

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

**Síntese e caracterização de compósitos de óxido de grafeno
para remoção de corantes orgânicos e purificação de água**

Paulo Henrique Colli Marques

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS

RIO CLARO - SP

2024

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

PAULO HENRIQUE COLLI MARQUES

Síntese e caracterização de compósitos de óxido de grafeno para remoção de corantes orgânicos e purificação de água

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Rio Claro - SP

2024

M357s

Marques, Paulo Henrique Colli

Síntese e caracterização de compósitos de óxido de grafeno para remoção de corantes orgânicos e purificação de água / Paulo Henrique Colli Marques. -- Rio Claro, 2024

59 p. : tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Fábio Simões de Vicente

1. Água Purificação Filtração. 2. Óxido de grafeno. 3. Rodamina 6G. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

PAULO HENRIQUE COLLI MARQUES

Síntese e caracterização de compósitos de óxido de grafeno para remoção de corantes orgânicos e purificação de água

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. FÁBIO SIMÕES DE VICENTE
IGCE / UNESP/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. ALEXANDRE MESQUITA
IGCE / UNESP/Rio Claro (SP)

Prof. Dr. AGNALDO APARECIDO FRESCHI
CECS / UFABC/São Paulo (SP)

Conceito: Aprovado.

Rio Claro, 14 de Março de 2024.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu orientador Prof. Dr. Fábio Simões Vicente por me auxiliar com o projeto.

Agradeço ao corpo técnico do departamento de Física por me auxiliar, em especial Leandro Xavier Moreno, pela grande ajuda no início do projeto.

Agradeço também aos meus pais por me apoiarem e me incentivarem na busca da minha formação.

Agradeço as instituições de fomento à pesquisa pelo financiamento do laboratório:

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Também com o apoio do processo nº 2011/18149-5, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

E o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Agradeço também ao auxílio financeiro proporcionado pela Universidade Estadual Paulista, UNESP, através do EDITAL no. 20/2021-PROPG/PROGRAD.

RESUMO

A disponibilidade de água, assim como outros problemas ambientais, é algo que a humanidade enfrenta devido à poluição e ao rápido crescimento urbano e industrial. Para contornar esse problema técnicas são empregadas, como dessalinização, osmose reversa, etc. Uma alternativa é o emprego de novos materiais, como o grafeno e o óxido de grafeno, que frente aos materiais convencionais possuem características químicas e físicas únicas, permitindo a captura de moléculas orgânicas e até mesmo alguns tipos de metais pesados em sua superfície. O óxido de grafeno (OG) pode ser obtido de diversas formas, como através da pirólise de ácido cítrico (AC) em atmosfera inerte ou não inerte. Assim, recobrindo areia com esse material é obtido um compósito areia-OG, com capacidade de remoção de corante orgânico como a Rodamina 6G (R6G) da água por processo de filtração. Neste trabalho foram preparados compósitos areia-OG (AOG) a partir da pirólise de ácido cítrico em forno convencional. Para estudo da eficiência do compósito AOG na remoção de corante R6G da água, parâmetros como temperatura e tempo de pirólise, razão das massas de ácido cítrico e areia, foram avaliados. Resultados de filtração mostraram que o compósito areia-OG obtido a 300 °C/2h, com razão areia/AC de 3% apresentou eficiência de remoção de 99 % para até 40 ml de solução de R6G 20 µM filtrada, usando 1,0 g de compósito, com capacidade de remoção, q , de até 0,40 mg/g (fluxo de 1,0 ml/min.cm²). Para aplicação prática o compósito é capaz de remover aproximadamente 0,4 g de R6G de 1,0 litro de água utilizando 1,0 kg de compósito. Os estudos do compósito foram desenvolvidos pelo método de filtração através do processo de fluxo por uma coluna vertical de compósito e também por imersão do compósito na solução (contato), identificando a eficiência de remoção, capacidade de remoção e fazendo o uso do modelo de adsorção de primeira ordem de Lagergren para o método de imersão.

Palavras-chave: Água Purificação Filtração, Óxido de grafeno, Rodamina 6G

ABSTRACT

The availability of water, as well as other environmental problems, is something that humanity faces due to pollution and rapid urban and industrial growth. To overcome this problem, techniques are used, such as desalination, reverse osmosis, etc. An alternative is the use of new materials, such as graphene and graphene oxide, which, compared to conventional materials, have unique chemical and physical characteristics, allowing the capture of organic molecules and even some types of heavy metals on their surface. Graphene oxide (OG) can be obtained in several ways, such as through the pyrolysis of citric acid (CA) in an inert or non-inert atmosphere. Thus, by covering sand with this material, a sand-OG composite is obtained, capable of removing organic dyes such as Rhodamine 6G (R6G) from water through a filtration process. In this work, sand-OG (AOG) composites were prepared from citric acid pyrolysis in a conventional oven. To study the efficiency of the AOG composite in removing R6G dye from water, parameters such as temperature and pyrolysis time, mass ratio of citric acid and sand were evaluated. Filtration results showed that the sand-OG composite obtained at 300 °C/2h, with a sand/AC ratio of 3% presented a removal efficiency of 99% for up to 40 ml of filtered 20 µM R6G solution, using 1.0 g of composite, with removal capacity, q , of up to 0.40 mg/g (flow of 1.0 ml/min.cm²). For practical application, the composite is capable of removing approximately 0.4 g of R6G from 1.0 liter of water using 1.0 kg of composite. The composite studies were developed using the filtration method through the flow process through a vertical composite column and also by immersing the composite in the solution (contact), identifying the removal efficiency, removal capacity and using the adsorption model. first-order Lagergren method for the immersion method.

Keywords: Water Purification Filtration, Graphene Oxide, Rhodamine 6G

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura molecular do ácido cítrico.....	16
Figura 2 - Mecanismo de transformação do AC em óxido de grafeno (OG) e pontos quânticos de grafeno (PQGs) (modificado pelo autor)	16
Figura 3 – Estrutura molecular da Rodamina 6G.....	17
Figura 4 – Esquema do mecanismo de adsorção do corante (círculos azuis) sobre o óxido de grafeno através ligações de hidrogênio (linhas vermelhas).....	17
Figura 5 – Diagrama de Jablonski. Absorção de energia e processos de fluorescência e fosforescência.....	19
Figura 6 – Esquema do espectrofotômetro UV/Vis VarianCary Eclipse, representando o caminho da luz, da lâmpada a amostra (modificado pelo autor).....	20
Figura 7 – Espectro Raman de oxido de grafeno comercial (GOc) e duas variações de OG sintético de diferentes cristalizações (GO1, GO2) com a presença das bandas D, G, 2D...22	
Figura 8 – a) Esquema da montagem para o processo de filtração. b) Ilustração do compósito Areia-OG, onde a areia é revestida pelo óxido de grafeno. (elaborado pelo autor).....	24
Figura 9 – a) Fotografia da montagem utilizada nos processos de filtragem. b) Fotografia do compósito areia-AC pós-filtragem de R6G.....	24
Figura 10 – a) Espectros de fluorescência das concentrações de R6G em água utilizadas como referência. b) Curva de calibração (fluorescência versus concentração) para R6G em água deionizada.....	27
Figura 11 – a) Espectro de emissão das alíquotas de onde foram retirados os valores de pico de fluorescência da R6G. b) Eficiência de remoção filtrando até 40 ml de solução de R6G.....	28
Figura 12 – Espectro Raman de OG sintetizado por pirólise de AC em ar.....	29
Figura 13 - Eficiência de remoção para 1 g de compósito, até 40 ml de solução de R6G a 10 μ M: A) AOG-200-(3, 4, 5), B) AOG-250-(3, 4, 5), C) AOG-300-(3, 4, 5).	31
Figura 14 – Eficiência de remoção variando o tempo de síntese para 1 g de compósito, até 40 ml de solução de R6G a 10 μ M.....	32
Figura 15 – a) Eficiência de remoção variando a massa de compósito de 0,2 g a 1,0 g, para um volume máximo de 80 ml de solução de R6G a 10 μ M, 5mg/L. b) Área sobre as curvas de massa de compósito com ajuste linear..	33

Figura 16 - Eficiência de remoção e razão entre a quantidade de R6G retida por grama de compósito para concentrações de 2,5 μM , 5 μM , 10 μM , 20 μM e 40 μM	34
Figura 17 – Eficiência de remoção e razão entre a quantidade de R6G retida por grama de compósito para temperaturas da solução de 15 °C, 30 °C e 40 °C e concentração de 10 μM	35
Figura 18 – Quantidade em miligramas de R6G residual por mililitro das alíquotas e percentual de remoção para valores de massa de AOG300-3 de 2 g, 5 g e 10 g. <i>para uma concentração de R6G de 20 μM (10 mg/L ou 0,01 mg/ml)</i>	37
Figura 19 – Quantidade em miligramas de R6G residual por mililitro das alíquotas e percentual de remoção para AOG300-3 de alturas de coluna de 25 mm, 50 mm, 100 mm..	37
Figura 20 - cinética de adsorção, para um período de até 2 horas com intervalos de 10 min entre as medidas, com os dados experimentais e ajustes de pseudo-primeira ordem para: a) AOG250-3, b) AOG250-4, c) AOG250-5, d) AOG300-3.....	39
Figura 21 – Imagens de microscopia óptica das amostras. A) Areia Pura; B) AOG300-3; C) AOG250-5; D) AOG250-4; E) AOG250-3.....	40
Figura 22 - Imagens de microscopia óptica das amostras após processo de filtração com solução de R6G de 10 μM . a) Areia Pura; b) AOG300-3; c) AOG250-5; e) AOG250-4; e) AOG250-3.....	41
Figura 23 – Imagens de MEV das amostras escala 2 μm a) Areia Pura; b) AOG250-3; c) AOG250-4; d) AOG250-5; e) AOG300-3.....	43
Figura 24 – Imagens de MEV das amostras escala 2 μm a) Areia Pura pós filtração; b) AOG250-3 pós filtração; c) AOG250-4 pós filtração; d) AOG250-5 pós filtração; e) AOG300-3 pós filtração.....	44
Figura 25 – Imagens de MEV das amostras pré filtração escala 500 μm a) Areia Pura b) AOG250-3; c) AOG250-4; d) AOG250-5; e) AOG300-3.....	45
Figura 26 – Imagens de MEV das amostras escala 500 μm a) Areia Pura pós filtração; b) AOG250-3 pós filtração; c) AOG250-4 pós filtração; d) AOG250-5 pós filtração; e) AOG300-3 pós filtração.....	46
Figura 27 – Imagens de MEV das amostras 500 μm : a) AOG250-4 pré filtração, b) AOG250-3 pós filtração com regiões de acúmulo de R6G.....	47
Figura 28 – Imagens de MEV das amostras 500 μm : a) AOG250-3 pós filtração, b) AOG250-3 pós filtração foque numa região de acúmulo de R6G.....	47
Figura 29 – Espectro de EDS da amostra AOG300-3. Insere, região da amostra de onde foi coletado o espectro.....	48

Figura 30 – Espectro de EDS da amostra AOG300-3 pós-filtração. Inserte, região da amostra de onde foi coletado o espectro.....	49
Figura 31 – Espectro de EDS da amostra Areia Pura. Inserte, região da amostra de onde foi coletado o espectro.....	49
Figura 32 – Mapa de EDX para amostra AOG300-3 pré-filtração a) silício, b) oxigênio, c) carbono, d) junção dos três mapas anteriores.....	50
Figura A-1: Imagens das filtrações das amostras de 3%, 300 °C. a) 2h. b) 4h. c) 6h.....	57
Figura A-2: Imagens das filtrações das amostras de 3%, 300 °C, 2h. a) 0,2 g. b) 0,4 g. c) 0,6 g, d) 0,8 g.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tabela das siglas das amostras com relação à temperatura de pirolise, a razão de massa de areia e AC, e ao tempo de preparação do compósito.....	23
Tabela 2 – Valores de q_e para os modelos de pseudo-primeira ordem e k_1	39
Tabela 3 – Dados da análise de EDS da amostra AOG300-3.....	48
Tabela 4 – Dados da análise de EDS da amostra AOG300-3 pós-filtração.....	49
Tabela 5 – Dados da análise de EDS da Areia Pura.....	50

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1. Compósitos de areia óxido de grafeno	15
2.2. Obtenção do óxido de grafeno.....	15
2.3. Rodamina 6G.....	17
2.4. Mecanismo de adsorção do corante sobre óxido de grafeno	17
3. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL	18
3.1. Espectroscopia de Fluorescência UV-Vis.....	18
3.2. Espectrofotômetro de emissão óptica UV-Vis	19
3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.	20
3.4. Espectroscopia de raios X por dispersão em energia.....	21
3.5. Espectroscopia Raman	21
3.6. Substrato de areia e sua preparação	22
3.7. Preparação do Compósito Areia-AC.....	22
3.8. Processos de filtração	23
3.8.1. Filtração por coluna	23
3.8.2 Filtração por imersão	25
3.9. Análise das Filtrações por medidas de Fluorescência.....	25
3.10. Eficiência e capacidade de remoção.	26
4 ANÁLISE DE RESULTADOS.....	27
4.1 Espectroscopia de Fluorescência e curva de calibração	27
4.2. Capacidade de filtração da areia pura	28
4.3. Pirólise do Ácido cítrico	29
4.4. Estudo dos parâmetros de síntese do compósito nas filtrações	30
4.4.1 Temperatura de Pirólise	30
4.4.2 Tempo de Pirólise.....	32
4.5. Estudo da variação da massa de compósito nas filtrações.....	32
4.6. Estudo da concentração da solução nos processos de filtrações.....	34
4.7. Estudo da variação da temperatura da solução nas filtrações	35
4.8 Testes de carga.....	36
4.9. Resultados remoção do corante por imersão	38
4.10. Morfologia.....	40
4.10.1 Resultados da Microscopia óptica.....	40
4.10.2 Resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura	41

4.10.3 Resultado da espectroscopia de raios X por dispersão em energia.....	48
5. CONCLUSÃO	51
6. REFERÊNCIAS.....	53
7. APENDICE - A.....	57

1. INTRODUÇÃO

A garantia ao acesso a água limpa própria para consumo humano é um problema que já se vê as consequências em locais onde naturalmente há poucas fontes de água [1]. Consequências essas referentes ao rápido processo de crescimento urbano industrial, e outras atividades humanas que têm grande impacto na temperatura média do planeta, podendo aumentar de 1,4 a 5,8 °C até 2100, devido a emissão de gases de efeito estufa, que afeta diretamente na disponibilidade de água [1,2]. Resíduos da atividade humana têm contaminado corpos d'água, causando problemas à saúde ao meio ambiente [3]. Problemas como a eutrofização devido aos resíduos ricos em nutrientes geram a rápida proliferação de algas reduzindo a concentração de oxigênio.

Várias formas de obtenção e reaproveitamento vêm sendo utilizadas para mitigar o problema da demanda de água. Um dos processos usados é a dessalinização, com um crescente aumento de seu uso, a reciclagem de efluentes também é utilizada para suprir, por exemplo, a necessidade de consumo de 30% da água em Cingapura, com o objetivo de aumento para 55% até 2060 para suprir a demanda [4]. Outra forma possível se trata da osmose reversa aplicada junto ao processo convencional de tratamento para obtenção de água potável, que consegue remover contaminantes como fármacos e desreguladores endócrinos, apresentando uma eficiência de remoção até 97% [5].

Efluentes domésticos originários de processos como lavar roupa, louça ou tomar banho podem ser categorizados como água cinza e correspondem de 50 % a 80 % do descarte doméstico. Esses resíduos recebendo o tratamento adequado podem ser utilizados em aplicações urbanas, industriais e agrícolas. A obtenção de água potável a partir da reciclagem de águas residuais é 75% mais barata comparada com a dessalinização, consumindo menos energia no processo [6]. Processos de reaproveitamento de esgoto já vêm sendo implementado na União Europeia desde 2011, substituindo métodos de manejo como a estocagem desses resíduos pós-tratamento [7]. O reaproveitamento desses resíduos, por exemplo, podem ser utilizados para adubamento, o que se faz necessário o uso de métodos para estabilizá-lo, como secagem, uso de minhocas, ou método anaeróbico que permite a recuperação de biogás metano. Assim a água residual doméstica nas estações de tratamento passa por vários processos até que se atinja a condição de descarte ou reuso [2].

Outro problemas que podem ocorrer durante o tratamento de água é a liberação de grandes quantidades de gases de efeito estufa como CO₂, CH₄ e N₂O, assim como o grande consumo de energia e a criação de efluentes sólidos [2]. Debate-se então que possíveis alterações e melhorias nos processos de tratamento que gerem consequências negativas, como a incorporação de carbono para remoção de nitrogênio que no balanço energético total gera uma maior emissão de gases do efeito estufa [2].

Isso demonstra que a questão do impacto desses processos deve ser considerada para que não haja um retrocesso na questão ambiental, principalmente quando se trata de processos inovadores que se mostram a alternativas pré-existentes [2]. Os efluentes tratados também apresentam grandes quantidades de resíduos químicos como nitrato, amônio, fósforo, corantes, gorduras, óleos e graxa, além de suspensões sólidas e possuem uma alta demanda biológica de oxigênio [2]. A presença de cálcio nos efluentes aumenta a chance de formação de depósitos de gorduras, óleos e graxa, que tem como consequência a corrosão de tubulações de concreto [8], assim como a presença de sulfato biológico que causa corrosão, gerando uma redução no fluxo da [2,8].

Dentre os fatores utilizados para indicar a eficiência do tratamento de águas residuais em plantas de tratamento de água, o parâmetro de biodegradabilidade do efluente permite identificar o grau de otimização do processo. Esse fator é estabelecido através da razão das demandas biológicas e químicas de oxigênio, em que a demanda biológica consiste na quantidade de oxigênio dissolvido necessária para que os organismos aeróbicos realizem decomposição de matéria orgânica, enquanto que a demanda química representa a quantidade de oxigênio consumida por reações. Assim a classificação dessa razão é aceitável para valores de 0,4 a 0,6 e para valores de 0,2 a 0,4 são resíduos pobres em biodegradabilidade [9]. A biodegradabilidade quando se encontra em valores não desejáveis pode levar a desnitrificação inadequada, aumento na demanda de química de oxigênio, choques tóxicos e queda na eliminação de fósforo biológico [2,9].

