

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
**ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS**  
**E ENGENHARIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE**  
**PROCESSOS E TECNOLOGIAS**

**AVALIAÇÃO DO USO DE ADSORVENTES A BASE DE ÓXIDO DE**  
**GRAFENO E CELULOSE PARA A REMOÇÃO DE ÍONS CROMO**  
**HEXAVALENTE DE SOLUÇÕES AQUOSAS**

**Orientador: Prof. Dr. Matheus Poletto**

**Co-orientador: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Camila Baldasso**

**Lucas Antônio Fantinel**

Caxias do Sul, 2021

**LUCAS ANTÔNIO FANTINEL**

**AVALIAÇÃO DO USO DE ADSORVENTES A BASE DE ÓXIDO DE  
GRAFENO E CELULOSE PARA A REMOÇÃO DE ÍONS CROMO  
HEXAVALENTE DE SOLUÇÕES AQUOSAS**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção de grau de Mestre em Engenharia de Processos, orientado pelo professor Dr. Matheus Poletto e co-orientado pela professora Dr<sup>a</sup>. Camila Baldasso.

Caxias do Sul, 2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
Sistema de Bibliotecas UCS - Processamento Técnico

F216a Fantinel, Lucas Antônio

Avaliação do uso de adsorventes a base de óxido de grafeno e celulose para a remoção de íons cromo hexavalente de soluções aquosas [recurso eletrônico] / Lucas Antônio Fantinel. – 2021.

Dados eletrônicos.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2021.

Orientação: Matheus Poletto.

Coorientação: Camila Baldasso.

Modo de acesso: World Wide Web

Disponível em: <https://repositorio.ucs.br>

1. Água - Poluição. 2. Adsorção. 3. Celulose. 4. Grafeno. 5. Ions metálicos.  
I. Poletto, Matheus, orient. II. Baldasso, Camila, coorient. III. Título.

CDU 2. ed.: 628.16

Catalogação na fonte elaborada pela(o) bibliotecária(o) Carolina  
Machado Quadros - CRB 10/2236

**LUCAS ANTÔNIO FANTINEL**

**AVALIAÇÃO DO USO DE ADSORVENTES A BASE DE ÓXIDO DE  
GRAFENO E CELULOSE PARA A REMOÇÃO DE ÍONS CROMO  
HEXAVALENTE DE SOLUÇÕES AQUOSAS**

Dissertação apresentada no Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção de grau de Mestre em Engenharia de Processos, orientado pelo professor Dr. Matheus Poletto e co-orientado pela professora Dr<sup>a</sup>. Camila Baldasso.

**DISSERTAÇÃO APROVADA EM 29 DE JULHO DE 2021**

**Orientador:**

Prof. Dr. Matheus Poletto  
Universidade de Caxias do Sul - UCS

**Co-orientador:**

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Camila Baldasso  
Universidade de Caxias do Sul – UCS

**Banca Examinadora:**

Prof. Dr. Ademir José Zattera  
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Venina dos Santos  
Universidade de Caxias do Sul – UCS

Prof. Dr. Jeferson Steffanello Piccin  
Universidade de Passo Fundo – UPF

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, primeiramente, à minha família, por terem me propiciado os primeiros passos na vida e os maiores ensinamentos os quais levarei sempre comigo.

Aos meus orientadores, professores Matheus Poletto e Camila Baldasso, pelo amparo, incentivo, empatia, disposição e benevolência direcionados para mim, bem como por me auxiliar com seu conhecimento, experiência e simpatia.

Ao professor Luis Rafael Bonetto, por seu auxílio na discussão dos resultados.

Aos membros da banca, por terem concordado em contribuir para o desenvolvimento do presente trabalho.

Aos meus colegas de curso Bruna Pertile, Caroline Pradella, Edinéia Stroher, Juliana Bertuoli, Márcia Borghetti, Matheus Andrade e Oscar Neuwald, pela amizade e consideração, além do aprazimento gerado durante nossa convivência.

Aos amigos que, de alguma forma, ampararam-me com sua companhia bem como dedicaram seu tempo com auxílios para a realização do presente trabalho.

A todos os professores do PGEPROTEC, pelo aprendizado proporcionado e constante estímulo.

Por fim, agradeço também ao Laboratório de Polímeros (LPOL), Laboratório de Energia e Bioprocessos (LEBio), Laboratório de Membranas e Materiais (LAMEM), além dos funcionários da Universidade de Caxias do Sul, pela atenção dispensada.

“Tu te tornas eternamente responsável por aquilo que cativas.”

**Antoine de Saint-Exupéry**

## RESUMO

A contaminação das águas se caracteriza como um dos grandes problemas ambientais ocasionados pelo aumento das indústrias de transformação, sendo que, dentre esses contaminantes, podem-se destacar os íons cromo. Essa substância se destaca como um dos elementos essenciais para a sobrevivência humana. Contudo, elevadas concentrações dessa substância nas águas podem proporcionar sérias injúrias à saúde humana, especialmente em sua forma hexavalente. Desse modo, o objetivo deste trabalho consiste em avaliar a capacidade de adsorção de íons cromo hexavalente, em solução aquosa sintética, utilizando-se óxido de grafeno, aerogéis de celulose e aerogéis de celulose contendo óxido de grafeno. Para tal fim, inicialmente, realizou-se a síntese do óxido de grafeno a partir do método de Hummers e a confecção de aerogéis de celulose, oriundos de nanocelulose, e aerogéis de celulose contendo óxido de grafeno, em concentrações de 0,5 e 1% (m/m), sendo os mesmos produzidos a partir do processo de liofilização. Foi realizada a caracterização desses materiais a fim de se verificar suas propriedades químicas, físicas e morfológicas. Os ensaios de adsorção foram, então, realizados em sistema batelada, avaliando-se a influência de fatores experimentais como pH do meio, concentração inicial do soluto e temperatura do meio. Foram avaliados, também, parâmetros como modelos de isoterma de adsorção, cinética através de modelos reacionais, bem como parâmetros termodinâmicos do processo. Por fim, realizou-se a tentativa de recuperação dos materiais adsorventes, sendo realizados dois ciclos de regeneração. A partir disso, verificou-se que o modelo de isoterma de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, para todos os materiais adsorventes averiguados, demonstrando que a adsorção ocorre através da formação de uma monocamada, com sítios energeticamente homogêneos. Em relação à cinética do processo de adsorção, observou-se que o modelo reacional de pseudosegunda ordem foi o que apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais, sugerindo, desse modo, que as etapas de difusão através do filme estagnado e a difusão intrapartícula são as etapas controladoras desse processo. Os parâmetros termodinâmicos verificados indicam que o processo de adsorção de cromo ocorre de forma espontânea e que o mesmo acontece através de adsorção física, sendo o mesmo de natureza exotérmica. Dessarte, a partir do presente estudo, pode-se concluir que os materiais avaliados apresentam uma boa capacidade para a remoção de cromo hexavalente de soluções aquosas, obtendo-se quantidades adsorvidas de 142,1 mg.g<sup>-1</sup>, 108,52 mg.g<sup>-1</sup>, 129,22 mg.g<sup>-1</sup> e 121,78 mg.g<sup>-1</sup>, para o óxido de grafeno, aerogel de celulose puro e aerogéis contendo 0,5 e 1% (m/m) de óxido de grafeno, respectivamente. Ademais, foi possível verificar que os mesmos podem ser reutilizados em mais de um ciclo de remoção, sem perdas de propriedades em até dois ciclos de regeneração. Desse modo, observa-se que materiais a base de celulose e óxido de grafeno podem ser empregados em processos de adsorção para a remoção de cromo hexavalente de soluções aquosas. O que, desse modo, demonstra o potencial de uso de materiais oriundos de fontes renováveis em processos de adsorção.

**Palavras-chave:** óxido de grafeno; celulose; aerogéis; adsorção; cromo hexavalente.

## ABSTRACT

The water contamination is characterized as one of the major environmental problems caused by the increase of manufacturing industries, among these contaminants, the chromium ions can be highlighted. High concentrations of this substance in water can cause serious harms to human health, especially in its hexavalent form. In this way, the objective of this work consists in evaluate the adsorption capacity of hexavalent chromium ions, in aqueous solution, using graphene oxide, cellulose aerogels, and cellulose aerogels containing graphene oxide. To this end, initially, the synthesis of graphene oxide was performed by Hummers method and the manufacture of cellulose aerogels, from nanocellulose, and cellulose aerogels containing graphene oxide, in concentrations of 0,5 and 1% (w/w), being these produced by freeze-drying process. The characterization of these materials was carried out in order to verify their physical, morphological and chemical properties. The adsorption tests were, then, carried out in a batch system, evaluating the influence of experimental factors such as the system pH, initial solute concentration and temperature. Parameters such as adsorption isotherms models, through reaction models, as well thermodynamic parameters of the process were also evaluated. Finally, an attempt was made to recover the adsorbent materials, being realized two regeneration cycles. From this, it was found that the Langmuir isotherm model was the one that best fit the experimental data, for all adsorbent materials investigated, demonstrating that adsorption occurs through the formation of a monolayer, with energetically homogeneous sites. In relation to the adsorption kinetics, it was observed that the pseudo-second order reaction model presented the best fit to the experimental data, suggesting, thus, that the diffusion through the bulk film and the intraparticle diffusion are the controlling steps of this process. The thermodynamic parameters verified indicate that the chromium adsorption process occurs spontaneously and that the same happens through physical adsorption, being the same of exothermic nature. In this way, from this study, it can be concluded that the evaluated materials have a good ability to remove hexavalent chromium from aqueous solutions, obtaining adsorbent amounts of 142,1 mg.g<sup>-1</sup>, 108,52 mg.g<sup>-1</sup>, 129,22 mg.g<sup>-1</sup> and 121,78 mg.g<sup>-1</sup> for graphene oxide, pure cellulose aerogel, and aerogels containing 0.5 and 1% (w/w) of graphene oxide, respectively. Furthermore, it was possible to verify that they can be reused in more than one removal cycle, without losing properties in up two regeneration cycles. In this way, it is observed that materials based on cellulose and graphene oxide can be used in adsorption process for the removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. This, in this way, demonstrates the potential of using materials from renewable sources in adsorption processes.

**Keywords:** graphene oxide; cellulose; aerogels; adsorption; hexavalent chromium.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Processos de adsorção e adsorção em um sólido adsorvente (adaptado de Tran <i>et al.</i> , 2017). .....	23
Figura 2 - Classificação das isotermas de adsorção proposta por Webber e Chakravorti (adaptado de Webber e Chakravorti 1974).....	26
Figura 3 - Fenômenos de difusão e equilíbrio ao longo do processo de adsorção (adaptado de Tran <i>et al.</i> , 2017).....	30
Figura 4 - Estrutura molecular da celulose (KLEMM <i>et al.</i> , 2005).....	36
Figura 5 - Micrografias apresentando os três tipos de nanocelulose. (a) nanofibras de celulose (processo mecânico); (b) nanocristais de celulose (processo químico); (c) nanocelulose bacteriana (GAN <i>et al.</i> , 2019). .....	38
Figura 6 - Estrutura do grafeno (adaptado de MEI <i>et al.</i> , 2019). .....	41
Figura 7 - Processo de obtenção do óxido de grafeno por oxidação química do grafite (adaptado de CHUA; PUMERA, 2014).....	43
Figura 8 - Fluxograma apresentando as etapas da síntese do óxido de grafeno a partir do grafite em pó.....	45
Figura 9 - Fluxograma apresentando as etapas da produção dos aerogéis.....	46
Figura 10 – Aerogéis. (a) aerogel celulose; (b) aerogel 0,5% óxido; (c) aerogel 1% óxido. ...	53
Figura 11 - Micrografias (a) grafite com ampliação original de 10.000 vezes; (b) grafite com ampliação original de 50.000 vezes; (c) óxido de grafeno com ampliação original de 10.000 vezes e (d) óxido de grafeno com ampliação original de 50.000 vezes. ....	55
Figura 12 - Micrografias dos aerogéis (a) e (b) celulose puro, ampliações de 10.000 e 50.000 vezes; (c) e (d) 0,5% óxido de grafeno, ampliações de 10.000 e 50.000 vezes; (e) e (f) 1% de óxido de grafeno, ampliações de 10.000 e 50.000 vezes. ....	56
Figura 13 - Espectros de infravermelho para o grafite, óxido de grafeno e nanofibras de celulose.....	57
Figura 14 - Espectros de transmitância obtidos para os aerogéis. ....	58
Figura 15 - Curva termogravimétrica para o grafite, óxido de grafeno e nanofibras de celulose. ....	59
Figura 16 - Derivada de primeira ordem das curvas termogravimétricas do grafite, óxido de grafeno e nanofibras de celulose.....	60
Figura 17 - Curva termogravimétrica para os aerogéis.....	61

Figura 18 - Derivada de primeira ordem da curva termogravimétrica dos aerogéis. ....	62
Figura 19 - Espectro Raman do óxido de grafeno. ....	63
Figura 20 - Isotermas de adsorção e Dessorção de N <sub>2</sub> para os materiais adsorventes. (a) óxido de grafeno; (b) aerogel celulose; (c) aerogel 0,5% óxido; (d) aerogel 1% óxido.....	64
Figura 21- Resultado da determinação do pH <sub>PZC</sub> para os materiais adsorventes. (a) óxido de grafeno; (b) aerogel celulose; (c) aerogel 0,5% óxido; (d) aerogel 1% óxido. Condições experimentais: C <sub>0</sub> = 0,1 mol.L <sup>-1</sup> ; ν = 200 rpm; T = 25 °C; t = 24 h.....	66
Figura 22 - Resultados referentes ao pH de adsorção para os materiais adsorventes. (a) óxido de grafeno; (b) aerogel celulose; (c) aerogel 0,5% óxido; (d) aerogel 1% óxido. Condições experimentais: C <sub>0</sub> = 200 mg.L <sup>-1</sup> ; ν = 200 rpm; T = 25 °C; t = 4h.....	68
Figura 23 - Resultados referentes a determinação do tempo de contato (a) óxido de grafeno; (b) aerogel celulose; (c) aerogel 0,5% óxido; (d) aerogel 1% óxido. Condições experimentais: C <sub>0</sub> = 200 mg.L <sup>-1</sup> ; ν = 200 rpm; T = 25 °C; pH = 2(óxido), 3(aerogéis). ....	70
Figura 24 - Isotermas de adsorção de cromo hexavalente a 25,35 e 45 °C. (a) óxido de grafeno; (b) aerogel celulose; (c) aerogel 0,5% óxido; (d) aerogel 1% óxido. Condições experimentais: ν = 200 rpm; pH = 2(óxido), 3(aerogéis); t = 8h.....	73
Figura 25 - Modelo de regressão para as isotermas a 25 °C. (a) óxido de grafeno; (b) aerogel celulose; (c) aerogel 0,5% óxido; (d) aerogel 1% óxido. Condições experimentais: ν = 200 rpm; pH = 2(óxido), 3(aerogéis); t = 8h.....	74
Figura 26 - Modelo de regressão para as isotermas a 35 °C. (a) óxido de grafeno; (b) aerogel celulose; (c) aerogel 0,5% óxido; (d) aerogel 1% óxido. Condições experimentais: ν = 200 rpm; pH = 2(óxido), 3(aerogéis); t = 8h.....	76
Figura 27 - Modelo de regressão para as isotermas a 45 °C. (a) óxido de grafeno; (b) aerogel celulose; (c) aerogel 0,5% óxido; (d) aerogel 1% óxido. Condições experimentais: ν = 200 rpm; pH = 2(óxido), 3(aerogéis); t = 8h.....	78
Figura 28 - Regressão para os modelos cinéticos reacionais. (a) óxido de grafeno; (b) aerogel celulose; (c) aerogel 0,5% óxido; (d) aerogel 1% óxido. Condições experimentais: C <sub>0</sub> = 200 mg.L <sup>-1</sup> ; ν = 200 rpm; pH = 2(óxido), 3(aerogéis); T = 25 °C. ....	81
Figura 29 - Gráfico da equação de van't Hoff para a adsorção de cromo hexavalente. (a) óxido de grafeno; (b) aerogel celulose; (c) aerogel 0,5% óxido; (d) aerogel 1% óxido. Condições experimentais: C <sub>0</sub> = 200 mg.L <sup>-1</sup> ; ν = 200 rpm; pH = 2(óxido), 3(aerogéis); t = 8 h. ....	84

Figura 30 - Tentativa de recuperação para os materiais adsorventes.

Condições experimentais:  $C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $v = 200 \text{ rpm}$ ;  $\text{pH} = 2(\text{óxido}), 3(\text{aerogéis})$ ;

$T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ . ..... 86

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrão de potabilidade para íons metálicos que representam risco à saúde. ....	20
Tabela 2 - Capacidade de adsorção de aerogéis de celulose para diferentes materiais. ....	40
Tabela 3 - Capacidade de adsorção do óxido de grafeno para diferentes materiais. ....	44
Tabela 4 - Massa específica obtida para os aerogéis. ....	53
Tabela 5 - Atribuição das bandas de FTIR para o óxido de grafeno, grafite e nanofibras de celulose. ....	58
Tabela 6- Área superficial e diâmetro dos poros obtidos para os materiais. ....	65
Tabela 7- Quantidade adsorvida de cromo hexavalente no equilíbrio para diferentes materiais adsorventes. ....	72
Tabela 8 - Valores dos parâmetros dos modelos de isothermas de adsorção a 25 °C. ....	74
Tabela 9- Valores dos parâmetros dos modelos de isothermas de adsorção a 35 °C. ....	77
Tabela 10 - Valores dos parâmetros dos modelos de isothermas de adsorção a 45 °C. ....	79
Tabela 11 - Parâmetros obtidos para os modelos reacionais. ....	82
Tabela 12 - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de cromo hexavalente. ....	83

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>17</b>
3.1 CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS.....	17
3.2 ÍONS METÁLICOS.....	17
3.3 CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS POR ÍONS CROMO .....	18
<b>3.3.1 Cromo trivalente .....</b>	<b>19</b>
<b>3.3.2 Cromo hexavalente.....</b>	<b>19</b>
3.4 PARÂMETROS DE POTABILIDADE DA ÁGUA EXIGIDOS PELO MINISTÉRIO DA SAÚDE BRASILEIRO .....	20
3.5 MÉTODOS EMPREGADOS PARA A REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE SOLUÇÕES AQUOSAS .....	20
<b>3.5.1 Precipitação química.....</b>	<b>21</b>
<b>3.5.2 Processos de separação por membranas.....</b>	<b>21</b>
<b>3.5.3 Biorremediação .....</b>	<b>22</b>
3.6 ADSORÇÃO .....	22
3.7 MATERIAIS UTILIZADOS COMO ADSORVENTES.....	25
3.8 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	25
<b>3.8.1 Modelo de Langmuir.....</b>	<b>27</b>
<b>3.8.2 Modelo de Freundlich .....</b>	<b>27</b>
<b>3.8.3 Modelo de Redlich-Peterson .....</b>	<b>28</b>
<b>3.8.4 Modelo de Sips.....</b>	<b>29</b>
<b>3.8.5 Modelo de Temkin.....</b>	<b>29</b>
3.9 CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	29
<b>3.9.1 Modelo de pseudoprimeira ordem.....</b>	<b>31</b>
<b>3.9.2 Modelo de pseudossegunda ordem .....</b>	<b>31</b>
<b>3.9.3 Modelo de Elovich .....</b>	<b>31</b>
3.10 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS.....	32
3.11 AEROGÉIS.....	33

3.12 PRODUÇÃO DE AEROGÉIS .....	34
3.13 CELULOSE .....	35
3.14 NANOCELULOSE .....	37
3.15 FORMAS DE SE OBTER A NANOCELULOSE .....	37
3.16 AEROGÉIS DE CELULOSE .....	38
<b>3.16.1 Aerogéis produzidos via dissolução da celulose em solventes diretos .....</b>	<b>39</b>
<b>3.16.2 Capacidade de adsorção de aerogéis de celulose .....</b>	<b>39</b>
3.17 GRAFENO .....	40
3.18 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO GRAFENO .....	41
3.19 ÓXIDO DE GRAFENO .....	42
3.20 USO DO ÓXIDO DE GRAFENO COMO ADSORVENTE .....	43
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>45</b>
4.1 MATERIAIS .....	45
4.2 METODOLOGIA .....	45
<b>4.2.1 Síntese do óxido de grafeno .....</b>	<b>45</b>
<b>4.2.2 Preparação dos aerogéis .....</b>	<b>46</b>
<b>4.2.3 Caracterização dos materiais .....</b>	<b>48</b>
4.2.3.1 Determinação da massa específica dos aerogéis .....	48
4.2.3.5 Espectroscopia Raman .....	49
4.2.3.6 Área Superficial (BET) .....	49
4.3 DETERMINAÇÃO DO pH NO PONTO DE CARGA ZERO ( $pH_{PZC}$ ) .....	49
4.4 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS NO PROCESSO DE ADSORÇÃO .....	50
4.5 DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO .....	51
4.6 CINÉTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO .....	51
4.7 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO .....	52
4.8 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE RECUPERAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES .....	52
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>53</b>
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS .....	53
<b>5.1.1 Massa específica .....</b>	<b>53</b>

<b>5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG).....</b>	<b>54</b>
<b>5.1.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de <i>Fourier</i> (FTIR) .....</b>	<b>57</b>
<b>5.1.4 Análise Termogravimétrica (TG) .....</b>	<b>59</b>
<b>5.1.5 Espectroscopia Raman .....</b>	<b>62</b>
<b>5.1.6 Área Superficial (BET) .....</b>	<b>64</b>
5.2 DETERMINAÇÃO DO pH NO PONTO DE CARGA ZERO .....	65
5.3 EQUILÍBRIO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO .....	67
<b>5.3.1 Determinação do pH de adsorção .....</b>	<b>67</b>
<b>5.3.2 Determinação do tempo de contato .....</b>	<b>70</b>
5.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	72
5.5 CINÉTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO .....	80
5.6 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO .....	83
5.7 RECUPERAÇÃO DO ADSORVENTE .....	85
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>88</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>90</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>91</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A contaminação das águas se caracteriza como um dos grandes problemas ambientais ocasionados pelo aumento das indústrias de transformação, sendo possível encontrar nessas águas diversos contaminantes, tanto íons metálicos, como cromo (Cr), cádmio (Cd), cobre (Cu) e zinco (Zn), ou até mesmos compostos orgânicos, como corantes, por exemplo, os quais são amplamente utilizados em tecidos, papéis e revestimentos. Dentre esses íons metálicos, o cromo pode se destacar como uma substância a qual proporciona uma elevada contaminação das águas.

Elevadas concentrações dessa substância nas águas podem proporcionar sérias injúrias à saúde humana e, até mesmo, para o meio ambiente. O cromo, usualmente, quando em solução, encontra-se, predominantemente, em duas formas, a forma trivalente Cr (III) e a hexavalente Cr (VI), sendo ambas altamente solúveis em meio aquoso. A forma hexavalente desse elemento se configura como a forma mais tóxica do mesmo, apresentando potencial carcinogênico em humanos, podendo, inclusive, ser considerado mutagênico para os organismos vivos (LI *et al.*, 2018).

Dessa maneira, torna-se necessário que se realize a remoção desses contaminantes das águas antes que ocorra o seu descarte, podendo-se utilizar variadas técnicas para a remoção desses poluentes. Dentre essas técnicas, a adsorção se caracteriza como um processo apropriado para o tratamento de águas, em virtude da possibilidade do uso de variados adsorventes, baixo custo operacional, alta capacidade de remoção de contaminantes e possibilidade de regeneração dos materiais utilizados (HUANG *et al.*, 2018; SAHRAEI; POUR; GHAEMY, 2017).

Nos últimos anos diversas pesquisas vêm sendo realizadas a respeito de materiais à base de grafeno, devido a suas propriedades, como condutividade térmica e propriedades eletrônicas, sendo o mesmo bastante utilizado em painéis solares, carros híbridos e celulares, por exemplo. Ademais, o óxido de grafeno, o qual se identifica como um derivado funcional do grafeno, possui diversos grupos funcionais de oxigênio reativos em sua estrutura, como hidroxila, carbonila, carboxila e epóxi, fazendo com que o mesmo produza interações eletrostáticas, possibilitando o seu uso como adsorvente (TANG *et al.*, 2019). Todavia, as dificuldades na separação e na recuperação de adsorventes de grafeno bidimensionais limitam a sua aplicação. Dessarte, algumas estratégias podem ser adotadas para se aperfeiçoar o processo de adsorção utilizando o óxido de grafeno, como a formação de aerogéis,

encapsulamento e a adição de nanopartículas magnéticas (SAJAB et al., 2016; XIAO et al., 2017).

Aerogéis são materiais os quais possuem uma nanoestrutura porosa e estão sendo estudados por possuírem diversas aplicações, devido a propriedades como densidade, área superficial e capacidade de adsorção. Os aerogéis podem ser produzidos a partir de diferentes materiais, como sílicas e óxidos metálicos, por exemplo. No entanto, aerogéis produzidos a partir de materiais inorgânicos apresentam uma alta fragilidade e tendência à degradação. Desse modo, aerogéis sintetizados a partir de compostos orgânicos como nanofibras de celulose estão sendo desenvolvidos, em virtude desses materiais possuírem propriedades como flexibilidade e ductilidade, elevada área superficial e estrutura altamente porosa, fazendo com que aerogéis produzidos a partir desse tipo de material se tornem bastante adequados para processos de adsorção (YAO et al., 2017).

Nesse contexto, o presente trabalho visa sintetizar e caracterizar aerogéis de celulose, contendo óxido de grafeno em sua estrutura, e avaliar a sua capacidade como adsorventes para a remoção de íons cromo hexavalente de soluções sintéticas, além de estudar sua capacidade de recuperação.

## 2 OBJETIVOS

Nos próximos tópicos, apresentar-se-á o objetivo geral do presente trabalho, bem como os objetivos específicos os quais serão analisados a fim de se atingir o objetivo geral.

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar aerogéis de celulose contendo óxido de grafeno e avaliar a capacidade de adsorção dos mesmos, para íons cromo hexavalente, em solução aquosa.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para alcançar o objetivo geral, analisar-se-ão os seguintes objetivos específicos:

- a) verificar a influência da concentração do óxido de grafeno na capacidade de adsorção e propriedades físicas, químicas e morfológicas dos aerogéis;
- b) avaliar a capacidade de adsorção do óxido de grafeno, do aerogel de celulose e de aerogéis contendo celulose e óxido de grafeno, com concentrações de 0,5 e 1 % em massa do mesmo, para a remoção de íons cromo hexavalente de soluções aquosas;
- c) avaliar a influência de parâmetros experimentais na capacidade de adsorção de cromo hexavalente pelos materiais propostos;
- d) investigar o comportamento do processo de adsorção dos materiais propostos a partir de modelos de isotermas de adsorção;
- e) analisar a cinética do processo de adsorção através de modelos reacionais;
- f) determinar os valores dos principais parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção;
- g) verificar a capacidade de recuperação dos materiais adsorventes.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Ao longo dos próximos tópicos, apresentar-se-á a revisão bibliográfica do presente trabalho, abordando-se temas como aspectos básicos de adsorção, materiais utilizados como adsorventes, isotermas e modelos cinéticos de adsorção, aerogéis e sua produção, grafeno e formas de sua obtenção, bem como avaliações do uso do óxido de grafeno como adsorvente.

#### 3.1 CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS

A água se caracteriza como uma substância essencial para que haja a presença de vida no planeta, no entanto um considerável número de pessoas, ao redor do mundo, sofre com a exiguidade de água potável.

A expansão populacional, bem como a urbanização e a industrialização contribuíram para que se elevasse o nível de contaminação das águas e dos solos. Uma das causas de contaminação dessas águas se deve ao descarte indevido de substâncias não tratadas, provenientes de resíduos industriais. Esses resíduos podem compreender os mais variados poluentes, em virtude da atividade industrial exercida, como corantes, surfactantes, pesticidas, fármacos, íons metálicos, entre outros. Desse modo, esses poluentes podem ser prejudiciais para as formas de vida presentes no meio aquático, além de tornarem essas águas impróprias para o consumo (CAROLIN *et al.*, 2017).

#### 3.2 ÍONS METÁLICOS

A contaminação das águas por íons metálicos é algo bastante corriqueiro, podendo os metais ser incorporados tanto de forma natural como artificial nos sistemas aquáticos. A forma natural de introdução desses metais nas águas ocorre por meio da precipitação da água, enquanto as formas artificiais podem ocorrer tanto consequência de atividades industriais, como indústrias metalúrgicas, galvanicas ou de tintas, as quais utilizam metais durante seu processo produtivo, podendo esses serem descartados irregularmente, causando, assim, a contaminação dos cursos de águas; como por atividades agrícolas, por efeito do uso de fertilizantes (PENG *et al.*, 2017).

Os metais que possuem uma massa específica superior a  $4000 \text{ kg.m}^3$  são, trivialmente, denominados como metais pesados. Dentre esses, podem-se apontar: cobre, cádmio, chumbo, cromo, ferro, zinco, cobalto, níquel, vanádio, arsênio, mercúrio, titânio, entre outros. Alguns

desses metais, como é o caso do cobre, do zinco, do níquel ou do ferro, são necessários para o desenvolvimento de plantas e animais, entretanto os mesmos podem ser prejudiciais, para ambos, caso a concentração dos seus íons esteja acima dos limites permitidos. Alguns desses metais pesados, como é o caso do chumbo, do cádmio, do mercúrio e do arsênio, podem ser danosos, para plantas e animais, mesmo em baixas concentrações de seus íons (PENG *et al.*, 2017; VARDHAN; KUMAR; PANDA, 2019).

Os metais pesados não ocasionam, apenas, a contaminação dos solos, como, também, podem influir, negativamente, na geração e na qualidade dos alimentos florescidos nesses solos. As plantas as quais são desenvolvidas nesses solos contaminados podem apresentar mudanças em seu metabolismo e em suas características fisiológicas e bioquímicas, o que pode resultar em uma menor geração de biomassa (SHERLALA *et al.*, 2018).

Outrossim, os humanos, quando expostos a altas concentrações desses metais, podem desenvolver diferentes enfermidades. A toxicidade dos metais em seres humanos se deve, principalmente, em virtude da afinidade dessas espécies pelo enxofre e grupos sulfidril (SH), os quais estão presentes nas enzimas que controlam as reações metabólicas. A presença desses metais pode prejudicar as atividades mentais, além de danificar órgãos vitais, como pulmões, fígados e rins. Além disso, um longo período de exposição a esses metais pode ocasionar distrofia muscular, osteoporose, doença de Alzheimer, diferentes tipos de câncer e esclerose múltipla (SHERLALA *et al.*, 2018; VARDHAN; KUMAR; PANDA, 2019).

A exposição desses metais nos seres humanos pode transcorrer, sobretudo, de três maneiras distintas: a inalação, a exposição cutânea e a ingestão oral. Esta última se caracteriza como a forma preponderante de diversos metais, em virtude de sua solubilidade em água (LEI *et al.*, 2019; PENG *et al.*, 2017).

### 3.3 CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS POR ÍONS CROMO

Em efluentes industriais, a concentração de íons cromo pode oscilar, naturalmente, de 5,2 a 208 mg.L<sup>-1</sup>, sendo que, esse valor, é superior ao recomendado pela Organização Mundial de Saúde (OMS) para águas destinadas ao consumo, que é de 50 µg.L<sup>-1</sup>. O cromo se caracteriza como um metal o qual pode existir em seis diferentes estados de oxidação, todavia, na faixa de pH de águas naturais, esse metal pode ser encontrado em apenas dois diferentes estados de oxidação, sendo o cromo trivalente (Cr<sup>3+</sup>) e o hexavalente (Cr<sup>6+</sup>) (MIRETZKY; CIRELLI, 2010).

### 3.3.1 Cromo trivalente

O cromo na forma trivalente consiste na forma mais estável desse material na faixa de pH das águas naturais e o mesmo pode ser encontrado naturalmente no organismo dos seres humanos, pois o mesmo possui uma função de ativador das enzimas e estabilizador de proteínas, além de potencializar o papel da insulina no metabolismo dos açúcares, das proteínas e das gorduras. O cromo trivalente não possui uma alta solubilidade na água, o que faz com que o mesmo não seja transportado por grandes distâncias – especialmente tratando-se de águas subterrâneas – no entanto, ele pode ser convertido para a forma hexavalente, que se caracteriza como uma forma mais solúvel (MIRETZKY; CIRELLI, 2010).

### 3.3.2 Cromo hexavalente

O cromo em sua forma hexavalente se configura como a forma iônica mais tóxica desse material, podendo o mesmo ser cancerígeno e, até mesmo, mutagênico para os organismos vivos. Ademais, a ingestão do cromo nesse estado de oxidação pode ocasionar danos no fígado, congestão pulmonar, além de causar irritação na pele, podendo resultar na formação de úlceras. O cromo hexavalente, quando comparado ao trivalente, pode ser considerado até 300 vezes mais tóxico e, em virtude da solubilidade limitada do cromo trivalente em ambientes com pH superiores a 3,6, o hexavalente se torna mais biodisponível quando comparado ao trivalente (CHEN *et al.*, 2020a; MIRETZKY; CIRELLI, 2010).

O cromo hexavalente, quando em solução aquosa, pode existir, principalmente, em cinco formas:  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , sendo que a sua distribuição no meio depende tanto da concentração dos íons como do pH do meio. Em valores de pH da solução entre 2 e 6, há uma maior incidência das formas  $\text{HCrO}_4^-$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (MIRETZKY; CIRELLI, 2010; ZHAO *et al.*, 2016).

Diversos processos industriais utilizam o cromo, como é o caso do curtimento do couro, produção de aço e ligas, fabricação de corantes e pigmentos, indústria de vidro, limpeza de metais, revestimento e galvanização, entre outros. Dessarte, o descarte indevido desse metal ocasiona a contaminação dos corpos hídricos (ZHAO *et al.*, 2016).

### 3.4 PARÂMETROS DE POTABILIDADE DA ÁGUA EXIGIDOS PELO MINISTÉRIO DA SAÚDE BRASILEIRO

Tendo em vista todas as adversidades ocasionadas pela presença de íons metálicos, em excesso, em soluções aquosas, conforme elucidado na seção 3.2, o Ministério da Saúde do Brasil, por meio da Portaria N° 2914, em seu anexo VII, estabelece uma concentração máxima permitida para determinados íons metálicos presentes em águas, estando esses valores descritos na Tabela 1.

