



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MARCELA BINO DA SILVA SANTOS

**ESTUDO COMPARATIVO DA UTILIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE ÓXIDO DE
GRAFENO/ÓXIDO DE FERRO E HIDROGEL DE ÁGAR/ÓXIDO DE GRAFENO
PARA ADSORÇÃO DE QUINOLINA**

Recife
2023

MARCELA BINO DA SILVA SANTOS

**ESTUDO COMPARATIVO DA UTILIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE ÓXIDO DE
GRAFENO/ÓXIDO DE FERRO E HIDROGEL DE ÁGAR/ÓXIDO DE GRAFENO
PARA ADSORÇÃO DE QUINOLINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Maurício Alves da Motta Sobrinho

Coorientadora: Caroline Maria Bezerra de Araújo

Recife

2023

Catálogo na fonte
Bibliotecário Gabriel Luz, CRB-4 / 2222

S237e Santos, Marcela Bino da Silva.
Estudo comparativo da utilização de compósitos de óxido de grafeno/óxido de ferro e hidrogel de ágar/óxido de grafeno para adsorção de quinolina / Marcela Bino da Silva Santos, 2023.
65 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho.
Coorientadora: Profa. Dra. Caroline Maria Bezerra de Araújo.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Recife, 2023.
Inclui referências e apêndice.

1. Engenharia Química. 2. Óxido de grafeno. 3. Nanocompósitos adsorventes. 4. Quinolina. 5. Análise. 6. Comparativa. 7. Tratamento de água. I. Motta Sobrinho, Maurício Alves da, (Orientador). II. Araújo. Caroline Maria Bezerra de (Coorientadora). III. Título.

660.2 CDD (22. ed.)

UFPE
BCTG / 2023 - 249

MARCELA BINO DA SILVA SANTOS

**ESTUDO COMPARATIVO DA UTILIZAÇÃO DE COMPÓSITOS DE ÓXIDO DE
GRAFENO/ÓXIDO DE FERRO E HIDROGEL DE ÁGAR/ÓXIDO DE GRAFENO
PARA ADSORÇÃO DE QUINOLINA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro Acadêmico de Tecnologia e Geociências, como requisito para a obtenção do título de Mestra em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Aprovado em: 16 / 08 / 2023.

BANCA EXAMINADORA

Participação por Videoconferência

Prof. Dra. Glória Maria Vinhas (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. Lucas Meili (Examinador Externo)
Universidade Federal de Alagoas

Participação por Videoconferência

Prof. Dr. José Geraldo de Andrade Pacheco Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Gostaria de aproveitar este momento para expressar minha profunda gratidão a todos que contribuíram para a realização desta dissertação. Com imensa satisfação, chego ao final desta jornada acadêmica, e isso não teria sido possível sem o apoio e o carinho de muitas pessoas ao meu redor.

Primeiramente, sou imensamente grata ao meu orientador, Mauricio Alves da Motta Sobrinho, e à minha co-orientadora, Caroline Maria Bezerra de Araujo, cuja sabedoria, orientações e paciência foram fundamentais para guiar meus passos ao longo deste processo. Seus comprometimentos em compartilhar conhecimento e em incentivar o meu crescimento acadêmico foram fundamentais para o sucesso deste trabalho.

Minha gratidão se estende aos professores e colegas do departamento Bruna Figueredo do Nascimento, Joana Eliza de Santana, Maryne Patrícia Silva, Ronald Keverson da Silva Santos e Welenilton José do Nascimento Júnior, que compartilharam ideias e proporcionaram um ambiente acadêmico inspirador e enriquecedor. O convívio com vocês foi fundamental para o meu crescimento intelectual e pessoal.

À minha família e amigos, que estiveram ao meu lado em todos os momentos, meu sincero agradecimento. Seu amor, encorajamento e apoio incondicional foram meu alicerce durante toda essa jornada, e sou verdadeiramente grato(a) por ter vocês ao meu lado.

A todos os professores do PPGEQ pelo aprendizado proporcionado.

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP, por meio do Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015. Em particular ao PRH 30.1, do Departamento de Engenharia Química do Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro. Também agradeço ao Laboratório do Grupo de Processos e Tecnologias Ambientais (GPTA) onde foram realizados os experimentos.

Ao Professor Marcos Gomes Ghislandi pelas análises realizadas na Universidade Federal Rural de Pernambuco, Campus de Engenharia (UACSA).

Por fim, agradeço a todas as fontes de conhecimento e inspiração que consultei ao longo deste trabalho, sejam elas livros, artigos, pesquisas ou quaisquer outras referências. Cada contribuição foi relevante e contribuiu para alicerçar as bases desta dissertação.

Que este trabalho possa de alguma forma retribuir à comunidade acadêmica e à sociedade o que generosamente recebi durante todo esse processo. Agradeço a todos que de alguma forma fizeram parte dessa jornada, direta ou indiretamente, tornando possível a conclusão desta dissertação.

