

UNIVERSIDADE PRESBITERIANA MACKENZIE
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA DE MATERIAIS E NANOTECNOLOGIA

GRAZIELLA PESSÔA FALZIROLI

MATERIAL HÍBRIDO DE *PAPER CLAY* / ÓXIDO DE GRAFENO PARA
ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO

São Paulo

2018

MATERIAL HÍBRIDO DE *PAPER CLAY* / ÓXIDO DE GRAFENO PARA
ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia da Escola de Engenharia da Universidade Presbiteriana Mackenzie como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia.

Orientador: Professor Doutor Sergio Humberto Domingues

São Paulo
2018

F177 Falzirolli, Graziella Pessôa

Material híbrido de paper clay / óxido de grafeno para adsorção de azul de metileno/ Graziella Pessôa Falzirolli.

75 f.: il.; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia)
Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, 2018.

Orientador: Sergio Humberto Domingues

Bibliografia: f. 68-75

1. Óxido de Grafeno 2. Paper-clay 3. Azul de Metileno e Adsorção. I. Título.

CDD 620.5

GRAZIELLA PESSÔA FALZIROLLI

**MATERIAL HÍBRIDO DE *PAPER CLAY* / ÓXIDO DE GRAFENO
PARA ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO**

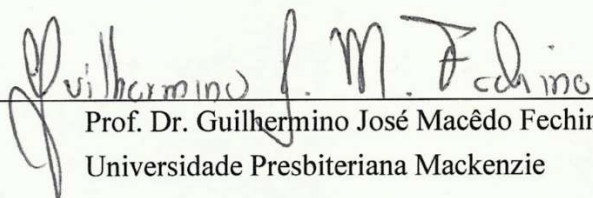
Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia da Escola de Engenharia da Universidade Presbiteriana Mackenzie como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia.

São Paulo, 02 de fevereiro de 2018.

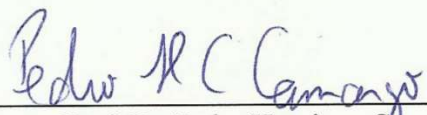
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Sergio Humberto Domingues
Universidade Presbiteriana Mackenzie



Prof. Dr. Guilherme José Macêdo Fachine
Universidade Presbiteriana Mackenzie



Prof. Dr. Pedro Henrique Cury Camargo
Universidade de São Paulo

Dedico este trabalho aos meus **pais Denis e Maria** que sempre me incentivam e apoiam, e ao meu avô **José Alves Pessôa** (*in memoriam*), que me amou incondicionalmente e me educou como filha.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por toda a força e persistência concedida para que eu nunca desistisse, apesar das dificuldades e adversidades.

Agradeço aos meus pais, por todo apoio financeiro que me foi prestado ao longo desta jornada.

Ao meu orientador Prof. Dr. Sergio Humberto Domingues, por ter acreditado em meu potencial e ter me prestado todo o apoio possível, me incentivando e me dando broncas, essenciais para a conclusão deste trabalho.

Aos professores Dr. Pedro Henrique Cury Camargo e Dr. Guilhermino José Macêdo Fechine, que aceitaram destinar parte de seu precioso tempo para participarem deste trabalho.

A Professora Dra. Márcia Guekezian, pela colaboração essencial para elaboração deste trabalho.

Aos professores Marcelo Silva Oliveira, Luís Alexandre Fernandes Ogasawara e Djalma Barros Gonçalves, principais exemplos por minha escolha em seguir carreira acadêmica.

Ao Mackgraphe, pelo apoio à minha participação no mestrado acadêmico.

Aos meus colegas de Grupo, Jéssica, Josué, Carol, Daniel, Danilo, Joana, Fernanda, Thainá, Manuela pelas discussões científicas, momentos de descontração e parcerias.

Ao Nei, por sempre se dispor a me ajudar no equipamento de UV-Vis.

A todos os professores do programa de pós-graduação em Engenharia de Materiais e Nanotecnologia, que de alguma forma contribuíram para minha formação, em especial o professor Juan Carrio, por seu tempo e atenção dedicados as minhas dúvidas relacionadas as disciplinas.

Aos colegas de disciplinas e do Mackgraphe, em especial à Juliana Alves, Henry Gandelman, Gustavo Costa, Fernanda Cabrera, Pilar Vianna e Priscila Romagnoli por todos os momentos de descontração e suporte, que tornaram esta jornada mais leve e alegre.

Aos familiares e amigos (novos e antigos), que me incentivaram, e me deram apoio durante todo o meu percurso.

E por fim a quem dedico este trabalho, meu avô, José Alves Pessôa (*in memorian*), por me ter como filha e por todos os ensinamentos, broncas, conselhos, apoio (emocional e financeiro), carinho e dedicação que me foi prestado ao longo de 25 anos, é uma honra hoje poder lhe prestar essa homenagem.

"Devemos respeitar e educar nossas crianças para que o futuro das nações e do planeta seja digno." (Ayrton Senna)

RESUMO

Materiais à base de óxido de grafeno e diferentes tipos de argilas são duas classes de materiais com propriedades únicas e com diversas aplicações, destacando a capacidade de adsorção de alguns corantes, metais e compostos orgânicos. A combinação destas estruturas pode levar a melhorias significativas em suas propriedades, através do sinergismo das duas espécies. O azul de metileno, um corante catiônico muito utilizado em diversos tipos de indústrias, apresenta toxicidade considerável, além de causar desequilíbrios biológicos quando descartados de maneira equivocada. Por se tratar de um material de baixo custo e de grande aplicação, ele demonstra uma grande preocupação para as organizações de saúde, uma vez que podem causar danos irreversíveis quando descartados ou armazenados de forma equivocada no meio ambiente. Sendo assim a necessidade de tratamentos para remover este material da natureza se torna cada vez maior e dentre as diversas técnicas disponíveis a adsorção é uma das que mais se destaca, devido a sua capacidade de remover o material do meio contaminado sem comprometer o meio, porém os materiais utilizados atualmente apresentam uma série de desvantagens, tais como alto custo e eficiência considerável. Sendo assim este trabalho teve como finalidade a obtenção e caracterização de um material híbrido constituído pela deposição de óxido de grafeno (GO) sob uma porcelana baseada em mistura de argila e papel (*paper clay* - PC), e sua aplicação como material adsorvente do corante azul de metileno. Através de estudos cinéticos, os materiais híbridos com diferentes proporções de GO (400 μ L e 1200 μ L) foram testados como matrizes adsorventes, mostrando em seus resultados que a maior proporção de GO no composto, melhora o poder de adsorção, chegando a 98% de retenção do corante, devido a elevada área superficial do material carbonáceo e sua superfície de carga negativa são atrativos para a retenção do corante catiônico, uma vez que a interação entre os materiais se dá primordialmente por atração eletrostática. Outro fator que influenciou o poder de retenção do corante pela matriz foi o meio básico em que o corante se encontrava, uma vez que quando imersa a matriz, as moléculas de azul de metileno passaram a interagir com a mesma. A utilização do *paper clay* como matriz adsorvedora permitiu ainda a reutilização e reciclagem das matrizes, uma vez que após a primeira utilização ainda restaram sítios ativos nas matrizes e após a sua saturação, sinterizando-as novamente foi possível eliminar os materiais de sua superfície, permitindo assim a sua reutilização com GO depositado novamente.

Palavras-chave: Óxido de Grafeno, Paper-clay, Azul de Metileno e Adsorção.

ABSTRACT

Materials based on graphene oxide and different types of clays are two classes of materials with unique properties and with several applications, highlighting the adsorption capacity of some dyes, metals and organic compounds. The combination of these structures can lead to significant improvements in their properties through the synergism of the two species. Methylene blue, a cationic dye widely used in many types of industries, has considerable toxicity and causes biological imbalances when discarded in the wrong way. Because it is a low-cost, high-application material, it is of great concern to health organizations as it can cause irreversible damage when discarded or stored in the wrong way in the environment. Thus, the need for treatments to remove this material from nature becomes more and more and among the various available techniques, the adsorption is one of the most outstanding, due to its ability to remove the material from the contaminated medium without compromising the medium, however the materials currently used have a number of disadvantages, such as high cost and considerable inefficiency. The purpose of this work was to obtain and characterize a hybrid material consisting of the deposition of graphene oxide (GO) under porcelain based on a mixture of clay and paper, and its application as adsorbent material of the dye methylene blue. The kinetic studies showed that hybrid materials with different proportions of GO (400 μ L and 1200 μ L) were tested as adsorbent matrices, showing in their results that the higher proportion of GO in the compound improves the adsorption power, reaching 98% of the dye, due to the high surface area of the carbonaceous material and its negative charge surface are attractive for the retention of the cationic dye, since the interaction between the materials is given primarily by electrostatic attraction. Another factor that influenced the retention power of the dye in the matrix was the basic medium in which the dye was, since when it immersed the matrix, the molecules of methylene blue began to interact with it. The use of paper clay as an adsorber matrix also allowed the reuse and recycling of the matrices, since after the first use there were still active sites in the matrices and after their saturation, sintering them again it was possible to eliminate the materials of its surface, allowing so its re-use with GO deposited again.

Keywords: Graphene Oxide. Paper-clay, Methylene Blue and Adsorption.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação da ligação entre os átomos de carbono formando uma folha de grafeno.	16
Figura 2 - Representação da reação de esfoliação química do grafite para obtenção do óxido de grafite.....	18
Figura 3 - Representação da estrutura do GO.....	20
Figura 4 - Diferentes dispersões de óxidos de grafeno. Topo: dispersões imediatamente após a sonicação. Parte inferior: dispersões 3 semanas após a sonicação. A cor amarela da amostra de o-xileno é devido ao próprio solvente.Fonte: Adaptado de Dreyer et al. (2009).....	20
Figura 5 – Representação da carbonatação da calcita.	22
Figura 6 – Exemplo de intemperismo físico ocasionado pela aridez climática.....	22
Figura 7 – Exemplo de intemperismo biológico.	23
Figura 8 – Imagem do caulim.....	27
Figura 9 – Imagem da ball clay.	29
Figura 10 – Imagem da fire clay.....	30
Figura 11 – Imagem da bentonita.	31
Figura 12 – Brick clay sendo moldada para ser sinterizada posteriormente.	32
Figura 13 – Argila de olaria sendo moldada.....	32
Figura 14 - Difratoograma de Raio-X de uma porcelana a base de calcita e celulose, sinterizada a 1300 °C.....	33
Figura 15 – Espectro de absorção da região do visível.	34
Figura 16 – Estrutura química da safranina e da tionina.	36
Figura 17 – Estrutura química do índigo carmin e da orceína.....	36
Figura 18 - Heinrich Caro (dir.) e frascos de azul de metileno e outros corantes sintetizados por Caro (esq.).	37
Figura 19 - Estrutura química do azul de metileno.	37
Figura 20 - Representação do método de preparação utilizado para obtenção do paper clay..	45
Figura 21 - Sistema montado para realização dos estudos de cinética.....	47
Figura 22 - Difratoogramas de raios X do grafite e do Gr-O.	49
Figura 23 - Espectros Raman do grafite, Gr-O e GO.	50

Figura 24 – Difratoograma de Raio X do PC antes de ser sinterizado e após sinterização (A); Tabela III - Tabela de atribuição dos picos do PC antes e depois de sinterizados (B).....	52
Figura 25 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do paper clay puro após sinterizado.....	52
Figura 26 - Espectro de Uv-Vis da solução ($1,13 \times 10^{-5}$ mol/L) de azul de metileno.....	53
Figura 27 - Espectroscopia Raman do GO e paper clay com GO (PC/GO).....	54
Figura 28 – Imagens de MEV do material híbrido PC/GO.....	54
Figura 29 - Espectroscopia UV-Vis das cinéticas de adsorção do AM em matrizes de PC, GO e PC/GO em diferentes concentrações.	55
Figura 30 - Gráficos de percentual de retenção de concentração de AM por tempo de adsorção.	56
Figura 31 - Gráfico de isoterma seguindo o modelo de Langmuir do substrato PC.	58
Figura 32 - Gráfico de isoterma seguindo o modelo de Langmuir do substrato GO.	59
Figura 33 - Gráfico de isoterma seguindo o modelo de Langmuir do substrato PC/GO 400 μ L.	59
Figura 34 - Gráfico de isoterma seguindo o modelo de Langmuir do substrato PC/GO 1200 μ L.	60
Figura 35 - Gráfico de isoterma seguindo o modelo de Freundlich do substrato PC.....	60
Figura 36 - Gráfico de isoterma seguindo o modelo de Freundlich do substrato GO.....	61
Figura 37 - Gráfico de isoterma seguindo o modelo de Freundlich do substrato PC/GO 400 μ L.	61
Figura 38 - Gráfico de isoterma seguindo o modelo de Freundlich do substrato PC/GO 1200 μ L.	62
Figura 39 - Gráficos de percentual de retenção de concentração de AM por tempo de adsorção dos substratos sinterizados novamente e reutilizados.	63
Figura 40 - Gráficos de isotermas seguindo os modelos de Freundlich dos substratos sinterizados novamente.....	64
Figura 41 - Gráficos de isotermas seguindo os modelos de Freundlich dos substratos PC/GO 400 μ L reutilizados.....	65
Figura 42 - Gráficos de isotermas seguindo os modelos de Freundlich dos substratos PC/GO 1200 μ L reutilizados.....	66
Figura 43 - Ciclo de vida das matrizes PC/GO.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela I - Métodos de sínteses mais utilizadas para obtenção do Gr-O.....	19
Tabela II – Valores de massa, área e volume utilizados para os substratos de PC/GO 400 e PC/GO 1200.	46
Tabela III - Tabela de atribuição dos picos do PC antes e depois de sinterizados (B).....	52
Tabela IV - Percentual de retenção de concentração de AM por tempo de adsorção.	57
Tabela V - Percentual de retenção de concentração de AM por tempo de adsorção dos substratos sinterizados novamente e reutilizados.	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AM	Azul de metileno
GO	Óxido de grafeno
Gr-O	Óxido de grafite
PC	Paper clay
rGO	Óxido de grafeno reduzido
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	6
RESUMO	8
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	10
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	13
SUMÁRIO	14
1 INTRODUÇÃO	16
1.1 GRAFENO	16
1.1.1 Óxido de grafite (Gr-O) e sua obtenção.....	18
1.1.2 Óxido de grafeno (GO).....	19
1.2 ARGILAS.....	21
1.3 CLASSIFICAÇÃO DAS ARGILAS	26
1.4 PAPER CLAY.....	33
1.5 CORANTES.....	34
1.5.1 Azul de Metileno	36
1.5.2 Corantes e seus malefícios	37
1.6 TRATAMENTOS	38
1.6.1 Métodos de tratamento.....	38
1.6.2 Materiais Adsorventes	41
2 OBJETIVO	44
3 MATERIAIS E MÉTODOS	45
3.1 OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO	45
3.2 PREPARAÇÃO DO PC	45
3.3 PREPARAÇÃO DO AZUL DE METILENO	46
3.4 OBTENÇÃO / PREPARAÇÃO DAS MATRIZES PC/GO.....	46
3.5 PREPARAÇÃO PARA OS ESTUDOS DE CINÉTICA.....	46
3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS.....	47
3.6.1 Espectroscopia Raman	47

3.6.2	Espectroscopia UV-VIS	47
3.6.3	Difratometria de raios X (DRX)	48
3.6.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	49
4.1.1	Materiais Carbonáceos	49
4.1.2	Paper Clay (PC)	51
4.1.3	Azul de Metileno (AM)	53
4.1.4	Material Híbrido (PC/GO)	53
4.1.5	Estudo de capacidade de adsorção	55
5	CONCLUSÕES	68
	REFERÊNCIAS	70

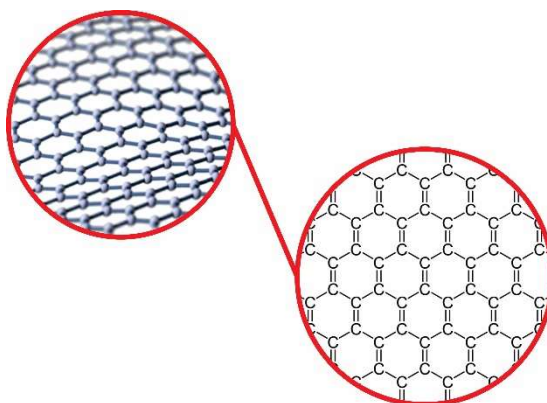
1 INTRODUÇÃO

1.1 GRAFENO

O grafeno é um material reconhecido por suas notáveis propriedades químicas e físicas, como por exemplo o material extremamente fino, com elevada área superficial, leveza e resistência mecânica já reportado (DREYER *et al.*, 2009). Tal material foi isolado pela primeira vez pelos pesquisadores Geim e Novoselov utilizando uma fita adesiva para isolar folhas de grafeno multicamadas do resto da estrutura gráfitica. A obtenção deste nanomaterial, juntamente com as propriedades observadas quebrou paradigmas e rompeu diversas barreiras impostas anteriormente por leis que não previam tal comportamento (NOVOSELOV *et al.*, 2004).

A sua estrutura é formada por átomos de carbono, ligados entre si por ligações duplas, formando anéis aromáticos com hibridização do tipo sp^2 semelhante a face de uma colmeia, conforme ilustrado na Figura 01. Tal estrutura, possui elevada área superficial ($\sim 2620 \text{ m}^2/\text{g}$ valor teórico) e anéis aromáticos que formam nuvens de elétrons π deslocalizadas, tais características são importantes para determinadas aplicações, como por exemplo para a adsorção de corantes, que depende exclusivamente da interação entre adsorbato e adsorvente, uma vez que para a eficiência da adsorção há a necessidade de se trabalhar com um material com elevada área superficial. (MOLINA *et al.*, 2015).

Figura 1 - Representação da ligação entre os átomos de carbono formando uma folha de grafeno.



Após a primeira demonstração da possibilidade de obtenção deste material, vários métodos foram e estão sendo desenvolvidos com o intuito de maximizar o rendimento ou obter o material com a estrutura mais preservado possível, no qual destacam-se:

Esfoliação Mecânica:

Uma vez que o grafite é constituído por uma sucessão de folhas/camadas de grafeno empilhadas, este método baseou-se em uma técnica extremamente simplista que tinha como objetivo principal isolar e separar estas folhas da estrutura original do grafite. Para isso os autores utilizaram de uma fita adesiva para esfoliar/separar estas camadas e posteriormente transferir os flakes de grafeno, de uma ou mais camadas, depositados na fita para outros substratos. Comumente este método é feito utilizando grafite pirolítico altamente orientado (HOPG) por ser uma forma deste alótropo livre ou praticamente isento de defeitos em sua estrutura (SOLDANO, 2010).

Deposição Química a Vapor (CVD):

Resumidamente a deposição química a vapor consiste na obtenção do grafeno através de reações de condensação de carbono em substratos sólidos metálicos em condições controladas de temperatura, pressão e fluxo de gases. Este método possui elevado custo além da necessidade de transferência do grafeno para outros substratos. Porém como grande vantagem, o material obtido apresenta elevada cristalinidade e organização estrutural, pode ser aplicado em dispositivos que requerem elevada transparência, condutividade ou mobilidade eletrônica (LAMMERT, 2009).

