

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Síntese e caracterização de compósito areia/ácido cítrico aplicado na filtragem de água

Felipe Bonganha Juliato

Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro (SP)

2019

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

Felipe Bonganha Juliato

Síntese e caracterização de compósito areia/ácido cítrico aplicado na
filtragem de água

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de
Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho, para obtenção do grau de Bacharel em
Física.

Rio Claro - SP

2019

J94s

Juliato, Felipe Bonganha

Síntese e caracterização de compósito areia/ácido cítrico aplicado na filtragem de água. / Felipe Bonganha Juliato. -- Rio Claro, 2019

42 p. : il., tabs. + 1 CD-ROM

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro

Orientador: Alexandre Mesquita

1. Areia. 2. Ácido cítrico. 3. Filtro. 4. Rodamina. 5. Espectroscopia. I. Título.

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

Essa ficha não pode ser modificada.

Felipe Bonganhi Juliato

Síntese e caracterização de compósito areia/ácido cítrico aplicado na filtração de água

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao
Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de
Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho, para obtenção do grau de Bacharel em
Física.

Comissão Examinadora

_____ (orientador)

Rio Claro, _____ de _____ de _____.

Assinatura do aluno

Assinatura do orientador

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, meus agradecimentos vão para minha família. Minha mãe Sandra, que sempre me incentivou ao curso de Física e acreditou na minha capacidade de me desenvolver e alcançar o melhor. Meu pai, Fernando, que me ajudou em todos os momentos que precisei de apoio e sempre quis me ensinar tudo o que sabe. Meu irmão Guilherme, que sempre se mostrou muito parceiro e disponível para me ajudar. Minha avó, Dona Cida, que sempre viu o melhor em mim e não parou de torcer e rezar pelo meu sucesso.

Devo também agradecer uma pessoa muito especial na minha vida, minha namorada e companheira Carla, que durante todo esse processo esteve ao meu lado, comemorando minhas conquistas e me dando toda a força possível em momentos de sofrimento. Não se conformando até eu ficar bem e até tudo dar certo, me enchendo de amor.

Não posso deixar de agradecer meus amigos, tanto aqueles que estão comigo desde muitos anos atrás, quanto aos que fiz durante a graduação. Amigos esses, que estiveram ao meu lado nos momentos de distração tornando os dias mais felizes e renovando minhas forças a cada semana que passava.

Também, agradecer meu orientador, Alexandre, que me proporcionou a oportunidade de trabalhar em um projeto com a minha cara e que se mostrou sempre disposto a me ensinar e ajudar em todas as dificuldades durante o projeto. Agradeço pela paciência, por todos os ensinamentos e por me auxiliar favorecendo meu crescimento profissional.

Devo agradecer a Unesp que me acolheu e a todos os professores que passaram por essa minha jornada, que deixaram um pouquinho de si em cada aula e trouxeram novos ensinamentos para mim. Além de agradecer também os técnicos dos laboratórios que sempre estiveram presentes e dispostos a colaborar.

Agradeço também a FAPESP (processo 2018/08162-3) que financiou minha pesquisa possibilitando o desenvolvimento deste projeto.

RESUMO

A utilização de águas residuais domésticas tratadas tornou-se uma necessidade e é geralmente aceita globalmente como um importante recurso hídrico devido à escassez global de abastecimento de água. O material mais utilizado atualmente na purificação de água é o carvão ativado derivado de fontes vegetais. Tem sido mostrado que o grafeno quimicamente sintetizado, bem como o óxido de grafeno, podem ser ancorados na superfície da areia de rio para fazer adsorventes eficazes que removem íons de metais pesados, pesticidas, e corantes naturais. Esses materiais apresentam maior capacidade de adsorção em comparação ao carvão ativado quando se comparam massas iguais de carbono. O grafeno tem se mostrado um material muito promissor devido às suas características notáveis, sendo foco de pesquisas ilimitadas e acredita-se que seja capaz de revolucionar o processo de tratamento de águas residuais domésticas. Assim, neste projeto de pesquisa, apresenta-se uma proposta de estudo (preparação e caracterização) de materiais compósitos areia/grafeno aplicados na purificação de água. Nosso objetivo final é obter um material compósito, a partir de ácido cítrico anexado à areia comum de construção sem a necessidade de ligantes de modo a atuar como adsorvente de contaminantes. Pretende-se diretamente estudar a eficiência desse compósito na purificação de pigmentos. Serão usadas soluções de água e rodamina 6G para determinar a eficácia na adsorção pelo compósito, além de uma solução de Azul Procion. Serão realizadas medidas de espectroscopia de absorção das soluções após a adição dos compósitos e filtração. As técnicas de espectroscopia Raman, espectroscopia de infravermelho e microscopia óptica serão empregadas com o intuito de analisar a morfologia e estrutura do compósito areia/ácido cítrico.

Palavras-chave: Areia, Ácido cítrico, Filtro, Rodamina 6G, Espectroscopia.

ABSTRACT

The use of treated domestic wastewater has become a necessity and is generally accepted globally as an important water resource due to the global shortage of water supply. The most commonly used material in water purification is activated carbon derived from vegetable sources. It has been shown that chemically synthesized graphene as well as graphene oxide can be anchored on the surface of river sand to make effective adsorbents that remove heavy metal ions, pesticides and natural dyes. These materials have higher adsorption capacity compared to activated carbon when comparing equal masses of carbon. Graphene has proven to be a very promising material because of its remarkable features, being the focus of unlimited research and believed to be capable of revolutionizing the domestic wastewater treatment process. Thus, this research project presents a proposal for the study (preparation and characterization) of sand/graphene composites applied in water purification. Our ultimate goal is to obtain a composite material, from citric acid attached to the common building sand without the need for binders in order to act as an adsorbent for contaminants. It is intended to directly study the efficiency of this composite in the purification of pigments. Water and rhodamine 6G solutions will be used to determine the adsorption efficiency of the composite, besides an other solution of Blue Procion. Measurements of absorption spectroscopy of solutions after the addition of composites and filtration will be performed to analyze the adsorption capacity. The techniques of Raman spectroscopy, Infrared spectroscopy and optical microscopy will be used in order to analyze the morphology and structure of sand/citric acid composite.

Keywords: Sand, Citric acid, Filter, Rhodamine 6G, Spectroscopy.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	7
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
2.1. Rodamina 6G	12
3. DESENVOLVIMENTO	15
3.1. Materiais.....	15
3.2. Métodos de preparação	15
3.3. Técnicas experimentais	19
3.3.1. Espectrofotômetro de absorção óptica.....	19
3.3.2. Espectroscopia de absorção UV/VIS.....	20
3.3.3. Espectroscopia Raman	21
3.3.4. Espectroscopia infravermelho (FTIR).....	22
3.3.5. Microscopia óptica.....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	24
4.1. Espectroscopia de absorção UV/VIS.....	24
4.2. Espectroscopia Raman	33
4.3. Espectroscopia infravermelho (FTIR).....	34
4.4. Microscopia óptica.....	35
5. CONCLUSÃO	38
REFERÊNCIAS	39

1. INTRODUÇÃO

A utilização de águas residuais domésticas tratadas tornou-se uma necessidade e é geralmente aceita globalmente como um importante recurso hídrico devido à escassez global de abastecimento de água. Muitos países reciclam eficientemente suas águas residuais domésticas para suplementar suas necessidades totais de água [1]. Cingapura é um bom exemplo dessa estratégia, em que 30% de sua água potável é atualmente fornecida pela reciclagem de efluentes, com a meta de aumentar esse percentual para 55% até 2060 [2]. Por outro lado, o esgoto bruto não tratado é descarregado em corpos de água em países menos desenvolvidos, resultando em eutrofização rápida e riscos significativos para a saúde. Além disso, pode contribuir para várias complicações ambientais, ou seja, exaustão de oxigênio dissolvido e proliferação de algas, devido à presença de muitos poluentes (nutrientes) [1, 3], que representam uma grande ameaça aos organismos vivos e ao meio ambiente. Isto destaca a importância de melhorar os processos de tratamento de águas residuais domésticas, para que o esgoto despejado seja livre de compostos biogênicos, como fosfatos [4]. Por outro lado, projeta-se que as variações climáticas levarão a aumentos na temperatura média mundial (1.4–5.8 °C em 2100) e nos níveis de precipitação, embora a quantidade e tendência destas mudanças sejam regionalmente diferentes [1]. Estes desvios influenciarão consideravelmente a disponibilidade de água, uma vez que o ciclo está intimamente ligado às mudanças climáticas, em particular com os gases de efeito estufa relacionados ao aquecimento global [5]. Essas mudanças afetarão negativamente as quantidades disponíveis de água potável, tornando o tratamento de águas residuais uma estratégia urgente para preencher esta lacuna. Assim, a incorporação de novos materiais poderosos no processo de tratamento pode impactar positivamente seu desempenho e melhorar a qualidade do produto.

As fontes de água cinza (água residual, ou seja, não-industrial, originada a partir de processos domésticos como lavar louça, roupa e tomar banho – corresponde a 50 a 80% de esgoto residencial) podem ser utilizadas de forma eficiente em aplicações agrícolas, urbanas e industriais, desde que sejam efetivamente tratadas. A água dessalinizada é outra possibilidade de se obter água potável, a partir da água do mar ou outras fontes salinas, entretanto, os estudos mostram que o tratamento de águas residuais é 75% mais barata e consome menos energia [6]. Várias etapas de tratamento são normalmente aplicadas em estações de tratamento de águas residuais domésticas para eliminar contaminantes antes da reutilização ou descarga. No entanto,

apesar dessas etapas, vários estudos sublinhou a existência de poluentes, com diferentes concentrações, nos efluentes tratados.

O atual sistema de tratamento de águas residuais domésticas sofre de várias implicações operacionais em diferentes fases, desde o sistema de distribuição até à estação de tratamento de esgoto até ao produto final. As atuais estações de tratamento têm como principais problemas seu consumo de energia, emissão de gases de efeito estufa, ou seja, CO₂, CH₄ e N₂O, e criação de efluentes sólidos [1]. Tem sido debatido que normalmente espera-se que as melhorias no desempenho das estações de tratamento tragam mais consequências negativas. Um exemplo característico é a aplicação de fontes internas/externas de carbono para o processo de remoção de nitrogênio, resultando em um efeito energético negativo e liberando emissões adicionais de gases do efeito estufa [1]. O equilíbrio entre a qualidade da água tratada e o impacto ambiental deve ser considerado quando abordagens inovadoras são aplicadas para aumentar a eficiência das estações de tratamento de esgoto [1, 7].

As águas residuais domésticas contêm vários produtos químicos, incluindo altas quantidades de nitrato, amônio e fósforo, juntamente com níveis elevados de demanda biológica de oxigênio, sólidos suspensos totais e gorduras/óleos/graxa [1]. Os altos níveis de cálcio nas águas residuais domésticas aumentam a formação de depósitos de gorduras/óleos/graxa, levando à corrosão dos tubos de concreto [8]. O fluxo de esgoto pode ser reduzido devido ao acúmulo de orgânicos em tubulações e consequente corrosão causada pelo acúmulo de sulfeto biogênico e geração de ácidos graxos [1, 8]. Além disso, a razão demanda biológica de oxigênio/demanda química de oxigênio é normalmente usada para avaliar a biodegradabilidade das águas residuais domésticas, na qual a alta razão (0,4–0,6) indica um grau aceitável de biodegradabilidade de águas residuais, enquanto baixa razão (0,2–0,4) indica um processo de biodegradação pobre [1, 9]. A proporção indesejável pode levar a várias consequências que incluem um processo de desnitrificação inadequado, aumento dos níveis de demanda química de oxigênio no efluente da estação de tratamento de esgoto, choque tóxico devido a altas cargas e declínio na eliminação do fósforo biológico [1, 9].

O assentamento inadequado e o amontoamento de lodo também podem ocorrer devido à fraca separação de lodo dentro dos tanques de sedimentação devido à proliferação de células bacterianas filamentosas causando desfloculação de lodo ativado e crescimento microbiano disperso que resulta em efluente de água turvo [10]. Por outro lado, os maus odores causados pela

liberação de sulfeto de hidrogênio são um problema em estações de tratamento de esgoto, causando toxicidade, odores prejudiciais e produção de ácido sulfúrico corrosivo, além de aumento dos níveis de amônia [1, 11]. O sulfureto de hidrogênio também pode levar ao desenvolvimento de formação de espuma, aumentando o crescimento das células bacterianas filamentosas, como a *Sphaerotilus natans*, comumente encontradas em estações de tratamento de esgoto, responsáveis pela formação de espuma e volume em lodo ativado [1]. Elas se propagam bem sob altos níveis de sulfeto de hidrogênio e baixos níveis de concentração de oxigênio, causando grandes complicações operacionais, baixa qualidade do efluente e maior manutenção. O baixo tempo de retenção é outro problema que melhora o crescimento de microalgas nos agregados de bactérias/microalgas em águas residuais domésticas. O tempo de retenção hidráulica também influenciará na eliminação de nutrientes e matéria orgânica, além da digestibilidade da biomassa para a geração de biogás [12].