O processo de tratamento de resíduo residencial mostra vários pontos onde há desafios a serem superados, que possam ser utilizadas novas técnicas para lidar com esses efluentes, nesse sentido a incorporação de materiais nanotecnológicos na criação de filtros se apresenta como uma forma de lidar com os problemas enfrentados durante o tratamento de água cinza e substâncias específicas. Alguns desses materiais são o grafeno e o óxido de grafeno [2]. Seu uso como forma de melhorar o processo de tratamento de água pode ser visto em trabalhos que tentam aprimorar as capacidades de processos de filtração, com aplicação direta desses materiais na superfície de um substrato filtrante como areia [10-15] e outros materiais como magnetita [16]. Realizando a síntese desses materiais nano estruturados através processos térmicos, também em condições de atmosfera não inerte [17].

O intuito desse trabalho é a síntese e caracterização de compósitos de areia junto ao produto da pirólise de ácido cítrico (compósitos areia-OG) aplicados na remoção de corantes orgânicos da água, em condições que não necessitam de uma atmosfera inerte e outros processos que fazem o uso de substâncias de alto custo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Compósitos de areia óxido de grafeno

O uso da filtração por areia no processo de tratamento de água é uma opção confiável e de baixo custo, retraindo desde matéria orgânica a íons de metal [10]. Mas apresentando capacidade somente o suficiente para reter uma pequena quantidade desses tipos de poluente [11]. Assim revestir a areia com materiais grafíticos, demonstra um aumento na capacidade de retenção para certas substâncias devido a melhoria na propriedade de superfície, com relação à área e rugosidade dos grãos de areia [10]. Dentre esses materiais grafíticos o óxido de grafeno é uma das opções viáveis para desempenhar esse papel. Estudos mostram que o revestimento com o óxido de grafeno gera melhoria na capacidade de retenção de íons de metais pesados, e de compostos orgânicos como corantes e pesticidas [2,10-14] em uma ampla faixa de pH [2]. Há exemplos do uso de compostos de óxido de grafeno e magnetita, onde após reação com uma solução de arsênico é possível separá-lo da água junto ao material devido à presença de um ímã [16]. Compósitos de areia e OG também são aplicados junto a bactérias para degradação de Microcystin-LR com objetivo de aumentar a capacidade de retenção dessa molécula em específico [11], além disso areia revestida com composto de cloreto de quitosana e óxido de grafeno sendo utilizada como material filtrante, apresentando grande capacidade de remoção de bactérias do tipo *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* [15]. Ademais existem trabalhos sobre a incorporação de óxido de grafeno em formas de tratamento de água, como em membranas de biorreator ligados através de uma série de polímeros, com o intuito de aumentar sua vida útil [2].

Uma das características relevantes quando referente ao processo de síntese da areia revestida com OG a partir do método *bottom-up* se trata do precursor, por exemplo, o uso de açúcar no processo de pirólise em uma atmosfera de nitrogênio [13], ou numa atmosfera redutora [18].

2.2. Obtenção do óxido de grafeno

A estrutura do grafeno consiste em de uma folha de um átomo de espessura [13,14], cuja estrutura é formada por hexágonos de carbonos sp^2 [14], e possui propriedades mecânicas e de condutividade elétrica e térmicas únicas [12,13].

O óxido de grafeno equivale a uma folha de grafeno, com grupos orgânicos ricos em oxigênio ligados a ela [19]. Dessa forma para a obtenção de OG são utilizadas duas frentes de processos, os métodos “*top-down*” como o método de Hummers [11, 12, 16], e os métodos “*bottom-up*” como a pirólise de precursores orgânicos, como açúcar [10,13,14] e o ácido cítrico [20].

Assim um dos componentes base desse trabalho é o ácido cítrico (AC), especificamente sua versão monohidratada (Figura 1), com fórmula molecular $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, que a temperatura ambiente se encontra na forma cristalina, de coloração branca, translúcido e solúvel em água [21].

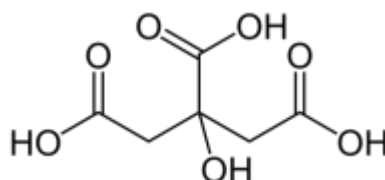


Figura 1 - Estrutura molecular do ácido cítrico.

Também tem sua importância dentro de processos biológicos, como o transporte e armazenamento de energia dentro dos organismos devido ao ciclo de Krebs ou ciclo de ácido cítrico, além de ser empregado extensivamente na indústria alimentícia como antioxidante. A decomposição térmica de AC é influenciada pelo tamanho da partícula e pela taxa de aquecimento. Sua temperatura de fusão é de 153 °C para sua versão anidra. Quanto mais rica em oxigênio a atmosfera onde ocorre a pirólise, mais rápido ocorre o processo [22].

O método “*bottom-up*” utilizado neste trabalho é o processo descrito por Dong. *et al.* [20] para o ácido cítrico esquematizado na Figura 2, onde ha formação de óxido de grafeno e pontos quânticos de grafeno.

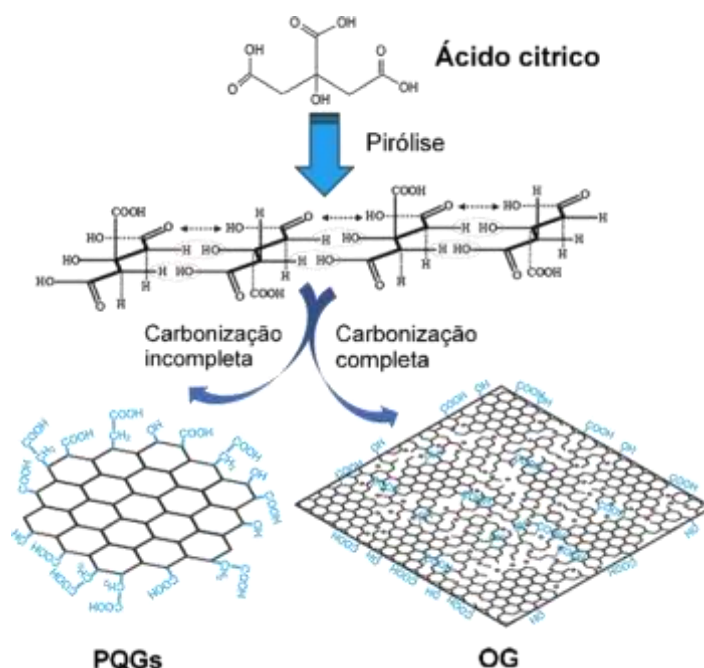


Figura 2 - Mecanismo de transformação do AC em óxido de grafeno (OG) e pontos quânticos de grafeno (PQGs) (modificado pelo autor) [20].

2.3. Rodamina 6G

Rodaminas são corantes orgânicos da família dos xantenos que apresentam altíssima fluorescência, tendo seu possível emprego como corantes em diversas áreas [23]. Dessa forma podem ser utilizadas como marcadores para rastreamento em diversos processos, como por exemplo, marcador de poluição de água e de pesticidas [24]. Além disso, é utilizada como corante industrial, e como corante com emissão laser. Entretanto as Rodaminas são contaminantes que apresentam toxicidade [24,25].

Neste trabalho optou-se por utilizar a Rodamina 6G (Figura 3), a qual possui forte absorção na região do visível, entre 578 nm a 440 nm e emissão entre 693 nm a 533 nm [26].

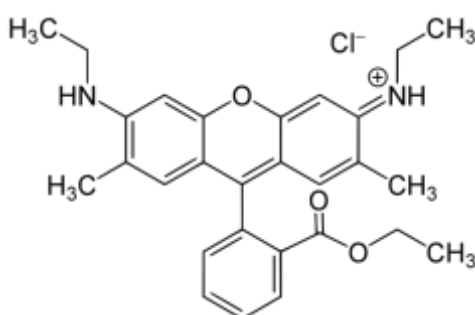


Figura 3 – Estrutura molecular da Rodamina 6G [27].

2.4. Mecanismo de adsorção do corante sobre óxido de grafeno

O mecanismo de adsorção de corante sobre o óxido de grafeno consiste na interação das ligações de hidrogênio dos grupos hidroxila presente no óxido de grafeno com o corante permitindo sua fixação. A Figura 4 mostra o esquematicamente o mecanismo de adsorção do corante (círculos azuis) sobre o óxido de grafeno através ligações de hidrogênio (linhas vermelhas) [28].

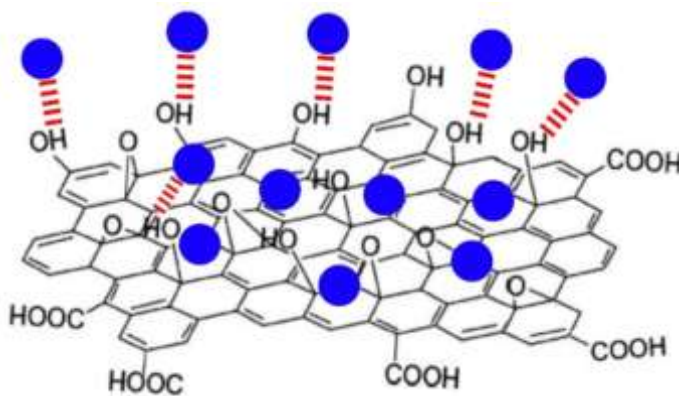


Figura 4 – Mecanismo de adsorção do corante (círculos azuis) sobre o óxido de grafeno através ligações de hidrogênio (linhas vermelhas) [28].

3. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. Espectroscopia de Fluorescência UV-Vis

Considerando o fenômeno de fluorescência da R6G é o que permitiu determinar sua concentração presente na solução resultante do processo de filtração, visto que esse corante orgânico como contaminante em solução aquosa apresenta alta intensidade de fluorescência podendo ser facilmente detectada em concentrações menores que 0,1 ppm (partes por milhão) ou 100 ppb (partes por bilhão).

Assim a espectroscopia de fluorescência é uma técnica que utiliza do fenômeno de fluorescência, permitindo a construção do espectro de comprimentos de onda da radiação eletromagnética emitida dos processos radiativos do material a partir de um comprimento de onda de excitação de conhecido [29], onde nesse trabalho foi utilizado 500 nm.

O fenômeno de fluorescência consiste então na absorção de um fóton que gera uma transição eletrônica, excitando um elétron para estados de maior energia e na emissão de um fóton após o retorno ao estado fundamental desse elétron (Figura 5) em um período de tempo extremamente curto. A energia proveniente da absorção de um fóton deve ser suficiente para a transição entre o estado fundamental e os estados excitados além disso a transição também dependerá de regras exclusivas de cada caso. O elétron então que se encontra num estado excitado tende a perder energia, até retornar ao estado fundamental, essas perdas são do tipo não radiativo (na forma de calor e vibrações da rede) e radiativo na forma de emissão de um fóton. Outra condição do fenômeno de fluorescência se trata da conservação da multiplicidade do spin no estado fundamental e excitado, onde os elétrons estão pareados no caso singlete, o que possibilita que a transição ocorra em nanossegundos [29,30]. No caso da Rodamina 6G o primeiro estado vibracional do estado singlete S_1 possui uma energia equivalente a um fóton de 552 nm, e apresenta um pico de absorção em 532 nm. Já no estado singlete S_2 o pico de absorção ocorre em 349 nm [26].

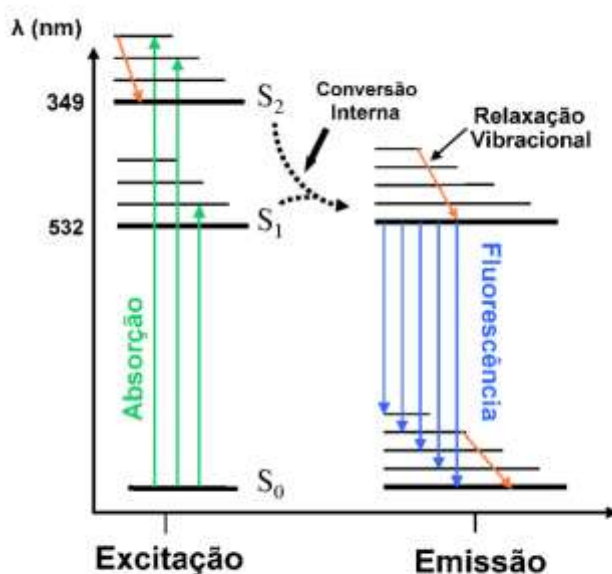


Figura 5 – Diagrama de Jablonski. Absorção de energia e processos de fluorescência e fosforescência [30].

3.2. Espectrofotômetro de emissão óptica UV-Vis

O equipamento utilizado para obtenção dos espectros de fluorescência foi um espectrofotômetro de emissão UV-Vis Varian Cary Eclipse. Sua fonte de radiação eletromagnética é uma lâmpada de xenônio, além de possuir um sistema de excitação e detecção, um conjunto de espelhos e dois monocromadores um para emissão e outro para excitação, esquema do equipamento pode ser visto na Figura 6.

O funcionamento do equipamento consiste então no espectro de emissão da lâmpada de xenônio ser separado por dos monocromadores de acordo com os comprimentos de onda escolhidos através do *software* de gerenciamento do equipamento. Em seguida o conjunto de espelhos faz o redirecionamento incidindo a luz sobre a amostra líquida ou sólida, nesse trabalho as amostras foram utilizadas na forma líquida, utilizando uma cubeta de quartzo de comprimento interno de 1 cm.

No espectrofotômetro a emissão da amostra entra no monocromador por uma abertura posicionada a 90° da abertura por onde emerge o feixe de excitação. O feixe de emissão é disperso por um prisma e tem sua intensidade aferida por um detector [21]. Para aquisição do espectro uma alíquota de amostra é colocada na cubeta de quartzo que comporta 4 ml de solução, e levada ao equipamento que possui porta amostra específico para cubeta.

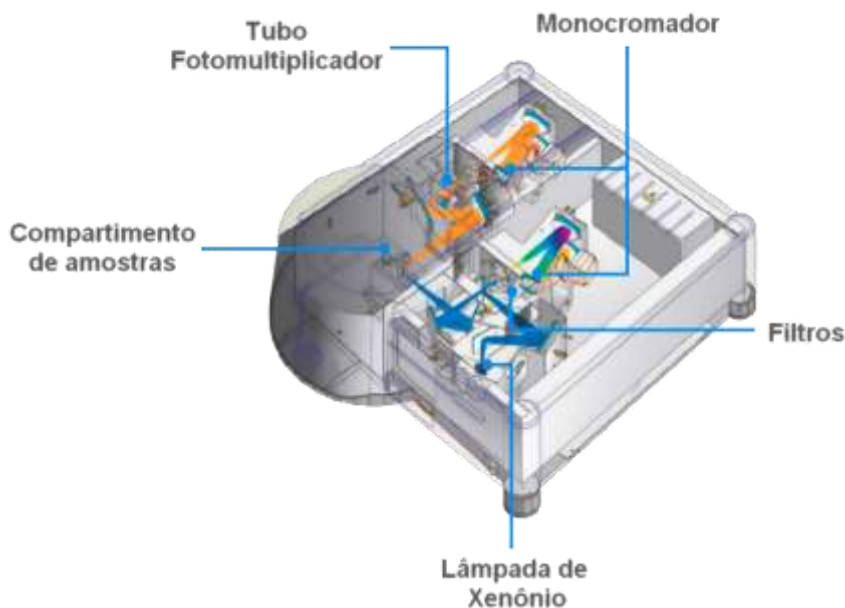


Figura 6 - Esquema do espectrofotômetro UV/Vis Varian Cary Eclipse, representando o caminho da luz, da lâmpada a amostra [21] (modificado pelo autor).

3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura.

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica experimental de análise morfológica que utiliza um feixe de elétrons focalizado para varrer a superfície da amostra, os elétrons que vêm da amostra são mensurados através de um sinal de corrente elétrica e utilizados na formação da imagem. Assim, na interação do feixe com a amostra podem ocorrer interações, as elásticas e as interações inelásticas [31].

As interações elásticas resultam da deflexão do elétron incidente pelo núcleo atômico da amostra ou pelos elétrons da camada externa de energia semelhante. Essa interação é caracterizada por uma perda de energia negligenciável durante a colisão e por mudança direcional grande no ângulo do elétron espalhado. Os elétrons incidentes que são espalhados elasticamente por um ângulo superior a 90° são chamados de elétrons retro espalhados e produzem sinal útil para a imagem da amostra. Já as interações inelásticas ocorrem a partir de uma variedade de interações entre elétrons incidentes e elétrons e átomos da amostra, que resultam na transferência de energia do feixe de elétron para os átomos da amostra. Isso pode levar à excitação de elétrons na rede da amostra e à produção de elétrons secundários de baixa energia, que podem escapar para o vácuo e serem detectados para formar a imagem da amostra. Também na interação inelástica, a energia transferida para os elétrons da amostra faz com que eles sejam excitados, e ao retornar aos seus níveis de energia originais emitem essa energia na forma de raios X que

ao serem detectados permitem a análise química da amostra [31]. As imagens desse trabalho foram adquiridas partir do modo de elétrons secundários.

A microscopia das amostras foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Foi utilizado o MEV FEG (Field Emission Gun) Magellan 400 L.

3.4. Espectroscopia de raios X por dispersão em energia

A espectroscopia de raios X por dispersão em energia é um método de análise que permite determinar a composição e a quantidade de elementos químicos presentes em uma amostra. A técnica consiste na excitação de elétrons das camadas internas de átomos da amostra a partir da interação com um feixe de elétrons. Quando um elétron é ejetado de uma camada interna, um elétron de camada superior preenche o espaço vago, liberando energia na forma de fótons de raios-X característicos a diferença de energia dessas camadas. Mensurando então a energia e a intensidade desses fótons é possível determinar a presença e concentração de elementos específicos na amostra [32]. A espectroscopia foi realizada utilizando um MEV FEG Philips XL-30 que possui um sistema de EDS da Brucker, procedimento esse também foi realizado no laboratório LCE-Dema.

3.5. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica que permite identificar a estrutura molecular, simetria, ambiente eletrônico e tipos de ligações de substâncias, através das vibrações moleculares ocasionadas por espalhamento de luz incidente, de comprimento de onda conhecido. Dessa forma a variação do comprimento de onda da radiação eletromagnética utilizada permite a construção do espectro [33]. Usado como comparativo o espectro Raman do OG que possui bandas características como a banda G que tem relação com o alongamento no plano dos carbonos sp^2 , a banda D referente a defeitos ou desordem que aparecem em materiais de grafeno e grafite e a banda 2D que esta associado ao espalhamento duplo de fônons e é um indicador da quantidade de camadas de grafeno. Na Figura 7, temos o espectro da literatura usado para comparação, temos os espectros referentes ao óxido de grafeno comercial e duas variações de OG sintético de diferentes cristalizações, formando um filme fino sobre vidro [34].

