



Avaliação da adsorção de corante com óxido de grafeno produzido a partir de pilhas

Evaluation of dye adsorption with graphene oxide produced from batteries

Alice Hobold Soares*, Ana Paula de Oliveira Schmitz†, Amanda Caroline Boeck‡

RESUMO

A indústria têxtil destaca-se como potencial poluidora visto que utiliza corantes têxteis em seus processos e gera grandes volumes de efluentes. Uma maneira alternativa de promover a remoção dessas substâncias consiste no processo de adsorção. Como adsorvente, estuda-se a viabilidade de utilização do óxido de grafeno sintetizado a partir de pilhas. Dessa forma, o objetivo do trabalho foi avaliar a capacidade de adsorção do corante azul de metileno com o material sintetizado OG, produzido a partir de pilhas zinco-carbono exauridas. Para isso, foram realizados ensaios de adsorção em batelada visando avaliar a influência da concentração e pH inicial da solução de corante, além de estudo cinético e de equilíbrio. Foi possível observar que a concentração inicial de 250 mg L⁻¹ e pH 7 apresentaram-se adequados para a remoção do corante, com capacidade máxima de adsorção de 161 mg g⁻¹, com dados de equilíbrio representados pelo modelo de Langmuir. Pelo estudo cinético, para essas condições, o modelo melhor ajustado aos dados foi de pseudosegunda ordem, com tempo de equilíbrio de aproximadamente 45 min. Dessa forma, indica-se a potencialidade de emprego do material produzido a partir do resíduo sólido de pilhas, no tratamento de efluentes líquidos contendo o corante azul de metileno.

Palavras-chave: adsorção, óxido de grafeno, pilhas exauridas, reciclagem.

ABSTRACT

The textile industry stands out as a potential pollutant due to the use of textile dyes in its processes and the generation of large volumes of effluents. An alternative way to promote the removal of these substances is the adsorption process. As an adsorbent, the feasibility of using graphene oxide synthesized from cells is studied. Thus, the objective of this work was to evaluate the adsorption capacity of the methylene blue dye with the synthesized material OG, produced from exhausted zinc-carbon cells. For this purpose, batch adsorption tests were carried out in order to evaluate the influence of the initial concentration and pH of the dye solution, in addition to a kinetic and equilibrium study. It was possible to note that the initial concentration of 250 mg L⁻¹ and pH 7 were appropriate for the dye removal, with a maximum adsorption capacity of 161 mg g⁻¹, with equilibrium data represented by the Langmuir model. According to the kinetic study, for these conditions, the best adjusted to the data was the pseudosecond order model, with an equilibrium time of approximately 45 min. Therefore, this study indicates the potentiality of the application of the material obtained by the solid waste from batteries in the treatment of liquid effluents containing the methylene blue dye.

Keywords: adsorption, graphene oxide, exhausted batteries, recycling.

* Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil; alicesoares@alunos.utfpr.edu.br

† Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Francisco Beltrão; anapoliveira@utfpr.edu.br

‡ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, Paraná, Brasil; amandaboeck@alunos.utfpr.edu.br



1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos as atividades industriais vêm crescendo consideravelmente, agravando os problemas ambientais existentes (SILVA; MENDES; LOBATO, 2020). Devido ao fato de as indústrias produzirem resíduos contendo produtos tóxicos que, muitas vezes, são resistentes aos sistemas convencionais de tratamento, podendo ocasionar a contaminação de recursos hídricos (FLORÊNCIO; MALPASS, 2014). Dessa forma, vem sendo buscados métodos para tratamento de efluentes industriais, com o objetivo de minimizar o descarte de poluentes no meio ambiente (DA SILVA, 2013).

Dentre as potenciais indústrias poluidoras destaca-se a têxtil, uma vez que utiliza grande quantidade de água e produtos químicos, como corantes, em seus processos (DILARRI et al., 2016). Essas substâncias são poluentes orgânicos (BARBOZA, 2019) e, devido ao seu uso, os efluentes da indústria têxtil normalmente são coloridos e difíceis de degradar por métodos convencionais de tratamentos (BRILLAS; MARTÍNEZ-HUITLE, 2015). Nesse contexto, qual seria uma forma apropriada e eficiente de remover corantes têxteis de efluentes industriais? O processo de adsorção pode ser empregado nesses casos.