Esfoliação Líquida:

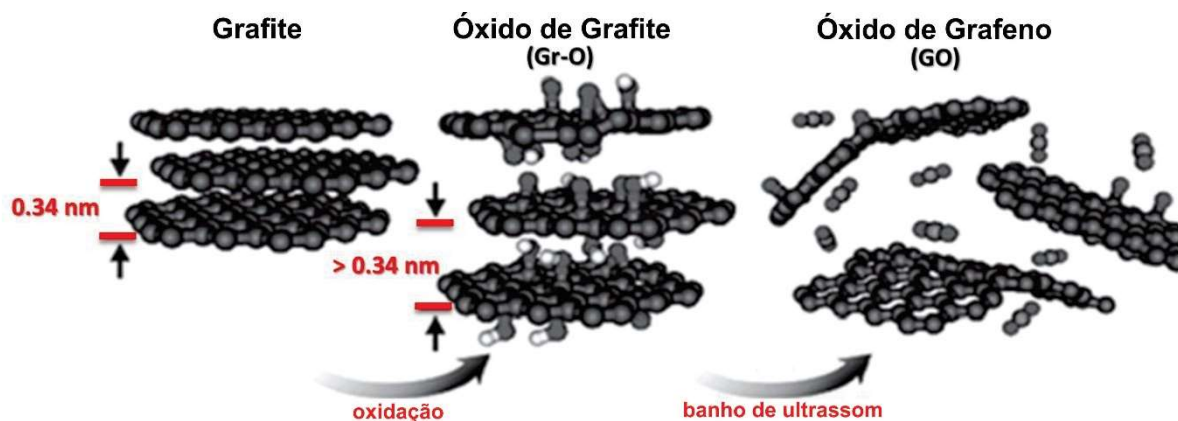
A esfoliação líquida consiste na esfoliação do grafite na presença de diferentes solventes orgânicos ou aquosos quando o meio for básico, através de técnicas sonoquímicas, gerando dispersões de folhas de grafeno de diferentes números de camadas. É um método muito utilizado na produção de filmes condutores semitransparentes para dispositivos e sensores (CUI *et al.*, 2011).

Esfoliação Química do Grafite:

Dentre os métodos utilizados para se obter espécies de grafeno, este é um que se destaca, devido ao seu relativo baixo custo, versatilidade e rendimento. Esta metodologia está baseada principalmente na oxidação das folhas de grafeno na estrutura do grafite, acarretando no aumento da distância entre as camadas de grafeno, diminuindo em muito a intensidade da interação de van der Waals nesta estrutura. O procedimento total para a obtenção do óxido de grafeno reduzido (rGO), que comumente é denominado por diversos autores como grafeno é dividido em três etapas específicas, onde cada uma delas gera um material intermediário com

propriedades totalmente distintas, tanto do material de partida, quanto do produto final (PARK; RUOFF., 2009). A Figura 2, ilustra as duas etapas que serão discutidas a seguir.

Figura 2 - Representação da reação de esfoliação química do grafite para obtenção do óxido de grafite.



Fonte: Adaptado de Hou et al. (2011)

Como neste projeto iremos trabalhar com o óxido de grafeno, reportamos a seguir as etapas até a sua obtenção.

1.1.1 Óxido de grafite (Gr-O) e sua obtenção

A primeira etapa consiste na oxidação do grafite, esta pode ser realizada através de diferentes metodologias, porém a mais comum é através de processos químicos utilizando agentes oxidantes fortes. Tais agentes oxidam a estrutura planar quebrando-a e concomitantemente ocorre o processo de inserção de modo covalente dos grupamentos oxigenados, tais como hidroxilas, epoxilas, carboxilas e cetonas. Essa funcionalização faz com que haja uma perda significativa nas propriedades do material de partida, porém atribui a ele novas características que o mesmo não possuía originalmente, tais como a dispersabilidade em solventes polares, o que era impossível quando realizada para o grafite, além de uma maior reatividade devido aos defeitos e novos grupos, uma vez que estes possuem maiores energias de superfície do que a estrutura formada apenas por ligações C = C, que são muito mais estáveis.

Historicamente, a primeira síntese do Gr-O foi reportada por Brodie, em 1859. As sínteses mais utilizadas atualmente são conhecidas por método de: Brodie; Staudenmaier; Holfmann; e Hummers como ilustrado na Tabela I (KIM et al., 2015).

As diferenças entre os métodos de Brodie e Staudenmaier, estão presentes nas concentrações de ácido nítrico fumegante e clorato de potássio utilizados, tais concentrações irão definir o grau de oxidação do grafite definindo diretamente suas propriedades (KIM et al., 2015); (HUMMERS JR; OFFEMAN, 1958).

Tabela I - Métodos de sínteses mais utilizadas para obtenção do Gr-O.

<i>Autor do Método</i>	Agentes Oxidantes
<i>Brodie</i>	KClO ₃ em HNO ₃ +NO ₂ /H ₂ SO ₄
<i>Staudenmaier</i>	KClO ₃ em HNO ₃ +NO ₂ /H ₂ SO ₄
<i>Holfmann</i>	KClO ₃ em HNO ₃ /H ₂ SO ₄
<i>Hummers</i>	KMnO ₄ /NaNO ₃ em H ₂ SO ₄

Cabe aqui ressaltar que a diferença nas condições de reação acarreta ainda em uma seletividade nos grupamentos inseridos, dando ao novo material propriedades e/ou características distintas quando comparado com seu equivalente sintetizado por outra rota.

Devido a sua maior facilidade e menor risco associado, a oxidação mais utilizada nos dias atuais, é a de Hummers e Offeman. Conforme descrito este método se tornou popular, uma vez que os demais apresentam instabilidade reacional e variações térmicas muito elevadas, elevando em muito o risco de explosão (KUILA *et al.*, 2013).

1.1.2 Óxido de grafeno (GO)

Uma vez sintetizado o Gr-O, este serve de fonte para a obtenção do óxido de grafeno (GO), cuja estrutura está ilustrada na Figura 3. Devido ao aumento da distância da ligação entre as folhas de grafeno na estrutura do grafite, promovidas pela reação de oxidação do mesmo, o processo de esfoliação se torna facilitado, podendo ocorrer por perturbações mínimas na estrutura do Gr-O. Estas perturbações podem ser geradas por ondas ultrassônicas, agitação mecânica ou até mesmo processos térmicos (DREYER et al., 2010).

O método mais comum é o de sonicação, para isso porções de Gr-O são inseridas em diferentes solventes, e após um certo período de tempo submetidos a processos sonoquímicos, no qual as folhas de GO se separam da estrutural original e se dispersam mantando-se estáveis ou não em diferentes sistemas, conforme ilustrado por Dreyer e colaboradores, em

um trabalho cujo objetivo foi avaliar a dispersão de GO em 14 solventes diferentes e acompanharam a sua estabilidade durante um período de 21 dias, (Figura 04)

Figura 3 - Representação da estrutura do GO.

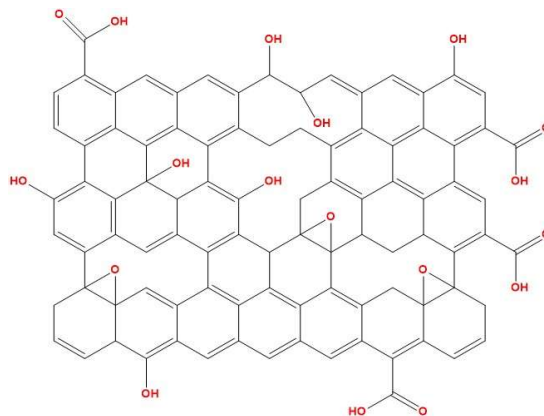
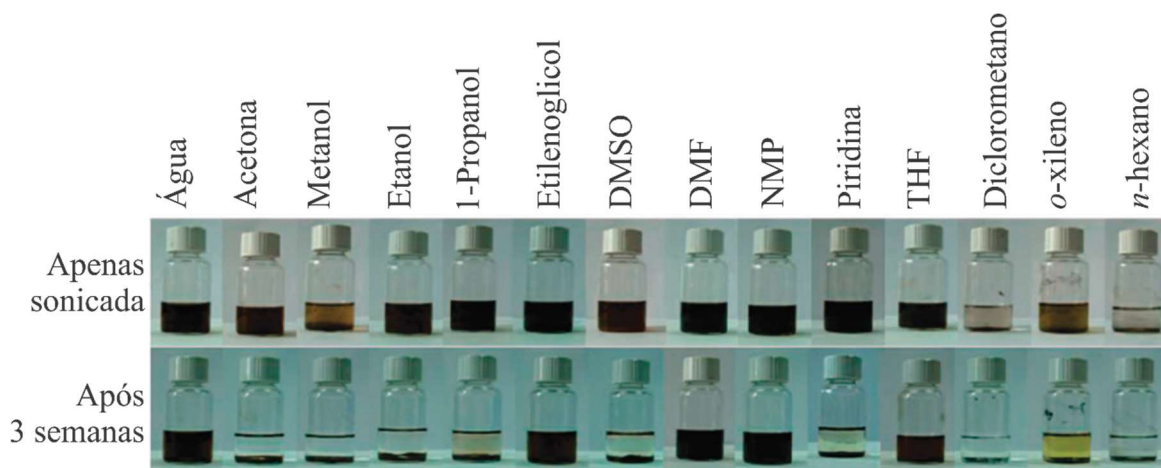


Figura 4 - Diferentes dispersões de óxidos de grafeno. Topo: dispersões imediatamente após a sonicacão. Parte inferior: dispersões 3 semanas após a sonicacão. A cor amarela da amostra de o-xileno é devido ao próprio solvente.



Fonte: Adaptado de Dreyer et al. (2009)

Devido a sua estabilidade química, em alguns solventes e também a sua característica estrutural, o GO pode ser aplicado em diferentes áreas, destacando-se a de energia, ambiental e saúde (TYLIANAKIS; PSFOGIANNAKIS; FROUDAKIS, 2010; LOH et al., 2010). Dentro da área ambiental, uma das principais aplicações para este material está centrada no seu “poder” de adsorção de diferentes espécies químicas, como mostrado por Abraham e colaboradores que sintetizaram membranas de óxido de grafeno com tamanho de canais específicos que impediram a passagem de íons em soluções aquosas, uma

vez que os raios de hidratação destes íons eram maiores que os canais presentes nas membranas (ABRAHAM et al., 2017).

Além disso, o GO, devido aos processos utilizados na sua obtenção, apresenta ainda mais defeitos, proporcionando diferentes sítios para a adsorção/funcionalização de diversas estruturas.

O pH é um fator primordial para a adsorção, uma vez que temos um corante catiônico em meio básico, será favorecida a adsorção de cátions, devido a carga superficial do GO ser negativa, para uma boa adsorção é importante haver interações eletrostáticas entre o adsorvato e o adsorvente. Os grupamentos oxigenados presentes na superfície do GO quando em contato com soluções muito básicas (em torno de pH 11 a 13), gradualmente vão se tornando básicas também devido à presença elevada de OH^- na solução.

Ramesha e colaboradores demonstraram a eficiência de GO e seu material reduzido (rGO) como matrizes adsorvedoras de diferentes corantes, de classes aniônicas e catiônicas. Maiores detalhes sobre esta aplicação serão descritos em outras seções (RAMESHA et al., 2011)

1.2 ARGILAS

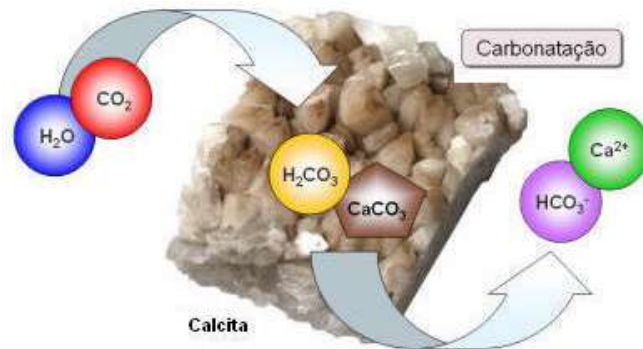
O termo argila possui diversas interpretações, pode-se dizer que é indefinível e abrangente. O conceito de argila varia em função da formação profissional dos profissionais que com ela irão trabalhar, por exemplo, os *designers* ou artistas plásticos entende por argila um material que quando em contato com a água se transforma em um material plástico e maleável, para os mineralogistas é uma mistura de minerais argilosos e para um leigo não passa de um barro que quando húmido se torna escorregadio (SANTOS, 1989). O conceito geral de argila a descreve como um material terroso, constituído de grãos finos de minerais argilosos. Em contato com a água a grande maioria das argilas se tornam plásticas, quando seca apresenta certa dureza e após a sinterização se torna um material extremamente rígido.

As argilas são provenientes de diversos processos de intemperismo aos quais as rochas que vemos hoje estão submetidas, podendo-se dizer que o intemperismo é um conjunto de ataques físicos, químicos e biológicos que atuam ao mesmo tempo sobre as rochas expostas ao ar livre (SANTOS, 1989).

Intemperismo químico:

Os agentes principais do intemperismo químico são a água com teores diferentes de gás carbônico dissolvido e ácidos resultantes da biodegradação de matéria orgânica morta (Figura 5). Neste caso a água desencadeia diversas reações químicas, alterando a formação original das rochas (TOLEDO et al., 2000).

Figura 5 – Representação da carbonatação da calcita.



Intemperismo físico:

A mudança de temperatura é o principal agente que define o intemperismo físico. Os dois minerais principais constituintes de rochas silicáticas, como o quartzo e o feldspato são muito instáveis em atmosfera, o quartzo por sua vez quando exposto ao calor do sol aumenta seu volume em até três vezes, formando fraturas nas rochas, ou seja, durante o intemperismo físico ocorre a desintegração da rocha de origem, como podemos ver a olho nu em regiões desérticas, em que o solo possui inúmeras fraturas (TOLEDO et al., 2000).

Figura 6 – Exemplo de intemperismo físico ocasionado pela aridez climática.



Intemperismo Biológico:

O intemperismo biológico é o que menos influi na formação das argilas, devido a sua ação ser mais moderada, ocorrendo por exemplo devido a ação de bactérias em condições redutoras também responsáveis pela degradação das rochas (TOLEDO et al., 2000).

Figura 7 – Exemplo de intemperismo biológico.



Após o processo de intemperismo, os materiais resultantes das rochas, são quartzo e argilominerais, ou seja, podemos dizer que as argilas são produtos finais de um intenso processo de intemperismo ao qual as rochas são submetidas. Este processo permite a formação de sete grupos diferentes de argilas que se devem ao arranjo estrutural diferente entre si: grupo da caulinita, illita, montmorillonita, clorita, vermiculita, interestratificados e o grupo da paligorskita e sepiolita. Dentre cada grupo existem inúmeras espécies de argilas que se distinguem devido a substituição isomórfica comum em argilominerais, como por exemplo a substituição dos óxidos de ferro por alumínio, pois o alumínio pode possuir a mesma valência e tamanho de átomos similares aos do ferro, assim substituindo o ferro na posição octaedral (SCHWERTMANN *et al.*, 2000).

Propriedades gerais das argilas:

Por serem constituídas de partículas cristalinas de minerais denominados de argilominerais, as argilas possuem como principais propriedades: a granulometria, a área superficial específica, a troca de íons, a viscosidade, a plasticidade, o endurecimento após secagem e a sinterização.

Granulometria:

Os constituintes dos materiais argilosos possuem cristais com diâmetro esférico menor que 2 μ m em via de regra a granulometria é o que define uma argila de outros tipos de materiais, como por exemplo a areia que possui partículas entre 20 μ m e 2mm (VIEIRA *et al*, 2007).

A granulometria influencia diretamente nas propriedades da argila, dependendo da forma dos cristais e da distribuição granulométrica, a barbotina do material que nada mais é do que sua massa cerâmica pode possuir maior ou menor plasticidade, permeabilidade e quando seco ou sinterizado estas ainda ditarão sua resistência (VIEIRA *et al*, 2007).

Área superficial específica:

Juntamente com a granulometria outra característica muito importante das argilas é sua elevada área superficial específica, para certas aplicações em que pudesse haver interação entre um sólido e um líquido e esta interação dependesse diretamente da área superficial do sólido (catálise, adsorção, branqueamento de óleos, etc).

A área superficial específica de uma argila é a soma da área superficial externa que é definida por meso e macroporos mais a área superficial interna dos cristais constituintes que é definida pelas paredes dos sulcos, cavidades e poros com profundidades maiores que o comprimento e com abertura para o exterior por unidade de massa, expressa em: m²/g (Howard & Midgley, 1981).

A porosidade do material influencia diretamente na área superficial interna, por exemplo os microporos possuem elevada área superficial, quando em grandes quantidades aumentam significativamente a área superficial específica do material cerâmico (Greeg & Sing, 1982).

Troca de Íons:

A propriedade de trocar íons presentes na superfície exterior de suas partículas, nos espaços interiores de suas camadas estruturais ou em outros espaços interiores onde outros íons de soluções aquosas possam ter acesso consiste na capacidade do argilomineral adsorver e trocar íons resultantes do desequilíbrio das suas cargas elétricas. Esta característica possui influência nas propriedades físico-químicas e tecnológicas das argilas (PLESH; ROBERTSON, 1948).

Viscosidade:

Conhecer as propriedades reológicas da barbotina das argilas é algo fundamental, pois a viscosidade de uma barbotina durante processos de conformação mecânica (extrusão, prensagem, moldagem, etc.) influencia na resistência à fluência.

O comportamento reológico de uma barbotina é característico de um fluido constituído de moléculas lamelares, quando em movimento deslizam uma sob as outras, ou seja, a viscosidade consiste na medida da fricção que estas moléculas exercem.

O tempo e a falta de umidade são os principais fatores de modificação da viscosidade nas barbotinas, geralmente essas modificações são graduais e irreversíveis caso não seja adicionado água, este efeito é denominado de envelhecimento de uma suspensão argilosa, este efeito consiste na desagregação das partículas de argilas e à clivagem dos cristais dos argilominerais devido a ação da água, as partículas passam a ficar em mais contato e assim, a viscosidade aumenta (MACHADO, 1983).

Plasticidade ou trabalhabilidade:

A plasticidade, também denominada trabalhabilidade quando nos referimos a argilas, consiste na mudança de forma sem sofrer ruptura e totalmente reversível de uma argila, antes da mesma chegar ao seu limite de escoamento, em que se inicia uma deformação irreversível posteriormente chamada de deformação plástica.

A deformação de uma argila até sofrer ruptura pode aumentar dependendo da quantidade do material em água. A água nas barbotinas e nas pastas de argilas trabalha como um lubrificante, auxiliando o deslizamento das lamelas sempre que uma tensão é aplicada. A plasticidade das argilas está diretamente dependente das propriedades mineralógicas, granulométricas, formato dos cristais, etc (LAWRENCE, 1958).

Endurecimento após secagem e sinterização:

Durante a secagem dos corpos cerâmicos (normalmente entre 20 °C e 150°C), ocorre uma redução de seu volume, facilitando sua remoção de moldes como por exemplo os de gesso, essa secagem fornece aos corpos cerâmicos maior resistência mecânica, facilitando o manuseio para possíveis acabamentos que os mesmos devam ter durante o processo de fabricação. A resistência mecânica é dependente das propriedades da argila, como tipo e teor, tamanho e forma dos cristais e da espessura do corpo de prova.

Durante a sinterização os argilominerais sofrem modificações estruturais como expansão ou retração, na maioria das argilas ocorre a retração volumétrica do corpo de prova,

devido as partículas que formam as paredes das estruturas achatarem devido ao calor, ocorrendo assim a transição para a fase de alta temperatura e fase vítrea, devido a essa transição de fases durante este processo as cerâmicas ganham maior resistência mecânica (MORENO; BARTOLOMEU; LIMA, 2009).

1.3 CLASSIFICAÇÃO DAS ARGILAS

A classificação das argilas depende diretamente da qualidade e da quantidade das partículas dos argilominerais e das partículas de minerais não argilosos presentes em sua composição. Suas características texturais depende das suas propriedades como variação da distribuição e dimensional de suas partículas, e sua viscosidade.

Devido à grande variação das propriedades já mencionadas não é adequado afirmar que existam argilas iguais, porém, normalmente as argilas são classificadas levando-se em consideração sua formação, sua composição e seu uso industrial. Desta forma, existem duas classificações gerais para as argilas, que são a classificação genética e a classificação industrial, estas ainda se subdividem:

I Classificação Genética: Consiste na relação entre os processos de formação das argilas e como se formaram.

a) Argilas residuais ou primárias:

Aparecem e se formam no mesmo local.

b) Argilas sedimentares ou secundárias:

Seu local de formação é distante do seu local de aparecimento.