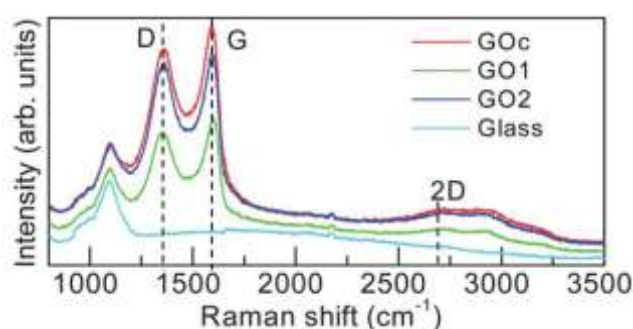


Figura 7 – Espectro Raman de oxido de grafeno comercial (GOc) e duas variações de OG sintético de diferentes cristalizações (GO1, GO2), com a presença das bandas D, G e 2D [34].

3.6. Substrato de areia e sua preparação

Foi utilizada areia lavada “para construção” a qual foi peneirada e separada em uma serie de granulações. O equipamento utilizado para realizar esse processo foi um agitador que possui um conjunto de peneiras dispostas uma sobre as outras em forma de coluna, com aberturas de tamanhos de distintos de 1 mm a 0,25 mm o que permite a separação em uma serie de tamanhos. De modo que areia entra na peneira com maior abertura, e a partir do efeito da agitação e ação da gravidade são separados nas distintas peneiras. Os tamanhos dos grãos em cada peneira estarão entre o valor de tamanho menor que a peneira superior e maior que a da peneira no qual se encontram. Para a síntese do compósito foi utilizado a areia que passou na peneira de tamanho 0,35 mm.

Para o processo de síntese o substrato passa por uma lavagem com água deionizada e secagem em estufa a 50 °C por 24 h. Após isso é submetido a um tratamento térmico, levado ao forno há 500 °C por 2 horas, para remoção de resíduos biológicos.

3.7. Preparação do Compósito Areia-AC

Havendo possibilidade de preparação do compósito, em condições que não envolveriam a necessidade de uma atmosfera de nitrogênio [13], utilizamos temperaturas de pirólise do acido cítrico de 200 °C, 250 °C, 300 °C, e razão de massa de acido cítrico para a massa de areia de 3%, 4%, 5%. O tempo de pirólise foi de 2 h, variando então o tempo para 4 h e 6 h na amostra de apresentou o maior valor de eficiência de remoção em todo volume de solução filtrada. Para identificação com relação aos parâmetros a tabela 1 contém as siglas utilizadas para referenciar as amostras no restante do trabalho.

Para a síntese do compósito mistura-se areia a uma solução de ácido cítrico (*sigma-aldrich*, >98 %) em 5 ml água deionizada, levando a estufa a 80 °C / 2 h para a evaporação da água até a perda da lâmina d'água. Em seguida leva-se a mufla, partindo da temperatura ambiente até a temperatura de pirólise com a taxa de aquecimento de 20 °C/min. Atingindo a temperatura de pirólise é contabilizado o tempo e após metade do tempo estipulado, é retirada a amostra e mexida, e retornada para o restante da pirólise.

Tabela 1 – Tabela das siglas das amostras com relação à temperatura de pirólise, a razão de massa de areia e AC, e ao tempo de preparação do compósito.

Sigla	Temperatura (°C)	Razão Areia/AC (%)	Tempo (h)
AOG200-3	200	3	2
AOG200-4	200	4	2
AOG200-5	200	5	2
AOG250-3	250	3	2
AOG250-4	250	4	2
AOG250-5	250	5	2
AOG300-3	300	3	2
AOG300-4	300	4	2
AOG300-5	300	5	2
AOG300-3-4	300	3	4
AOG300-3-6	300	3	6

3.8. Processos de filtração

3.8.1. Filtração por coluna

Para o procedimento de filtração utiliza-se um tubo de 5 mm de diâmetro, onde é adicionado algodão para compensar a curvatura do tubo e papel filtro para conter o compósito. Com o compósito no tubo, o excesso da pirólise de AC que possa não estar aderido ao substrato é retirado com a passagem de um volume de 10 ml de água deionizada. Em testes de grande quantidade de solução filtrada foi usada uma bureta acoplada ao tubo de vidro na montagem (Figura 8) com o controle manual da vazão para controle da velocidade de filtração.

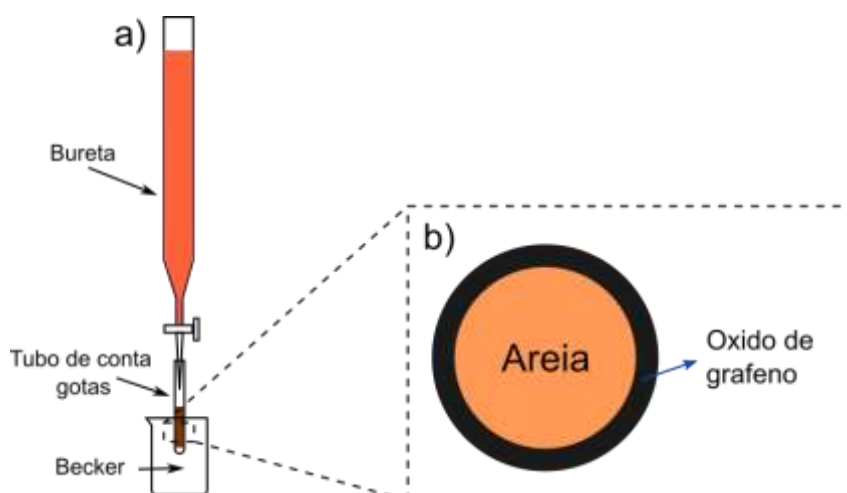


Figura 8 – a) Esquema da montagem para o processo de filtração. b) Ilustração do compósito Areia-OG, onde a areia é revestida pelo óxido de grafeno. (elaborado pelo autor).

Na Figura 9 são apresentadas fotografias da montagem utilizada para as filtrações (fig. 9a), e um resultado de filtração do compósito areia-AC pós-filtração de R6G (fig. 9b).

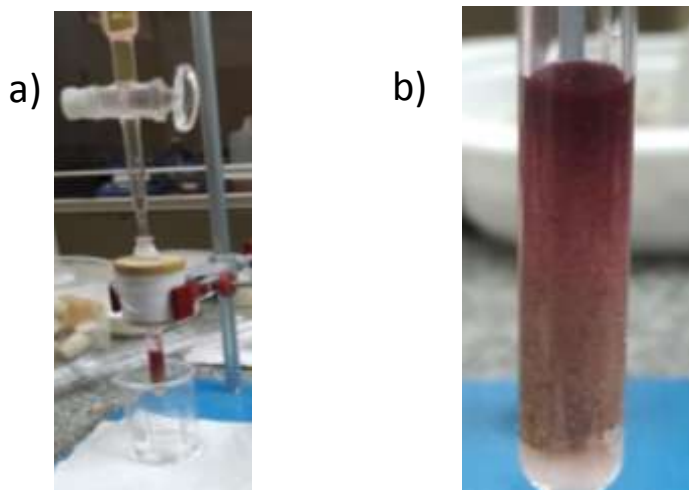


Figura 9 – a) Fotografia da montagem utilizada nos processos de filtração. b) Fotografia do compósito areia-AC pós-filtração de R6G.

3.8.2 Filtragem por imersão

O processo de filtragem ou remoção por imersão consiste em colocar o compósito em contato direto com a solução que se deseja filtrar. Dessa forma ocorre a adsorção do soluto sobre o compósito permitindo a sua separação do solvente. Esse processo ocorre em função do tempo de contato entre a solução e o agente filtrante o que permite estudar sua cinética, que no caso foi utilizado o modelo de cinética de adsorção de *Lagergren* em sua aproximação de pseudo primeira ordem. Esse modelo pode ser considerado como reversível, sendo representado na equação (1), onde $q(t)$ [mg/g] é a quantidade de adsorbato adsorvido em um período de tempo, q_e (mg/g) é a quantidade de adsorbato adsorvido no equilíbrio, k_1 [min⁻¹] e k_2 [mg/(g.min)] são constantes relativas aos modelos de primeira e segunda ordem.

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1(q_e - q(t)) + k_2(q_e - q(t))^2 \quad (1)$$

Considerando o apenas primeiro termo da parte direita da equação (1) e integrando para estabelecer $q(t)$ chega-se no modelo de cinética de adsorção de pseudo primeira ordem na equação (5) [35, 36]. Dessa forma num período de até 2 horas foram realizadas as medidas de fluorescência para detecção da R6G, em um intervalo de 10 minutos entre cada medida.

$$\int_0^{q(t)} \frac{dq(t)'}{(q_e - q(t)')} = \int_0^t k_1 dt' \quad (2)$$

$$-\ln(q_e - q(t)) + \ln(q_e) = k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{q_e}{(q_e - q(t))} = e^{k_1 t} \Rightarrow q_e e^{-k_1 t} = (q_e - q(t)) \quad (4)$$

$$q(t) = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

3.9. Análise das Filtragens por medidas de Fluorescência

A princípio foi preparada uma solução de 0,2 mM de R6G (*sigma-aldrich*), de modo a diluir em concentrações menores que foram utilizadas durante todo o trabalho. Como a massa molar da R6G é de aproximadamente 479 g/mol temos a massa de material inicial de 0,0958 g utilizada na diluição em 1L de água deionizada (0,2 mM).

As soluções foram guardadas em frascos de vidro mantidos em refrigeração. Para realização dos procedimentos de filtração ou para preparação de soluções com menores valores de concentração, é separado um volume suficiente em bquer da solução, de maneira previa para que se atinja a temperatura ambiente. Assim partir de uma curva padrão obtida por medidas de fluorescência da R6G em água é possível encontrar o valor da concentração de R6G da amostra analisada, o valor do pico de intensidade de fluorescência possui um comportamento linear com as concentrações utilizadas nesse trabalho, onde se encontram a valor de concentração abaixo de 7.10^{-5} g/ml [27]. A curva padrão de intensidade *versus* concentração de R6G (Figura 10) servirá como base para encontrar os valores de concentração a partir das intensidades das medidas de fluorescência das amostras analisadas.

3.10. Eficiência e capacidade de remoção.

A eficiência de remoção $EF(\%)$ do compósito é a relação entre concentração final e inicial de contaminante da solução, como segue a equação 6, onde C_0 é a concentração inicial e C_f é a concentração final da solução após o processo de filtragem. O valor final de R6G em água foi obtido por medidas de fluorescência.

$$EF(\%) = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (6)$$

A capacidade de remoção q (mg/g), refere-se à quantidade em massa de contaminante que um valor massa de elemento filtrante tem capacidade de reter, como mostra a equação 7, C_0 e C_f são como anteriormente citados as concentrações iniciais e finais da solução contaminada com R6G, V o volume de solução filtrada e m a massa de elemento filtrante utilizada.

$$q = \frac{(C_0 - C_f) V}{m} \quad (7)$$

4 ANÁLISE DE RESULTADOS

4.1 Espectroscopia de Fluorescência e curva de calibração

A curva de calibração mostrada na Figura 10 foi a base para a obtenção dos valores de concentração de R6G dos resultados de filtragem desse trabalho, em que o equipamento permite obter uma resolução de 0,1 ppm. Encontrando o valor de concentração a partir da equação do ajuste linear dos valores de pico de intensidade das curvas de fluorescência. O comprimento de onda de excitação utilizado foi de 500 nm.

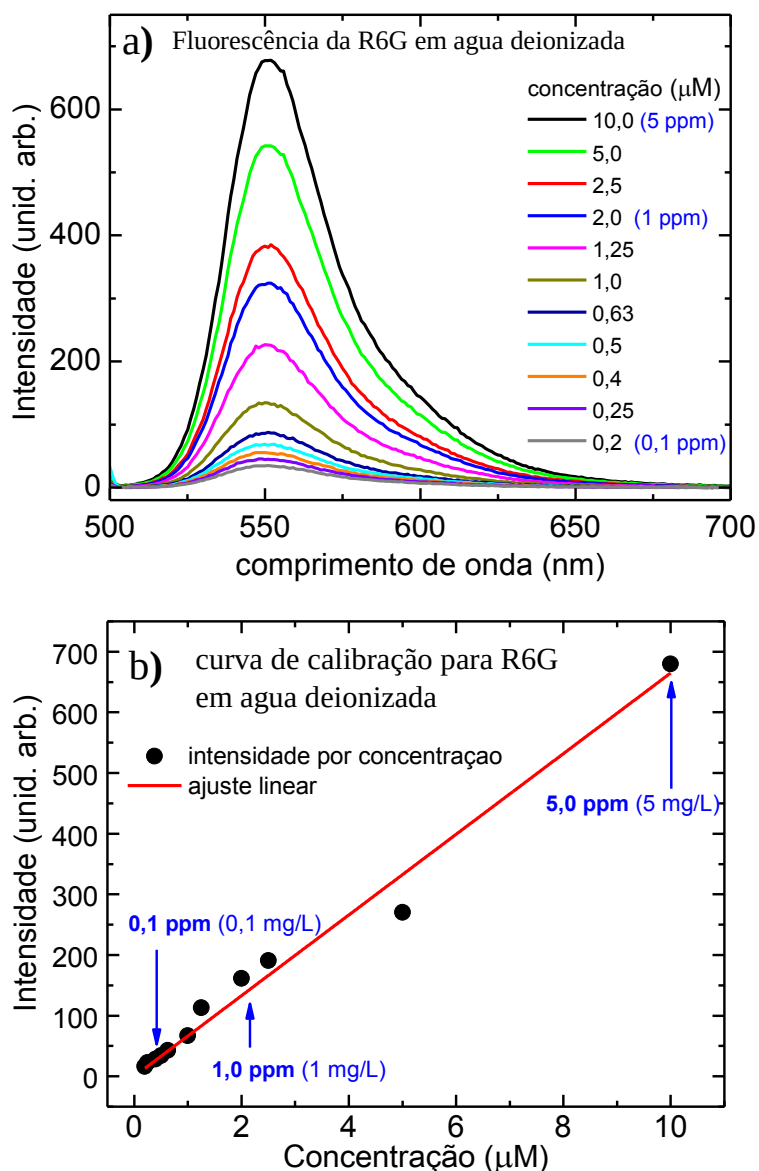


Figura 10 – a) Espectros de fluorescência das concentrações de R6G em água utilizadas como referência. b) Curva de calibração (fluorescência versus concentração) para R6G em água deionizada.

O espectro de fluorescência relativo à solução de R6G de 0,2 μM corresponde a uma concentração de 0,1 mg/L, ou seja, é equivalente a 0,1 ppm (ou 100 ppb).

4.2. Capacidade de filtragem da areia pura

A areia pura apresenta capacidade de filtragem, o processo de pirólise do AC tem como objetivo melhorar essa capacidade. Com a filtragem verifica-se na Figura 11 a capacidade de retenção da areia pura, assim para fins de comparação com os compósitos areia-OG que serão estudados. Para a areia então o valor encontrado da capacidade de remoção foi de 0,038 mg/g, em que ocorre a perda de eficiência de remoção logo nos primeiros 10 mililitros filtrados, o comportamento observado é um decaimento exponencial. Outro material que foi submetido ao teste de filtragem foi o carvão ativado, extraído de um filtro de água, onde esse não apresentou capacidade de remoção do poluente.

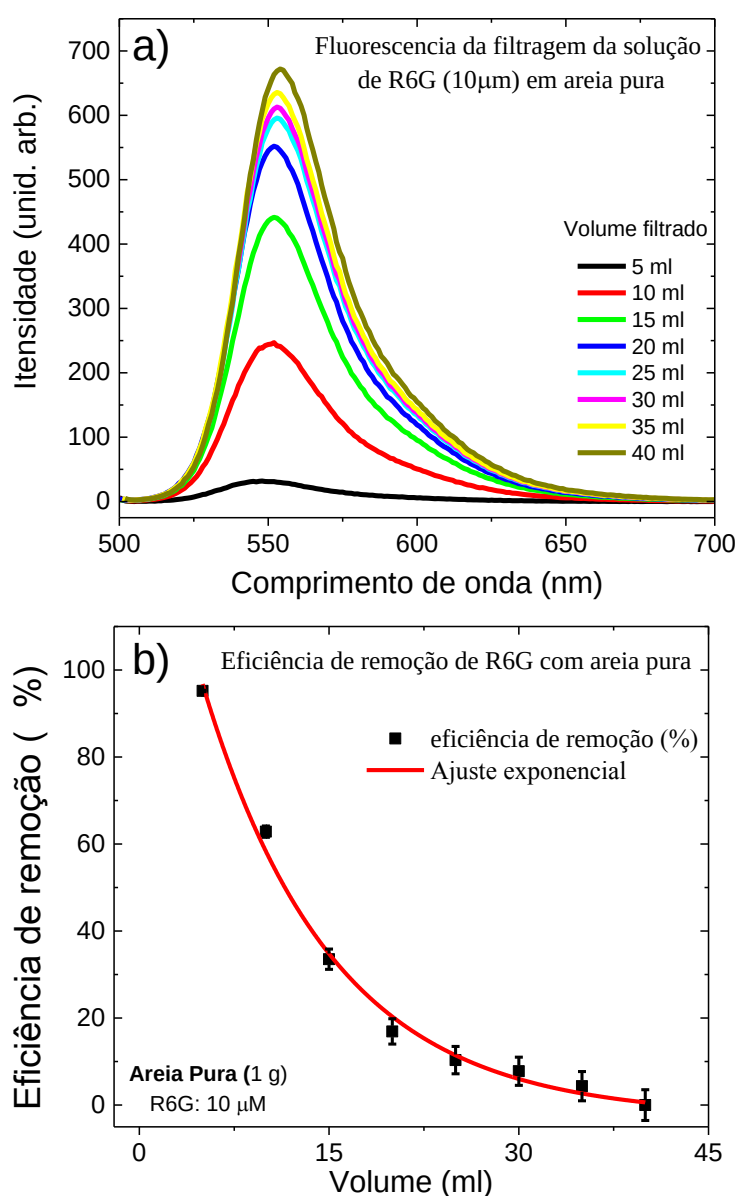


Figura 11 - a) Espectro de emissão das alíquotas de onde foram retirados os valores de pico de fluorescência da R6G. b) Eficiência de remoção filtrando até 40 ml de solução de R6G.