Padrões cada vez mais rígidos implicam a obtenção de níveis muito baixos de contaminantes no efluente de esgoto descartado, ao mesmo tempo em que as metas de sustentabilidade ecológica e econômica exigem baixo consumo de recursos e energia. Isto exige uma mudança na estratégia de estações de tratamento de esgoto, desde o tratamento de águas residuais até a recuperação de recursos de águas residuais. Este conceito requer novas tecnologias que ajudam a melhorar a eficiência do processo de tratamento, mantendo ou diminuindo os orçamentos de operação e manutenção.

O material mais utilizado atualmente na purificação de água é o carvão ativado derivado de fontes vegetais [1]. O carvão tem sido o material mais versátil usado para purificação de água na história, tendo seu uso na purificação da água encontrado na literatura védica [13]. Acredita-se que as pessoas da civilização do Vale do Indo usavam carvão e materiais porosos, como vasos de barro, para filtrar e armazenar água potável. O carvão tem a melhor área de superfície possível e pode ser produzida a baixo custo, tornando-o o meio de adsorção mais acessível em diversas aplicações. Várias outras formas de carvão apareceram com capacidades de adsorção maiores [13]. Técnicas avançadas como filtração por membrana, osmose reversa e troca iônica podem ser usadas no tratamento e remoção de contaminantes da água [14, 15]. Entretanto, um custo mais elevado limita a aplicação em grande escala de tais técnicas de tratamento [13-15].

Uma das novas adições fascinantes na família do carbono é o grafeno, as folhas de carbono com um átomo de espessura. Materiais à base de carbono, como carvão, carvão ativado e

nanotubos de carbono têm sido amplamente utilizados na purificação de água e, portanto, são componentes indispensáveis de tecnologias comerciais de tratamento de água [1, 13]. Tem sido mostrado que o grafeno quimicamente sintetizado, bem como o óxido de grafeno, podem ser ancorados na superfície da areia de rio para fazer adsorventes eficazes que removem íons de metais pesados, pesticidas, e corantes naturais [1, 13, 16, 17]. Esses materiais apresentam maior capacidade de adsorção em comparação ao carvão ativado quando se comparam massas iguais de carbono. Quando usado como material adsorvente estacionário em um fluxo de água corrente, é necessário ancorar o adsorvente em nanoescala em substratos baratos e confiáveis [1, 13]. Assim, é possível superar problemas de engenharia como separação sólido-líquido e queda de pressão [18].

Têm sido utilizadas várias abordagens para anexar grafeno em superfícies de areia com a ajuda de ligante adequado, como quitosana ou por funcionalizar a superfície da areia, ou seja, possível de interagir com outras moléculas químicas capazes de fazer a ligação com outros materiais [1, 13]. Recentemente, foi reportado um método sem a utilização de qualquer ligante para anexar material à base de grafeno à areia. Neste método, este material foi biossintetizado por um método verde a partir de açúcar da cana e foi anexado com sucesso em partículas de areia em vários estudos, a fim de obter um adsorvente eficaz para eliminação de corantes (rodamina 6G e violeta de metila) e pesticidas (clorpirifós) [13]. Este adsorvente nanoestruturado pode ser eficientemente utilizado para remoção de corantes e pesticidas de águas residuais a uma ampla faixa de pH, com capacidade de adsorção de 55 e 48 mg/g para rodamina 6G e *clorpirifós*, respectivamente, valores superiores às de carvão ativado [13]. Tem sido mostrado que o mecanismo de adsorção do pigmento no grafeno é principalmente devido à interação do tipo $\pi - \pi$ [13]. As características fotocatalíticas e biocidas das partículas de areia funcionalizadas com grafeno biossintetizado também foram investigadas [19]. Três tipos diferentes de amostras de águas residuais (resíduos têxteis, efluentes industriais de cana-de-açúcar e efluentes domésticos) foram obtidos e tratados. Areia funcionalizada com grafeno apresentou uma zona clara de 20 mm contra *Escherichia coli*, além de experimentos de adsorção exibirem eliminação eficiente de contaminantes com 0,2 g do compósito areia/grafeno [19]. Esse desempenho superior sugere o potencial de desenvolvimento de sistemas de tratamento de efluentes econômicos e eficientes e a possível utilização desse compósito exclusivo como material comercial para várias aplicações.

Assim, o grafeno mostra ser um material muito promissor devido às suas características notáveis, sendo foco de pesquisas ilimitadas e acredita-se que seja capaz de revolucionar o processo de tratamento de águas residuais domésticas. Várias tecnologias baseadas em grafeno ainda estão em fase de pesquisa em escala de laboratório, o que destaca a necessidade de testá-las na escala piloto para ser comercializadas. Embora os desafios da aplicação de tecnologias baseadas em grafeno no tratamento de águas residuais domésticas sejam significativos, vários desses desafios são possivelmente temporários, incluindo obstáculos econômicos, técnicos e ambientais. Uma colaboração bastante estreita entre os setores de pesquisa, industrial e governamental é essencial para superar esses desafios.

Neste projeto de pesquisa apresenta-se uma proposta de estudo (preparação e caracterização) de um material compósito areia/ácido cítrico a ser aplicado na purificação de água. O objetivo final é obter o material compósito a partir do ácido cítrico que deverá estar anexado à superfície da areia comum de construção sem a necessidade de ligantes, de modo a atuar como adsorvente de contaminantes. Pretende-se diretamente estudar a eficiência desse compósito na purificação de pigmentos. O principal pigmento será a Rodamina 6G, que formará uma solução com a água, assim, sendo possível, determinar a eficácia na adsorção pelo compósito. Outro corante também será testado, em uma solução com água, sendo ele o Azul Procion, afim de observar o comportamento do material sintetizado para diferentes soluções. Além disso, o material deverá ser caracterizado através algumas técnicas experimentais, afim de estudar sua morfologia.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Rodamina 6G

As rodaminas, em geral, tem a característica de serem corantes potentes. Pertencem à um grupo de moléculas maiores com propriedades luminescentes e possuem um anel heterocíclico, derivados de um tricíclico com ponte de oxigênio, conhecido como anel xanteno, por conta disso, esse grupo é conhecido como Xantenos. A família da rodamina é conhecida por terem compostos químicos chamados de fluoronas e serem considerados corantes [20, 21].

Esses corantes tem a capacidade de estarem presente em várias aplicações em diferentes áreas pelo fato de possuírem um baixo custo, fácil solubilidade em água, etanol e metanol, além de ter a característica de alta emissão fluorescente, ou seja, possuir uma grande fluorescência. Apesar disso, apresentam também desvantagens, como o fato de ser um produto tóxico e possuir características inflamáveis. Esse grupo de rodaminas possui diversas moléculas, porém a de interesse aqui é a rodamina 6G (R6G).

A R6G é provida de propriedades ópticas interessantes, como o pico de absorção óptica em, aproximadamente, 530 nm e emissão fluorescente entre 500 nm e 700 nm [20, 21]. É observado no espectro de adsorção de solução de R6G (Figura 1) dois picos característicos, próximos à 500 nm e 530 nm, o que indica que a distribuição do corante de duas formas: monômeros e dímeros [22]. Molécula, essa, de R6G, apresentada na Figura 2.

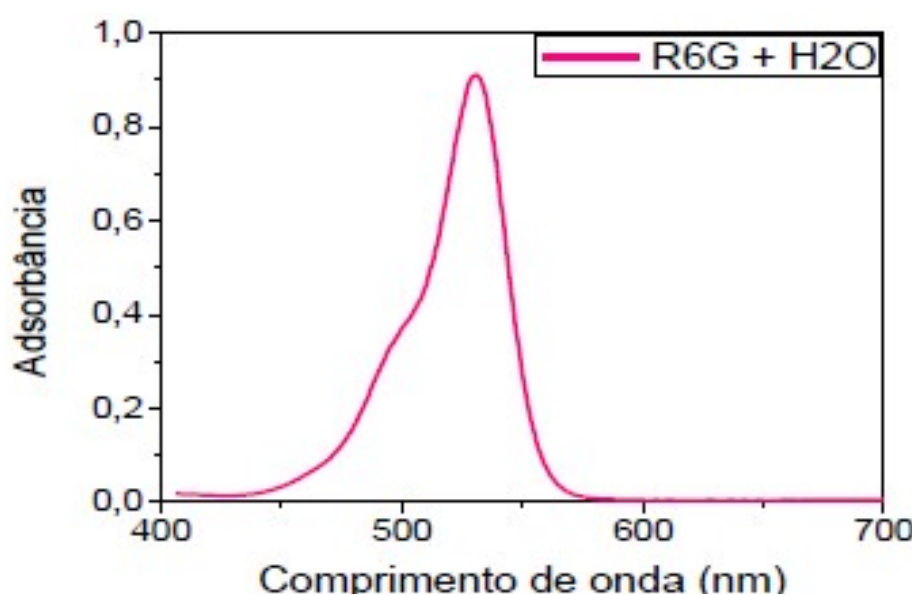


Figura 1 - Curva de absorção óptica da solução de rodamina 6G e água com relação de 5 ppm.

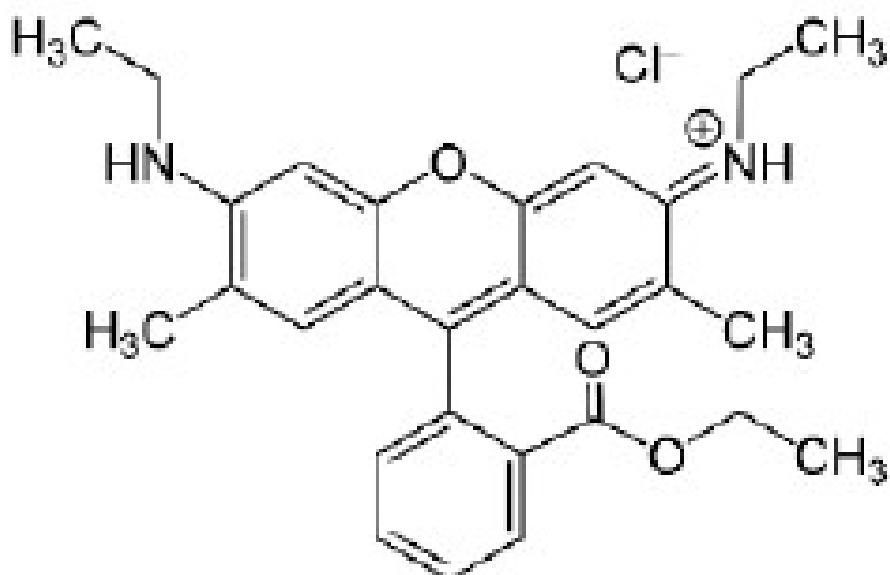


Figura 2 - Representação da fórmula química da rodamina 6G estruturalmente [21].

As propriedades ópticas são características ligadas a estrutura molecular. Devido a isso, é permitido haver vários níveis de vibração e rotação em um único estado eletrônico. Os corantes laser, em geral, possuem uma forma de 4 níveis de energia, visto na figura 3 [21, 23].

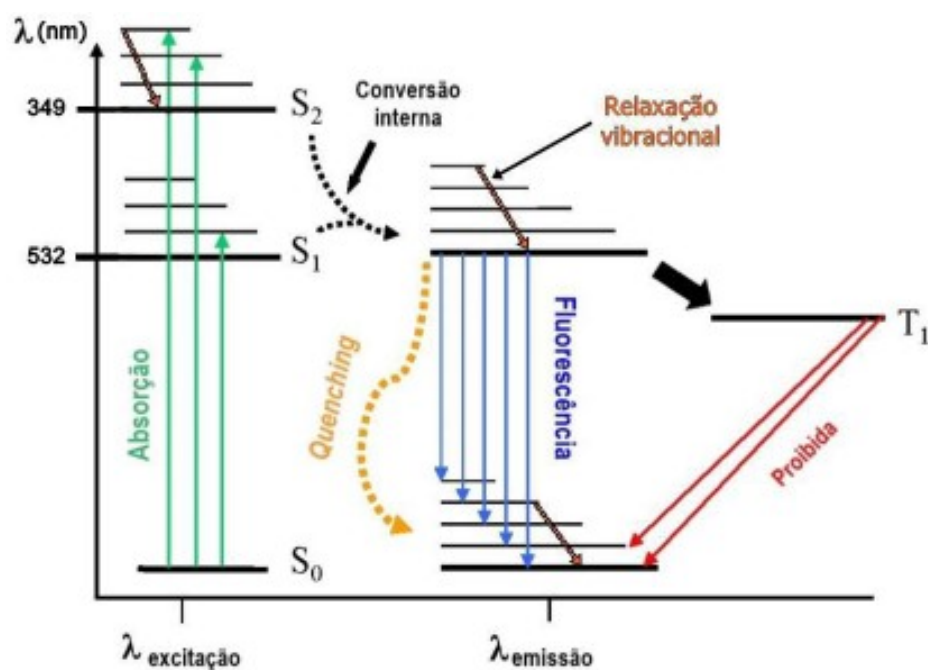


Figura 3. Representação dos decaimentos e transições em níveis de energia da rodamina 6G [21].