Tabela 1 - Padrão de potabilidade para íons metálicos que representam risco à saúde.

<b>Parâmetro</b>	<b>Concentração Máxima Permitida (mg.L<sup>-1</sup>)</b>
Arsênio	0,01
Cádmio	0,005
Chumbo	0,01
Cobre	2
Cromo (trivalente)	1
Cromo (hexavalente)	0,05
Mercúrio	0,001
Níquel	0,07

Como se pode observar, verifica-se que a concentração máxima permitida para os íons cromo é de 1 mg.L<sup>-1</sup>, em sua forma trivalente, e de 0,05 mg.L<sup>-1</sup>, para sua forma hexavalente, sendo esses os mesmos parâmetros exigidos pela organização mundial de saúde (OMS) (CHEN *et al.*, 2020a). Sendo assim, usualmente, torna-se necessária uma remoção desses íons cromo de soluções aquosas para que as mesmas se tornem adequadas aos parâmetros de potabilidade previstos.

### 3.5 MÉTODOS EMPREGADOS PARA A REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS DE SOLUÇÕES AQUOSAS

Diversas formas de tratamento podem ser empregadas com o intuito de exercer a remoção de íons metálicos de soluções aquosas, sendo, algumas dessas, citadas nas próximas seções.

### 3.5.1 Precipitação química

Para a realização do processo de precipitação química, com o objetivo de realizar a remoção de íons metálicos de águas, ajusta-se, inicialmente, o pH do meio para condições básicas e, posteriormente, adiciona-se um agente precipitante. Esse agente, ao reagir com os íons metálicos presentes na solução, forma um precipitado insolúvel, sendo que, esse precipitado formado, pode ser separado da solução por processos de sedimentação ou filtração (IZADI *et al.*, 2017).

A precipitação química, por sua vez, demanda do uso de diversos reagentes químicos com o propósito de reduzir a concentração dos íons metálicos a um nível apropriado para sua liberação no meio ambiente. Além disso, esse procedimento apresenta outras desvantagens, como a geração de uma elevada quantidade de lodos, o que proporciona uma menor precipitação de metais, baixa sedimentação e efeitos ecológicos devido ao descarte desse lodo (BALLADARES *et al.*, 2018).

### 3.5.2 Processos de separação por membranas

Os processos de separação por membranas apresentam bons resultados para a remoção de íons metálicos de águas. Nesse tipo de processamento, a rejeição de íons metálicos, bem como a permeabilidade da água através da membrana, dependem, essencialmente, das propriedades físicas e químicas das membranas. Os processos de separação por membranas mais utilizados para a remoção de íons metálicos são a nanofiltração, a osmose inversa e a eletrodialise, sendo que, a primordial vantagem desse processo consiste na sua alta eficiência de remoção desses compostos (CHOUDHURY *et al.*, 2018; JANA; ROY; DEI, 2018).

A nanofiltração é um processo que envolve a separação utilizando-se uma membrana porosa e um gradiente de pressão, para a realização do procedimento. Esse processo situa-se entre a ultrafiltração e a osmose inversa, chegando a separar moléculas com massa molar em torno de  $300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Ademais, as membranas de nanofiltração possuem uma densa camada ativa, a qual possui grupos funcionais carregados em sua superfície, em consequência disso, as membranas de nanofiltração não realizam apenas seletividade de tamanho, mas também seletividade de íons, tornando-as, desse modo, adequadas para a remoção de íons metálicos de águas (CHOUDHURY *et al.*, 2018; JANA; ROY; DEI, 2018).

O método de osmose inversa consiste no uso de uma membrana densa e semipermeável, sendo a mesma permeável para o solvente e impermeável para o soluto. Sendo assim, essa técnica se torna bastante adequada para a remoção de íons metálicos dissolvidos em águas. Na eletrodialise, assim como na osmose inversa, emprega-se uma membrana densa, todavia, para esse processamento, aplica-se a diferença de potencial elétrico como força motriz, utilizando-se, assim, membranas íon-seletivas. Dessa maneira, as membranas usadas nesse método subdividem-se em aniônicas, as quais permitem a passagem de ânions, e catiônicas, que permitem a passagem de cátions (JIANG *et al.*, 2018; NEMATI; HOSSEINI; SHABANIAN, 2017).

As principais desvantagens dos processos de separação por membranas são um alto custo de operação, complexidade no processamento e, sobretudo, o fenômeno de *fouling*, o qual se caracteriza pela incrustação das membranas, sendo esse o principal desafio ao se operar com esse tipo de processamento (VARDHAN; KUMAR; PANDA, 2019).

### 3.5.3 Biorremediação

Esse processo baseia-se em um método de tratamento onde se aplicam organismos vivos, como fungos, plantas ou microrganismos com o objetivo de remover determinados poluentes do ambiente aquático. As plantas, por serem bastante sensíveis a metais pesados, podem ser empregadas para remover os mesmos de águas, sendo esse procedimento conhecido como fitorremediação. Em vista disso, diversas plantas, incluindo ervas, gramíneas e espécies lenhosas, podem ser empregadas para remover íons metálicos de soluções aquosas. Além disso, a biomassa produzida através do método de fitorremediação pode ser utilizada como forragem, estrume e, até mesmo, para a geração de biogás (LEGUIZAMO; GÓMEZ; SARMIENTO, 2017; ZHANG *et al.*, 2018).

Todavia, apesar de o processo de biorremediação ser bastante adequado para a remoção de íons metálicos de águas residuais, o mesmo, por muitas vezes, não se torna adequado para o tratamento de águas industriais (LEGUIZAMO; GÓMEZ; SARMIENTO, 2017). Dessa maneira, um processo amplamente aplicado para a remoção de íons metálicos de águas consiste no processo de adsorção.

## 3.6 ADSORÇÃO

A adsorção consiste em um dos processos físico-químicos mais utilizados para o tratamento de efluentes. O processo de adsorção consiste em uma operação de transferência de massa, que avalia a capacidade de sólidos em acumular na sua superfície substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, sendo a superfície sólida conhecida como adsorvente e o fluido o qual se acumula nesse material conhecido como adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014). O processo de adsorção se caracteriza como um método não destrutivo, possibilitando a recuperação de determinados solutos sem que ocorram prejuízos em sua identidade química, a depender do caso avaliado. A Figura 1 elucida como transcorre o processo de adsorção, em um sólido poroso, além de demonstrar sua diferença para o processo de absorção e explicar a respeito de alguns termos utilizados para esse processo (TRAN et al., 2017).

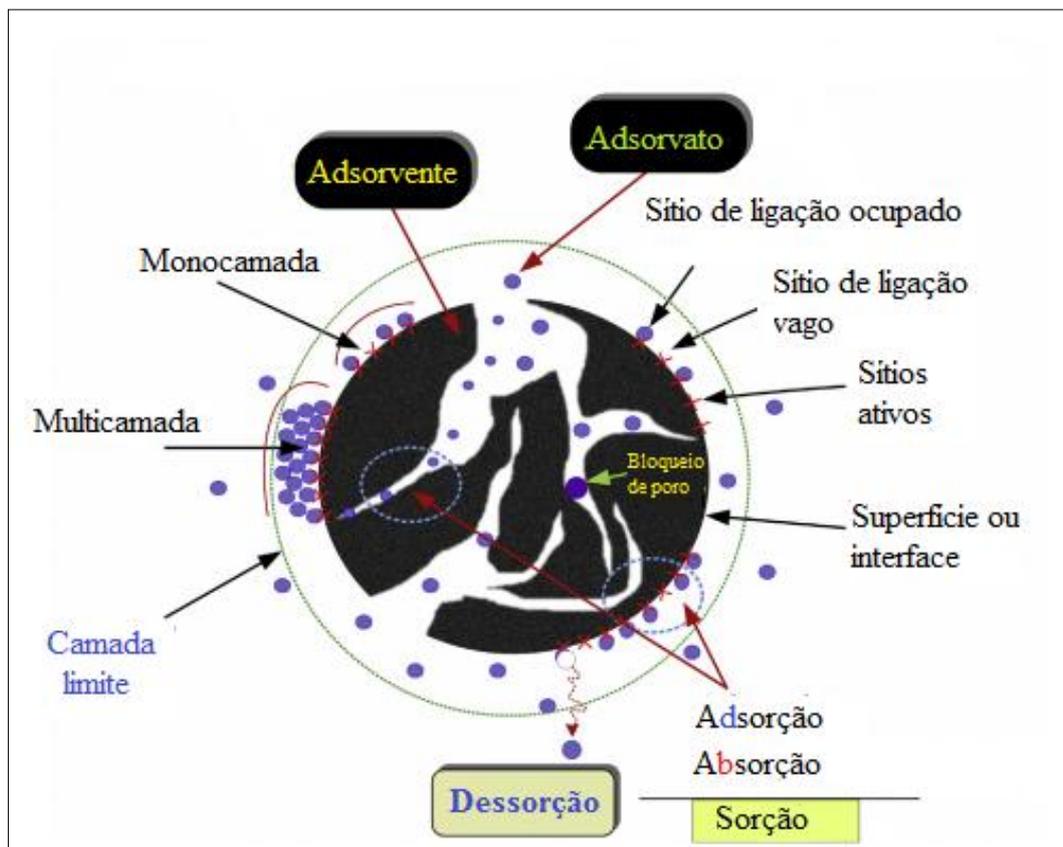


Figura 1 - Processos de adsorção e absorção em um sólido adsorvente (adaptado de Tran et al., 2017).

Esse processo decorre das interações físico-químicas as quais ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato em questão, sendo importante considerar a capacidade que o adsorvente possui em acomodar, na sua superfície, o adsorvato de interesse, dependendo, até mesmo, da estrutura química dos materiais. Tendo isso em vista, o processo de adsorção pode se suceder por dois diferentes mecanismos: físico ou químico, sendo este conhecido como

adsorção química – ou quimissorção – e aquele como adsorção física (REKIEL; ZDZIENNICKA; JAŃCZUK, 2020; RUTHVEN, 1984).

No caso da adsorção química, a mesma é causada a partir das ligações covalentes, ocorrendo uma troca de elétrons efetiva entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando a formação de uma única camada sobre a superfície sólida, além da liberação de energia, numa quantidade considerável, possuindo variações de entalpia de adsorção superiores a  $80 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Nesse processo, a superfície do adsorvente se torna bastante modificada, perdendo suas características iniciais e não sendo possível a sua recuperação plena. A adsorção física, em contrapartida, é regida pelas forças de van der Waals, não havendo transferência ou compartilhamento de elétrons, possibilitando a formação de multicamadas, transcorrendo, apenas, em baixas temperaturas, liberando uma baixa quantidade de energia, apresentando variações de entalpia de adsorção inferiores a  $40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Nesse tipo de adsorção, a superfície do adsorvente empregado não apresenta grandes alterações, podendo o mesmo, inclusive, ser totalmente recuperado após o método de dessorção (REKIEL; ZDZIENNICKA; JAŃCZUK, 2020; RUTHVEN, 1984).

Diversos fatores influenciam o processo de adsorção, como é o caso da área superficial, pois quanto maior for a superfície do adsorvente, mais favorecida será a adsorção. Ademais, fatores como a temperatura do sistema, propriedades do adsorvente e do adsorvato, além da natureza do solvente e pH do meio influenciam nesse processo. Esse último fator pode ser considerado como um parâmetro fundamental para o processo de adsorção em fase líquida, em virtude de uma superfície poder se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, constituindo-se como o fator o qual determina a carga do adsorvente conhecido como ponto de carga zero. Caso o pH do meio seja superior ao desse ponto, a carga superficial será negativa e a adsorção de cátions será favorecida, enquanto se o pH do meio for inferior ao ponto de carga zero, a carga superficial será positiva, favorecendo a adsorção de ânions (MALEKI; KARIMI-JASHNI, 2020; NASCIMENTO et al., 2014).

Assim sendo, a remoção de íons metálicos, em meio aquoso, a partir do processo de adsorção acontece a partir da passagem do fluido por uma substância adsorvente, podendo-se utilizar variados materiais. Para isso, a utilização de materiais adsorventes dependerá das condições de equilíbrio entre as concentrações do soluto na solução e na fase adsorvida.

### 3.7 MATERIAIS UTILIZADOS COMO ADSORVENTES

Para que um material possa ser considerado um bom adsorvente, o mesmo carece de possuir características como, por exemplo, baixo custo, disponibilidade, alta seletividade, alta capacidade de adsorção e eficiência da remoção de variadas substâncias. Ademais, para que um material possa ser útil como adsorvente, o mesmo deve possuir, além de uma alta afinidade pelo adsorvato, uma considerável área superficial específica, o que só pode ser alcançado através de materiais os quais possuem poros com diâmetros em uma fração nanométrica (ZHANG *et al.*, 2017).

Um dos adsorventes mais utilizados é o carvão ativado, em virtude do mesmo possuir uma estrutura porosa, a qual fornece uma elevada área superficial e alta capacidade para adsorção de moléculas orgânicas. No entanto, o uso de carvão ativado limita-se pelo seu alto custo, principalmente quando utilizado na forma granular ou para uso em colunas recheadas, além do mesmo não remover completamente compostos inorgânicos dos efluentes, e mesmo que sua regeneração seja possível, ocasiona em uma redução considerável da capacidade de adsorção (ANDERSSON; ERIKSSON; NORGRÉN, 2011; MCGILLICUDDY *et al.*, 2018).

Além do carvão ativado, podem ser utilizados, para a fabricação de adsorventes, materiais inorgânicos minerais, como sílicas, óxido de ferro nanoestruturado e zeólitas; materiais orgânicos sintéticos, como o polietileno ou o polipropileno; e até mesmo materiais naturais, como fibras vegetais, argila ou celulose (ANDERSSON; ERIKSSON; NORGRÉN, 2011; SUO *et al.*, 2019; ZHANG *et al.*, 2019).

### 3.8 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Um dos fatores que devem ser avaliados quando se realiza um processo de adsorção são as isotermas de adsorção, pois essas isotermas descrevem os fenômenos que dominam a retenção de determinada substância em meio aquoso, em uma fase sólida, a uma temperatura constante, possibilitando que se analise a relação de equilíbrio entre a concentração do adsorvente e a concentração do fluido a uma dada temperatura. É a partir das isotermas de adsorção que se torna possível avaliar a quantidade máxima de soluto que um determinado sólido poderá adsorver, além de tornarem possível avaliar o comportamento do adsorvente testado no decurso do processo de adsorção (FOO; HAMEED, 2010; OLIVEIRA; PAVÃO, 2018).

Ao se realizar um processo de adsorção em meio aquoso, ou seja, um sistema sólido-líquido, a forma empregada para a elaboração das isotermas consiste na avaliação da quantidade de material adsorvido, em função da massa de adsorvente, e da concentração de adsorvato restante na solução, após o alcance do equilíbrio. As isotermas de adsorção podem ser classificadas em cinco diferentes tipos, de acordo com Webber e Chakravorti (1974), sendo eles favorável, extremamente favorável, linear, não favorável e irreversível, conforme demonstra a Figura 2.

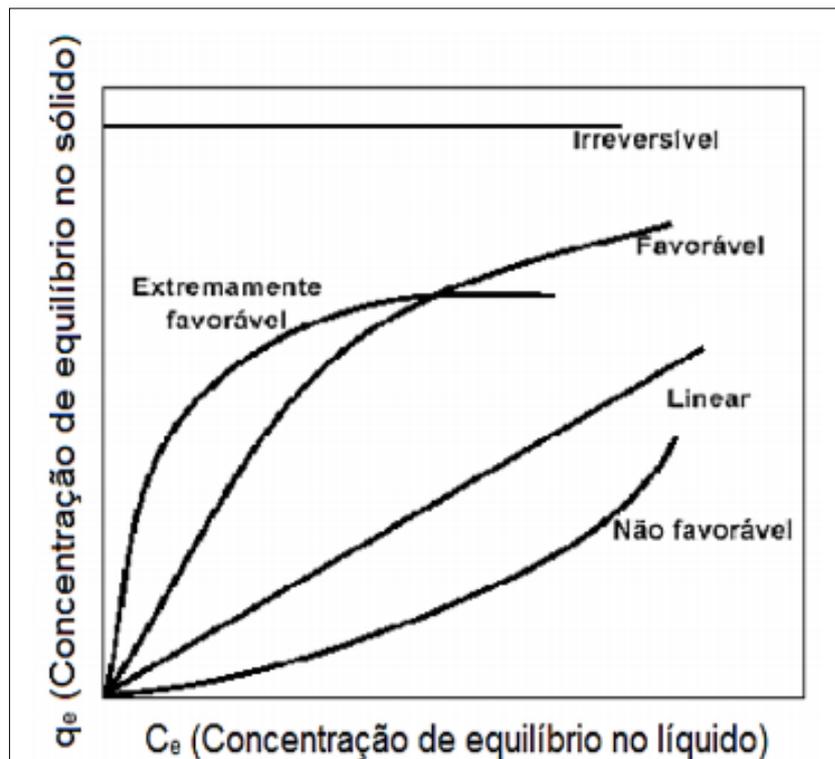


Figura 2 - Classificação das isotermas de adsorção proposta por Webber e Chakravorti (adaptado de Webber e Chakravorti 1974).

Diversos modelos de isotermas de adsorção já foram desenvolvidos, dentre eles o de Langmüir, Freundlich, Brunauer-Emmet-Teller (BET), Redlich-Peterson, Sips, Dubinin-Radushkevich (D-R), Temkim, Toth, entre outros. Todos esses modelos foram desenvolvidos em função de três abordagens fundamentais, sendo elas: a cinética, sendo por meio dessa definido o equilíbrio de adsorção como um estado de equilíbrio dinâmico, com taxas iguais para adsorção e dessorção; a termodinâmica, a qual possibilita se obter várias formas derivadas de modelos isotérmicos de adsorção; e a teoria do potencial de adsorção, que presume que moléculas as quais se localizam próximas a superfície se movem conforme um potencial (LIMOUSIN *et al.*, 2007).

### 3.8.1 Modelo de Langmuir

Dentre os modelos de isotermas de adsorção citados acima, os modelos de Langmuir e de Freundlich são os mais usualmente utilizados para quantificar e avaliar o desempenho de diferentes adsorventes.

O modelo da isoterma de Langmuir foi, originalmente, desenvolvido com o intuito de descrever a adsorção gás-fase sólida em carvão ativado, e, na sua formulação, esse modelo fundamenta a adsorção em monocamada, prevendo que a adsorção ocorra em um número finito de sítios de adsorção bem definidos, os quais são idênticos e equivalentes, não havendo nenhuma interação lateral ou impedimento estérico entre as moléculas adsorvidas. Ademais, o modelo de isoterma de Langmuir presume que haja uma adsorção homogênea, pressupondo que cada molécula possui entalpia e energia de ativação de sorção constantes, com todos os sítios possuindo a mesma afinidade com o adsorvato (VIJAYARAGHAVAN *et al.*, 2006; RUTHVEN, 1984).

Graficamente, esse modelo é caracterizado por um platô, havendo um ponto de saturação de equilíbrio, onde todos os sítios de adsorção estão ocupados, com a adsorção não podendo mais ocorrer. A forma não linear da isoterma de Langmuir está apresentada na equação 1. (FOO; HAMEED, 2010; WEBBER; CHAKKRAVORTI, 1974).

$$q_e = \frac{K_L Q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Onde,  $C_e$  corresponde a concentração no equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $q_e$  a quantidade de soluto adsorvida ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) no equilíbrio,  $Q_m$  a capacidade de adsorção máxima teórica, que corresponde a uma cobertura monocamada ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e  $K_L$  a constante da Isoterma de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).

### 3.8.2 Modelo de Freundlich

O modelo de isoterma de Freundlich, diferentemente do modelo de Langmuir, descreve a adsorção não ideal e reversível, não se limitando a formação de monocamada. Esse modelo pode ser aplicado à adsorção em multicamada, com uma superfície heterogênea, onde os sítios possuem afinidades não constantes com o adsorvato, prevendo que a proporção do adsorvato, em uma determinada massa de adsorvente, não é constante em diferentes concentrações de solução. Para o modelo de Freundlich, a quantidade adsorvida consiste no somatório da adsorção em todos os sítios, com os sítios que possuem ligações mais fortes

sendo ocupados primeiro, até que aconteça uma diminuição exponencial da energia de adsorção, após a conclusão do processo (LIMOUSIN et al., 2007).

A isoterma de Freundlich é profusamente aplicada em sistemas heterogêneos, principalmente quando há a presença de compostos orgânicos ou espécies altamente interativas em carvão ativado. A equação não linearizada para o modelo de Freundlich é apresentada na equação 2 (FOO; HAMEED, 2010).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (2)$$

Onde,  $K_F$  ( $\text{mg.g}^{-1}(\text{mg.L}^{-1})^{-1/n}$ ) representa a constante de Freundlich. A constante de Freundlich ( $K_F$ ) está relacionada com a capacidade de adsorção do material e, quanto maior o seu valor, maior a afinidade do adsorvato pelo adsorvente. O parâmetro  $1/n$ , conhecido como parâmetro empírico, está relacionado com a intensidade de adsorção e com a heterogeneidade da superfície, tornando-se mais heterogênea conforme o valor se aproxima de zero. Quando o valor obtido para  $1/n$  encontrar-se no intervalo de 0,1 a 1, o processo de adsorção pode ser considerado favorável (HAGHSERESHT; LU, 1998).

### 3.8.3 Modelo de Redlich-Peterson

O modelo de Redlich-Peterson consiste em um modelo envolvendo três parâmetros, os quais foram propostos considerando algumas limitações nos modelos de Langmüir e Freundlich. Dessa maneira, esse modelo incorpora características de ambos os modelos, podendo ser aplicado com a finalidade de demonstrar o equilíbrio do processo de adsorção em uma ampla gama de concentrações de adsorvato. A forma não linear desse modelo é apresentada na equação 3 (TRAN *et al.*, 2017).

$$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^{\beta_{RP}}} \quad (3)$$

Onde,  $K_{RP}$  ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) se caracteriza como a constante isotérmica de Redlich-Peterson,  $\alpha_{RP}$  ( $(\text{mg.L}^{-1})^{-\beta_{RP}}$ ) como a constante linear de Redlich-Peterson e  $\beta_{RP}$  (adimensional) como um expoente no qual o valor oscila de 0 a 1. Quando  $\beta_{RP}$  aproxima-se de 1, sugere-se que há uma baixa concentração de adsorvato e, desse modo, o modelo de Redlich-Peterson se reduz ao modelo de Langmuir. Em contrapartida, quando valor dessa constante se aproxima de 0, existe uma alta concentração de adsorvato e o mesmo se reduz ao modelo de Freundlich.. Portanto, se o valor obtido para a constante  $\beta_{RP}$  estiver fora do intervalo compreendido entre 0 e 1, os dados não podem ser compreendidos pela equação de Redlich-Peterson (TRAN *et al.*, 2017).

### 3.8.4 Modelo de Sips

Assim como o modelo de Redlich-Peterson, o modelo de Sips também se destaca como um modelo que envolve três parâmetros, englobando características dos modelos de Langmüir e Freundlich. Em baixas concentrações de adsorvato retidas no sólido, o mesmo se reduz ao modelo de Freundlich; em altas concentrações de adsorvato retidas no sólido, o modelo prevê uma adsorção em monocamada, característica da isoterma de Langmüir. A equação desse modelo é expressa conforme a equação 4 (NAJAFLOU *et al.*, 2021).

$$q_e = \frac{K_S C_e^{\beta_S}}{1 + \alpha_S C_e^{\beta_S}} \quad (4)$$

Onde,  $K_S$  ( $L \cdot mg^{-1}$ ) é a constante de equilíbrio de Sips e  $\beta_S$  é a constante exponencial de Sips, oscilando em um intervalo compreendido de 0 a 1, sendo que quando esse valor se aproxima de 0, o modelo se reduz ao modelo de Freundlich; e quando esse valor se aproxima de 1, o mesmo se reduz ao modelo de Langmüir (NAJAFLOU *et al.*, 2021).

### 3.8.5 Modelo de Temkin

O modelo de isoterma de Temkin foi, inicialmente, desenvolvido com o intuito de avaliar a adsorção de hidrogênio em eletrodos de platina, em uma condição ácida. Esse modelo pressupõe que os dipolos estão confinados a um espaço bidimensional em uma interface onde apenas uma camada de dipolos se forma; e as interações entre o adsorvato e o adsorvente, nessa interface, podem ser estimadas considerando-se os dipolos como duas folhas paralelas, as quais possuem cargas homogêneas (ERIKSSON; LUNDSTRÖM; EKEDAHL, 1997). Demais, esse modelo de isoterma considera que o calor de adsorção diminui linearmente em função do recobrimento da superfície. A equação desse modelo pode ser expressa conforme a equação 5.

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(A_T C_e) \quad (5)$$

Onde  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura do sistema (K),  $A_T$  a constante de equilíbrio de ligação ( $L \cdot mg^{-1}$ ) e  $b_T$  a constante desse modelo relacionada ao calor de adsorção.

## 3.9 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Outro fator importante a ser analisado ao se realizar um processo de adsorção consiste na cinética de adsorção, pois a partir dessa análise é possível se levar em consideração os fenômenos de difusão e de equilíbrio os quais ocorrem no decorrer do processo. Desse modo, o processo de adsorção pode ser dividido em quatro etapas principais, sendo elas: (i) difusão do soluto até a interface da película a qual envolve as partículas do adsorvente; (ii) difusão do soluto através dessa película, também chamada de filme líquido, sendo essa etapa conhecida como difusão externa; (iii) difusão do soluto através dos poros das partículas do adsorvente e ao longo das paredes dos poros, sendo essa etapa chamada de difusão interna ou difusão intrapartícula; (iv) adsorção e dessorção das moléculas de soluto na superfície do adsorvente (PLASINSKI; RUDZINSKI; PLAZINKA, 2009). A Figura 3 ilustra os fenômenos de difusão e equilíbrio bem como as etapas da cinética de adsorção.

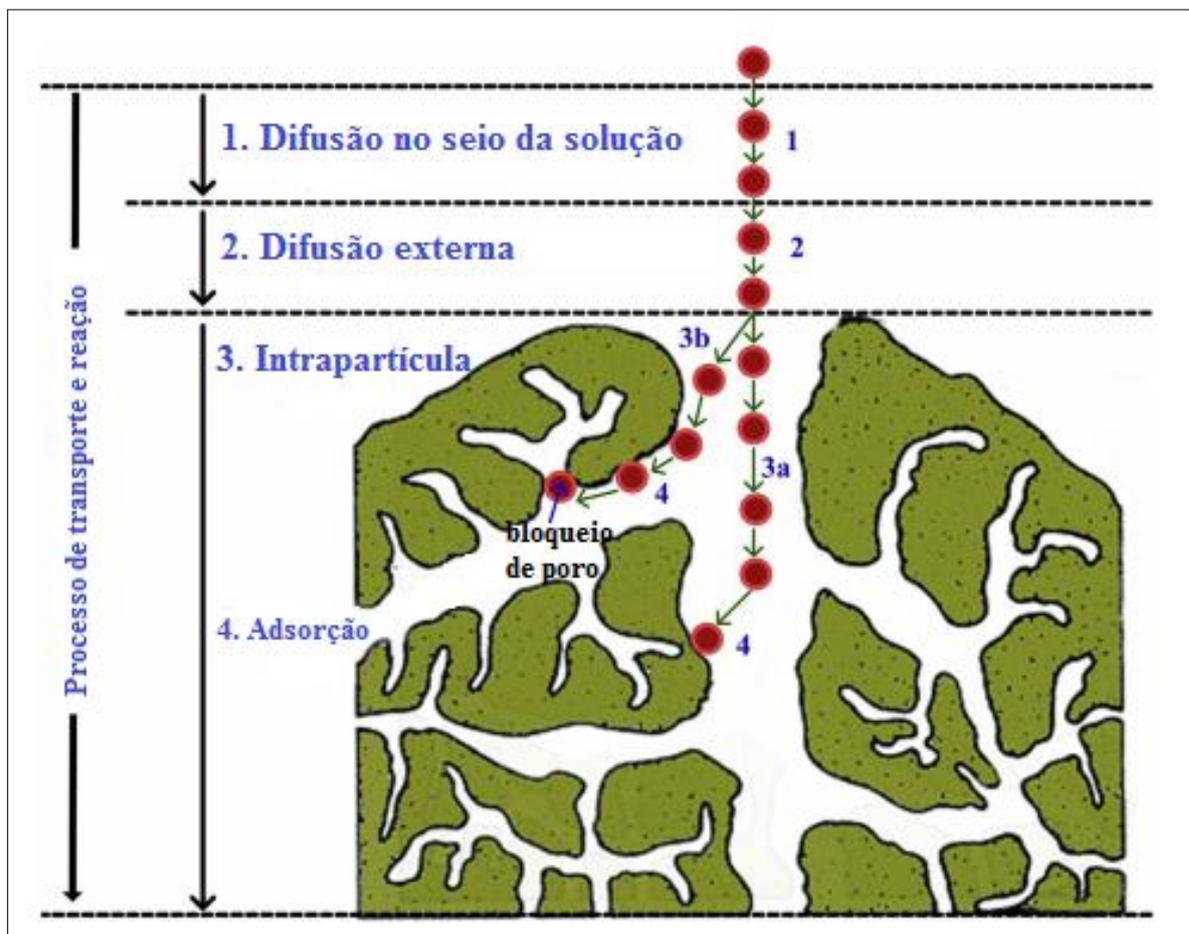


Figura 3 - Fenômenos de difusão e equilíbrio ao longo do processo de adsorção (adaptado de Tran *et al.*, 2017).

Usualmente, as etapas de difusão no seio da solução e de adsorção no sítio ativo ocorrem de forma rápida, pois uma correta agitação do sistema minimiza a incidência de gradientes de concentração no seio da solução e a etapa de retenção da partícula nos sítios ativos se caracteriza como um processo o qual, habitualmente, se sucede de maneira imediata.

Dessa maneira, a taxa geral de sorção é, normalmente, controlada pela etapa de difusão externa ou pela etapa de difusão intrapartícula, ou, até mesmo, por ambas as etapas.

### 3.9.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem foi proposto por Lagergren, ao final do século XIX, onde foi desenvolvida uma equação empírica para se avaliar a taxa de adsorção dos ácidos oxálico e malônico em carvão vegetal, sendo sua forma diferencial apresentada na equação 6 (PLASINSKI; RUDZINSKI; PLAZINKA, 2009).

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_1(q_e - q(t)) \quad (6)$$

Onde,  $q_t$  representa a quantidade de soluto adsorvida ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) no tempo  $t$ ,  $q_e$  a quantidade de soluto adsorvida ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) no equilíbrio e  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) a constante da equação de pseudoprimeira ordem.

### 3.9.2 Modelo de pseudossegunda ordem

O modelo cinético de pseudossegunda ordem é, geralmente, associado a uma situação onde a etapa de difusão intrapartícula (etapa iii) pode ser considerada a etapa controladora do processo de adsorção. A expressão matemática referente a esse modelo foi desenvolvida por Blanchard, Maunaye e Martin, sendo apresentada na equação 7 (BLANCHARD; MAUNAYE; MARTIN, 1983).

$$\frac{dq(t)}{dt} = k_2(q_e - q(t))^2 \quad (7)$$

Onde,  $q_t$  representa a quantidade de soluto adsorvida ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) no tempo  $t$ ,  $q_e$  a quantidade de soluto adsorvida ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) no equilíbrio e  $k_2$  ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) a constante da equação de pseudossegunda ordem.

### 3.9.3 Modelo de Elovich

O modelo cinético de Elovich foi, inicialmente, proposto por Roginsky e Zeldovich, em 1934, com o objetivo de descrever a cinética de adsorção do monóxido de carbono em dióxido de manganês. O modelo cinético de Elovich, na sua forma diferencial, pode ser representado conforme a equação 8 (PÉREZ-MARIN et al., 2007).

$$\frac{dq(t)}{dt} = \alpha_E \exp(-\beta_E q(t)) \quad (8)$$

Ao se integrar a equação 8, utilizando-se as condições de contorno para  $t=0$  a  $t$ , e  $q_t=0$  a  $q_t$ , obtém-se a equação 9.

$$q_t = \frac{1}{\beta_E} \ln(\alpha_E B_E) + \frac{1}{\beta_E} \ln(t) \quad (9)$$

Onde  $\alpha_E$  corresponde a taxa inicial de velocidade de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) e  $\beta_E$  indica a extensão da cobertura da superfície de energia de ativação para a adsorção ( $\text{mg mg}^{-1}$ ).

### 3.10 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Os parâmetros termodinâmicos se caracterizam como outro fator importante a ser avaliado em processos de adsorção, pois os mesmos podem fornecer informações as quais podem possibilitar o entendimento do processo. Como a espontaneidade do mesmo, a partir da variação da energia livre de Gibbs de adsorção padrão ( $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ ). Valores negativos para a variação da energia livre de Gibbs indicam que o processo de adsorção é espontâneo, e quanto mais negativo for o valor, maior pode ser considerada a afinidade entre o adsorvente e o adsorvato (LIN; ZHAO, 2021).

Esses parâmetros podem estimar, inclusive, se o processo de adsorção é endotérmico ou exotérmico, a partir do sinal da variação de entalpia de adsorção padrão ( $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ ). Ao se obter valores de  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$  positivos, o processo de adsorção pode ser considerado endotérmico, ocorrendo, nesse caso, absorção de energia, enquanto valores negativos para essa variação de entalpia sugerem que o processo é exotérmico, ou seja, ocorrendo liberação de energia para o meio. A natureza da interação entre o adsorvente e o adsorvato nas condições de equilíbrio também podem ser avaliadas a partir do  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ , levando-se em conta a magnitude desse valor. Caso o valor dessa variação de entalpia seja baixo, na ordem de 5 a 40  $\text{kJ.mol}^{-1}$ , a adsorção se caracteriza como uma adsorção física, enquanto em energias mais elevadas, na ordem de 80 a 800  $\text{kJ.mol}^{-1}$ , a adsorção se caracteriza como uma adsorção química (HUMELNICU; DRAGAN, 2021; REKIEL; ZDZIENNICKA; JAŃCZUK, 2020).

Por fim, os parâmetros termodinâmicos também podem estimar o grau de desordem do sistema, a partir da variação de entropia de adsorção padrão ( $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$ ). Se esse valor for maior que zero, significa que há um aumento na aleatoriedade do sistema durante o processo de adsorção, enquanto valores negativos para a variação de entropia de adsorção implicam em uma redução dessa aleatoriedade na interface do sistema (HUMELNICU; DRAGAN, 2021; LU *et al.*, 2019).

