de permitir a recuperação dos metais adsorvidos pelo processo de dessorção.

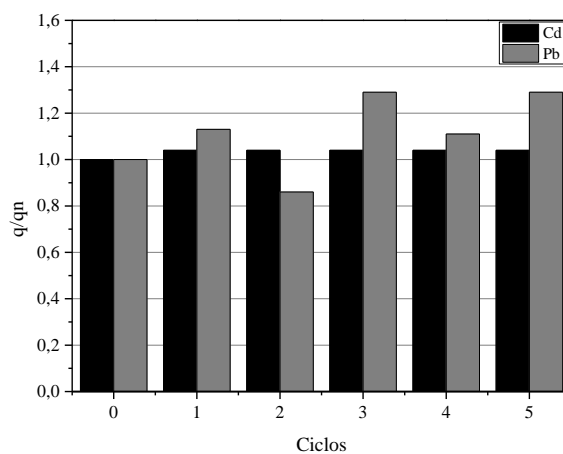


Figura 17 – Ciclos de adsorção-dessorção de Cd (II) e Pb (II) por OG. Experimentos foram realizados em 90 min, 200 rpm, 2 mgCd L⁻¹ e 20 mgPb L⁻¹.

4. CONCLUSÃO

Os resultados deste trabalho mostraram que óxido de grafeno (OG) é um excelente adsorvente para remoção de metais pesados em soluções aquosas, devido suas propriedades físico-químicas estáveis e favoráveis que conferem ao material eficiência de remoção. O nanoadsorvente sintetizado apresentou alto grau de oxidação confirmado pelos defeitos no plano basal e grupos oxigenados na superfície detectados por métodos de caracterização. As análises de caracterização revelaram que o material foi bem sintetizado com elevado grau de oxidação. Além disto, OG preparado neste estudo foi utilizado de forma bem-sucedida para a adsorção de Cd (II) e Pb (II) em meio aquoso, atingindo remoção acima de 90% para ambos os metais dentro de 3h. Dados experimentais revelaram que processo adsorptivo ocorreu de forma rápida, alcançando equilíbrio em até 30 min. A isoterma de Freundlich foi a que melhor descreveu a adsorção de chumbo ($R^2 = 0,96$), sugerindo heterogeneidade do processo. Cádmiu apresentou isoterma linear ($R^2 = 0,98$), indicando relação direta entre capacidade de adsorção e quantidade de sítios de ligação. Os modelos cinéticos de Pseudo-Primeira e Pseudo-Segunda Ordem apresentaram ajuste satisfatórios, indicando que a adsorção é caracterizada por interações eletrostática entre os íons metálicos e grupos funcionais oxigenados na superfície do material. Ademais, o OG manteve elevada eficiência de adsorção de Cd (II) e Pb (II) mesmo após 5 ciclos de uso, indicando que o nanomaterial pode ser considerado economicamente e ambientalmente favoráveis. Contudo, dada a característica hidrofílica

do material, recomenda-se sua funcionalização para que sua separação do meio aquoso ocorra mais facilmente.

RECONHECIMENTO

A pesquisa foi realizada com apoio financeiro da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES). Os autores agradecem ainda o apoio do Laboratório de Análises de Minerais, Solo e Água (LAMSA) e ao Grupo de Pesquisa em Tecnologias e Processos Ambientais (GPTA), da Universidade Federal de Pernambuco.