Com muita gratidão,

Marcela Bino

“O progresso humano não deve ser obtido à custa da destruição da natureza. Devemos encontrar maneiras de prosperar em harmonia com o meio ambiente, preservando os recursos naturais para as gerações futuras”. (Ban Ki-moon)

RESUMO

A quinolina é um composto nitrogenado básico amplamente encontrado nas frações mais pesadas do refino do petróleo. Devido à sua característica básica, a quinolina interage com os sítios ácidos dos catalisadores do refino de petróleo, desativando-os. É tóxico e prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente. Neste trabalho, o hidrogel compósito com óxido de grafeno e ágar (OG/ágar - 50%OG 50%ágar) e o nanocompósito magnético de óxido de grafeno (Mag.OG) foram sintetizados, caracterizados e testados para a remoção de quinolina em solução aquosa. Testes iniciais de adsorção em batelada foram realizados para avaliar o efeito do pH inicial da solução de quinolina. Após a caracterização dos adsorventes via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), Difração de Raio X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA), foram realizados os demais ensaios de adsorção em batelada. Nos ensaios de equilíbrio para obtenção das isotermas de adsorção, os modelos de Freundlich, Langmuir e Sips foram ajustados aos pontos experimentais. Todos modelos de isoterma avaliados se ajustaram bem aos dados de equilíbrio com OG/ágar, porém para o Mag.OG o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou. Em relação aos dados experimentais da cinética de adsorção, o modelo de difusão externa de Boyd se ajustou melhor aos dados com $R^2 > 0,94$. Experimentalmente, foram obtidos valores de capacidade adsortiva próximos de 25 mg.g⁻¹ e 53 mg.g⁻¹ para OG/ágar e Mag.OG, respectivamente. A influência da concentração inicial de ácido acético e acetato de sódio no processo de adsorção foi avaliada, e o aumento da concentração não apresentou efeito significativo na capacidade de adsorção. Testes de adsorção-dessorção foram realizados com HCl e NaOH, e a quinolina foi eficientemente recuperada com NaOH mesmo após três ciclos de adsorção-dessorção. Ambos adsorventes se mostraram como alternativas viáveis para aplicação na remoção da quinolina, porém no geral, o Mag.OG apresentou maior capacidade de adsorção nos ensaios realizados.

Palavras-chave: óxido de grafeno; nanocompósitos adsorventes; quinolina; análise comparativa; tratamento de água.

ABSTRACT

Quinoline is a basic nitrogenous compound widely found in the heavier fractions of petroleum refining. Due to its basic characteristic, quinoline interacts with the acid sites of petroleum refining catalysts, deactivating them. It is toxic and harmful to human health and the environment. In this work, the composite hydrogel with graphene oxide and ágar (OG/ágar - 50%OG 50%ágar) and the magnetic nanocomposite of graphene oxide (Mag.OG) were synthesized, characterized and tested for the removal of quinoline in aqueous solution. Preliminary batch adsorption tests were carried out to evaluate the effect of the initial pH of the quinoline solution. After the characterization of the adsorbents via Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA), batch adsorption tests were carried out. In the adsorption equilibrium isotherm tests the Freundlich, Langmuir and Sips isotherm models were fitted to the equilibrium data. All evaluated isotherm models fitted well to the equilibrium data with GO/ágar, however, for Mag.OG, Freundlich model showed the best fit. Regarding the experimental data of adsorption kinetics Boyd's external diffusion model best fitted the data with $R^2 > 0.94$. Experimentally, adsorptive capacity values of 25 mg.g⁻¹ and 53 mg.g⁻¹ (approximately) were obtained for OG/ágar and Mag.OG, respectively. The influence of the initial concentration of acetic acid and sodium acetate on the adsorption process was evaluated, and increasing the concentration did not have a significant effect on the adsorption capacity. Adsorption-desorption tests were performed with HCl and NaOH, and quinoline was efficiently recovered with NaOH even after three cycles of adsorption-desorption. Both adsorbents proved to be viable alternatives for application in the removal of quinoline, but overall, Mag.OG showed a greater adsorption capacity in all the experiments performed.

Keywords: graphene oxide; nanocomposite adsorbents; quinoline; water treatment; comparative analysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura química da quinolina	17
Figura 2 –	Esquema ilustrando as origens dos efluentes na indústria do petróleo	20
Figura 3 –	Classificação das isotermas de adsorção proposta por Webber e Chakravorti	24
Figura 4 –	Etapas da cinética da transferência de massa na adsorção	27
Figura 5 –	Estruturas do (a) grafeno, (b) óxido de grafeno e (c) óxido de grafeno reduzido	30
Figura 6 –	Resultados das análises de MEV para a amostra liofilizada do hidrogel de OG/ágar (a, b) com 0.5kx e 2kx de magnificação; e para a amostra de Mag.OG (c, d) seca com 3kx e 10kx de magnificação; análises de EDS para o Mag.OG (e) e para o OG/ágar (f)	40
Figura 7 –	Gráficos de DRX (a), espectros FTIR (b), e curvas TGA/DTG (c, d) para os nanocompósitos à base de OG produzidos	42
Figura 8 –	Espectros de absorção de quinolina em diferentes pH (a) e o efeito do pH inicial da solução de quinolina na adsorção (b) com barras de erro em vermelho - condições: $m = 0,0025$ g (base seca), $V = 50$ mL, $t = 3$ h, $T = 25$ °C, $C_{QN} = 10$ mg.L ⁻¹	45
Figura 9 –	Isotermas de adsorção de equilíbrio para quinolina usando Mag.OG (a) e OG/ágar (b) como adsorventes (condições: $m = 0,005$ g (base seca), $V = 50$ mL, $pH = 4,0$, $t = 2$ h, $T = 25$ °C)	46
Figura 10 –	Resultados experimentais e modelagens cinéticas de adsorção para as equações de BED (a), LDF (b), pseudo-primeira ordem (c) e pseudo-segunda ordem (d) (condições: $m = 0,005$ g (base seca), $V = 50$ mL, $pH = 4,0$, $T = 25$ °C, $C_{QN} = 20$ mg.L ⁻¹)	49