Outro fenômeno observado durante os processos de filtragem é a diminuição da velocidade de filtragem para os compósitos com maior capacidade de filtragem devido ao acúmulo de R6G na região superior do compósito dentro do tubo, esse comportamento é esperado para o processo de filtração por coluna [37]. O ajuste nos dados segue a equação exponencial $y = y_0 + A_1 e^{-x/t_1}$, onde $y_0 = -0,02$, $A_1 = 1,6$, $t_1 = 10,2$ com um $R^2 = 0,99454$.

4.3. Pirólise do Ácido cítrico

O compósito sintetizado consiste então no substrato de areia recoberto com o produto da pirólise do ácido cítrico, que se apresenta como uma areia de coloração marrom, e intensidade de coloração variada a depender da razão de massa de AC e areia, temperatura e tempo de síntese. Nesse ultimo em períodos de exposição à temperatura acima de 2 h ocorre perda do revestimento que impacta na eficiência de remoção do compósito. A caracterização da formação do óxido de grafeno em atmosfera não inerte pode ser verificada através do espectro Raman (Fig. 12) com o aparecimento das bandas D, G e 2D, essa ultima mais proeminente na amostra 300 °C / 2 h [38].

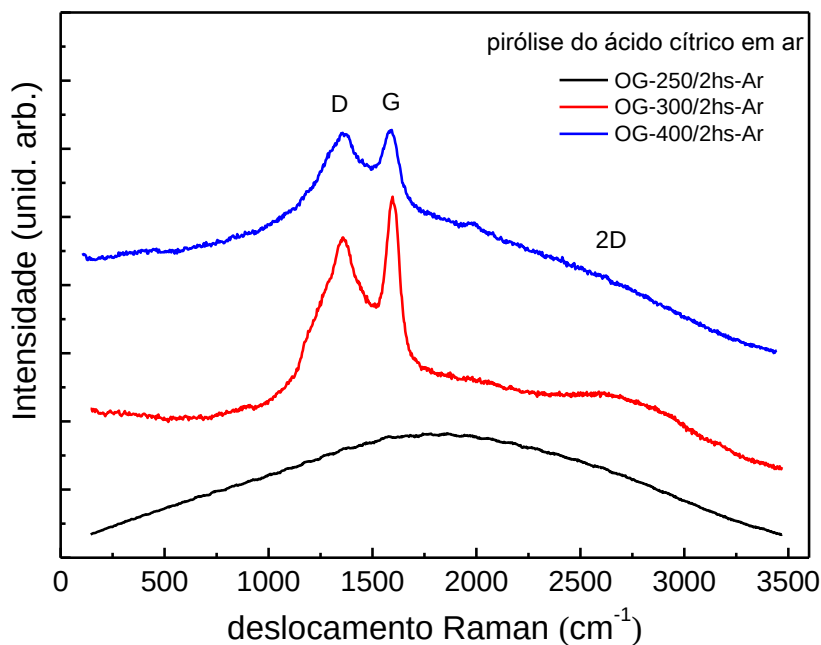


Figura 12 – Espectro Raman de OG sintetizado a partir da pirólise de AC em ar [38].

4.4. Estudo dos parâmetros de síntese do compósito nas filtragens

4.4.1 Temperatura de Pirólise

A princípio os parâmetros variados foram o de temperatura e razão de massa de AC por massa areia em sequência foi variado o tempo de síntese. Na Figura 13 é possível visualizar o comportamento de eficiência de remoção com relação a alíquotas de 5 ml até um máximo de 40 ml, onde cada gráfico representa um valor de temperatura, com seus respectivos valores de razão de massa. Observa-se que o percentual de remoção, é maior para as amostra de 250 °C e também para a AOG300-3. Para as amostras de 200 °C há o comportamento de aumento da eficiência de remoção com o aumento da quantidade de AC, o que é esperado considerando o mecanismo de filtragem, com aumento do material adsorvente sobre o substrato há maior disponibilidade de locais que o poluente pode ser adsorvido. Na amostra de 250 °C vemos o aumento da eficiência com o aumento da quantidade de AC até a amostra de 4%, enquanto que a amostra de 5% demonstra uma eficiência menor que a de 4%, enquanto que nas amostras de 300 °C o ultimo comportamento descrito é evidente na amostra com 3% de razão areia/AC. Por hipótese esse comportamento observado pode ser explicado pela capacidade do AC pirolisado se fixar a superfície do substrato, recobrando-o e preenchendo suas porosidades, havendo o aumento da eficiência de remoção com o aumento da quantidade de razão de AC. Entretanto com o aumento da temperatura e formação do compósito haverá em concentrações maiores de AC o preenchimento dos poros naturais do substrato que a conferem a areia capacidade de remoção assim reduzindo a capacidade de remoção com o aumento da razão de AC a partir de certa concentração, que no caso das amostras de 250 °C foi de 4% e das de 300 °C foi de 3%. Havendo então uma relação entre uma quantidade mínima de AC para que haja capacidade de filtragem e uma quantidade máxima que não sature os poros do substrato e não haja perda por excesso da não adesão sobre um substrato saturado.

Observa-se que as amostras de AOG250-4 e 5% possuem eficiências próximas entre si e próximas a AOG300-3, caso considerado uma eficiência menor como suficiente para aplicação, a escolha entre elas ira recair sobre a disponibilidade de AC ou capacidade do equipamento utilizado para pirolise.

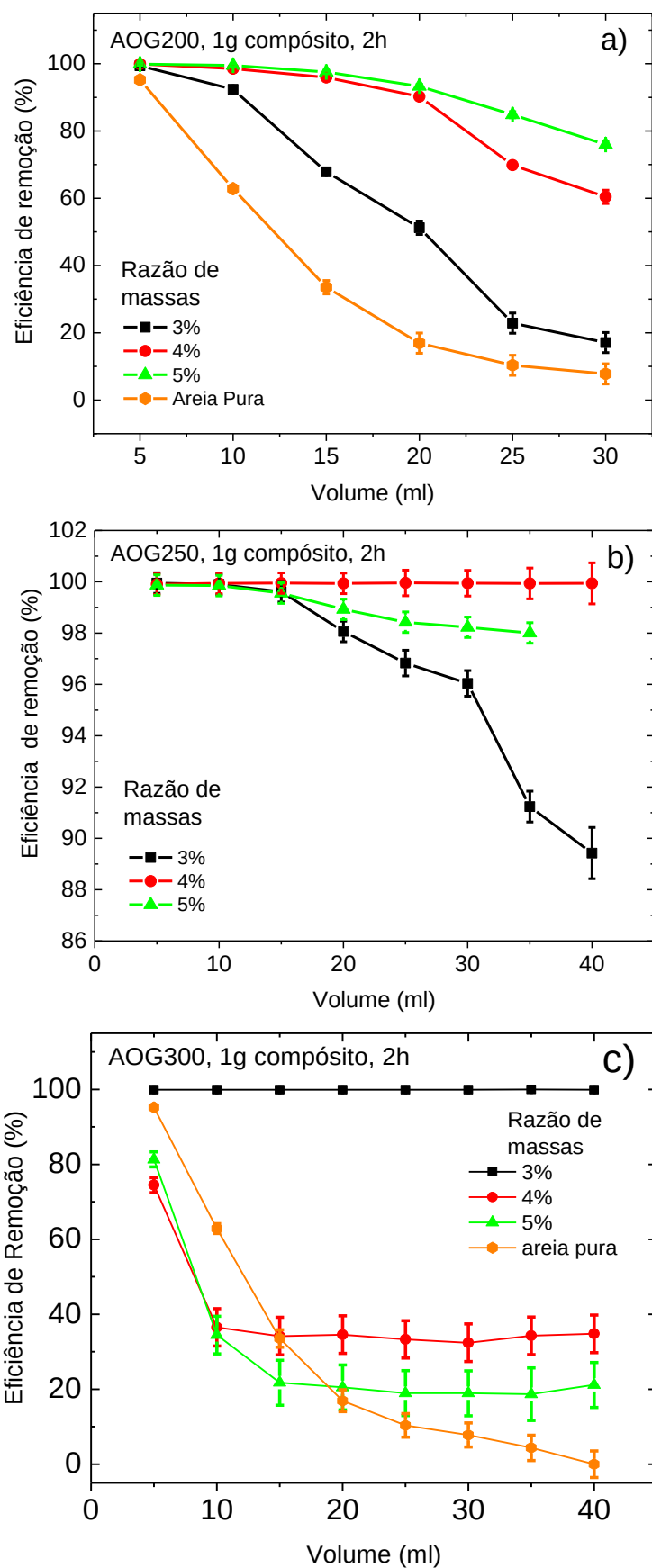


Figura 13 - Eficiência de remoção para 1 g de compósito, até 40 ml de solução de R6G a 10 μ M:
 A) AOG-200-(3, 4, 5), B) AOG-250-(3, 4, 5), C) AOG-300-(3, 4, 5).

4.4.2 Tempo de Pirólise

Para a variável tempo foi realizada a síntese para os parâmetros de 3% para razão de massa de AC por massa de areia e 300 °C para temperatura. A escolha desses parâmetros deu-se por causa dos resultados de reprodutibilidade dos compósitos, que apesar da variação entre eles, os de 3%, há 300°C, foram o que no geral apresentaram melhores resultados. Desse modo, na Figura 14, verifica-se a eficiência de remoção para os valores de 2, 4, 6 horas de tempo de pirólise, onde há diminuição da eficiência com o aumento do tempo, devido à perda de material por evaporação.

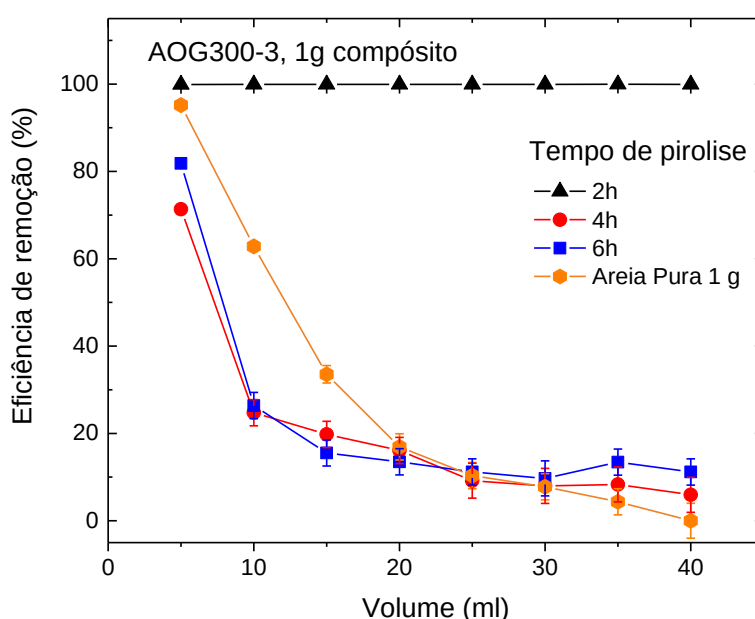


Figura 14 – Eficiência de remoção variando o tempo de pirólise para 1 g de compósito, até 40 ml de solução de R6G a 10 µM.

4.5. Estudo da variação da massa de compósito nas filtrações

Outro fator analisado para compreender o comportamento do processo de filtração do compósito foi à quantidade em massa de compósito utilizado, assim para um volume máximo de solução de 80 ml a quantidade de material filtrante foi variada de 0,2 g a 1 g. O comportamento esperado é o aumento do rendimento do percentual de remoção, e a Figura 15 demonstra esse comportamento, que possui uma forma não linear.

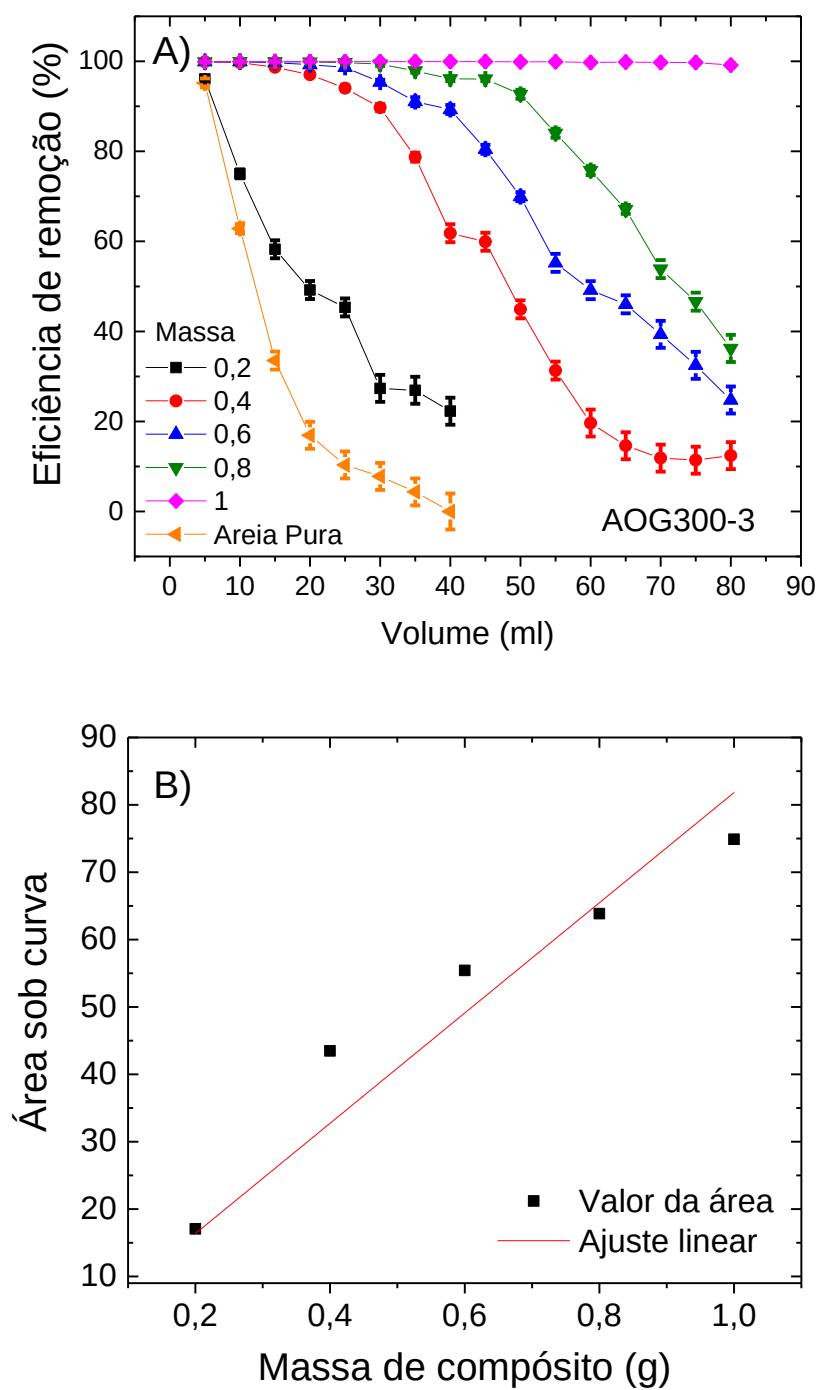


Figura 15 – a) Eficiência de remoção variando a massa de composto de 0,2 g a 1,0 g, para um volume máximo de 80 ml de solução de R6G a 10 μ M, 5mg/L. b) Área sobre as curvas de massa de composto com ajuste linear.

Com o aumento da quantidade de compósito há o aumento da probabilidade da R6G se prender ao material, o que aumenta a capacidade de remoção. Observa-se que na curva de 0,4 g há remoção do poluente com eficiência de 80% até 35 ml e a partir desse volume há uma transição até a saturação do compósito. Esse comportamento é o esperado também para as demais curvas, na de 0,2 g há apenas queda na eficiência, enquanto que para 0,6 g e 0,8 g possuem queda de eficiência a partir de 25 ml e 30 ml respectivamente e para 1 g a queda não ocorre até 80 ml. As imagens do resultado da filtração para a variação de massa de compósito encontram-se no apêndice A. Com os valores encontrados para a área sob as curvas, temos um indicativo de um comportamento que aproxima-se ao linear com o aumento da massa de compósito.

4.6. Estudo da concentração da solução nos processos de filtrações

A Figura 16 mostra o comportamento da eficiência de remoção para concentrações de 2,5 μM , 5 μM , 10 μM , 20 μM e 40 μM , onde é notável o aumento na capacidade de remoção até um máximo de 40 μM . Nessa concentração temos o valor de 0,64 mg/g de capacidade de remoção indicando que há perda de capacidade, mas não atingindo seu máximo de absorção, com uma eficiência de remoção de 80% no volume de 40 ml testado. Para a concentração de 20 μM temos um valor de capacidade de remoção de 0,40 mg/g e 0,38 mg/g para 10 μM , de modo que a eficiência é de 99% em até 40 ml testados.

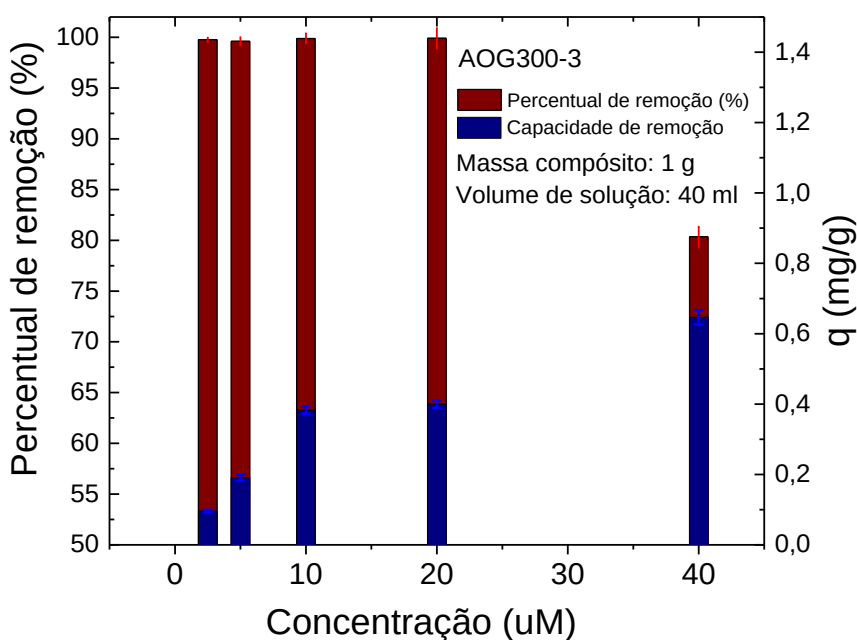


Figura 16 - Eficiência de remoção e razão entre a quantidade de R6G retida por grama de compósito para concentrações de 2,5 μM , 5 μM , 10 μM , 20 μM e 40 μM .