A variação da energia livre de Gibbs pode ser calculada a partir da equação 10 (LIN; ZHAO, 2021).

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = - R T \ln k_C \quad (10)$$

Onde  $k_C$  representa a constante de equilíbrio entre a concentração do soluto adsorvido e remanescente na solução, podendo ser obtida a partir da equação 11 (HUMELNICU; DRAGAN, 2021).

$$k_C = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \quad (11)$$

As variações de entalpia e entropia podem ser estimadas a partir dos coeficientes angular e linear da reta  $\ln k_C \times 1/T$ , provenientes da equação de van't Hoff, demonstrada na equação 12 (LU *et al.*, 2019).

$$\ln k_C = \frac{-\Delta H_{ads}^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S_{ads}^{\circ}}{R} \quad (12)$$

### 3.11 AEROGÉIS

Aerogéis são materiais que possuem uma estrutura porosa (cerca de 95 % do seu volume é composto por ar), baixa massa específica e uma alta área superficial, o que faz com que esses materiais atraiam a atenção de diversos pesquisadores em áreas da ciência e tecnologia. Apesar de ser um alvo de pesquisas hodiernas, os primeiros aerogéis foram produzidos no ano de 1930, sendo esses primeiros aerogéis fabricados a partir do dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), o qual continua se caracterizando como um material base para a produção de aerogéis até os dias atuais (MAHFOUDHI; BOUFI, 2017).

Os aerogéis de sílica possuem uma densidade em torno de  $0,1 \text{ g.cm}^{-3}$  e uma área superficial específica variando de 800 a  $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , sendo sua principal aplicação voltada a produção de materiais isolantes térmicos, em virtude da baixa condutividade térmica que esse material possui. No entanto, os aerogéis produzidos a partir de sílica apresentam uma alta tendência a rupturas durante o processo de secagem em função da repulsão dos grupos enxertados presentes no material, além da elasticidade da sua rede sólida, a qual tende a recuperar a sua forma após a contração (BUDTOVA, 2019).

Após a descoberta e produção de aerogéis de sílica, foram desenvolvidos, também, aerogéis baseados em óxidos metálicos, como titânio, zircônio e alumínio, e sua mistura com sílicas e/ou polímeros sintéticos, como poliuretano e poli-imida. Os aerogéis poliméricos produzidos demonstraram, então, propriedades mecânicas superiores quando comparados com

os aerogéis convencionais de sílica, além de possuírem baixa condutividade térmica (MEADOR *et al.*, 2015; BUDTOVA, 2019).

Uma nova forma de produção de aerogéis surgiu no início do século XXI, tendo esses aerogéis a biomassa como base, predominantemente polissacarídeos, sendo os mesmos conhecidos como bioaerogéis. Quando comparados aos aerogéis de sílica, por exemplo, esses bioaerogéis podem ser considerados menos frágeis, ou seja, apresentam uma menor tendência a rompimento sob compressão, podendo apresentar uma deformação plástica superior a 80 % antes do poro entrar em colapso. Outrossim, essa espécie de aerogéis apresenta uma baixa densidade, entre 0,05 e 0,2 g.cm<sup>-3</sup>, e elevada área superficial específica, podendo variar entre 200 e 600 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, dependendo do polissacarídeo utilizado como base (PIRCHER *et al.*, 2016; BUDTOVA, 2019).

### 3.12 PRODUÇÃO DE AEROGÉIS

De um modo geral, a produção de aerogéis orgânicos envolve duas etapas principais: a preparação da solução gel e a secagem sub ou supercrítica. Desse modo, os aerogéis são produzidos substituindo-se o solvente líquido presente no gel por ar, sem que haja uma alteração visível na estrutura e no volume do gel. Contudo, o principal desafio durante a produção de um aerogel consiste em remover o solvente ou dispersar o líquido sem que ocorra um colapso ou encolhimento da estrutura do material, principalmente quando os solventes possuem uma alta energia superficial (ARABY *et al.*, 2016; MAHFOUDHI; BOUFI, 2017).

Para a produção de aerogéis, realiza-se o processo de secagem com o objetivo de se remover o solvente do gel úmido. Como mencionado anteriormente, essa remoção do solvente pode danificar seriamente a estrutura dos poros, em função da mudança da tensão superficial líquida na interface líquido-vapor, podendo até mesmo causar um encolhimento da estrutura do material. Dessa maneira, desenvolveram-se, basicamente, três técnicas para se efetuar essa remoção do solvente sem danificar a estrutura do material, sendo elas a secagem supercrítica, a secagem à pressão ambiente e a liofilização (ARABY *et al.*, 2016).

No processo de secagem supercrítica, utiliza-se um fluido em seu estado supercrítico (dióxido de carbono, na maioria dos casos) o qual, inicialmente, realiza trocas com o solvente presente nos poros ao longo de vários dias, a fim de se cessar a tensão superficial e, então, aumenta-se a temperatura e a pressão do fluido utilizado a valores superiores ao seu ponto supercrítico. O material fica exposto a essas condições supercríticas por, aproximadamente, 4 h, sendo assim, o vapor se dissipa lentamente, preservando a estrutura do aerogel. No entanto,

o processo de secagem supercrítica requer o uso de altas pressões, além de necessitar um alto tempo de processo, o que implica em um alto custo de produção do aerogel utilizando-se esse processo (FU et al., 2003; GROULT; BUDTOVA, 2018).

Já no processo de secagem a pressão ambiente, aplica-se ar quente para a secagem dos géis. Para esse tipo de secagem, utiliza-se, usualmente, acetona para se trocar o solvente aquoso dos hidrogéis, devido à sua baixa tensão superficial e ponto de ebulição, com o intuito de se reduzir o encolhimento do material. Posteriormente, realiza-se a secagem do material a pressão ambiente, normalmente em um forno ventilado, a uma temperatura de 50 °C, por um período de três dias (ARABY et al., 2016).

Na liofilização a substituição do solvente por ar é realizada por meio da sublimação, ou seja, o solvente é previamente resfriado até que ocorra sua transição para o estado sólido, e, posteriormente, sublimado, passando do estado sólido para o estado gasoso, sem que ocorra a transição para o estado líquido, não havendo movimentação das fibras no processo de secagem, em virtude das forças capilares, o que ocasiona na estruturação do aerogel. Esse processo é realizado a baixa temperatura e pressão, o que o torna adequado para a secagem de compostos termolábeis (CZAKKEL *et al.*, 2005; MAHFOUDI; BOUFI, 2017).

Ao se utilizar essa técnica, torna-se possível se obter diferentes morfologias e tamanhos de poro a partir do mecanismo de resfriamento utilizado, pois a distribuição dos poros depende do tamanho e da localização dos cristais de gelo formados. Um resfriamento lento tende a promover a criação de macroporos, em virtude da movimentação das nanofibras presentes na estrutura do material, o que não ocorre quando se realiza um resfriamento rápido. Ademais, a movimentação das nanopartículas, ao se realizar um resfriamento lento, cria uma interconectividade mais elevada entre os poros do aerogel, comparada à aplicação de um resfriamento rápido (CZAKKEL *et al.*, 2005; GROULT; BUDTOVA, 2018; YAMAMOTO *et al.*, 2001).

### 3.13 CELULOSE

Nos últimos anos, materiais oriundos de fontes renováveis estão sendo amplamente avaliados – tanto pelas comunidades científicas como pelas atividades industriais – em função do uso de polímeros convencionais, a base de petróleo, criarem ameaças ecológicas, como a poluição por plástico, devido a sua não biodegradabilidade, e, inclusive, proporcionar um aumento no aquecimento global, em virtude do processamento desses materiais. Sendo assim,

um dos materiais de fonte renovável bastante avaliado é a celulose (KARGARZADEH *et al.*, 2017).

A celulose se caracteriza como o biopolímero mais abundante no planeta, e se destaca como um assunto de intensa pesquisa e interesses, por conta de sua ampla possibilidade de aplicações, nos mais diversos segmentos, sendo usada como material base na confecção de tecidos, embalagens e papéis, além da possibilidade da modificação química da celulose, bem como seu uso como fonte de energia renovável, além da sua aplicação em nanomateriais, com o descobrimento da nanocelulose (KHALIL *et al.*, 2014; LAVOINE; BERGSTROM, 2017).

A versatilidade do uso da celulose como um biopolímero decorre, principalmente, em virtude de sua estrutura específica. A combinação entre carboidratos e a química de polímeros em uma macromolécula, a qual é composta por repetidas unidades de glicose, pode proporcionar diversas aplicações. As propriedades da celulose são determinadas a partir de interações intermoleculares, reações de reticulação, comprimentos de cadeia, distribuição desse comprimento de cadeia, além da distribuição dos grupos funcionais ao longo das unidades de repetição da cadeia polimérica. Demais, a celulose, diferentemente dos polímeros sintéticos, possui uma alta sensibilidade à hidrólise e à oxidação dos grupos acetal presentes em sua cadeia, além de apresentar uma alta rigidez molecular, em função de sua polifuncionalidade. A Figura 4 apresenta a estrutura molecular da celulose como um polímero oriundo de repetidas moléculas de  $\beta$ -D-glucopirranose.

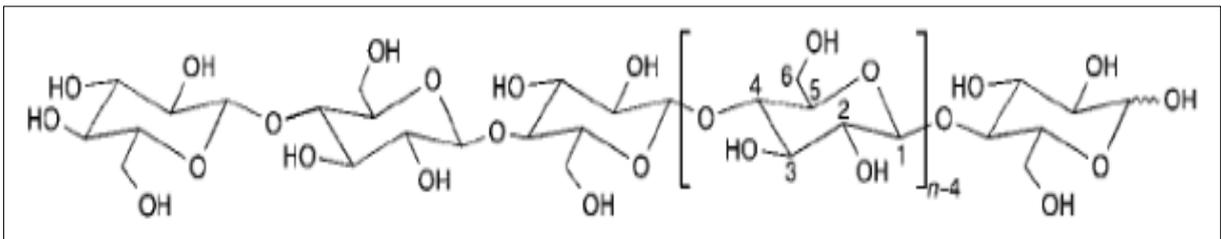


Figura 4 - Estrutura molecular da celulose (KLEMM *et al.*, 2005).

Como se observa na Figura 4, as moléculas estão ligadas – por ligações covalentes – por meio de funções acetal entre o grupo OH do carbono C4 e o átomo do carbono C1, sendo essa, em princípio, a maneira com que se forma a celulose biogeneticamente. Dessarte, pode-se verificar que a celulose se caracteriza como um polímero o qual apresenta uma extensa cadeia linear, possuindo um grande número de hidroxilas (sendo três por unidade de repetição). Ademais, as hidroxilas ligadas ao carbono C2 e ao carbono C3 – e o grupo  $\text{CH}_2\text{OH}$  ligado ao carbono C5 – se encontram em posição equatorial, enquanto os átomos de hidrogênio estão ligados em posições axiais, o que, dessa maneira, torna a molécula de celulose adequada para interações por meio de ligações de hidrogênio (KLEMM *et al.*, 2005).

### 3.14 NANOCELULOSE

Materiais de base biológica os quais possuem partículas nanométricas vêm sendo alvo de diversos estudos em função de os mesmos possuírem características como biodegradabilidade, superfície reativa, além de um caráter não perigoso. A nanocelulose se destaca como um desses materiais, sendo que o termo nanocelulose se refere a partículas de celulose as quais possuem, ao menos, uma de suas dimensões inferior a 100 nm. Em virtude de suas propriedades, diversas aplicações da mesma estão sendo estudadas, como reforço de polímeros, materiais de embalagens, fibras têxteis e até mesmo na biomedicina (WANG *et al.*, 2019).

### 3.15 FORMAS DE SE OBTER A NANOCELULOSE

Variados tipos de nanocelulose podem ser obtidos por métodos químicos, mecânicos ou enzimáticos, sendo que, de acordo com a técnica de preparação e suas propriedades, a nanocelulose pode ser conceituada, predominantemente, de três diferentes formas: os nanocristais de celulose, os quais são obtidos a partir da hidrólise ácida da mesma; as nanofibras de celulose, sendo essas atingidas a partir da desfibrilação mecânica; e a celulose bacteriana, alcançada a partir da produção por bactérias (SHI; CHING; CHUAH, 2021).

Os nanocristais de celulose possuem um aspecto em forma de barras, possuindo diâmetros na faixa de 50 nm e comprimentos de até 3  $\mu\text{m}$ , podendo formar uma dispersão estável na água em virtude da repulsão eletrostática. A proporção dos nanocristais, avaliando-se uma razão do comprimento pelo diâmetro dos mesmos, pode variar de 10 até 100. As nanofibras de celulose produzidas, puramente, por processos mecânicos, por sua vez, apresentam uma ampla variação em seu diâmetro, podendo esse oscilar de pequenos nanômetros até 1  $\mu\text{m}$ . A nanocelulose bacteriana possui diâmetros os quais podem oscilar de 20 até 100 nm (GAN *et al.*, 2019). A Figura 5 demonstra a microscopia eletrônica dos três diferentes tipos de nanocelulose.

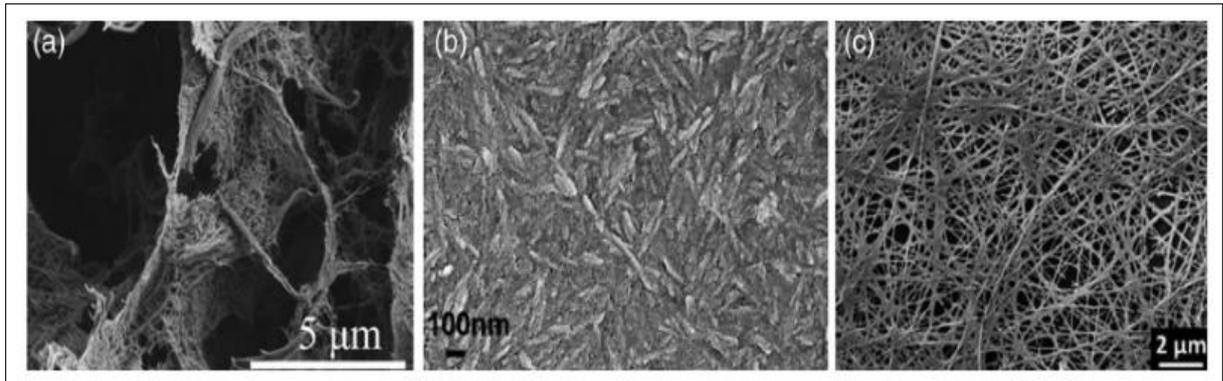


Figura 5 - Micrografias apresentando os três tipos de nanocelulose. (a) nanofibras de celulose (processo mecânico); (b) nanocristais de celulose (processo químico); (c) nanocelulose bacteriana (GAN *et al.*, 2019).

A partir da Figura 5, torna-se possível verificar que a nanocelulose obtida a partir de processos mecânicos – representada na Figura 5a – apresenta emaranhados micrométricos de celulose, com diâmetros inferiores a 100 nm,; os nanocristais de celulose – representados na Figura 5b – se caracterizam como uma celulose em forma de bastonetes e possuem uma estrutura altamente cristalina, em função da hidrólise ácida da celulose proporcionar uma remoção das estruturas amorfas, com diâmetros oscilando entre 5 e 40 nm; a nanocelulose bacteriana, por sua vez, apresenta uma maior pureza, biocompatibilidade e cristalinidade, quando comparada a celulose de origem vegetal (GAN *et al.*, 2019).

A nanocelulose vem sendo bastante avaliada, inclusive, em processos de adsorção, uma vez que a mesma possui características como: alta área superficial, estabilidade em meio aquoso e alto grau de cristalinidade, variando entre 60 e 80 %, o que melhora a resistência química do adsorvente (MAHFOUDI; BOUFI, 2017). Além disso, é possível se desenvolver, também, aerogéis de nanocelulose, possuindo os mesmos excelentes propriedades, como baixa massa específica, baixa condutividade térmica, alta área superficial e elevada porosidade (KALIA *et al.*, 2014; KHALIL *et al.*, 2014).

### 3.16 AEROGÉIS DE CELULOSE

Contrastados com aerogéis inorgânicos, os aerogéis de nanocelulose possuem algumas vantagens, como: causam um menor impacto ambiental, pois são derivados de recursos renováveis, além de seu processamento não exigir solventes nocivos; podem atingir áreas superficiais específicas de 60 a 350 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, dependendo do método de secagem empregado e da largura das fibrilas de celulose utilizadas; são altamente flexíveis e possuem boa

estabilidade mecânica, além de apresentarem um comportamento dúctil, podendo ser comprimidos em deformações superiores a 80 %; além de a porosidade e a densidade do aerogel dependerem da concentração inicial de nanocelulose utilizada, podendo ser teoricamente previstas (MAHFOUDI; BOUFI, 2017; SEHAQUI et al., 2014).

Para se realizar a produção de aerogéis de celulose, deve-se, inicialmente, efetuar a dissolução da celulose, sendo esse processo executado, sobretudo, por dois métodos, a derivatização da celulose, seguida de regeneração, ou a dissolução em solventes diretos. Quando dissolvida em solventes diretos, a solução de celulose pode se encontrar no estado sólido, líquido ou gel, a temperatura ambiente (BUDTOVA, 2019).

### **3.16.1 Aerogéis produzidos via dissolução da celulose em solventes diretos**

Diversos solventes podem ser utilizados a fim de se realizar a dissolução da celulose, todavia, apenas alguns desses solventes podem ser considerados adequados para a dissolução da celulose com o intuito de se realizar a produção de aerogéis. Os solventes mais utilizados para se realizar essa dissolução, para a produção de aerogéis, são solventes alcalinos, como hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de lítio (LiOH), por exemplo. Além disso, com o objetivo de aprimorar a dissolução da celulose e retardar a formação da solução gel, pode-se implementar o uso de aditivos, sendo os mais ordinariamente utilizados a ureia, a tiourea e o óxido de zinco (ZnO) (BUDTOVA, 2019; CUI *et al.*, 2018).

Contudo, é possível efetuar a dissolução da celulose, caso a mesma se encontre em forma de nanocelulose, apenas utilizando-se água, em virtude das nanofibras de celulose apresentarem uma maior superfície específica de fibra. Tendo isso em vista, as nanofibras possuem uma maior capacidade de hidratação, comparadas às fibras de tamanho usual, em função de uma maior exposição das camadas internas dessa fibra, as quais possuem uma alta quantidade de grupos hidroxila, tornando possível sua interação com as moléculas de água, proporcionando, desse modo, a formação de uma solução gel (BUDTOVA, 2019; SHI; CHING; CHUAH, 2021; YAHYA *et al.*, 2020).

### **3.16.2 Capacidade de adsorção de aerogéis de celulose**

Como citado anteriormente, os aerogéis de celulose podem ser amplamente utilizados em processos de adsorção, podendo esses materiais ser aplicados para a adsorção dos mais

variados adsorvatos. A Tabela 2 apresenta a capacidade de adsorção de aerogéis de celulose para variados contaminantes encontrados na literatura.

Tabela 2 - Capacidade de adsorção de aerogéis de celulose para diferentes materiais.

<b>Material do aerogel</b>	<b>Capacidade de adsorção (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Adsorvato</b>	<b>Referência</b>
Celulose microcristalina	96,7	Azul de metileno	Wei <i>et al.</i> (2018)
Celulose/Grafeno	1200	Azul de metileno	Li <i>et al.</i> (2020)
Celulose (jornal)/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	80	Vermelho congo	Srasri <i>et al.</i> (2018)
Celulose/Quitosana/ Metil Trimetoxi Silano	63000	Clorofórmio	Yi <i>et al.</i> (2020)
Aerogel de celulose silanizado	68000	Petróleo	Lazzari <i>et al.</i> (2017)
Celulose/Cardanol Siloxano	47,61	Íons Cu <sup>2+</sup>	Ji <i>et al.</i> (2020)
Celulose/Dibenzeno- 18-crown-6	197	Íons Cd <sup>2+</sup>	Fakhre; Ibrahim (2018)
Celulose/Dibenzeno- 18-crown-6	186	Íons Ni <sup>2+</sup>	Fakhre; Ibrahim (2018)

Observa-se, desse modo, que os aerogéis de celulose podem ser empregados para a adsorção de variados tipos de soluto, verificando-se estudos utilizando esses materiais para a adsorção de materiais apolares, como petróleo e clorofórmio, e materiais polares, como corantes e íons metálicos.

### 3.17 GRAFENO

A primeira vez que se obteve uma estrutura de grafeno estável, e que foi possível se comprová-la através de caracterizações, foi no ano de 2004, quebrando uma camada atômica simples de uma amostra de grafite, com espessura de 1 mm, utilizando-se um pedaço de fita adesiva. Essa descoberta proporcionou o estímulo para a realização de diversas atividades, em virtude das elevadas propriedades as quais o grafeno apresenta, como alta condutividade

térmica e elétrica, alta elasticidade, grande dureza, além de possuir uma resistência mecânica superior a do aço. Além disso, quimicamente, o grafeno pode reagir com diversas substâncias, o que possibilita a formação de compostos com diversas propriedades, o que torna o grafeno um material de grande potencial eletrotecnológico (SINGLETON; FERRY, 2009; GREBENYUK *et al.*, 2019; MEI *et al.*, 2019).

O grafeno consiste em um nanomaterial de carbono bidimensional, contendo ligações  $sp^2$  entre átomos de carbono. A Figura 6 apresenta a estrutura química do grafeno, a qual se assemelha a um favo de mel, em virtude do grafeno se constituir como uma folha planar de átomos de carbono ligados a  $sp^2$  densamente empacotados em uma rede cristalina (MEI *et al.*, 2019).

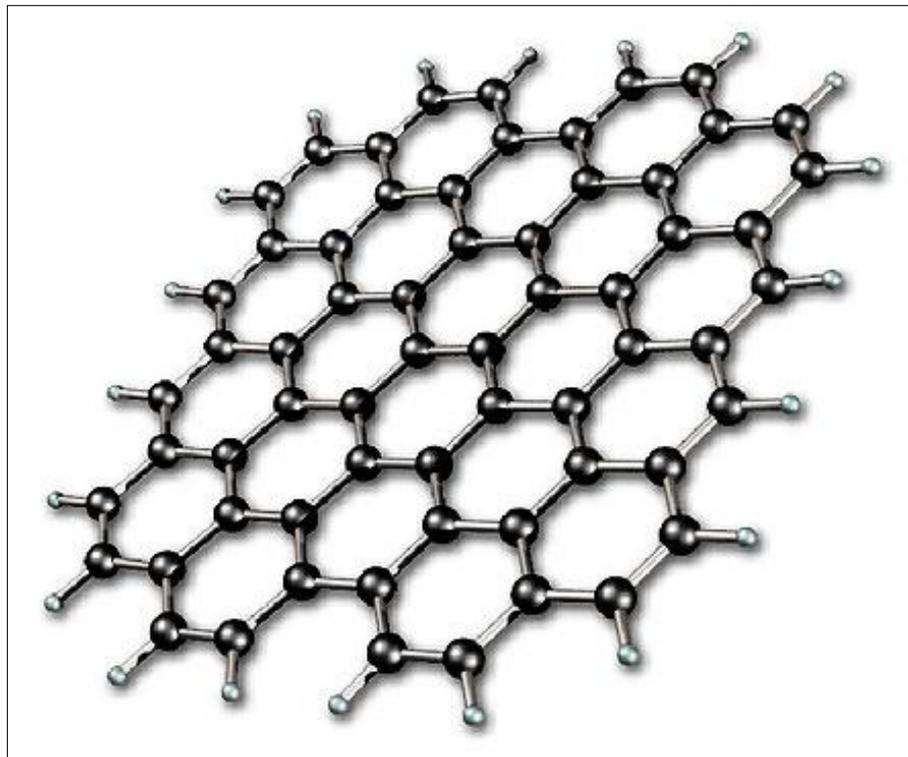


Figura 6 - Estrutura do grafeno (adaptado de MEI *et al.*, 2019).

### 3.18 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO GRAFENO

Diversos métodos já foram desenvolvidos para se realizar a produção do grafeno, podendo ser por esfoliação mecânica, redução química, desenrolamento de nanotubos, entre outros. A obtenção do grafeno a partir da esfoliação mecânica pode ser realizada tanto na fase líquida como na fase sólida, sendo essa última a metodologia utilizada na descoberta do grafeno a partir de placas de grafite, enquanto a esfoliação na fase líquida é realizada a partir da clivagem ultrassônica, onde dispersa-se o grafite em soluções surfactantes, com o auxílio de ultrassom. Todavia, o método de obtenção do grafeno por esfoliação mecânica apresenta

algumas desvantagens, como baixo rendimento e alto tempo de processo (DURU; EGE; KAMALI, 2016).

### 3.19 ÓXIDO DE GRAFENO

O óxido de grafeno se caracteriza como um material, derivado do grafite, o qual contém diversos grupos funcionais oxigenados polares, como hidroxila, carboxila, epóxi, lactonas, fenóis, entre outros. Esses grupos funcionais proporcionam uma ampla gama de aplicações para o óxido de grafeno, pois a sua superfície oxigenada pode passar por uma esfoliação completa em meio aquoso, podendo produzir suspensões coloidais de folhas individuais, as quais podem, posteriormente, serem dispersas em matrizes poliméricas, dando origem a materiais compósitos e multifuncionais. Ademais, o óxido de grafeno se destaca como um material que apresenta aplicações biomédicas, devido a sua hidrocompatibilidade (BACKES *et al.*, 2020).

O óxido de grafeno pode ser obtido, predominantemente, por um método químico, que consiste na oxidação química do grafite. Os métodos mais utilizados para a síntese do óxido de grafeno a partir do grafite são o método de Hummers e o método de Brodie. O método de Hummers consiste na aplicação de uma solução de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) em uma mistura contendo pó de grafite, ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ), sendo essa mistura realizada em um banho de gelo. Já no método de Brodie, utiliza-se clorato de potássio ( $\text{KClO}_3$ ) e ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) para a oxidação da mistura (DURU; EGE; KAMALI, 2016; KASAR; MENEZES, 2018).

Diversas formas de modificação do método de Hummers vêm sendo aplicadas para a se realizar a síntese do óxido de grafeno, nas quais ocorrem variações nas proporções utilizadas para as massas de grafite e  $\text{KMnO}_4$ . Esse método transforma o grafite em óxido de grafite, sendo necessária, posteriormente, a realização de uma esfoliação, a fim de se obter o óxido de grafeno. Contudo, como o material obtido possui grupos oxigenados em sua estrutura, além de defeitos estruturais, pode-se realizar uma reação de redução para a retirada desses grupos, podendo essa etapa de redução ser tanto térmica como química, utilizando-se diversos agentes redutores. Desse modo, obtém-se óxido de grafeno reduzido, que apresenta melhores propriedades de condutividade térmica e elétrica quando comparado ao óxido de grafeno, além de ser mais adequado para a aplicação como reforço em matrizes poliméricas. Na Figura 7 está representado um fluxograma elucidando o processo para obtenção do óxido

de grafeno através da oxidação química do grafite (CHUA; PUMERA, 2014; KASAR; MENEZES, 2018).

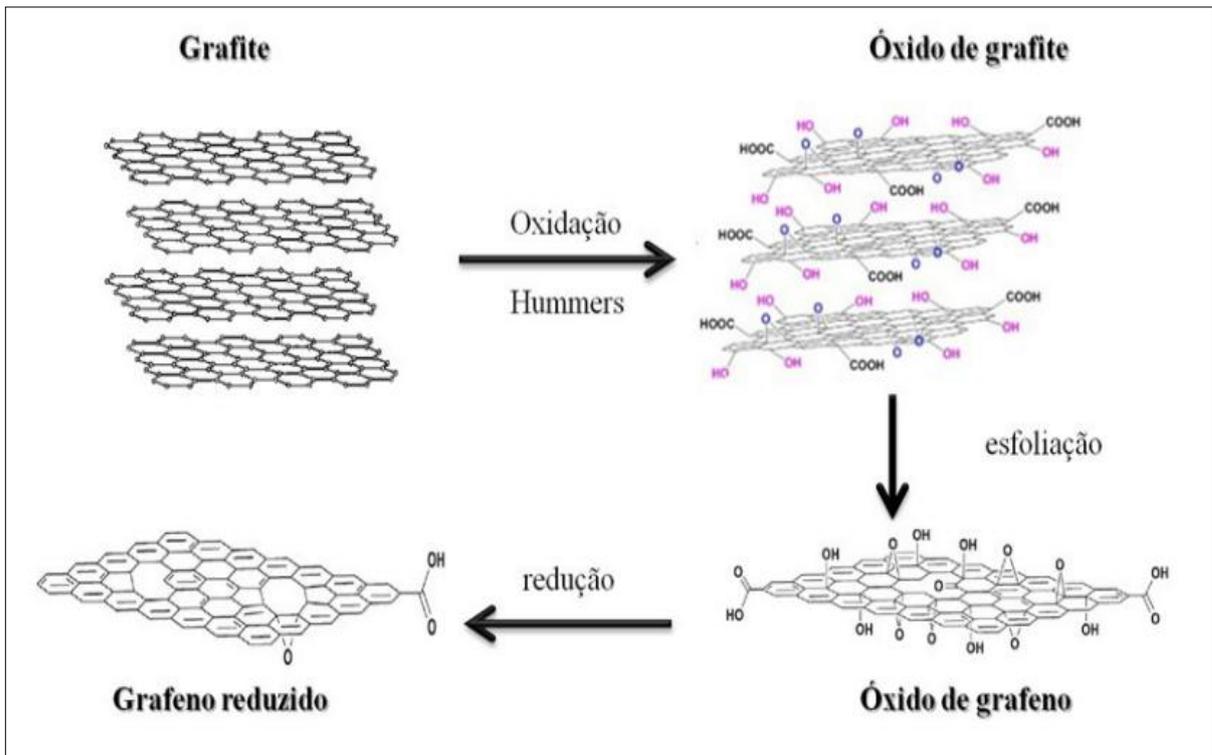


Figura 7 - Processo de obtenção do óxido de grafeno por oxidação química do grafite (adaptado de CHUA; PUMERA, 2014).

### 3.20 USO DO ÓXIDO DE GRAFENO COMO ADSORVENTE

Os grupos funcionais de oxigênio, além dos defeitos estruturais presentes na estrutura do óxido de grafeno, podem potencializar as interações entre o substrato e os adsorvatos de interesse, o que faz com que o óxido de grafeno seja estudado como um potencial adsorvente para a remoção dos mais variados poluentes. A Tabela 3 apresenta variados estudos utilizando o óxido de grafeno como adsorvente, sendo o mesmo empregado em variadas formas, para a remoção de variados contaminantes de soluções aquosas.

Tabela 3 - Capacidade de adsorção do óxido de grafeno para diferentes materiais.

<b>Adsorvente</b>	<b>Capacidade de adsorção (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Adsorvato</b>	<b>Referência</b>
Óxido de grafeno	1,29 e 1,41	Microcistina-LR e microcistina-RR	Pavagadhi <i>et al.</i> (2013)
Óxido de grafeno ordenado com sílica	47,3; 48; 45,5; 49 e 39,5	Íons arsênio, cádmio, cromo, mercúrio e chumbo	Wang <i>et al.</i> (2015)
Hidrogel de goma de tragacanto com óxido de grafeno	81,78; 69,67; 94 e 101,74	Íons Pb <sup>2+</sup> e Cu <sup>2+</sup> ; Corante cristal violeta e corante vermelho congo	Sahraei, Pour e Ghaemy (2017)
Hidrogel de salean com óxido de grafeno	413,6	Íons Hg <sup>2+</sup>	Hu <i>et al.</i> , (2021)
Aerogel de celulose e óxido de grafeno	68	Azul de metileno	Ren <i>et al.</i> (2018)
Aerogel de óxido de grafeno	19,1	Íons Cu <sup>2+</sup>	Mi <i>et al.</i> (2012)
Aerogel de óxido de grafeno	75,41; 20,49 e 21,47	Íons Pb <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> e Cd <sup>2+</sup>	Chen <i>et al.</i> (2020a)
Nanofolhas de óxido de grafeno	589,4	Diclofenaco (efluente hospitalar)	Arabkhani <i>et al.</i> (2021)
Aerogel de óxido de grafeno reduzido	211,63	Íons Cr <sup>6+</sup>	Chen <i>et al.</i> (2020b)

Assim como para os aerogéis de celulose, é possível se observar que existem diversos estudos os quais empregam o óxido de grafeno para adsorção, verificando-se, do mesmo modo, o seu uso para a remoção de variados contaminantes de soluções aquosas. Todavia, apesar desses materiais serem amplamente empregados em processos de adsorção, existem poucos estudos os quais avaliam a inserção de óxido de grafeno em materiais a base de celulose para adsorção, especialmente para a remoção de cromo hexavalente de soluções aquosas.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nos próximos tópicos, descrever-se-ão os materiais utilizados para a realização deste trabalho, além da metodologia empregada.

### 4.1 MATERIAIS

Utilizou-se, para a realização do presente trabalho, grafite em pó *Micrograph* 99835HP, adquirido da empresa Nacional de Grafite, e celulose de eucalipto de fibra longa branqueada (FLB) adquirida da empresa Trombini (Fraiburgo – SC).

Os reagentes utilizados foram nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) 99%, ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 95%, permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) 99%, adquiridos da Vetec Química, água oxigenada 30 %, adquirida da Neon Química. Para a confecção das soluções de cromo hexavalente, utilizou-se o dicromato de potássio ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) P.A.- A.C.S. 100%, adquirido da Synth.

### 4.2 METODOLOGIA

#### 4.2.1 Síntese do óxido de grafeno

A Figura 8 apresenta um fluxograma ilustrando a metodologia aplicada na realização da síntese do óxido de grafeno a partir do grafite em pó.