Figura 11 –	Efeito da variação da concentração do tampão na capacidade de adsorção de quinolina, com barras de erro em vermelho (condições: $m = 0,005$ g (base seca), $V = 50$ mL, $\text{pH} = 4$, $t = 2$ h, $T = 25$ °C, $C_{\text{QN}} = 20$ mg.L ⁻¹)	52
Figura 12 –	Adsorção-dessorção usando NaOH (esquerda) e HCl (direita) como eluentes (condições: $m = 0,005$ g (base seca), $V_{\text{eluyente}} = 25$ mL, $T = 25$ °C, $C_{\text{eluyente}} = 0,30$ mol.L ⁻¹)	54
Figura A1 –	Curva analítica para quantificação da quinolina ($\text{pH} = 4$).	62
Figura A2 –	Curva analítica para quantificação da quinolina ($\text{pH} = 6,7$).	62
Figura A3 –	Resultados de caracterização do OG (a) MEV, (b) TGA, (c) FTIR.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais características da quinolina de acordo com o PubChem	18
Tabela 2 – Trabalhos recentes sobre a remoção/ degradação da quinolina	21
Tabela 3 – Parâmetros obtidos pelos ajustes das isotermas para adsorção de quinolina nos nanocompósitos	46
Tabela 4 – Capacidades adsortivas máximas de quinolina pela equação de Langmuir para diferentes adsorventes	47
Tabela 5 – Parâmetros cinéticos estimados para a adsorção de quinolina utilizando os nanocompósitos estudados	50

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1	QUINOLINA	17
2.2	TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO	19
2.3	ADSORÇÃO	22
2.3.1	Isotermas de adsorção	23
2.3.2	Cinética de adsorção	26
2.4	MATERIAIS À BASE DE GRAFENO	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO	34
3.2	PRODUÇÃO DO HIDROGEL	34
3.3	PRODUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO MAGNÉTICO	35
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	35
3.5	INFLUÊNCIA DO pH DA SOLUÇÃO NA CURVA DE QUANTIFICAÇÃO DA QUINOLINA	36
3.6	ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA	36
3.6.1	Estudo de cinética de adsorção	37
3.6.2	Estudo do equilíbrio de adsorção	37
3.7	ENSAIOS DE REGENERAÇÃO	37
3.8	INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO TAMPÃO	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO OG/ÁGAR E MAG. OG	39
4.2	EFEITO DO PH INICIAL NA ADSORÇÃO DA QUINOLINA	44
4.3	ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO	45
4.4	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO TAMPÃO NA ADSORÇÃO DA QUINOLINA	51
4.5	REGENERAÇÃO E REUSO DOS ADSORVENTES NANOCOMPÓSITOS À BASE DE ÓXIDO DE GRAFENO	53
5	CONCLUSÕES	55

REFERÊNCIAS	56
APÊNDICE A – CURVA ANALÍTICA PARA QUANTIFICAÇÃO DA QUINOLINA	62
APÊNDICE B – PRODUÇÕES ACADÊMICAS	63
ANEXOS – CARACTERIZAÇÕES DO ÓXIDO DE GRAFENO	65

1 INTRODUÇÃO

A poluição ambiental tem se tornando um grande problema nas últimas décadas, principalmente em relação à água e à sua utilização por parte das indústrias. Pois à medida que se precisa fornecer água limpa às indústrias, é necessário também fornecer água limpa à sociedade. Nos últimos anos, por exemplo, aumentou o interesse para uma gestão inteligente do uso e reuso dos recursos hídricos, com foco na solução de problemas de poluição (DE ASSIS FILHO *et al.*, 2019).

Nos efluentes de refinarias encontram-se altas concentrações de fenóis, quinolinas, piridinas e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, principalmente após os processos de coqueamento e da purificação dos gases de combustão. O refino de petróleo é o principal contribuinte para a produção de quinolina, que supera a 2.000 toneladas ao ano devido a sua toxicidade e difícil degradação os métodos de tratamento convencionais não são suficientes (KANG *et al.*, 2021; RANESHRAJA *et al.*, 2012).

A quinolina é um dos compostos nitrogenados amplamente encontrados nas frações mais pesadas no refino de petróleo por apresentar estabilidade térmica. Ela é considerada uma base fraca terciária, e devido a sua polaridade e característica básica, a quinolina acaba interagindo com os sítios ácidos dos catalisadores de refino de petróleo, desativando-os (FERREIRA *et al.*, 2019; PATEL *et al.*, 2022). Além de prejudicar o processo de refino de petróleo, a quinolina e seus derivados são tóxicos, carcinogênicos e mutagênicos, e sua emissão traz danos à saúde humana e ao meio ambiente (ALVES, 2019; WANG *et al.*, 2020).

Por apresentar alta solubilidade, mobilidade, durabilidade e baixa degradabilidade, a quinolina é facilmente detectada na água e no solo. Portanto, é de grande importância, no aspecto ambiental, explorar e alcançar o tratamento de efluentes de coque com a finalidade de diminuir o seu descarte (KANG *et al.*, 2021; LUO *et al.*, 2020). Além disso, devido à elevada gama de aplicações da quinolina na química orgânica industrial e sintética, métodos de separação que favoreçam a sua captura e valorização são essenciais do ponto de vista econômico (PATEL *et al.*, 2022).