Na representação acima (Figura 3) são mostrados os estados S_0 , sendo esse o estado fundamental e um singleto, o primeiro estado excitado, também um singleto, S_1 , na região de, aproximadamente 530 nm, o segundo estado excitado, S_2 , novamente um singleto, em 349 nm e, por fim, um estado tripleto, T_1 [21]. A partir de excitação óptica, o fóton incidente será absorvido pela molécula, excitando-a do estado fundamental à um subnível do estado S_1 , onde não há alteração no spin do elétron. Ocorre, por fim, o relaxamento vibracional e, assim, a molécula decai ao subnível menos energético, nesse caso, S_1 . Esse processo é extremamente rápido, durando cerca de picosegundos. A energia perdida nesse processo pode ser transformada em energia cinética do solvente, aquecendo-o [21]. É possível, também, ocorrer excitação de S_0 diretamente para S_2 , assim, após o relaxamento, o elétron da molécula decai para S_2 , ocorrendo, após, conversão para um subnível do estado S_1 , com relaxamento vibracional, voltando ao menor nível energético, S_1 . A molécula em um singleto de menor nível energético, S_1 , pode decair ao seu estado fundamental, S_0 , emitindo ou não radiação. Se há essa emissão de fótons, o processo é conhecido como fluorescência, todavia, se não ocorre, é chamado de quenching, sem emissão de fóton.

Há também, uma transição mais rara de ocorrer, que consiste na excitação a partir do estado S_1 ao tripleto T_1 , que acontece quando há inversão do spin no elétron, chamado de cruzamento inter-sistema ou transição interna. Na rodamina 6G, especificamente, depois da excitação e absorção eletrônica, o decaimento depende de alguns fatores, como o meio em que está ocorrendo o processo, a interação e ligação com as outras moléculas, ocorrendo uma reconfiguração dos estados de energia [21].

3. DESENVOLVIMENTO

3.1. Materiais

Os materiais utilizados durante todo o processo estão listados na Tabela 1, com suas procedências e algumas características importantes.

Tabela 1. Apresentação dos materiais utilizados em todo o processo com sua respectiva procedência e algumas características de cada um, como pureza, granulometria e tipo.

MATERIAIS	PROCEDÊNCIA	CARACTERÍSTICAS
Água destilada	-	-
Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$)	Synth	Pureza: 99,5 %
Areia de construção	Areia comercial	Granulometria: 0,25 mm
Rodamina 6G (R6G)	Acros Organics	Pureza: 99,0 %
Azul Procion (AP)	ICI Brasil S. A.	-
Filtro de papel	Nalgon	Tipo: Filtragem rápida

3.2. Métodos de preparação

Para a preparação do compósito, primeiramente, é necessário fazer o tratamento da areia de construção. O primeiro passo é a separação dos grânulos, que acontece ao passa-la por peneiras de granulometria conhecida, assim, obtendo a menor, de 0,25 mm. A seguir, deve-se fazer a lavagem dessa areia mais fina, afim de retirar mais algumas impurezas presente e, tanto para retirar a água da lavagem quanto para remover qualquer componente orgânico presente, leva-se a areia para tratamento térmico ao forno com temperatura de 500 °C. Essa areia, ainda passa por mais um processo de lavagem, mas já prestes a entrar na preparação do compósito, afim de evitar que os grãos de areia se quebrem durante o processo de filtragem, pois essa última lavagem ocorre para as quantidades específicas para a preparação do compósito, permanecendo alguns minutos agitando e separando a água e seus grânulos quebrados da areia de granulometria de 0,25 mm.

Assim, então, torna-se possível o compósito ser preparado. Com a areia tratada, conforme dito até aqui, pode-se misturar a ela o ácido cítrico (AC), para aderir na superfície de seus grãos.

Mas ele também precisa ser rapidamente tratado, para que consiga ser aderido, então, por serem utilizadas pequenas quantidades de AC, é possível dissolvê-lo em apenas 5 ml de água destilada e, assim, despeja-se essa solução na areia. Afim de obter um compósito sólido, leva-se a mistura para uma placa de aquecimento, para que a água evapore.

Com a areia e o AC unidos, leva-se esse material para tratamento térmico, em determinadas temperaturas e tempos de forno, obtendo, assim, o compósito, que será denominado por CAAC (Compósito Areia/Ácido Cítrico) a partir daqui. Compósito, esse, que será analisado de acordo com sua eficiência variando os parâmetros de sua preparação, como a relação da quantidade de areia e de AC, a temperatura e o tempo de forno, além da quantidade de CAAC que será utilizado para fazer a filtração de soluções.

Soluções estas, que são necessárias para fazer os testes. Afim de obter os parâmetros ideais, uma solução de R6G e água é utilizada a qual é preparada com 5 mg do corante e 1 L da água, obtendo uma relação de 5 ppm, e, uma vez obtidos as melhores condições de produção do CAAC, ele deve ser testado com uma solução de AP e água, agora de 40 ppm, ou seja, 40 mg do corante e 1 L da água, pois como se deseja um pico de absorção máximo parecido entre as duas soluções e o AP é menos potente que a R6G, há essa diferença de concentração.

Assim, o teste de filtração pode ser feito. Como já dito, primeiramente será utilizada a solução de R6G para determinar os melhores parâmetros de preparação do CAAC. Com ela, então, inicialmente, na intenção de encontrar a melhor temperatura para tratamento térmico, o compósito foi produzido com uma relação de 1,5 % de massa de AC em relação a da areia, permanecendo no forno por 2 h, com as temperaturas de 200 °C, 250 °C, 300 °C e 350 °C. Ao final deste processo, para fazer a filtração da nossa solução teste (de R6G), utilizou-se 0,5 g de CAAC.

Para determinar, então, o tempo de tratamento térmico, utilizou-se os parâmetros de 1,5 % de concentração novamente e a melhor temperatura, obtida no teste anterior, analisando os tempos de 1 h, 2 h, 3 h e 4 h. Aqui também foi utilizado 0,5 g de compósito para 10 ml da solução de R6G. Por fim, com mais um parâmetro adequado, alterou-se a concentração de AC e areia, com temperatura e tempo de tratamento térmico definidos e novamente 0,5 g de CAAC para 10 ml da solução, testou-se 0,5 %, 1,0 %, 1,5 %, 2,0 % e 3,0 %. E, por fim, o último parâmetro analisado foi a quantidade de CAAC para filtrar a mesma quantidade de 10 ml de R6G completamente, sendo testados 0,5 g e 1,0 g, com os outros parâmetros já definidos.

Até aqui, a filtração da solução foi feita como representado na Figura 4, mantendo o CAAC e a solução agitando por 2 h e, ao final desse tempo, despejando-os em um funil com um papel de filtro, para impedir a passagem do composto junto da solução filtrada. Ao final de cada um desses testes de filtração, a análise precisou ser feita através da técnica de espectroscopia de absorção UV/VIS, afim de comparar e obter os melhores parâmetros.

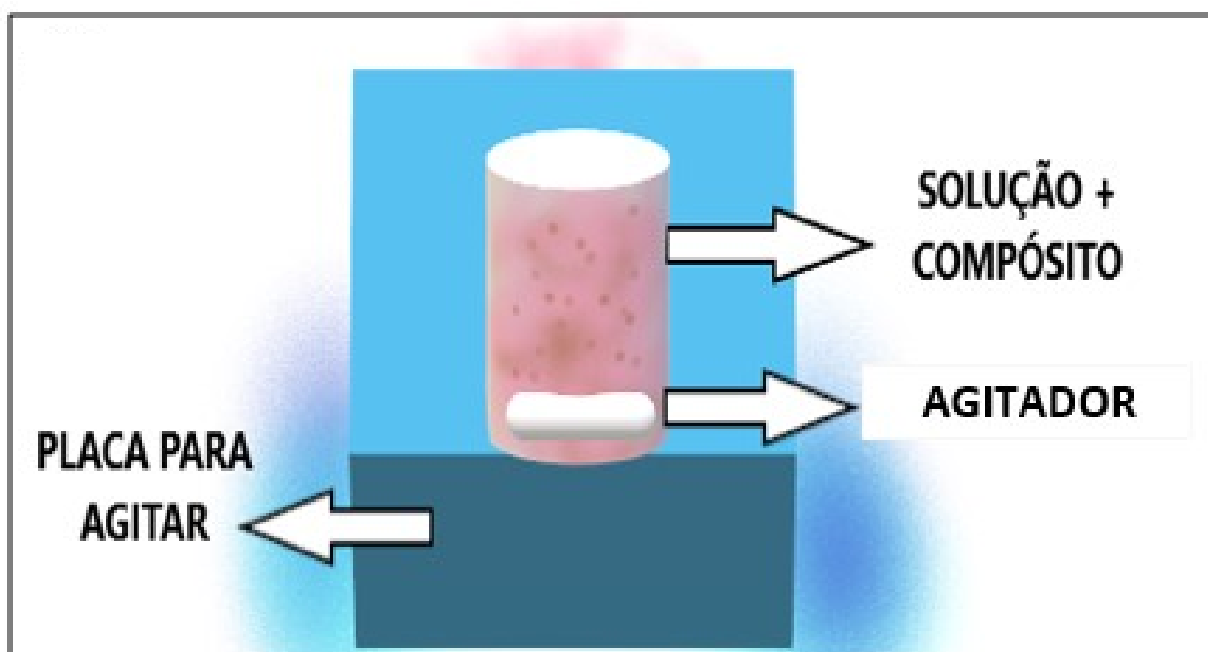


Figura 4 - Diagrama do primeiro processo de filtração. Solução permanecendo em contato, agitando, com o composto durante 2 h.

Ao final destas análises, uma nova abordagem foi necessária para a construção do filtro. Reaproveitando os parâmetros já obtidos no método anterior, adicionando apenas um teste para a temperatura de 165 °C, testou-se diminuir o tempo de contato entre CAAC e solução, ou seja, como mostra a Figura 5, um tubo afunilado, com um filtro de papel colocado nele internamente, acoplados ao bico de um funil, foi projetado como filtro, assim, o composto é depositado no filtro de papel, evitando sua passagem e, então, a solução foi despejada, ocorrendo a filtração, que também deve ser analisada pela espectroscopia de absorção UV/VIS.

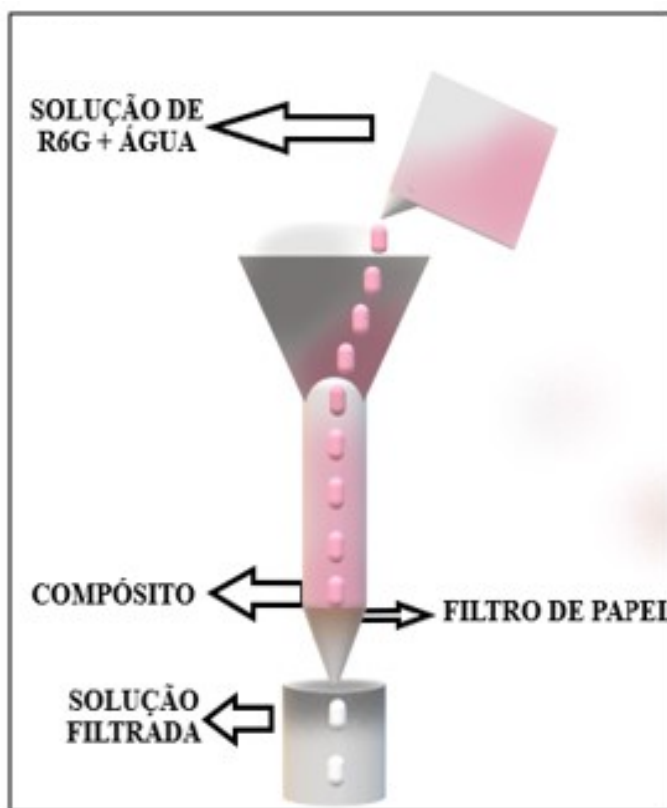


Figura 5 - Diagrama do segundo processo de filtragem. Conhecido como filtro coluna, de 15 mm de diâmetro e 80 mm de altura, com a solução entrando em contato com o composto apenas no momento da filtragem.