A adsorção destaca-se como uma forma alternativa de tratamento de efluentes contendo corantes têxteis, uma vez que é eficaz e apresenta alta seletividade (BELISÁRIO et al., 2009). Como adsorvente pode ser utilizado o óxido de grafeno, que pode ser obtido a partir do bastão de grafite contido em alguns tipos de pilhas e baterias exauridas como uma forma de reciclá-las. Desse modo, o objetivo desse trabalho foi avaliar a adsorção do corante azul de metileno com óxido de grafeno produzido a partir de pilhas zinco-carbono exauridas.

2 MÉTODO (OU PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS DA PESQUISA)

Primeiramente foi necessário realizar a obtenção dos bastões de grafite por meio do desmantelamento de pilhas zinco-carbono. Para isso, a capa metálica da pilha foi retirada e foram removidas a camada de papelão e a tampa do invólucro de zinco. Então, puxou-se o bastão de grafite com o auxílio de um alicate de bico fino, sendo apenas este utilizado neste trabalho, porém, os demais componentes são aproveitados em outros trabalhos do grupo de pesquisa.

Os bastões de grafite obtidos foram triturados e passaram por um processo de lavagem ácida. Para isso, 75 g de grafite moído foram misturados com 1500 mL de solução de ácido sulfúrico 5 mol L⁻¹. Durante 1 hora essa mistura ficou mantida sob agitação magnética e, posteriormente, foi centrifugada à 3000 rpm por 15 minutos. Após a centrifugação, obteve-se um sólido que passou por uma lavagem com água destilada. Foram necessários 25 L de água para que não houvesse variação no pH da água de lavagem. O material obtido foi seco em estufa à 80°C por 12 horas (DO PRADO, 2019).

Para obtenção do material o qual espera-se tratar de óxido de grafeno (OG), foram feitas adaptações no método proposto por Sun & Fugetsu (2013). Inicialmente, misturaram-se 5 g do grafite que passou pelo processo de lavagem ácida e 100 mL de ácido sulfúrico concentrado, mantendo-se sob agitação magnética por 15 minutos. Após esse período, a mistura foi disposta em um banho de gelo e foram adicionados 17,5 g de permanganato de potássio de forma lenta. Manteve-se a agitação por mais 2 horas e realizou-se a adição de 1 L de água destilada. Essa solução foi filtrada à vácuo e misturou-se material residual com 250 mL de etanol e 250 mL de acetona. Realizou-se novamente a filtração e foi feita lavagem com água destilada. Foram requeridos 5 L de água para que a água de lavagem atingisse pH neutro. Então, o material obtido foi seco em estufa a 60°C por 12 horas.

Para a realização dos ensaios de adsorção, foram utilizadas soluções de corante azul de metileno. Para isso, determinada massa de corante foi dissolvida em água destilada, conforme concentração requerida. Para que



pudessem ser utilizadas na realização dos experimentos no valor de pH apropriado, as soluções tiveram seus pHs ajustados por meio de adição de soluções de NaOH (1 mol L^{-1}) ou H_2SO_4 (1 mol L^{-1}).

Para avaliar o efeito do pH inicial e concentração da solução, bem como realizar o estudo cinético, realizaram-se ensaios de adsorção em batelada com a homogeneização sob agitação magnética de 200 mL da solução de corante azul de metileno e 0,2 g de OG. Primeiramente, realizaram-se os testes em pH 5 e nas concentrações de corante de 50, 100 e 250 mg L^{-1} . Então, para as concentrações de 100 e 250 mg L^{-1} , realizou-se a avaliação de diferentes pHs, sendo estes pH 3, 5, 7 e 9. Ao longo do processo, amostras foram coletadas em intervalos de tempo predefinidos de 15 minutos à 4 horas e centrifugadas em seguida, em 3000 rpm por 5 minutos. Então, fez-se a diluição (10 vezes) e determinação da absorbância das amostras por espectrofotometria UV-Vis, em comprimento de onda de 665 nm, sendo esta correlacionada com a concentração de corante e a capacidade de adsorção.