Os processos adsorptivos são amplamente utilizados para o tratamento de efluentes industriais pelo baixo custo e alta eficiência. Deste modo, a adsorção se

apresenta como uma alternativa para a remoção de quinolina em meio aquoso para o tratamento de efluentes de coque (KANG *et al.*, 2021). Vários tipos de materiais vêm sendo testados como adsorventes, incluindo os nanomateriais. Os adsorventes nanoestruturados têm mostrado maiores eficiências no tratamento de água, principalmente devido a sua elevada área superficial (FENG *et al.*, 2015). Por apresentarem características como: área superficial alta, elevado grau de regeneração, propriedades elétricas, químicas e mecânicas únicas, sendo considerados materiais promissores na remoção de contaminantes via adsorção, os materiais a base de grafeno (MBG) se mostram como alternativas interessantes e promissoras para o tratamento de efluentes (FENG *et al.*, 2015; ARAÚJO *et al.*, 2022).

O óxido de grafeno (OG) normalmente é produzido utilizando como matéria prima o grafite, após o processo de oxidação, ao qual introduz na estrutura bidimensional do material uma grande quantidade de oxigênio na forma de grupos carbonila, hidroxilas, epóxidos e cetonas. O OG pode ser um adsorvente potencial para remoção de alguns compostos contendo nitrogênio de hidrocarbonetos líquidos (FENG *et al.*, 2015). Além disso, o OG pode ser facilmente combinado com diferentes materiais, como nanopartículas de óxido metálico, biomoléculas e polímeros, formando diferentes nanocompósitos (JOSHI e GURURANI, 2022). A dispersão e a estabilidade das folhas de OG são muito boas em água, o que dificulta a separação do OG em solução aquosa mesmo após a adsorção dos poluentes. a liberação de OG no ambiente aquático natural representa um potencial risco de contaminação secundária (CHOWDHURY *et al.*, 2013; LINGAMDINNE *et al.*, 2019). Uma alternativa seria utilizar o OG em sua forma tridimensional para reforçar sua estabilização e recuperação, através de hidrogéis à base de grafeno, ou ainda através de nanocompósitos ferromagnéticos (ARAÚJO *et al.*, 2022). O ágar foi selecionado por ser um polímero natural, biodegradável, termo reversível, econômico, não tóxico, e com grande número de grupos funcionais contendo oxigênio. As nanopartículas de óxido de ferro são amplamente utilizadas em processos adsortivos devido as suas propriedades magnéticas e de biocompatibilidade, por isso foi selecionado afim de se gerar a magnetização do OG e criar um campo magnético facilitando a separação do OG em solução aquosa (LINGAMDINNE *et al.*, 2019).

Assim sendo, o objetivo deste trabalho é estudar a preparação e aplicação de compósitos produzidos a partir de óxido de grafeno para a remoção de composto nitrogenado em meio aquoso, via processos adsortivos. Deste modo, será avaliada

por meio de ensaios adsortivos, a remoção de quinolina utilizando-se: um hidrogel compósito de OG e ágar, e um nanocompósito magnético de OG e óxido de ferro, por apresentarem boas capacidades adsortivas para compostos orgânicos.

Os objetivos específicos traçados no decorrer do trabalho foram:

- Produzir e armazenar amostras de hidrogel nanobiocompósito (1 OG : 1 ágar) e do nanocompósito magnético (1 OG : 2 óxido de ferro) para a realização dos ensaios adsortivos;
- Realizar análises de caracterização das amostras de ambos os compósitos produzidos;
- Conduzir ensaios adsortivos preliminares a fim de avaliar o efeito do pH inicial na adsorção;
- Obter isothermas de equilíbrio de adsorção e as curvas cinéticas de adsorção em batelada para a quinolina em meio aquoso, utilizando ambas as amostras de adsorventes sintetizadas;
- Realizar ensaios avaliando o efeito da concentração da solução tampão na adsorção da quinolina, bem como o processo de adsorção-dessorção para verificar o potencial regenerativo dos adsorventes produzidos.

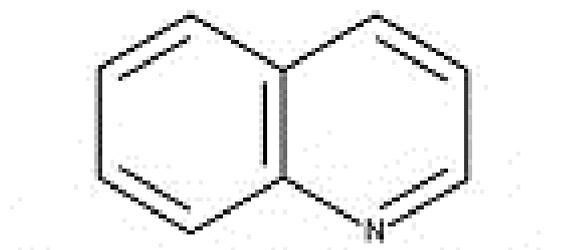
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este tópico apresenta um embasamento teórico dos fundamentos dos processos e compostos utilizados nesse trabalho, assim como um breve levantamento sobre o estado da arte, com a finalidade de fundamentar a metodologia e os resultados que serão discutidos posteriormente.

2.1 QUINOLINA

A quinolina (Figura 1) é um dos compostos heterocíclicos contendo nitrogênio encontrados em efluentes de águas residuais, tipicamente de indústrias farmacêuticas, petrolíferas e de papel e celulose (LUO *et al.*, 2020; CARVALHO *et al.*, 2020; XU *et al.*, 2017). É um dos principais compostos nitrogenados básicos encontrados no líquido de coque de combustíveis fósseis. (FENG *et al.*, 2015).

Figura 1 - Estrutura química da quinolina.