Assim, com todos os parâmetros mais eficientes definidos, com o auxílio da solução de R6G, buscou-se testar e, obter bons resultados, para uma nova solução, a de 40 ppm de AP, como já citado anteriormente. Esse procedimento acontece seguindo os mesmos passos que trouxeram os resultados da outra solução, sendo, então, também analisado pela espectroscopia de absorção UV/VIS.

Uma vez finalizados os testes de filtragem e as análises dos espectros de absorção, necessita-se fazer a caracterização do material, que deve ser feita através das técnicas que serão discutidas a seguir, como espectroscopia Raman, espectroscopia de Infravermelho e microscopia óptica, afim de observar, analisar e compreender a morfologia e o funcionamento do composto produzido.

3.3. Técnicas experimentais

Com o intuito de analisar a estrutura do compósito e a eficácia na filtragem, as seguintes técnicas de caracterização serão utilizadas:

3.3.1. Espectrofotômetro de absorção óptica

Os espectrofotômetros são, em geral, aparelhos que funcionam pela união de uma fonte de radiação eletromagnética e de componentes de materiais ópticos, assim, a amostra recebe a radiação em um ponto específico do aparelho, onde estão os detectores que fazem a medição da intensidade dessa radiação que é incidida pelo material que está sendo amostrado. O aparelho ainda possui um computador acoplado ao seu sistema, que irá captar essas informações dos detectores e gerar um gráfico, do espectro da densidade óptica pelos comprimentos de onda vindos da fonte, via software.

No caso, o aparelho utilizado foi, especificamente, um Espectrofotômetro de Absorção UV/VIS Varian Cary 50®, em que foram feitas medidas de absorção UV/VIS. A Figura 6 nos mostra um diagrama do que foi descrito do mecanismo de funcionamento do aparelho [20, 24].

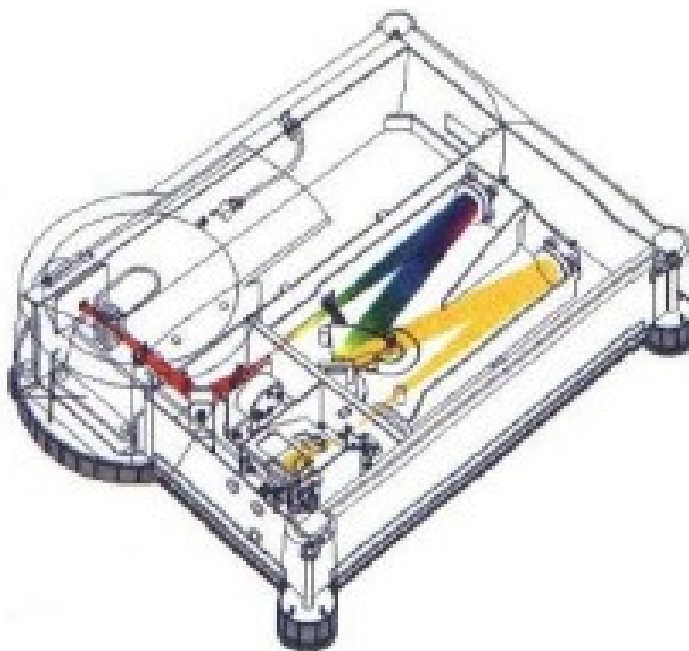


Figura 6 - Diagrama do espectrofotômetro de absorção UV/VIS Varian Cary 50®.

3.3.2. Espectroscopia de absorção UV/VIS

A espectroscopia de absorção é o que permite comparar a radiação ultravioleta e/ou visível absorvida ou transmitida por cada um dos materiais. Esse resultado depende da estrutura molecular do material, ou seja, depende da espessura, temperatura, geometria, composição molecular e etc. O principal ponto é a composição molecular de cada material, pois mesmo que todos os outros parâmetros sejam iguais, a absorção será diferente. O que conta, de fato, é a composição, que difere um material do outro, ou seja, cada material possui uma absorção específica [23, 24]. Partindo de um feixe monocromático incidente como intensidade inicial I_0 em uma amostra de faces paralelas, alguns fenômenos podem ocorrer, como a absorção, reflexão e/ou espalhamento, dependendo dos parâmetros no material. A ocorrência desses fenômenos se dá pela transformação da energia do sistema, assim, a intensidade se relaciona a partir da equação 1 e das definições de intensidade refletida (I_r), intensidade espalhada (I_e), intensidade absorvida (I_a) e intensidade transmitida (I) [20, 21, 24].

$$I_0 = I + I_a + I_r + I_e. \quad (1)$$

Considerando que a taxa de variação da radiação do feixe transmitido (I) pela taxa de variação da espessura da amostra (x) possuem relação de proporcionalidade dada pelo fator α que é conhecido como coeficiente de absorção óptica. Pode-se escrever esta relação com uma equação diferencial ordinária (EDO) de primeira ordem não homogênea, como:

$$\frac{dI(x)}{dx} = -\alpha I(x). \quad (2)$$

Como solução desta equação é obtida uma relação entre a intensidade do feixe antes e depois do contato com o material, conhecida como Lei de Lambert-Beer, mostrada na equação 3 [24].

$$I = I_0 e^{-\alpha x}. \quad (3)$$

A partir dessa lei é possível determinar tanto a densidade óptica (DO) quanto o coeficiente de absorção (α). A densidade óptica é a capacidade que os materiais têm de absorver radiação em frequências diferentes, pela expressão dada na equação a seguir:

$$DO = \log\left(\frac{I_0}{I}\right). \quad (4)$$

Já o coeficiente de absorção é possível de encontrar a partir desta última equação, sendo ele em função de DO, assim,

$$\alpha = \frac{\log\left(\frac{I_0}{I}\right)}{x \cdot \log(e)} \Rightarrow \alpha = \frac{2,303 \cdot DO}{x}. \quad (5)$$

É visto então, que o coeficiente de absorção varia com o comprimento de onda característico do feixe incidente da amostra, que depende do material, já que eles absorver uma fração diferente de luz para cada um dos comprimentos de onda, que depende das próprias características do material envolvido [21].

3.3.3. Espectroscopia Raman

As propriedades ópticas de materiais são intimamente relacionadas aos defeitos e a estrutura eletrônica do material em questão. Especificamente a espectroscopia Raman nos dá informação a respeito da densidade de defeitos e ainda, a partir da indexação dos modos de vibração associados à estrutura pode também ser utilizada como técnica complementar de caracterização microestrutural.

Variações de energia são causadas pela vibração de grupos moleculares, por conta de colisões inelásticas. Esses grupos moleculares, possuem modos vibracionais de acordo com seus estados específicos de energia. Um feixe de luz é incidido na amostra, e essa interação do feixe com o material é o que causa a vibração, que fornece o espectro Raman, de acordo com os ganhos e perdas de energia, dados pela representação da Figura 7. O caso em que há perda de energia, é conhecido como espalhamento Stokes, que é a situação mais provável de ocorrer. Já o caso em que há ganho de energia, é o espalhamento anti-Stokes [25]. O caso em que a energia é conservada, é conhecido como espalhamento Rayleigh [26].

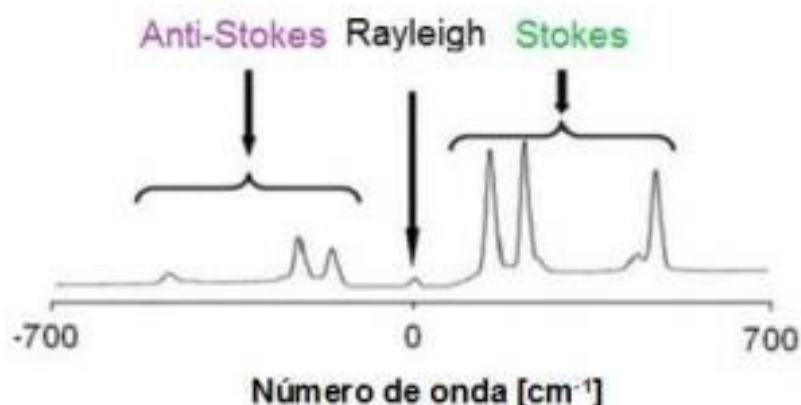


Figura 7 - Representação de um espectro Raman demonstrando os possíveis espalhamentos [27].

O espectro Raman foi medido com o espectrofotômetro MonoVista CRS Raman da S&I e as amostras foram irradiadas com um feixe de laser focado em um microscópio Olympus. Para a excitação na retrodifusão da geometria, foi usada a linha 633 nm do laser de He-Ne, com 35 mW.

3.3.4. Espectroscopia infravermelho (FTIR)

A técnica de Espectroscopia de Infravermelho já bem estabelecida na questão de caracterização de materiais, com o intuito de identificar os grupos funcionais presente ou ausentes no material, além do fato de conseguir avaliar alterações que ocorrerão na sua estrutura molecular [28, 29, 30]. O espectro desta técnica é característico da molécula de uma forma geral, porém, existem bandas originadas de grupos de átomos específicos que ocorrem na mesma frequência, independente da estrutura molecular. São essas bandas características que trazem importantes informações estruturais, que são obtidas pelo espectro que será analisado [31].

Os principais componentes de um espectrofotômetro, atualmente, são uma fonte de infravermelho, um interferômetro de Michelson e um detector de infravermelho. O interferômetro divide o feixe de luz, introduzindo uma diferença de caminho óptico entre eles, ocorrendo, assim, interferência quando os feixes se combinam novamente. É conhecido como interferograma, a relação entre intensidade da luz e diferença de caminho óptico, e esse interferograma que é convertido, pela transformada de Fourier, em um espectro, gerado de forma computacional [32].

As medidas de FTIR no trabalho presente foram feitas utilizando o aparelho espectrofotômetro ThermoScientificNicolet IS10.

3.3.5. Microscopia óptica

A microscopia é a técnica que costuma ser mais utilizada na análise de polímeros [33]. A técnica permite a análise, por conta da interação da luz com a amostra, gerando uma imagem da superfície do material, podendo, assim, avaliar a sua morfologia, tanto intacto quanto após a degradação, observando fraturas, rugosidades, entre outras alterações [33, 34, 35]. As imagens obtidas através da microscopia óptica se devem ao aparelho Leica DM 2500M, que possui uma câmera Clemex capaz de enviar as imagens do microscópio para um computador reproduzi-las.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Espectroscopia de absorção UV/VIS

A partir das medidas feitas pela espectroscopia de absorção UV/VIS, foi possível analisar os resultados e a identificação dos parâmetros mais adequados para que a filtragem obtenha os melhores resultados. Nessa seção, a discussão dos resultados será feita na ordem cronológica.

Portanto, analisando os resultados obtidos para o primeiro método de filtragem, alguns parâmetros puderam ser definidos. Os resultados dados pela espectroscopia de absorção, são apresentados na forma de gráficos, que serão separados por parâmetro que é alterado, afim de identificar o mais adequado de cada um deles.

Na Figura 8 são apresentados os resultados de absorbância para a solução de R6G e água, ainda sem haver filtragem e, para a mesma solução, mas já filtrada, em função da temperatura de pirólise do CAAC. A Figura 9 é uma ampliação da Figura 8 na região com valores de absorbância entre 0,0 e 0,2. Observa-se que, para a temperatura de 300 °C, tem-se o menor valor para o pico de absorção, em torno de 532 nm, sendo, portanto, essa a temperatura mais efetiva para queima do AC, na preparação do compósito.

Assim, com o procedimento repetido para a análise do melhor tempo de tratamento térmico e, já utilizando a temperatura vista no primeiro teste como mais adequada, de 300 °C, obtém-se o gráfico dos resultados dos espectros de absorção para a variação de tempo, que é apresentado pela Figura 10, juntamente com o espectro da solução de R6G não filtrada. Na Figura 11, é mostrada uma ampliação da Figura 10, novamente na região entre 0,0 e 0,2. É possível observar, então, nesta figura, que o tempo de 1 h resultou em menores valores de absorção, para o pico de, aproximadamente, 532 nm.