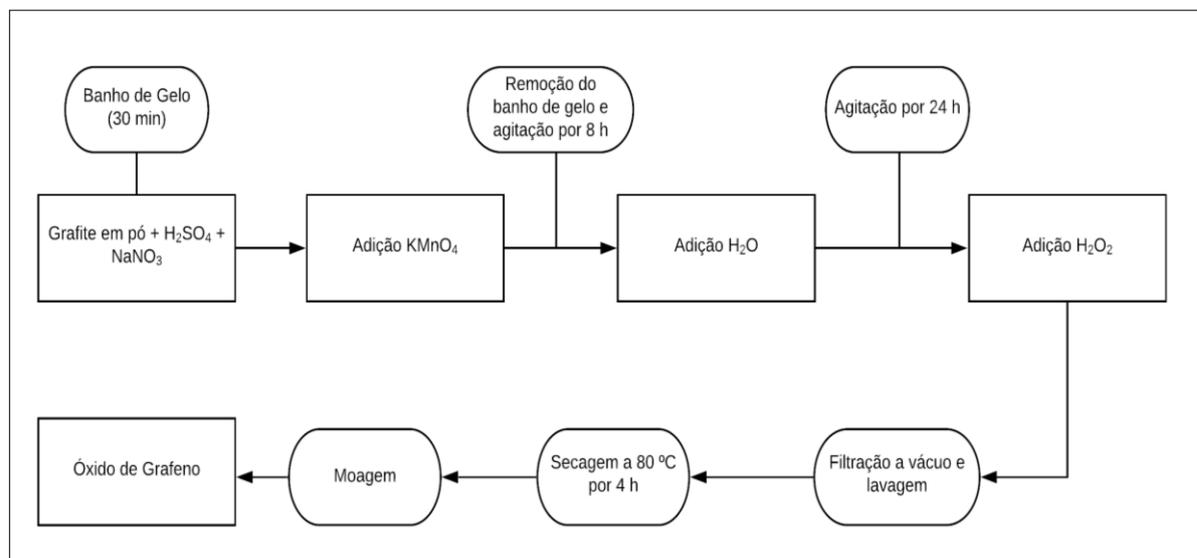


Figura 8 - Fluxograma apresentando as etapas da síntese do óxido de grafeno a partir do grafite em pó.

Inicialmente, realizou-se a síntese do óxido de grafeno, a partir do grafite em pó, utilizando-se uma modificação do método de Hummers (ARABY *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2017). Para isso, adicionou-se 2,5 g de grafite micronizado, 1,25 g de  $\text{NaNO}_3$  e 120 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  95 % em um Becker, e realizou-se, então, a agitação magnética da mistura, em um banho de gelo, durante 30 min. Após os 30 min, adicionou-se 7,5 g de  $\text{KMnO}_4$  a suspensão. A adição do permanganato foi realizada de forma comedida, a fim de que a temperatura da reação não excedesse os 20 °C. Removeu-se, então, o banho de gelo e a mistura permaneceu sob agitação durante 8 h. Posteriormente, adicionou-se, cuidadosamente, 75 mL de água destilada e aumentou-se a temperatura da reação para, aproximadamente, 98 °C. Ao atingir essa temperatura, manteve-se a suspensão em agitação durante 24 h. Por fim, adicionou-se a mistura 25 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 %. Para purificação, executou-se um processo de filtração a vácuo e efetuou-se a lavagem da mistura com água destilada até que a suspensão atingisse valores de pH próximos a neutralidade. A secagem do material foi realizada em uma estufa a 80 °C por um período de 4 h. Por fim, foi desempenhada a moagem do material, utilizando-se um moedor de café, para obtê-lo no formato de pó (ARABY *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2017).

#### 4.2.2 Preparação dos aerogéis

Para a preparação dos aerogéis, inicialmente, realizou-se as moagens das fibras, obtendo-se, desse modo, a suspensão de celulose. Posteriormente, realizou-se a adição de óxido de grafeno as mesmas, além da confecção de uma solução de celulose pura. Após isso, foi realizada a sonificação das amostras, sendo as mesmas levadas a um ultrafreezer e, por fim, sendo liofilizadas. A Figura 9 ilustra o procedimento empregado para a produção dos aerogéis.

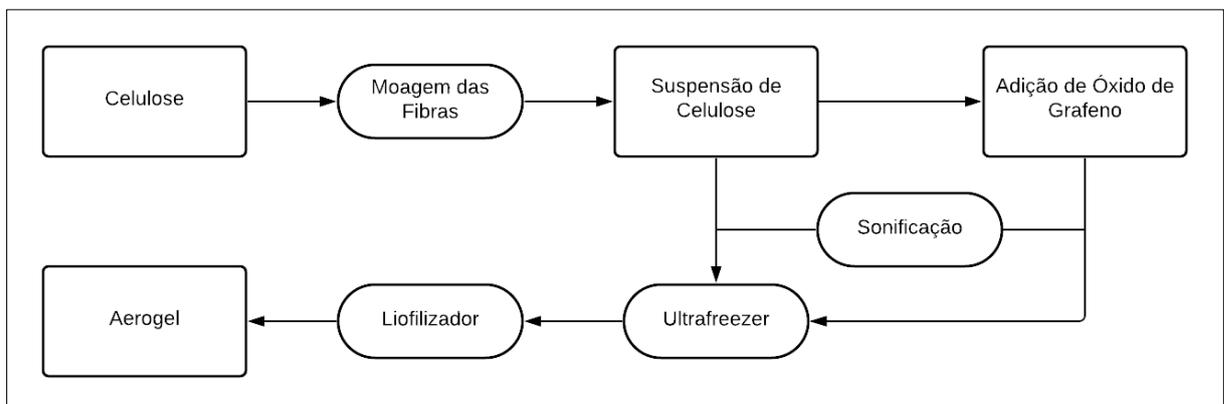


Figura 9 - Fluxograma apresentando as etapas da produção dos aerogéis.

#### 4.2.2.1 Elaboração da suspensão de celulose

Para se atingir a suspensão de celulose, realizou-se a moagem das suas fibras. Primeiramente, efetuou-se o picotamento, de forma manual, da celulose de fibra longa branqueada e, em seguida, preparou-se uma suspensão da mesma, com água destilada, em uma concentração de 1,5 % (m/m). Essa suspensão foi, posteriormente, inserida em um micronizador de pedras, da marca Masuko Sangyo – modelo MKCA6-2J (Japão), onde foi executada a moagem das fibras de celulose, obtendo-se, assim, uma suspensão com nanofibras de celulose.

Essa moagem foi procedida a partir da passagem da suspensão de celulose pelas pedras do micronizador, sem que houvesse espaçamento entre as mesmas, onde a pedra superior manteve-se estacionária enquanto a pedra inferior foi rotacionada a 2500 rpm. O tempo de moagem empregado foi de 5 h, onde se utilizou uma bomba centrífuga, de rotor aberto, a fim de se realizar a recirculação da suspensão de celulose (LAZZARI *et al.*, 2017; ZANINI *et al.*, 2017).

#### 4.2.2.2 Adição de óxido de grafeno a suspensão de celulose

Para a adição de óxido de grafeno, foi sucedido, inicialmente, um processo de centrifugação, em uma centrífuga NT 810 – NovaTécnica, da suspensão de celulose, utilizando-se uma rotação de 4000 rpm, por um período de 5 min. Desse modo, decorreu-se a separação entre o sobrenadante e o precipitado, oriundos do processo de centrifugação. Sendo assim, os materiais foram, primeiramente, adicionados ao sobrenadante e, após uma homogeneização do sistema, situado no sobrenadante, misturou-se o mesmo ao precipitado.

Essa mistura foi processada, inicialmente, a partir de uma agitação mecânica, durante um período de 5 min, adicionando-se duas concentrações distintas de óxido de grafeno, sendo elas 0,5 e 1 % (m/m), sendo esse percentual referido a massa de celulose presente na suspensão. Ademais, realizou-se a agitação mecânica, também, da suspensão de celulose pura, obtendo-se, assim, três suspensões distintas. Por fim, todas as suspensões foram sonificadas em um sonificador Sonics Vibra-Cell VCX 500, durante 10 min, utilizando-se uma amplitude de 50 %.

#### 4.2.2.3 Preparação dos aerogéis

Após a adição de óxido de grafeno as suspensões, foi efetuada a pesagem de 40 g das mesmas e, posteriormente, foram adicionadas a moldes quadrangulares. As amostras foram, então, congeladas em um ultrafreezer da marca Panasonic – Série PRO MDF, a uma temperatura de - 80 °C, por um período de 24 h.

Por fim, foi realizada a secagem dos materiais a partir de um processo de liofilização, utilizando-se um liofilizador da marca Lio Top – Modelo L101 (Brasil), onde as amostras foram inseridas em uma câmara e, posteriormente, submetidas ao vácuo, a - 40°C, por um período de 72 h.

### **4.2.3 Caracterização dos materiais**

#### 4.2.3.1 Determinação da massa específica dos aerogéis

Para a determinação da massa específica dos aerogéis utilizou-se uma relação direta entre a massa e o volume dos mesmos, sendo que os mesmos foram fragmentados em formatos cúbicos. Para isso, foram medidas a espessura e a altura dos géis, em quintuplicata, utilizando-se um paquímetro eletrônico da marca Fowler – Modelo Pro-Max Electronic Caliper 54-200-777-1 e, a partir disso, calculou-se o volume dos mesmos. A massa dos aerogéis foi medida em uma balança Ohaus<sup>®</sup> AS200 e, então, calculou-se a massa específica dos mesmos a partir de uma relação direta entre a massa e o volume das amostras.

#### 4.2.3.2 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG)

Foram realizados análises de microscopia eletrônica de varredura utilizando um microscópio da marca Tescan - modelo FEG Mira 3 (República Tcheca), para o grafite, para o óxido de grafeno e para os aerogéis. A tensão de aceleração utilizada nessa análise foi de 15 kV.

#### 4.2.3.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR)

Realizou-se a análise no modo de reflexão total atenuada (ATR), em um espectrofotômetro Nicolet IS10 Termo Scientific (EUA), através da média de 32 varreduras,

no intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , para os aerogéis, para o óxido de grafeno, para o grafite e para as nanofibras de celulose.

#### 4.2.3.4 Análise termogravimétrica (TG)

Realizou-se análise termogravimétrica, em atmosfera de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ), com um fluxo de gás de 50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , em uma faixa de temperatura de 0 a 810  $^\circ\text{C}$ , com uma taxa de aquecimento de 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . As análises foram realizadas para os aerogéis, para o grafite, para o óxido de grafeno e para as nanofibras de celulose. Essa análise foi efetuada em um equipamento Shimadzu (Japão), modelo TGA-50.

#### 4.2.3.5 Espectroscopia Raman

O espectro Raman foi realizado na amostra de óxido de grafeno em pó, com auxílio de um espectrômetro Renishaw inVia Raman, utilizando 5% de um laser de 532 nm e lente com aumento de 50x. Para a caracterização desse material, as características predominantes são avaliadas através das bandas D, G, localizadas nas faixas de 1320- 1350, 1570-1585  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

#### 4.2.3.6 Área Superficial (BET)

As isotermas de adsorção e dessorção das amostras foram obtidas na temperatura do nitrogênio líquido (77K) utilizando o equipamento (porosímetro e  $\text{N}_2$  da Micromeritics, modelo ASAP 2010).

A partir da curva de adsorção de nitrogênio, obtém-se a área superficial (método BET), enquanto que, a partir da isoterma de dessorção, é obtida a distribuição e tamanho de poros (BJH). O método BET consiste em determinar o volume de gás adsorvido a partir da isoterma de adsorção física, determinada experimentalmente.

### 4.3 DETERMINAÇÃO DO pH NO PONTO DE CARGA ZERO ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )

Para a determinação do pH no ponto de carga zero dos adsorventes, os mesmos foram adicionados, em solução contendo  $\text{KNO}_3$  0,1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Para cada adsorvente, variou-se o pH da

solução de 2 até 9, sendo realizada a agitação das suspensões, em um shaker (agitador orbital) MARCONI MA832/1, a 200 rpm, durante 24 h, a uma temperatura de 25 °C, sendo as amostras filtradas após esse procedimento. O ajuste do pH da solução foi realizado utilizando-se soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e ácido clorídrico (HCl), ambas em concentrações de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Desse modo, foram medidos os valores de pH inicial e final das soluções e, posteriormente, o ponto de carga zero foi determinado a partir de uma curva de ΔpH (pH inicial – pH final) em função do pH inicial. Os valores de pH inicial e final foram medidos com o auxílio de um pHmetro DIGIMED DM-20. Todos os ensaios para determinação do ponto de carga zero foram realizados em duplicata (IJAGBEMI; BAEK; KIM, 2009; LAZAREVIĆ, 2007).

#### 4.4 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada, utilizando-se os mesmos equipamentos empregados para a determinação do pH<sub>PZC</sub>. Inicialmente, adicionaram-se 0,05 g de cada material adsorvente em 50 mL de uma solução contendo íons cromo (VI), de concentração 200 mg.L<sup>-1</sup>, sendo essa solução preparada a partir do dicromato de potássio (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). A partir da obtenção do pH do ponto de carga zero, foi determinada uma variação de pH a ser testada, para cada ensaio realizado, com o intuito de se obter o pH ótimo de adsorção para cada material adsorvente. As suspensões foram mantida sob agitação a 200 rpm, à temperatura ambiente de 25 °C, por um período de 4 h, sendo todos ensaios realizados em duplicata.

Posteriormente a obtenção do pH ótimo de adsorção, para cada material adsorvente, foi avaliado o tempo contato para se atingir o equilíbrio no processo de adsorção. Para isso, os ensaios foram realizados em batelada, em tempos de contato de 0,5, 1, 2, 4, 6, 8 e 24 h, mantendo-se as suspensões sob agitação a 200 rpm, a uma temperatura de 25 °C (MEI *et al.*, 2020). Para essa etapa, também aplicaram-se 0,05 g dos materiais, em suspensões contendo 50 mL de solução de cromo hexavalente de concentração 200 mg.L<sup>-1</sup>.

Ao término desses ensaios, as suspensões passaram por um processo de filtração à vácuo, com o intuito de separar possíveis resíduos provenientes dos materiais adsorventes da solução de cromo hexavalente. As concentrações das soluções de cromo foram determinadas a partir do método colorimétrico (3500-Cr.B), sendo a avaliação das concentrações realizada

pelo Laboratório de Análises e Pesquisas Ambientais da Universidade de Caxias do Sul (LAPAM).

A capacidade de adsorção, para cada material, foi, então, determinada a partir da equação 13.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} * V \quad (13)$$

Onde  $q_t$  é a capacidade de adsorção do material ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_0$  e  $C_t$  as concentrações iniciais e no tempo  $t$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) de cromo hexavalente,  $m$  a massa de adsorvente empregada (g) e  $V$  o volume da solução (L).

#### 4.5 DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Para a obtenção das isotermas de adsorção, foram utilizados os valores ótimos de pH obtidos para cada material adsorvente, variando-se a concentração inicial de cromo hexavalente de 25 a 200  $\text{mg.L}^{-1}$ , em intervalos de 25  $\text{mg L}^{-1}$  (SHANG *et al.*, 2021). As isotermas foram construídas a partir da análise da relação entre a quantidade de Cr (VI) adsorvido no equilíbrio e a concentração final do mesmo no equilíbrio, utilizando os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, Redlich-Peterson e Temkin, em três temperaturas diferentes (25, 35 e 45 °C), utilizando-se o tempo de contato definido nos ensaios preliminares, a uma agitação de 200 rpm.

O modelo de isoterma de adsorção que melhor descreve o processo foi selecionado por meio de método de regressão não linear, realizado com o auxílio do software *OriginPro 8.0 SR3 OriginLab Corporation* (2008), através da função “*Nonlinear Curve Fit*”, baseada no método de regressão de *Levenberg-Marquadt*. Para a escolha do modelo que melhor se ajusta aos dados experimentais foram analisados os valores de  $R^2$  e de  $R^2_{\text{adj}}$ , além do resultado do teste chi-quadrado ( $\chi^2$ ).

#### 4.6 CINÉTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Para a realização da avaliação da cinética de adsorção, foram utilizados os valores ótimos de pH obtidos para cada material adsorvente, empregando-se os intervalos de tempo avaliados nos ensaios preliminares, empregando-se uma velocidade de agitação de 200 rpm, a uma temperatura de 25 °C, utilizando-se uma solução de 200  $\text{mg.L}^{-1}$  de cromo hexavalente. A

cinética de adsorção foi analisada utilizando-se os modelos reacionais de pseudoprimeira ordem, de pseudossegunda ordem e de Elovich.

#### 4.7 DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

A determinação dos parâmetros termodinâmicos foi realizada nas mesmas condições experimentais utilizadas para a construção das isotermas, utilizando-se a solução contendo 200 mg.L<sup>-1</sup> de cromo hexavalente.

Os valores para variação da energia livre de Gibbs de adsorção ( $\Delta G^{\circ}_{ads}$ ) foram obtidos através da aplicação da equação (10), e os valores da constante de equilíbrio ( $k_C$ ) foram obtidos através da equação 11 e dos parâmetros das isotermas; enquanto a variação de entalpia de adsorção ( $\Delta H^{\circ}_{ads}$ ) e da variação de entropia de adsorção ( $\Delta S^{\circ}_{ads}$ ) foram determinados a partir dos coeficientes angular e linear, respectivamente, por método de regressão linear aplicado à equação de van't Hoff (equação 12).

#### 4.8 AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE RECUPERAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

Os ensaios de adsorção, nessa etapa, foram realizados com 50 mL de solução aquosa de cromo, utilizando os mesmos equipamentos empregados nos demais ensaios de adsorção. Os valores para os pH e tempo de contato foram os obtidos a partir dos ensaios preliminares, com concentração inicial de cromo igual a 200 mg L<sup>-1</sup>, a uma temperatura de 25°C.

A etapa de dessorção de cromo hexavalente foi realizada com etanol, sendo que os valores de pH do meio escolhidos foram aqueles que não favoreceram o processo de adsorção, a fim de proporcionar a maior dessorção de adsorvato possível. Desse modo, os materiais adsorventes foram adicionados em soluções contendo 50 mL de etanol, durante 90 min. Posteriormente, os materiais foram secos em uma estufa a 50 °C durante 12 h. Foram, então, realizados 2 ciclos de recuperação para cada material adsorvente, sendo esses experimentos realizados em duplicata (BAO *et al.*, 2018).

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao longo dos próximos tópicos, discutir-se-ão os resultados obtidos durante a realização do presente trabalho.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

A Figura 10 apresenta o aerogel de celulose puro, e os aerogéis contendo 0,5 e 1% (m/m) de óxido de grafeno.

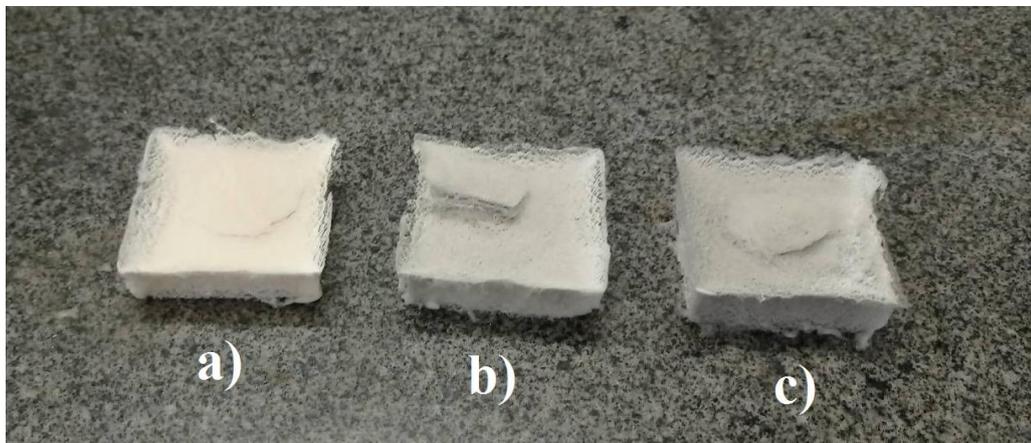


Figura 10 – Aerogéis. (a) aerogel celulose; (b) aerogel 0,5% óxido; (c) aerogel 1% óxido.

Nos próximos tópicos serão apresentados os resultados atingidos a partir da caracterização dos materiais.

#### 5.1.1 Massa específica

Os valores obtidos para a massa específica dos aerogéis estão retratados na Tabela 4, sendo os mesmos calculados a partir dos valores de massa e volume observados.

Tabela 4 - Massa específica obtida para os aerogéis.

Aerogel	Massa (g)	Volume (cm <sup>3</sup> )	Massa específica (g.cm <sup>-3</sup> )
Celulose	0,109 ± 0,019	9,013 ± 1,214	0,012 ± 0,001
0,5 % óxido	0,125 ± 0,012	6,209 ± 1,084	0,021 ± 0,003
1 % óxido	0,123 ± 0,008	6,219 ± 0,492	0,019 ± 0,002

É possível observar que a massa específica para o aerogel de celulose puro foi de 0,012 g.cm<sup>-3</sup>, sendo esse aerogel aquele que apresentou o maior valor para o volume, dentre as

amostras avaliadas. Yi *et al.* (2020) obtiveram uma massa específica de  $0,014 \text{ g.cm}^{-3}$  para aerogéis de celulose os quais foram preparados utilizando-se uma suspensão de celulose com 1 % (m/m), enquanto Lazzari *et al.* (2017), ao empregarem uma suspensão com 1,5 % (m/m) de celulose, encontraram uma massa específica de  $0,016 \text{ g.cm}^{-3}$  e Ji *et al.* (2020), ao utilizarem uma suspensão contendo 0,9 % de celulose (m/m), obtiveram uma massa específica de  $0,008 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Consegue-se verificar, também, que a massa específica dos aerogéis variou de 0,012 a  $0,021 \text{ g.cm}^{-3}$ , demonstrando que a adição do óxido proporcionou uma alteração na massa específica dos materiais, sendo essa alteração de, aproximadamente, 75 %. Todavia, avaliando-se apenas os aerogéis aditivados, não é possível se observar alteração na massa específica dos mesmos, estando os valores atingidos, para as 2 amostras, dentro do desvio padrão verificado. Isso se deve, possivelmente, a baixa concentração do material na estrutura dos aerogéis.

### **5.1.2 Microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo (MEV-FEG)**

As micrografias obtidas para o grafite e para o óxido de grafeno estão apresentadas na Figura 11.

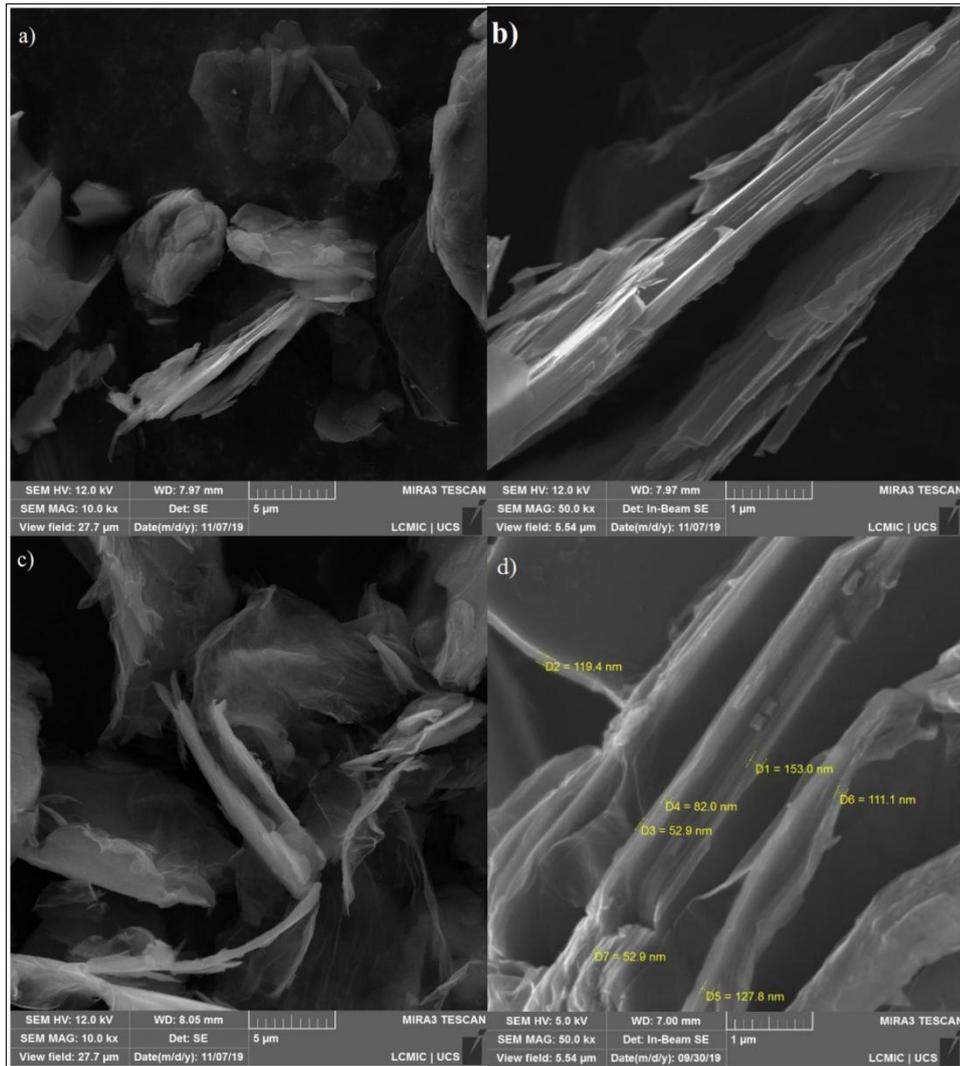


Figura 11 - Micrografias (a) grafite com ampliação original de 10.000 vezes; (b) grafite com ampliação original de 50.000 vezes; (c) óxido de grafeno com ampliação original de 10.000 vezes e (d) óxido de grafeno com ampliação original de 50.000 vezes.

A Figura 11, demonstra que o óxido de grafeno possui uma estrutura em camadas, sendo possível notar, inclusive, a presença de dobras em sua estrutura, o que demonstra uma maior flexibilidade do material quando comparado ao grafite. Essa estrutura com dobras, presente no óxido de grafeno, ocorre em virtude da interação entre os grupos funcionais que contêm oxigênio, presentes no óxido de grafeno (CHEN *et al.*, 2020a). Ademais, na Figura 11d, a partir de uma ampliação de 50.000 vezes da amostra, verifica-se que o material possui dimensões na escala nanométrica.

Borrás *et al.* (2018) observaram dimensões na escala nanométrica para o óxido de grafeno obtido a partir de uma modificação do método de Hummers, enquanto Liu *et al.* (2020) e Kathalingam *et al.* (2020) verificaram dimensões variando de 50 a 100  $\mu\text{m}$  para o óxido de grafeno ao realizarem uma modificação desse mesmo método.

A Figura 12 apresenta as micrografias obtidas para os aerogéis de celulose puro, contendo 0,5 e 1 % de óxido de grafeno.

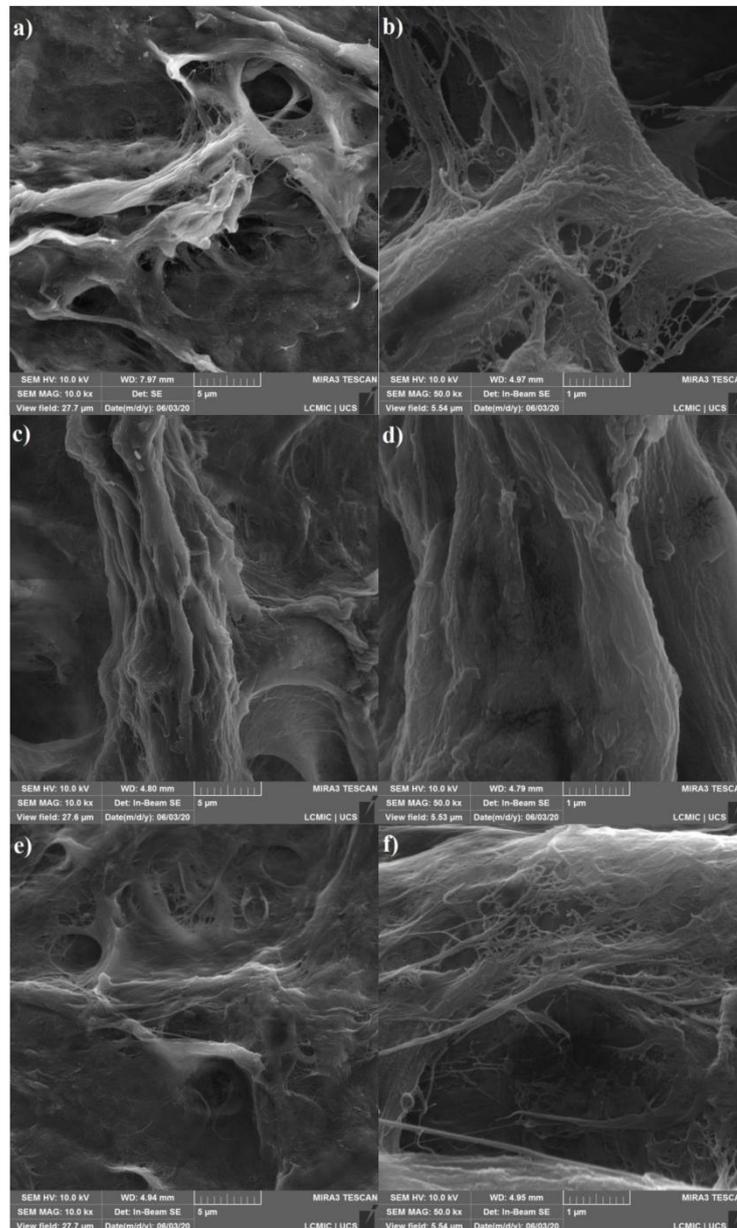


Figura 12 - Micrografias dos aerogéis (a) e (b) celulose puro, ampliações de 10.000 e 50.000 vezes; (c) e (d) 0,5% óxido de grafeno, ampliações de 10.000 e 50.000 vezes; (e) e (f) 1% de óxido de grafeno, ampliações de 10.000 e 50.000 vezes.

Avaliando-se a Figura 12a e a Figura 12b, pode-se verificar que o aerogel de celulose puro apresenta uma estrutura porosa, sendo essa estrutura típica de um material com parede fibrosa. Além disso, em todos os aerogéis é possível observar que há uma aglomeração das fibras de celulose, estando essa aglomeração ligada, possivelmente, ao processo de congelamento das soluções gel. Esse congelamento pode proporcionar a formação de cristais de gelo, o que ocasiona, dessa maneira, o esmagamento das fibras, proporcionando, então, uma aglomeração das mesmas (LAZZARI *et al.*, 2017; YI *et al.*, 2020).

Analisando-se a Figura 12c e a Figura 12d, bem como a Figura 12e e Figura 12f, é possível notar que a adição de óxido de grafeno ao aerogel, mesmo em uma baixa concentração, proporcionou uma alteração na morfologia desse material, fazendo com que a parede fibrosa do aerogel de celulose puro sofra uma alteração para uma estrutura lamelar e mais flexível, a qual pode ser observada no óxido de grafeno. Demais, essa estrutura em forma de folhas pode estar, também, ligada a uma forte interação entre a celulose, presente no aerogel, e o óxido de grafeno (CHEN *et al.*, 2020a; REN *et al.*, 2018;).

### 5.1.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de *Fourier* (FTIR)

Os espectros obtidos para o grafite, óxido de grafeno e nanofibras de celulose estão presentes na Figura 13, estando as atribuições das bandas observadas para o grafite, para o óxido de grafeno e para as nanofibras de celulose elucidadas na Tabela 5.

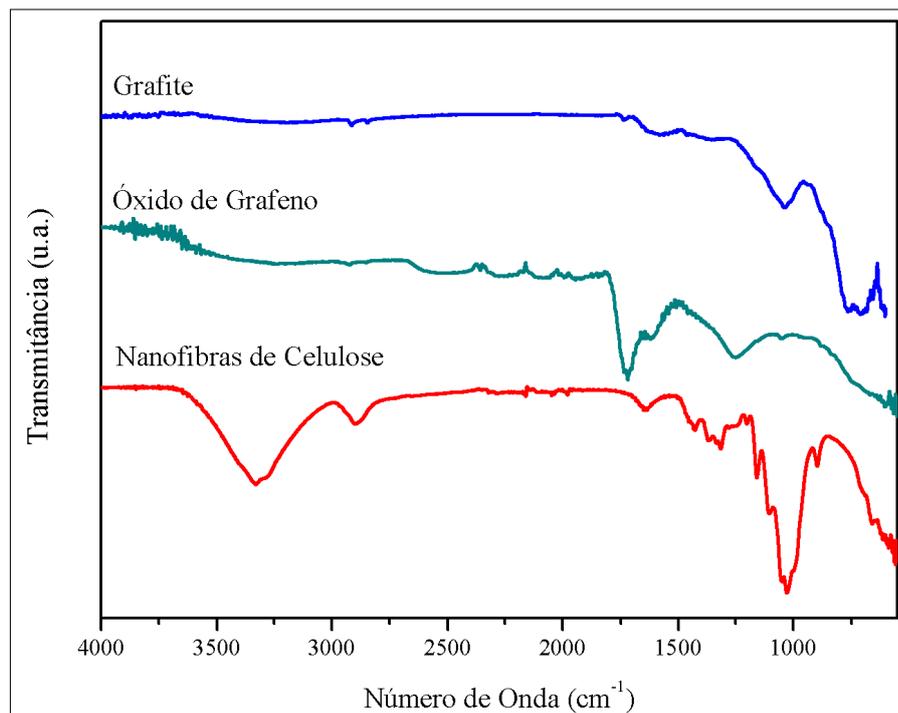


Figura 13 - Espectros de infravermelho para o grafite, óxido de grafeno e nanofibras de celulose.

Tabela 5 - Atribuição das bandas de FTIR para o óxido de grafeno, grafite e nanofibras de celulose.