Fonte: Alves (2020)

É um líquido higroscópico incolor, de odor forte, base terciária fraca derivada do naftaleno, e escure com o passar do tempo (KANG *et al.*, 2021; CARVALHO *et al.*, 2020). Na Tabela 1 são apresentadas algumas das principais propriedades físico-químicas da quinolina. Ela pode ser utilizada como solvente na fabricação de resinas, corantes, herbicidas e outros produtos químicos finos (LUO *et al.*, 2020; XU *et al.*, 2017).

Por apresentar diversas aplicações a quinolina pode ser encontrada em águas subterrâneas, tornando-os importantes contaminantes ambientais. Por apresentar uma boa solubilidade em água ($6 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), devido a presença do átomo de N no anel da quinolina, esta tem alta biodisponibilidade sendo frequentemente detectada na água

e no solo (LUO *et al.*, 2020; XU *et al.*, 2017). E sua taxa de biodegradação depende de fatores como temperatura e condições microbianas, porém esta taxa é baixa em relação a quantidade de quinolina encontrada nas águas residuais.

Tabela 1 - Principais características da quinolina de acordo com o PubChem.

Nome	Quinolina
Sinônimos	Quinoleína, 1-Benzazina, 2,3-Benzopyridina, Benzo(b)piridina, Chinolina, Chinoleína
Fórmula molecular	C ₉ H ₇ N
Comprimentos de onda de máxima absorção em água (λ, nm)	275 nm, 299 nm, 312 nm
Peso molecular (g.mol ⁻¹)	129,16
Ponto de ebulição (°C)	138
Ponto de flash (°C)	101
Ponto de fusão (°C)	-15
Solubilidade	Mais solúvel em água quente do que fria; solúvel no etanol, éter etílico, acetona, dissulfeto de carbono e outros solventes orgânicos comuns. Na água: 6.11 g.L ⁻¹ a 25 °C.
Densidade relativa (água = 1)	1,09
pH	Base terciária fraca
pK _a	4,90
Número CAS	91-22-5

Fonte: PubChem (2023).

A quinolina também pode trazer sérios danos à saúde, por apresentar alta genotoxicidade e atividade mutagênica (LUO *et al.*, 2020). Seus riscos ambientais estão associados: a sua capacidade de bioacumulação em organismos vivos, elevando assim o nível de contaminação pela cadeia alimentar; a sua persistência ao ambiente devido a sua estabilidade química e baixa biodegradabilidade, fazendo com que permaneça no solo e na água por um longo tempo antes de ser degradada; e ao

seu impacto na saúde humana, pois a quinolina e seus derivados apresentam média toxicidade ($LD50 = 460 \text{ mg.kg}^{-1}$) e são carcinogênicos, e podem entrar no corpo humano por meio respiratório, alimentar e contato com a pele (XU *et al.*, 2017; LUO *et al.*, 2020; KANG *et al.*, 2021).

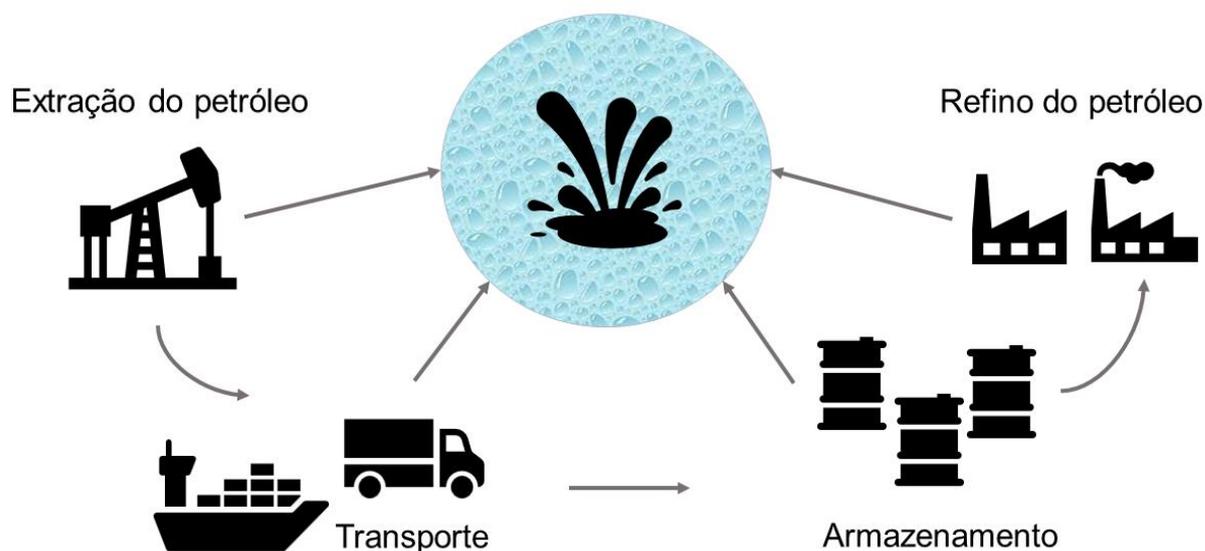
Mitigar esses riscos associados à quinolina e as outras substâncias químicas potencialmente perigosas, como controlar e diminuir a concentração de quinolina, é importante (XU *et al.*, 2017). Além de boas práticas de gestão ambiental para ajudar a reduzir a exposição e impactos ambientais devido ao uso, armazenamento, transporte e descarte da quinolina.