4.7. Estudo da variação da temperatura da solução nas filtrações

Outro parâmetro analisado foi a temperatura da solução durante o processo de filtração, variando a temperatura da solução em valores de 15 °C, 30 °C e 40 °C. Para atingir as temperaturas de 30 °C e 40 °C foi utilizado o modo de aquecimento de um agitador magnético, monitorando a temperatura da solução da R6G e da água deionizada utilizada antes para a retirada do excesso de AC, através de um termômetro digital cada. Para a temperatura de 15 °C o processo de filtração foi realizado dentro de uma geladeira com temperatura de seu interior monitorada por um termômetro de mercúrio e outro de etanol, e assim como realizado para temperaturas maiores a solução de R6G e água deionizada monitorada com termômetro digital até atingir a temperatura interna da geladeira de 15 °C.

Variando a temperatura da solução o que se espera é a variação da taxa de filtração devida variação a energia cinética da solução, com o aumento da temperatura há aumentando a velocidade de filtração, e por consequência diminuindo o percentual de remoção. Esse comportamento é observado na Figura 17 com a maior perda de eficiência de remoção e capacidade de remoção referente à temperatura de 40 °C.

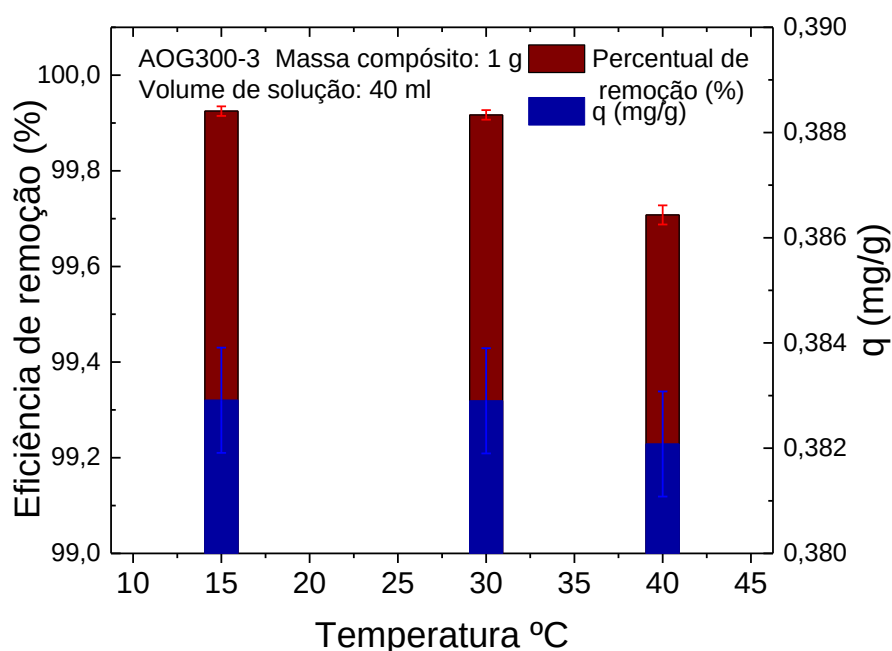


Figura 17 – Eficiência de remoção e razão entre a quantidade de R6G retida por grama de compósito para temperaturas da solução de 15 °C, 30 °C e 40 °C e concentração de 10 µM.

4.8 Testes de carga

Com o resultado da variação de concentração foi verificado que para um volume de até 40 ml o valor de capacidade de remoção foi de 0,38 mg/g a 0,64 mg/g (figura 16), não sendo possível inferir se a capacidade máxima de remoção foi atingida, dessa forma para se encontrar o valor limite foi realizado o processo de filtração até que a concentração do efluente possuísse um valor maior que 95% da concentração da solução inicial, suficiente para ser considerado a saturação do compósito [37]. Nesse processo foi utilizada uma concentração de 20 μ M. Esses procedimentos foram realizados em tubos de ensaio de aproximadamente 14 mm de diâmetro, necessários para as cargas de 2 g, 5 g e 10 g de material. Com a variação das quantidades de massa, há variação da altura da coluna, influenciando a capacidade de remoção devido ao tempo que a solução estará em contato com o compósito, sendo uma relação diretamente proporcional á altura da coluna de material. Esse efeito pode ser percebido na curva de 2 g, Figura 18, onde a saturação ocorre para um valor de volume menor que uma quantidade de 1 g em um tubo de 5 mm. Entretanto para os outros dois valores de massa a altura da coluna se mostra suficiente para o processo.

Comparando a Figura 18, nas curvas de 5 g e 10 g temos que os valores de R6G Residual mais próximos de 0,0002 mg/ml, que corresponde ao inicio da perda de eficiência, com um percentual de concentração de poluente de 5 % da original [37], ocorrendo em 70 ml e 170 ml respectivamente. Os volumes máximos, 60 ml, 210 ml e 420 ml respectivamente têm valor de R6G residual acima de 95 %. Nessas condições o valor de 2 g possui um uma capacidade de remoção de aproximadamente 0,27 mg/g, porem como é notável esse valor de massa não pode ser comparado com os resultados anteriores devido a influencia da altura da coluna. Já os valores de 5 g e 10 g possuem um valor da capacidade de remoção de aproximadamente 0,42 mg/g para ambos os valores de massa, valor condizente com o anterior de 0,40 mg/g da medida de variação de concentração.

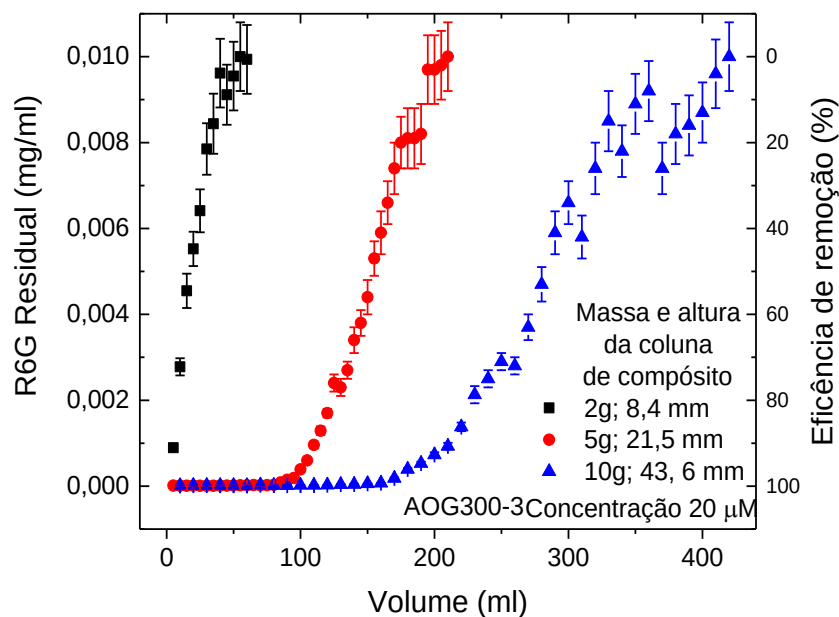


Figura 18 – Quantidade em miligramas de R6G residual por ml das alíquotas e percentual de remoção para valores de massa de AOG300-3 de 2 g, 5 g e 10 g. para uma concentração de R6G de 20 μ M (10 mg/L ou 0,01 mg/ml).

A altura da coluna como citado tem forte influência no volume de efluente que possui valor de concentração de R6G abaixo dos 5% do valor inicial. Isso pode ser verificado na Figura 19 em que foi realizado o processo de filtragem atentando para as alturas das colunas, as quais foram 2,5 cm, 5 cm e 10 cm em um tubo de 5 mm de diâmetro. Assim o volume de efluente até 5 % da R6G inicial foram de 40 ml, 100 ml e 160 ml respectivamente, observando uma relação diretamente proporcional para a altura. A título de comparação as alturas das colunas do teste de saturação variando a massa (fig. 18) foram aproximadamente de 8,4 mm, 21,5 mm, 43,6 mm respectivamente.

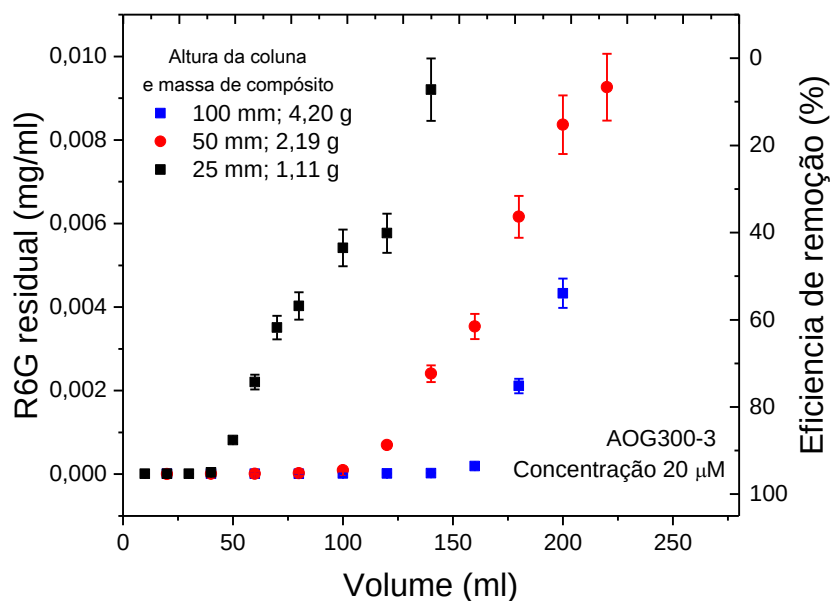
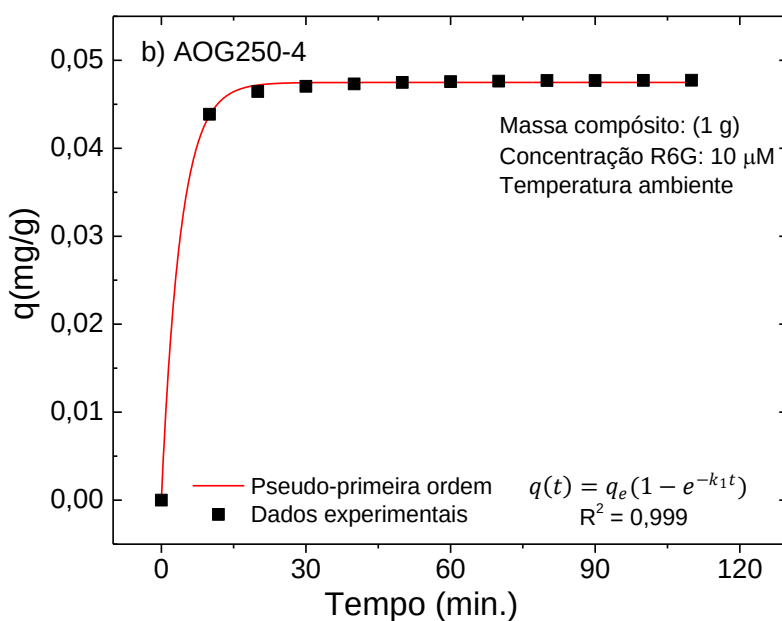
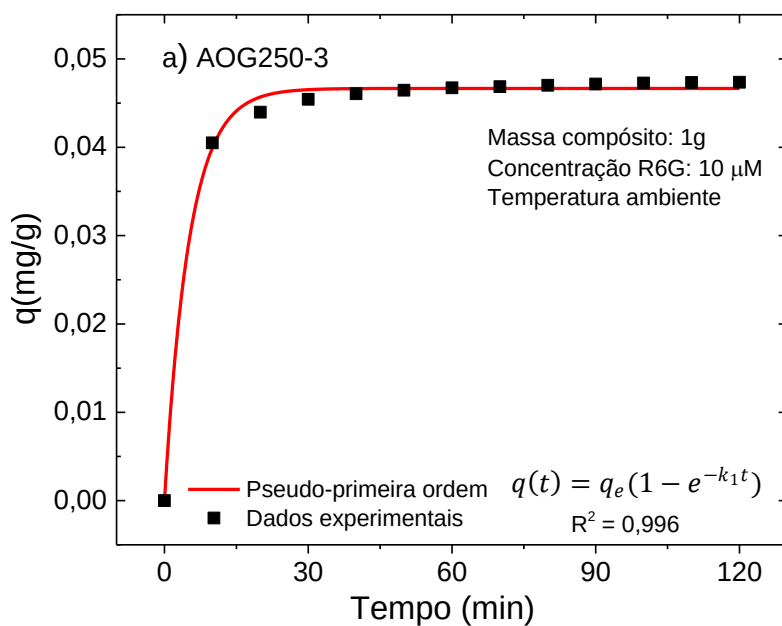


Figura 19 – Quantidade em miligramas de R6G residual por mililitro das alíquotas e percentual de remoção para AOG300-3 de alturas de coluna de 25 mm, 50 mm, 100 mm.

4.9. Resultados remoção do corante por imersão

Foi realizado o processo de remoção por imersão para as amostras, AOG250-3, AOG250-4, AOG250-5 e AOG300-3. O resultado pode ser visto na Figura 20, e os valores de q_e , k_1 encontrados a partir do modelo podem ser visualizados na tabela 2, verificando um resultado menor de capacidade de remoção da R6G quando comparado ao processo de filtragem por coluna, mas apesar disso o método apresentou resultado significativo.



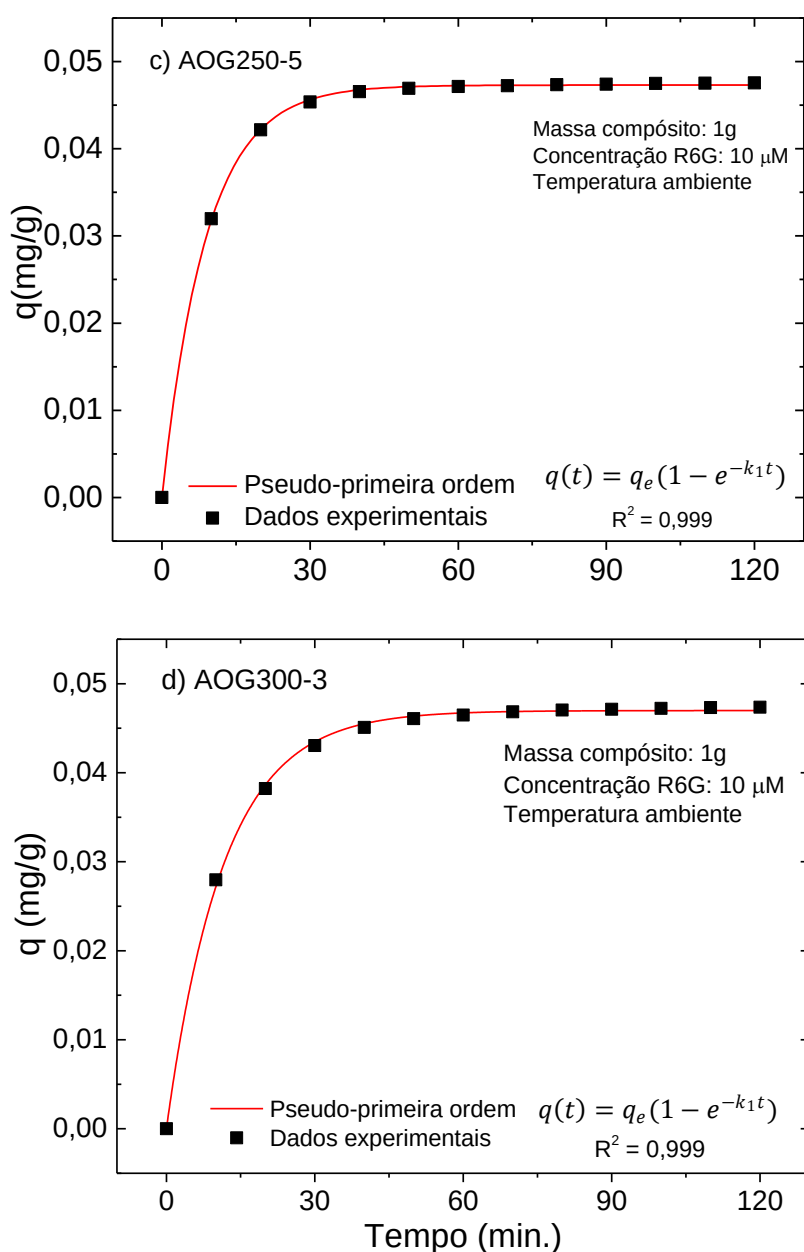


Figura 20 - Cinética de adsorção, para um período de até 2 horas com intervalos de 10 min entre as medidas, com os dados experimentais e ajustes de pseudo primeira ordem para: A) AOG250-3, B) AOG250-4, C) AOG250-5, D) AOG300-3.

Tabela 2 – valores de q_e para os modelos de pseudo-primeira ordem k_1 .

Amostra	Pseudo 1ª ordem q_e (mg/g)	k_1 (1/min)
AOG250-3	$(0,0460 \pm 0,0002)$	$(0,19 \pm 0,01)$
AOG250-4	$(0,0470 \pm 0,0001)$	$(0,25 \pm 0,008)$
AOG250-5	$(0,0470 \pm 0,0006)$	$(0,11 \pm 0,01)$
AOG300-3	$(0,0460 \pm 0,0001)$	$(0,08 \pm 0,001)$

4.10. Morfologia

4.10.1 Resultados da Microscopia óptica

Com as imagens de microscopia óptica identificou-se a presença do resultado do processo de pirólise sobre a superfície dos grãos. Na Figura 21 a coloração amarronzada sobre o substrato indica a presença do resultado da pirólise do AC sobre a superfície. Outro fenômeno que ocorre é o acúmulo de material nas irregularidades dos grãos. É visível variação de quantidade de OG devido à temperatura de pirólise e razão de massas através da intensidade da coloração.