II. Classificação industrial:

Esta classificação mais seleta, consiste em características e propriedades mais específicas das argilas além de levar em consideração suas aplicações na indústria.

a) Caulim ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$)

É uma argila que após o processo de calcinação adquire cor branca (Figura 8), muito refratária, o caulim é muito utilizado em revestimento de fornos e reatores.

Um caulim de boa qualidade é constituído majoritariamente por caulinita, podendo ter em sua composição a haloisita. Por se tratar de um material refratário, ou seja, resistente a elevadas temperaturas, é muito utilizado nas indústrias de cerâmica, papel, refratários, borracha e de tintas.

Figura 8 – Imagem do caulim.



O termo caulim surgiu devido a expressão chinesa "Kao ling", que significa alta crista, nome dado a uma colina da China central próximo de onde se explorava este material para a fabricação de porcelana. O termo "china clay", data do século XVIII e é utilizado como sinônimo de caulim devido ter sido muito utilizado na província de Kiangsi, na China, para a fabricação de porcelana de cozinha e objetos de arte. Atualmente o termo "china clay" está quase extinto, porém ainda pode ser encontrado em algumas regiões, tais como o Reino Unido (BRISTOW, 1987).

Argilas semelhantes, de classificação genética residuais ou sedimentares, que são encontradas em outros lugares do mundo, são denominadas de caulim. O caulim bruto, apresenta teores de caulinita inferiores a 20 %, devido a suas aplicações industriais, é necessário introduzir teores elevados de caulinita em sua composição original, de 80 a 95%.

Além da caulinita, o caulim bruto pode ser constituído de quartzo, feldspato, mica e muitos outros minerais de partículas menores, como a gipsita, montmorillonita, clorita, turmalina, fluorita, topázio, hematita, limonita e pirita.

A mineralogia e a composição química do caulim estão diretamente relacionadas com suas propriedades granulométricas. Os requisitos básicos que a indústria cerâmica impõe ao caulim de boa qualidade são: cor branca após queima a 1400° C; teor de óxido de alumínio superior a 36% (superior a 34% para caulim de baixa qualidade) e dióxido de titânio inferior a 1,1 % (inferior a 1,5% para caulim de baixa qualidade).

Os caulins sedimentares possuem teores mais elevados de dióxido de titânio (muitas vezes superior 1 %, sob a forma de anátase e rútilo) e óxido de ferro quando comparado aos caulins residuais. A separação magnética de via húmida e outros processos de melhoria permitem aprimorar a cor dos caulins e suas propriedades reológicas.

Nos caulins residuais, os principais minerais responsáveis por sua coloração são a anatase, o rútilo e a biotita, estes minerais possuem fração granulométrica superior a 20mm. A erosão e o transporte são responsáveis pela redução do tamanho dos cristais de impurezas formando os caulins sedimentares.

A montmorillonita, que consiste em um argilomineral cuja composição consiste em um silicato de alumínio, magnésio e cálcio hidratado, é outra impureza que pode estar presente em caulins residuais ou sedimentares, normalmente a mesma se apresenta mais concentrada em frações granulométricas mais finas. A quantidade de montmorillonita presente no caulim, pode alterar propriedades como a permeabilidade, viscosidade e velocidade de deposição da barbotina no processo de fabricação de louça sanitária drasticamente, porém a propriedade de expansibilidade da montmorillonita pode ser limitada após sofrer tratamento com hidróxido de alumínio.

Os caulins haloisíticos são quimicamente mais puros, mais brancos após sinterização, mais refratários e têm maior resistência mecânica em verde e em seco devido à trama formada pelos cristais tubulares mais ou menos alongados da haloisita.

A extração de caulins é feita normalmente a céu aberto utilizando ou máquinas escavadoras ou "monitores" que enviam jatos de água sob pressão para as frentes de desmonte de modo a desintegrar a rocha caulinizada. O rendimento de caulim proveniente da rocha caulinizada varia de 10% a 20%, ou seja, serão necessárias 10 a 20 toneladas de rochas caulinizadas para produzir 1 a 4 toneladas de caulim lavado.

Pode-se utilizar monitores, neste caso a suspensão aquosa heterogênea resultante, é tratada por processos de elutriação em hidroseparadores. Os produtos separados, são aprimorados por homogeneização (loteamento ou blending). Este tratamento também pode ocorrer antes do tratamento, no próprio jazigo de caulim misturando materiais extraídos de locais diferentes no jazigo ou na unidade industrial misturando materiais provenientes de diferentes jazigos.

Depois do tratamento de refinação e loteamento, as suspensões de caulim passam por prensas de filtragem que eliminam parte da água. A massa de caulim resultante deste processo é constituída de não mais que 25 % de água, essa massa é cortada e extrudada antes de ser desidratada a baixa temperatura, após este processo o caulim pode ser comercializado.

b) Ball Clay

São argilas muito plásticas, com granulometria baixa, isto é muito fina, suas partículas são em maior número esféricas com diâmetro equivalente inferior a 1 mm, com notável poder ligante, com fator de reflexão muito inferior ao do caulim, adquirem cor marfim ou creme-claro após sinterizadas.

Figura 9 – Imagem da ball clay.



O termo "ball clay" surgiu devido a plasticidade elevada destas argilas que permitia durante as explorações a céu aberto, que as argilas fossem cortadas em cubos, estes cubos de argila desciam até a base das explorações rolando, durante este processo as argilas adquiriam formas arredondadas (Figura 09). As ball clays são compostas basicamente por caulinita vinculada a hidromica e quartzo finamente divididos, clorita, montmorillonita, interstratificados de ilita-montmorillonita e a matéria orgânica.

As ball clays são argilas sedimentares com características específicas em cada depósito e sujeita a variações de qualidade dependendo do ambiente em que estão armazenadas. Elas se formam em diferentes períodos, sendo eles: período de erosão subaérea, período de transporte por águas correntes superficiais e período de deposição em ambiente lacustre ou deltaico. No período de transporte ocorre a classificação granulométrica natural e as partículas de argila no período de deposição juntam-se às partículas de quartzo e de mica de tamanhos aproximados.

A indústria de cerâmica branca e a indústria de refratários comumente utiliza as ball clays, devido a suas propriedades: ligantes e refratárias, devido aos teores elevados de óxido de alumínio e aos baixos teores de álcalis. Após serem tratadas, alguns tipos de ball clays são muito utilizadas para aprimorar as propriedades de plásticos e borrachas devido a sua plasticidade.

c) Fire Clay

Outro tipo de material argiloso são as fire clays, definidas como argilas sedimentares, sua refratariedade costuma ser superior a 1500 °C e sua cor pós sinterização é castanho claro.

O termo fire clay possui origem inglesa, faz referência a refratariedade e ao tipo de jazida. As fire clays tradicionais surgem sob ou intercaladas entre camadas de carvão, podendo ser chamadas de underclay.

Figura 10 – Imagem da fire clay.



As fire clays são constituídas de caulinita vinculada a quantidades variáveis de quartzo, mica, diquita, illita, montmorillonita, interestratificados illita-montmorillonita e matéria orgânica. São utilizadas na fabricação de louças de mesa e de forno, de cerâmica ornamental e de revestimentos. Na fabricação de uma louça de mesa ou de forno a argila deve ser composta de caulinita (40 a 50%), quartzo (40 a 45 %) e feldspato e/ou mica (5 a 20%). A temperatura de vitrificação encontra-se entre 1120 °C e 1280 °C e a cor das cerâmicas variam entre cinza claro, cinza amarelo escuro ou castanho claro, sua coloração varia de acordo com a quantidade de óxido de ferro e da atmosfera do forno (Figura 10).

d) Bentonita

A bentonita é uma argila residual resultante cinzas ou tufos vulcânicos ácidos, apresenta granulometria muito fina, geralmente seu volume sofre aumento em meio aquoso, sua cor é variada (branco, verde, azul, rosa ou creme) e possui baixa refratariedade (Figura 11).

Estas argilas são formadas de montmorillonita ou por outros argilominerais do grupo das montmorillonitas e outros minerais que não afetam sua classificação. Além da bentonita expansiva em meio aquoso, existe a bentonita não expansível.

A bentonita expansiva tem muitas aplicações industriais, como nas indústrias: cerâmica, metalurgia, química, de petróleo e farmacêutica. A bentonita não expansível difere da bentonita expansiva, pois não apresenta o fenômeno de diminuir sua viscosidade quando é agitada, este fenômeno é denominado de tixotropia.

Figura 11 – Imagem da bentonita.



Embora exista aplicações que são comuns a ambos os tipos de bentonitas, existe uma aplicação específica para a não expansível, pelo possível tratamento com ácidos inorgânicos concentrados, por exemplo com ácido sulfúrico a temperatura de 90 °C a 100 °C, a bentonita não expansível produz argilas ativas que são capazes de descolorir ou branquear óleos minerais, vegetais ou animais. Este tratamento na bentonita sódica não é realizado, devido ao fato da mesma se decompor totalmente.

e) Argila comum

A argila comum é a argila mais abundante presente na natureza, é utilizada para fabricação de produtos cerâmicos de menor valor comercial. Ela se forma em depósitos sedimentares mais recentes de origens diversas: glacial, eólica, fluvial ou marinha. A argila comum é classificada em dois tipos de argilas que são determinadas pela sua aplicação industrial, são elas: argila para tijolo e argila para olaria.

A argila para tijolo ou brick clay é uma argila composta de diversos argilominerais, possui baixa pureza, em sua composição é encontrado silte e areia com cores diversas: preto, cinza, vermelho, castanho, amarelo ou verde. Possui baixa plasticidade, mas permite a moldagem dos corpos cerâmicos, a argila para tijolo é utilizada majoritariamente na indústria da construção civil, para fabricação de tijolos (Figura 12), telhas e ladrilhos.

Ela é formada por quartzo, mica, fragmentos de rocha, carbonatos em grãos ou concreções, sulfatos (gesso), sulfuretos, óxidos e hidróxidos de ferro, matéria carbonácea, caulinita, illita, montmorillonita, clorita e interestratificados. Se a matéria carbonácea

presente nesta argila estiver muito bem distribuída pode se tornar combustível natural economizando energia durante a sinterização.

Figura 12 – Brick clay sendo moldada para ser sinterizada posteriormente.



O outro tipo de argila comum é a argila para olaria ou pottery clay, sendo esta muito utilizada na fabricação de itens de artesanatos ou nas artes plásticas, como vasos cerâmicos a obras de arte, é moldada facilmente em tornos de olarias, pois possui elevada plasticidade, permitindo seu manuseio e moldagem nas mais diversas formas, principalmente em formas orgânicas (Figura 13).

Figura 13 – Argila de olaria sendo moldada.



Possui cores variadas que vão do cinza, cinza esverdeado, castanho até o castanho avermelhado, é constituída majoritariamente de quartzo, feldspato, mica, óxidos e hidróxidos de ferro, pirita, carbonatos, caulinita, ilita, montmorillonita, clorita, vermiculita

e interestratificados. Após sinterizada esta cerâmica apresenta cores variadas e sua coloração depende da composição dos argilominerais presentes. A fase vítrea desta argila encontra-se entre 1000 °C e 1100 °C, a fusão acontece entre 1150 °C e 1330 °C.

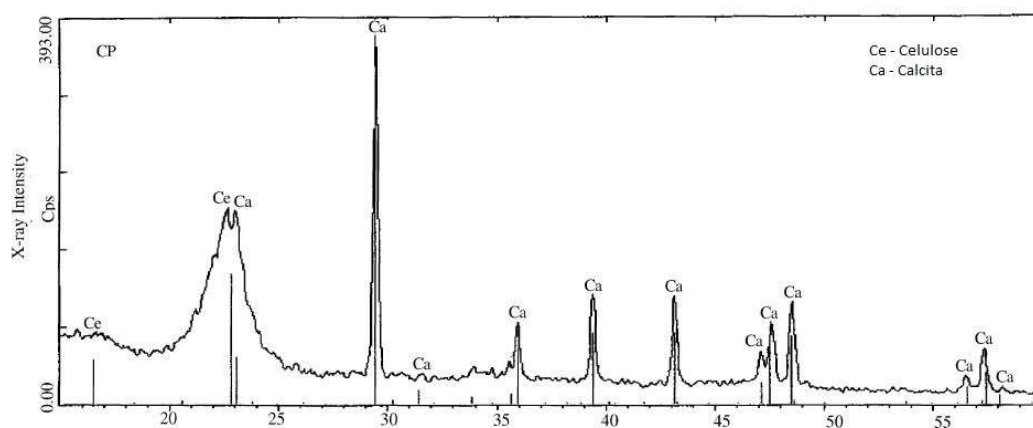
1.4 PAPER CLAY

Argila de papel ou em inglês *Paper Clay* (PC), é uma argila produzida a pouco tempo e ainda pouco pesquisada quando comparadas as demais argilas existentes. É comercializada por casas especializadas em artesanatos cerâmicos, com custo baixo uma vez que é voltada para um público específico e não para fins acadêmicos, industriais ou ainda de cunho científico.

O PC pode ser qualquer argila composta de quartzo, feldspato, caulim, bentonita juntamente com porções de fibra de celulose. O mais comum e que foi utilizado neste trabalho tem como base a mistura de argila branca tabatinga, sendo esta uma argila isenta de toxicidade, muito utilizada atualmente em tratamentos estéticos, e que por sua vez já utilizada para revestir casas de taipa (casas indígenas) e para fabricação de louças e porcelana (SCHAEFER et al., 1997).

Devido a sua composição, o paper clay pode ser facilmente manipulado ou processado, podendo ter sua formulação original alterada e adaptada de acordo com as propriedades desejadas, como no exemplo ilustrado na Figura 14, que consiste em um difratograma de raios X de um paper clay, que além a sua composição comum ainda apresenta picos, entre 30 e 35° característicos de outros materiais argilosos não originais deste sistema (JEOUNG-AH, 2006).

Figura 14 - Difratograma de Raio-X de uma porcelana a base de calcita e celulose, sinterizada a 1300 °C.



Fonte: Adaptado de Kim Jeoung. (2004)

Como todas as argilas, o PC necessita ser incinerado (sinterizado) e durante este processo, a fibra de celulose age como aglutinante, ou seja, enquanto a argila não é incinerada o que dá consistência e liga a massa cerâmica é a fibra de celulose, que age como se fosse uma cola à mistura total, porém após o processo de queima, é totalmente eliminada, obtendo como produto final uma cerâmica porosa quando comparada com as demais. Este material além de elevada porosidade ainda apresenta uma resistência mecânica muito alta, uma vez que durante a incineração pode ocorrer interação da fibra de celulose com outros argilominerais, alterando sua morfologia (JEOUNG-AH, 2006).

A utilização de fibras de celulose em sua composição eleva sua área superficial devido à alta porosidade, sendo esta uma característica atrativa para a utilização de PC como agente adsorvente de diferentes compostos, ou ainda como matriz em uma combinação de mais materiais depositados sobre ela.

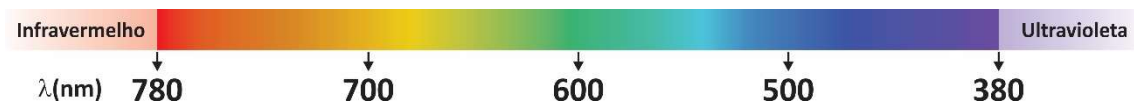
1.5 CORANTES

Antes de introduzirmos os corantes, é preciso definir cor, uma vez que ele é um produto proveniente da mesma.

A cor pode ser definida de duas formas: cientificamente e filosoficamente.

Cientificamente a cor é definida por um fenômeno ótico, que se dá pela dispersão de ondas eletromagnéticas, que quando dispersa gera feixes coloridos que Newton denominou de *spectrum*, ou seja, as cores são ondas eletromagnéticas que quando refletidas adquirem diferentes comprimentos de onda. Um objeto terá determinada cor se não absorver os comprimentos de onda que correspondem àquela cor. A figura 16 ilustra o espectro de cor visível, ilustrando a variação de cores em função da mudança de comprimento de onda (Figura 15).

Figura 15 – Espectro de absorção da região do visível.



Já na área filosófica, a cor consiste na percepção, segundo Sócrates num diálogo com Mênon ele descreveu a cor como, “A cor é, pois, uma emanção de figuras de dimensão proporcionada à visão perceptível.” (Platão, 2001).

A necessidade do ser humano de personalizar seu espaço, e tudo o que faça parte dele, é pré-histórica. Os caçadores do Período Glacial pintavam, com fuligem e ocre, as paredes das cavernas, criando obras que resistem há milênios. Por volta de 3.000 a.C., os Egípcios foram os primeiros produtores de corantes, eles utilizavam métodos complexos de sintetização, para aumentar sua paleta de cores. Os Greco-Romanos utilizavam as cores para distinguir as pessoas e separá-las em suas classes sociais, a cor roxa, por exemplo, era usada apenas por autoridades, por ser considerado na época, o pigmento mais difícil de ser obtido, uma vez que era exclusivamente extraído de mariscos (ABEL, 2012).

A síntese de corantes é uma técnica antiga, passada de geração a geração ao longo dos anos, até meados do século 19 as principais fontes de materiais para a obtenção de corantes vinham das fontes naturais. O avanço industrial promoveu uma forte mudança na maneira de se obter os diferentes corantes, devido principalmente a dificuldade de extração destes de fontes naturais, além da limitação regional, uma vez que determinadas plantas só eram produzidas em locais distintos, restringindo e muito a comercialização de tal corante. Com isso diferentes métodos químicos passaram a ser desenvolvidos onde o primeiro relato de sucesso foi em 1856, na Inglaterra, William Perkin sintetizou o primeiro corante sintético de *coal tar*, a malva. Tal descoberta atrelada a demanda e necessidade fizeram com que os químicos de toda a Europa focassem em descobrir uma nova gama de corantes sintéticos e que apresentassem cores semelhante as obtidas por corantes naturais (BASF).

Os corantes passaram a ganhar mais espaço no dia-a-dia da sociedade, colorindo roupas, utensílios, artigos de decoração, se tornando algo quase que essencial. Atrelado a este avanço, veio a necessidade de classificar estes materiais, sendo está descrita a seguir.

Inorgânicos: São obtidos através dos minerais, e se dividem entre naturais e sintéticos.

Inorgânicos Naturais: Obtidos através da natureza.

Inorgânicos Sintéticos: Possuem estruturas químicas semelhantes aos corantes naturais, porém são sintetizados em laboratório.

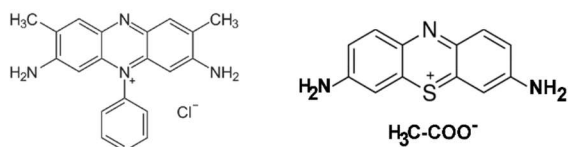
Os corantes industriais sintéticos são os mais utilizados, devido a sua eficiência, fácil aquisição e pureza. O progresso industrial é necessário e proporciona inúmeros benefícios para a sociedade, entretanto o ecossistema durante décadas sofre com as consequências de um avanço desenfreado das mais diversas áreas das indústrias, como têxteis, de celulose, de papéis, de cosméticos e de produtos alimentícios, sendo estas taxadas como as principais

responsáveis por poluírem as águas, ao utilizarem durante os processos de transformações diversos aditivos químicos que posteriormente serão efluentes (YANG *et al.*, 2011).

Segundo Needles (NEEDLES, 1986), existem duas classificações para os diversos tipos de corantes: catiônicos e aniônicos.

Catiônicos: São corantes básicos, compostos de íons com carga positiva, hidrossolúveis, sua aplicação não necessita obrigatoriamente de soluções ácidas. Ex: Azul de metileno, safranina, tionina etc.

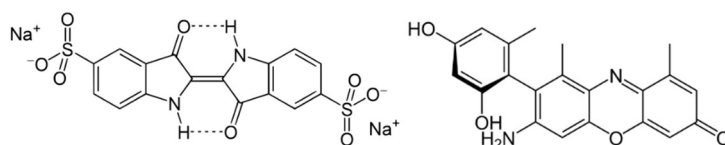
Figura 16 – Estrutura química da safranina e da tionina.