Além desses testes, na Figura 12, é exibido o resultado para diferentes quantidades de AC em relação a quantidade de areia. Na Figura 13 é apresentado uma ampliação da figura 12. Dessa vez, continuou-se analisando a purificação da solução pelo CAAC preparado a temperatura de 300 °C durante 1 h de tratamento. Observa-se que para a concentração de 1,5 %, tem-se o menor pico de absorção relativo à R6G. Assim, esta parece ser uma concentração mais efetiva para a adsorção do corante pelo CAAC.

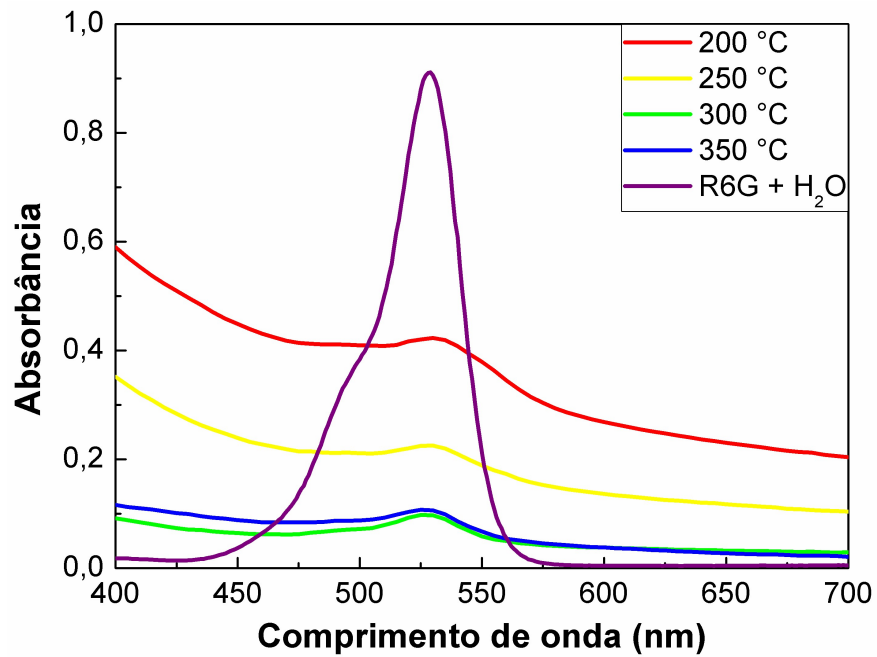


Figura 8 - Espectros de absorbância da solução de R6G não filtrada e dela filtrada pelo CAAC variando a temperatura de tratamento térmico.

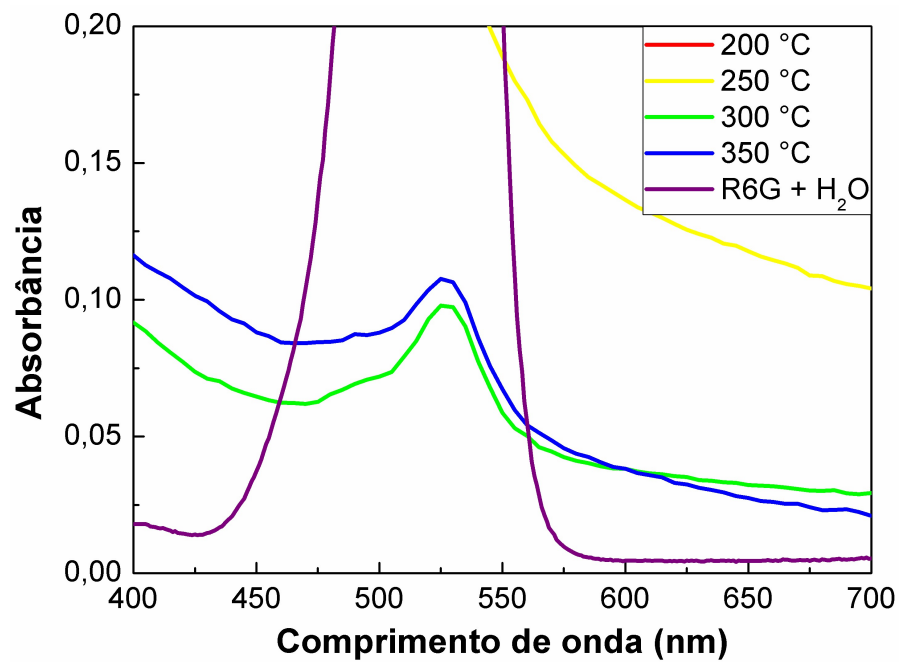


Figura 9 - Ampliação da Figura 10, para análise da curva decrescente presente na solução filtrada para temperatura como parâmetro variável.

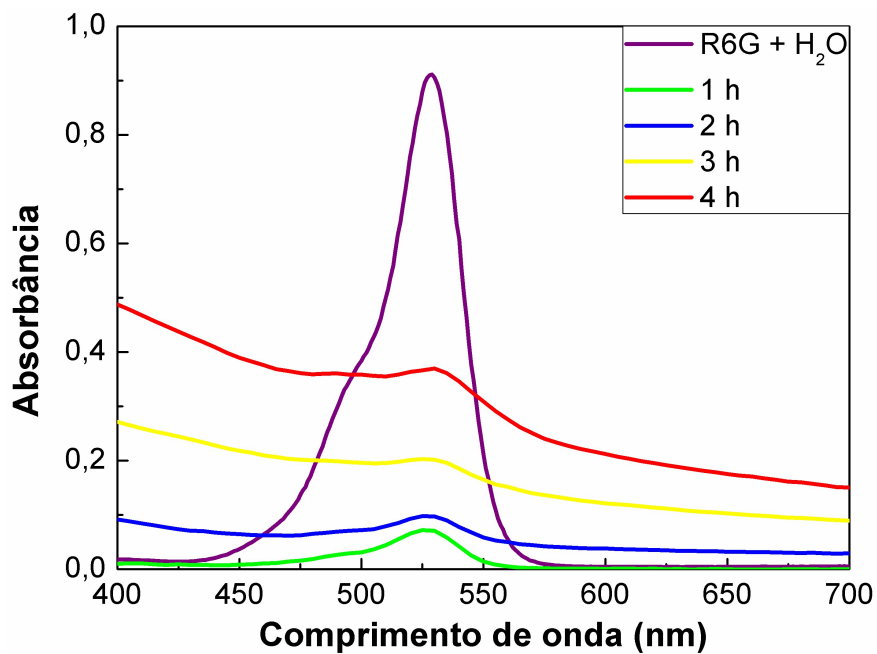


Figura 10 - Curvas de absorbância da solução de R6G não filtrada e da mesma filtrada, para diferentes tempo de tratamento térmico.

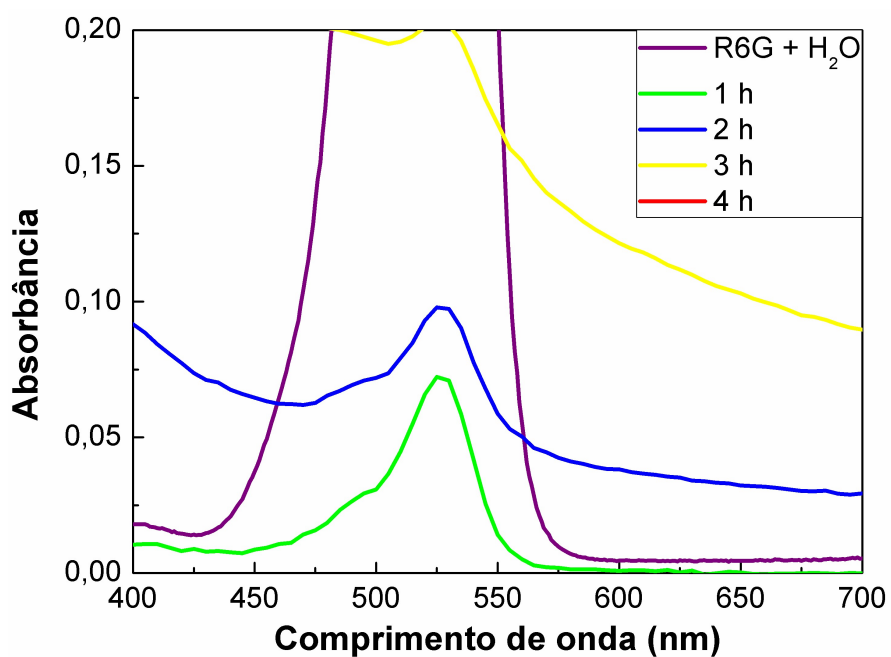


Figura 11 - Ampliação da Figura 12, para análise da curva decrescente presente na solução filtrada para o tempo como parâmetro variável.

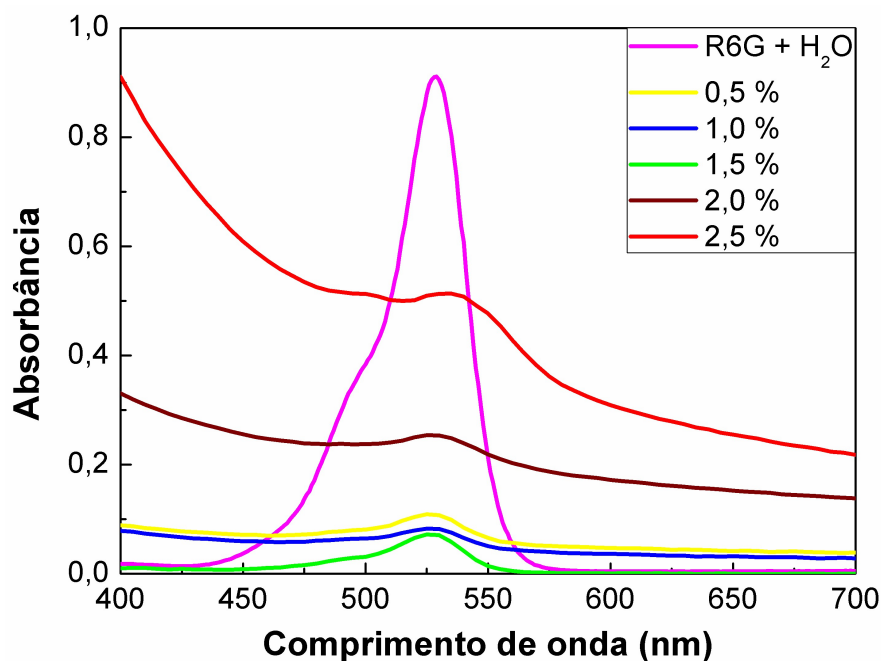


Figura 12 - Absorbância da solução de R6G não filtrada e dela filtrada com quantidades diferentes de AC, em porcentagem, em relação a massa de areia, no CAAC.

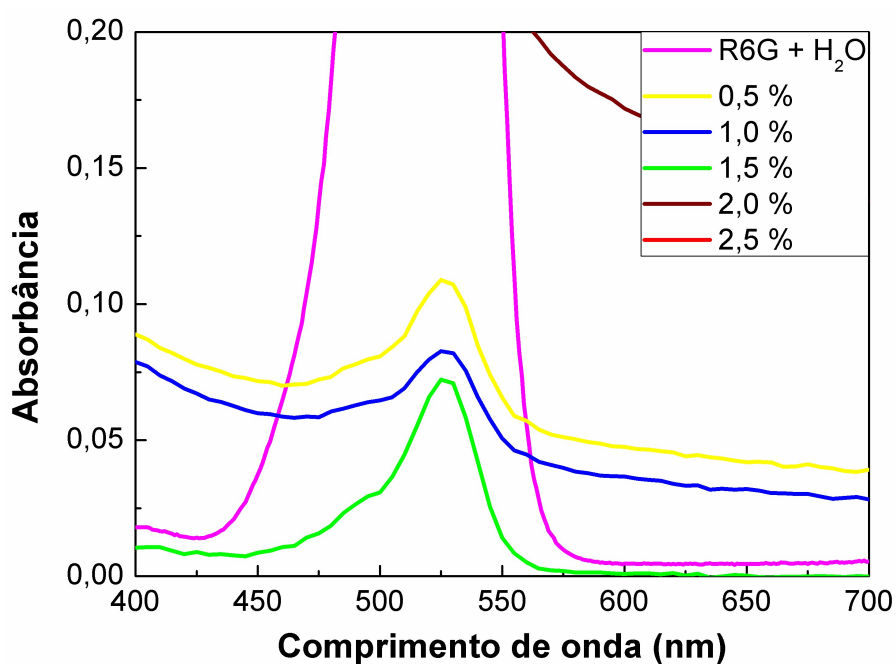


Figura 13 - Ampliação da Figura 14, para análise da curva decrescente presente na solução filtrada para a concentração como parâmetro variável.