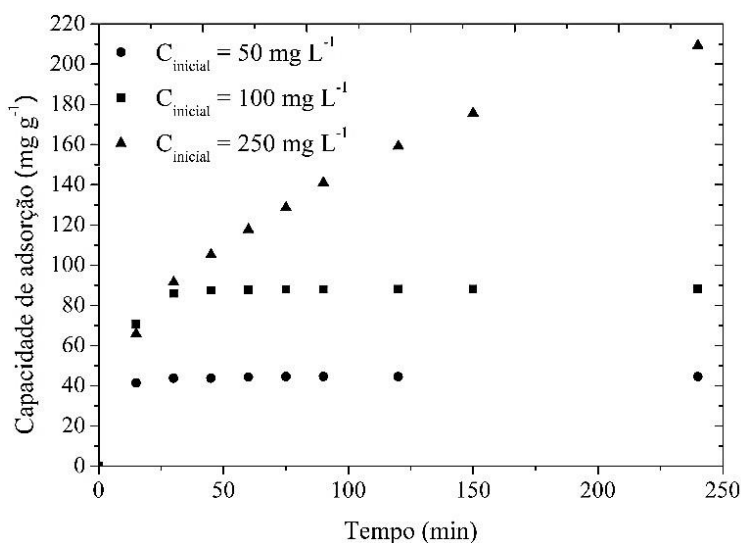
Foi realizado também um estudo de equilíbrio em sistema batelada, com a adição de 0,05 g de OG em 50 mL de solução de corante azul de metileno em pH 5 e 7, com concentrações iniciais da solução variando de 25 a 1000 mg L^{-1} . As misturas foram mantidas sob agitação em mesa agitadora orbital à 100 rpm por 4 horas. Após atingido o equilíbrio, amostras foram coletadas e centrifugadas à 3000 rpm por 5 minutos, sendo diluídas apropriadamente quando necessário e tendo a absorbância inicial e final avaliadas por meio de espectrômetro UV-Vis, em comprimento de onda de 665 nm. Na sequência, calculou-se a quantidade de corante adsorvido.

A fim de avaliar os dados obtidos experimentalmente e realizar um melhor entendimento do mecanismo de adsorção, testaram-se os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e Elovich, para analisar a cinética de adsorção do corante azul de metileno pelo OG. Para avaliação dos dados de equilíbrio de adsorção, foram ajustados os modelos matemáticos de Langmuir e Freundlich aos dados experimentais obtidos.

3 RESULTADOS

Primeiramente foram realizados ensaios em pH inicial 5, nas concentrações de 50, 100 e 250 mg L^{-1} , para avaliar a influência da concentração inicial da solução de corante na remoção do mesmo, como pode ser observado na Fig. 1:

Figura 1 - Dados experimentais da cinética de adsorção utilizando o OG em diferentes concentrações da solução do corante azul de metileno em pH 5