REFERÊNCIAS

- Al-Gouti, M. A.; Da'ana, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 393, Article 122383, 2020. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122383
- Aljeboree, A. M.; Radia, N. D.; Jasim, L. S.; Alkaim, A. F. (2021). Thermodynamics and equilibrium evaluation of Cd (II)ion removal by adsorption onto Chitosan/Poly (Acryl amide - Acrylic Acid) Hydrogels. *Materials Today: Proceedings*. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.03.524
- Araujo, C. M. B. de; Assis Filho, R. B. de; Baptisttella, A. M. S.; Nascimento, G. F. O. do; Costa, G. R. B. da; Carvalho, M. N.; Ghislandi, M.G.; MOTTA Sobrinho, M. A. da. Systematic study of graphene oxide production using factorial design techniques and its application to the adsorptive removal of methylene blue dye in aqueous medium. *Materials Research Express*, v. 5, Artigo 065042, 2018. DOI: 10.1088/2053-1591/aacb51
- Araújo, C. M. B.; Nascimento, G. F. O.; Costa, G. R. B.; Baptisttella, A. M. S.; Fraga, T. J. M.; de Assis Filho, R. B.; Ghislandi, M. G.; Motta Sobrinho, M. A. (2020). Real textile wastewater treatment using nano graphene-based materials: optimum pH, dosage and kinetics for colour and turbidity removal. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 98, p. 1429-1440. DOI: 10.1002/cjce.23712
- Bai, C.; Wang, L.; Zhu, Z. (2019). Adsorption of Cr(III) and Pb(II) by graphene oxide/alginate hydrogel membrane: Characterization, adsorption kinetics, isotherm and thermodynamics studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 147, p. 898-910. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.09.249
- Bao, S.; Yang, W.; Wang, Y.; You, Y.; Sun, Y. (2020). One-pot synthesis of magnetic graphene oxide composites as an efficient and recoverable adsorbent for Cd(II) and Pb(II) removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. 381, Article 120914. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.120914
- Baptisttella, A. M. S.; Araujo, C. M. B. de; da Silva, M. P.; Nascimento, G. F. O. do; Costa, G. R. B. da; do Nascimento, B. F.; Ghislandi, M. G.; Motta Sobrinho, M. A. da. (2020). Magnetic Fe₃O₄-graphene oxide nanocomposite – synthesis and practical application for the heterogeneous photo-Fenton degradation of different dyes in water. *Separation Science and Technology*, V. 56, p. 425-438. DOI: 10.1080/01496395.2020.1716011
- Baskoro, F.; Wong, C.-B.; Kumar, S. R.; Chang, C.-W.; Chen, C.-H.; Chen, D. W.; Lue, S. J. (2018). Graphene oxide-cation interaction: Inter-layer spacing and zeta potential changes in

response to various salt solutions. *Journal of Membrane Science*, v. 554, p. 253–263. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.03.006

Berbar, Y.; Hammache, Z. E.; Bensaadi, S.; Soukeur, R.; Amara, M.; der Bruggen, B. V. (2019). Effect of functionalized silica nanoparticles on sulfonated polyethersulfone ion exchange membrane for removal of lead and cadmium ions from aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering*, v. 32, Article 100953. DOI:10.1016/j.jwpe.2019.100953

Bora, A. J.; Dutta, R. K. (2019). Removal of metals (Pb, Cd, Cu, Cr, Ni, and Co) from drinking water by oxidation-coagulation-absorption at optimized pH. *Journal of Water Process Engineering*, v. 31, Article 100839. DOI:10.1016/j.jwpe.2019.100839

Bulin, C.; Zhang, Y.; Li, B.; Zhang, B. (2020). Removal performance of aqueous Co(II) by magnetic graphene oxide and adsorption mechanism. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 144, Article 109483. DOI: 10.1016/j.jpcs.2020.109483

Chaabane, L.; Beyou, E.; El Ghali, A.; Baouab, M. H. V. (2019). Comparative studies on the adsorption of metal ions from aqueous solutions using various functionalized graphene oxide sheets as supported adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, v. 389, Article 121839. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121839

Chai, W. S.; Cheun, J. Y.; Kumar, S.; Mubashir, M.; Majeed, Z.; Banat, F.; Ho, S-H.; Show, P. L. (2021). A review on conventional and novel materials towards heavy metal adsorption in wastewater treatment application. *Journal of Cleaner Production*, v. 296, Article 126589. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.126589

Chen, H.; Meng, Y.; Jia, S.; Hua, W.; Cheng, Y.; Lu, J.; Wang, H. (2020). Graphene oxide modified waste newspaper for removal of heavy metal ions and its application in industrial wastewater. *Materials Chemistry and Physics*, v. 244, Article 122692. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.122692

Conceição, F. T.; Silva, M. S. G.; Menegário, A. A.; Antunes, M. L. P.; Navarro, G. R. B.; Fernandes, A. M.; Dorea, C.; Moruzzi, R. B. (2021). Precipitation as the main mechanism for Cd(II), Pb(II) and Zn(II) removal from aqueous solutions using natural and activated forms of red mud. *Environmental Advances*, v. 4, Article 100056. DOI: 10.1016/j.envadv.2021.100056