Para todos esses espectros de absorção obtidos, nota-se que existem dois picos característicos da solução de R6G não filtrada, em torno de 490 e 532 nm. Eles, como

apresentado anteriormente, são relativos à distribuição de monômeros e dímeros na molécula de R6G [21]. Observa-se, ainda, que há o aparecimento de uma curva decrescente entre, aproximadamente, 400 e 500 nm, ou seja, na solução feita após a filtração através do primeiro filtro montado (Figura 4), há o surgimento de uma nova substância, que foi notado ser devido ao tempo de contato e agitação do CAAC com a solução e o agitador. Isso, pois, durante essas duas horas, os grãos do compósito permaneceram atritando, quebrando em grânulos menores, que não são capazes de serem retidos pelo filtro. Assim, um novo método de filtração, teve de ser produzido.

Como mostra o diagrama da Figura 5, a partir daqui o processo de filtração mantém o CAAC em contato com a solução apenas durante a filtração, evitando que os grãos do compósito sejam quebrados em grânulos menores. Assim, já conhecendo os parâmetros mais adequados apresentados até aqui, eles serão mantidos, sendo feitos novos testes para outras mudanças na preparação e no teste.

A primeira mudança com o novo processo de filtração foi a de analisar uma nova temperatura, pois, como algumas pesquisas apontam, o grafeno pode ser formado a partir da pirólise do AC em temperaturas baixas, como de 165 °C, assim, essa temperatura foi testada, trazendo resultados como na Figura 14, que apresenta a comparação do melhor resultado de filtração do primeiro método à 300 °C e o melhor, para o segundo, que foi o de 165 °C.

Por fim, deve-se analisar a quantidade de CAAC usada no processo. Em todos os testes anteriores, foram utilizados 0,5 g, mas os espectros de absorção ainda apresentam quantidades do corante na solução final, característico pelo pico em 532 nm, portanto, aumenta-se a quantidade para 1 g, como mostrado na Figura 15, que apresenta um resultado efetivo para a limpeza total da solução, que pode ser melhor visualizado pela Figura 16, que é uma ampliação da Figura 15. Assim, fica nítido que o problema da areia presente na solução final foi resolvido ao alterar o processo da filtração.

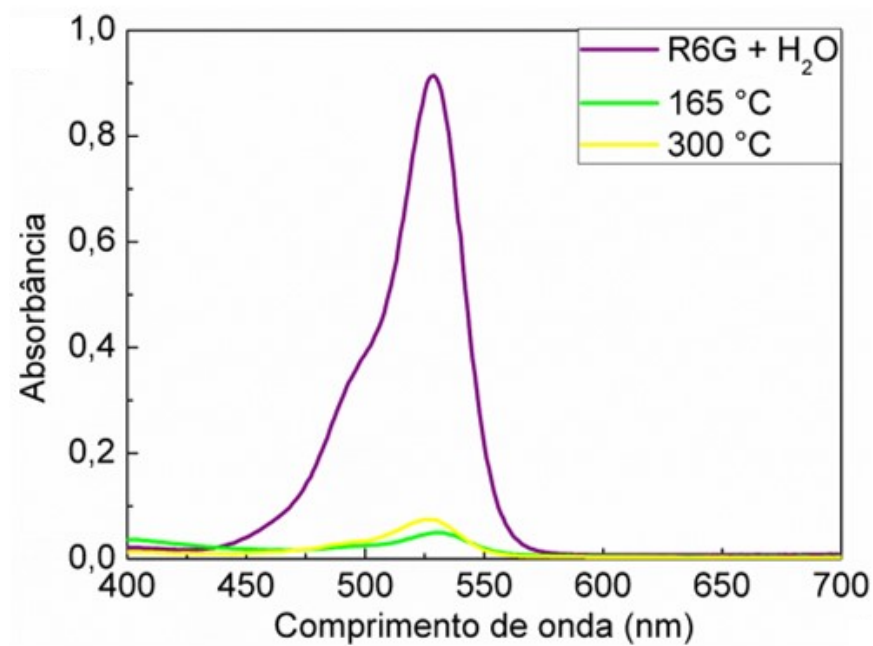


Figura 14 - Espectros de absorção da solução de R6G sem filtragem e, da mesma, filtrada para a temperatura mais efetiva para o primeiro processo (300 °C) e a melhor para o segundo também (165 °C).

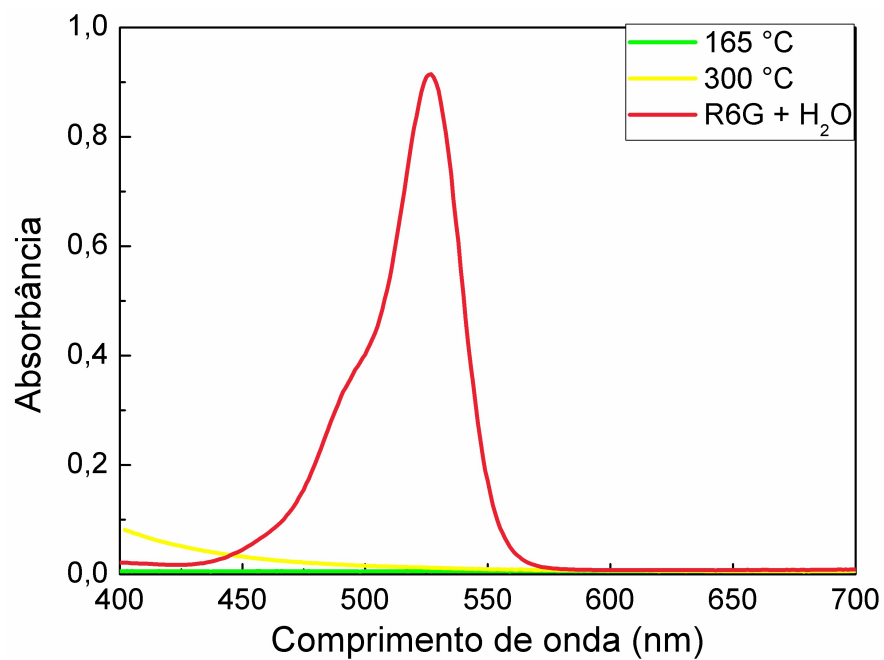


Figura 15 - Espectros de absorção para a quantidade de 1 g de composto, com tratamento térmico à 300° C para o primeiro processo de filtragem e 165 °C para o segundo, além, do espectro da solução não filtrada de R6G.

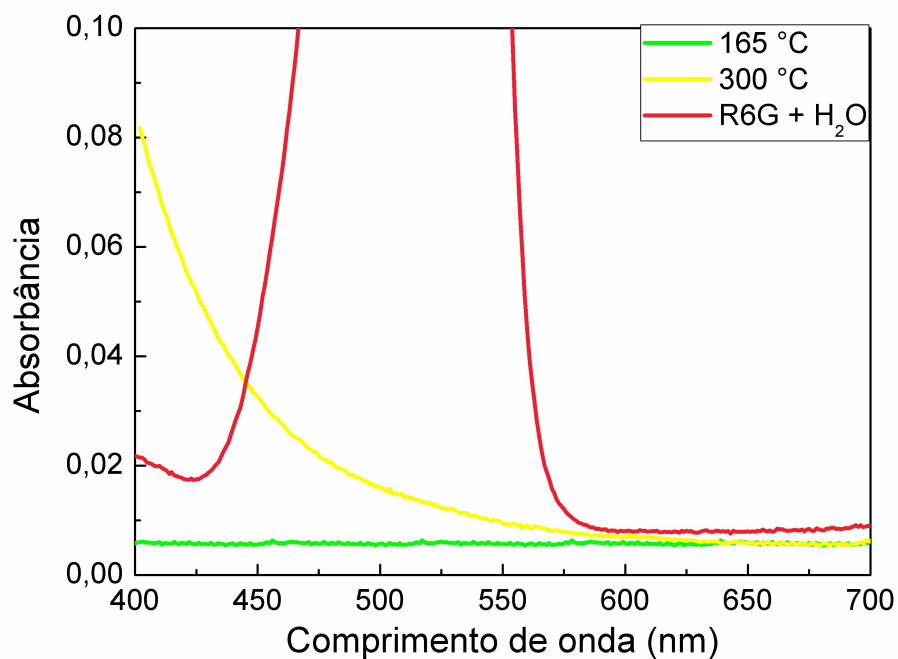


Figura 16 - Ampliação da Figura 14, para análise da curva decrescente presente na solução filtrada, além de observar o melhor resultado obtido de CAAC aplicado na filtração da solução de R6G.

Os resultados podem ser comparados, também, com o processo de filtração feito utilizando apenas a areia, que permaneceu em tratamento térmico por 1 h à 165 °C, da mesma forma que o CAAC foi preparado e que foi obtido o resultado mais eficiente, assim, percebe-se que o material produzido produz uma diferença na filtração da solução de R6G, como mostra a Figura 17.

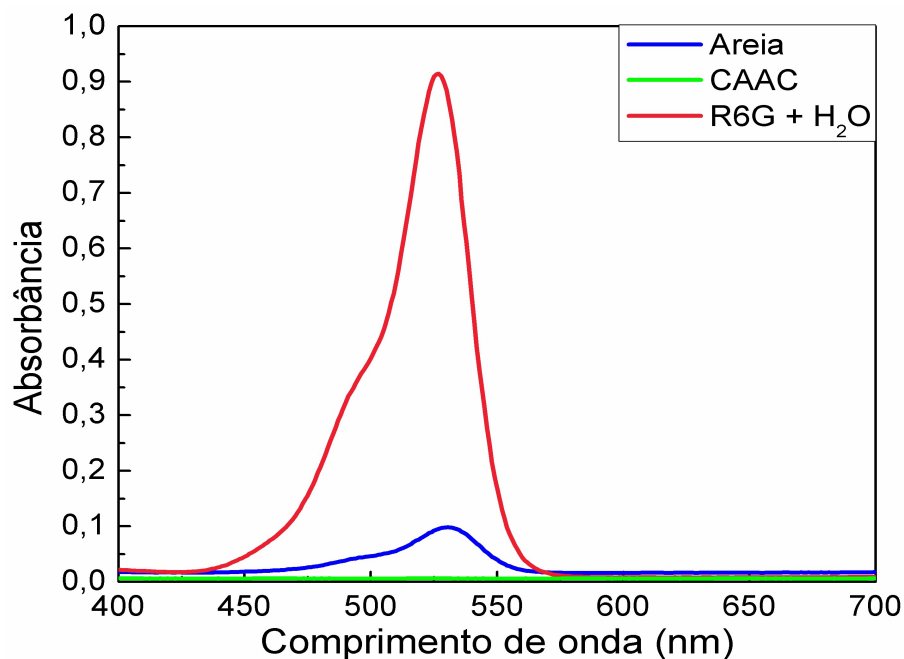


Figura 17 – Espectros de absorção para a quantidade de 1 g, tanto de compósito como de areia, preparados à 165 °C com 1 h de tratamento térmico, para o segundo processo de filtragem, além do espectro da solução não filtrada de R6G.

Como é possível observar pelos espectros obtidos, a solução de R6G foi filtrada adequadamente, obtendo um resultado praticamente sem a presença do corante ao final do processo. Visualmente, este resultado também fica bem nítido, como dado pela Figura 18.

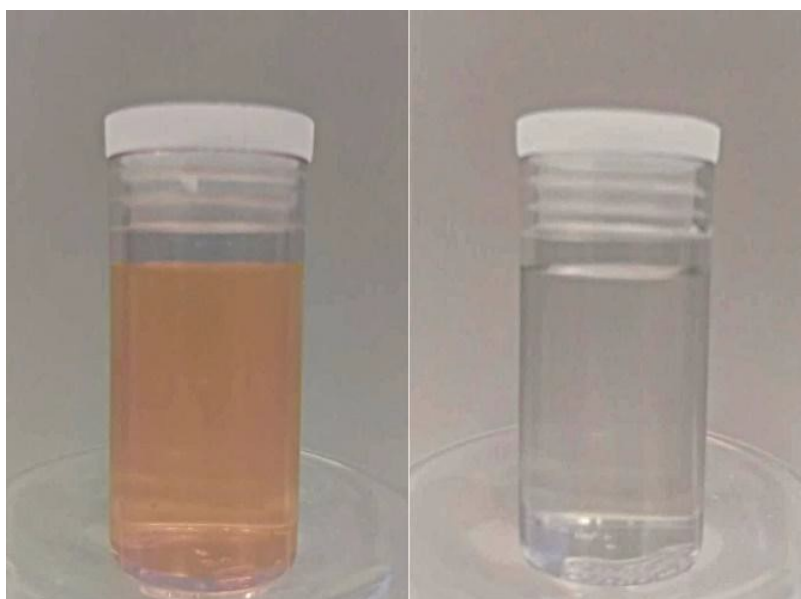


Figura 18 - Solução de R6G antes e depois do processo de filtragem, com os melhores parâmetros.