Número de Onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Grupo Funcional	Referência
3500 – 3100 (óxido de grafeno)	O-H (vibração axial, associado)	Hashemi <i>et al.</i> (2020); Liu <i>et al.</i> (2020)
3400 – 3200 (nanofibras de celulose)	O-H (vibração axial em cadeias poliméricas)	Wang <i>et al.</i> (2017); Ji <i>et al.</i> (2020)
2900 (nanofibras de celulose)	C-H ( $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$ ; vibração axial)	Ji <i>et al.</i> (2020); Sahraei, Pour e Ghaemy (2017)
1720 (óxido de grafeno)	C=O (vibração axial)	Hashemi <i>et al.</i> (2020); Tang <i>et al.</i> (2019)
1630 (nanofibras de celulose)	O-H (vibração axial)	Jia <i>et al.</i> (2020)
1617 (óxido de grafeno)	C=C (vibração axial)	Li <i>et al.</i> (2016); Liu <i>et al.</i> (2020)
1600 (óxido de grafeno)	O-H (vibração axial)	Jia <i>et al.</i> (2020)
1425 (nanofibras de celulose)	C-H ( $\text{CH}_2$ ; vibração angular)	Chhajed <i>et al.</i> (2019)
1255 (óxido de grafeno)	C-O (vibração axial de éteres)	Sahraei, Pour e Ghaemy (2017); Zhu <i>et al.</i> (2020)
1200 – 1020 (nanofibras de celulose)	C-O (vibração axial de éteres)	Wang <i>et al.</i> (2017); Ji <i>et al.</i> (2020)
1049 (grafite e óxido de grafeno)	C-O (vibração axial de éteres)	Li <i>et al.</i> (2016); Zhu <i>et al.</i> (2020)
900 (nanofibras de celulose)	C-O (vibração angular; grupamento $\beta$ -glicosídico)	Ren <i>et al.</i> (2018); Zhang <i>et al.</i> (2019)
730 (grafite)	C-H ( $\text{CH}_2$ ; vibração angular)	Hashemi <i>et al.</i> (2020)

A Figura 14 apresenta os espectros de infravermelho obtidos para os aerogéis.

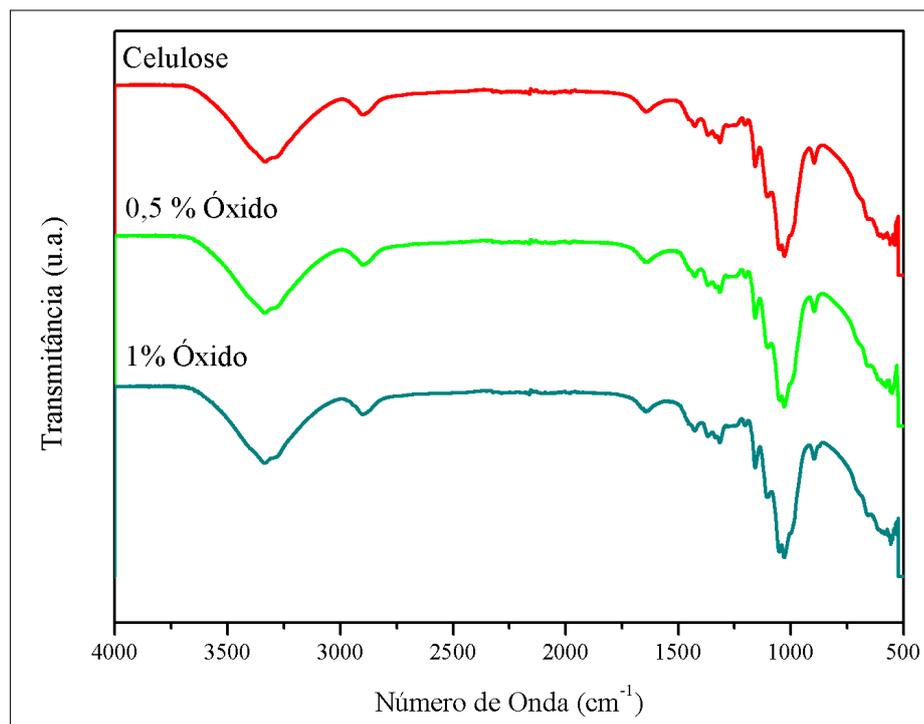


Figura 14 - Espectros de transmitância obtidos para os aerogéis.

A partir dos espectros de infravermelho obtidos, é possível analisar que as três amostras de aerogéis apresentaram espectros semelhantes, possivelmente em virtude de uma baixa concentração de óxido de grafeno, em massa, nos aerogéis. Ademais, verifica-se que os espectros obtidos para os aerogéis assemelham-se aos encontrados para as nanofibras de celulose, estando as atribuições dessas bandas já descritas na Tabela 5, onde citaram-se, também, referências de autores os quais puderam observar semelhantes bandas em materiais a base de celulose.

#### 5.1.4 Análise Termogravimétrica (TG)

A curva termogravimétrica obtida para o grafite, óxido de grafeno e para as nanofibras de celulose está presente na Figura 15.

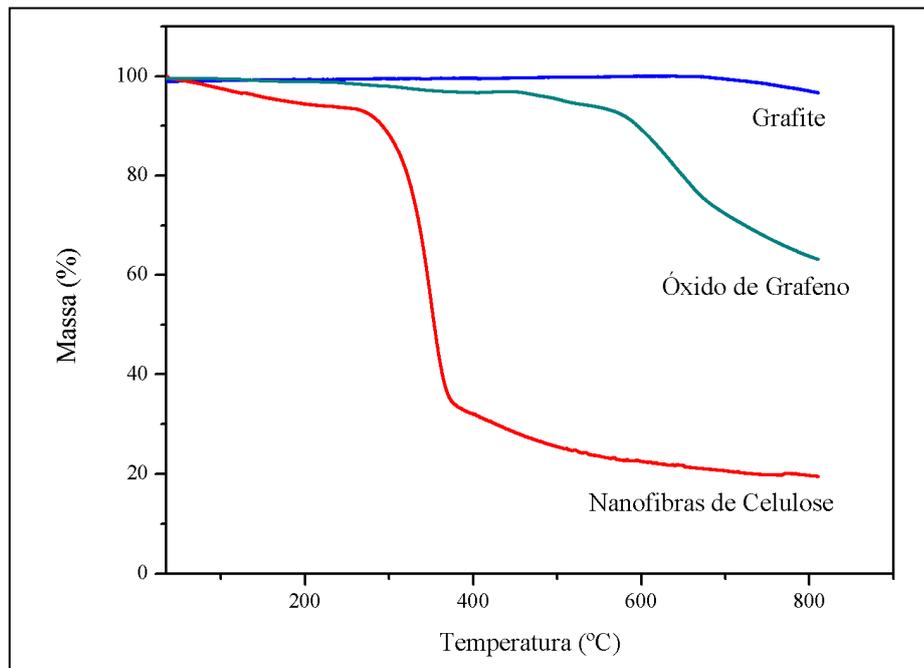


Figura 15 - Curva termogravimétrica para o grafite, óxido de grafeno e nanofibras de celulose.

Observando-se a curva termogravimétrica, pode-se notar que o grafite apresenta uma elevada estabilidade térmica, apresentando um evento de perda de massa entre 720 e 800 °C, sendo essa perda de massa de, aproximadamente, 2 %. Na curva obtida para o óxido de grafeno podem-se notar dois eventos de perda de massa, sendo o primeiro associado à evaporação dos grupos mais voláteis presentes na amostra, e o segundo, o qual decorre entre 510 e 800 °C, associado à decomposição dos grupos funcionais oxigenados presentes na estrutura do óxido de grafeno. Chen *et al.* (2020b) observaram um evento de perda de massa relacionado à decomposição dos grupos funcionais oxigenados, para o óxido de grafeno,

ocorrendo entre 400 e 700 °C, sendo que para Qi *et al.* (2017) esse evento ocorreu entre 280 e 800 °C.

Assim como se observa na curva termogravimétrica para o óxido de grafeno, a curva obtida para as nanofibras de celulose apresentou dois eventos de perda de massa, sendo que o primeiro está atribuído à evaporação da umidade presente nas amostras, e o segundo, sucedendo-se entre 230 e 380 °C, relacionado à degradação da celulose.

A partir da derivada da curva termogravimétrica, torna-se possível verificar a temperatura onde a degradação é máxima, para cada uma das amostras, conforme mostrado na Figura 16.

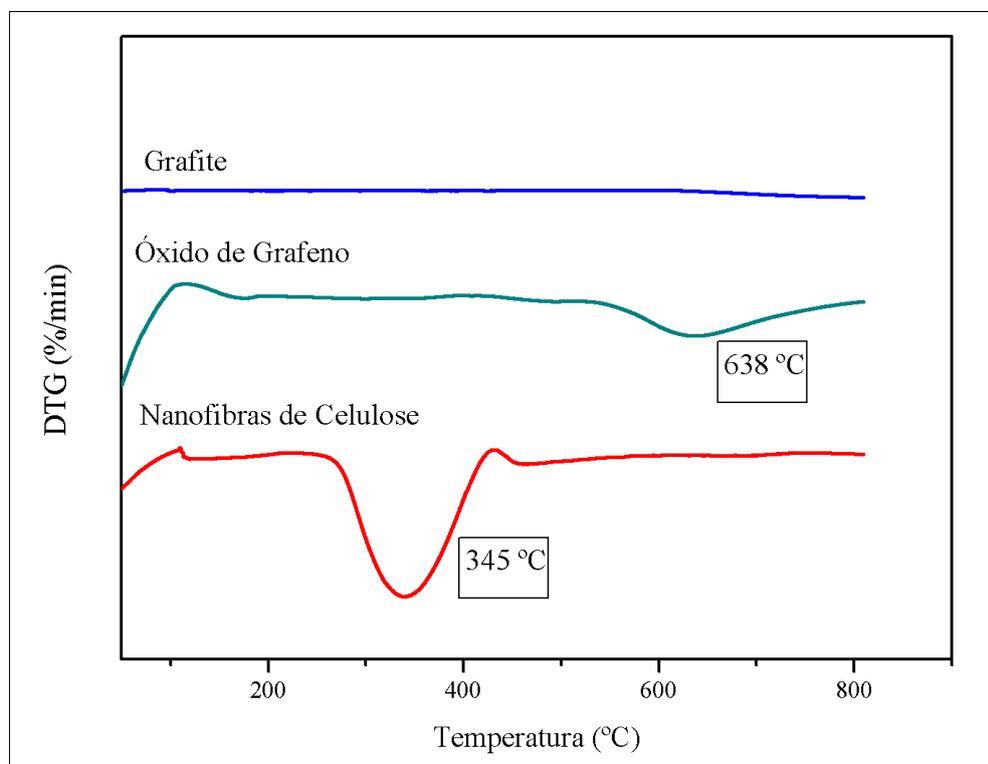


Figura 16 - Derivada de primeira ordem das curvas termogravimétricas do grafite, óxido de grafeno e nanofibras de celulose.

Avaliando-se a Figura 16, pode-se notar que na derivada de primeira ordem para o grafite não é possível observar a temperatura máxima de degradação para o mesmo, em função, possivelmente, de sua baixa perda de massa na curva termogravimétrica. Para o óxido de grafeno, essa temperatura obtida foi de, aproximadamente, 638 °C, enquanto que, para as nanofibras de celulose, essa temperatura foi de 345 °C. Para Chen *et al.* (2020b) a temperatura de degradação máxima obtida, para o óxido de grafeno, foi de, aproximadamente, 580 °C, enquanto para Qi *et al.* (2017) essa temperatura foi de 600 °C.

A Figura 17 apresenta a curva termogravimétrica obtida para as amostras dos aerogéis.

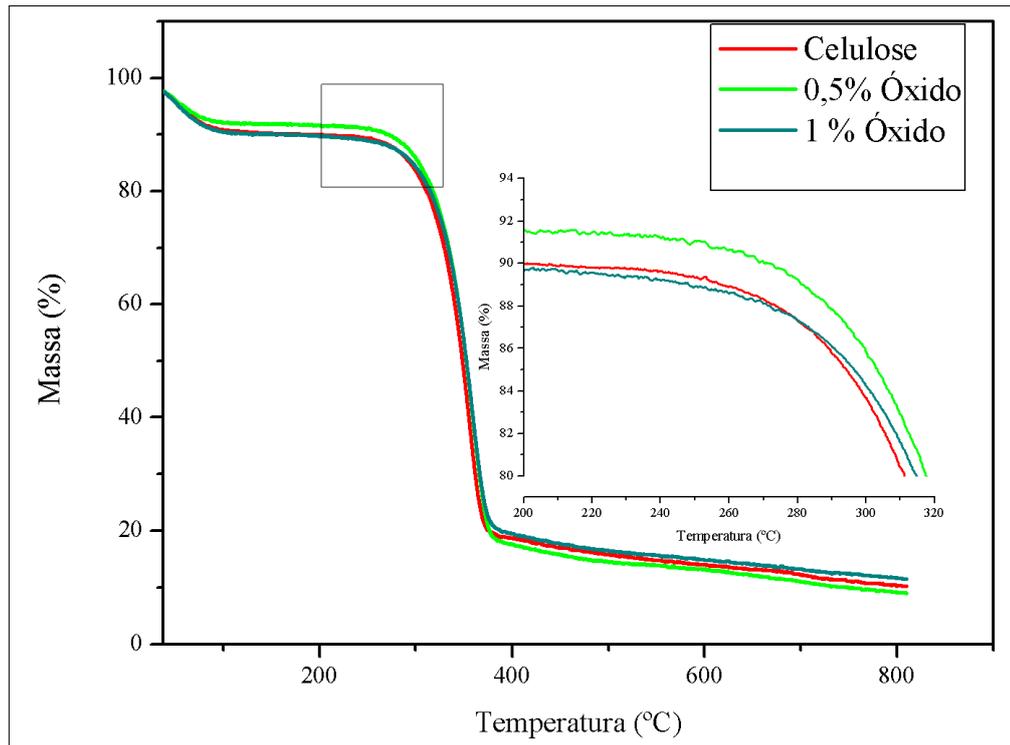


Figura 17 - Curva termogravimétrica para os aerogéis.

A partir da curva termogravimétrica obtida, pode-se observar que as três amostras apresentaram dois eventos de perda de massa, sendo que, da mesma maneira que para as nanofibras de celulose, o primeiro evento está atribuído à evaporação da umidade presente nas amostras, e o segundo, sucedendo-se entre 230 e 380 °C, relacionado à degradação da celulose. Li *et al.* (2020) e Bian *et al.* (2020) também puderam observar os mesmos eventos em aerogéis de celulose.

Ademais, é possível observar que a adição de 0,5 % de óxido de grafeno aumentou a estabilidade térmica dos materiais, sendo isso observado, inclusive, por Ren *et al.* (2018), ao adicionar 0,5 % de óxido de grafeno a aerogéis de celulose. Contudo, verifica-se que a adição de 1 % de óxido de grafeno reduziu a estabilidade térmica do aerogel, isso se deve, possivelmente, a uma maior presença dos grupos funcionais presentes no óxido, sendo isso observado, também, na curva termogravimétrica obtida para o óxido de grafeno, onde o mesmo apresentou uma estabilidade térmica inferior a do grafite.

A Figura 18 apresenta a derivada de primeira ordem para a curva termogravimétrica obtida para as amostras dos aerogéis.

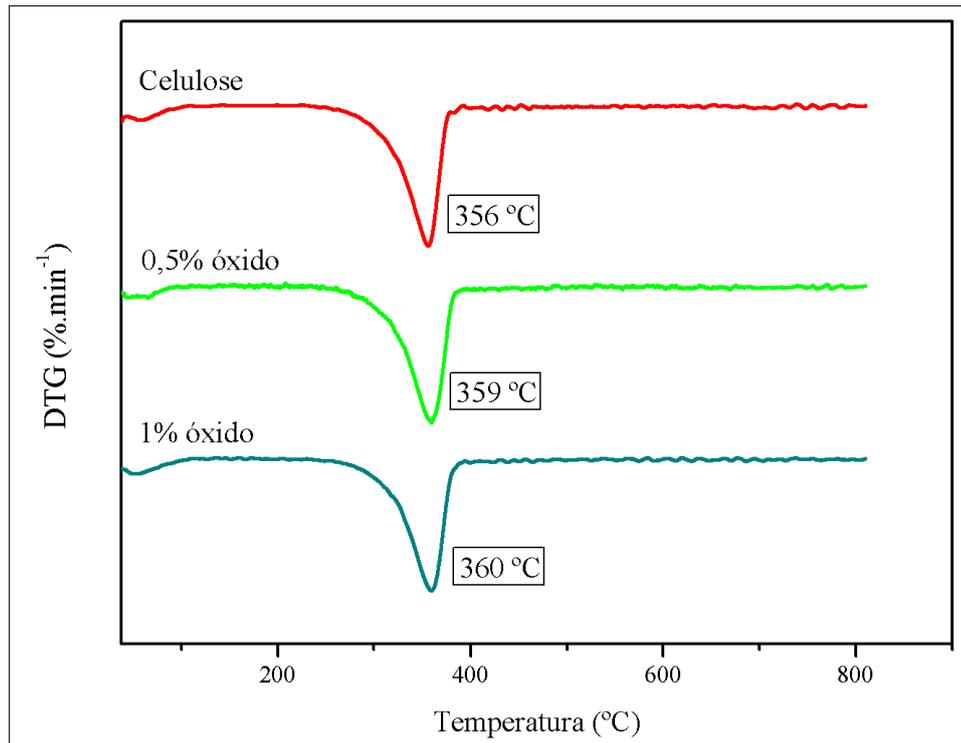


Figura 18 - Derivada de primeira ordem da curva termogravimétrica dos aerogéis.

Fundamentando-se nos valores observados para a temperatura de degradação máxima, verifica-se que essa temperatura, para o aerogel de celulose puro, era de 356 °C, enquanto que, ao adicionar o óxido de grafeno, essa temperatura oscilou para 359 °C e 360 °C, para os aerogéis contendo 0,5 e 1 % desse material, respectivamente. De acordo com Ji *et al.* (2020), esse aumento na temperatura está relacionado a uma interação entre o óxido de grafeno e a celulose, em virtude dos grupos funcionais oxigenados que o mesmo possui.

Zhou *et al.* (2017) também puderam verificar um aumento na temperatura de degradação máxima de aerogéis de celulose ao realizarem a adição de óxido de grafeno, onde obtiveram um valor de 335 °C para a temperatura de degradação máxima do aerogel de celulose puro e de 353 °C ao adicionarem 10 % (m/m) de óxido de grafeno ao material.

### 5.1.5 Espectroscopia Raman

O espectro Raman da amostra de óxido de grafeno está apresentado na Figura 19, onde foram identificadas as bandas D e G, além da relação entre as mesmas.

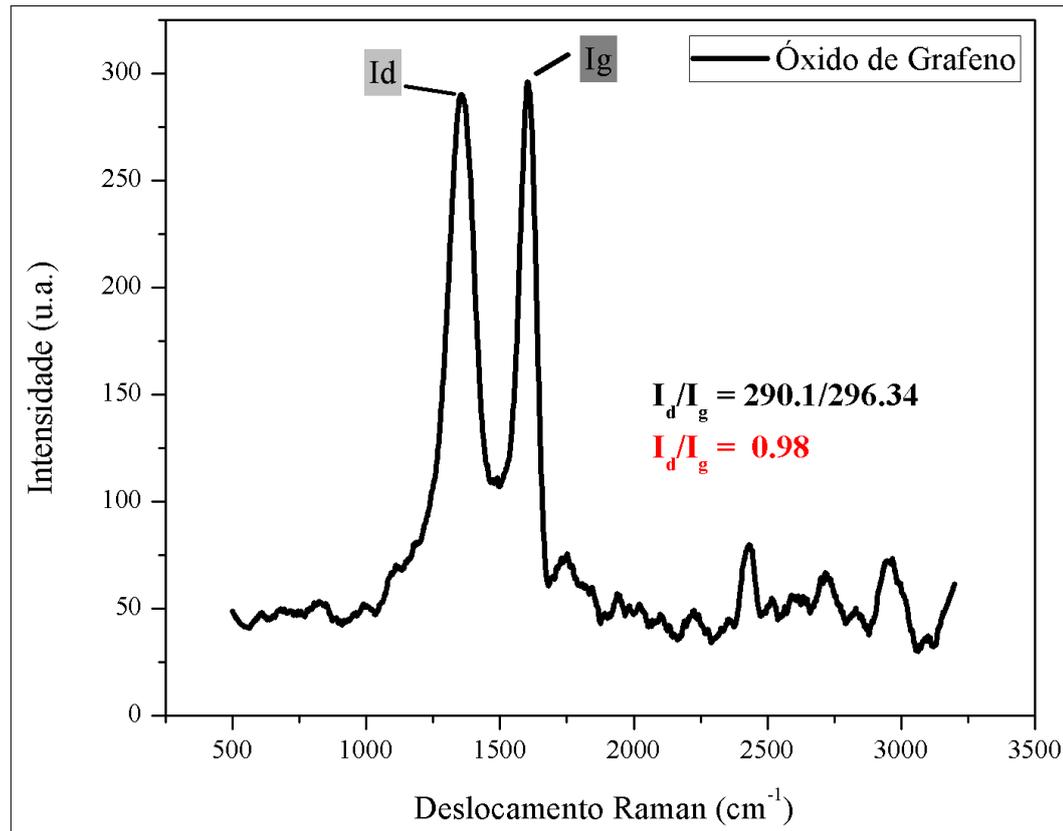


Figura 19 - Espectro Raman do óxido de grafeno.

O espectro Raman da amostra de óxido de grafeno exibiu picos em torno de 1340 e 1506 cm<sup>-1</sup>, os quais correspondem às bandas D e G, respectivamente. As bandas D e G são características de materiais da família do grafeno. A banda D se origina a partir de defeitos presentes na estrutura do grafeno, já a banda G, por sua vez, acontece em razão das vibrações de ligações duplas sp<sup>2</sup> na estrutura do material (KASZTELAN *et al.*, 2021). O pico da banda G, o qual se sucede em torno de 1506 a 1510 cm<sup>-1</sup>, ocorre devido ao modo vibracional E<sub>2g</sub> da vibração axial das ligações C-C, enquanto o pico da banda D, sucedendo-se entre 1330 e 1345 cm<sup>-1</sup>, ocorre em função do modo vibracional A<sub>1g</sub> dessas ligações (LEE *et al.*, 2021).

A razão da intensidade das bandas D e G – ou seja, razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> – auxilia a estimar os defeitos das amostras baseadas em grafeno, onde uma maior proporção confirma um maior número de defeitos estruturais na amostra. Ao se avaliar a relação I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> da amostra, é possível observar que o valor encontrado para a amostra de óxido de grafeno foi de 0,98, o que sugere que há a presença de múltiplas camadas no óxido de grafeno (KASZTELAN *et al.*, 2021). Rohith *et al.* (2020) obtiveram uma razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> de 0,9475 para o óxido de grafeno, sintetizado a partir de uma modificação do método de Hummers; Neves *et al.* (2020) encontraram uma razão I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> de 0,84 para o óxido de grafeno, também obtido a partir desse método; Bakry *et al.*

(2020) observaram uma razão de 0,94 para o óxido de grafeno produzido a partir de uma modificação do método de *Hummers*.

### 5.1.6 Área Superficial (BET)

Os resultados obtidos para isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  estão presentes na Figura 20.

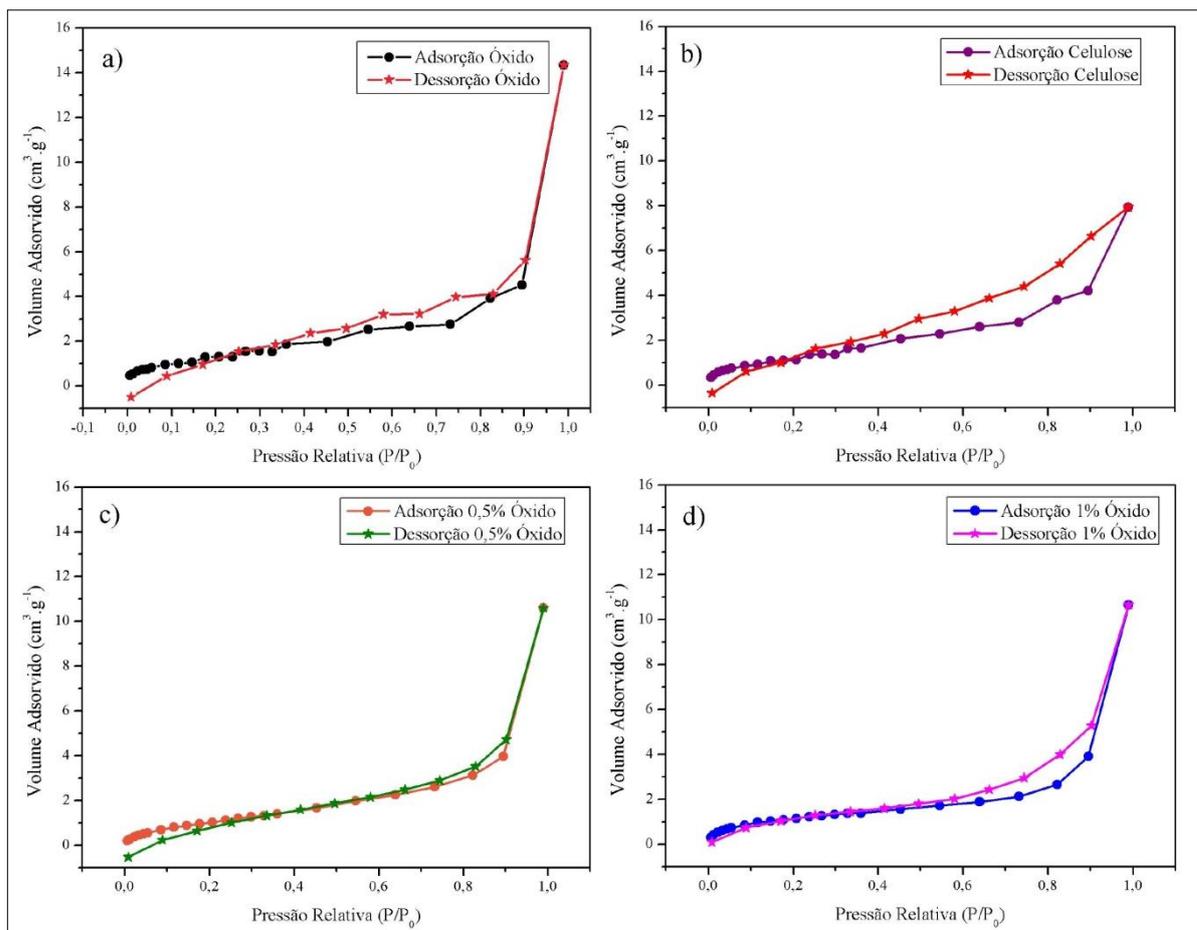


Figura 20 - Isotermas de adsorção e Dessorção de  $N_2$  para os materiais adsorventes. (a) óxido de grafeno; (b) aerogel celulose; (c) aerogel 0,5% óxido; (d) aerogel 1% óxido.

A partir das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, pode-se verificar que o óxido de grafeno foi o material que apresentou a maior quantidade de volume adsorvido de gás  $N_2$  dentre os materiais avaliados. Isso pode estar ocorrendo em virtude da maior presença de grupos funcionais oxigenados na amostra, proporcionando interações entre o material e o gás.

O aerogel de celulose, por sua vez, foi o que apresentou a menor quantidade de volume de gás adsorvido entre as amostras averiguadas. No entanto, observa-se que a adição de óxido de grafeno ao aerogel proporcionou um aumento no volume de gás  $N_2$  adsorvido

pelos aerogéis, quando comparados ao composto apenas por celulose. Para o aerogel contendo 0,5% de óxido, esse aumento foi de 33,63%, enquanto para o aerogel contendo 1% o aumento verificado foi de 34,36%. Desse modo, observa-se que a adição de óxido de grafeno ao aerogel de celulose pode aumentar sua capacidade de adsorção.

A partir das isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, foi possível, também, verificar a área superficial e o diâmetro médio dos poros para os materiais, estando esses dados demonstrados na Tabela 6.

Tabela 6- Área superficial e diâmetro dos poros obtidos para os materiais.

<b>Material</b>	<b>Área Superficial (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro médio poros (Å)</b>
Óxido de grafeno	5,193	85,497
Aerogel Celulose	4,902	50
Aerogel 0,5% Óxido	4,285	76,575
Aerogel 1% Óxido	4,093	80,60

Como se pode observar, o diâmetro médio dos poros dos materiais pode favorecer a adsorção de cromo hexavalente. Além disso, observa-se que a adição de óxido de grafeno ao aerogel proporcionou um aumento no diâmetro dos poros dos mesmos, o que ocorre, possivelmente, em virtude da presença dos grupos funcionais desse material. Demais, nota-se que a adição do óxido diminuiu a área superficial dos aerogéis, ocasionando uma diminuição ainda maior da área do material contendo 1% do óxido. Isso pode estar acontecendo devido à formação de aglomerados desse material, podendo, até mesmo, proporcionar bloqueio de poros. Oliveira, Godinho e Zattera (2018) encontraram uma área superficial de 3,8 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para aerogéis de celulose e Zhou *et al.* (2017) obtiveram uma área de 6,2 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para o óxido de grafeno.

## 5.2 DETERMINAÇÃO DO pH NO PONTO DE CARGA ZERO

Para a determinação do pH no ponto de carga zero foram plotadas curvas relacionando a diferença entre o pH medido inicialmente e após o procedimento experimental em função do pH inicial, para os quatro materiais adsorventes. Desse modo, considerou-se o valor onde não há diferença entre o pH inicial e o final como o ponto de carga zero, conforme demonstra a Figura 21.

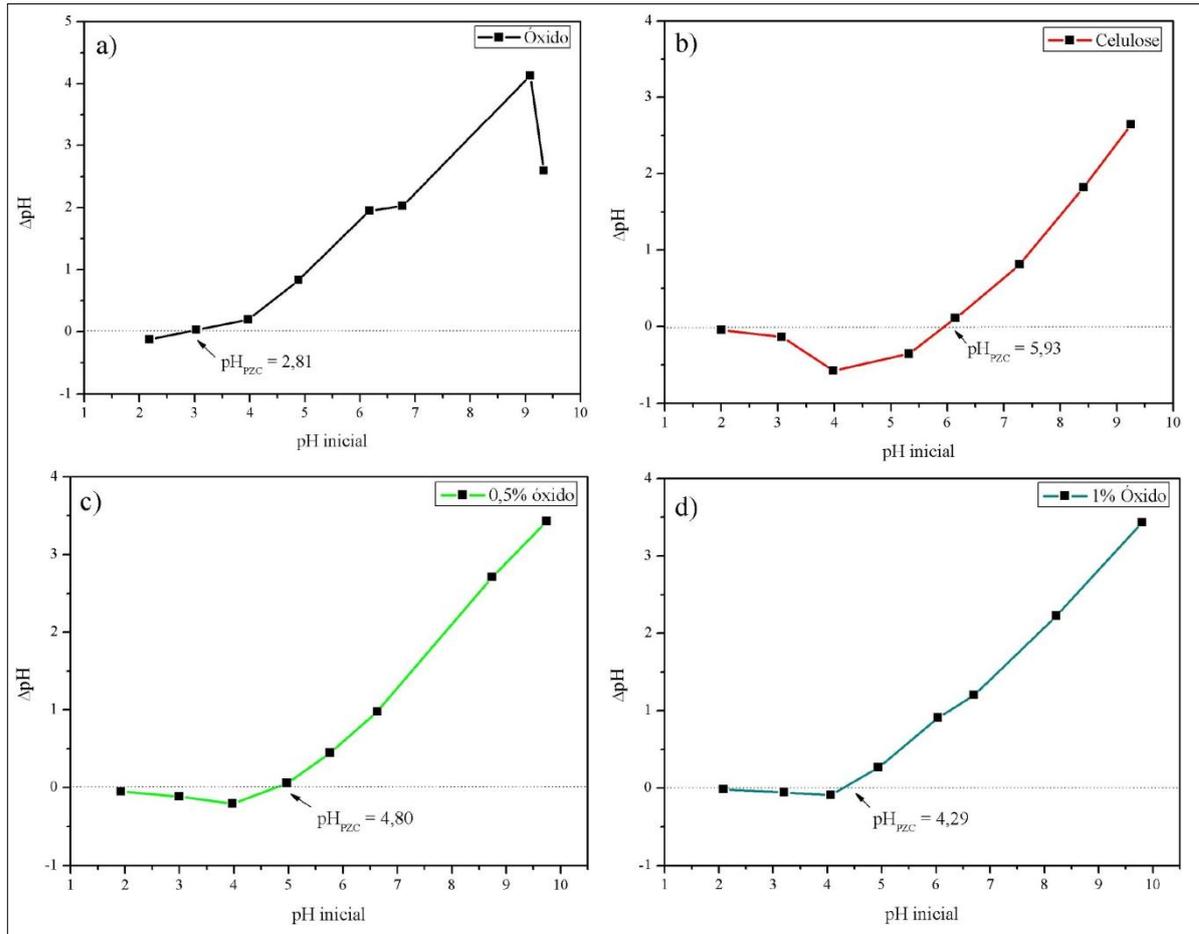


Figura 21- Resultado da determinação do  $pH_{PZC}$  para os materiais adsorventes. (a) óxido de grafeno; (b) aerogel celulose; (c) aerogel 0,5% óxido; (d) aerogel 1% óxido. Condições experimentais:  $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ;  $\nu = 200 \text{ rpm}$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 24 \text{ h}$ .

É possível observar que o óxido de grafeno apresentou um  $pH_{PZC}$  de 2,81, o que o tornará, possivelmente, a adsorção de compostos aniônicos favorecida apenas em faixas de pH inferiores a esse valor, ou seja, em faixas de pH ácidos. Em contrapartida, a adsorção de compostos que possuem cargas positivas será favorecida em valores de pH superiores a 3. Todavia, percebe-se que há um decréscimo na diferença entre o pH inicial e o final após valores de pH próximos a 9, o que ocorre em virtude da quantidade de óxido de grafeno presente no meio não ser capaz de neutralizar a presença de íons  $\text{OH}^-$  do meio, o que pode prejudicar seu desempenho em processos de adsorção em meios contendo valores de pH superiores a esse (OVHAL *et al.*, 2020).

Rodríguez *et al.* (2020) puderam observar um valor de 3,98 para o  $pH_{PZC}$  do óxido de grafeno e verificaram um aumento desse valor para 5,57 ao adicionarem nanopartículas de óxido de zinco ao mesmo. Rohith *et al.* (2020) obtiveram um  $pH_{PZC}$  de aproximadamente 1,7 para o óxido de grafeno, enquanto Ovhal *et al.* (2020) encontraram um  $pH_{PZC}$  de 3,75 para o óxido de grafeno reduzido.