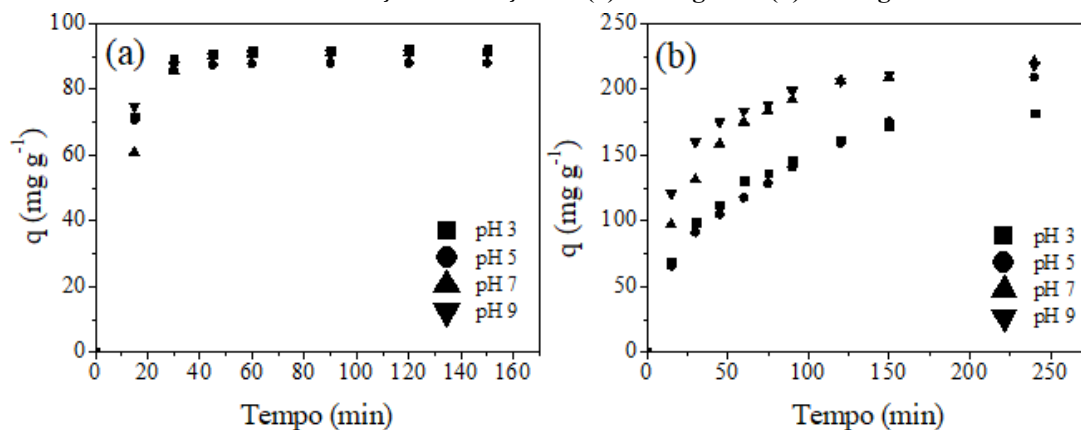
Fonte: Autoria própria (2021)

Por meio desses ensaios, foi possível observar que houve significativa redução da concentração do corante (superior a 92 % de remoção) para todas as concentrações avaliadas. Contudo, a adsorção foi mais eficiente para maiores concentrações, chegando a capacidade de adsorção superior a 200 mg g^{-1} . Entretanto, notou-se que a remoção foi mais rápida para as menores concentrações, com tempo de equilíbrio igual a 30 min de contato entre o OG e a solução de corante em concentrações de 50 e 100 mg L^{-1} , e 240 min para 250 mg L^{-1} .

Com o objetivo de determinar o pH adequado para o processo, a capacidade de adsorção do OG foi avaliada para as concentrações iniciais da solução do corante azul de metileno de 100 e 250 mg L^{-1} e para os pHs iniciais 3, 5, 7 e 9. Para a concentração inicial de 100 mg L^{-1} , percebeu-se que não houve variação significativa na capacidade de adsorção entre os ensaios realizados com pH 3, 5, 7 e 9. Contudo, a capacidade de adsorção para o pH 7 foi minimamente superior. Além disso, foi possível notar que o tempo de equilíbrio foi em torno de 45 min para todos os casos (Fig. 2a).

Em relação aos testes realizados com concentração inicial de 250 mg L^{-1} , percebeu-se um comportamento parecido entre os dados cinéticos para os pHs 3 e 5, sendo requerido um maior tempo de contato para ocorrer a remoção (aproximadamente 240 min) (Fig. 2b). Porém, a capacidade de adsorção foi menor para pH 3. Para os pHs 7 e 9, foi possível perceber que a cinética de adsorção foi mais rápida, como pode ser observado na Fig. 2b e que o pH 7 apresentou melhores condições para que ocorresse a remoção do corante.

Figura 2 - Dados experimentais para a cinética de adsorção do azul de metileno para diferentes valores de pH inicial e concentração da solução de (a) 100 mg L^{-1} e (b) 250 mg L^{-1}



Fonte: Autoria própria (2021)

Para a análise da cinética de adsorção, foram avaliados os dados obtidos em pH 5 e 7 e concentrações iniciais de 100 mg L^{-1} e 250 mg L^{-1} . Dentre os modelos avaliados (Tab. 1), foi possível verificar que, para as concentrações de 100 mg L^{-1} e 250 mg L^{-1} e ambos os pHs, os modelos que melhor representaram os dados experimentais foram de pseudoprimeira ordem e pseudosegunda ordem, respectivamente.

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem geralmente descreve adequadamente a adsorção no início do processo, quando pouco adsorbato se encontra na superfície do adsorvente e a adsorção é controlada prioritariamente pela difusão externa na camada limite do filme líquido. Com o decorrer da adsorção ou ainda para maiores concentrações do adsorbato em solução, observa-se que o número de sítios ativos disponíveis sofre redução, inviabilizando a aplicabilidade do modelo. Neste caso, modelos como de pseudosegunda ordem podem ser mais adequados, como observado na Tab.1, sendo esse baseado na quantidade de adsorbato que foi adsorvido pelo adsorvente e no número de sítios que foram ocupados por este, considerando-se ainda a ocorrência da adsorção química como etapa limitante do processo (SHEK, et al., 2009; HO & MCKAY, 1999).