Com os parâmetros ideais para o processo de filtração já obtidos, é possível utilizar o CAAC preparado para testes com outras soluções de corantes, como o AP. Assim, podemos obter uma análise da sua solução de 40 ppm a partir do espectro de absorção, tanto dela sem tratamento térmico, quanto após o processo de filtração, como pode ser visto na Figura 19. Porém, o resultado não foi como o obtido para a solução de R6G. Aqui, a solução filtrada permanece com um espectro praticamente idêntico ao da solução sem passar pelo filtro, inclusive, aparecendo novamente a curva característica de resquícios de areia, demonstrando que o CAAC não se mostrou eficiente para esse tipo de corante, utilizando os mesmos parâmetros que os utilizados para a solução de R6G.

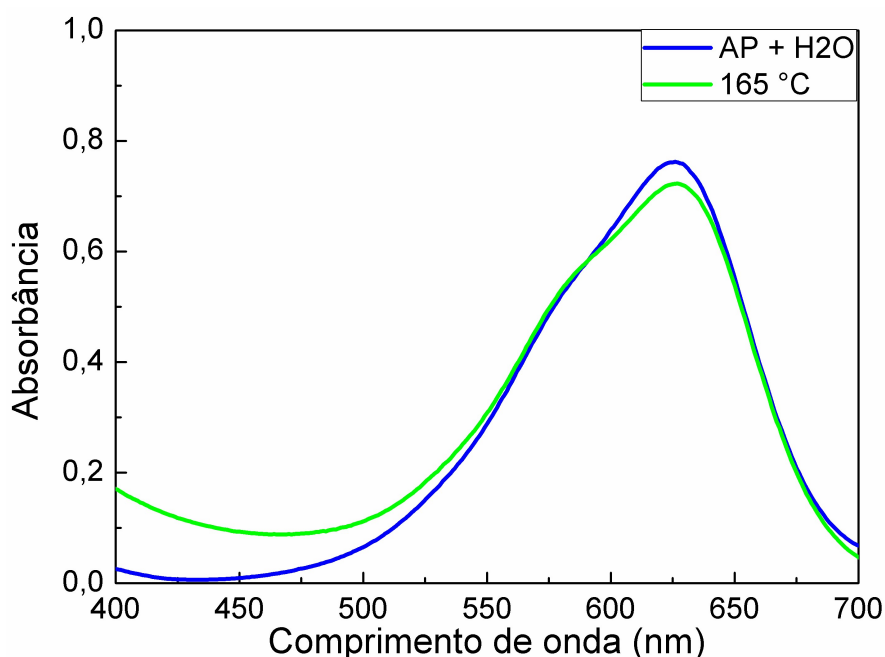


Figura 19 - Espectros de absorbância da solução de 40 ppm de AP e água não filtrada e dela filtrada com o CAAC preparado à 165 °C.

Com os testes finalizados e as soluções já analisadas com seus espectros obtidos, resta fazer a caracterização do material produzido a partir da areia e do AC, ou seja, do CAAC. Como já citadas, as técnicas utilizadas para isso são as de Raman, FTIR e Microscopia óptica. Analisando tanto o espectro Raman e o FTIR para o ácido cítrico sem tratamento térmico e ele pirolisado à 165 °C, dados pelas Figuras 19 e 20, é possível fazer algumas análises a partir dos

picos presentes e caracterizá-los com o auxílio de dados da literatura [27], sendo possível identificar quais são os modos vibracionais presentes.

4.2. Espectroscopia Raman

Primeiramente, levando o Raman em conta, têm-se alguns dos picos característicos do AC, vistos na Figura 20, como dado em I, em 1054 cm^{-1} que é referente ao modo de *stretching* da ligação C-C e, que, ao aquecer o material, não está mais presente na amostra, podendo significar uma quebra dessa ligação. Enquanto isso, o pico II, em 1085 cm^{-1} , aumentou após o tratamento térmico, representando também um modo de *stretching* de C-C, significando uma maior vibração do modo. O pico III é outro que também desaparece e ele representa o modo de *scissoring* de COH, em 1173 cm^{-1} , que também pode significar o desaparecimento dessa ligação, pois ao aquecer a amostra, o grupo OH sai da molécula do ácido. O referente à 1394 cm^{-1} , que é o pico IV, bem intenso, mas continua presente com intensidades parecidas tanto para o AC não tratado quanto para ele à 165 °C , referente a dois modos de vibração, *wagging* e *scissoring*. O pico V também aumenta a intensidade com o ácido pirolisado, representando a vibração dos modos *scissoring* de CH₂ e CH₃, em 1437 cm^{-1} . Outro pico que desaparece no tratamento do AC é o VI, em 1471 cm^{-1} , que é o modo de *stretching* de C-C, novamente podendo significar a quebra dessa ligação. Por fim, os dois últimos picos, VII e VIII, representam o modo vibracional *stretching* de C=O, em 1696 e 1739 cm^{-1} , respectivamente e que permanecem com, praticamente, a mesma intensidade de antes e de depois do tratamento térmico [27].

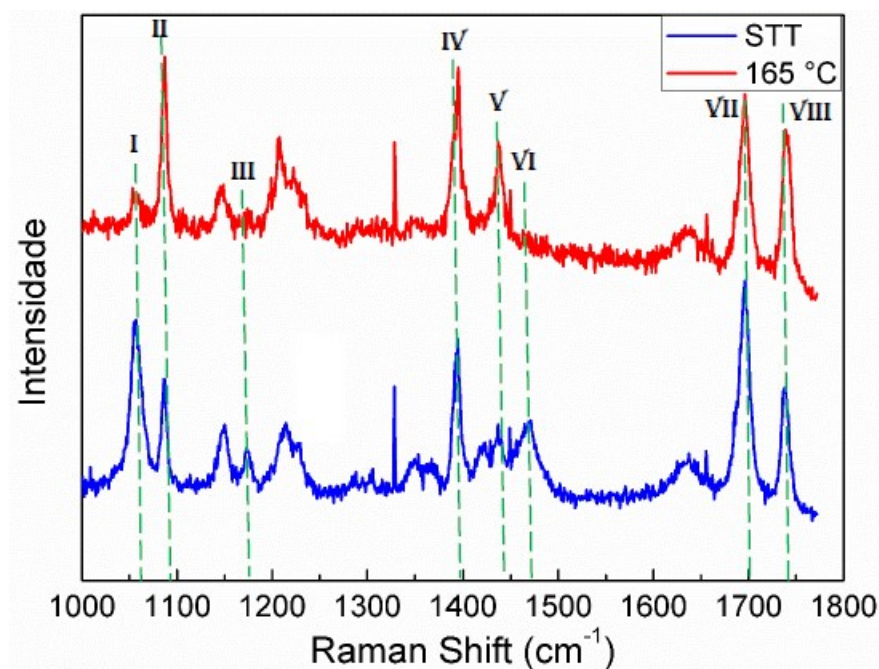


Figura 20 - Espectros Raman do ácido cítrico sem tratamento térmico (STT) e dele pirolisado à 165 °C com seus picos característicos.

4.3. Espectroscopia infravermelho (FTIR)

Para o FTIR, todos os picos permanecem aparentes e com transmitâncias equivalentes, como mostrado na Figura 21, e, a seguir é feita uma descrição referente a cada modo de vibração diferente. O pico IX em 3494 cm⁻¹ representa o modo de *stretching* de O-H, assim como o X, em 3283 cm⁻¹. O próximo pico interessante, aparece apenas em 1694 cm⁻¹ (XI), que é característico do modo de *stretching* de C=O. Em torno do pico XII, em 1391 cm⁻¹, ocorre, também, *stretching* mas de CH₂, CH₃ e COH, além de *wagging* de CH₃. Em torno do pico XIII, em 1137 cm⁻¹, temos referência ao modo *stretching* de C-O, assim como o XIV, em 934 cm⁻¹. Há mais um *stretching* no pico XV, em 780 cm⁻¹, mas da ligação C-C. Por fim, o pico XVI, é referente a uma torção de OH, em torno de 597 cm⁻¹ [27].

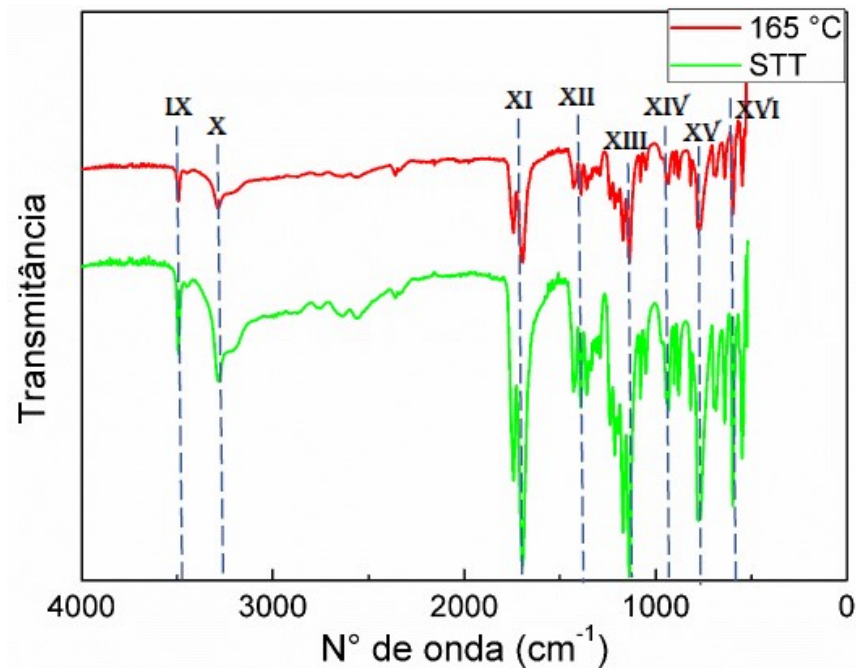


Figura 21 - Espectros FTIR do ácido cítrico sem tratamento térmico (STT) e dele pirolisado à 165 °C com seus picos característicos.

4.4. Microscopia óptica

Pela microscopia óptica, dada pela Figura 22, fica nítida a diferença entre os grãos de areia sem tratamento térmico e sozinhos e os grãos do compósito (areia + AC), mesmo utilizando uma pequena quantidade do ácido para aderir na superfície da areia. Levando em conta que foram feitas várias imagens do AC sem tratamento térmico e dele preparado à 165 °C, colocados na lâmina de microscopia da forma que eles são naturalmente, sem nenhuma alteração feita na separação das amostras, percebe-se que, na areia pura, seus grãos aparentam estar separados, tendo grandes espaços vazios entre eles. Já no compósito, percebe-se que os grãos estão mais compactados, e é possível observar o AC aderido à superfície deles, assim, tendo menos espaços vazios, favorecendo a filtragem de materiais, impedindo-os de passar pelo filtro construído.