Para o aerogel de celulose puro, observou-se um valor para o  $pH_{PZC}$  de 5,93, o que pode favorecer a adsorção de compostos aniônicos em uma faixa mais ampla de pH, quando comparado ao óxido de grafeno, visto que o mesmo se tornará positivamente carregado em valores de pH inferiores a 5,93. Ademais, não é possível se observar, para esse material, um decréscimo no  $\Delta pH$  na faixa avaliada, o que possibilita, em tese, seu uso em valores de pH superiores a 9 sem que ocorra uma redução em seu desempenho. Al-Ghamdi *et al.* (2020) obtiveram um  $pH_{PZC}$  de 6,2 enquanto Aichour e Zaghouane-Boudiaf (2020) encontraram um valor de 5,78 para materiais adsorventes a base de celulose.

Os aerogéis contendo 0,5 e 1% de óxido de grafeno em sua composição apresentaram valores para o  $pH_{PZC}$  de 4,80 e 4,29, respectivamente, sendo possível observar que a adição desse material ao aerogel de celulose proporcionou uma redução de seu pH no ponto de carga zero – sendo esta superior para o aerogel contendo uma maior concentração em massa do mesmo – o que sugere que há uma interação entre a celulose e o óxido de grafeno, em função de seus grupos funcionais, em virtude do  $pH_{PZC}$  obtido para o óxido de grafeno ser de 2,81, o que pode elucidar essa redução para esse valor encontrada para os aerogéis aditivados. Demais, os valores para o  $\Delta pH$ , em módulo, observados para os aerogéis aditivados sofreram uma redução em valores de pH inferiores ao seu  $pH_{PZC}$  quando comparados aos obtidos para o aerogel de celulose puro. Essa redução foi, inclusive, maior para o aerogel contendo 1% de óxido de grafeno, tornando os valores de  $\Delta pH$  observados, para essa faixa de pH, mais próximos aos obtidos para o óxido de grafeno, o que pode, desse modo, demonstrar que há uma interação entre a celulose e o óxido de grafeno (JIA *et al.*, 2020).

### 5.3 EQUILÍBRIO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

#### 5.3.1 Determinação do pH de adsorção

Inicialmente, realizou-se a determinação do pH de adsorção, para todos os materiais adsorventes testados. Os resultados referentes a variação de pH para a adsorção de cromo hexavalente estão apresentados na Figura 22.

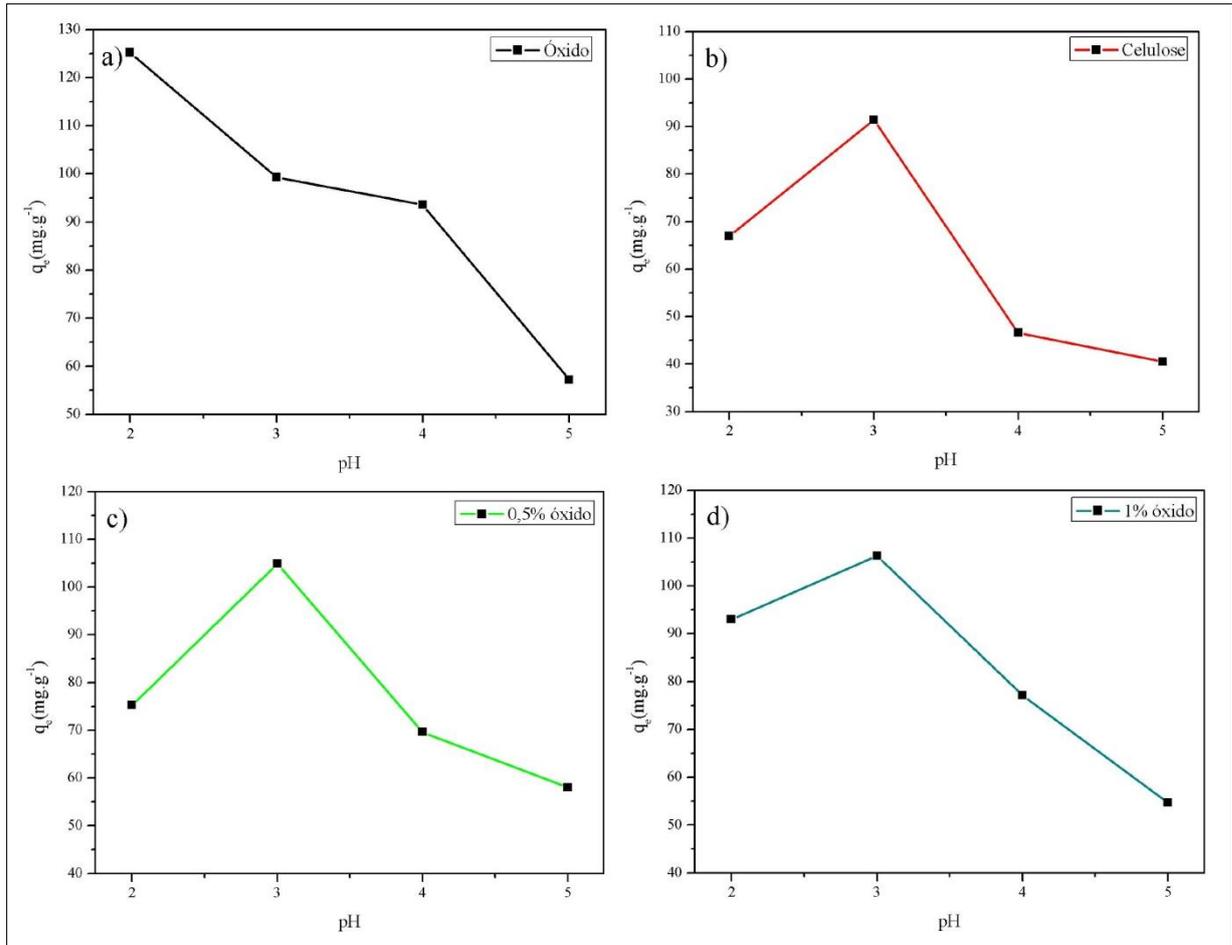


Figura 22 - Resultados referentes ao pH de adsorção para os materiais adsorventes. (a) óxido de grafeno; (b) aerogel celulose; (c) aerogel 0,5% óxido; (d) aerogel 1% óxido. Condições experimentais:  $C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $v = 200 \text{ rpm}$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 4 \text{ h}$

A partir da Figura 22 pode-se verificar que o óxido de grafeno apresentou um melhor desempenho, em termos de quantidade adsorvida, na faixa de pH 2, chegando a uma quantidade adsorvida de cromo de  $125,2 \text{ mg.g}^{-1}$  em 4 h de processo. Como o  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  obtido para esse material foi de 2,81, era esperado que a adsorção de cromo hexavalente não seria favorecida em faixas de pH superiores a esse valor, sendo observados valores de 99,25, 93,53 e  $57,2 \text{ mg.g}^{-1}$  para a quantidade de cromo adsorvida em pH 3, 4 e 5, respectivamente. Essa diminuição da capacidade de adsorção do material com o aumento do pH se deve em virtude do aumento de cargas negativas na superfície do material adsorvente, em função do mesmo se encontrar acima de seu  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , o que, desse modo, prejudica a adsorção de íons cromo hexavalente a partir da repulsão eletrostática, visto que o mesmo se encontra dissociado, predominantemente, nas formas  $\text{HCrO}_4^-$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  nessa faixa de pH.

Tadjenant *et al.* (2020) também obtiveram o melhor desempenho, em termos de quantidade adsorvida, na faixa de pH 2 ao utilizarem um óxido de grafeno quimicamente reduzido para adsorção de cromo hexavalente e Zhao *et al.* (2016) também encontraram a

maior capacidade de adsorção em pH 2 ao empregarem óxido de grafeno decorado com nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  para a adsorção de cromo hexavalente.

Para o aerogel de celulose foi possível observar uma melhor capacidade de adsorção na faixa de pH 3, sendo a capacidade de adsorção observada de  $91,42 \text{ mg.g}^{-1}$  em 4 h de processo. Para o aerogel de celulose, todas as faixas de pH testadas estavam abaixo de seu  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  – que era de 5,93 – ou seja, em todas as situações a superfície do material adsorvente se encontrava positivamente carregada, o que, em teoria, favoreceria a adsorção dos íons cromo hexavalente presentes no meio, sendo observado um aumento na capacidade de adsorção do material em relação as faixas de pH 4 e 5, as quais foram de  $46,59$  e  $40,51 \text{ mg.g}^{-1}$ , respectivamente. Contudo, percebeu-se uma diminuição na capacidade de adsorção do material na faixa de pH 2, para valores de  $66,89 \text{ mg.g}^{-1}$ , isso ocorre, possivelmente, em virtude da quantidade de aerogel de celulose utilizada não ser capaz de neutralizar os íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  presentes no meio (WANG *et al.*, 2020).

Assim como o aerogel de celulose puro, os aerogéis contendo 0,5 e 1% em massa de óxido de grafeno apresentaram um melhor desempenho, em termos de quantidade de soluto adsorvida, na faixa de pH 3. Para o aerogel contendo 0,5% de óxido de grafeno, o valor observado nessa faixa de pH foi de  $104,89 \text{ mg.g}^{-1}$ , sendo verificados valores de  $75,22$ ,  $69,56$  e  $58,01 \text{ mg.g}^{-1}$  nas faixas de pH 2, 4 e 5, respectivamente. A partir disso, pode-se observar, também, que a adição, em massa, de 0,5% de óxido de grafeno ao aerogel proporcionou um aumento na capacidade de adsorção do material, quando comparado ao aerogel de celulose puro, sendo que, na melhor faixa de pH observada, a quantidade de cromo hexavalente adsorvida foi de  $91,42 \text{ mg.g}^{-1}$  para aquele material, o que representou um aumento de 14,7% na quantidade adsorvida em 4 h de processo.

Para o aerogel contendo 1% de óxido de grafeno verificou-se uma quantidade adsorvida de cromo de  $106,28 \text{ mg.g}^{-1}$  na faixa de pH 3, além de valores de  $93,01$ ,  $77,09$  e  $54,66 \text{ mg.g}^{-1}$  nas faixas de pH 2, 4 e 5, respectivamente. Nota-se que não há grande diferença na quantidade adsorvida para os dois aerogéis aditivados na faixa de pH 3 – em 4 h de processo – no entanto, observou-se uma melhor capacidade de adsorção do aerogel contendo 1% de óxido de grafeno em pH 2, isso se deve, possivelmente, a uma maior quantidade de óxido de grafeno presente na amostra, em virtude desse material ter apresentado um melhor desempenho na faixa de pH 2. Todavia, pode-se observar que o melhor desempenho do material ocorreu na faixa de pH 3, pois o aerogel é constituído, predominantemente, por celulose.

Wang *et al.* (2020) encontraram na faixa de pH 3 o melhor percentual de remoção de íons cromo hexavalente da solução ao utilizarem um hidrogel de celulose revestido com nanopartículas de ferro como adsorvente e Karamipour *et al.* (2020) ao utilizarem nanofibras de celulose revestidas com nanopartículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – para adsorção de cromo hexavalente – também obtiveram o melhor desempenho, em termos de quantidade adsorvida, na faixa de pH 3.

### 5.3.2 Determinação do tempo de contato

Os resultados obtidos para a determinação do tempo de contato do processo de adsorção, para os quatro materiais adsorventes testados, estão presentes na Figura 23.

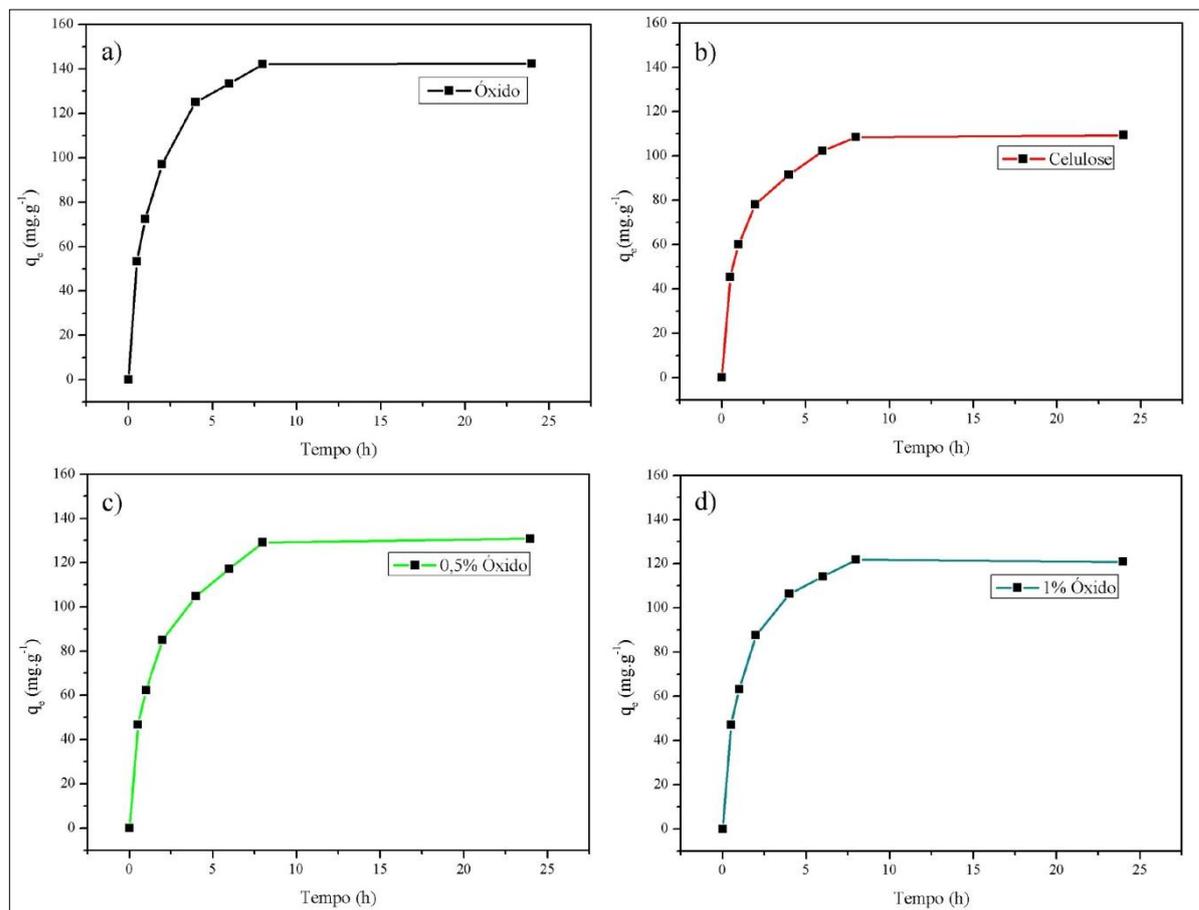


Figura 23 - Resultados referentes a determinação do tempo de contato (a) óxido de grafeno; (b) aerogel celulose; (c) aerogel 0,5% óxido; (d) aerogel 1% óxido. Condições experimentais:  $C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $v = 200 \text{ rpm}$ ;  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\text{pH} = 2(\text{óxido}), 3(\text{aerogéis})$ .

Como se pode verificar, para os quatro materiais adsorventes houve uma grande alteração na quantidade adsorvida até se atingir 8 h de processo, sendo, posteriormente, avaliado o tempo de contato de 24 h, mantendo-se as demais variáveis do processo.

Para o óxido de grafeno, observa-se que a quantidade de cromo hexavalente adsorvida foi de 133,34 e 142,1  $\text{mg.g}^{-1}$  em 6 e 8 h de processo, respectivamente. Isso demonstra que houve um aumento de, aproximadamente, 14 % na quantidade de cromo adsorvida de 4 para 8 h de ensaio para esse material adsorvente, visto que, em 4 h de processo, a quantidade adsorvida de cromo havia sido de 125,2  $\text{mg.g}^{-1}$ . Todavia, ao se aumentar o tempo de contato para 24 h, a quantidade adsorvida de cromo observada foi de 142,4  $\text{mg.g}^{-1}$ , o que representou um aumento inferior a 0,5% na capacidade de adsorção nas 16 h de processo decorridas.

O aerogel de celulose também apresentou um aumento na quantidade de cromo adsorvida de 4 a 8 h de processo, sendo verificada uma quantidade adsorvida de 91,42  $\text{mg.g}^{-1}$  em 4 h de processo, a qual aumentou para 102,25 e 108,52  $\text{mg.g}^{-1}$  em 6 e 8 h de processo, respectivamente. Desse modo, nota-se um aumento de 18,7% na capacidade de adsorção do aerogel de celulose puro ao se dobrar o tempo de contato de 4 para 8 h. No entanto, assim como para o óxido de grafeno, não foi possível verificar alterações na capacidade de adsorção do material nas 16 h de processo subsequentes, sendo a quantidade de cromo adsorvida observada de 109,35  $\text{mg.g}^{-1}$  após 24 h de ensaio, o que representou um aumento inferior a 1% na quantidade de cromo adsorvida comparando-se ao tempo de contato de 8 h.

Os aerogéis contendo 0,5 e 1% de óxido de grafeno apresentaram comportamento semelhante aos demais adsorventes nos tempos de contato observados. O aerogel contendo 0,5% de óxido de grafeno apresentou uma quantidade adsorvida de cromo hexavalente de 104,89  $\text{mg.g}^{-1}$  em 4 h de processo, a qual foi elevada para 117,18, 129,22 e 130,82  $\text{mg.g}^{-1}$  em 6, 8 e 24 h de contato, respectivamente. Sendo assim, observou-se um aumento de 23,2% na capacidade de adsorção desse material ao se elevar de 4 para 8 h o tempo de contato, sendo verificado um aumento de 1,2% ao se elevar o tempo de contato de 8 para 24 h. Ademais, é possível verificar que a adição de 0,5% de óxido de grafeno ao material proporcionou um aumento de 20,5% na capacidade adsorvente quando comparado ao aerogel de celulose puro.

O aerogel com 1% de óxido de grafeno, por sua vez, apresentou uma capacidade adsorvente de 106,28  $\text{mg.g}^{-1}$  em 4 h de processo, sendo a mesma elevada para 114,12 e 121,78  $\text{mg.g}^{-1}$  em 6 e 8 h de processo, e, posteriormente, a mesma foi reduzida para 120,95  $\text{mg.g}^{-1}$  ao se realizar o processo ao longo de 24 h. Pode-se verificar, desse modo, que ocorreu um aumento de 14,6% na quantidade adsorvida de cromo hexavalente de 4 para 8 h de processo, sendo verificada uma redução de, aproximadamente, 0,7% ao se realizar o processo por 24 h. Observa-se que, assim como a adição de 0,5% de óxido ao material, a adição 1%, em massa, do mesmo, também proporcionou um aumento na capacidade de adsorção do material quando comparado ao aerogel de celulose puro, sendo esse aumento em torno de 12,22%. Ademais,

nota-se que o aerogel contendo 0,5% de óxido de grafeno apresentou uma maior capacidade de adsorção que o contendo 1% em 8 h de processo, contrastando com o que havia ocorrido em 4 h de processo. Isso se deve, possivelmente, a uma maior quantidade, em massa, de óxido de grafeno no aerogel estar reduzindo o número de sítios ativos do mesmo, em virtude da formação de aglomerados no material, podendo, até mesmo, estar reduzindo a porosidade do mesmo (GAN *et al.*, 2019; REN *et al.*, 2018).

A Tabela 7 apresenta valores para a quantidade adsorvida no equilíbrio para o cromo hexavalente por diferentes adsorventes empregados para a remoção desse material, a uma temperatura de 25 °C e com uma concentração inicial de cromo de 200 mg.L<sup>-1</sup>.

Tabela 7- Quantidade adsorvida de cromo hexavalente no equilíbrio para diferentes materiais adsorventes.

<b>Material Adsorvente</b>	<b>q<sub>e</sub> (mg.g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Referência</b>
Carvão ativado desenvolvido a partir da mistura de bagaço de vinhaça	50,23	Arslanoglu <i>et al.</i> (2019)
Composto magnético de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , quitosana e bentonita	62,1	Feng <i>et al.</i> , (2019)
Aerogel de celulose	83,4	Pei <i>et al.</i> , (2021)
Óxido de grafeno magnético funcionalizado por cloreto de poli(dialil dimetil amônio)	95,2	Li <i>et al.</i> , (2018)
Compostos de óxido de grafeno em líquido iônico	109,1	Hao <i>et al.</i> , (2019)
Celulose derivada de resíduos de jornais funcionalizada com imidazol	129,3	Song <i>et al.</i> , (2020)
Nanofibras de celulose revestidas com Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> baseadas em acetato de celulose e quitosana	145	Karamipour <i>et al.</i> , (2020)
Óxido de grafeno	150	Shang <i>et al.</i> , (2021)
Óxido de grafeno quimicamente reduzido e funcionalizado com KOH-PEI	175	Tadjenant <i>et al.</i> , (2020)
Celulose com grupos pendentes de amônio quaternário	179,6	Liang <i>et al.</i> , (2020)
<i>Poly(acryloyl hydrazide)-grafted cellulose nanocrystal adsorbents</i>	223,8	Park <i>et al.</i> , (2020)
Óxido de grafeno; aerogel de celulose; aerogel 0,5% óxido; aerogel 1% óxido	142,1; 108,52;129,22; 121;78	Este estudo

#### 5.4 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os resultados referentes às isotermas de adsorção obtidas para os materiais adsorventes empregados, nas três temperaturas avaliadas, estão ilustrados na Figura 24.

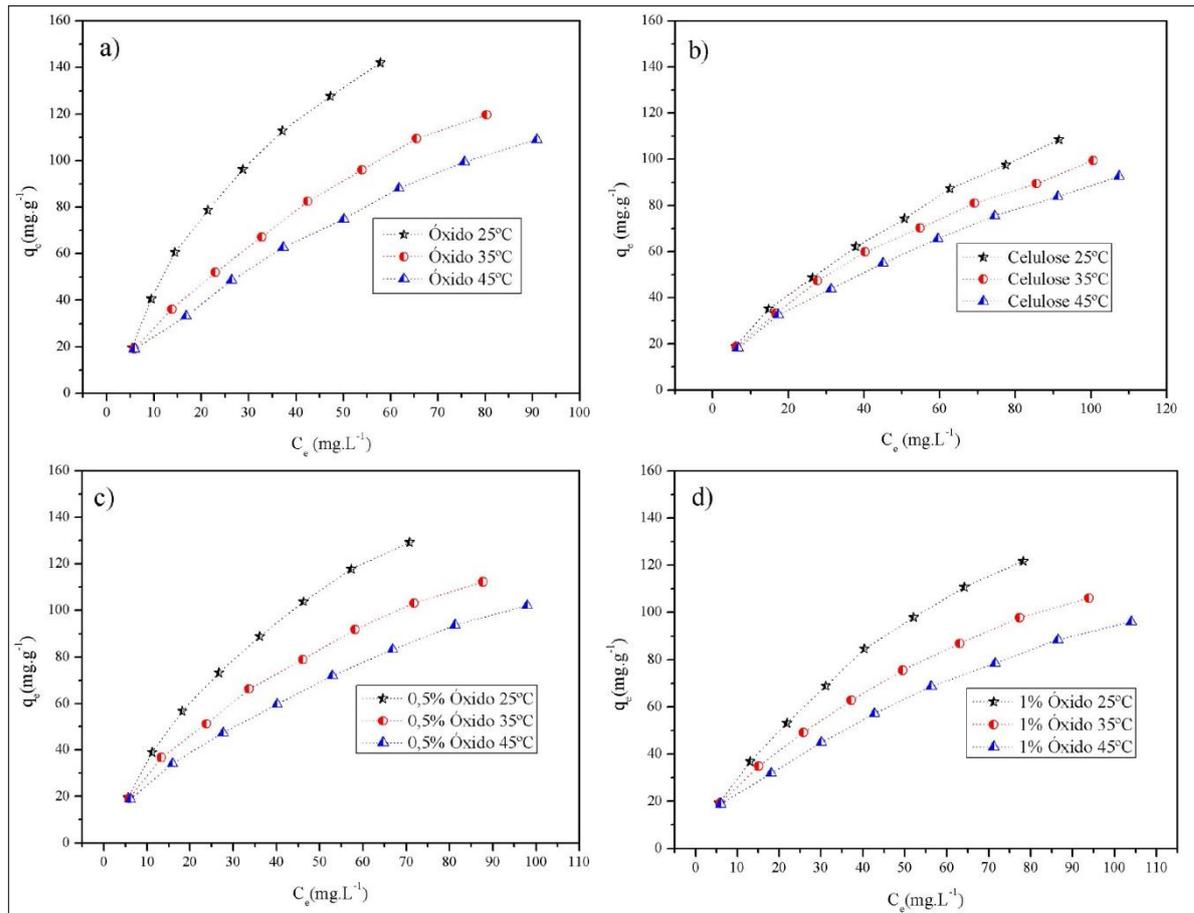


Figura 24 - Isothermas de adsorção de cromo hexavalente a 25,35 e 45 °C. (a) óxido de grafeno; (b) aerogel celulose; (c) aerogel 0,5% óxido; (d) aerogel 1% óxido.

Condições experimentais:  $\nu = 200$  rpm; pH = 2(óxido), 3(aerogéis);  $t = 8$ h.

Observando-se a forma das isothermas obtidas, pode-se notar que as mesmas, para todos os materiais adsorventes, podem ser classificadas como favoráveis para a adsorção de cromo hexavalente, de acordo com a classificação de Weber e Chakravorti (1974), conforme demonstrado na seção 3.8 deste trabalho. Demais, verifica-se que, para os quatro adsorventes testados, a capacidade de adsorção dos materiais diminuiu com o aumento da temperatura, demonstrando que o processo de adsorção de cromo hexavalente – por estes materiais avaliados – pode ser exotérmico, em virtude do mesmo ser favorecido em baixas temperaturas.

A partir do levantamento das isothermas de adsorção, foi possível se realizar uma regressão não linear a fim de se verificar qual modelo de isoterma de adsorção mais se adapta ao obtido através dos dados experimentais, estando esse ajuste, para a temperatura de 25 °C, apresentado na Figura 25, enquanto os parâmetros observados para esses modelos estão presentes na Tabela 8.

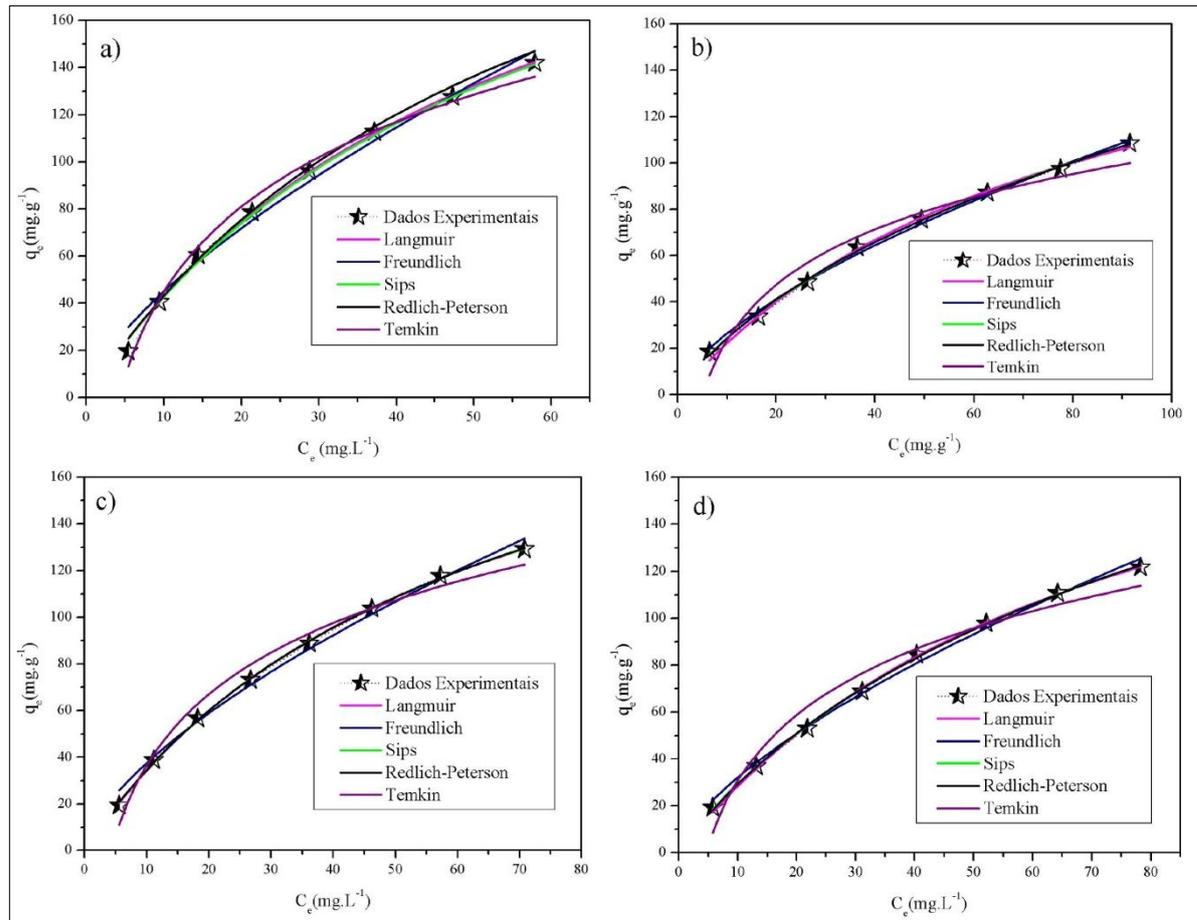


Figura 25 - Modelo de regressão para as isotermas a 25 °C. (a) óxido de grafeno; (b) aerogel celulose; (c) aerogel 0,5% óxido; (d) aerogel 1% óxido.

Condições experimentais:  $v = 200$  rpm; pH = 2(óxido), 3(aerogéis);  $t = 8$ h.

Tabela 8 - Valores dos parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção a 25 °C.

(continua)

	Material Adsorvente			
	Óxido	Celulose	0,5% Óxido	1% Óxido
<i>Langmuir</i>				
$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	274,52 ± 15,3	199,89 ± 10,4	237,42 ± 5,545	235,85 ± 7,92
$k_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,019 ± 0,01	0,01255 ± 0,01	0,0169 ± 0,007	0,014 ± 0,0007
$R^2$	0,99695	0,99698	0,99938	0,99892
$R^2_{adj}$	0,99644	0,99648	0,99927	0,99874
$\chi^2$	6,54651	3,49398	1,08061	1,64262
<i>Freundlich</i>				
$K_F$ (mg.g <sup>-1</sup> (mg.L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n</sup> )	9,569 ± 1,512	5,9984 ± 0,51	8,453 ± 0,998	7,002 ± 0,688
$n$	1,485 ± 0,096	1,553 ± 0,05	1,543 ± 0,073	1,511 ± 0,057
$R^2$	0,9851	0,99448	0,99209	0,99515

				(conclusão)
$(R^2_{adj})$	0,98262	0,9959	0,99078	0,99434
$\chi^2$	31,964	4,06664	13,73004	7,40825
<hr/>				
<i>Sips</i>				
$q_{ms} (mg.g^{-1})$	$272,79 \pm 58,8$	$218,21 \pm 33,59$	$244,53 \pm 20,92$	$282,81 \pm 37,19$
$K_s (L.mg^{-1})$	$0,019 \pm 0,003$	$0,0018 \pm 0,005$	$0,018 \pm 0,0009$	$0,0141 \pm 0,0008$
$\beta_s$	$1 \pm 0,112$	$0,828 \pm 0,067$	$0,983 \pm 0,046$	$0,917 \pm 0,048$
$R^2$	0,99668	0,99863	0,99939	0,99932
$R^2_{adj}$	0,99535	0,99808	0,99915	0,99905
$\chi^2$	8,557	1,90867	1,26223	1,24738
<hr/>				
<i>Redlich-Peterson</i>				
$K_{RP} (L.g^{-1})$	$5,069 \pm 1,018$	$3,599 \pm 0,892$	$4,153 \pm 0,275$	$3,597 \pm 0,371$
$\alpha_{RP} ((mg.L^{-1})^{-\beta})$	$0,017 \pm 0,033$	$0,106 \pm 0,1$	$0,023 \pm 0,011$	$0,033 \pm 0,023$
$\beta_{RP}$	$1 \pm 0,3869$	$0,655 \pm 0,13$	$0,9453 \pm 0,094$	$0,8399 \pm 0,119$
$R^2$	0,9932	0,99842	0,99932	0,99916
$R^2_{adj}$	0,99048	0,99779	0,99909	0,99883
$\chi^2$	17,504	10,95052	1,37035	1,53612
<hr/>				
<i>Temkin</i>				
$b_T (J.mol^{-1})$	0,09302	0,11834	0,099992	0,10576
$A_T (L.mg^{-1})$	$0,238 \pm 0,023$	$0,1981 \pm 0,006$	0,23017	$0,2149 \pm 0,046$
$R^2$	0,9892	0,9516	0,97726	0,95861
$R^2_{adj}$	0,9811	0,9153	0,9602	0,92756
$\chi^2$	34,7535	83,98836	59,2432	94,77268

A partir dos parâmetros obtidos para o ajuste não linear, pode-se notar que, para todos os materiais adsorventes, os modelos de isoterma de Langmuir, Sips e Redlich-Peterson foram os que apresentaram maiores valores para o  $R^2$  e  $R^2_{adj}$ , além de apresentarem os menores valores para  $\chi^2$ , o que, desse modo, indica que esses modelos são os que apresentaram um melhor ajuste de regressão não linear. Ademais, observando-se os valores das constantes do modelo de Sips ( $\beta_s$ ) e Redlich-Peterson ( $\beta_{RP}$ ), nota-se que, para todos os materiais, os valores das mesmas são bastante próximos de 1, condição que, para ambos os modelos, os faz se reduzirem ao modelo de Langmuir.

Sendo assim, observa-se que o óxido de grafeno apresentou os maiores valores para a constante  $K_L$ , seguido pelo aerogel contendo 0,5% de óxido, 1% óxido e, por último, o aerogel de celulose puro. Um maior valor para essa constante indica que há uma maior interação entre o adsorvente e o adsorvato, visto que essa constante está relacionada à afinidade entre os mesmos (YANG *et al.*, 2018). Outrossim, os maiores valores observados para a  $q_m$  também são para o óxido de grafeno e menores para o aerogel de celulose puro, demonstrando, desse modo, que a adição de óxido de grafeno ao material proporciona uma maior interação entre o material adsorvente e o cromo hexavalente.

O ajuste não linear para a temperatura de 35 °C está apresentado na Figura 26, enquanto os parâmetros observados para os modelos estão presentes na Tabela 9.