Długosz, O.; Banach, M. (2018). Kinetic, isotherm and thermodynamic investigations of the adsorption of Ag⁺ and Cu²⁺ on vermiculite. *Journal of Molecular Liquids*, v. 258, p. 295–309. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.03.041

Fraga, T. J. M.; Lima, L. E. M. de; Souza, Z. S. B. de; Carvalho, M. N.; Freire, E. M. P. de; Ghislandi, M. G.; Motta, M. A. da. Amino-Fe₃O₄-functionalized graphene oxide as a novel adsorbent of Methylene Blue: kinetics, equilibrium, and recyclability aspects. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, p. 28593–28602, 2018. DOI: 10.1007/s11356-018-3139-z

Fu, W.; Huang, Z. (2018). Magnetic dithiocarbamate functionalized reduced graphene oxide for the removal of Cu(II), Cd(II), Pb(II), and Hg(II) ions from aqueous solution: Synthesis, adsorption, and regeneration. *Chemosphere*, v. 209, p. 449–456. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.06.087

Herath, A.; Layne, C. A.; Perez, F.; Hassan, E. B.; Pittman, C. U.; Mlsna, T. E. (2020). KOH-activated high surface area Douglas Fir biochar for adsorbing aqueous Cr(VI), Pb(II) and Cd(II). *Chemosphere*, v. 269, Article 128409. DOI:10.1016/j.chemosphere.2020.128409

- Hu, C.; Zhu, P.; Cai, M.; Hu, H.; Fu, Q. (2017). Comparative adsorption of Pb(II), Cu(II) and Cd(II) on chitosan saturated montmorillonite: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, v. 143, p. 320–326. DOI:10.1016/j.clay.2017.04.005
- Ikram, R.; Jan, B. M.; Ahmad, W. (2020). An overview of industrial scalable production of graphene oxide and analytical approaches for synthesis and characterization. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9(5), p. 11587–11610. DOI:10.1016/j.jmrt.2020.08.050
- Jin, J.-U.; Yeo, H.; Hahn, J. R.; Yu, J.; Ku, B.-C.; You, N.-H. (2020). Multifunctional Aminoethylpiperazine-modified Graphene Oxide with High Dispersion Stability in Polar Solvents for Mercury Ion Adsorption. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 90, p. 224-231. DOI: 10.1016/j.jiec.2020.07.015
- Kaur, N.; Kaur, M.; Singh, D. (2019). Fabrication of mesoporous nanocomposite of graphene oxide with magnesium ferrite for efficient sequestration of Ni (II) and Pb (II) ions: Adsorption, thermodynamic and kinetic studies. *Environmental Pollution*, v. 253, p. 111-119. DOI: 10.1016/j.envpol.2019.05.145
- Kong, Q.; Preis, S.; Li, L.; Luo, P.; Wei, C.; Li, Z.; Hu, Y.; Wei, C. (2020). Relations between metal ion characteristics and adsorption performance of graphene oxide: A comprehensive experimental and theoretical study. *Separation and Purification Technology*, v. 232, Article 115956. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115956
- Le, G. T. T.; Chanlek, N.; Manyam, J.; Opaprakasit, P.; Grisdanurak, N.; Sreearunothai, P. (2019). Insight into the Ultrasonication of Graphene Oxide with Strong Changes in Its Properties and Performance for Adsorption Applications. *Chemical Engineering Journal*, v. 373, p. 1212-1222. DOI: 10.1016/j.cej.2019.05.108
- Lertcumfu, N.; Jaita, P.; Thammarong, S.; Lamkhao, S.; Tandorn, S.; Randorn, C.; Tunkasiri, T.; Rujijanagul, G. (2020). Influence of graphene oxide additive on physical, microstructure, adsorption, and photocatalytic properties of calcined kaolinite-based geopolymer ceramic composites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 602, Article 125080. DOI:10.1016/j.colsurfa.2020.125080
- Lian, Q.; Ahmad, Z. U.; Gang, D. D.; Zappi, M. E.; Fortela, D. L. B.; Hernandez, R. The effects of carbon disulfide driven functionalization on graphene oxide for enhanced Pb(II) adsorption: Investigation of adsorption mechanism. *Chemosphere*, v. 248, Article 126078, 2020. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2020.126078
- Lim, J. Y.; Mubarak, N. M.; Abdullah, E. C.; Nizamuddin, S.; Khalid, M.; Inamuddin. (2018). Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals — A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 66, p. 29-44. DOI: 10.1016/j.jiec.2018.05.028
- Lingamdinne, L. P.; Koduru, J. R.; Karri, R. R. (2019). A comprehensive review of applications of magnetic graphene oxide based nanocomposites for sustainable water purification. *Journal of Environmental Management*, v. 231, p. 622–634. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.10.063
- Luz-Asunción, M. de La; Perez-Ramirez, E. E.; Martinez-Hernandez, A. L.; García-Casillas, P. E.; Luna-Bárceñas, J. G.; Velasco-Santos, C. (2020). Adsorption and kinetic study of Reactive Red 2 dye onto graphene oxides and graphene quantum dots. *Diamond and Related Materials*, v. 109, Article 108002. DOI: 10.1016/j.diamond.2020.108002
- Ma, M.; Du, Y.; Bao, S.; Li, J.; Wei, H.; Lv, Y.; Song, X.; Zhang, T.; Du, D. (2020). Removal of cadmium and lead from aqueous solutions by thermal activated electrolytic manganese residues.