Fonte: New World Encyclopedia (2014)

Aniônicos: São corantes ácidos, compostos de íons com carga negativa, sua aplicação é feita utilizando solução ácida de ácido acético (vinagre) ou ácido cítrico. Ex.: Índigo carmin, azul ácido 92, orceína, etc.

Figura 17 – Estrutura química do índigo carmin e da orceína.



Fonte: New World Encyclopedia (2014)

1.5.1 Azul de Metileno

Em 1876, o cientista alemão H. Caro, (Figura 18), sintetizou pela primeira vez o azul de metileno, com a finalidade de colorir algodão para indústrias têxteis (BASF). O azul de metileno é um corante catiônico com estruturas aromáticas, as quais atribuem a ele elevada toxicidade e de difícil degradação (Figura 19). Este corante é muito utilizado na indústria têxtil no tingimento de fibras de algodão e lãs, nas indústrias de celulose para tingimento de papéis e como tintura temporária para coloração de cabelos, sendo facilmente comercializado e com pouco controle em sua distribuição e aplicação.

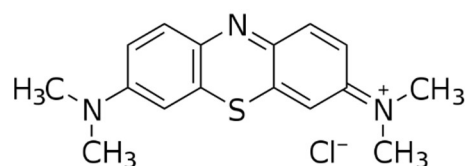
A exposição excessiva ao azul de metileno pode causar vários danos à saúde, como por exemplo falta de ar, arritmia cardíaca, dores de cabeça intensa, náuseas, vômitos, diarreia e necrose do tecido humano, além disso este corante pode interagir com outras drogas e ou medicamentos, causando riscos ainda maiores a saúde humana (LI et al., 2012).

Figura 18 - Heinrich Caro (dir.) e frascos de azul de metileno e outros corantes sintetizados por Caro (esq.).



Fonte: De Pierro (2015)

Figura 19 - Estrutura química do azul de metileno.



Fonte: New World Encyclopedia (2014)

Devido a sua elevada estabilidade, o azul de metileno é ainda muito empregado em estudos biológicos, como modelo para sensores e ainda em sistemas teste para adsorção (CHEN, 2017).

1.5.2 Corantes e seus malefícios

Os corantes estão em produtos alimentícios, papelaria e vestuário, certamente passam despercebido com facilidade, um fato que pode comprovar isso é a falta da divulgação de estudos por parte de órgãos responsáveis pela saúde pública. No Brasil foi instituída uma lei no ano de 2002, quanto à regulamentação dos aditivos nos alimentos, a Resolução RDC nº 259/2002 da ANVISA/MS, determina que os aditivos alimentares (como os corantes) devem ser declarados com o seu nome completo ou seu número de INS (Sistema Internacional de Numeração, Codex Alimentarius FAO/OMS), visando diminuir a intoxicação, uma vez que

diversas pessoas adquiriram alergias a determinados corantes e outros aditivos que podem estar presentes em sua composição (Brasil, 2002).

Os riscos que os corantes trazem para a população em geral vão de simples alergias até o câncer, no ecossistema aquático, eles alteram os ciclos biológicos dos organismos, uma vez que seu excesso dificulta a penetração de raios solares impedindo o processo de fotossíntese e oxigenação do corpo d'água. Além disso, caso estas águas não sejam devidamente tratadas e essas substâncias eliminadas, podem acarretar danos à saúde daqueles que a ingerirem.

Como comprovado em 1996, pelo Instituto Nacional de Saúde e Segurança Ocupacional (NIOSH) dos USA que realizou um estudo com trabalhadores da indústria de limpeza a seco de diversas cidades norte-americanas, o estudo concluiu que o contato com estas substâncias coloridas concentradas nas roupas, e o uso de solventes voláteis foram os principais agentes que provocaram o surgimento de tumores de bexiga (CHAGAS; GUIMARÃES; BOCCOLINI, 2013).

Devido os riscos que os corantes representam para a natureza e para o ser humano, a área de pesquisas por métodos de tratamentos de efluentes tem crescido cada vez mais nos últimos anos, a "corrida" por métodos eficazes e de custo baixo para serem apresentados para as indústrias tem ficado acirrada.

Os principais problemas encontrados por estas indústrias estão na remoção e tratamento de corantes sintéticos de seus efluentes, as complexas estruturas aromáticas e as propriedades xenobióticas dos corantes os tornam difíceis de serem degradados (KALRA et al., 2011). Sendo assim, a seguir serão apresentados os principais aspectos e para sanar este tipo de problema.

1.6 TRATAMENTOS

1.6.1 Métodos de tratamento

As indústrias têxteis são as que mais produzem efluentes, estes quando não tratados e/ou descartados corretamente podem gerar sérios problemas de contaminação ambiental, causando desequilíbrio do meio ambiente. Existem diversos métodos de tratamento que degradam estes materiais, entre os tratamentos mais utilizados podemos citar:

- **Decantação:** É um método físico que consiste na separação de misturas sólidos-líquidos por gravidade, em função da diferença de densidade os sólidos depositam-se no fundo do recipiente para serem separados do líquido.
- **Flotação:** É um método físico-químico que consiste em adicionar bolhas em uma suspensão coloidal, em que as partículas aderem às bolhas e ficam na superfície do líquido, formando uma espécie de espuma que pode ser removida.
- **Neutralização:** É um processo que utiliza produtos químicos para neutralizar o pH e agilizar a desinfecção dos efluentes.

Todos métodos os apresentam alguma deficiência seja em relação a custos elevados e/ou ao processo de tratamento/degradação em si.

A adsorção é um dos métodos de tratamento de efluentes eficaz e promissor, que se caracteriza em reter moléculas de um fluído (adsorvido) na superfície sólida (adsorvente), ou seja, no processo de adsorção, o adsorvente retém certas substâncias presentes em um fluído, separando dos demais componentes da solução (MOTSCHI, 2008).

Nos dias atuais, adsorção utilizando carvão ativado como material adsorvente é um dos mais utilizados, porém, o custo é elevado e devido a superfície do carvão ativado ser positiva, não adsorve corantes catiônicos como o azul de metileno (GUPTA *et al.*, 2009).

Por sua vez, processos biológicos em geral, consistem na agitação dos efluentes até metabolizar e flocular o maior volume de matéria possível. Este processo possui como desvantagem a produção elevada de lodo, que não pode ser reutilizado, devido ao elevado teor de corante adsorvido (KUNZ *et al.*, 2001). Características como resistência mecânica, baixo custo, afinidade química, área superficial entre outros, são características que devem ser levadas em consideração.

A adsorção pode ainda ser descrita como um processo de equilíbrio, em que a massa de adsorbato por massa de adsorvente é função da concentração da solução com a qual se está em equilíbrio. Existem duas forças que caracterizam a adsorção: física e química.

Adsorção física ou fisissorção: é atribuída a interação de natureza física entre as diferentes partes, como por exemplo atração eletrostática entre grupos funcionais (forças de

Van der Waals), este tipo de adsorção considera principalmente a área superficial e a polaridade dos materiais utilizados como adsorventes (SÁNCHEZ; ALEJANDRO, 2014).

Adsorção química ou quimissorção: ocorre quando há interações de natureza química entre as partes, na quimissorção os materiais adsorvidos, se ligam a superfície da matriz adsorvente através de ligações químicas, como por exemplo a ligação covalente (TRENS et al., 2009)

Para se observar esse fenômeno se utiliza as curvas cinéticas de adsorção, isotermas de adsorção e estudos de percentual de retenção do corante no adsorvente. (KISLIUK, 1957).

As isotermas são fundamentais para se descrever o processo de adsorção que ocorre com o adsorvente e o material a ser adsorvido da solução. Existem diversos modelos de isotermas diferentes, destacando-se as de Langmuir, e Freundlich. Para cada isoterma representada graficamente, a abscissa corresponde a concentração de soluto em solução e a ordenada corresponde a concentração de soluto sobre a interface adsorvente. Qualquer isoterma adsorvente que seja côncava com relação a abscissa é denominada isoterma favorável, qualquer isoterma côncava com relação a ordenada é denominada não-favorável (SARIOGLU, 2005).

Isoterma de Langmuir: A isoterma de Langmuir baseia-se na hipótese do movimento de moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente, à medida que mais moléculas são adsorvidas, existe uma distribuição uniforme que forma uma monocamada que cobre toda a superfície, ela é baseada na simplificação de adsorção de gases em substratos de carbono levando em consideração os seguintes pontos:

- Número fixo de sítios adsorventes
- Só há interação entre adsorventes e adsorbato
- É uma monocamada
- É reversível

Matematicamente podemos descrever a isoterma de Langmuir através da equação a seguir:

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + Q_m \cdot C_e}$$

Em que:

Q_e: Quantidade adsorvida por grama do adsorvente (mg.g⁻¹);

Q_m: Constante relacionada com a energia de adsorção (L.mg⁻¹);

C_e: Concentração do adsorbato no equilíbrio (mg.L⁻¹);

K_L: Constante de Langmuir (L.g⁻¹).

Isoterma de Freundlich: A isoterma de Freundlich admite que exista uma distribuição logarítmica de locais ativos, que é um tratamento válido quando não há interação notável entre as moléculas de adsorvente, em outras palavras ela admite que a adsorção ocorra em mais camadas, diferentemente da anterior que só considera a monocamada de adsorção, e pode ser expressa matematicamente como:

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Em que:

K_F: Constante de Freundlich (mg.g⁻¹);

n: Parâmetro empírico

1.6.2 Materiais Adsorventes

Dentre os diversos materiais utilizados como adsorventes, destacam-se a sílica gel, carvão ativado, derivados do grafite, alumina, argilominerais e madeira. Dentre os listados, os derivados de grafite, em especial o óxido de grafeno juntamente com os argilominerais estão ganhando destaque por possuírem as características necessárias de um bom adsorvente promovendo a eles uma maior eficácia na adsorção de corantes juntamente com o seu relativo baixo custo (GUPTA et al., 2009)

Devido a sua estrutura peculiar, o óxido de grafeno é hoje um material altamente atrativo no estudo de adsorção de corantes, uma vez que parte deste material é composta por porções de grafeno não oxidadas, permitindo que o mesmo interaja com corantes que apresente anéis aromáticos através de interações entre as nuvens π que ambos apresentam, tal fenômeno é comumente descrito como π *stacking*. Além disso os grupamentos oxigenados presentes na estrutura deste óxido apresentam caráter negativo, podendo então agir como um

sítio de adsorção através de interações eletrostáticas do corante (cátions) com o óxido de grafeno (ânions) (RAMESHA et al., 2011).

Já os argilominerais ganharam ascensão como materiais adsorventes por serem naturais, abundantes, de fácil processamento, baixa toxicidade e possibilidade de reuso (HAJJAJI; ALAMI; EL BOUADILI, 2006); (OZACAR; SENGIL, 2006). Devido a suas características em especial a de possuírem cargas negativas em sua estrutura as argilas podem claramente interagir com os corantes catiônicos, através de interações eletrostáticas, proporcionando um modelo eficiente de adsorção (OZACAR; SENGIL, 2006).

Existem diversos estudos que reportam a adsorção de azul de metileno em argilominerais, Oliveira e colaboradores utilizaram caulinita natural e intercalada com acetato de potássio em seu estudo para adsorção de azul de metileno, os resultados mostraram que o corante interagiu com todas as amostras na interface sólido/líquido, estando o mesmo suspenso em solução aquosa, reportando capacidades máximas de adsorção de 72,14 e 79,34 mg/g⁻¹ para a caulinita natural e a intercalada respectivamente. Comparado a outros adsorventes, ambas as caulinitas demonstraram ser eficazes na adsorção de azul de metileno (OLIVEIRA, 2012).

Em contrapartida, estudos reportando a utilização de GO como adsorvente de azul de metileno também são bastante comuns, como demonstrado por Zhang e colaboradores que fizeram uso de uma solução aquosa de azul de metileno em diferentes pH, neste trabalho, os resultados mostraram que a capacidade de adsorção do nanomaterial de carbono aumentou com o aumento do pH chegando a uma quantidade máxima de adsorção de 1,9mg/mg. Foi ainda reportado que a interação entre o corante e o GO se deu pela atração eletrostática dos materiais adsorvedores e dos adsorbatos (ZHANG *et al*, 2011).

Apesar de extremamente importante, nos dias atuais ainda não é possível encontrar na literatura muitos artigos sobre a combinação destas duas classes de materiais adsorvedores, também existem poucos artigos reportando o reuso e/ou a reciclagem destes mesmos materiais, uma vez que para obter cerâmicas como já mencionado anteriormente, a temperatura utilizada durante o cozimento da argila é elevada, após a utilização, seria possível sinterizar novamente este sólido eliminando completamente o corante presente em sua superfície e reutilizá-lo em um novo sistema de adsorção, como por exemplo o paper clay que é uma argila de alta temperatura e permite retrabalhá-la, na literatura pode-se observar que o poder de adsorção do GO é mais eficaz quando comparado a algumas argilas, tornando atrativo a soma das

propriedades de ambos os materiais. O GO trabalhando como agente adsorativo principal e o paper clay como suporte para que seja possível o reuso do GO de forma eficaz.

Constatado às limitações e ineficácias dos métodos mais tradicionais de tratamento por adsorção de efluentes, tornam os estudos de alternativas para tratamento dos mesmos, prioridade neste trabalho, tendo em vista o grande número de estudos comprobatórios da eficácia do GO como adsorvente de azul de metileno. Sendo assim, este trabalho tem como objetivo principal sintetizar e caracterizar um compósito híbrido, constituído de um filme de óxido de grafeno depositado sobre um material cerâmico como matriz do corante azul de metileno, e avaliar seu potencial de adsorção de azul de metileno em soluções aquosas.

2 OBJETIVO

Visando alcançar o objetivo principal deste trabalho, que consiste em preparar um substrato híbrido composto por óxido de grafeno depositado sobre paper clay e avaliar a sua propriedade como adsorvente de corantes. foram realizadas as seguintes etapas, aqui denominadas de objetivos específicos.

Objetivos específicos

- Síntese e caracterização de dispersões de óxido de grafeno;
- Síntese e caracterização de matrizes porosas de paper-clay;
- Obtenção e caracterização de matrizes híbridas baseadas em filmes de GO depositados sobre substratos de PC.
- Estudar a viabilidade das matrizes de PC/GO como adsorventes de azul de metileno.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 OBTENÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO

Para a síntese do Gr-O foi seguido o método de Hummers adaptado. Em um balão de fundo redondo de 500mL foi adicionado 1g de grafite (Sigma- Aldrich®) e 60mL de H₂SO₄ (Vetec 96%), estes ficaram em agitação e em baixa temperatura (banho de gelo) durante 15 minutos, em seguida foi adicionado lentamente e em pouca quantidade 3,5g de KMnO₄ (Synth), após finalizado este processo, o sistema foi retirado do banho de gelo e mantido sob agitação por 120 minutos

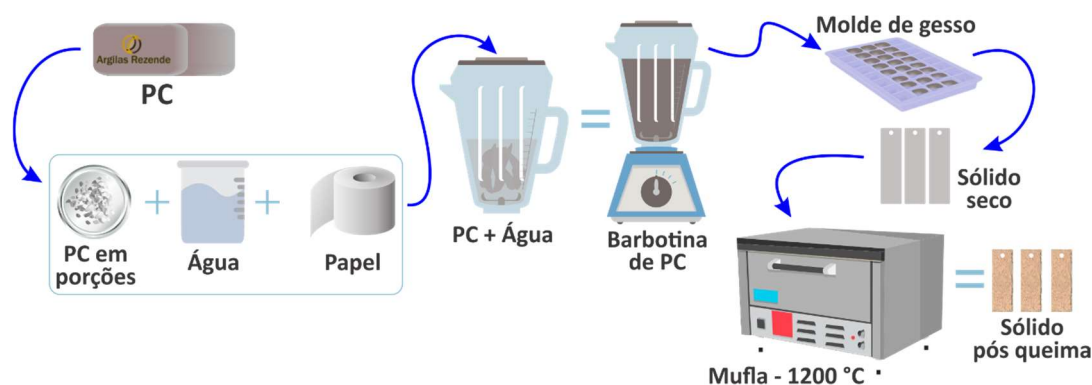
Ao término deste período, o sistema foi colocado novamente em banho de gelo e foi adicionado lentamente 200mL de água deionizada, seguido da adoção de uma porção de H₂O₂ (30% v/v) lentamente até ser observado o fim da formação de gases. O sistema então foi mantido em repouso por 12 horas para decantação do sólido oxidado.

Após este período o sólido foi filtrado e lavado com diversos solventes e por fim seco a 60 °C por 24 horas. Após seco, o Gr-O foi então disperso em água, através de um banho ultrassônico, com concentração de 0,05mg/mL obtendo como produto final uma dispersão estável de óxido de grafeno.

3.2 PREPARAÇÃO DO PC

O substrato de PC foi preparado a partir de uma mistura de aproximadamente 300 g da argila paper clay comercial (Argilas Rezende®) com 5g de papel e 250mL de água deionizada utilizando um em liquidificador comercial, até atingir a homogeneidade.

Figura 20 - Representação do método de preparação utilizado para obtenção do paper clay.



A massa obtida, aqui denominada barbotina, foi colocada em molde de gesso e permaneceu em repouso por 24 horas, após este tempo, o sólido obtido foi retirado do molde de gesso e permaneceu em repouso por mais 24 horas, em seguida foi incinerado em forno industrial a 1200 °C por 4 horas. A Figura 20 ilustra de modo simplificado as etapas de produção das matrizes de cerâmica utilizadas neste trabalho.

3.3 PREPARAÇÃO DO AZUL DE METILENO

Para este estudo foi utilizado uma solução (1%) comercial de azul de metileno (ADV®). Esta solução foi diluída sucessivas vezes até atingir um valor de concentração razoável para os estudos de adsorção, o pH foi ajustado para 9 utilizando uma solução de NaOH.

3.4 OBTENÇÃO / PREPARAÇÃO DAS MATRIZES PC/GO

Para a obtenção as matrizes híbridas adsorventes, diferentes volumes de dispersões de óxido de grafeno formam depositas sobre uma área geométrica específica (mm²) de paper clay. Tal sistema foi seco a 50 °C por 30 minutos. A tabela II a seguir apresenta os valores de massa, área e volume utilizados para a confecção dos materiais híbridos.

Tabela II – Valores de massa, área e volume utilizados para os substratos de PC/GO 400 e PC/GO 1200.

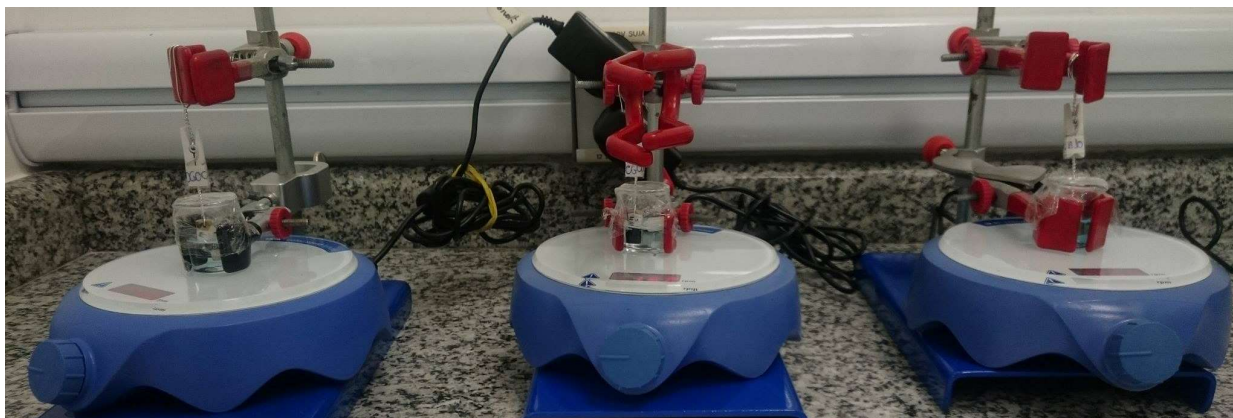
NOME DA AMOSTRA	ÁREA DE PC	VOLUME DE GO	MASSA DE GO
PC/GO 400	8,48mm ²	400µL	2x10 ⁵ g
PC/GO 1200	6,65mm ²	1200µL	6x10 ⁵ g

3.5 PREPARAÇÃO PARA OS ESTUDOS DE CINÉTICA

Foram realizados estudos cinéticos de adsorção do PC puro, GO puro e dos diferentes PC/GO, para isso os diferentes substratos foram imersos em soluções aquosas de azul de metileno (v = 4mL) (1,13x10⁻⁵mol/L) e o sistema foi mantido sob agitação constante igual a150rpm. Medidas de espectroscopia eletrônica de UV-VIS foram realizadas em diferentes intervalos de tempo com intuito de monitorar o decaimento da intensidade das bandas do

corante em função do tempo. O esquema das medidas do estudo cinético está ilustrado na Figura 21.