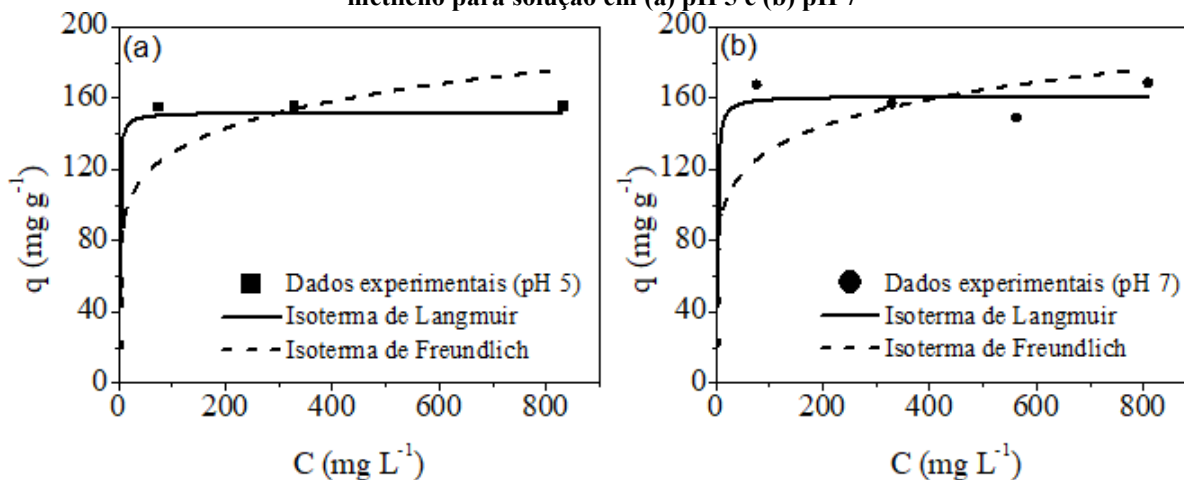
Tabela 1 - Parâmetros dos modelos cinéticos ajustados para os dados de adsorção do corante azul de metileno pelo OG para a concentração inicial de corante (C_i) de 100 mg L⁻¹ e 250 mg L⁻¹

Modelo cinético	Parâmetros	$C_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$		$C_i = 250 \text{ mg L}^{-1}$	
		pH 5	pH 7	pH 5	pH 7
Pseudoprimeira ordem	q_e (mg g ⁻¹)	88,1 ± 0,2	91,9 ± 0,8	197,8 ± 12,6	209,7 ± 4,6
	k_1 (min ⁻¹)	0,11±0,002	0,077±0,004	0,0160±0,0025	0,033±0,003
	R^2	0,09997	0,9976	0,9500	0,9854
Pseudosegunda ordem	q_e (mg g ⁻¹)	92,3±1,7	99,4±3,3	246,9±15,5	243,8±2,3
	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,003±0,001	0,0014±0,0004	0,00007±0,00002	0,00017±0,0001
	R^2	0,9934	0,9818	0,9757	0,9986
	α	2865±12666	3,2 ± 8,2	0,0038 ± 0,0009	0, 013 ± 0,004
Elovich	β	6,2 ± 2,0	11,2 ± 3,3	51,3 ± 3,3	46,6 ± 2,8
	R^2	0,9837	0,9591	0,9822	0,9854

Fonte: Autoria própria (2021).