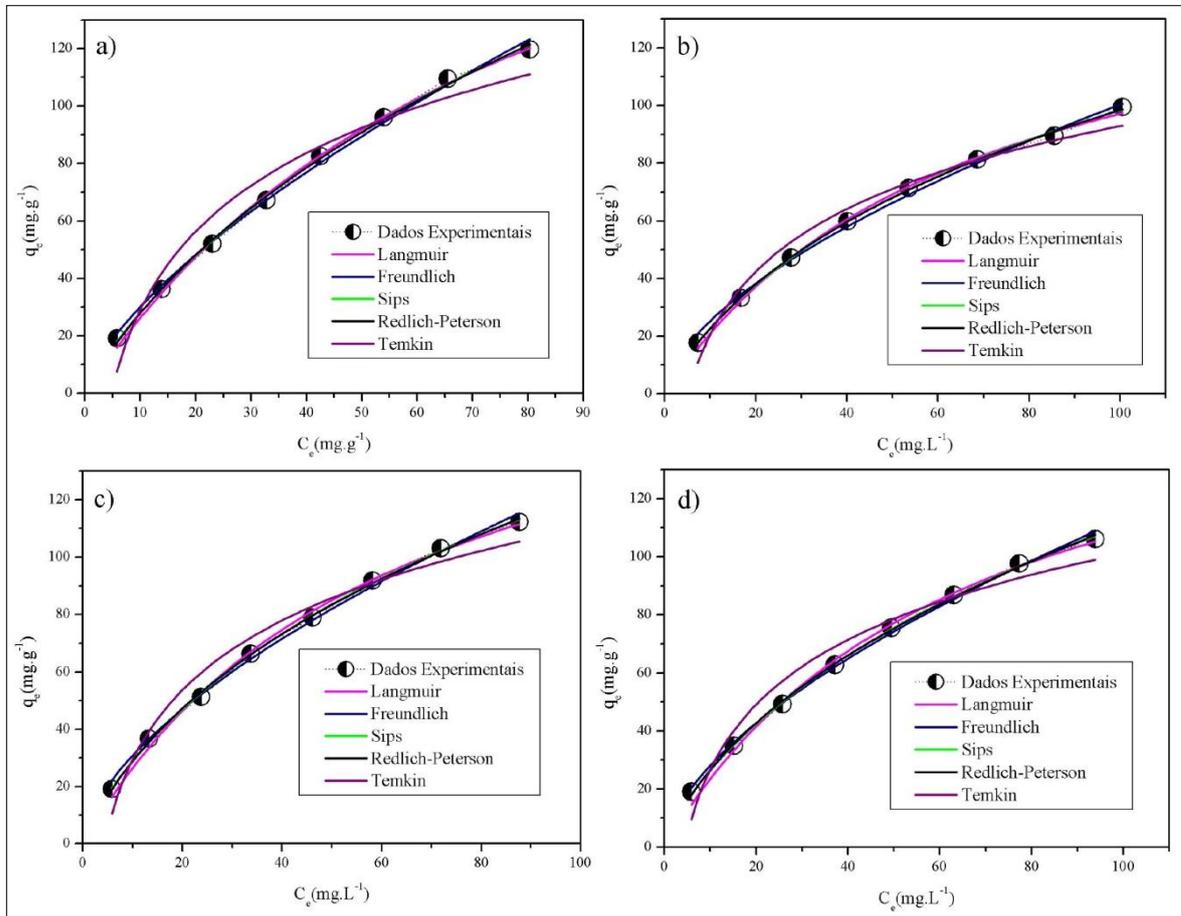


Figura 26 - Modelo de regressão para as isotermas a 35 °C. (a) óxido de grafeno; (b) aerogel celulose; (c) aerogel 0,5% óxido; (d) aerogel 1% óxido.

Condições experimentais:  $v = 200$  rpm; pH = 2(óxido), 3(aerogéis);  $t = 8$ h.

Tabela 9- Valores dos parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção a 35 °C.

(continua)

	Material Adsorvente			
	Óxido	Celulose	0,5% Óxido	1% Óxido
<i>Langmuir</i>				
$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	244,03 ± 13,6	162,84 ± 5,93	189,83 ± 9,146	179,93 ± 9,87
$k_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,012 ± 0,001	0,014 ± 0,001	0,0162 ± 0,001	0,015 ± 0,0016
$R^2$	0,9977	0,99773	0,99649	0,99545
$R^2_{adj}$	0,99732	0,99735	0,9959	0,9947
$\chi^2$	3,38778	2,13186	4,39318	4,99539
<i>Freundlich</i>				
$K_F$ (mg.g <sup>-1</sup> (mg.L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n</sup> )	6,342 ± 0,552	6,374 ± 0,591	7,617 ± 0,629	6,989 ± 0,468
$n$	1,478 ± 0,048	1,671 ± 0,06	1,647 ± 0,056	1,655 ± 0,045
$R^2$	0,99647	0,99518	0,99609	0,9945
$R^2_{adj}$	0,99588	0,99437	0,99544	0,99408
$\chi^2$	5,20957	4,52554	4,89147	5,74584
<i>Sips</i>				
$q_{ms}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	253,96 ± 52,8	221,45 ± 29,05	255,26 ± 57,14	237,03 ± 73,71
$K_s$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,012 ± 0,002	0,016 ± 0,004	0,017 ± 0,0017	0,0141 ± 0,0019
$\beta_s$	0,864 ± 0,065	0,841 ± 0,047	0,804 ± 0,052	0,758 ± 0,043
$R^2$	0,99875	0,99928	0,99905	0,99932
$R^2_{adj}$	0,99825	0,99899	0,99867	0,99905
$\chi^2$	2,21116	0,81004	1,43056	0,89296
<i>Redlich-Peterson</i>				
$K_{RP}$ (L.g <sup>-1</sup> )	5,789 ± 0,794	3,224 ± 0,386	4,669 ± 0,909	5,162 ± 1,431
$\alpha_{RP}$ ((mg.L <sup>-1</sup> ) <sup>-<math>\beta</math></sup> )	0,072 ± 0,074	0,077 ± 0,037	0,133 ± 0,086	0,243 ± 0,169
$\beta_{RP}$	0,693 ± 0,158	0,734 ± 0,069	0,666 ± 0,086	0,588 ± 0,077
$R^2$	0,99844	0,99935	0,9989	0,99895
$R^2_{adj}$	0,99782	0,99909	0,99847	0,99853
$\chi^2$	2,75853	0,73232	1,64373	1,381
<i>Temkin</i>				
$b_T$ (J.mol <sup>-1</sup> )	0,10825	0,11329	0,11308	0,10311
$A_T$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,209 ± 0,05	0,1938 ± 0,04	0,23172	0,22929

(conclusão)

$R^2$	0,94776	0,97197	0,96436	0,95372
$R^2_{adj}$	0,90858	0,95094	0,93762	0,919
$\chi^2$	115,63181	39,447	66,87366	76,29176

Da mesma forma que as isotermas obtidas a 25 °C, verifica-se que os modelos de isoterma de Langmuir, Sips e Redlich-Peterson foram os que apresentaram maiores valores para o  $R^2$  e  $R^2_{adj}$  e os menores valores para  $\chi^2$ , o indicando, novamente, que esses modelos são os que apresentaram um melhor ajuste de regressão não linear. Os valores das constantes do modelo de Sips ( $\beta_S$ ) e Redlich-Peterson ( $\beta_{RP}$ ) também estiveram mais próximos de 1, onde os modelos se reduzem ao modelo de Langmuir, do que de 0, onde se reduzem ao modelo de Freundlich.

O ajuste não linear para a temperatura de 45 °C está apresentado na Figura 27, enquanto os parâmetros observados para os modelos estão presentes na Tabela 10.

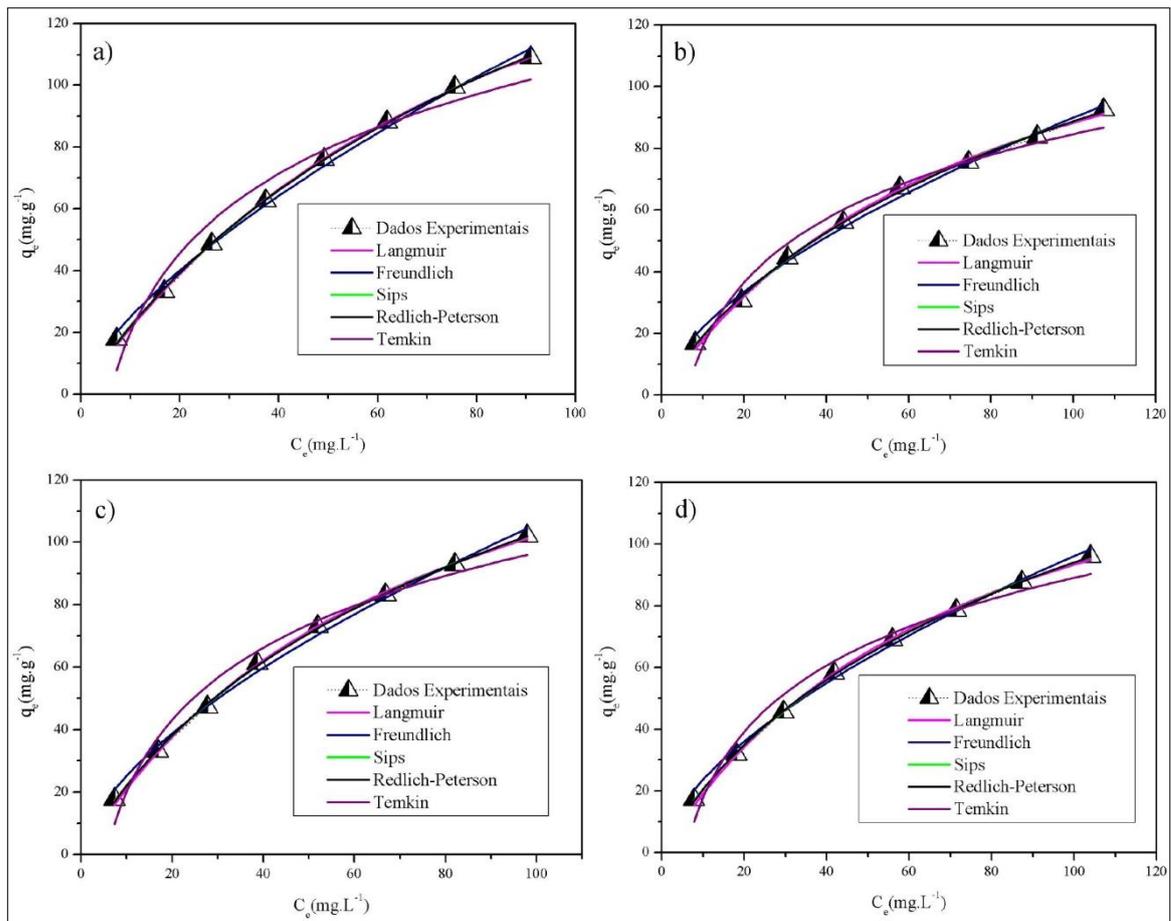


Figura 27 - Modelo de regressão para as isotermas a 45 °C. (a) óxido de grafeno; (b) aerogel celulose; (c) aerogel 0,5% óxido; (d) aerogel 1% óxido.

Condições experimentais:  $v = 200$  rpm; pH = 2(óxido), 3(aerogéis);  $t = 8$ h.

Tabela 10 - Valores dos parâmetros dos modelos de isotermas de adsorção a 45 °C.

(continua)

	Material Adsorvente			
	Óxido	Celulose	0,5% Óxido	1% Óxido
<i>Langmuir</i>				
$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )	221,90±6,19	157,68±5,72	177,93±4,75	164,58±4,72
$k_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,011±0,001	0,013±0,0008	0,0134±0,0006	0,013±0,0007
$R^2$	0,99936	0,9998	0,999	0,99877
$R^2_{adj}$	0,99925	0,99766	0,99884	0,99857
$\chi^2$	0,77849	1,62773	1,01695	1,09
<i>Freundlich</i>				
$K_F$ (mg.g <sup>-1</sup> (mg.L <sup>-1</sup> ) <sup>-1/n</sup> )	5,245±0,513	5,34±0,56	6,017±0,629	5,813±0,173
$n$	1,473±0,052	1,631±0,07	1,607±0,065	1,641±0,019
$R^2$	0,9958	0,99442	0,9943	0,99169
$R^2_{adj}$	0,99509	0,99349	0,99335	0,9916
$\chi^2$	5,09425	4,53707	5,81213	4,25956
<i>Sips</i>				
$q_{ms}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	259,06±27,4	200,03±30,59	212,06±19,54	212,23±14,83
$K_s$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,011±0,001	0,014±0,0009	0,014±0,0006	0,0145±0,0005
$\beta_s$	0,932±0,038	0,875±0,059	0,905±0,039	0,869±0,026
$R^2$	0,9996	0,9989	0,99952	0,99978
$R^2_{adj}$	0,99944	0,99845	0,99933	0,9997
$\chi^2$	0,58328	1,07817	0,58421	0,23147
<i>Redlich-Peterson</i>				
$K_{RP}$ (L.g <sup>-1</sup> )	2,559±0,198	2,468±0,345	2,755±0,232	2,69±0,19
$\alpha_{RP}$ ((mg.L <sup>-1</sup> ) <sup>-<math>\beta</math></sup> )	0,022±0,014	0,049±0,034	0,037±0,018	0,053±0,018
$\beta_{RP}$	0,868±0,106	0,7797±0,104	0,828±0,077	0,769±0,051
$R^2$	0,99949	0,99886	0,99946	0,99972
$R^2_{adj}$	0,99928	0,99841	0,99925	0,99961
$\chi^2$	0,746	1,10934	0,6573	0,29615
<i>Temkin</i>				
$b_T$ (J.mol <sup>-1</sup> )	0,12246	0,10905	0,12101	0,11805
$A_T$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0,171±0,035	0,1699±0,03	0,18325±0,03	0,17717

				(conclusão)
$R^2$	0,95735	0,96901	0,96922	0,96943
$R^2_{adj}$	0,92536	0,94577	0,94614	0,94651
$\chi^2$	77,51655	37,79918	47,08843	40,68459

Assim como para as temperaturas de 25 e 35 °C, os modelos de Langmuir, Sips e Redlich-Peterson foram os que apresentaram os maiores valores para  $R^2$  e  $R^2_{adj}$ , além dos menores valores para  $\chi^2$ , o que demonstra um bom ajuste de regressão não linear para esses modelos. Novamente, os valores obtidos para as constantes de Sips e Redlich-Peterson foram próximos de 1, o que faz com que esses modelos se reduzam ao modelo de Langmuir. Dessarte, a adsorção de cromo hexavalente pelos materiais avaliados se sucede com a formação de uma monocamada e com sítios energeticamente homogêneos, para todos os materiais usados.

Do mesmo modo que os resultados obtidos para o tempo de contato, observa-se que a adição de óxido de grafeno ao aerogel, em ambas as concentrações avaliadas neste trabalho, proporcionou um aumento na capacidade máxima de adsorção do material – avaliando-se o modelo de Langmuir – para todas as temperaturas testadas. Na temperatura de 25 °C, a qual se caracteriza como o melhor desempenho do material (em termos de quantidade adsorvida), foi possível verificar um aumento de 18,78% na quantidade máxima adsorvida ao se adicionar 0,5% de óxido de grafeno e de 17,99% ao se adicionar 1% desse material.

Avaliando-se as isotermas nas três temperaturas avaliadas, observa-se que, para todos os materiais adsorventes empregados, os valores de  $K_L$  e  $q_m$  diminuem com o aumento da temperatura, demonstrando que a adsorção de cromo hexavalente, pelos materiais utilizados, se torna menos favorável em altas temperaturas. Isso pode estar ocorrendo em virtude de uma redução de interações entre o adsorvato e o adsorvente, além de um aumento da interação entre o solvente e o adsorvato, a qual é favorecida em temperaturas mais elevadas (LIU *et al.*, 2017). Liang *et al.* (2020) também puderam observar um comportamento de isoterma de Langmuir para a adsorção de cromo hexavalente por um adsorvente a base de celulose, enquanto Mei *et al.* (2020) obtiveram um melhor ajuste para o modelo de Langmuir empregando um adsorvente baseado em óxido de grafeno para a adsorção de cromo hexavalente.

## 5.5 CINÉTICA DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Os ajustes aos modelos reacionais, obtidos a partir da análise de regressão não linear, são apresentados na Figura 28.

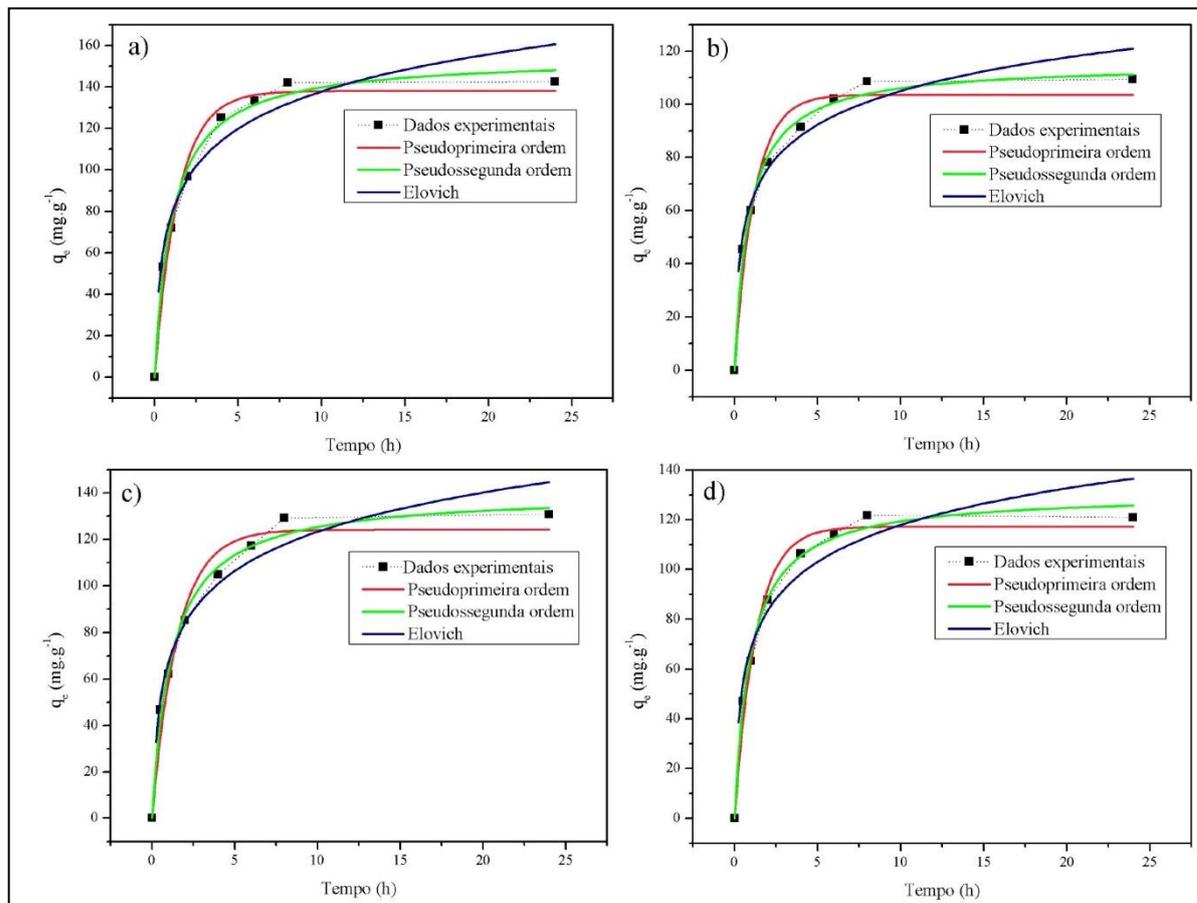


Figura 28 - Regressão para os modelos cinéticos reacionais. (a) óxido de grafeno; (b) aerogel celulose; (c) aerogel 0,5% óxido; (d) aerogel 1% óxido.

Condições experimentais:  $C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $v = 200 \text{ rpm}$ ;  $\text{pH} = 2(\text{óxido}), 3(\text{aerogéis})$ ;  
 $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Desse modo, foi possível se verificar os valores para os parâmetros referentes a cada modelo, estando os mesmos descritos na Tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros obtidos para os modelos reacionais.

	Material Adsorvente			
	Óxido	Celulose	0,5% Óxido	1% Óxido
<i>Pseudoprimeira ordem</i>				
$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	138,05 ± 3,86	103,69 ± 3,59	124,16 ± 4,69	117,27 ± 3,04
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,71 ± 0,08	0,842 ± 0,12	0,648 ± 0,09	0,778 ± 0,078
$R^2$	0,98468	0,97326	0,97402	0,98601
$R^2_{adj}$	0,98213	0,96881	0,9697	0,98367
$\chi^2$	46,31057	44,8013	63,63255	30,42388
<i>Pseudossegunda ordem</i>				
$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	154,49 ± 3,56	115,31 ± 2,34	140,09 ± 3,58	130,74 ± 2,66
$k_2 \times 10^3$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	6,16	9,91	6,05	8,01
$R^2$	0,99367	0,99444	0,99274	0,99476
$R^2_{adj}$	0,99261	0,99351	0,99153	0,99388
$\chi^2$	19,13679	9,31696	17,78394	11,398
<i>Elovich</i>				
$\alpha_E$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	387,44 ± 132,76	575 ± 261	387,44 ± 132,8	536,35 ± 267
$\beta_E$ (g.mg <sup>-1</sup> )	0,041 ± 0,004	0,055 ± 0,06	0,0411 ± 0,004	0,047 ± 0,006
$R^2$	0,97177	0,97158	0,97177	0,9595
$R^2_{adj}$	0,96707	0,96685	0,96707	0,95275
$\chi^2$	119,05953	47,61419	69,15091	88,05536

Como se pode observar, o modelo de pseudossegunda ordem apresenta os maiores valores para  $R^2$  e  $R^2_{adj}$  e os menores valores para o  $\chi^2$ , para todos os materiais adsorventes avaliados, obtendo-se valores superiores a 0,99, para esses parâmetros, em todos os materiais apreciados, o que indica que há um bom ajuste de regressão para as condições analisadas. Ademais, um bom ajuste a esse modelo implica que qualquer reação que possa estar ocorrendo na superfície do material adsorvente, provavelmente, se suceda mais rapidamente que as etapas de difusão as quais acontecem no processo, o que, possivelmente, indica que as etapas de difusão externa e intrapartícula controlam a cinética do processo de adsorção (HUBBE; AZIZIAN; DOUVEN, 2019).

O modelo de pseudossegunda ordem, inclusive, apresenta bom ajuste aos modelos reacionais em processos envolvendo adsorção de cromo hexavalente. Karamipour *et al.*

(2020) e Liang *et al.* (2020) também obtiveram melhores ajustes ao modelo reacional de pseudossegunda ordem ao realizarem adsorção de cromo hexavalente empregando adsorventes a base de celulose; Mei *et al.* (2020), por sua vez, encontraram um melhor ajuste ao modelo reacional de pseudossegunda ordem ao utilizarem materiais a base de óxido de grafeno para a adsorção de cromo hexavalente.

## 5.6 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Para se lograr o valor da constante  $k_c$ , para cada material adsorvente e em cada temperatura avaliada, utilizou-se a solução de concentração inicial de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$ . Para se obter a  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$ , utilizou-se os parâmetros obtidos para o modelo de isotermas de Langmuir com o intuito de se obter os valores de  $k_c$ , visto que esse modelo de isoterma foi o que melhor se adaptou aos dados experimentais. Os resultados referentes aos parâmetros termodinâmicos para a adsorção de cromo hexavalente, para cada material adsorvente empregado, estão descritos na Tabela 12, e as curvas referentes a equação de van't Hoff – para cada adsorvente avaliado – estão ilustrados na Figura 29.

Tabela 12 - Parâmetros termodinâmicos para a adsorção de cromo hexavalente.

(continua)

<b>Óxido de grafeno</b>						
T(K)	$k_c$	$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} (\text{kJ.mol}^{-1})$	$\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} (\text{kJ.mol}^{-1})$	$\Delta S_{\text{ads}}^{\circ} (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$R^2$	$R^2_{\text{adj}}$
298	2,45	-4,092				
308	1,49	-2,751	-22,65	-72,56	0,99362	0,98724
318	1,20	-2,359				
<b>Aerogel Celulose</b>						
T(K)	$k_c$	$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} (\text{kJ.mol}^{-1})$	$\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} (\text{kJ.mol}^{-1})$	$\Delta S_{\text{ads}}^{\circ} (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$R^2$	$R^2_{\text{adj}}$
298	1,19	-2,279				
308	0,99	-2,109	-12,81	-41,57	0,99664	0,99329
318	0,86	-1,889				
<b>Aerogel 0,5% óxido de grafeno</b>						
T(K)	$k_c$	$\Delta G_{\text{ads}}^{\circ} (\text{kJ.mol}^{-1})$	$\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} (\text{kJ.mol}^{-1})$	$\Delta S_{\text{ads}}^{\circ} (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	$R^2$	$R^2_{\text{adj}}$
298	1,83	-3,442				
308	1,28	-2,876	-22,32	-70,04	0,98238	0,96475
318	1,04	-2,297				
<b>Aerogel 1% óxido de grafeno</b>						

(conclusão)

T(K)	$k_c$	$\Delta G_{ads}^{\circ}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{ads}^{\circ}$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_{ads}^{\circ}$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>
298	1,57	-2,959				
308	1,13	-2,542	-20,68	-65,80	0,9837	0,9674
318	0,93	-2,010				

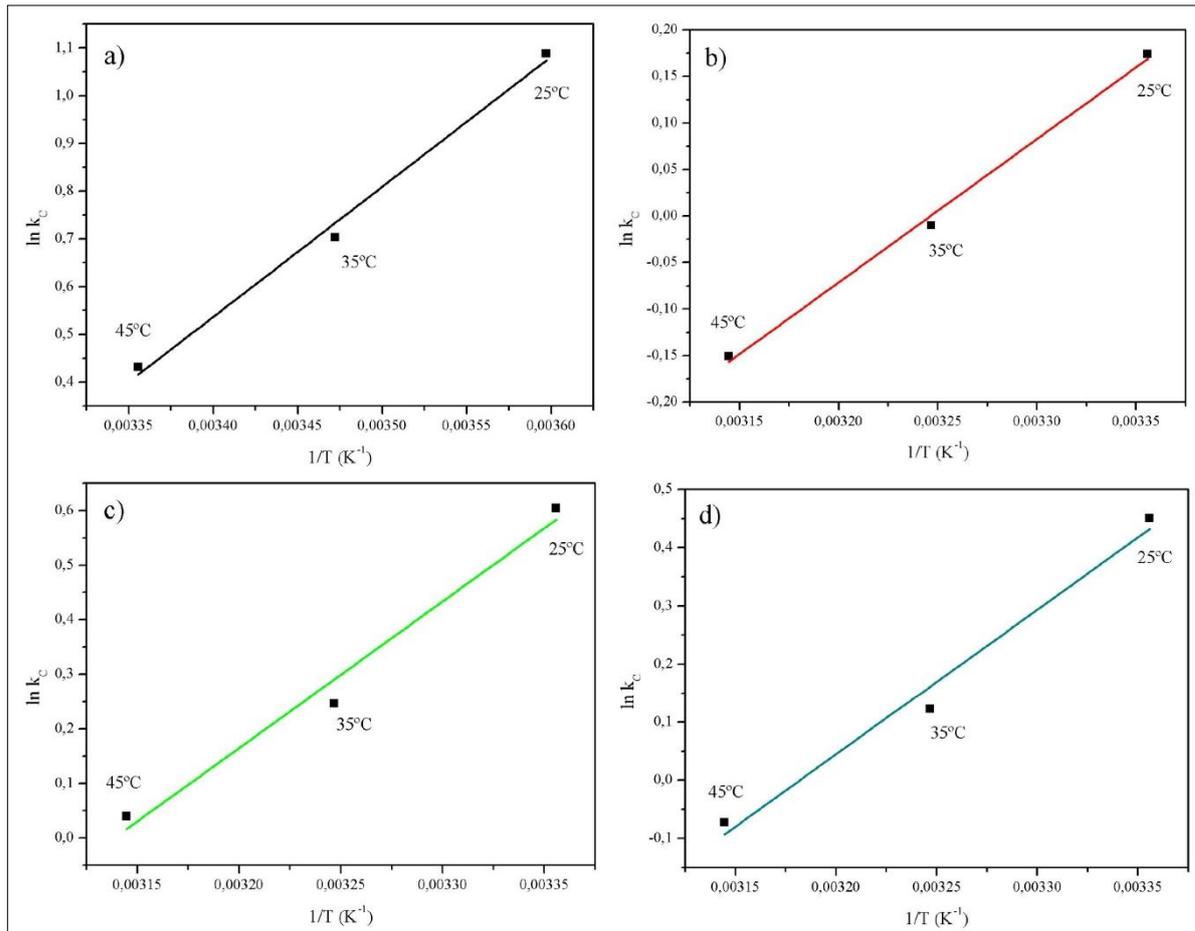


Figura 29 - Gráfico da equação de van't Hoff para a adsorção de cromo hexavalente. (a) óxido de grafeno; (b) aerogel celulose; (c) aerogel 0,5% óxido; (d) aerogel 1% óxido.

Condições experimentais:  $C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $v = 200 \text{ rpm}$ ;  $\text{pH} = 2(\text{óxido}), 3(\text{aerogéis})$ ;  $t = 8 \text{ h}$ .

Como se pode observar, os valores para a variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) sofrem uma redução (em módulo) a partir do aumento da temperatura do processo, o que, em tese, demonstra que há uma redução na espontaneidade do processo com o aumento da temperatura. Verifica-se, também, que, para todos os materiais adsorventes o valor para a variação dessa energia é menor que zero, o que implica que os processos se sucedem de maneira espontânea.

Os valores encontrados para a variação de entalpia de adsorção ( $\Delta H_{ads}^{\circ}$ ) foram inferiores a zero para todos os materiais adsorventes testados. Esse valor negativo indica que

os processos avaliados são exotérmicos, ou seja, há uma liberação de energia ao longo do processo e o mesmo é desfavorecido a partir do aumento da temperatura, o que elucida a redução da espontaneidade do mesmo – a partir da avaliação da  $\Delta G_{\text{ads}}^{\circ}$  – e a redução da capacidade de adsorção dos materiais com o aumento da temperatura. Demais, nota-se que, para todos os materiais testados, o valor de  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$  foi inferior a  $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , estando o mesmo dentro da faixa prevista para adsorção física, demonstrando que as interações as quais ocorrem entre os adsorventes e o adsorvato testado são dessa natureza (HUMELNICU; DRAGAN, 2021). De acordo com Gan *et al.* (2019), essas interações intermoleculares podem ser consideradas do tipo íon-dipolo, em virtude da interação de um íon e uma espécie neutra polarizada com carga oposta àquela do íon, fenômeno o qual ocorre em função da alteração do pH do meio. Guerra *et al.* (2013) averiguaram um comportamento exotérmico para a adsorção de cromo hexavalente, enquanto Liu *et al.* (2017) também lograram valores negativos para a  $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$  de cromo hexavalente ao utilizarem materiais a base de celulose como adsorvente, estando a magnitude desse valor, também, dentro do intervalo previsto para adsorção física.

Em relação a variação de entropia de adsorção  $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$ , verifica-se que o valor para a mesma é inferior a zero, para todos os materiais avaliados, evidenciando que há uma redução na aleatoriedade do sistema ao longo do processo de adsorção, ou seja, uma redução da desordem na interface adsorvente/solução. Kara *et al.* (2015) também puderam verificar um comportamento semelhante para a  $\Delta S_{\text{ads}}^{\circ}$  de cromo hexavalente.

## 5.7 RECUPERAÇÃO DO ADSORVENTE

Após o processo de adsorção de cromo hexavalente pelos materiais adsorventes empregados, realizou-se uma tentativa de recuperação para cada um desses materiais, a fim de se verificar a possibilidade de reutilização dos mesmos. A Figura 30 apresenta os resultados referentes às tentativas de recuperação para cada material adsorvente.

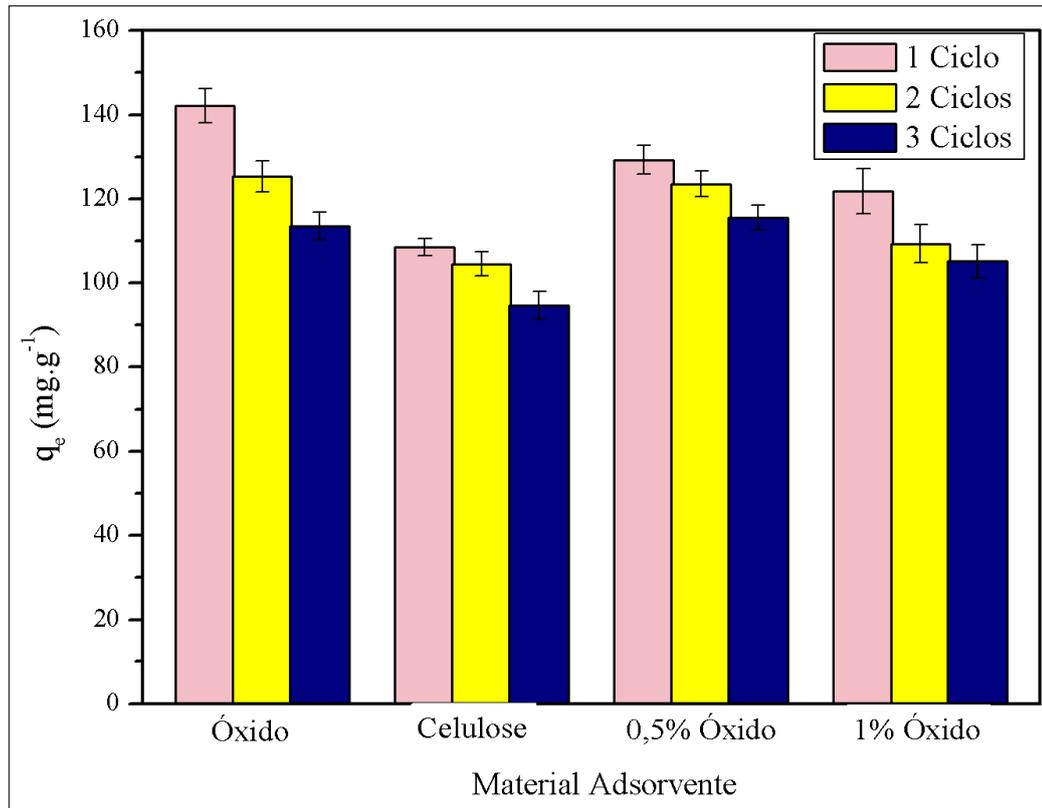


Figura 30 - Tentativa de recuperação para os materiais adsorventes.  
 Condições experimentais:  $C_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$ ;  $v = 200 \text{ rpm}$ ;  $\text{pH} = 2(\text{óxido}), 3(\text{aerogéis})$ ;  
 $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t = 8 \text{ h}$ .