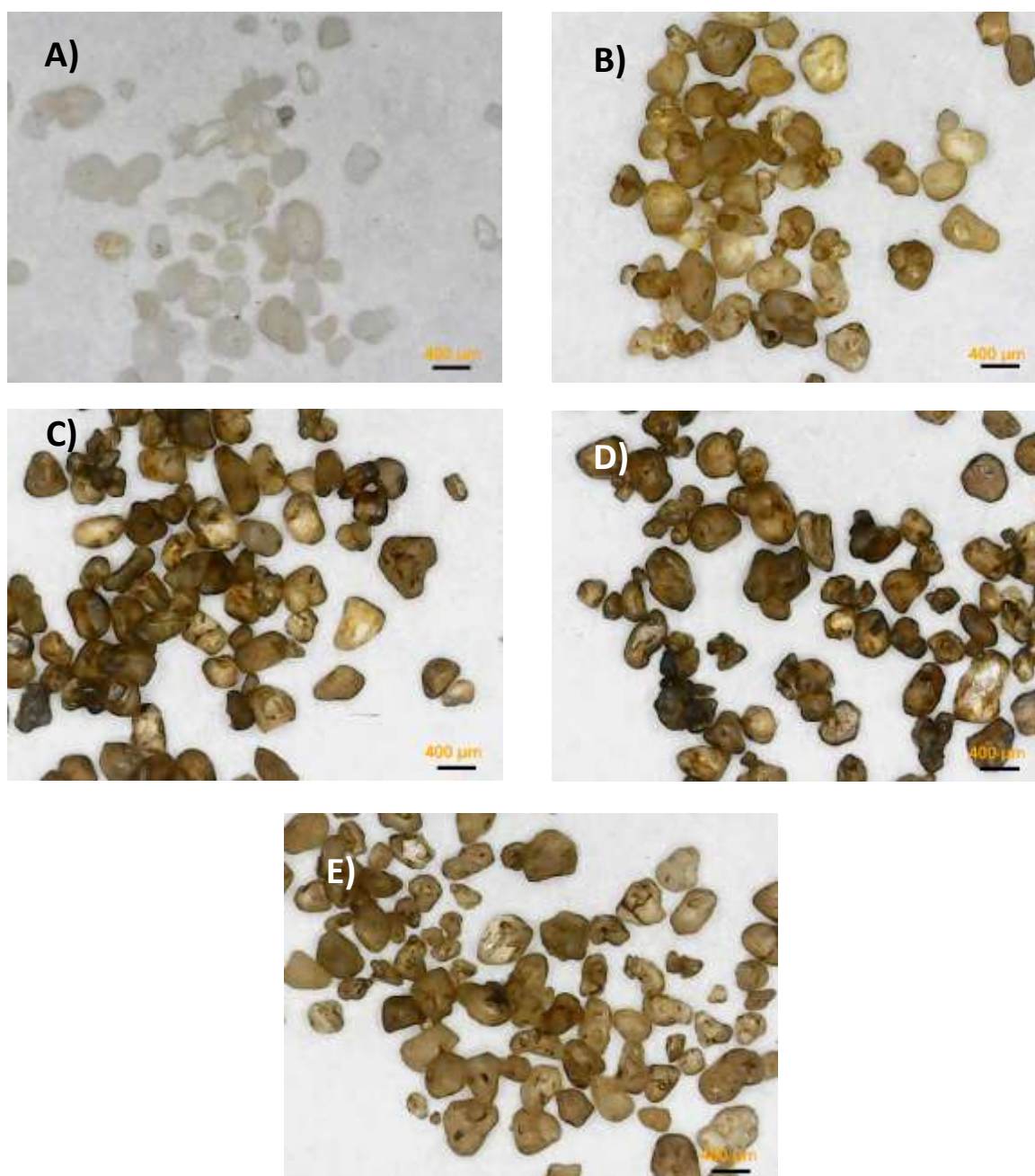


Figura 21 - Imagens de microscopia óptica das amostras. A) Areia Pura; B) AOG300-3; C) AOG250-5; D) AOG250-4; E) AOG250-3.

Na Figura 22 as amostras passaram pelo processo de filtração da solução de R6G a 10 μM de concentração, onde a presença da R6G é observada sobre o substrato devido a sua coloração rosa característica do corante.

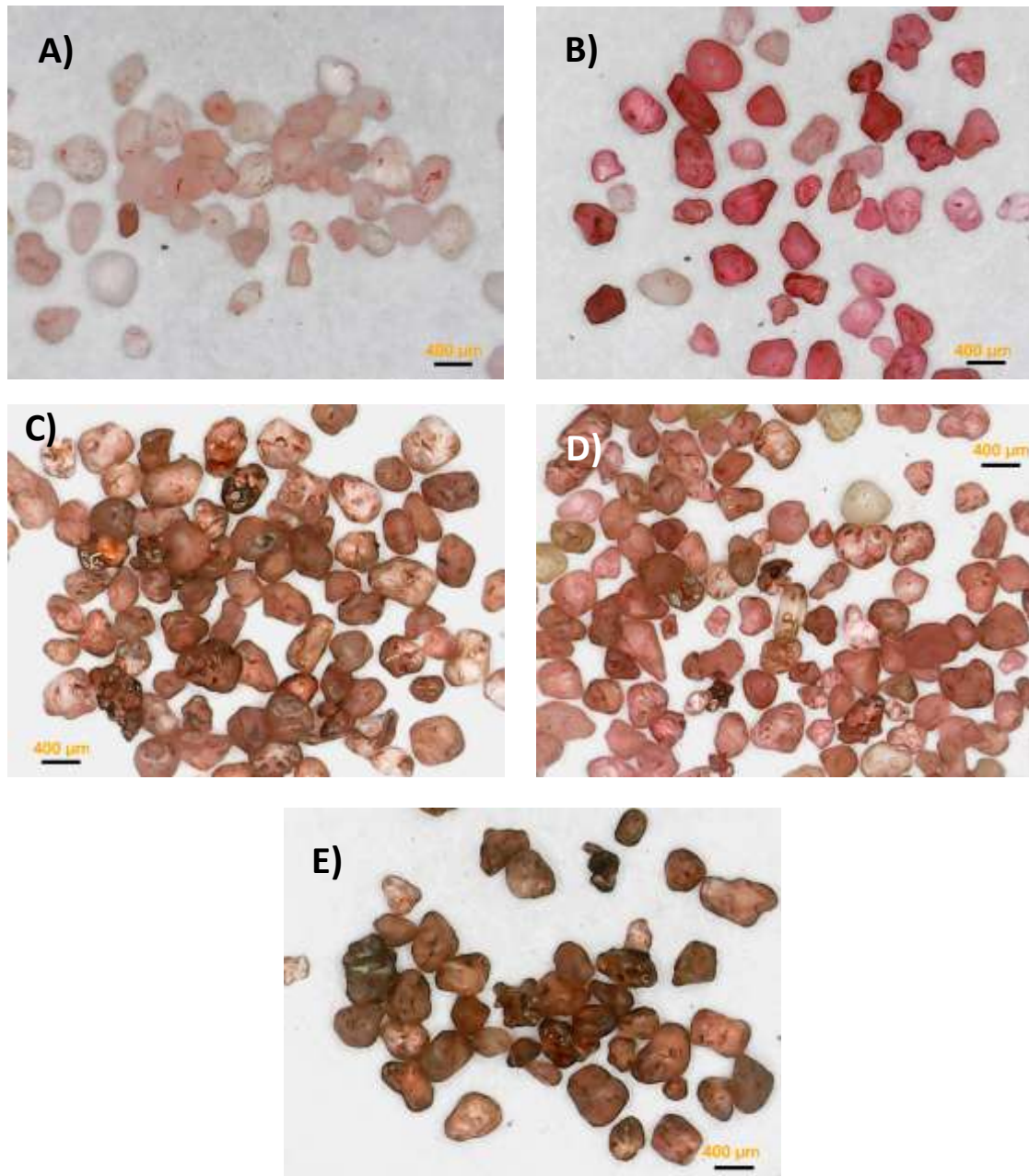


Figura 22 - Imagens de microscopia óptica das amostras após processo de filtração com solução de R6G de 10 μM . a) Areia Pura; b) AOG300-3; c) AOG250-5; d) AOG250-4; e) AOG250-3.

4.10.2 Resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura

Com a microscopia eletrônica de varredura (Figura 23) é possível verificar a pirólise do AC na superfície do grão comparativamente com a areia pura.

Na (fig. 23a) a morfologia da areia pura apresenta rugosidade enquanto que as demais a superfície demonstra ser uniforme, o que condiz com a deposição de material fruto da pirólise do AC que solidificou sobre o substrato. Também é visto que a solidificação pode ocorrer de forma irregular como a da AOG300-3 que aparenta formar rugosidade e sulcos quando comparo as amostras de menor temperatura. Na (fig. 24a) há indícios da presença de Rodamina 6G na superfície do grão com estruturas que aparecem sobre a superfície, comparativamente a (fig. 23a). Já as amostras que passaram por filtração (fig. 24b a 24e) apresentaram alteração na sua morfologia, que é o acúmulo da Rodamina sobre o compósito, além da presença de poros e fissuras.

A morfologia geral pode ser verificada nas imagens de microscopia eletrônica apresentadas das Figuras 25 e 26, na escala de $500\ \mu m$, assim como eventual aglutinação dos grãos durante o processo de filtragem. Nas amostras pós-filtragem é visto regiões na superfície do compósito em que houve acúmulo da R6G, na Figura 27 temos o comparativo de regiões com e sem acúmulo de R6G assim como na Figura 28 onde a rugosidade da superfície indica a presença de R6G.

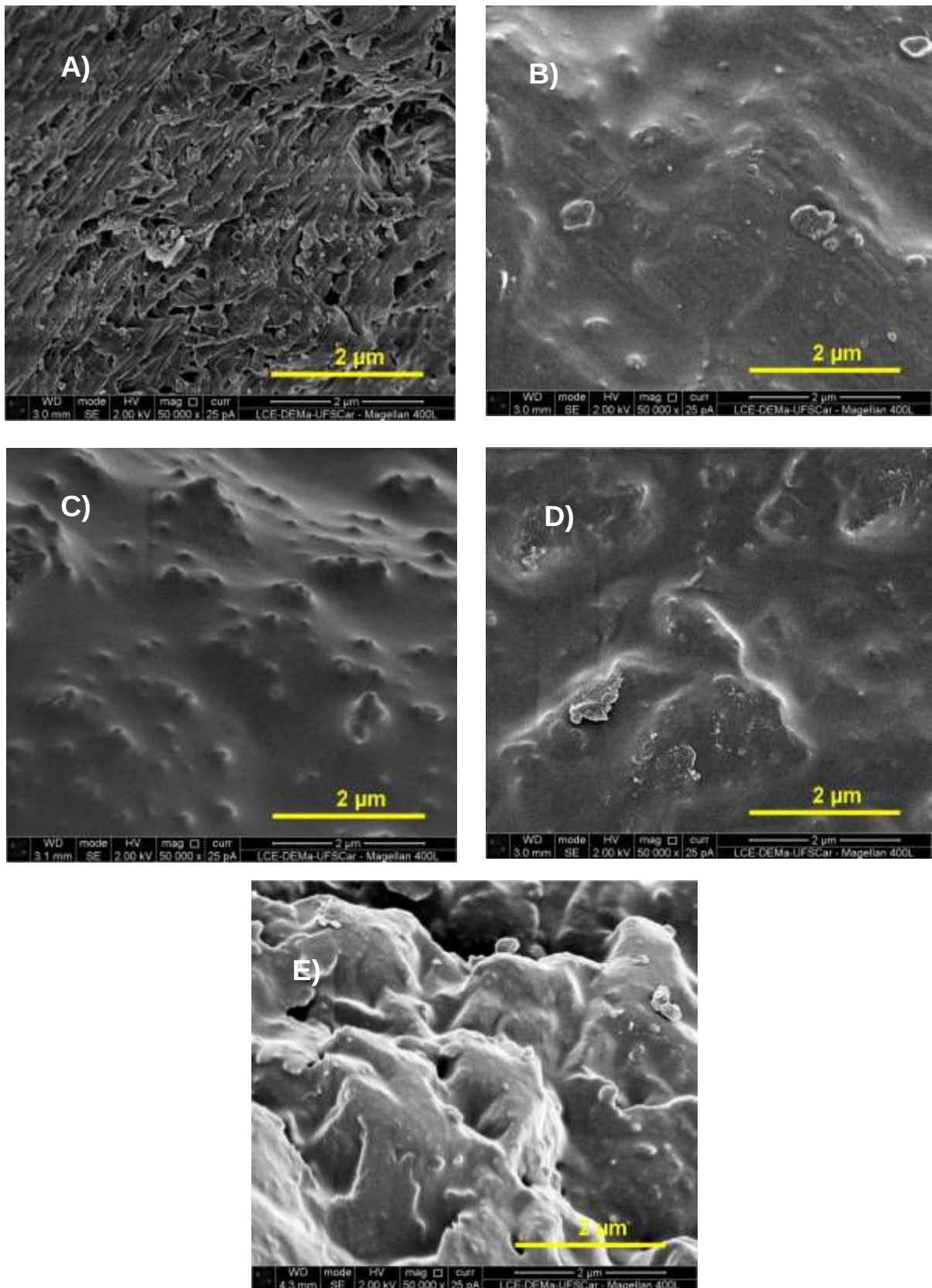


Figura 23 – Imagens de MEV das amostras pré filtragem escala 2 μm a) Areia Pura; b) AOG250-3; c) AOG250-4; d) AOG250-5; e) AOG300-3.

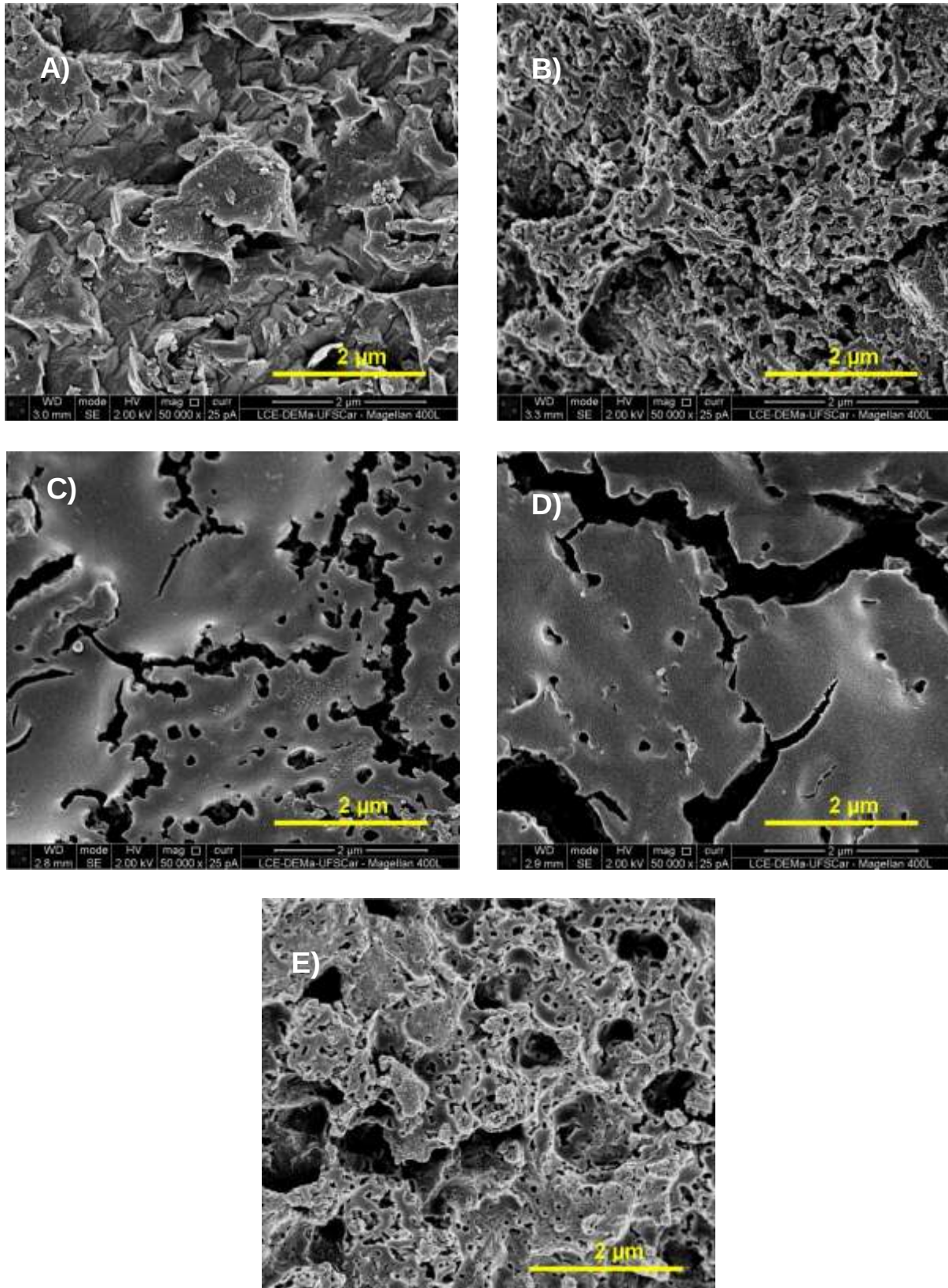


Figura 24 – Imagens de MEV das amostras escala 2 μm a) Areia Pura pós filtragem; b) AOG250-3 pós filtragem; c) AOG250-4 pós filtragem; d) AOG250-5 pós filtragem; e) AOG300-3 pós filtragem.