Figura 21 - Sistema montado para realização dos estudos de cinética.



3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Todos os materiais utilizados, ou produzidos neste trabalho foram caracterizados por diferentes técnicas, sendo estas listadas a seguir.

3.6.1 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos diferentes materiais foram obtidos utilizando um espectrômetro Raman (Witec Alpha 300R), com potência de laser média igual a 13.12mW, lente de 50x e resolução espacial de 1 μ m. Foi empregado o laser de He-Ne (633 nm). Para as amostras em solução ou dispersão, pequenos volumes destas foram depositados sobre substratos de silício e secos a temperatura ambiente e somente após isso os espectros foram obtidos.

3.6.2 Espectroscopia UV-VIS

Os espectros foram coletados em um equipamento espectrofotômetro UV-VIS Thermo, modelo Genesys 10S, para isso as soluções foram inseridas em uma cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm. Cabe aqui ainda mencionar que uma cubeta contendo água deionizada foi utilizada como branco.

3.6.3 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. Foram utilizados porta-amostra de vidro e de alumínio.

3.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram obtidos em um microscópio eletrônico de varredura Mira FEG-SEM TESCAN operado a 10 kV com um detector de feixe de íons.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

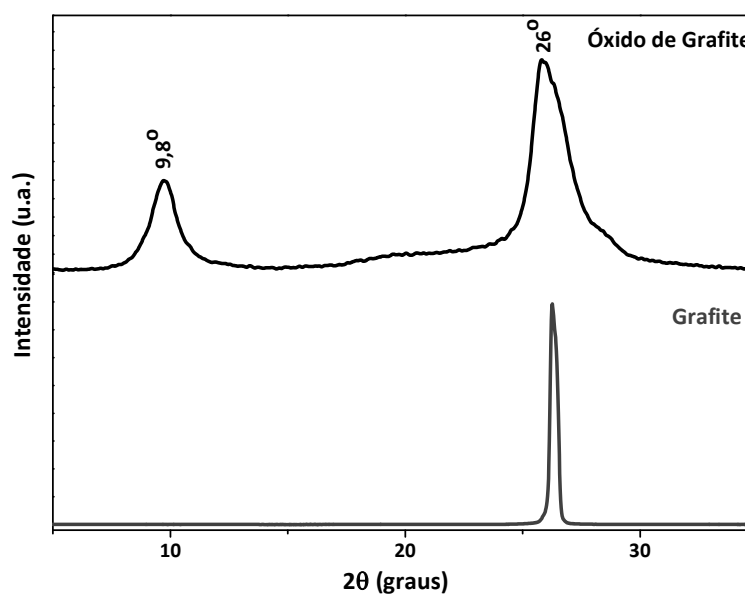
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.1.1 Materiais Carbonáceos

Como já descrito, a etapa de oxidação do grafite, também conhecida como o método de Hummers, introduz uma série de grupamentos oxigenados na estrutura do grafite, ocasionando um aumento significativo da distância intrerplanar das folhas de grafeno na estrutura do grafite.

A fim de avaliar esta mudança estrutural foram realizadas medidas de difração e raios X tanto do grafite original quanto do seu respectivo óxido, no qual os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 22.

Figura 22 - Difratomogramas de raios X do grafite e do Gr-O.



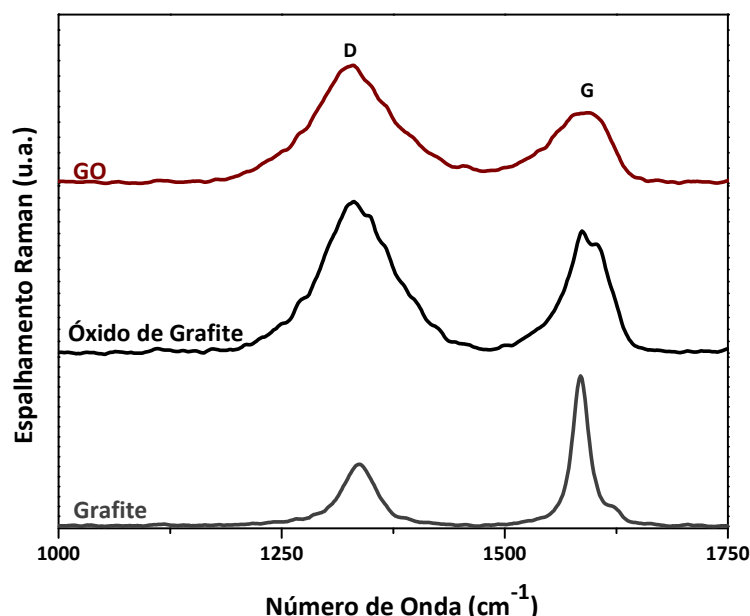
Observa-se no difratograma do grafite um pico muito intenso em aproximadamente 26° sendo este atribuído ao plano (002) de uma estrutura altamente cristalina (ZARBIN et al, 2014).

Já o difratograma do material oxidado apresenta uma grande mudança em relação ao seu material original. Nota-se claramente um novo pico em aproximadamente $9,8^\circ$, referente ao plano (002) do óxido, além do alargamento do pico em 26° . Este deslocamento do plano (002) do óxido é atribuído ao aumento na distância entre as folhas de grafeno na estrutura do

material e está diretamente relacionado com a inserção dos grupamentos oxigenados entre as folhas de grafeno do grafite, aumentando a distância de 3,40 Å para 9,02 Å. Por sua vez, o alargamento do pico em 26° indica a diminuição no número de folhas de grafeno empilhadas nesta estrutura (ZARBIN et al., 2014); (DING et al, 2012).

Até a descoberta dos nanomateriais de carbono, a espectroscopia Raman era uma técnica que estava praticamente em desuso, porém por sua versatilidade atrelada a possibilidade de obtenção de informações específicas de materiais de carbono, esta passou a ser a técnica mais utilizada para caracterizar tais materiais. Sendo assim espectros Raman dos materiais carbonáceos foram obtidos e os espectros característicos para cada amostra estão ilustrados na Figura 23.

Figura 23 - Espectros Raman do grafite, Gr-O e GO.



Conforme descrito anteriormente, a espectroscopia Raman fornece diversas informações estruturais sobre os materiais de carbono. Analisando os espectros obtidos até 2000 cm⁻¹, nota-se a presença de duas bandas. A banda D que comumente deve estar centrada em 1350 cm⁻¹ e a banda G esta, centrada em aproximadamente 1580 cm⁻¹.

A banda D refere-se diretamente a quebra de simetria na estrutura gráfitica (ligações sp²), tais quebras estão associadas a falhas na rede, atribuídas a inserção e grupos oxigenados na estrutura, além do efeito de borda, efeito este descrito por ligações incompletas nas bordas dos materiais (MALARD, 2009).

Por sua vez, a banda G está diretamente relacionada aos modos de estiramento C = C das estruturas gráfiticas no plano basal. Variações na posição, intensidade e largura desta

banda podem fornecer diversas informações dentre as principais o grau de grafitação, heterogeneidade ou desordem da estrutura (KALBAC et al, 2011); (SU et al, 2009); (FERRARI et al, 2006).

Quando analisamos os espectros, pode-se observar que o grafite apresenta uma banda D com intensidade considerável, o que nos permite dizer que o grafite já possuía alguns defeitos em sua estrutura ou até mesmo algum tipo de contaminação. Uma vez iniciado o processo de oxidação, observa-se um aumento da intensidade desta mesma banda nos dois materiais oxidados. Este efeito já era esperado, uma vez que como já descrito, o processo de oxidação destrói porções do plano basal além de inserir heteroátomos na estrutura original. O alargamento e a diminuição da intensidade da banda G nos materiais oxidados corroboram com tal afirmação.

Nota-se ainda, uma variação da intensidade relativa das bandas D e G quando comparamos o Gr-O e o GO. Por se tratar de materiais com menos camadas, o GO apresenta uma banda D mais intensa. Isto pode ser explicado, pelo efeito de borda, uma vez que a relação borda/plano basal será mais influente neste material do que no material empilhado. Por fim, através da espectroscopia Raman e do estudo de difração de raios X, pode-se afirmar que houve sucesso na síntese do óxido de grafeno.

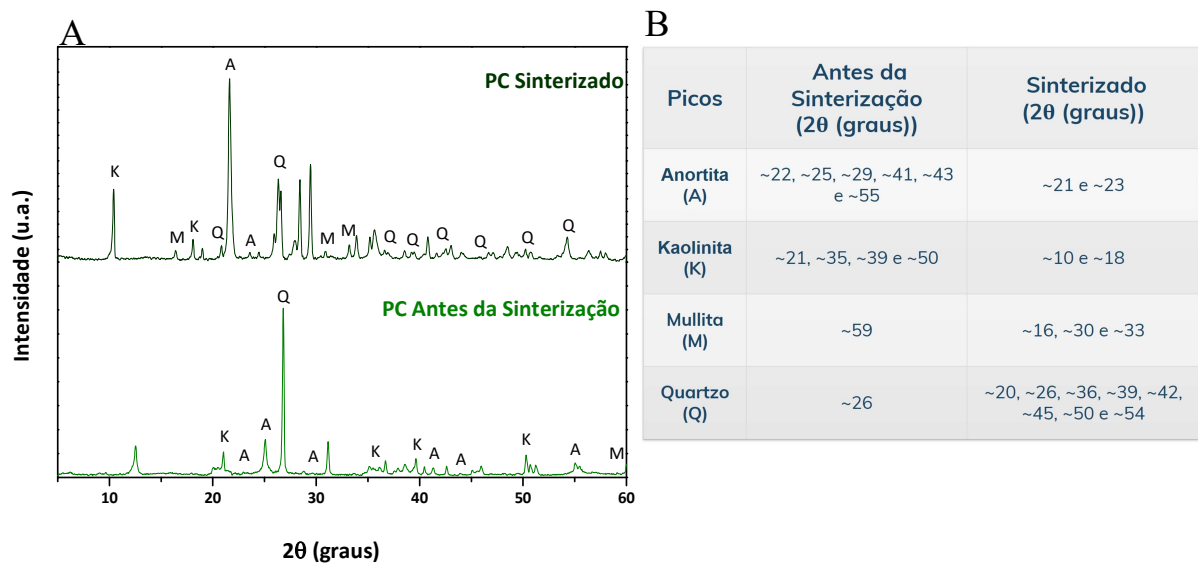
4.1.2 Paper Clay (PC)

Como detalhado na preparação deste material, os substratos passam por processos de secagem e sinterização e para poder observar o comportamento dos substratos durante esta etapa foram realizadas as análises de difratogramas de raios X do paper clay antes do processo de sinterização e após o mesmo (Figura 25) e imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de substratos de paper clay puro (Figura 25). Cabe aqui mencionar que espectros Raman de paper clay puro também foram adquiridos para este trabalho, porém não apresentaram nenhuma banda. Sendo assim este resultado foi omitido.

Os difratogramas de raios X (Figura 24) do paper clay após a sinterização, apresentam deslocamento, desaparecimento e surgimento de novos picos, representados na Tabela III, característico de uma mudança de fase dos seus constituintes devido a elevada temperatura ao qual os substratos foram submetidos. Este comportamento é comumente observado em argilas, pois durante a sinterização ocorre a destruição da estrutura da argila e o surgimento da fase cristalina de seus componentes (RICE, 2005).

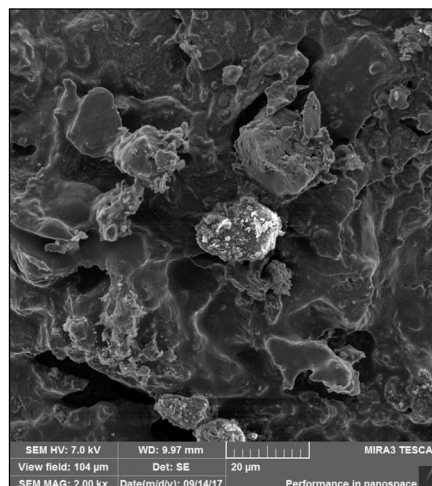
Durante a decomposição térmica da caulinita núcleos de mulita são formados, o que explica diversos picos novos deste material. Por sua vez, a anortita quando decomposta expande termicamente proporcionando o aparecimento de diversos picos relacionados ao quartzo (RICE, 2005).

Figura 24 – Difratoograma de Raio X do PC antes de ser sinterizado e após sinterização (A); Tabela III - Tabela de atribuição dos picos do PC antes e depois de sinterizados (B).



Na imagem de MEV (Figura 25) é possível observar o substrato de paper clay sem GO, nota-se que a microestrutura desta cerâmica possui textura rugosa e grosseira com porosidade interconectada, que está relacionada com a combustão da celulose que estava presente na composição da argila.

Figura 25 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura do paper clay puro após sinterizado.



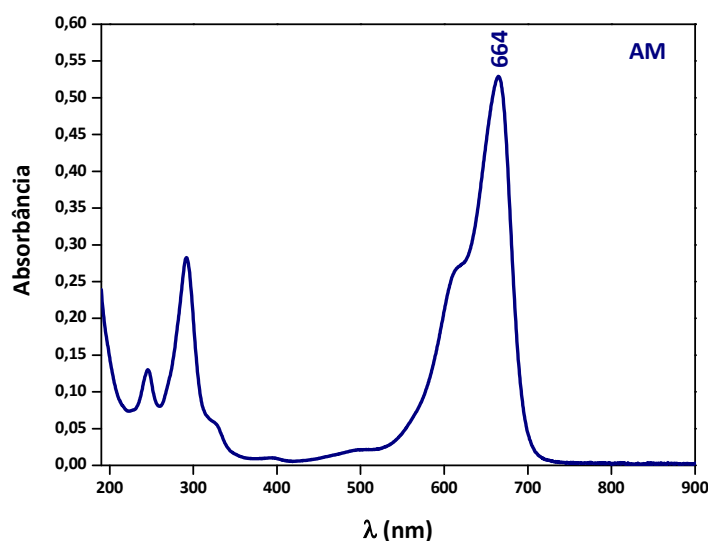
Observa-se ainda que o aspecto de lamelas comumente presente em outras argilas não é observado no paper clay, isto ocorre devido à alta temperatura de sinterização da cerâmica.

A ausência de partículas lamelares indica um bom empacotamento com baixo índice de defeitos após a sinterização, indicando uma argila mais resistente mecanicamente (MONTEIRO, 2004).

4.1.3 Azul de Metileno (AM)

Uma vez que o azul de metileno adquirido comercial, esta foi caracterizada através de técnicas espectroscópicas. Para isso foram realizadas medidas de espectroscopia eletrônica de UV-VIS da solução já diluída na faixa de 190 a 900nm (Figura 26).

Figura 26 - Espectro de Uv-Vis da solução ($1,13 \times 10^{-5}$ mol/L) de azul de metileno.



Pode-se constatar que o azul de metileno possui uma banda bastante intensa centrada em 664nm, relacionada ao cromóforo deste material, tornando-a objeto de estudo de monitoramento, uma vez que sua variação estará diretamente relacionada a variação da concentração do corante na solução (POPA; VISA, 2017).

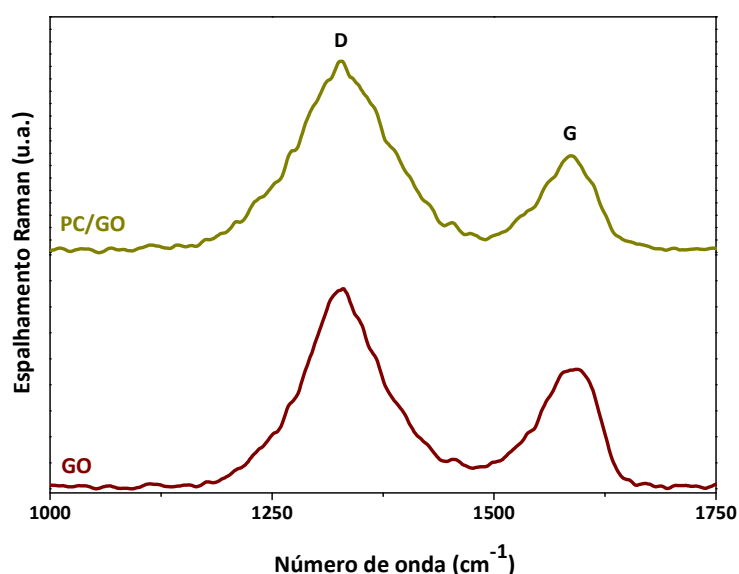
4.1.4 Material Híbrido (PC/GO)

Uma vez comprovada a síntese de ambos os materiais puros, foram então preparados os substratos híbridos conforme descrito no ítem 3.4. Para isso diferentes porções de óxido de grafeno foram depositados sobre o paper-clay e com o intuito de validar este procedimento,

foram realizadas caracterizações espectroscópicas de Raman e microscopia eletrônica de varredura.

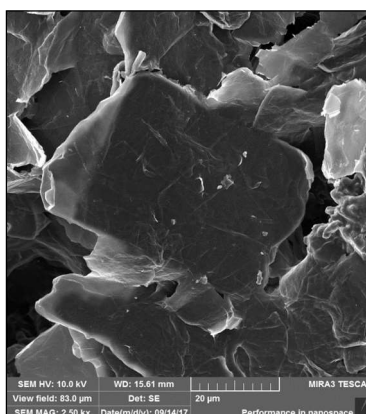
Percebe-se através dos espectros Raman (Figura 27), que o GO mesmo após depositado sobre a cerâmica permanece com as mesmas características do material original, apresentando as mesmas bandas., não há mudanças significativas nas intensidades relativas das bandas, porém um pequeno alargamento na banda D foi observado o que pode ser caracterizado por alguma interação entre a estruturas do paper-clay e o material gráfitico.

Figura 27 - Espectroscopia Raman do GO e paper clay com GO (PC/GO).



A imagem de microscopia eletrônica de varredura (Figura 28), apresenta apenas folhas de óxido de grafeno depositadas de forma homogênea sobre o substrato de argila, mostrando uma cobertura bastante efetiva do material.

Figura 28 – Imagens de MEV do material híbrido PC/GO.