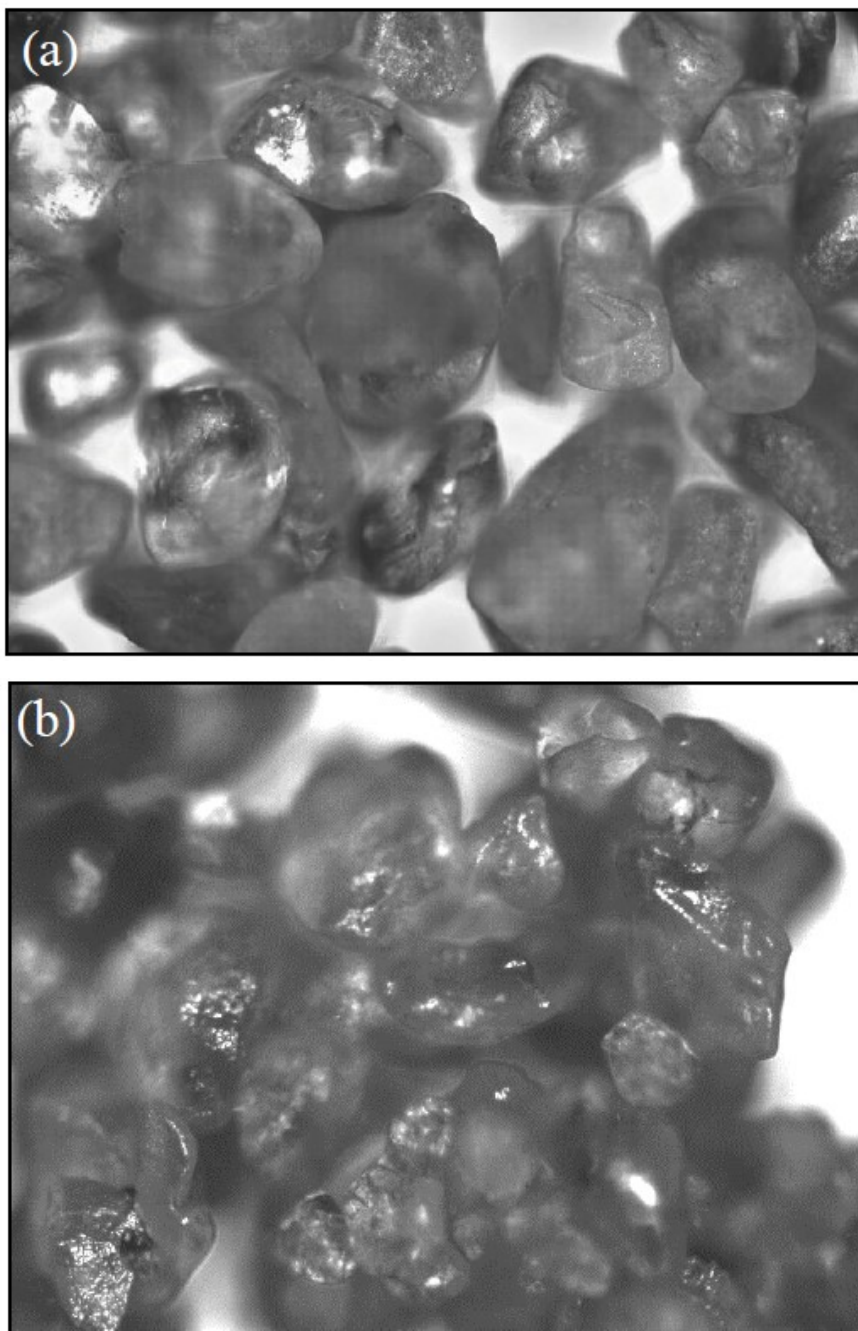


Figura 22 - Imagens obtidas a partir da microscopia óptica: (a) dos grãos de areia de construção pura e sem tratamento térmico; (b) dos grãos do compósito (areia e ácido cítrico) preparado à 165 °.

O fato de o CAAC ser capaz de adsorver o corante, como é visto em todas as figuras referentes aos espectros de absorção, em que o pico característico de R6G em 532 nm diminui para todos os parâmetros utilizados, está também ligado a forte interação do tipo π - π dos átomos de C, que existe no material após o ácido cítrico ser pirolisado nas temperaturas apresentadas no

presente trabalho. Assim, a solução do corante, tende a interagir com o compósito e, conseqüentemente, a água passa por ele e o corante em si, é retido, por conta dos sítios de adsorção do material, principalmente ao tratar de materiais com anéis aromáticos, que possuem uma interação maior [36].

5. CONCLUSÃO

O compósito se mostrou eficaz na filtração da solução de R6G à medida que os parâmetros foram sendo alterados e adequados ao contexto da filtração dela, obtendo uma água limpa após a filtração. Os parâmetros mais adequados foram de uma manter uma temperatura para o tratamento térmico do CAAC de 165 °C por 1 h, com uma relação de 1,5 % de massa de AC em relação a massa de areia. Outro parâmetro eficaz, tornando o filtro mais apropriado, foi a de fazer a filtração em um processo de coluna, ou seja, com a solução entrando em contato com o compósito somente no momento da filtração, afim de evitar a quebra dos grânulos de areia em pedaços menores. Por fim, analisando a quantidade de CAAC para filtrar 10 ml da solução de R6G, percebe-se que, quanto maior a quantidade do material, mais capaz de filtrar ele é, obtendo, então, resultado límpido com 1 g do compósito utilizado. Essa filtração ocorre, devido a ligação forte do tipo π - π que há no CAAC, favorecendo a adsorção de corantes como a R6G. Apesar do resultado para a solução de R6G ter se mostrado extremamente eficiente, ao testar o compósito para uma solução de AP, não houve interação entre o compósito produzido e o corante, não havendo adsorção e, muito menos, filtração durante o processo.

Em relação a caracterização do material, o grafeno não foi obtido ao pirolisar o ácido cítrico, junto à areia, à 165 °C, não sendo observados os modos vibracionais característicos deste material nos espectros Raman, ou seja, os picos característicos do grafeno em, aproximadamente, 1350, 1583 e 2680 cm^{-1} não aparecem no CAAC. Portanto, o material obtido através desse processo é considerado como um compósito de areia e ácido cítrico, tratados e pirolisados. O interessante é que não foi necessário utilizar nenhum tipo de ligante na preparação, tendo o ácido cítrico sendo aderido à superfície dos grãos de areia, e ele foi produzido em baixas temperaturas de tratamento térmico, assim, o processo se mostra como uma boa opção na questão de tratamento de algumas soluções de maneira a gastar pouca energia com a utilização de materiais mais simples.

REFERÊNCIAS

- [1] Hegab, H. M., ElMekawy, A., van den Akker, B., Ginic-Markovic, M., Saint, C., Newcombe, G., & Pant, D. (2018). Innovative graphene microbial platforms for domestic wastewater treatment. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 17(1), 147.
- [2] Bennett, A., 2015. Advances in filtration systems for wastewater treatment. *Filtr. Sep.* 52 (5), 28.
- [3] Bell, K. Y., M. J. M. Wells, K. A. Traexler, M. L. Pellegrin, A. Morse e J. Brandy. 2011. Emerging pollutants. *Water Environ. Res.* 83: 1906.
- [4] B.M. Cieslik, J. Namiesnik, P. Konieczka, 2015. Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods, *J. Cleaner Prod.* 90: 1.
- [5] DeNicola, E., Aburizaiza, O. S., Siddique, A., Siddique, A., Khwaja, H., & Carpenter, D. O. (2015). Climate Change and Water Scarcity: The Case of Saudi Arabia. *Annals of Global Health*, 81(3), 342.
- [6] Siddiqi, A., & Anadon, L. D. (2011). The water–energy nexus in Middle East and North Africa. *Energy Policy*, 39(8), 4529.
- [7] van Loosdrecht M., Seah H., Wah Y. L., Cao Y. (2014) The next 100 years. In: Jenkins D, Wanner J (eds) *Activated sludge – 100 years and counting*. IWA Publishing, London, p. 407.
- [8] He, X., Iasmin, M., Dean, L. O., Lappi, S. E., Ducoste, J. J., & de los Reyes, F. L. (2011). Evidence for Fat, Oil, and Grease (FOG) Deposit Formation Mechanisms in Sewer Lines. *Environmental Science & Technology*, 45(10), 4385.
- [9] Sun, Y., Chen, Z., Wu, G., Wu, Q., Zhang, F., Niu, Z., & Hu, H.-Y. (2016). Characteristics of water quality of municipal wastewater treatment plants in China: implications for resources utilization and management. *Journal of Cleaner Production*, 131, 1.
- [10] Wang, J., Li, Q., Qi, R., Tandoi, V., & Yang, M. (2014). Sludge bulking impact on relevant bacterial populations in a full-scale municipal wastewater treatment plant. *Process Biochemistry*, 49(12), 2258.
- [11] Kampschreur, M. J., Temmink, H., Kleerebezem, R., Jetten, M. S. M., & van Loosdrecht, M. C. M. (2009). Nitrous oxide emission during wastewater treatment. *Water Research*, 43(17), 4093.
- [12] Arcila, J. S., & Buitrón, G. (2016). Microalgae-bacteria aggregates: effect of the hydraulic retention time on the municipal wastewater treatment, biomass settleability and methane potential. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 91(11), 2862.
- [13] Gupta, S. S., Sreeprasad, T. S., Maliyekkal, S. M., Das, S. K., & Pradeep, T. (2012). Graphene from Sugar and its Application in Water Purification. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(8), 4156.
- [14] Al-Rifai, J. H., Khabbaz, H., & Schäfer, A. I. (2011). Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in a water recycling process using reverse osmosis systems. *Separation and Purification Technology*, 77(1), 60.
- [15] Semião, A. J. C., & Schäfer, A. I. (2011). Estrogenic micropollutant adsorption dynamics onto nanofiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 381(1-2), 132.

- [16] Chandra, V., Park, J., Chun, Y., Lee, J. W., Hwang, I.-C., & Kim, K. S. (2010). Water-Dispersible Magnetite-Reduced Graphene Oxide Composites for Arsenic Removal. *ACS Nano*, 4(7), 3979.
- [17] Yang, S., Luo, S., Liu, C., & Wei, W. (2012). Direct synthesis of graphene–chitosan composite and its application as an enzymeless methyl parathion sensor. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 96, 75.
- [18] Sreepasad, T. S.; Maliyekkal, M. S.; Deepti, K.; Chaudhari, K.; Xavier, P. L.; Pradeep, T. Transparent, luminescent, antibacterial and patternable film forming composites of graphene oxide/reduced graphene oxide. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2011, 3, 2643.
- [19] Poornima Parvathi, V., Umadevi, M., & Bhaviya Raj, R. (2015). Improved waste water treatment by bio-synthesized Graphene Sand Composite. *Journal of Environmental Management*, 162, 299.
- [20] Sabaris, Tatiani de Paula Pinotti, Estudos das propriedades ópticas e térmicas dos xerogéis de sílica dopados com rodamina B. 2006. 95f. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro – SP, 2006.
- [21] Rodrigues, Lucas Moretto, Estudo da luminescência e eficiência quântica de materiais híbridos de Sílica/orgânico dopados com Rodamina 6G. 2017. 47f. Trabalho de Conclusão de Curso – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro - SP, 2017.
- [22] Macedo, Ericleiton Rodrigues de, Fotofísica das rodaminas B e 6G: processos fotocatalíticos e deengrandecimento da fluorescência. 2012. 100f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro – BA, 2012.
- [23] TURRO, N. J. Singlet oxygen and chemiluminescent organic reactions. *Modern Molecular Photochemistry*, p. 579-614, 1978.
- [24] Manoel, Diego Silva, Materiais Híbridos de Sílica/orgânico dopados com rodamina-B: Propriedades Luminescentes e Emissão Laser Randômico. 2017. 93f. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro – SP, 2017.
- [25] Burke, E. A. J. (2001). Raman microspectrometry of fluid inclusions. *Lithos*, 55(1-4), 139.
- [26] Gonzaga, L. Síntese e caracterização de pigmentos nanoestruturados à base de CeO₂ e dopados com terras raras. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas de Rio Claro, 2017.
- [27] Gallo, Tamires Michelle. Implicações da resiliência de biomoléculas e efeitos de substrato em ambientes planetários simulados de alta radiação para a detecção de bioassinaturas espectroscópicas. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas de Rio Claro, 2016.
- [28] Conley, R.T. *Infrared Spectroscopy*. Allynand Bacon: Boston, ed. 2, 1972.
- [29] Skoog, D.A.; Leary, J.J. *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College: Philadelphia, ed. 4, 1992.
- [30] Wade, L.G. *Organic chemistry*. Prentice Hall: Englewood Cliffs, ed. 3, 1995.
- [31] Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 3.ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois. 1979. p.74-94.
- [32] Moraes, L. G. P., Rocha, R. S. F., Menegazzo, L. M., Araújo, E. B. de, Yukimito, K., & Moraes, J. C. S. (2008). Infrared spectroscopy: a tool for determination of the degree of conversion in dental composites. *Journal of Applied Oral Science*, 16(2), 145.

- [33] Rosa, D. S.; Angelini, J. M. G.; Agnelli, J. A. M.; Mei, L. H. I. The use of microscopy to follow the degradation of isotactic polypropylene (iPP) subjected to natural and accelerated ageing. *Polymer Testing*, Londres, v. 24, p. 1022-1026, 2005.
- [34] Leite, M. C. A. M.; Furtado, C. R. G.; Couto, L. O.; Oliveira, F. L. B. O.; Correio, T. R. Avaliação da biodegradação de compósitos jli, de poli(ϵ -caprolactona)/fibra de coco verde. *Polímeros*, Vol. 20, nº especial, p. 339-344. 2010.
- [35] Borges, Bárbara Rani. Efeitos do calor e da ação microbiana em filmes de PHBV / PP-co-PE aditivados em solo. 2014. 76 f. Dissertação - (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Biociências de Rio Claro, 2014.
- [36] XinXiao, Baoliang Chen, Lizhong Zhu, and Jerald L. Schnoor *Environmental Science & Technology* 2017 51 (21), 12644.