2.2 TRATAMENTO DE EFLUENTES DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Ao mesmo tempo que as indústrias necessitam de abastecimento de águas limpas, elas também são geradoras de grandes quantidades de efluentes contaminados com vários compostos tóxicos ao meio ambiente e à saúde humana (NZILA *et al.*, 2016). Os efluentes da indústria do petróleo são provenientes de diversos processos, que envolvem as etapas de extração, transporte, armazenamento e refino, conforme visto no esquema da Figura 2. No geral, estes efluentes apresentam uma grande variedade de poluentes como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), mercaptanos, óleos e graxa, compostos fenólicos, amônia, piridina, sulfeto, dentre outros compostos (VARJANI *et al.*, 2020). No entanto, a remoção de todas as substâncias orgânicas e oleosas presentes nos efluentes por meio do tratamento de águas é um desafio, devido às diversas formas em que o óleo pode estar na água, principalmente em quatro formas: livre, emulsionado, disperso e solubilizado (ALVES, 2019).

Figura 2 - Esquema ilustrando as origens dos efluentes na indústria do petróleo

Geração de efluentes na indústria do petróleo



Fonte: a autora

A escolha do método de separação óleo/água irá depender das características do efluente, do tamanho das gotículas de óleo dispersa, teor de sólidos suspensos e concentração de óleo. Os efluentes contaminados de indústrias petroquímicas necessitam do devido tratamento para remover ou diminuir a concentração de poluentes a níveis aceitáveis antes de sua reutilização ou descarte ao meio ambiente por ser um resíduo potencialmente tóxico (NZILA *et al.*, 2016).

Assim sendo, técnicas de tratamento de efluentes oleosos, que podem ser físicas (adsorção, filtração e coagulação), químicas (fotocatálise, eletroquímica e oxidação ultrassônica avançada), físico-químicas, biológicas (degradação aeróbica, degradação anaeróbica, degradação anóxica e degradação de co-matriz), mecânicas e elétricas, podem ser utilizadas em conjunto para aumento da eficiência da remoção de óleos. Porém, devido a toxicidade e baixa taxa de biodegradação da quinolina, o tratamento biológico não é adequado para este tipo de efluentes (ALVES, 2019; RAMESHRAJA *et al.*, 2018; WAN *et al.*, 2020).

A Tabela 2 apresenta um resumo sobre pesquisas recentes (dos últimos 6 anos) encontradas na literatura com diferentes tipos de tratamento para remoção de quinolina em efluentes.

Tabela 2 - Trabalhos recentes sobre a remoção/ degradação da quinolina.

Tratamento	Concentração de quinolina	Condições operacionais	Resultados	Referências
Adsorção com carvão ativado modificado	500 – 11.000 mg.L ⁻¹	m _{adsorvente} = 1 g V = 50 mL T = 30 °C 150 rpm	Capacidade máxima de adsorção de 56,6 mg.g ⁻¹	de Oliveira Ferreira <i>et al.</i> (2019)
Adsorção com aerogel de óxido de grafeno amina-funcionalizado	50 mg.L ⁻¹	m _{adsorvente} = 15 mg V = 50 mL T = 25 °C	Capacidade de adsorção acima de 103 mg.g ⁻¹	Kang <i>et al.</i> (2021)
Adsorção com compósito biocarvão/Fe ₂ O ₃	50 mg.L ⁻¹	m _{adsorvente} = 0,15 g V = 100 mL T = 25 °C 180 rpm	Capacidade de remoção de 99% em pH 9	Xu <i>et al.</i> (2017)
Biodegradação com <i>Pseudomonas citronellolis</i> PY1	300 mg.L ⁻¹	Temp. de incubação = 30 °C OD = 4,699 mg.L ⁻¹ pH = 7,0 – 9,0	Remoção completa em 18 h	Wang <i>et al.</i> (2019)
Biodegradação aeróbia de quinolina em reator de biofilme aerado por membrana	50 – 259 mg.L ⁻¹	Biofilme (MABR) enriquecido com bactérias aeróbicas = <i>Rhodococcus</i> (26,9 ± 3,7%), <i>Pseudomonas</i> (1,7 ± 1,2%) e <i>Comamonas</i> (0,94 ± 0,9%).	Remoção de 91,5 ± 5,2%	Tian <i>et al.</i> (2023)
Biotransformação anaeróbica da quinolina em um reator anaeróbio metanogênico	600 mg.L ⁻¹	<i>Syntrophorhabdus Syntrophus</i> Reator UASB T = 35 ± 1 °C Tempo = 48 h	Remoção de 80%	Wu <i>et al.</i> (2019)
Degradação catalítica por oxidação úmida com peróxido e Ce dopado com CuO	100 mg.L ⁻¹	m _{catalisador} = 1 g.L ⁻¹ 196 mmol.L ⁻¹ de H ₂ O ₂ T = 75 °C 120 rpm	Remoção de 98,1%	Jiao <i>et al.</i> (2021)
Eletro-Fenton heterogêneo usando eletrodos de partícula de Fe-Co-Bi/caulim (3D)	1,5 g.L ⁻¹	Dosagem de eletrodo de partícula = 40g.L ⁻¹ pH = 3,5 H ₂ O ₂ = 67,6 mmol.L ⁻¹ Condutividade elétrica = 12,7 ms/cm 20 V	Remoção de 92,1% da DBO 25 ciclos	Chen <i>et al.</i> (2022)