Observa-se, desse modo, que para todos os materiais adsorventes ocorre um decréscimo na sua capacidade de adsorção após cada reutilização dos mesmos. Para o óxido de grafeno, verificou-se uma redução de 11,77% da capacidade de adsorção do mesmo após o primeiro ciclo de regeneração, sofrendo, posteriormente, uma redução de 9,45% do primeiro para o segundo ciclo de regeneração, representando uma redução de 20,11% na capacidade de adsorção desse material – para o cromo hexavalente – após serem sucedidos dois ciclos de regeneração.

Para o aerogel de celulose puro, a redução avaliada após um ciclo de regeneração foi de 3,67%, sendo a mesma reduzida 9,43% do primeiro para o segundo ciclo de regeneração, representando uma redução total de 12,75% na capacidade máxima de adsorção desse material, após dois ciclos de regeneração do mesmo. A partir disso, pode-se observar que a redução na capacidade de adsorção, em percentual, para o aerogel de celulose foi inferior a observada para o óxido de grafeno, isso se deve, possivelmente, a uma menor quantidade de adsorção irreversível de cromo nesse material. Ademais, verifica-se que, para esse material, a redução – em percentual – do primeiro para o segundo ciclo de regeneração é superior a observada para o primeiro ciclo de regeneração. Isso ocorre, possivelmente, em virtude de

uma deterioração das nanofibras de celulose, presentes na estrutura do material, após longos tempos de exposição em meios ácidos.

Ao se verificar a regeneração do aerogel contendo 0,5% de óxido de grafeno, nota-se que há uma redução de 4,38% após o primeiro ciclo de recuperação, e de 6,46% do primeiro para o segundo ciclo, totalizando uma redução de 10,56% na capacidade adsortiva desse material após dois ciclos de regeneração. Para o aerogel contendo 1% do óxido, a redução na capacidade de adsorção de cromo observada foi de 10,2%, após o primeiro ciclo de regeneração, e de 3,88% do primeiro para o segundo ciclo, totalizando uma redução de 13,68% na capacidade adsortiva do material.

A partir da tentativa de recuperação dos materiais adsorventes realizada, pode-se verificar que os aerogéis sofreram uma menor redução na sua capacidade adsortiva quando comparados ao óxido de grafeno, o que ocorre, possivelmente, em virtude de uma menor quantidade de adsorção irreversível de cromo nesses materiais. Além disso, nota-se que o aerogel contendo 0,5% de óxido de grafeno apresentou a menor redução em sua capacidade de adsorção após os dois ciclos de recuperação realizados. Contudo, observa-se que todos os materiais avaliados ainda possuem capacidade adsortiva após sucedidos 2 ciclos de regeneração dos mesmos.

## 6 CONCLUSÃO

A partir da realização do presente estudo, pode-se verificar que síntese do óxido de grafeno a partir do método de Hummers proporcionou modificações nas propriedades desse material quando comparada ao grafite, proporcionando a inserção de grupos funcionais oxigenados na estrutura do mesmo, conforme foi possível verificar através das análises de caracterização realizadas. Além disso, observou-se que a adição de óxido de grafeno, tanto na concentração de 0,5 como na concentração de 1% (m/m), proporcionou alterações nas propriedades físicas e morfológicas do aerogel de celulose, não sendo possível verificar alterações nas propriedades químicas do mesmo, o que acontece, possivelmente, em virtude de uma baixa concentração desse material na estrutura do aerogel.

Através dos ensaios de adsorção realizados, foi possível verificar que o óxido de grafeno foi o material que apresentou a maior capacidade de adsorção para o cromo hexavalente, em todas as condições averiguada no presente trabalho. A partir desses ensaios, foi possível, também, verificar que a adição de óxido de grafeno ampliou a capacidade de adsorção do aerogel de celulose para o cromo hexavalente, em ambas as concentrações avaliadas, quando comparado ao aerogel de celulose puro. Contudo, o aerogel contendo 0,5% em massa de óxido de grafeno apresentou um desempenho superior – em termos de capacidade de adsorção – que o contendo 1% (m/m) desse material. Isso ocorre, provavelmente, em virtude de uma melhor dispersão do material ao longo da amostra. Com a realização dos ensaios de adsorção, pode-se verificar, inclusive, a influência dos parâmetros experimentais avaliados, observando-se uma maior capacidade adsorptiva de cromo em meio ácido, para todos os materiais empregados.

Com relação ao comportamento do processo de adsorção, verificou-se que o modelo de isoterma de Langmuir foi o que apresentou o melhor ajuste para os dados experimentais, para todos os materiais adsorventes e em todas as temperaturas testadas. Ademais, notou-se que os valores das constantes de Langmuir ( $K_L$ ) e da capacidade máxima de adsorção proposta por esse modelo ( $q_m$ ) reduziram com o aumento da temperatura do meio, demonstrando que existe uma maior afinidade entre os adsorventes testados e o cromo hexavalente em baixas temperaturas.

A respeito da cinética de adsorção, foi possível observar que o modelo reacional de pseudossegunda ordem foi o que apresentou o melhor ajuste de regressão não linear, para todos os materiais adsorventes, nas condições avaliadas neste trabalho. Desse modo, o melhor

ajuste a esse modelo sugere que a difusão de cromo hexavalente através do filme estagnado, o qual recobre as partículas dos adsorventes, e a difusão intrapartícula, através dos poros dos mesmos, controlam a cinética total do processo de adsorção. Os estudos termodinâmicos, por sua vez, demonstram que o processo de adsorção se sucede de forma espontânea – para todos os materiais testados – com uma redução na aleatoriedade do sistema. Demais, a partir da variação de entalpia de adsorção, verifica-se que o processo de adsorção de cromo hexavalente ocorre, predominantemente, por meio de adsorção física, em função da magnitude encontrada para essa grandeza, além do mesmo ser caracterizado como exotérmico, devido ao valor encontrado para a  $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$  ser inferior a zero. O que, novamente, sugere que o processo de adsorção de cromo, pelos materiais avaliados, é favorecido em baixas temperaturas.

Por fim, foi possível observar que os materiais adsorventes apresentam uma capacidade de recuperação, podendo reutilizar-se os mesmos (ao menos por duas vezes) para a adsorção de cromo hexavalente. Além disso, verificou-se que os aerogéis apresentaram uma maior capacidade de recuperação quando comparados ao óxido de grafeno, destacando-se a recuperação do aerogel contendo 0,5% de óxido de grafeno, que sofreu uma redução inferior a 11% em sua capacidade adsorptiva, após sucedidos dois ciclos de recuperação.

Dessarte, a partir do presente estudo, pode-se verificar a realização da síntese de aerogéis de celulose e óxido de grafeno, ampliando, assim, a capacidade de remoção de cromo hexavalente presente em soluções aquosas. Observou-se, inclusive, quantidades adsorvidas de 142,1 mg.g<sup>-1</sup> para o óxido de grafeno; 108,52 mg.g<sup>-1</sup> para o aerogel de celulose puro; 129,22 mg.g<sup>-1</sup> para o aerogel contendo 0,5% (m/m) de óxido de grafeno; e 121,78 mg.g<sup>-1</sup> para o aerogel contendo 1% em massa do óxido. Ademais, foi possível verificar que os mesmos podem ser reutilizados em mais de um ciclo de remoção, sem perdas de propriedades em até dois ciclos de regeneração. Desse modo, observa-se que materiais a base de celulose e óxido de grafeno podem ser empregados em processos de adsorção para a remoção de cromo hexavalente de soluções aquosas.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) produzir aerogéis com concentrações superiores de óxido de grafeno, a fim de verificar a influência do mesmo, em maiores quantidades em massa, nas propriedades dos materiais;
- b) avaliar o processo de adsorção realizando ensaios com amostras de efluentes reais;
- c) realizar a tentativa de aumento de escala do processo de adsorção, a fim de avaliar seu uso em escala industrial;
- d) utilizar soluções com concentrações iniciais superiores de cromo hexavalente, com o intuito de observar o comportamento das isothermas de adsorção em concentrações superiores desse soluto;
- e) analisar a influência de demais parâmetros no processo de adsorção de cromo hexavalente, como variação da massa do adsorvente e da velocidade de agitação, além do comportamento do processo em baixas temperaturas;
- f) avaliar a cinética de adsorção através de modelos difusionais;

## REFERÊNCIAS

- AICHOOR, A.; ZAGHOUANE-BOUDIAF, H. Single and competitive adsorption studies of two cationic dyes from aqueous mediums onto cellulose-based modified citrus peels/calcium alginate composite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 154, p. 1227–1236, 2020.
- AMOUEI TORKMAHALLEH, M. et al. Aqueous chemistry of airborne hexavalent chromium during sampling. **Air Quality, Atmosphere & Health**, v. 11, n. 9, p. 1059–1068, 2018.
- ANDERSSON, K. I.; ERIKSSON, M.; NORGRÉN, M. Removal of lignin from wastewater generated by mechanical pulping using activated charcoal and fly ash: Adsorption isotherms and thermodynamics. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 13, p. 7722–7732, 2011.
- ARABKHANI, P. et al. Decorating graphene oxide with zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) and pseudo-boehmite offers ultra-high adsorption capacity of diclofenac in hospital effluents. **Chemosphere (Oxford)**, v. 271, 2021.
- ARABY, S. et al. Aerogels based on carbon nanomaterials. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 20, p. 9157–9189, 2016.
- ARSLANOĞLU, H.; KAYA, S.; TÜMEN, F. Cr(VI) adsorption on low-cost activated carbon developed from grape marc-vinasse mixture. **Particulate science and technology**, v. 38, n. 6, p. 768–781, 2020.
- BACKES, C. et al. Production and processing of graphene and related materials. 2020
- BALLADARES, E. et al. Neutralization and co-precipitation of heavy metals by lime addition to effluent from acid plant in a copper smelter. **Minerals Engineering**, v. 122, p. 122–129, 2018.
- BAO, C. et al. Efficient adsorption/reduction of aqueous hexavalent chromium using oligoaniline hollow microspheres fabricated by a template-free method. **Journal of chemical technology and biotechnology (1986)**, v. 93, n. 4, p. 1147–1158, 2018.
- BIAN, H.; TU, P.; CHEN, J. Y. Fabrication of all-cellulose nanocomposites from corn stalk. **Journal of the science of food and agriculture**, v. 100, n. 12, p. 4390–4399, 2020.
- BLANCHARD, G.; MAUNAYE, M.; MARTIN, G. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Research**, v. 18, n. 12, p. 1501–1507, 1984.
- BORRÁS, A. et al. Preparation and Characterization of Graphene Oxide Aerogels: Exploring the Limits of Supercritical CO<sub>2</sub> Fabrication Methods. **Chemistry – A European Journal**, v. 24, n. 59, p. 15903–15911, 2018.
- BRASIL, Ministério da Saúde. **Portaria N° 2914**. Brasil: MS, 2011. Disponível em: <[http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914\\_12\\_12\\_2011.html](http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html)>. Acesso em 20 mar. 2020.
- BUDTOVA, T. Cellulose II aerogels: a review. **Cellulose**, v. 26, n. 1, p. 81–121, 2019.

- CAROLIN, C. F. et al. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 3, p. 2782–2799, 2017.
- CHEN, H. et al. Graphene oxide modified waste newspaper for removal of heavy metal ions and its application in industrial wastewater. **Materials Chemistry and Physics**, v. 244, p. 122692, 2020a.
- CHEN, J. et al. Functional rGO aerogel as a potential adsorbent for removing hazardous hexavalent chromium: adsorption performance and mechanism. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, n. 10, p. 10715–10728, 2020b.
- CHERPAK, V. et al. Robust Chiral Organization of Cellulose Nanocrystals in Capillary Confinement. **Nano Letters**, v. 18, n. 11, p. 6770–6777, 14 nov. 2018.
- CHHAJED, M. et al. Esterified superhydrophobic nanofibrillated cellulose based aerogel for oil spill treatment. **Carbohydrate Polymers**, v. 226, p. 115286, 2019.
- CHOUDHURY], P. [ROY et al. High pressure ultrafiltration CuO/hydroxyethyl cellulose composite ceramic membrane for separation of Cr (VI) and Pb (II) from contaminated water. **Chemical Engineering Journal**, v. 336, p. 570–578, 2018.
- CHUA, C. K.; PUMERA, M. Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 1, p. 291–312, 2013.
- CUI, S.; WEI, P.; LI, L. Preparation of poly (propylene carbonate)/graphite nanoplates-spherical nanocrystal cellulose composite with improved glass transition temperature and electrical conductivity. **Composites science and technology**, v. 168, p. 63–73, 2018.
- CZAKKEL, O. et al. Influence of drying on the morphology of resorcinol–formaldehyde-based carbon gels. **Microporous and mesoporous materials**, v. 86, n. 1, p. 124–133, 2005.
- DURU, İ.; EGE, D.; KAMALI, A. Graphene oxides for removal of heavy and precious metals from wastewater. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 13, p. 6097–6116, 2016.
- ERIKSSON, M.; LUNDSTRÖM, I.; EKEDAHL, L.-G. A model of the Temkin isotherm behavior for hydrogen adsorption at Pd–SiO<sub>2</sub> interfaces. **Journal of Applied Physics**, v. 82, n. 6, p. 3143–3146, 1997.
- FAKHRE, N. A.; IBRAHIM, B. M. The use of new chemically modified cellulose for heavy metal ion adsorption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 343, p. 324–331, 2018.
- FENG, G. et al. Magnetic natural composite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-chitosan@bentonite for removal of heavy metals from acid mine drainage. **Journal of colloid and interface science**, v. 538, p. 132–141, 2019.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.
- FU, R. et al. The Fabrication and Characterization of Carbon Aerogels by Gelation and Supercritical Drying in Isopropanol. **Advanced Functional Materials**, v. 13, n. 7, p. 558–562, 2003.
- GAN, G. et al. Carbon Aerogels for Environmental Clean-Up. **European journal of**

**inorganic chemistry**, v. 2019, n. 27, p. 3126–3141, 2019.

GREBENYUK, G. S. et al. Formation of graphene-capped cobalt silicides. **Applied Surface Science**, v. 470, p. 840–845, 2019.

GROULT, S.; BUDTOVA, T. Tuning structure and properties of pectin aerogels. **European Polymer Journal**, v. 108, p. 250–261, 2018.

GUERRA, D. et al. Kinetics and thermodynamics of Cr(VI) ion adsorption onto organo-bentonite from the Amazon region. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 108, n. 2, p. 317–339, 2013.

HAGHSERESHT, F.; LU, G. Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents. **Energy & Fuels**, v. 12, n. 6, p. 1100–1107, 1998.

HAO, Y. et al. Preparation of graphene oxide/cellulose composites in ionic liquid for Ce (III) removal. **Carbohydrate polymers**, v. 208, p. 269–275, 2019.

HASHEMI, M. S. et al. Secondary toxic effect of graphene oxide and graphene quantum dots alters the expression of miR-21 and miR-29a in human cell lines. **Toxicology in Vitro**, v. 65, p. 104796, 2020.

HU, X. et al. Ion-imprinted sponge produced by ice template-assisted freeze drying of salecian and graphene oxide nanosheets for highly selective adsorption of mercury (II) ion. **Carbohydrate polymers**, v. 258, 2021.

HUANG, T. et al. Polydopamine coated graphene oxide aerogels and their ultrahigh adsorption ability. **Diamond & Related Materials**, v. 86, p. 117–127, 2018.

HUBBE, M.; AZIZIAN, S.; DOUVEN, S. Implications of apparent pseudo-second-order adsorption kinetics onto cellulosic materials: A review. **Bioresources**, v. 14, n. 3, p. 7582–7626, 2019.

HUMELNICU, D.; DRAGAN, E. S. Evaluation of phosphate adsorption by porous strong base anion exchangers having hydroxyethyl substituents: kinetics, equilibrium, and thermodynamics.(Report). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 28, n. 6, p. 7105, 2021.

HUSSAIN, A. A. et al. Synthesis of functionalized mesoporous Ni-SBA-16 decorated with MgO nanoparticles for Cr (VI) adsorption and an effective catalyst for hydrodechlorination of chlorobenzene. **Materials research bulletin**, v. 133, 2021.

IJAGBEMI, C. O.; BAEK, M.-H.; KIM, D.-S. Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 1, p. 538–546, 2009.

IZADI, A. et al. Removal of iron ions from industrial copper raffinate and electrowinning electrolyte solutions by chemical precipitation and ion exchange. **Minerals Engineering**, v. 113, p. 23–35, 2017.

JANA, D. K.; ROY, K.; DEY, S. Comparative assessment on lead removal using micellar-enhanced ultrafiltration (MEUF) based on a type-2 fuzzy logic and response surface methodology. **Separation and Purification Technology**, v. 207, p. 28–41, 2018.

- Ji, Y. et al. Eco-friendly fabrication of a cost-effective cellulose nanofiber-based aerogel for multifunctional applications in Cu(II) and organic pollutants removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 255, p. 120276, 2020.
- JIA, W. L. et al. Synthesis of porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Reduced graphene oxide by a two-step method for supercapacitors with excellent electrochemical performance. **Journal of alloys and compounds**, v. 815, p. 152373, 2020.
- JIANG, C. et al. Complexation Electrodialysis as a general method to simultaneously treat wastewaters with metal and organic matter. **Chemical Engineering Journal**, v. 348, p. 952–959, 2018.
- KALIA, S. et al. Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. **Colloid and Polymer Science**, v. 292, n. 1, p. 5–31, 2014.
- KARA, A. et al. Magnetic vinylphenyl boronic acid microparticles for Cr(VI) adsorption: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. **Journal of hazardous materials**, v. 286, p. 612–623, 2015.
- KARAMIPOUR, A. et al. Using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-coated nanofibers based on cellulose acetate/chitosan for adsorption of Cr(VI), Ni(II) and phenol from aqueous solutions. **International journal of biological macromolecules**, v. 154, p. 1132–1139, 2020.
- KARGARZADEH, H. et al. Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review. **Polymer (Guilford)**, v. 132, p. 368–393, 2017.
- KASAR, A. K.; MENEZES, P. L. Synthesis and recent advances in tribological applications of graphene. **International journal of advanced manufacturing technology**, v. 97, n. 9, p. 3999–4019, 2018.
- KASZTELAN, M. et al. Ammonia modified graphene oxide – Gold nanoparticles composite as a substrate for surface enhanced Raman spectroscopy. **Applied surface science**, v. 554, 2021.
- KATHALINGAM, A. et al. Nanosheet-like ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@nitrogen doped graphene oxide/polyaniline composite for supercapacitor application: Effect of polyaniline incorporation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 830, p. 154734, 2020.
- KHALIL, H. P. S. A. et al. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 649–665, 2014.
- KLEMM, D. et al. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 22, p. 3358–3393, 2005.
- LANE, J. M. D. et al. Water desorption from rapidly-heated metal oxide surfaces—first principles, molecular dynamics, and the temkin isotherm. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 30, n. 46, p. 465002, 2018.
- LAVOINE, N.; BERGSTRÖM, L. Nanocellulose-based foams and aerogels: processing{,} properties{,} and applications. **J. Mater. Chem. A**, v. 5, n. 31, p. 16105–16117, 2017.
- LAZAREVIĆ, S. et al. Adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Sr<sup>2+</sup> ions onto natural and acid-activated sepiolites. **Applied clay science**, v. 37, n. 1, p. 47–57, 2007.

- LAZZARI, L. K. et al. Sorption capacity of hydrophobic cellulose cryogels silanized by two different methods. **Cellulose**, v. 24, n. 8, p. 3421–3431, 2017.
- LEE, A. Y. et al. Raman study of D band in graphene oxide and its correlation with reduction. **Applied surface science**, v. 536, 2021.
- LEGUIZAMO], M. A. [OYUELA; GÓMEZ], W. D. [FERNÁNDEZ; SARMIENTO, M. C. G. Native herbaceous plant species with potential use in phytoremediation of heavy metals, spotlight on wetlands — A review. **Chemosphere**, v. 168, p. 1230–1247, 2017.
- LEI, S. et al. Performance and mechanisms of emerging animal-derived biochars for immobilization of heavy metals. **Science of The Total Environment**, v. 646, p. 1281–1289, 2019.
- LI, J. et al. A novel graphene aerogel synthesized from cellulose with high performance for removing MB in water. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 41, p. 68–75, 2020.
- LI, N. et al. Magnetic graphene oxide functionalized by poly dimethyl diallyl ammonium chloride for efficient removal of Cr(VI). **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 91, p. 499–506, 2018.
- LI, Y. et al. Facile synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles decorated on 3D graphene aerogels as broad-spectrum sorbents for water treatment. **Applied Surface Science**, v. 369, p. 11–18, 2016.
- LIANG, X. et al. A cellulose-based adsorbent with pendant groups of quaternary ammonium and amino for enhanced capture of aqueous Cr(VI). **International journal of biological macromolecules**, v. 148, p. 802–810, 2020.
- LIMOUSIN, G. et al. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, n. 2, p. 249–275, 2007.
- LIN, K.; ZHAO, Y.-P. Entropy and enthalpy changes during adsorption and displacement of shale gas. **Energy (Oxford)**, v. 221, p. 119854, 2021.
- LIU, C. et al. Adsorption behavior of carboxylated cellulose nanocrystal—polyethyleneimine composite for removal of Cr(VI) ions. **Applied surface science**, v. 408, p. 77–87, 2017.
- LIU, X. et al. Effects of graphene oxide on microstructure and mechanical properties of graphene oxide-geopolymer composites. **Construction and Building Materials**, v. 247, p. 118544, 2020.
- LIU, Y.; LIU, Y.-J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, v. 61, n. 3, p. 229–242, 2008.
- LU, S. et al. Amidoxime functionalization of a poly(acrylonitrile)/silica composite for the sorption of Ga(III) – Application to the treatment of Bayer liquor. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland : 1996)**, v. 368, p. 459–473, 2019.
- MAHFOUDHI, N.; BOUFI, S. Nanocellulose as a novel nanostructured adsorbent for environmental remediation: a review. **Cellulose**, v. 24, n. 3, p. 1171–1197, 2017.
- MALEKI, S.; KARIMI-JASHNI, A. Optimization of Ni(II) adsorption onto Cloisite Na<sup>+</sup> clay using response surface methodology. **Chemosphere**, v. 246, p. 125710, 2020.

- MCGILLICUDDY, E. et al. Activated charcoal as a capture material for silver nanoparticles in environmental water samples. **Science of The Total Environment**, v. 645, p. 356–362, 2018.
- MEADOR, M. A. B. et al. Moisture-Resistant Polyimide Aerogels Containing Propylene Oxide Links in the Backbone. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 42, p. 29073–29079, 26 out. 2016.
- MEI, J. et al. Prominent adsorption of Cr(VI) with graphene oxide aerogel twined with creeper-like polymer based on chitosan oligosaccharide. **Carbohydrate polymers**, v. 247, 2020.
- MEI, Y. et al. Single-layer graphene-coated gold chip for electrochemical surface plasmon resonance study. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 411, n. 19, p. 4577–4585, 2019.
- MI, X. et al. Preparation of graphene oxide aerogel and its adsorption for Cu<sup>2+</sup> ions. **Carbon**, v. 50, n. 13, p. 4856–4864, 2012.
- MIRETZKY, P.; CIRELLI, A. F. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1, p. 1–19, 2010.
- NAJAFLOU, S. et al. Removal of Pb(II) from contaminated waters using cellulose sulfate/chitosan aerogel: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. **Journal of environmental management**, v. 286, 2021.
- NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- NATH, A. et al. Microalgal consortia differentially modulate progressive adsorption of hexavalent chromium. **Physiology and Molecular Biology of Plants**, v. 23, n. 2, p. 269–280, 2017.
- NEMATI, M.; HOSSEINI, S. M.; SHABANIAN, M. Novel electro dialysis cation exchange membrane prepared by 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid; heavy metal ions removal. **Journal of Hazardous Materials**, v. 337, p. 90–104, 2017.
- NEVES, T. F. et al. Influence of Adsorbent/Adsorbate Interactions on the Removal of Cationic Surfactants from Water by Graphene Oxide. **Water air and soil pollution**, v. 231, n. 6, 2020.
- OLIVEIRA, A.; PAVÃO, A. Theoretical study of hydrogen storage in metal hydrides. **Journal of Molecular Modeling**, v. 24, n. 6, p. 1–8, 2018.
- OLIVEIRA, P.B.; GODINHO, M.; ZATTERA, A. J. Oils sorption on hydrophobic nanocellulose aerogel obtained from the wood furniture industry waste. **Cellulose**, v. 25, p. 3105-3119, 2018.
- OVHAL, S. D.; RODRIGUES, C. S.; MADEIRA, L. M. Photocatalytic wet peroxide assisted degradation of Orange II dye by reduced graphene oxide and zeolites. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 96, n. 2, p. 349–359, 2021.
- PARK, S.-H. et al. Poly(acryloyl hydrazide)-grafted cellulose nanocrystal adsorbents with an

excellent Cr(VI) adsorption capacity. **Journal of hazardous materials**, v. 394, 2020.

PAVAGADHI, S. et al. Removal of microcystin-LR and microcystin-RR by graphene oxide: Adsorption and kinetic experiments. **Water Research**, v. 47, n. 13, p. 4621–4629, 2013.

PEI, Y. et al. Cr(VI) removal by cellulose-based composite adsorbent with a double-network structure. **Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects**, v. 625, p. 126963, 2021.

PENG, W. et al. A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. **Journal of Molecular Liquids**, v. 230, p. 496–504, 2017.

PÉREZ-MARÍN, A. B. et al. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 1, p. 122–131, 2007.

PIRCHEER, N. et al. Impact of selected solvent systems on the pore and solid structure of cellulose aerogels. **Cellulose**, v. 23, n. 3, p. 1949–1966, 2016.

PLAZINSKI, W.; RUDZINSKI, W.; PLAZINSKA, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 152, n. 1, p. 2–13, 2009.

QI, Y. et al. Natural polysaccharides-modified graphene oxide for adsorption of organic dyes from aqueous solutions. **Journal of colloid and interface science**, v. 486, p. 84–96, 2017.

REKIEL, E.; ZDZIENNICKA, A.; JAŃCZUK, B. Adsorption of surfactin at water with ethanol mixture-air interface. **Journal of Molecular Liquids**, v. 300, p. 112240, 2020.

REN, F. et al. Facile preparation of 3D regenerated cellulose/graphene oxide composite aerogel with high-efficiency adsorption towards methylene blue. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 532, p. 58–67, 2018.

ROHITH, S. et al. Fe-Ni-Doped Graphene Oxide for Uranium Removal—Kinetics and Equilibrium Studies. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 231, n. 8, 2020.

RUIHAN, P. et al. Adsorption/Reduction Behaviors of Modified Cellulose Aerogels for the Removal of Low Content of Cr(VI). **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, n. 8, p. 2199–2210, 2020.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. New York: John Wiley & Sons, 1984. 433 p.

SAHRAEI, R.; SEKHAVAT POUR, Z.; GHAEMY, M. Novel magnetic bio-sorbent hydrogel beads based on modified gum tragacanth/graphene oxide: Removal of heavy metals and dyes from water. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 2973–2984, 2017.

SAJAB, M. S. et al. Bifunctional graphene oxide/cellulose nanofibril aerogel loaded with Fe(III) for the removal of cationic dye via simultaneous adsorption and Fenton oxidation. **RSC Advances**, v. 6, n. 24, p. 19819–19825, 2016.

SEHAQUI, H. et al. Enhancing adsorption of heavy metal ions onto biobased nanofibers from waste pulp residues for application in wastewater treatment. **Cellulose**, v. 21, n. 4, p. 2831–2844, 2014.

SHANG, J. et al. A novel graphene oxide-dicationic ionic liquid composite for Cr(VI) adsorption from aqueous solutions. **Journal of hazardous materials**, v. 416, 2021.

SHERLALA, A. I. A. et al. A review of the applications of organo-functionalized magnetic graphene oxide nanocomposites for heavy metal adsorption. **Chemosphere**, v. 193, p. 1004–1017, 2018.

SHI, W.; CHING, Y. C.; CHUAH, C. H. Preparation of aerogel beads and microspheres based on chitosan and cellulose for drug delivery: A review. **International journal of biological macromolecules**, v. 170, p. 751–767, 2021.

SINGLETON, J.; FERRY, D. K. Graphene. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, n. 34, 2009.

SONG, W. et al. Imidazolium functionalized cellulose filter paper derived from waste newspaper and its application in removal of chromium(VI). **Reactive & functional polymers**, v. 157, 2020.

SRASRI, K. et al. Recovery potential of cellulose fiber from newspaper waste: An approach on magnetic cellulose aerogel for dye adsorption material. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 119, p. 662–668, 2018.

SUO, F. et al. Rapid removal of triazine pesticides by P doped biochar and the adsorption mechanism. **Chemosphere**, v. 235, p. 918–925, 2019.

TADJENANT, Y. et al. Graphene oxide chemically reduced and functionalized with KOH-PEI for efficient Cr(VI) adsorption and reduction in acidic medium. **Chemosphere (Oxford)**, v. 258, 2020.

TANG, L. et al. Combination of graphene oxide with flax-derived cellulose dissolved in NaOH/urea medium to generate hierarchically structured composite carbon aerogels. **Industrial Crops & Products**, v. 130, p. 179–183, 2019.

TORRES-SILVA; LÓPEZ-BONILLA, J. L. Aspectos quirales del grafeno. **Ingeniare. Revista chilena de ingeniería**, v. 19, n. 1, p. 67–75, 2011.

TRAN, H. N. et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. **Water research (Oxford)**, v. 120, p. 88–116, 2017.

VARDHAN, K. H.; KUMAR, P. S.; PANDA, R. C. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. **Journal of Molecular Liquids**, v. 290, p. 111197, 2019.

VIJAYARAGHAVAN, K. et al. Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models. **Journal of Hazardous Materials**, v. 133, n. 1, p. 304–308, 2006.

WANG, J. et al. Nanocellulose-assisted low-temperature synthesis and supercapacitor performance of reduced graphene oxide aerogels. **Journal of Power Sources**, v. 347, p. 259–269, 2017.

WANG, Q. et al. Processing nanocellulose to bulk materials: a review. **Cellulose**, v. 26, n. 13, p. 7585–7617, 2019.

- WANG, Q. et al. Adsorption of pb(Ii) from aqueous solution by mussel shell-based adsorbent: Preparation, characterization, and adsorption performance. **Materials**, v. 14, n. 4, p. 1–17, 2021.
- WANG, X. et al. Highly efficient adsorption of heavy metals from wastewaters by graphene oxide-ordered mesoporous silica materials. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 5, p. 2113–2121, 2015.
- WANG, Y. et al. A novel cellulose hydrogel coating with nanoscale Fe<sub>0</sub> for Cr(VI) adsorption and reduction. **The Science of the total environment**, v. 726, 2020.
- WEBER, T. W.; CHAKRAVORTI, R. K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. **AIChE Journal**, v. 20, n. 2, p. 228-238, 1974
- WEI, X. et al. Bio-inspired functionalization of microcrystalline cellulose aerogel with high adsorption performance toward dyes. **Carbohydrate Polymers**, v. 198, p. 546–555, 2018.
- XIAO, J. et al. l -cysteine-reduced graphene oxide/poly(vinyl alcohol) ultralight aerogel as a broad-spectrum adsorbent for anionic and cationic dyes. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 10, p. 5807–5821, 2017.
- YAHYA, E. B. et al. A Review on Revolutionary Natural Biopolymer-Based Aerogels for Antibacterial Delivery.(Report). **Antibiotics**, v. 9, n. 10, 2020.
- YAMAMOTO, T. et al. Control of mesoporosity of carbon gels prepared by sol–gel polycondensation and freeze drying. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 288, n. 1, p. 46–55, 2001.
- YANG, Z. et al. In-situ functionalization of poly(m-phenylenediamine) nanoparticles on bacterial cellulose for chromium removal. **Chemical engineering journal (Lausanne, Switzerland : 1996)**, v. 344, p. 441–452, 2018.
- YAO, Q. et al. 3D assembly based on 2D structure of Cellulose Nanofibril/Graphene Oxide Hybrid Aerogel for Adsorptive Removal of Antibiotics in Water. **Scientific Reports**, v. 7, 2017.
- YI, L. et al. Facile fabrication of wood-inspired aerogel from chitosan for efficient removal of oil from Water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 385, p. 121507, 2020.
- ZANINI, M. et al. Producing aerogels from silanized cellulose nanofiber suspension. **Cellulose**, v. 24, n. 2, p. 769–779, 2017.
- ZHANG, L. et al. Highly efficient and selective capture of heavy metals by poly(acrylic acid) grafted chitosan and biochar composite for wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 378, p. 122215, 2019.
- ZHANG, X. et al. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 338, p. 102–123, 2017.
- ZHANG, X. et al. Physiological responses of Suaeda glauca and Arabidopsis thaliana in phytoremediation of heavy metals. **Journal of Environmental Management**, v. 223, p. 132–139, 2018.
- ZHAO, D. et al. Facile preparation of amino functionalized graphene oxide decorated with

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for the adsorption of Cr(VI). **Applied Surface Science**, v. 384, p. 1–9, 2016.

ZHOU, C. et al. A hybrid monolithic column based on boronate-functionalized graphene oxide nanosheets for online specific enrichment of glycoproteins. **Journal of Chromatography A**, v. 1498, p. 90–98, 2017.

ZHOU, S. et al. Preparation of cellulose–graphene oxide aerogels with N-methyl morpholine-N-oxide as a solvent. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 135, n. 15, p. 46152, 2018.

ZHU, L. et al. Effect of TiO<sub>2</sub> content on the properties of polysulfone nanofiltration membranes modified with a layer of TiO<sub>2</sub>–graphene oxide. **Separation and Purification Technology**, v. 242, p. 116770, 2020.