O estudo de equilíbrio foi realizado para uma faixa de concentração de inicial variando de 25 a 1000 mg L⁻¹ e para os pHs 5 e 7, sendo apresentado na Fig. 3 os dados de equilíbrio e os ajustes dos modelos de isotermas avaliados. Foi possível verificar que para pH 5, a capacidade máxima de adsorção foi de 152,16 ± 9,38 mg g⁻¹, enquanto que, para pH 7, esse valor foi levemente superior, chegando a 161,36 ± 5,79 mg g⁻¹ sendo que em ambos os casos o modelo de Langmuir se ajustou bem aos dados experimentais ($R^2 = 0,9192$ e $R^2 = 0,9647$, respectivamente). Desse modo, sugere-se que a adsorção do corante azul de metileno pelo OG se dá em monocamadas, sobre superfície homogênea. O desvio observado em relação a capacidade de adsorção avaliada nos ensaios cinéticos na respectiva concentração, pode ser decorrente da diferença de velocidade de agitação, visto que estes foram realizados em equipamentos distintos.

Figura 3 - Ajuste das isotermas de Langmuir e Freundlich aos dados de equilíbrio para a adsorção do azul de metileno para solução em (a) pH 5 e (b) pH 7



Fonte: Autoria própria (2021)



4 CONCLUSÃO

O objetivo do trabalho foi avaliar a adsorção do corante azul de metileno com o material OG produzido a partir de pilhas zinco-carbono exauridas. Foi possível observar, por meio dos ensaios realizados, que o material sintetizado se mostrou eficaz na adsorção do corante, sendo que as condições de pH 7 e concentração inicial de 250 mg L⁻¹ são adequadas para o processo. Nessas condições, pode-se avaliar por meio do estudo cinético que o modelo melhor ajustado aos dados foi o de pseudosegunda ordem, com tempo de equilíbrio de aproximadamente 45 min. A partir do estudo de equilíbrio, verificou-se que a isoterma de Langmuir representa adequadamente o processo, com capacidade máxima de adsorção de cerca de 161 mg g⁻¹.

Assim, existe a possibilidade de empregar o material produzido no tratamento de efluentes industriais líquidos que contenham o corante azul de metileno, acrescentando-se a importância de uma destinação apropriada do grafite de pilhas zinco-carbono exauridas, que pode ser sintetizado em um material de alto valor agregado como o óxido de grafeno.

REFERÊNCIAS

- BARBOZA, N. E. et al. **Potencialidade da biodegradação de corantes têxteis**. Revista Brasileira de Gestão Ambiental, Pombal, Brasil, out./dez. 2019.
- BELISÁRIO, M. et al. **O emprego de resíduos naturais no tratamento de efluentes contaminados com fármacos poluentes**. Inter Science Place. v.10, 2009.
- BRILLAS, E.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. **Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods**. An update review. Applied Catalysis B: Environmental, v. 166-167, p. 203-643, 2015.
- DA SILVA, O. P. **Métodos de tratamento de efluentes da indústria têxtil**. Montes Carlos, 2013.
- DILARRI, G.; DE ALMEIDA, É. J. R.; PECORA, H. B.; CORSO, C. R. **Removal of Dye Toxicity from an Aqueous Solution Using an Industrial Strain of Saccharomyces Cerevisiae (Meyen)**. Water, Air, & Soil Pollution, v. 227, p. 269, 2016.
- DO PRADO, P.J. **Síntese de grafeno a partir do grafite de pilhas exauridas**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Francisco Beltrão, 2019.
- FLORENCIO, T. M.; MALPASS, G. R. P. **A brief explanation about environmental licenses in Brazil**. The Nexus - American Chemical Society, 2014.
- HO, Y.S.; MCKAY, G. **Pseudo-second order model for sorption processes**. Process Biochemistry. v. 34, p. 451-465, 1999.
- SHEK, T. H et al. **Kinetics of zinc ions removal from effluents using ion exchange resin**. Chemical Engineering Journal. v.146, p. 63-70, 2009.
- SILVA, S.G.; MENDES, S.R.; LOBATO, L.A. **Coagulantes Naturais Utilizados no Tratamento de Efluentes em Indústrias Têxteis**. Universidade Salvador, Salvador, BA, Brasil, jan. 2020.
- SUN, L.; FUGETSU, B. **Mass production of graphene oxide from expanded graphite**. Materials Letters, v. 109, p. 207-210, 2013.