Science of The Total Environment, v. 748, Article 141490. DOI:10.1016/j.scitotenv.2020.141490

Mahmoud, M. E.; Osman, M. M.; Abdel-Aal, H.; Nabil, G. M. (2020). Microwave-assisted adsorption of Cr(VI), Cd(II) and Pb(II) in presence of magnetic graphene oxide-covalently functionalized-tryptophan nanocomposite. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 823, Article 153855. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.153855

Mahmoudi, E.; Azizkhani, S.; Mohammad, A. W.; Ng, L. Y.; Benamor, A.; Ang, W. L.; Ba-Abbad, M. (2020). Simultaneous removal of Congo red and cadmium (II) from aqueous solutions using graphene oxide–silica composite as a multifunctional adsorbent. *Journal of Environmental Sciences*, v. 98, p. 151–160. DOI: 10.1016/j.jes.2020.05.013

Ozbey-Unal, B.; Omwene, P. I.; Yagcioglu, M.; Balcik-Canbolat, Ç.; Karagunduz, A.; Keskinler, B.; Dizge, N. (2020). Treatment of organized industrial zone wastewater by microfiltration/reverse osmosis membrane process for water recovery: From lab to pilot scale. *Journal of Water Process Engineering*, v. 38, Article 101646. DOI:10.1016/j.jwpe.2020.101646

Peer, F. E.; Bahramifar, N.; Younesi, H. (2018). Removal of Cd (II), Pb (II) and Cu (II) ions from aqueous solution by polyamidoamine dendrimer grafted magnetic graphene oxide nanosheets. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 87, p. 225–240. DOI: 10.1016/j.jtice.2018.03.039

Peng, W.; Li, H.; Liu, Y.; Song, S. (2017). A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. *Journal of Molecular Liquids*, v. 230, p. 496–504. DOI: 10.1016/j.molliq.2017.01.064

Peralta, M. E.; Nisticò, R.; Franzoso, F.; Magnacca, G.; Fernandez, L.; Parolo, M. E.; Leon, E. G.; Carlos, L. (2019). Highly efficient removal of heavy metals from waters by magnetic chitosan-based composite. *Adsorption*, v. 25, pp. 1337–1347. doi:10.1007/s10450-019-00096-4

Rana, C.; Mishra, M.; Wit, A. de. (2019). Effect of anti-Langmuir adsorption on spreading in porous media. *EPL (Europhysics Letters)*, v. 124, Article 64003. DOI: 10.1209/0295-5075/124/64003

Reynosa-Martínez, A. C.; Tovar, G. N.; Gallegos, W. R.; Rodríguez-Meléndez, H.; Torres-Cadena, R.; Mondragón-Solórzano, G.; Barroso-Flores, J.; Alvarez-Lemus, M. A.; García-Montalvo, V.; López-Honorato, E. (2019). Effect of the degree of oxidation of graphene oxide on As(III) adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, v. 384, Article 121440. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121440

Samuel, M. S.; Selvarajan, E.; Subramaniam, K.; Mathimani, T.; Seethappan, S.; Pugazhendhi, A. (2020). Synthesized β -cyclodextrin modified graphene oxide (β -CD-GO) composite for adsorption of cadmium and their toxicity profile in cervical cancer (HeLa) cell lines. *Process Biochemistry*, v. 93, p. 28–35. DOI: 10.1016/j.procbio.2020.02.014