Fonte: a autora

O tratamento da quinolina através do processo de adsorção, utilizando adsorventes à base de carbono associado a outros compostos, se mostra eficiente apresentando boas capacidades de adsorção, além de ser um processo simples, de baixo custo e com menos poluição secundária em relação aos outros tratamentos. A escolha do adsorvente é importante pois poderá haver difícil separação e baixa reprodutibilidade (KANG *et al.*, 2021). O tratamento biológico também tem seus méritos para a degradação da quinolina devido ao seu baixo custo, processo sustentável e ambiental, porém as atividades enzimáticas dos microrganismos precisam estar em condições operacionais adequadas para remover mais de 80% da quinolina, e é um processo demorado por precisar de longo tempo para domesticação do lodo, grande área de instalação e tratamento incompleto. O uso de membranas tem as vantagens de menor ocupação do solo e ausência de lodo, contudo após certo tempo de operação, a concentração de poluição na membrana representa um desafio para o tratamento de águas residuais, além do seu alto custo de investimento. Pelo tratamento de oxidação fotocatalítica, nas condições otimizadas, pode ser removida mais de 90% de quinolina. Mas a oxidação fotocatalítica afeta negativamente o tratamento de águas residuais com muitas impurezas, baixa transmissão de luz e poluição secundária (JIAO *et al.*, 2021).

Nesse contexto, o processo adsorptivo tem se mostrado um método atrativo para a remoção de compostos orgânicos (ALVES, 2019; RAMESHRAJA *et al.*, 2018). O uso de materiais à base de grafeno tem despertado o interesse acadêmico por ser um processo de fácil utilização, indicando potencial regenerativo notório, além da possibilidade de recuperar o composto adsorvido (DE ARAUJO *et al.*, 2022).

2.3 ADSORÇÃO

É o processo de transferência de massa do tipo sólido-fluido através do acúmulo e concentração seletiva de um ou mais fluidos de determinada substância (adsorbato ou adsorvato) na superfície sólida do sólido (adsorvente). Quanto maior a superfície externa do adsorvente, por unidade de massa sólida, no geral, a adsorção tende a ser mais promissora. Em se tratando das forças envolvidas pode ocorrer por dois mecanismos: fisissorção e quimissorção. Na fisissorção, a adsorção ocorre por meio de interações físicas, geralmente atribuídas a interações de van der Waals, em

toda superfície do adsorvente de forma não localizada. Enquanto na quimissorção, ocorre a troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente resultando em novas ligações nos sítios ativos presentes no adsorvente (ALVES, 2020). Logo, neste processo as espécies presentes na fase fluida são atraídas para a área interfacial devido a existência de interações com a superfície do adsorvente (DUARTE-NETO *et al.*, 2014).

O processo ocorre em quatro etapas, onde ocorrem em sequência: contato, adsorção na superfície externa, difusão e adsorção nos sítios internos do sólido (ALVES, 2019). O pH do meio, a concentração do contaminante/ adsorvato, quantidade e tamanho da partícula do adsorvente, natureza do solvente, e temperatura são fatores que influenciam no fenômeno de adsorção. Em relação as características do adsorvente, a área superficial, tamanho dos poros, densidade, grupos funcionais na superfície e hidrofobicidade são levados em consideração no processo de adsorção. Para o adsorvato são considerados a polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade (NASCIMENTO *et al.*, 2020; FANTINEL, 2021).

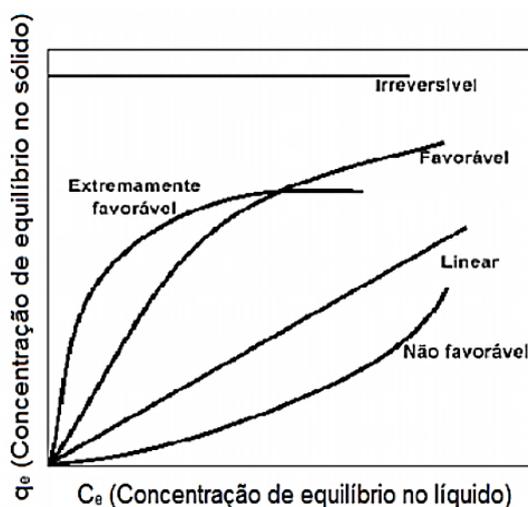
2.3.1 Isotermas de adsorção

Os isotermas de adsorção são equações matemáticas que descrevem o equilíbrio entre a quantidade de material adsorvido e concentração da solução contendo adsorvato em pressão e temperatura constante (DUARTE-NETO *et al.*, 2014). É processo experimental que, em batelada, consiste em adicionar uma quantidade de massa (m) conhecida do adsorvente em determinado volume (V) de uma série de soluções com concentrações iniciais (C_0) diferentes e conhecidas; ou ainda, um outro procedimento experimental consiste em adicionar diferentes quantidades de massa do adsorvente em determinado volume de solução do adsorvato com concentração inicial fixa. Ao se atingir o equilíbrio a concentração final do soluto na solução em equilíbrio (C_e) e a capacidade de adsorção do adsorvente (q) são obtidos (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Através deste equilíbrio é possível construir uma curva que permite estudar como um componente é acomodado pelo adsorvente sólido em um sistema sólido-líquido, e se as impurezas presentes no efluente podem ser adsorvidas pelo adsorvente estimando a quantidade máxima de impurezas que serão adsorvidos

(ALVES, 2019; FANTINEL, 2021). Segundo Webber e Chakravorti (1974), as isotermas de adsorção podem ser classificadas em cinco tipos diferentes: favorável, extremamente favorável, linear, não favorável e irreversível. A Figura 3 demonstra essa classificação.

Figura 3 - Classificação das isotermas de adsorção proposta por Webber e Chakravorti.