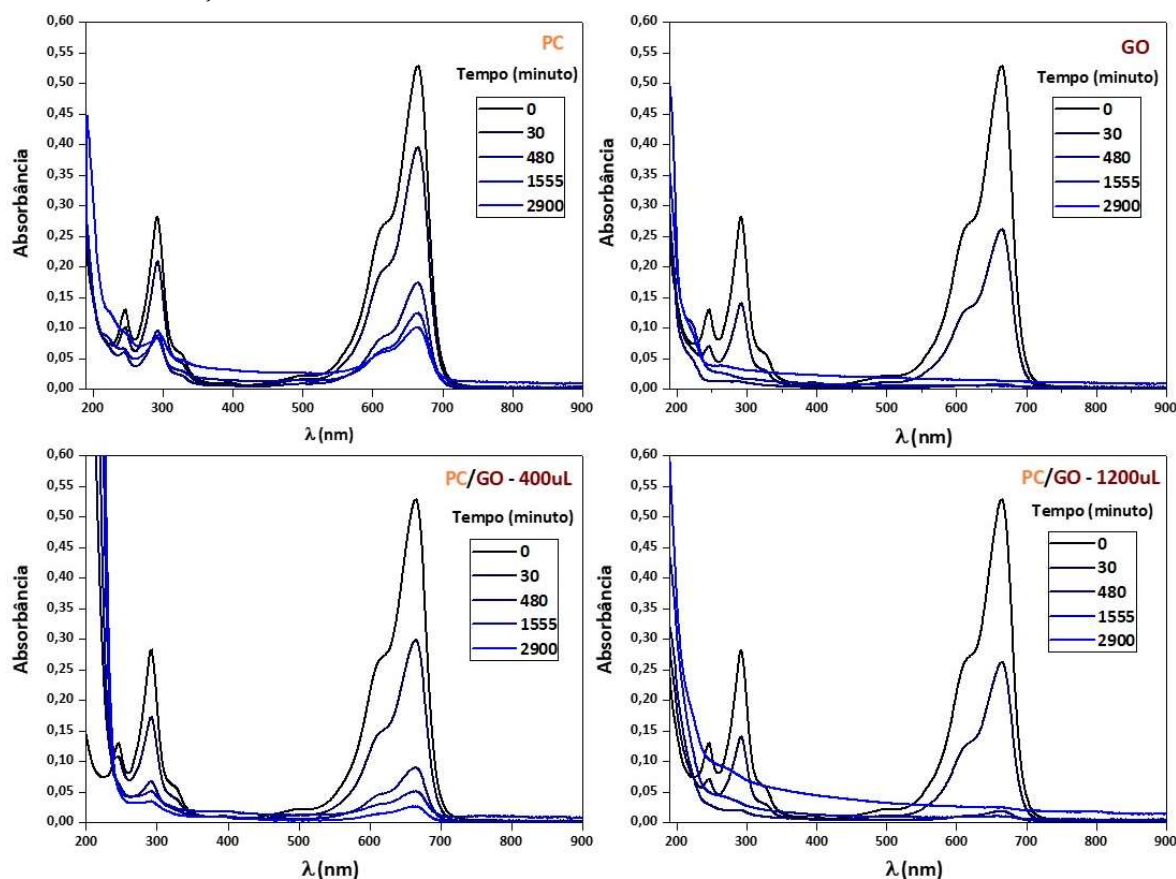


4.1.5 Estudo de capacidade de adsorção

Uma vez caracterizado o substrato híbrido, deu-se então início aos estudos de avaliação do comportamento adsorptivo do mesmo, frente ao azul de metileno. Os resultados obtidos serão descritos a seguir.

Os parâmetros utilizados neste trabalho foram mantidos constantes para todo o estudo, sendo eles, *i*) tempo máximo de adsorção igual a 2900 minutos; *ii*) temperatura constante de 25 °C; *iii*) pH do corante igual a 9,00. Em relação ao pH o estudo foi baseado em relatos da literatura que mostram maior eficiência dos nanomateriais oxidados de carbono em meios mais básicos (JIA *et al.*, 2017). Além do material híbrido, foram ainda realizados estudos de controle com substratos de PC puro e GO depositados em vidro, respeitando todas as condições de síntese descritos para o novo material. A Figura 29, mostra a variação dos espectros de absorbância dos diferentes materiais híbridos e de seus brancos em função do tempo.

Figura 29 - Espectroscopia UV-Vis das cinéticas de adsorção do AM em matrizes de PC, GO e PC/GO em diferentes concentrações.



Foram realizadas as cinéticas de adsorção (Figura 29) utilizando matrizes de PC sem GO com o intuito de comprovar a atração por força eletrostática entre a superfície do AM e a superfície do PC, uma vez que os íons de carga positiva presentes na estrutura do AM e os íons de carga negativa presentes na estrutura do PC pudessem formar ligações entre si.

Observa-se para o PC puro que há um decaimento nas intensidades de todas as bandas do corante, ilustrando que este material é por si só adsorvente. O mesmo efeito foi observado para o GO puro. Este efeito também foi observado para os nanocompósitos. Com o intuito de melhor visualizar a adsorção do azul de metileno pelos diferentes substratos, foram elaboradas figuras que relacionam a % de retenção do material em função do tempo, isto é a quantidade em termos percentuais de corante que foi adsorvido pelas diferentes matrizes, sendo estes resultados ilustrados na Figura 30.

Nota-se claramente que os substratos contendo o derivado de grafeno apresentam valores de adsorção maiores do que o PC puro, conforme descrito na Tabela IV. Nos menores tempos, o comportamento da argila é inferior a todos os materiais, isso pode ser explicado pelas características superficiais que a argila apresenta em relação aos demais. Quando analisamos os materiais com carbono, nota-se que a quantidade de carbono influi diretamente na adsorção dos materiais, em que substratos híbridos com massa inferior de GO apresentam valores de adsorção menores que o próprio GO puro. Essa melhor adsorção dos substratos com carbono se dá principalmente pela característica deste material, que pode adsorver o AM tanto por interações eletrostáticas, quanto pelo empilhamento da nuvem π , também chamado de π -stacking (Ramesha et. Al, 2011).

Figura 30 - Gráficos de percentual de retenção de concentração de AM por tempo de adsorção.

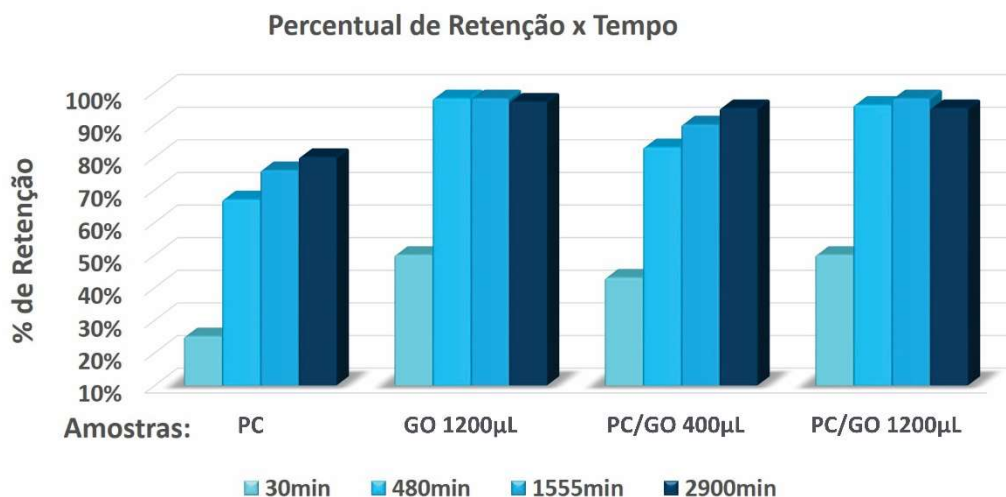


Tabela IV - Percentual de retenção de concentração de AM por tempo de adsorção.

Tempo (min)	PC	GO 1200µL	PC/GO 400µL	PC/GO 1200µL
30	25%	50%	43%	50%
480	67%	98%	83%	96%
1555	76%	98%	90%	98%
2900	81%	97%	95%	95%

Além disso, os resultados obtidos, demonstraram que o GO possui maior influência na adsorção do corante, devido a sua área superficial e a influência do pH, neste pH o GO apresenta seus grupamentos carregados negativamente, aumentando assim, a interação eletrostática com o AM (YANG *et al.*, 2011). Quanto ao PC, a adsorção ocorre, de maneira mais tímida devido ao fato do azul de metileno depender dos cátions trocáveis do PC, e sua área superficial, que é menor quando comparada a área superficial do GO (KAHR; MADSEN, 1995).

Apesar de não se comprovar o sinergismo, este estudo mostra claramente a eficácia da adsorção do AM, nas diferentes matrizes, onde após 2900 minutos, observou-se quase 100% de retenção do corante, ressaltando que na amostra PC, o tempo para se atingir a retenção máxima do AM, foi muito maior quando comparado as demais amostras, mais uma vez demonstrando que a interação eletrostática entre AM e PC é baixa quando comparada as amostras PC/GO

A amostra de PC/GO 400uL mostra um comportamento similar a amostra de PC, seu poder de adsorção demonstra ser gradual, o percentual de retenção do AM aumentou conforme o passar dos minutos, sem demonstrar sinais de saturação como já se esperava, porém, o tempo até atingir 76% de retenção de AM, foi consideravelmente maior quando comparado com as matrizes com maior concentração de GO.

As amostras de GO e PC/GO com 1200µL apresentaram sinais de saturação no tempo de 1555min, havendo até uma pequena dessorção do material, este comportamento se deve a grande interação entre os materiais, pois, os sítios ativos das amostras são preenchidos rapidamente, podendo não haver tempo para migração de moléculas para os interstícios do substrato, havendo o preenchimento de toda a área superficial, causando sua saturação. Em ambas a amostras pode-se observar que o percentual de retenção aumenta em um curto intervalo de tempo (480min), porém quando atingem cerca de 80% de retenção quase se

estabilizam, isso ocorre devido ao preenchimento dos sítios ativos das matrizes e este perfil se mantém até sua saturação.

Foram realizados os estudos através das isotermas de Freundlich e Langmuir (Figuras 31 a 38), a fim de caracterizar o tipo de adsorção deste sistema, se de caráter físico ou químico. As isotermas de Langmuir levam em consideração apenas a superfície do substrato, em que cada molécula adsorvida ocupa um sítio ativo e os sítios têm energia equivalente, ocorrendo a adsorção em monocamadas, uma vez que duas ou mais moléculas não poderiam ocupar um único sítio ativo.

O modelo de Langmuir não leva em consideração a interação entre moléculas adsorvidas, o que não se aplica neste caso, pois, as moléculas de AM adsorvidas podem interagir umas com as outras.

Figura 31 - Gráfico de isoterma seguindo o modelo de Langmuir do substrato PC.

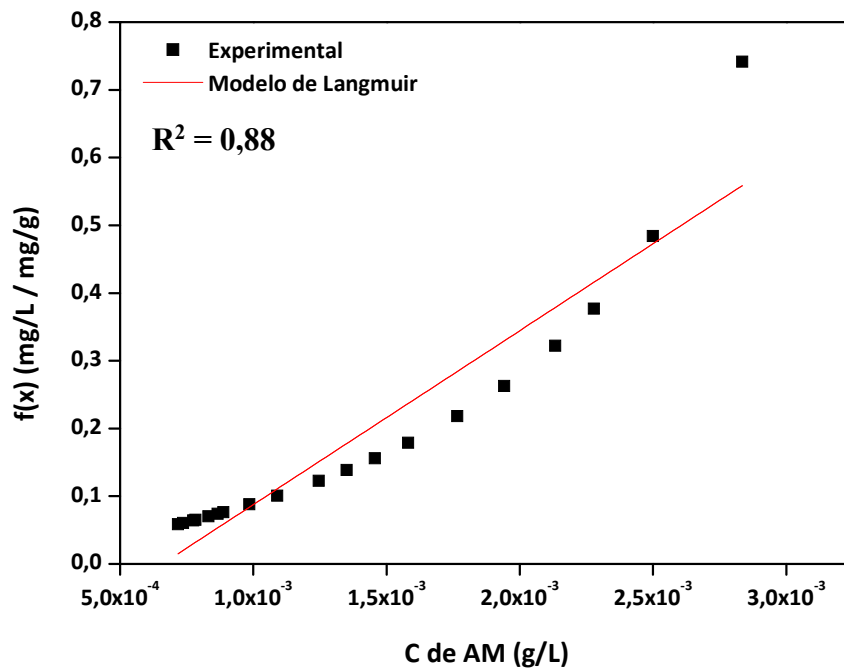


Figura 32 - Gráfico de isoterma seguindo o modelo de Langmuir do substrato GO.

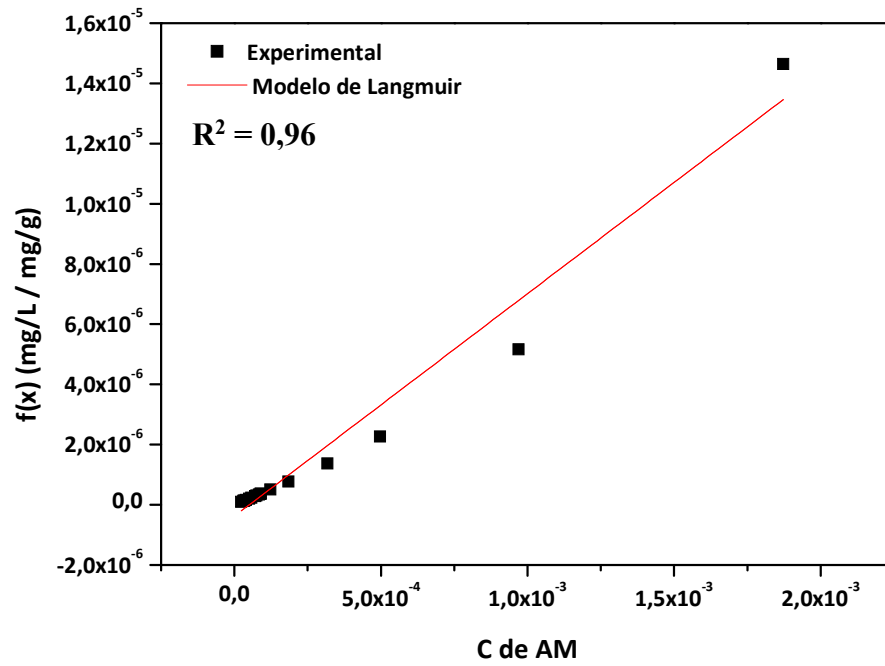


Figura 33 - Gráfico de isoterma seguindo o modelo de Langmuir do substrato PC/GO 400 μ L.

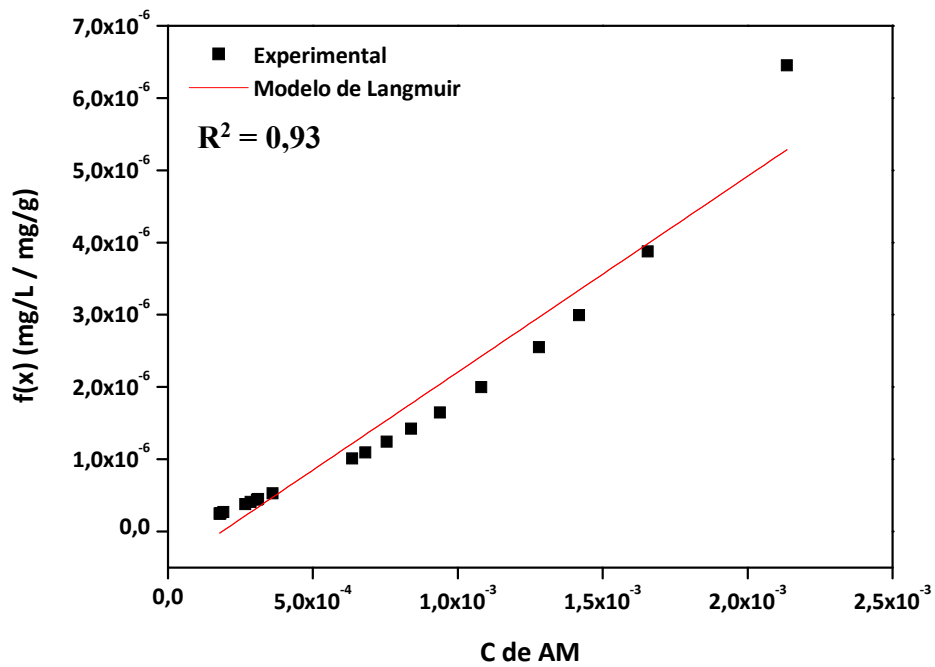


Figura 34 - Gráfico de isoterma seguindo o modelo de Langmuir do substrato PC/GO 1200 μ L.

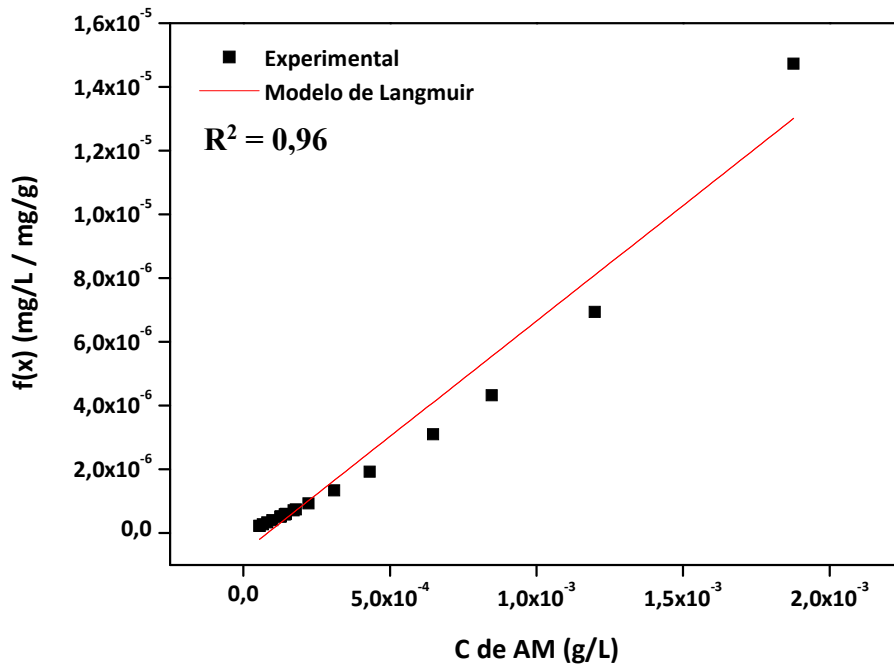


Figura 35 - Gráfico de isoterma seguindo o modelo de Freundlich do substrato PC.

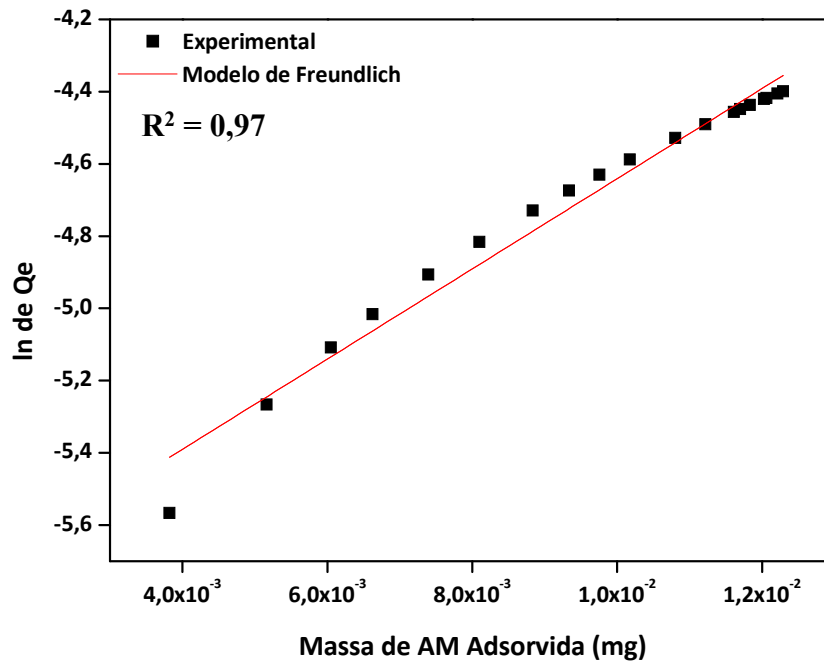


Figura 36 - Gráfico de isoterma seguindo o modelo de Freundlich do substrato GO.