Shahrokhi-Shahraki, R.; Benally, C.; El-Din, M. G.; Park, J. (2021). High efficiency removal of heavy metals using tire-derived activated carbon vs commercial activated carbon: Insights into the adsorption mechanisms. *Chemosphere*, v. 264, Article 128455. DOI:10.1016/j.chemosphere.2020.128455

Sharma, N.; Arif, M.; Monga, S.; Shkir, M.; Mishra, Y. K.; Singh, A. (2020). Investigation of Bandgap alteration in Graphene oxide with different reduction routes. *Applied Surface Science*, v. 513, Article 145396. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.145396

- Šolić, M.; Maletić, S.; KraguljIs, M.; Nikić, J.; Watson, M.; Kónya, Z.; Rončević, S. (2021). Removing low levels of Cd(II) and Pb(II) by adsorption on two types of oxidized multiwalled carbon nanotubes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, Article 105402. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105402
- Tan, M., Sudjad, Astuti, Rohman, Sudjadi, Astuti, Rohman, A., 2018. Validation and quantitative analysis of cadmium, chromium, copper, nickel, and lead in snake fruit by inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy. *J. Appl. Pharm. Sci.* 8, 44–48. DOI: 10.7324/JAPS.2018.8206
- Vallés, C.; Beckert, F.; Burk, L.; Mülhaupt, R.; Young, R. J.; Kinloch, I. A. (2015). Effect of the C/O ratio in graphene oxide materials on the reinforcement of epoxy-based nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 54(2), p. 281–291. DOI: 10.1002/polb.23925
- Varghese, A. M.; Reddy, K. S. K.; Singh, S.; Karanikolos, G. N. (2020). Performance enhancement of CO₂ capture adsorbents by UV treatment: The case of self-supported graphene oxide foam. *Chemical Engineering Journal*, v. 386, Article 124022. DOI: 10.1016/j.cej.2020.124022
- Wang, J.; Guo, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous Materials*, v. 390, Article 122156. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.122156
- Wu, Z.; Zhang, X.; Zhou, C.; Pang, J.; Zhang, P. (2017). Adsorption Neutralization Model and Floc Growth Kinetics Properties of Aluminum Coagulants Based on Sips and Boltzmann Equations. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 9, p. 5992–5999. DOI: 10.1021/acsami.6b14273
- Wu, Z.; Deng, W.; Zhou, W.; Luo, J. (2019). Novel magnetic polysaccharide/graphene oxide @Fe₃O₄ gel beads for adsorbing heavy metal ions. *Carbohydrate Polymers*, v. 216, p. 119–128. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.04.020
- Xue, Y.; Wang, C.; Hu, Z.; Zhou, Y.; Xiao, Y.; Wang, T. (2019). Pyrolysis of sewage sludge by electromagnetic induction: Biochar properties and application in adsorption removal of Pb(II), Cd(II) from aqueous solution. *Waste Management*, v. 89, p. 48–56. DOI: 10.1016/j.wasman.2019.03.047
- Yang, X.; Guo, N.; Yu, Y.; Li, H.; Xia, H.; Yu, H. (2020). Synthesis of magnetic graphene oxide-titanate composites for efficient removal of Pb(II) from wastewater: Performance and mechanism. *Journal of Environmental Management*, v. 256, Article 109943. DOI: 10.1016/j.jenvman.2019.109943
- Yap, P. L.; Auyoong, Y. L.; Hassan, K.; Farivar, F.; Tran, D. N. H.; Ma, J.; Losic, D. (2020). Multithiol Functionalized Graphene Bio-Sponge via Photoinitiated Thiol-ene Click Chemistry for Efficient Heavy Metal Ions Adsorption. *Chemical Engineering Journal*, v. 395, Article 124965. DOI:10.1016/j.cej.2020.124965
- Yu, W.; Hu, J.; Yu, Y.; Ma, D.; Gong, W.; Qiu, H.; Hu, Z.; Gao, H. (2020). Facile preparation of sulfonated biochar for highly efficient removal of toxic Pb(II) and Cd(II) from wastewater. *Science of The Total Environment*, v. 750, Article 141545. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141545
- Zamora-Ledezma, C.; Negrete-Bolagay, D.; Figueroa, F.; Zamora-Ledezma, E.; Ni, M.; , F.; Guerrero, V. H. (2021). Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and

conventional remediation methods. *Environmental Technology & Innovation*, v. 22, Article 101504. DOI: 10.1016/j.eti.2021.101504