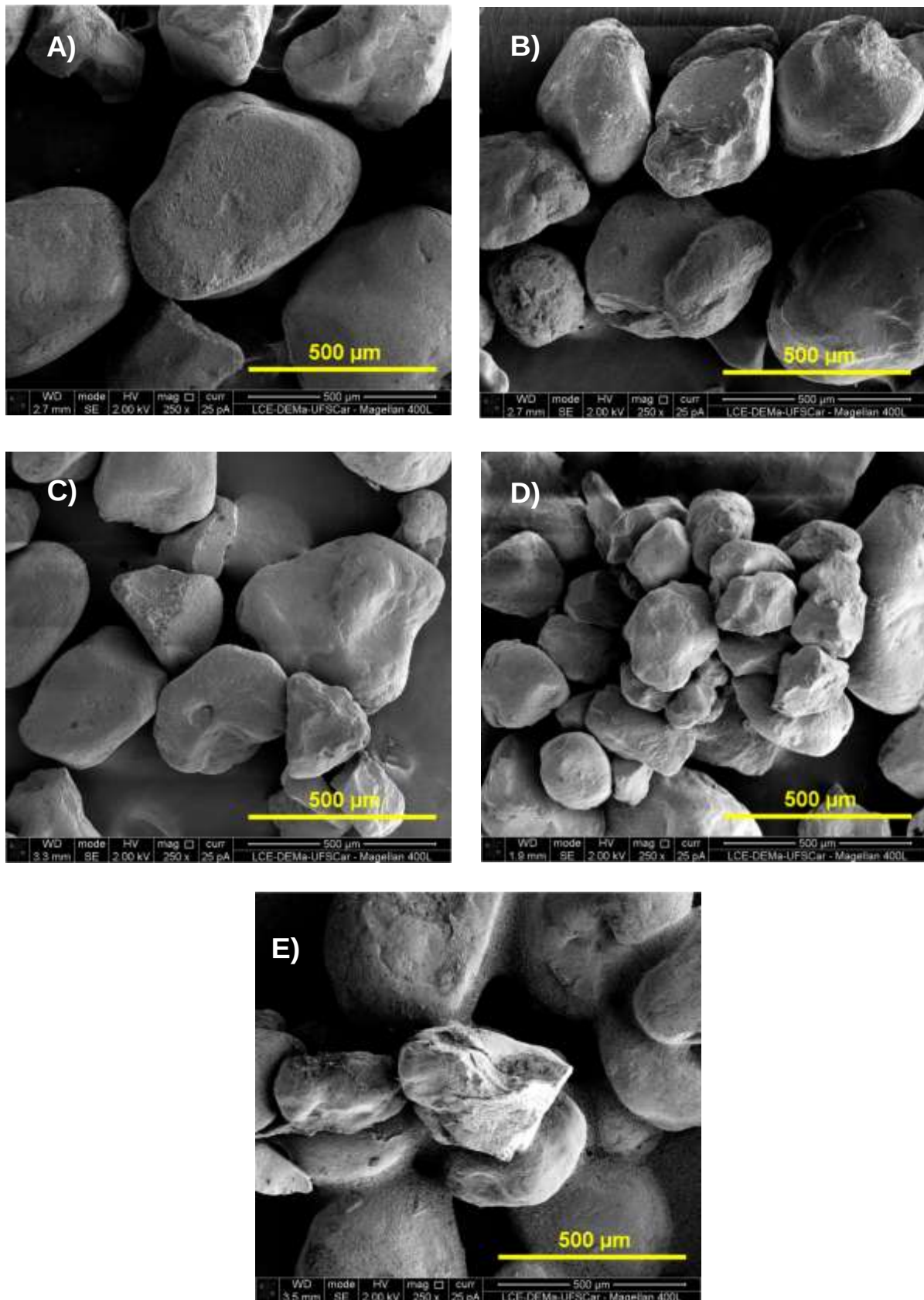


Figura 25 – Imagens de MEV das amostras pré filtragem escala 500 µm a) Areia Pura; b) AOG250-3; c) AOG250-4; d) AOG250-5; e) AOG300-3.

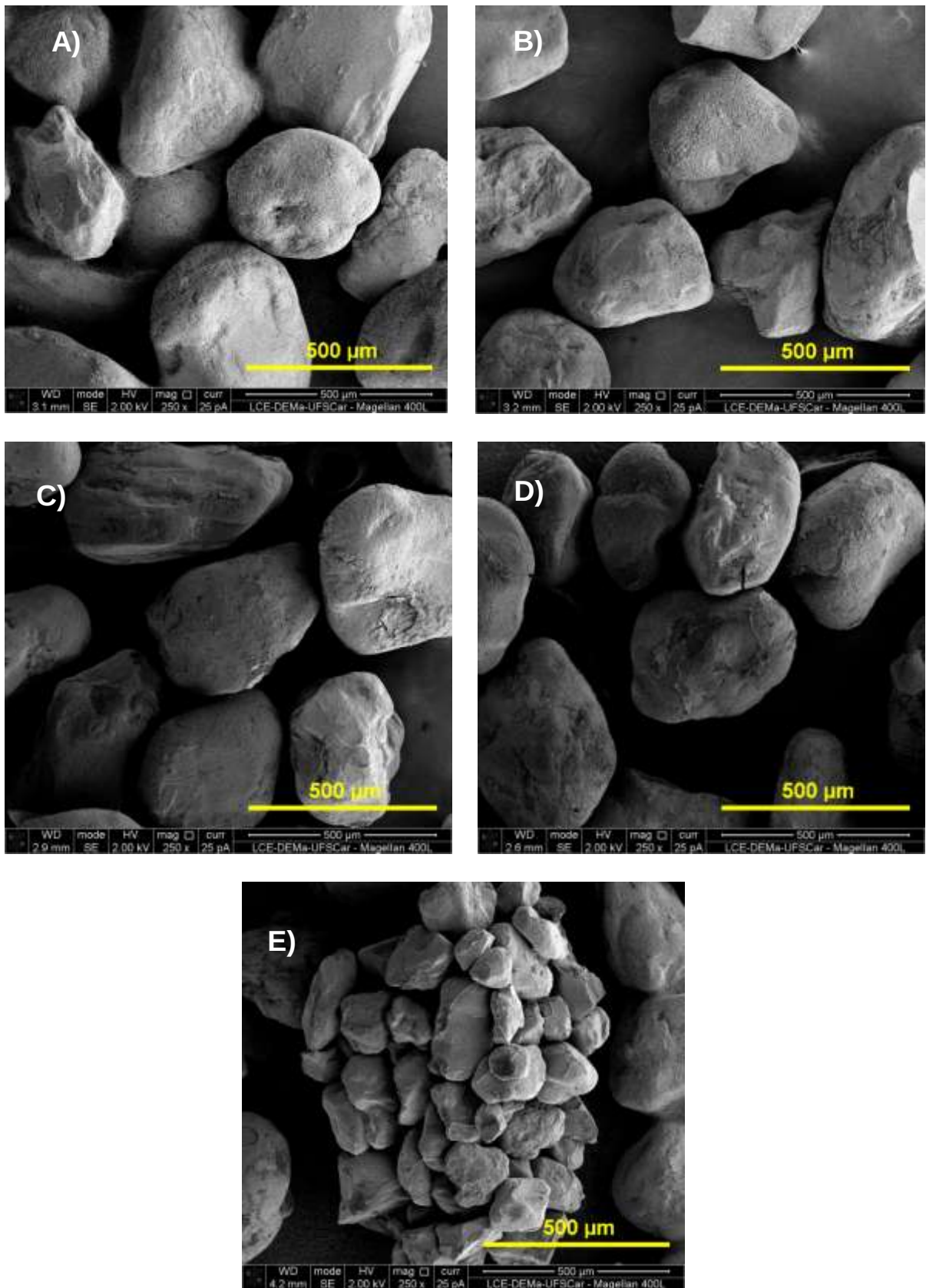


Figura 26 – Imagens de MEV das amostras escala 500 μm a) Areia Pura pós filtragem; b) AOG250-3 pós filtragem; c) AOG250-4 pós filtragem; d) AOG250-5 pós filtragem; e) AOG300-3 pós filtragem.

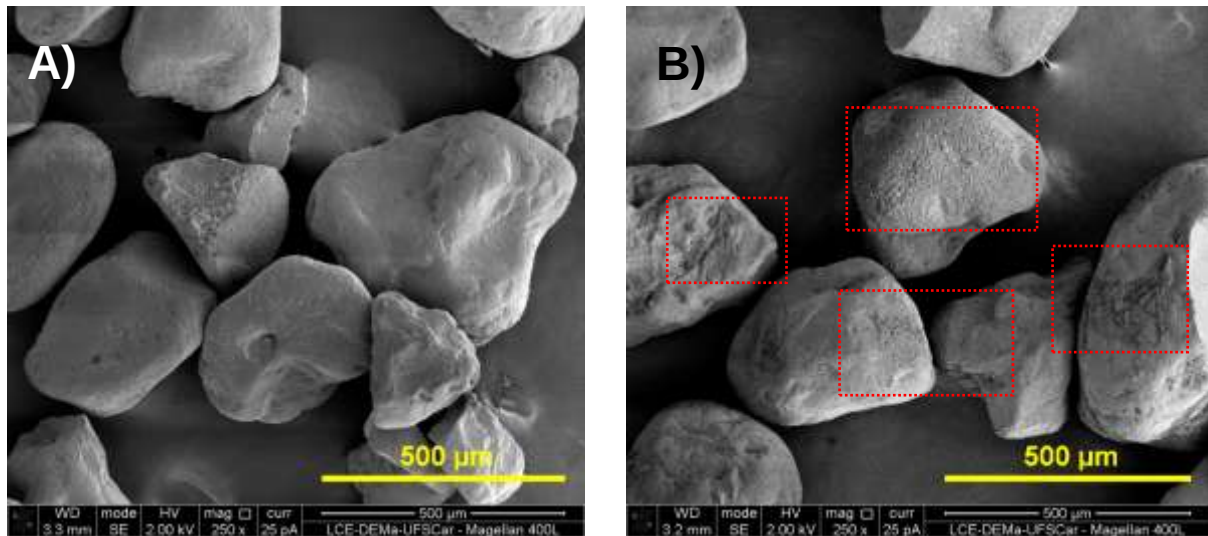


Figura 27 – Imagens de MEV das amostras 500 μm : a) AOG250-4 pré filtragem, b) AOG250-3 pós filtragem com regiões de acúmulo de R6G.

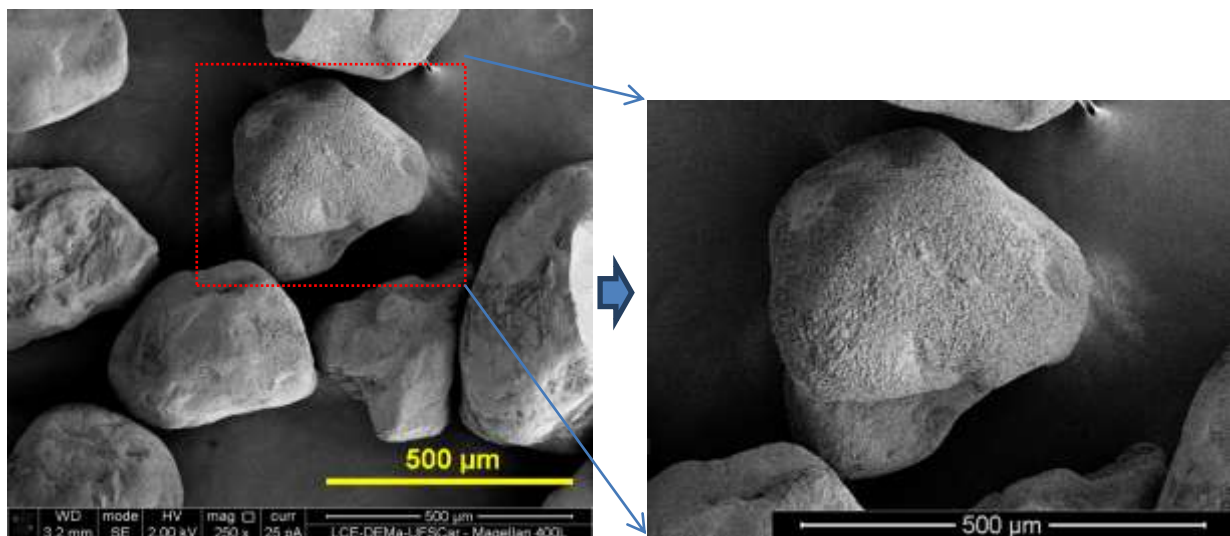


Figura 28 – Imagens de MEV das amostras 500 μm : a) AOG250-3 pós filtragem, b) AOG250-3 pós filtragem foque numa região de acúmulo de R6G.

4.10.3 Resultado da espectroscopia de raios X por dispersão em energia

Com relação aos espectros das Figuras 29 e 30 verifica-se a presença de carbono, oxigênio e silício, que são os elementos presentes no substrato de areia e no seu revestimento de óxido de grafeno, com o pico em zero de energia sendo característico do equipamento. Nas tabelas 3 e 4 estão os percentuais de quantidades de massa e quantidade atômica dos elementos das amostras analisadas, considerando a razão entre a quantidade atômica de carbono e silício, temos valores de 3,868 e 4,179 respectivamente para a amostra pré-filtragem e pós-filtragem, esse aumento na quantidade relativa de carbono é condizente com o acúmulo da Rodamina 6G no compósito. Traços de cloro condizentes com a presença desse elemento na molécula de R6G, enquanto que a presença de alumínio ocorreu devido ao porta amostra. Já o espectro da Figura 31 e quantidades da tabela 5 são referentes a areia pura, visto a presença exclusiva de silício e oxigênio nas proporções relativas ao óxido de silício. O mapa elementar (Figura 32) da amostra a AOG300-3 pré-filtragem demonstra a distribuição homogênea dos elementos, o que é esperado do substrato de areia pura em relação ao silício e ao oxigênio, mas a homogeneidade da distribuição do carbono demonstra tal característica para o revestimento do substrato com óxido de grafeno.

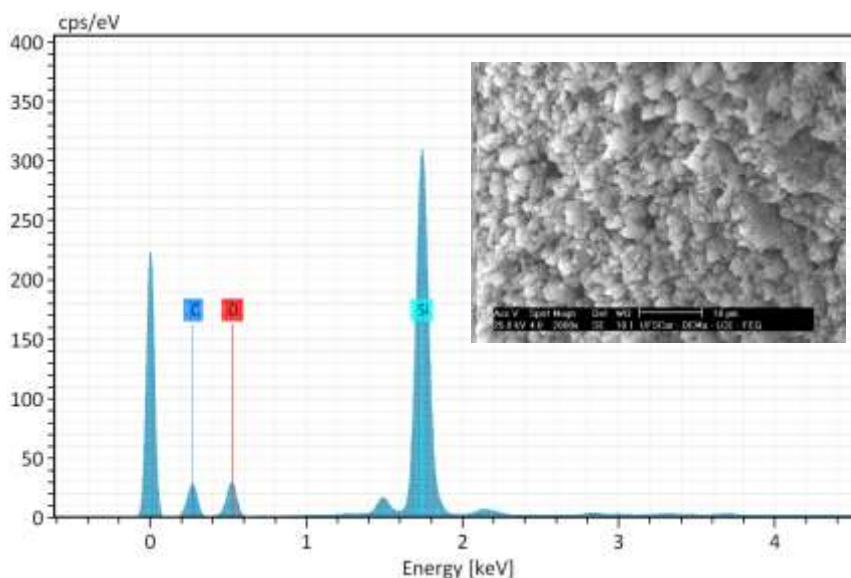


Figura 29 – Espectro de EDS da amostra AOG300-3. Inserte, região da amostra de onde foi coletado o espectro.

Tabela 3 – Dados da análise de EDS da amostra AOG300-3.

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Carbon	6	237395	24,68	43,75	56,68	2,70	10,92
Oxygen	8	265185	16,39	29,05	28,25	1,79	10,93
Silicon	14	3558803	15,35	27,20	15,07	0,69	4,52
Sum			56,42	100,00	100,00		

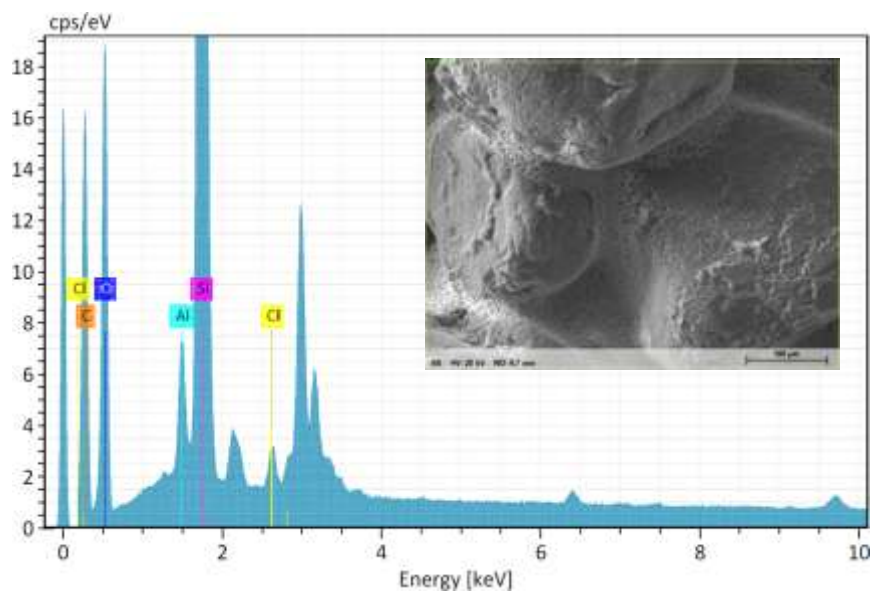


Figura 30 – Espectro de EDS da amostra AOG300-3 pós-filtração. Inserte, região da amostra de onde foi coletado o espectro.

Tabela 4 – Dados da análise de EDS da amostra AOG300-3 pós- filtração.

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Carbon	6	119811	28,47	42,53	54,96	3,20	11,24
Oxygen	8	151852	21,34	31,89	30,94	2,38	11,14
Aluminium	13	52141	0,83	1,24	0,71	0,07	7,96
Silicon	14	1553904	15,93	23,80	13,15	0,72	4,51
Chlorine	17	22422	0,36	0,54	0,24	0,04	10,36
Sum			66,93	100,00	100,00		

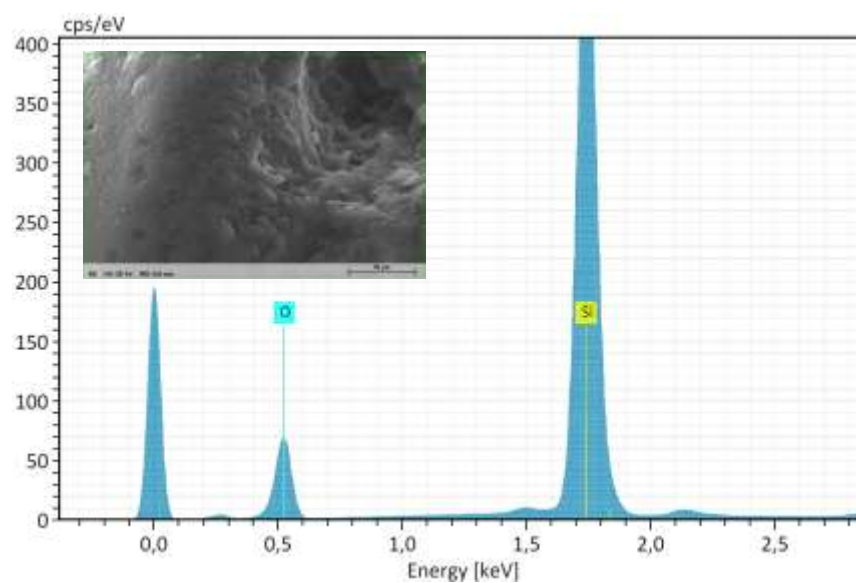


Figura 31 – Espectro de EDS da amostra Areia Pura. Inserte, região da amostra de onde foi coletado o espectro.