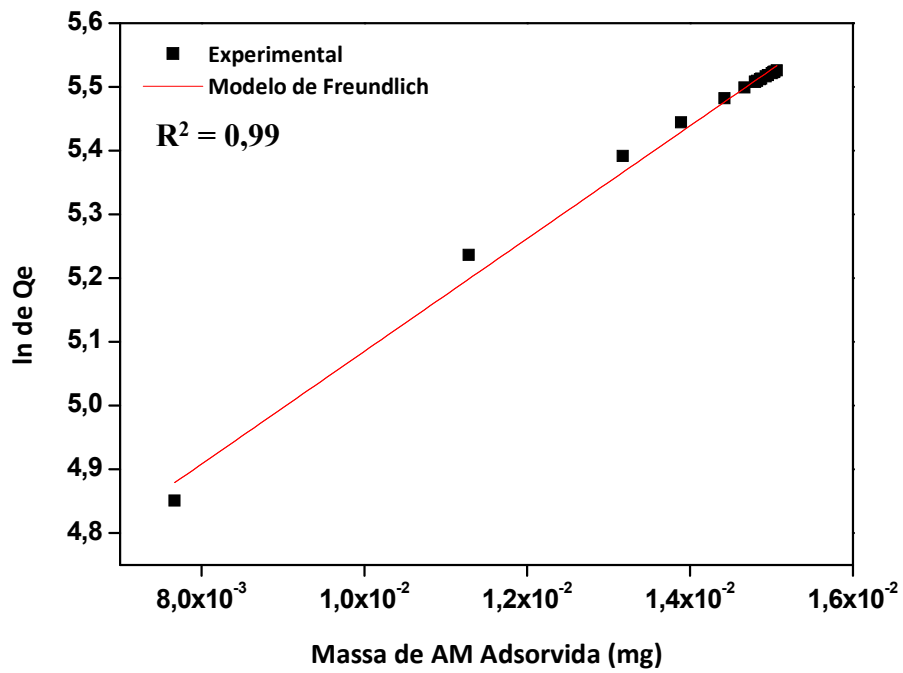


Figura 37 - Gráfico de isoterma seguindo o modelo de Freundlich do substrato PC/GO 400 μ L.

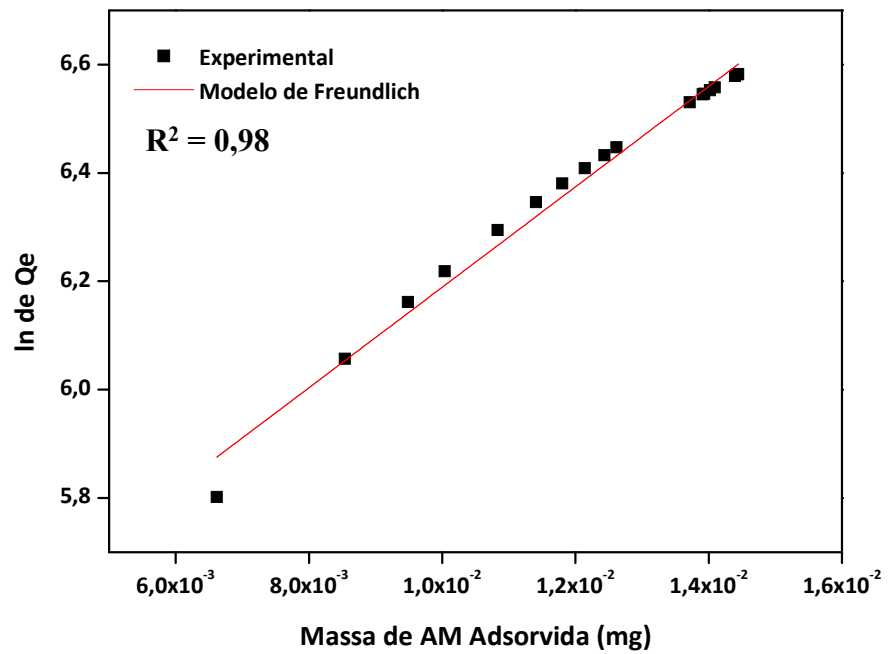
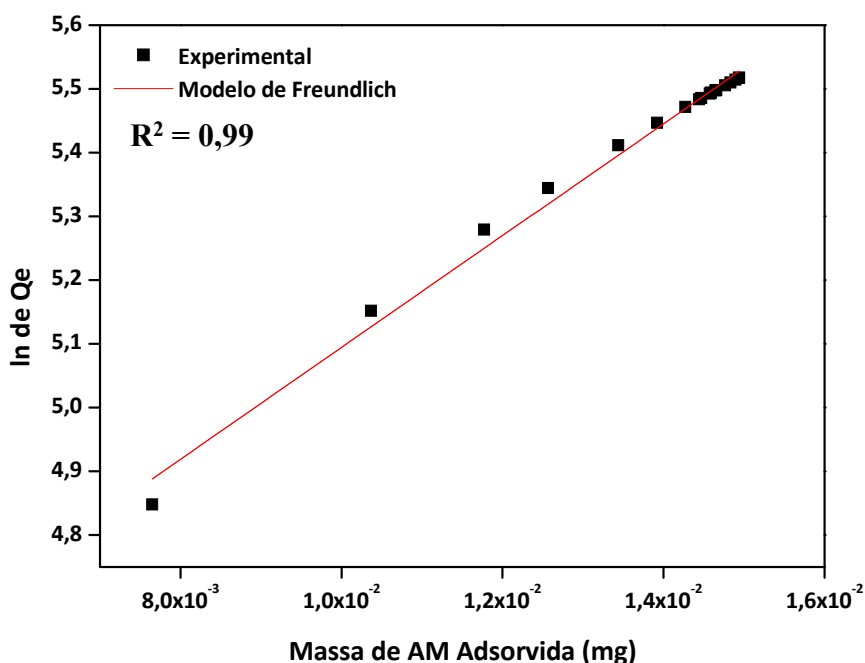


Figura 38 - Gráfico de isoterma seguindo o modelo de Freundlich do substrato PC/GO 1200 μ L.



Analisando os resultados obtidos, nota-se que o modelo de Freundlich foi o que melhor se aplicou, Figuras 35 a 38. Uma vez que os pontos reais se aproximaram mais dos valores de ideal para um coeficiente de determinação (R^2), além disso este modelo considera que os sítios ativos possuem diferentes energias adsorptivas. Alguns sítios ativos podem ser muito energéticos ocorrendo assim uma ligação muito forte entre as moléculas de AM adsorvidas.

Outro fator muito importante é que as isotermas de Freundlich ainda levam em consideração a adsorção em multicamadas, uma vez que além da interação eletrostática, o AM pode ser adsorvido pelos anéis aromáticos do GO (π -stacking) e quando já adsorvido, os anéis aromáticos presente em sua estrutura podem adsorver outras moléculas do corante, ou seja, as moléculas de azul de metileno podem ser transportadas para a superfície da matriz, podendo sobrepor as moléculas já adsorvidas e um único sítio ativo pode comportar mais de uma única molécula de corante, ocorrendo assim a adsorção em multicamadas.

Sendo assim, conclui-se que o melhor modelo de adsorção para este analito é atribuído há um modelo de multicamadas, onde o corante pode ser adsorvido sobre o PC/GO em várias camadas sobrepostas. Além disso, com este estudo estipulou-se que o tempo de equilíbrio de adsorção foi de 480 min, mostrando que para alguns substratos tempos maiores apresentariam ganhos insignificantes em termos de porcentagem de material adsorvido.

A fim de averiguar o reuso destes substratos, foram realizados experimentos de adsorção considerando duas possíveis situações:

i – tratamento térmico do substrato PC/GO+AM a 1200°C, seguido de redeposição de GO para averiguar a performance da matriz do substrato;

ii – reuso de uma matriz PC/GO +AM sem nenhum tratamento, com o objetivo de avaliar a saturação dos sítios de adsorção deste material.

Logo novas cinéticas foram feitas com o tempo máximo de 480 minutos, sob as mesmas condições de temperatura e pH, porém dois substratos foram sinterizados novamente a 1200 °C por 4 horas e foram depositados nestes substratos 400µL de GO (PC/GO 400µL Sinterizado).

Outros quatro substratos já utilizados foram devidamente armazenados em temperatura ambiente por 15 dias e em seguida foram reutilizados da forma como estavam (PC/GO 400µL Reutilizado e PCGO 1200µL Reutilizado) com o intuito de verificar se iriam continuar adsorvendo. Os resultados destes materiais em termos de porcentagem de retenção estão expressos na Figura 39.

Figura 39 - Gráficos de percentual de retenção de concentração de AM por tempo de adsorção dos substratos sinterizados novamente e reutilizados.

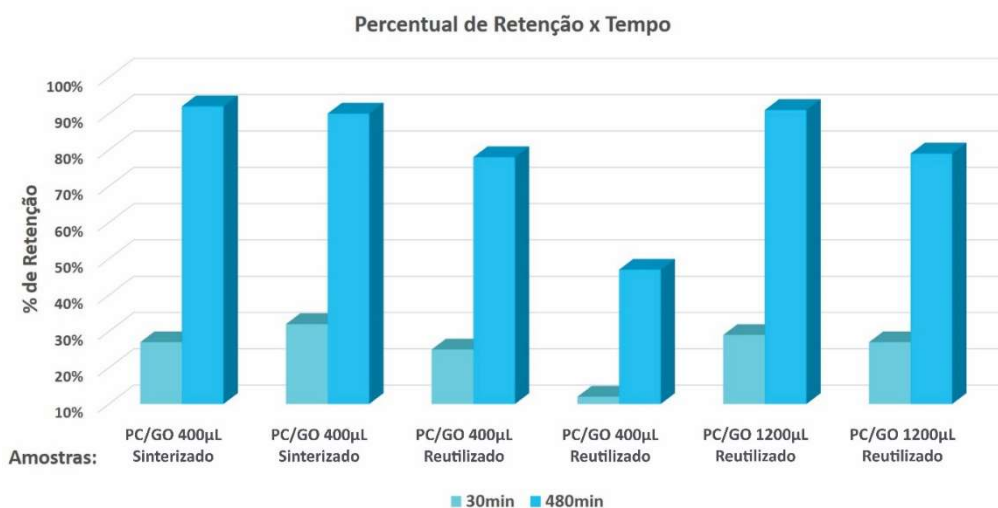


Tabela V - Percentual de retenção de concentração de AM por tempo de adsorção dos substratos sinterizados novamente e reutilizados.

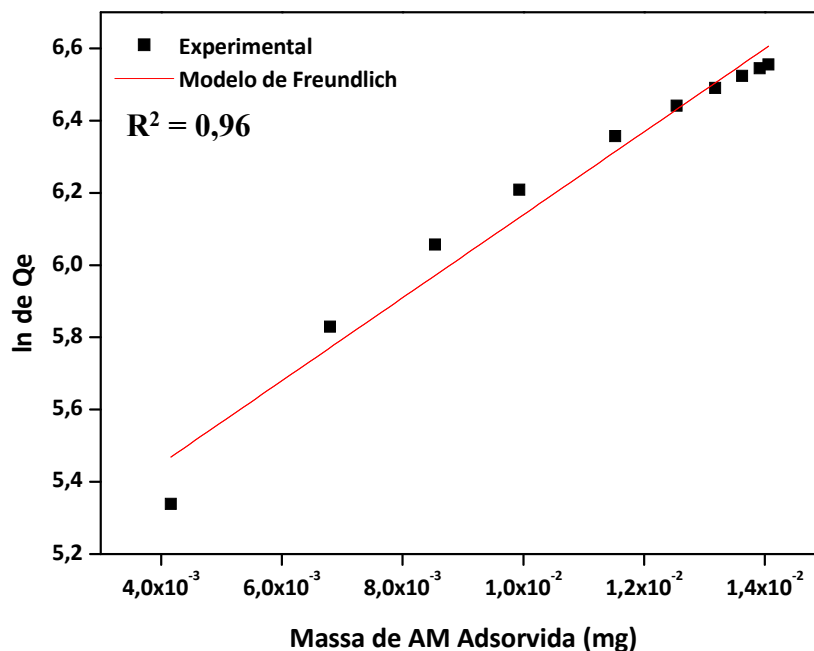
Tempo (min)	PC/GO 400µL	PC/GO 400µL	PC/GO 400µL	PC/GO 400µL	PC/GO 1200µL	PC/GO 1200µL
30	27%	32%	25%	12%	29%	27%
480	92%	90%	78%	47%	91%	79%

Os gráficos de percentual de retenção (Figura 39) e a Tabela V das amostras sinterizadas, mostraram que mesmo após a sinterização e a nova deposição de GO, os substratos adsorveram o AM novamente e mantiveram seu poder de adsorção muito próximo dos substratos anteriores, mostrando que é possível sinterizar os substratos para eliminar o AM adsorvido no mesmo e reutilizar, uma vez que a temperatura de combustão do AM estaria próxima dos 200 °C, havendo assim total degradação do corante adsorvido.

Por sua vez, as amostras de substratos reutilizados, tiveram comportamentos diferentes entre si, porém todos adsorveram o AM, alguns conseguiram reter mais corante que os outros, como observado para o PC/GO 1200 μ L Reutilizado, mostrando que estes materiais podem apresentar características essenciais para serem reutilizados.

Do mesmo modo que no experimento anterior, foram construídos isotermas de Freundlich para os materiais reciclados (sinterizado e reutilizado), ilustrados nas Figuras 40 a 42.

Figura 40 - Gráficos de isotermas seguindo os modelos de Freundlich dos substratos sinterizados novamente.



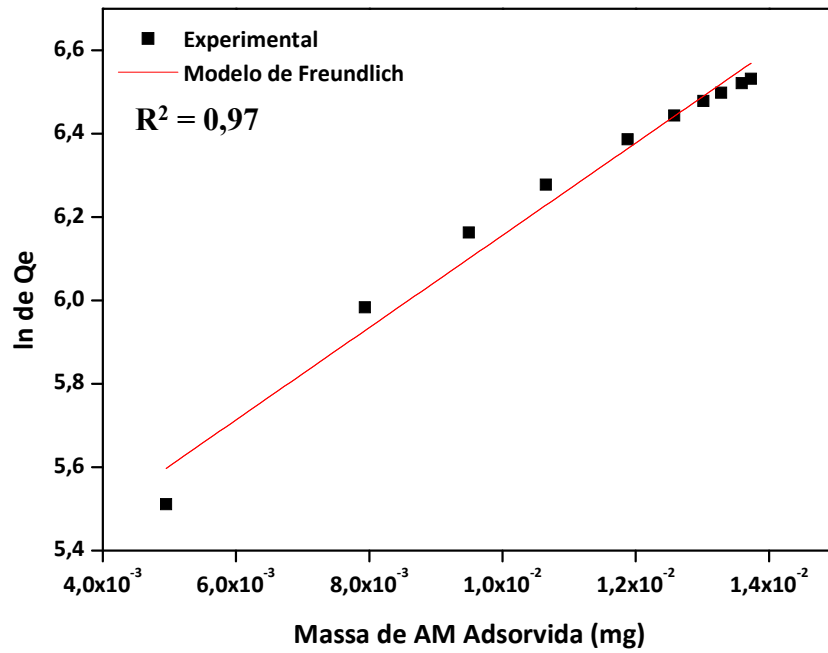
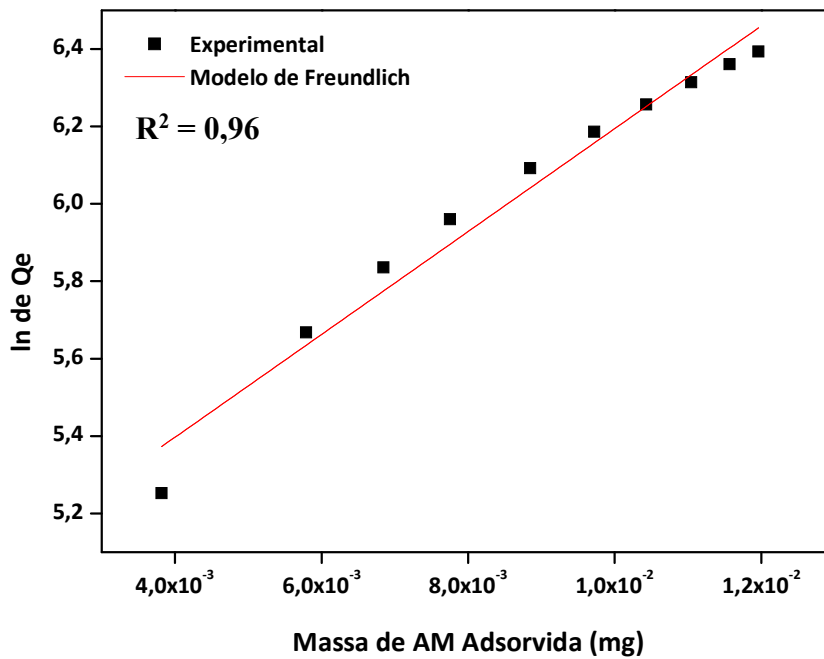


Figura 41 - Gráficos de isotermas seguindo os modelos de Freundlich dos substratos PC/GO 400µL reutilizados.



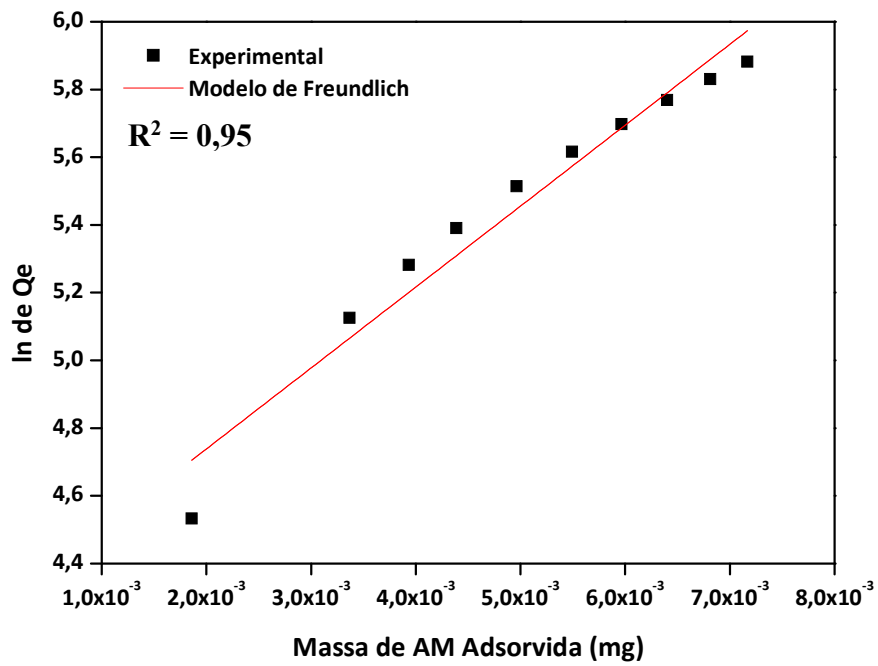
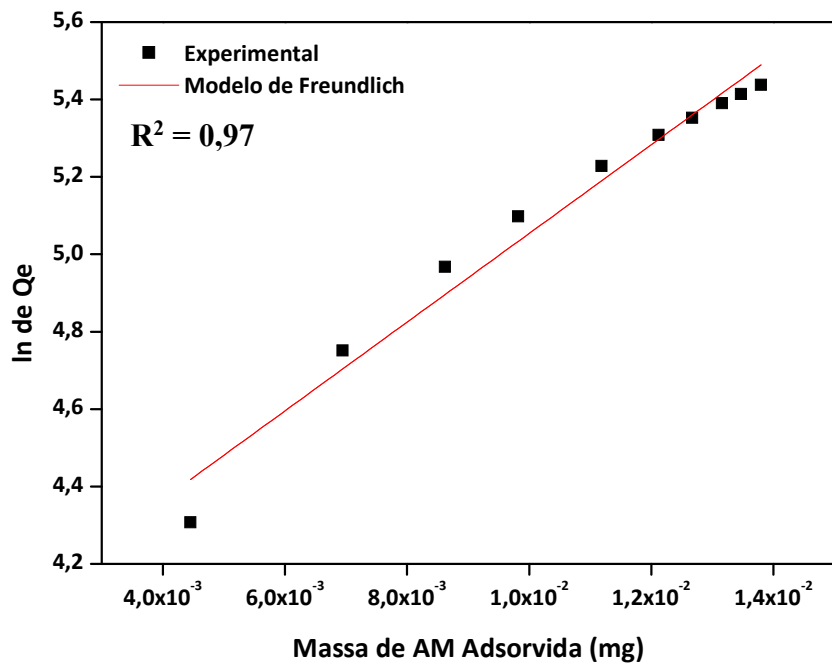
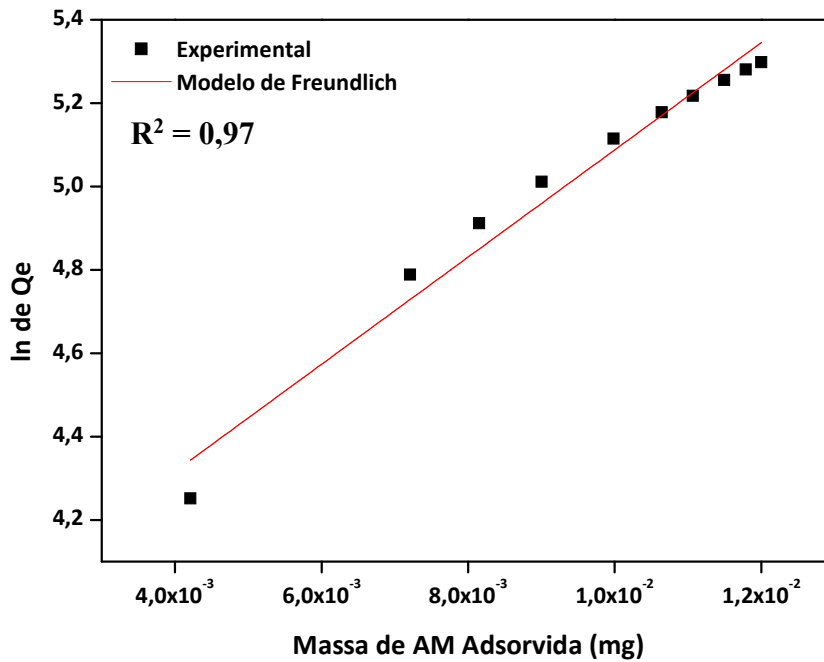


Figura 42 - Gráficos de isotermas seguindo os modelos de Freundlich dos substratos PC/GO 1200µL reutilizados.