Zhang, Y.; Peng, W.; Xia, L.; Song, S. (2017). Adsorption of Cd(II) at the Interface of water and graphene oxide prepared from flaky graphite and amorphous graphite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, p. 4157–4164. DOI: 10.1016/j.jece.2017.08.004

Zhang, Z.; Schniepp, H. C.; Adamson, D. H. (2019a). Characterization of graphene oxide: Variations in reported approaches. *Carbon*, v. 154, p. 510-521. DOI: 10.1016/j.carbon.2019.07.103

Zhang, J.; Hu, X.; Zhang, K.; Xue, Y. (2019b). Desorption of Calcium-Rich Crayfish Shell Biochar for the Removal of Lead from Aqueous Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 554, p. 417-423. DOI:10.1016/j.jcis.2019.06.096

Zhou, Q.; Yang, N.; Li, Y.; Ren, B.; Ding, X.; Bian, H.; Yao, X. (2020). Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017. *Global Ecology and Conservation*, v. 22, Article e00925. DOI: 10.1016/j.gecco.2020.e00925

CAPÍTULO IV: CONSIDERAÇÕES FINAIS

O óxido de grafeno sintetizado neste trabalho, através de modificação de metodologia clássica proposta por Hummers, apresentou características gerais semelhantes ao apresentado em literatura, com alto grau de oxidação confirmado pelos defeitos no plano basal e grupos oxigenados na superfície, detectados por métodos de caracterização. Além disto, o OG apresentou ponto isoelétrico (PCZ) de aproximadamente 3,5, favorável ao processo de adsorção de metais pesados, sem a necessidade de alteração de pH inicial da solução.

As características favoráveis foram confirmadas pelos ensaios de adsorção. O material apresentou alta performance na adsorção dos metais Pb (II) e Cd (II) em meio aquoso. Com o aumento inicial da dosagem de adsorvente houve maior remoção dos íons em solução, decorrente da maior disponibilidade de área superficial do material adsorvente (OG) e, conseqüentemente, maior quantidade de sítios de ligação. Cd (II) se mostrou mais persistente, demandado maior quantidade de material adsorvente, apresentando eficiência de 90% de remoção para dosagem de 90 mgOG. Por outro lado, Pb (II) apresentou eficiência próxima a 100% para dosagem de 60 mgOG.

As isotermas de Freundlich e Sips descreveram melhor o processo de adsorção de Pb (II) e Cd (II) por OG ($R^2 > 0,947$), indicando que a adsorção pode ocorrer em dois estágios: inicialmente em monocamada numa superfície homogênea, seguido por formação de multicamadas heterógenas de acordo com as energias eletrostáticas disponíveis na superfície do material. No entanto, Cd (II) apresentou comportamento linear ($R^2 = 0,98$), sugerindo que há uma relação linear entre quantidade de massa e a adsorção.

O processo adsorptivo mostrou-se favorável e rápido, levando menos de 20 min para alcançar o equilíbrio. A remoção de Pb (II) ocorreu completamente nos 2 minutos iniciais. Os dados experimentais foram bem ajustados ao modelo de Pseudo-Primeira e Pseudo-Segunda Ordem ($R^2 > 0,99$) indicando que a adsorção é de natureza física, promovida pela alta quantidade de sítios de ligação ativos. A baixa representatividade do modelo de difusão intrapartícula ($R^2 = 0,091$) confirma que o OG não é um material poroso.

Em geral, o trabalho a elevada capacidade adsorptiva do Óxido de Grafeno para Pb (II) e Cd (II) nas condições estabelecidas. No entanto, para sua aplicação em escalas maiores, outros estudos deverão ser conduzidos para identificação de outros parâmetros importantes e aprimoramento do material e processo. Desta forma, para os futuros trabalhos sugere-se:

- Funcionalização ou produção de nanocompósito, para tornar o material facilmente removível de soluções aquosas e, portanto, aprimorando o processo;
- Aplicação do material em efluente real, visando avaliar a eficiência do OG em soluções heterogêneas;
- Estudo de adsorção de soluções sintéticas heterogêneas, a fim de analisar possíveis relações de interferência de diferentes solutos;
- Análise de adsorção em sistemas de fluxo contínuos.