Tabela 5 – Dados da análise de EDS da Areia Pura.

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Oxygen	8	782449	19,36	53,59	66,96	2,05	10,58
Silicon	14	4498065	16,77	46,41	33,04	0,76	4,50
		Sum	36,13	100,00	100,00		

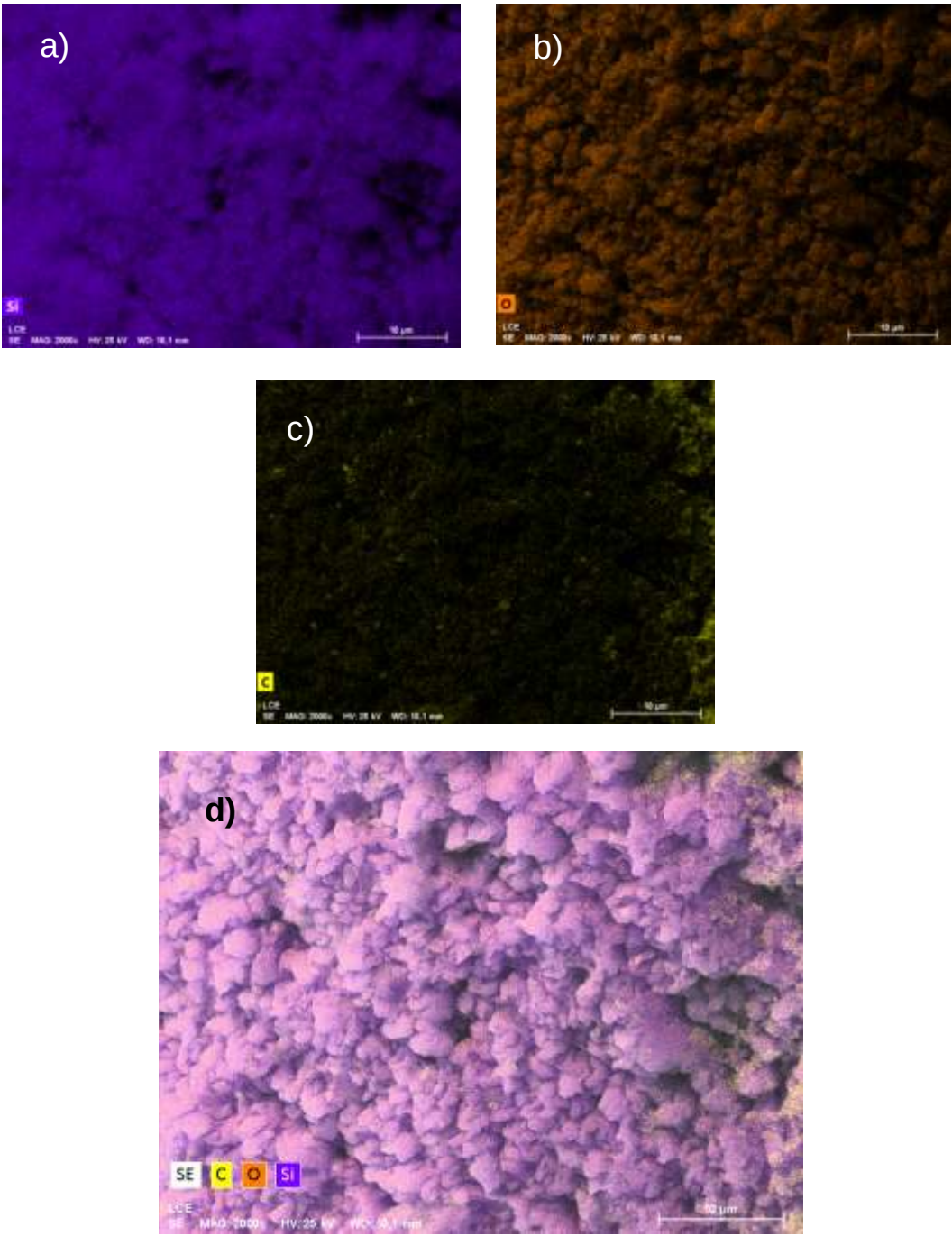


Figura 32 – Mapa de EDX para amostra AOG300-3 pré-filtragem a) silício, b) oxigênio, c) carbono, d) junção dos três mapas anteriores.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram preparados compósitos areia-óxido de grafeno (AOG) por meio do processo de pirólise do ácido cítrico em ar, em temperaturas moderadas (200 a 300 °C), otimizando os parâmetros de síntese (temperatura-tempo e % em massa de AC) dentro da faixa proposta, para estudos da filtração e remoção do corante Rodamina 6G diluída em água. Resultados de espectroscopia Raman confirmaram a formação de óxido de grafeno a partir da pirólise do AC em temperaturas de 300 °C, pela identificação das bandas D, G, e 2D nos espectros.

Os compósitos AOG apresentaram alta eficiência na remoção do corante Rodamina 6G da água nos processos de filtração por coluna (99 %, 40 ml de R6G a 20 µM), comparado a areia pura e ao carvão ativado usado em filtro comercial que apresentaram eficiência de remoção muito baixa para a mesma solução de Rodamina 6G (< 10%). Dentre as amostras preparadas a amostra AOG300-3 produzida com uma razão de massa de AC/areia de 3% e temperatura de 300°C/2h apresentou uma eficiência de remoção de até 99% em filtração por coluna, em condições de concentração de solução aquosa de 20 µM de Rodamina 6G e 1,0 g de compósito para até 80 ml de solução. A capacidade máxima de remoção foi de 0,40 mg/g.

Resultados de eficiência de remoção de R6G semelhantes ao obtido para a amostra AOG300-3 também foram obtidos para as amostras AOG250-4 e AOG250-5, porém estas amostras apresentaram eficiência de remoção ligeiramente menor comparado a AOG300-3.

No teste de remoção por contato, os resultados foram analisados utilizando o modelo de cinética de adsorção de Lagergren. A melhor condição de remoção de R6G da água foi uma capacidade de 0,047 mg/g para as amostras AOG250-4, AOG250-5, e AOG300-3.

A microscopia óptica permitiu avaliar a morfologia do compósito antes e depois do processo de filtração, identificando a presença de uma camada de ácido cítrico pirolizado de coloração marrom (resultado do processo de pirólise) observada pré-filtração, como também do poluente R6G sobre a superfície do AOG observado pós filtração. A coloração marrom do material, observada nas imagens de microscopia óptica, variou conforme a temperatura e a quantidade de ácido cítrico utilizado na preparação do compósito AOG.

Além disso, imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram outras características da superfície, confirmando a presença de uma camada óxido de grafeno depositada sobre o substrato de areia e observaram-se também rachaduras e microporos na morfologia da camada pirolizada formada sobre a areia, analisado pré-filtração. Imagens de MEV de amostras analisadas pós-filtração mostraram regiões de acúmulo de Rodamina 6G sobre a superfície dos compósitos AOG estudados.

Análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDX) permitiram caracterizar as espécies atômicas presentes nas amostras de substrato e do compósito AOG, antes e depois do processo de filtração. A homogeneidade da deposição do OG sobre o substrato de areia foi confirmada por EDX, nas amostras analisadas antes do processo de filtração. O acúmulo de R6G sobre a superfície dos compósitos também foi confirmada, nas amostras analisadas pós-filtração. Para aplicação prática o compósito AOG produzido é capaz de remover aproximadamente 0,4 g de R6G (20 μ M) de 1,0 litro de água utilizando 1,0 kg de compósito em processo de filtração por coluna.

6. REFERÊNCIAS

-
- [1] E. DeNicola, O. S. Aburizaiza, A. Siddique, H. Khwaja, D. O. Carpenter, ***“Climate***
 - [2] H. M. Hegab, A. ElMekawy, B. van den Akker, M. Ginic-Markovic, Christopher Saint, Gayle Newcombe, Deepak Pant, ***“Innovative graphene microbial platforms for domestic wastewater treatment”***. Rev Environ Sci Biotechnol **17**, 2018, 147–158.
 - [3] Z. Ding, X. Hu, V. L. Morales, B. Gao, ***“Filtration and transport of heavy metals in graphene oxide enabled sand columns”***, Chemical Engineering Journal **257**, 2014, 248–252.
 - [4] A. Bennett, ***“Developments in desalination and water reuse”***, Filtration + Separation, **52**(4), 2015, 28-33.
 - [5] J. H. Al-Rifai, H. Khabbaz, A I. Schäfer, ***“Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in a water recycling process using reverse osmosis systems”***. Separation and Purification Technology **77**, 2011, 60–67.
 - [6] A. Siddiqi, L. D. Anadon, ***“The water–energy nexus in Middle East and North Africa”***. Energy Policy. **39**, 2011, 4529-4540.
 - [7] B. M. Cieslik, J. Namiesnik, P. Konieczka, ***“Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods”***. Journal of Cleaner Production **90**, 2015, 1-15.
 - [8] X. He, M. Iasmin, L. O. Dean, S. E. Lappi, J. J. Ducoste, F. L. de los Reyes, ***“Evidence for Fat, Oil, and Grease (FOG) Deposit Formation Mechanisms in Sewer Lines”***, Environ. Sci. Technol., **45**(10), 2011, 4385–4391.
 - [9] Y. Sun, Z. Chen, G. Wu, Q. Wu, F. Zhang, Z. Niu, H. Y. Hu, ***“Characteristics of water quality of municipal wastewater treatment plants in China: implications for resources utilization and management”***, Journal of Cleaner Production, **131**, 2016, 1–9.
 - [10] Pratik Kumar, Hadji Rehab, Krishnamoorthy Hegde, Satinder Kaur Brar, Maximiliano Cledon, Azadeh Kermanshahi-pour, Sung Vo Duy, Sébastien Sauvé, Rao Y. Surampalli, ***“Physical and biological removal of Microcystin-LR and other water contaminants in a biofilter using Manganese Dioxide coated sand and Graphene sand composites”***, Science of the Total Environment **703**, 2020, 135052.
 - [11] Pratik Kumar, José Alberto Espejel Pérez, Maximiliano Cledon, Satinder Kaur Brar, Sung Vo Duy, Sébastien Sauvé, Émile Knystautas. ***“Removal of microcystin-LR and other water pollutants using sand coated with bio-optimized carbon submicron particles: Graphene oxide and reduced graphene oxide”***. Chemical Engineering Journal **397**, 2020, 125398.

-
- [12] W. Hou, Y. Zhang, T. Liu, H. Lu, Li He, ***“Graphene oxide coated quartz sand as a high performance adsorption material in the application of water treatment”***, RSC Adv., **5**, 2015, 8037-8043.
- [13] S. S. Gupta, T. S. Sreeprasad, S. M. Maliyekkal, S. Kumar Das, T. Pradeep, ***“Graphene from Sugar and its Application in Water Purification”***, ACS Appl. Mater.Interfaces, **4**, 2012, 4156–4163.
- [14] V. P. Parvathi, M. Umadevi, R. Bhaviya Raj, ***“Improved waste water treatment by bio-synthesized Graphene Sand Composite”***, Journal of Environmental Management **162**, 2015, 299-305.
- [15] X. Li, J. Sun, Y. Che, Yan Lv, F. Liu. ***“Antibacterial properties of chitosan chloride-graphene oxide composites modified quartz sand filter media in water treatment”***. International Journal of Biological Macromolecules **121**, 2019, 760–773.
- [16] V. Chandra, J. Park, Y. Chun, J. W. Lee, In-Chul Hwang, K. S. Kim, ***“Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal”***, ACS Nano, **4**, **7**, 2010, 3979–3986.
- [17] F. B. Juliato, ***“Síntese e caracterização de compósito areia/ácido cítrico aplicado na filtragem de água”***, Trabalho de Conclusão de Curso - Universidade Estadual Paulista - Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro (2019).
- [18] V. P. Parvathi, M. Umadevi, R. B. Raj, ***“Improved waste water treatment by bio-synthesized Graphene Sand Composite”***, Journal of Environmental Management **162**, 2015, 299-305.
- [19] A. Kelarakis, ***“Graphene quantumdots: In the crossroad of graphene, quantumdots and carbogenic nanoparticles”***, Current Opinion in Colloid & Interface Science **20**, 2015 354–361.
- [20] Y. Dong, J. Shao, C. Chen, H. Li, R. Wang, Y. Chi, X. Lin, G. Chen, ***“Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid”***, CARBON **50**, 2012, 4738–4743.
- [21] N. M. de Andrade Junior. ***“Propriedades fotoluminescentes de pontos quânticos de carbono sintetizados a partir da pirólise de ácido cítrico”***, Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual Paulista - Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro (2020).
- [22] M. M. Barbooti, D. A. Al-sammerrai. ***“Thermal Decomposition of Citric Acid”***. Petroleum Research Center, Council of Scientific Research, Jadiriya, P. O. Box 10039, Baghdad (Iraq), **98**, 1986, 119-126.
- [23] F. J. Duarte and L. W. Hillman (Eds.), ***“Dye Laser Principles”*** (Academic, New York, 1990).

-
- [24] E. R. Nestmann, G. R. Douglas, T. I. Matula, C. E. Grant e D. J. Kowbel. ***“Mutagenic Activity of Rhodamine Dyes and Their Impurities as Detected by Mutation Induction in Salmonella and DMA Damage in Chinese Hamster Ovary Cells”***, Cancer Research **39**, 1979, 4412-4417.
- [25] A.R, Simpson HM, Duberman J, et al. ***“Toxicity of Organic Fluorophores Used in Molecular Imaging”***: Literature Review. Molecular Imaging, 8(6), 2009.
- [26] P. Venkateswarlu, et al. ***“Transient excited singlet state absorption in Rhodamine 6G”***, Pramana - J. Phys., **28**, 1987, 59-71.
- [27] F. M. Zehentbauer, C. Moretto, R. Stephen, T. Thevar, J. R. Gilchrist, D. Pokrajac, K. L. Richard, J. Kiefer. ***“Fluorescence spectroscopy of Rhodamine 6G: Concentration and solvent effects”***. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **121**, 2014, 147–151.
- [28] L. de Souza Leite, M. T. Hoffmann, F. S. de Vicente, D. V. dos Santos, A. Mesquita, F. B. Juliato, L. A. Daniel. ***“Screening of new adsorbents to remove algal organic matter from aqueous solutions: kinetic analyses and reduction of disinfection by-products formation”***, Environ. Sci. Pollut. Res. **30**, 2023, 2800–2812.
- [29] T. D. Z. Atvars, C. Martelli, ***“Espectroscopia de Luminescência”***, Revista Chemkeys, n2 (2002).
- [30] M. A. Omary, H. H. Patterson. ***“Luminescence, Theory”***. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry **3**, 2017, 636.
- [31] W. Zhou, R. P. Apkarian, Z. L. Wang, D. Joy. ***“Fundamentals of Scanning Electron Microscopy”***. Scanning Microscopy for Nanotechnology. Springer (2006) 1-40.
- [32] D. E. Newbury, N. W. M. Ritchie. ***“Elemental mapping of microstructures by scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectrometry (SEM=EDS): extraordinary advances with the silicon drift detector (SDD)”***. J. Anal. At. Spectrom **28**, 2013, 973-988
- [33] R.S. Das, Y.K. Agrawal, ***“Raman spectroscopy: Recent advancements, techniques and applications”***, Vibrational Spectroscopy, **57**, 2011, 163-176.
- [34] X. D. Betriu, S. A. García, C. Botas, P. Álvarez, J. S. Marcos, C. Prieto, R. Menéndez, A. Andrés, ***“Raman spectroscopy for the study of reduction mechanisms and optimization of conductivity in graphene oxide thin films”***, J. Mater. Chem. C, 2013, 6905 -6912.
- [35] H. Moussout, Hammou Ahlafi, Mustapha Aazza, Hamid Maghat, ***“Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models”***, Karbala International Journal of Modern Science, **4**, 2018, 244-254.

-
- [36] E. D. Revellame, D. L. Fortela, Wa. Sharp, R. Hernandez, M. E. Zappi. ***“Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review”***. Cleaner Engineering and Technology **1**, 2020, 100032.
- [37] S. M. E. Yakout, A. A. Abdeltawab, K. Elhindi, A. Askalany, ***“Uranium Dynamic Adsorption Breakthrough Curve onto Rice Straw Based Activated Carbon Using Bed Depth Service Time Model”***, BioResources **13**(4), 2018, 9143-9157.
- [38] L. A. de Almeida, ***“Síntese e caracterização de óxidos de grafeno a partir da pirólise de ácido cítrico em atmosfera inerte de nitrogênio”***, Trabalho de conclusão de curso - Universidade Estadual Paulista - Instituto de Geociências e Ciências Exatas. Rio Claro (2022).

APÊNDICE A

IMAGENS DE FILTRAÇÕES

Imagens dos resultados das filtrações para os compósitos de parâmetros de 3% 300 °C para variação de tempo, o primeiro frasco contém o compósito, o último frasco a direita contém a solução de filtragem de referência (10 μ M), e os frascos do meio são os volumes filtrados de 5 ml em 5 ml.

a)



b)



c)



Figura A-1: Imagens das filtrações das amostras de 3%, 300 °C. a) 2h. b) 4h. c) 6h.

Imagens dos resultados das filtrações para o compósito AOG300-3 para variação de massa de compósito. O último frasco a direita contém a solução de filtragem de referência (10 μ M).

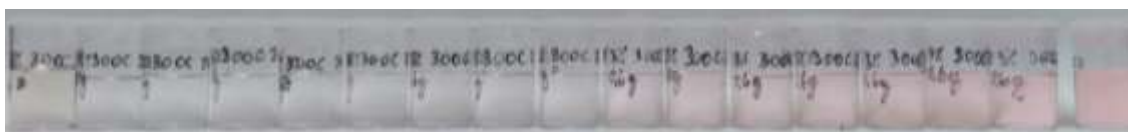
a)



b)



c)



d)

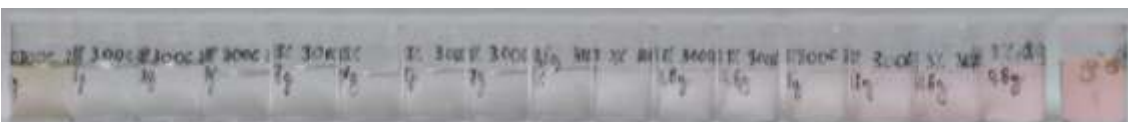


Figura A-2: Imagens das filtrações das amostras de 3%, 300 °C, 2h. a) 0,2 g. b) 0,4 g. c) 0,6 g, d) 0,8 g.