Conforme esperado, não houveram mudanças significativas no comportamento de adsorção dos materiais, em relação a suas isotermas, a única grande mudança foi na porcentagem de material adsorvido, porém os valores obtidos nos permitem dizer que este material mesmo após reciclado (sinterizado ou reutilizado) apresenta ainda um comportamento adsorptivo, sendo um diferencial frente a outros materiais estudados. Por fim, o ciclo de vida das matrizes PC e PC/GO está representado na Figura 43, mostrando que as matrizes podem ser recicladas, e assim tornando-as matrizes promissoras para adsorção do corante azul de metileno, uma vez que suas características adsorptivas permaneceram constantes mesmo após o processo de reciclagem.

Figura 43 - Ciclo de vida das matrizes PC/GO.



5 CONCLUSÕES

Todos os materiais foram obtidos com êxito, sendo que o óxido de grafeno foi obtido pelo método de Hummers modificado, o que teve grande impacto na capacidade de adsorção do material híbrido, uma vez que ele se dá pela oxidação do grafite, introduzindo grupos funcionais na superfície do material, seguido de sonicação para obtenção do óxido de grafite que se dá pela desestruturação das folhas de grafeno antes empilhadas e até pela quebra de algumas delas, criando mais defeitos, estes fatores fundamentais para a adsorção do corante azul de metileno.

O paper clay por ser uma argila de fácil trabalhabilidade, permitiu a modificação de sua formulação original o que contribuiu de forma positiva para com os estudos de adsorção, uma vez que além de sua superfície ácida, o aumento de sua porosidade contribuiu para o aumento de sua área superficial, levando em consideração que este é um dos requisitos importantes para os substratos utilizados em estudos de adsorção.

Outro fator que influenciou a adsorção foi a preparação do azul de metileno em meio básico, uma vez que em estudos recentes reportados na literatura foi observado que o pH 9 seria o melhor pH para os estudos de adsorção de azul de metileno.

Todos os materiais foram caracterizados com êxito por diferentes técnicas de caracterização, que são elas i) difratometria de raio X, onde observou-se os picos característicos do paper clay, do grafite e do óxido de grafite; ii) espectroscopia Raman, onde foi observado as bandas do grafite, óxido de grafite e óxido de grafeno; iii) espectroscopia UV-VIS, onde observou-se a banda cromóforo do azul de metileno e iv) microscopia eletrônica de varredura, onde observamos a superfície do paper clay e do material híbrido.

Pode-se afirmar que todos os substratos adsorveram o corante azul de metileno com eficácia em diferentes proporções e tempo, destacando-se os substratos GO 1200 μ L e PC/GO 1200 μ L, que adsorveram em menor tempo grande quantidade do corante, chegando a 98% de retenção. Demonstrando que a interação corante/substrato se dá majoritariamente pela presença do GO. Isto pode ser explicado pelo aumento de área superficial e sítios ativos que a alta concentração de GO proporcionou.

Os substratos PC e PC/GO 400 μ L apresentaram adsorção gradual, porém a matriz PC/GO 400 μ L apresentou melhor desempenho devido a presença de GO mesmo em baixa concentração, chegando a reter 95% do corante.

Foram realizados os estudos de isotermas utilizando os modelos de Langmuir, que considera adsorção em monocamada (adsorção química) e Freundlich, que considera

adsorção em multicamadas (adsorção física), todos os substratos possuem características de adsorção física como demonstraram as isothermas de Freundlich. Isto pôde ser explicado pela interação eletrostática entre o corante catiônico em meio básico utilizando pH 9 e a matriz de superfície ácida do PC e do GO.

Foi possível ainda sinterizar novamente e reutilizar todas as matrizes para serem reutilizadas para a adsorção, em ambos os casos todas as matrizes de PC/GO voltaram a adsorver o corante, mostrando ser possível sua utilização até total saturação e posterior reciclagem, tornando o material híbrido muito atrativo para sua utilização na adsorção de corantes.

O material híbrido PC/GO quando comparado com alguns materiais cerâmicos ou carbonáceos, se destaca primordialmente pelo fato de que não é necessário fazer qualquer intervenção no material antes de reutilizá-lo, basta removê-lo de um sistema e introduzi-lo em outro até sua saturação, enquanto diversos processos já reportados necessitam de tratamento, como filtração e/ou lavagem utilizando ácidos ou outros agentes químicos, muitas vezes impossibilitando seu reuso.

REFERÊNCIAS

ABEL, A. The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments. **Colour Design: Theories and Applications**. p. 433, 2012.

ABRAHAM, Jijoet al. Tunable sieving of ions using graphene oxide membranes. **Nature Nanotechnology**. 2017.

BASF. O pensamento pioneiro do passado: Heinrich Caro. **BASF**. Brasil. Disponível em: <<https://www.basf.com/br/pt/we-create-chemistry/creating-chemistry-magazine/quality-of-life/pioneer-thinker-then-and-now-methylene-blue.html>>. Acesso em: 25 Abr 2017.

BERGMANN, Gerhard; VON OEPEN, Birgit; ZINN, Peter. Improvement in the definitions of sensitivity and selectivity. **Analytical Chemistry**, v. 59, n. 20, p. 2522, 1987.

BRASIL. Ministério da Saúde. Regulamento Técnico para Rotulagem de Alimentos Embalados n. 259, 20 de setembro de 2002. Diário Oficial da União. Brasil, 20 de setembro de 2002.

BRISTOW, C. M. An introduction to the evaluation of mineral filler deposits. **Industrial Minerals**, London, n. 297, p. 59, Junho, 1992.

BRODIE, Benjamin C. On the atomic weight of graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, v. 149, p. 249, 1859.

CHAGAS, Carolina Costa; GUIMARÃES, Raphael Mendonça; BOCCOLINI, Patrícia Moraes Mello. Occupational cancer: a systematic review. **Cadernos Saúde Coletiva**. Rio de Janeiro, v. 21, n. 02, p. 209-223, 2013.

CHEN, L., LI, Y., DU, Q., WANG, Z., XIA, Y., YEDINAK, E., LOU, J., CI, L., High performance agar/graphene oxide composite aerogel for methylene blue removal. **Carbohydrate Polymers**, v. 155, p.345, 2017.

CUI, Xu et al. Liquid-phase exfoliation, functionalization and applications of graphene. **Nanoscale**, v. 3, n. 5, p. 2118, 2011.

DE PIERRO, Bruno. História em frascos: Vidros que pertenceram ao químico alemão Heinrich Caro ajudam a contar as origens da química na USP. **Pesquisa Fapesp**. São Paulo, v. 236. Outubro, 2015.

DING, J. N. et al. The influence of temperature, time and concentration on the dispersion of reduced graphene oxide prepared by hydrothermal reduction. **Diamond and Related Materials**, v. 21, p. 11, 2012.

DMITRUK, Hilda Beatriz (Org). **Cadernos metodológicos: diretrizes da metodologia científica**. 5. ed. Chapecó: Argos, p. 123, 2001.

DO NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Biblioteca de Ciências e Tecnologia, 2014.

DOMINGUES, Sergio H. **Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno**. Curitiba, v. 1, f. 118, 2013. 81 p. Tese. Universidade Federal do Paraná, 2013.

DREYER, Daniel R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, n. 1, p. 228, 03. Novembro, 2009.

FERRARI, A. C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. **Solid State Communications**, v. 143, p. 47, 2007.

FERRARI, Andrea C. et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. **Physical Review Letters**, v. 97, n. 18, p. 187401, 2006.

GOSH, Dipa; BHATTACHARYYA, Krishna G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. **Applied Clay Science**, v. 20, n. 6, p. 295, 2002.

GUPTA, V. K. et al. Application of low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 08, p. 2313, 04. Março, 2009.

HAJJAJI, M.; ALAMI, A.; EL BOUADILI, A. Removal of methylene blue from aqueous solution by fibrous clay minerals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, n. 1, p. 188, 2006.

HOFMANN, Ulrich; KÖNIG, Ernst. Untersuchungen über graphitoxyd. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 234, n. 4, p. 311, 1937.

HOU, Junbo et al. Graphene-based electrochemical energy conversion and storage: fuel cells, supercapacitors and lithium ion batteries. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 34, p. 15384, 2011.

HUMMERS JR, S. William; OFFEMAN, Richard E.. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339, 1958.

HUTCHINSON, Kenneth et al. Raman spectroscopic studies of a thionine-modified electrode. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases**, v. 80, n. 8, p. 2053, 1984.

JEOUNG-AH, Kim. The characterisation of paper composite porcelain in a fired state by XRD and SEM. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 15, p. 3823, 2004.

JEOUNG-AH, Kim. The characterisation of paper-composite porcelain in a green state. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, n. 6, p. 1023, 2006.

JIA, Puqi et al. Adsorption behavior of methylene blue by bone char. **International Journal of Modern Physics B**, p. 1744099, 2017.

KAHR, G.; MADSEN, F. T. Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption. **Applied Clay Science**, v. 9, n. 5, p. 327, 1995.

KALBAC, M., FARHAT, H., KONG, J., JANDA, P., KAVAN, L., DRESSELHAUS, M. S., Raman Spectroscopy and in Situ Raman Spectroelectrochemistry of Bilayer 12C/13C Graphene. **Nano Letters**, v. 11, p.1957, 2011.

KALRA, Shashank Singh et al. Advanced Oxidation Processes for Treatment of Textile and Dye Wastewater: A Review. **2nd International conference on environmental science and development**. 2011. 271-5 p. IACSIT Press Singapore.

KISLIUK, P. The sticking probabilities of gases chemisorbed on the surfaces of solids. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 3, n. 1-2, p. 95, 1957.

KUILA, Tapas et al. Recent advances in the efficient reduction of graphene oxide and its application as energy storage electrode materials. **Nanoscale**, v. 5, n. 1, p. 52, 2013.

KUNZ, Airton et al. NOVAS TENDÊNCIAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS: Revisão. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78, 06. Junho, 2001.

LAMMERT, T.; ROZO, L.; WHITTIER, E. Graphene: material of the future, in review. **Optical Engineering**, p.10, 2009.

LAWRENCE, W. G. Factors Involved in Plasticity of Kaolin-Water Systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 41, n. 5, p. 147, 1958.

LI, Yanhui et al. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by graphene. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 90, p. 197, 01. Fevereiro, 2012.

LI, Yanhui et al. Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 91, n. 2, p. 361, 2013.

LOH, Kian Ping et al. Graphene oxide as a chemically tunable platform for optical applications. **Nature chemistry**, v. 2, n. 12, p. 1015, 2010.

MACHADO, Bruno F.; SERP, Philippe. Graphene-based materials for catalysis. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n. 1, p. 54, 2012.

MACHADO, J. C. Reologia de fluidos: aplicação na engenharia de petróleo. **Petrobrás**, Salvador, 1983.

MALARD, L. M., PIMENTA, M. A., DRESSELHAUS, G., DRESSELHAUS, M. S., Raman spectroscopy in graphene. **Physics Reports**, v. 473, p. 51, 2009.

MOLINA, J. et al. Electrochemical characterization of electrochemically reduced graphene coatings on platinum. Electrochemical study of dye adsorption. **Electrochimica Acta**, v. 166, p. 54, 2015.

MONTEIRO, S. N.; VIEIRA, C. M. F. Influence of firing temperature on the ceramic properties of clays from Campos dos Goytacazes, Brazil. **Applied Clay Science**, v. 27, n. 3, p. 229, 2004.

MORENO, M. M. T.; BARTOLOMEU, D.; LIMA, R. H. C. Análise do comportamento de queima de argilas e formulações para revestimento cerâmico. **Cerâmica**. Associação Brasileira de Cerâmica, v. 55, n. 335, p. 286, 2009.

MOTSCHI, Herbert. 22. Assessment and Management of Environmental Exposure to Colorants. **Chemical Safety: International Reference Manual**, p. 329, 2008.

NASROLLAHZADEH, Mahmoud et al. Synthesis, characterization, structural, optical properties and catalytic activity of reduced graphene oxide/copper nanocomposites. **RSC Advances**, v. 5, n. 14, p. 10782, 2015.

NAUJOK, Roberta R.; DUEVEL, Robert V.; CORN, Robert M. Fluorescence and Fourier transform surface-enhanced Raman scattering measurements of methylene blue adsorbed onto a sulfur-modified gold electrode. **Langmuir**, v. 9, n. 7, p. 1771, 1993.

NEEDLES, Howard L. Textile fibers, dyes, finishes, and processes: a concise guide. **Noyes Publications**. 1986.

NEW WORLD ENCYCLOPEDIA. Methylene blue. **New World Encyclopedia**. 2014. Disponível em <http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Methylene_blue>. Acesso em: 09 Mai 2017.

NOVOSELOV, Kostya S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. **science**, v. 306, n. 5696, p. 666, 2004.

OLIVEIRA, S. P. **Adsorção do corante azul de metileno em caulinita natural e intercalada com acetato de potássio provenientes da região de Bom Jardim de Goiás-GO**. 2012. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Geociências, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá.

OZACAR, Mahmut; SENGIL, Í. Ayhan. A two stage batch adsorber design for methylene blue removal to minimize contact time. **Journal of environmental management**, v. 80, n. 4, p. 372, 2006.

PARK, Sungjin; RUOFF, Rodney S. Chemical methods for the production of graphenes. **Nature nanotechnology**, v. 4, n. 4, p. 217, 2009.

PLESH, P. H.; ROBERTSON, R. H. S. Adsorption on to Ionogenic Surfaces. **Nature**, v. 161, p. 1020, 1948.

POPA, Nicoleta; VISA, Maria. The synthesis, activation and characterization of charcoal powder for the removal of methylene blue and cadmium from wastewater. **Advanced Powder Technology**, 2017.

RICE, Prudence M. **Pottery analysis: a sourcebook**. University of Chicago Press, 2015.

RAMESHA, G. K. et al. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 361, p. 270, 24. Maio, 2011.

SÁNCHEZ, Campos; ALEJANDRO, Cruz. Adsorción física de moléculas diatómicas. 2014.

SANTOS, P. S. Ciência e Tecnologia das Argilas, 2º edição, Edgard Blucher Editora Ltda. **São Paulo**, p. 408, 1989.

SARIOGLU, M. Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite. **Separation and Purification Technology**, v. 41, n. 1, p. 1, 2005.

SCHWERTMANN, U.; FRIEDL, J.; STANJEK, H. & SCHULZE, D.G. The effect of Al on Fe oxides. XIX. Formation of Al – substituted hematite from ferrihydrite at 25°C and pH 4 to 7. **Clays Clay Miner.**, 48:159-172, 2000.

SCOTTI, Rodrigo et al. Azul de metileno imobilizado na celulose/TiO₂ e SiO₂/TiO₂: propriedades eletroquímicas e planejamento fatorial. **Química Nova**, São Paulo, v. 29, n. 2, p. 208, Abril 2006.

SOLDANO, C.; MAHMOOD, A.; DUJARDIN, E. Production, properties and potential of graphene. **Carbon**, 48, p. 2127, 2010.

SRINIVASAN, Rajani. Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2011, p. 17, 2011.

STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 31, n. 2, p. 1481, 1898.

SU, Ching-Yuan et al. Electrical and spectroscopic characterizations of ultra-large reduced graphene oxide monolayers. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 23, p. 5674, 2009.

TAFULO, P. A. R.; QUEIRÓS, R. B.; GONZÁLEZ-AGUILAR, G. On the “concentration-driven” methylene blue dimerization. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 73, n. 2, p. 295, 2009.

THE UNIVERSITY OF MANCHESTER. The home of Graphene. **Graphene Manchester**. Reino Unido, 2014. Disponível em: <<http://www.graphene.manchester.ac.uk>>. Acesso em: 07 Mai 2017.

TOGNALLI, Nicolás G. et al. Exploring three-dimensional nanosystems with Raman spectroscopy: methylene blue adsorbed on thiol and sulfur monolayers on gold. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 1, p. 354, 2006.

TRENS, Philippe et al. Poisoning of Pt/C catalysts by CO and its consequences over the kinetics of hydrogen chemisorption. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 92, n. 3, p. 280, 2009.

TYLIANAKIS, Emmanuel; PSOFOGIANNAKIS, George M.; FROUDAKIS, George E. Li-doped pillared graphene oxide: a graphene-based nanostructured material for hydrogen storage. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, n. 16, p. 2459, 2010.

VIEIRA, C. M. F. et al. Characteristics and effect of the granulometric fraction <math> < 2 \mu\text{m}</math> on the firing behavior of a clay. **Cerâmica**, v. 53, p. 249, 2007.

XIAO, Gui-Na; MAN, Shi-Qing. Surface-enhanced Raman scattering of methylene blue adsorbed on cap-shaped silver nanoparticles. **Chemical Physics Letters**, v. 447, n. 4, p. 305, 2007.

YANG, Sheng-Tao et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. **Journal of colloid and interface science**, v. 359, n. 1, p. 24, 2011.

ZARBIN, Aldo J. G. et al. Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. **Química Nova**. Brasil, v. 37, n. 10, p. 1639, Setembro, 2014.

ZHANG, Wenjie et al. Fast and considerable adsorption of methylene blue dye onto graphene oxide. **Bulletin of environmental contamination and toxicology**, v. 87, n. 1, p. 86, 2011.