Fonte: adaptado de Webber e Chakravorti (1974).

A obtenção das isotermas é feita pelo tratamento dos dados experimentais e pode ser ajustada a modelos teóricos e empíricos. Dentre as principais equações, as mais utilizadas na literatura são a equação de Freundlich, Langmuir e a de Sips.

O modelo de isoterma de Langmuir (1916) foi um dos pioneiros no estudo da adequação matemática às informações da adsorção. Para esta isoterma são considerados os seguintes pontos: existe um número definido de sítios; no equilíbrio, as velocidades de adsorção e dessorção são iguais; a superfície do adsorvato possui todos os sítios de adsorção com a mesma energia de adsorção; as moléculas adsorvidas não se movem na superfície e não interagem com as moléculas adjacentes formando monocamadas adsorvidas na superfície (ALVES, 2019; ALVES, 2020; NASCIMENTO *et al.*, 2020). A equação 1 foi deduzida através destas condições.

$$q_e = \left(\frac{q_{m\acute{a}x} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \right) \quad (1)$$

Onde q_e representa a quantidade adsorvida, $q_{m\acute{a}x}$ é a quantidade máxima adsorvida, K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir e C_e a concentração de equilíbrio na solução. Os valores de C_e são determinados experimentalmente, enquanto os valores de q , são encontrados utilizando a Equação 2:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

Onde C_0 é a concentração inicial do adsorbato, V é o volume da solução e m é a massa do adsorvente. Já a isoterma de Freundlich (1932) permite ajustar bem os dados de adsorção de compostos orgânicos em adsorventes em sistemas não ideais e em adsorção em multicamada. Essa isoterma corresponde a uma distribuição exponencial de energias de adsorção e tem ampla aplicação em sistemas heterogêneos, principalmente quando há presença de compostos orgânicos (ALVES, 2020; NASCIMENTO *et al.*, 2020; FANTINEL, 2021). A Equação 3 mostra a isoterma de Freundlich:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

Onde K_F é a constante que indica a capacidade relativa de adsorção de Freundlich e $1/n$ a constante relacionada à heterogeneidade da superfície. A constante de Freundlich (K_F) está relacionada com a capacidade de adsorção do material, e quanto maior o seu valor, mais afinidade o adsorbato tem pelo adsorvente. Já o parâmetro $1/n$ quanto mais próximo de zero mais heterogênea é a superfície, e quando seu valor de encontrar entre 0,1 e 1, o processo de adsorção pode ser considerado favorável (ALVES, 2020; NASCIMENTO *et al.*, 2020; FANTINEL, 2021).

Outro modelo de isoterma também bastante utilizado é o de Sips (1948) (também conhecido como Langmuir-Freundlich), apresentado na Equação 4. O modelo de Sips engloba características dos modelos de Langmuir e Freundlich. Em baixas concentrações de adsorbato retidas no sólido, o modelo se reduz ao modelo de Freundlich, já em altas concentrações de adsorbato retidas o modelo prevê uma adsorção monocamada, característica da isoterma de Langmuir. Em que: K_s e m são as constantes de adsorção de Sips e q_s é a capacidade máxima de adsorção prevista pela isoterma de Sips (WANG e GUO, 2020 a).

$$q_e = \frac{q_s \cdot K_s \cdot C_e^m}{1 + K_s \cdot C_e^m} \quad (4)$$

No modelo de Sips, a constante m está relacionada com a heterogeneidade do sistema e o seu valor pode variar entre 0 e 1. Se m for igual a 1, a equação do modelo será à isoterma de Langmuir, indicando que a adsorção na superfície adsorvente é predominantemente homogênea. E quanto mais próximo de zero o valor de m mais heterogênea a superfície, a equação do modelo será a isoterma de Freundlich (FANTINEL, 2021; NASCIMENTO *et al.*, 2022).

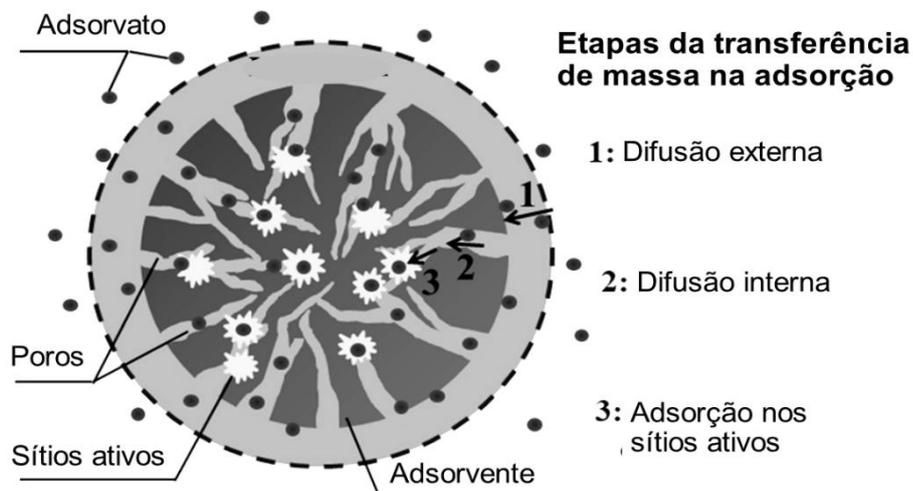
Para alcançar um eficiente tratamento do efluente desejado é importante conhecer a modelagem dos processos de adsorção. O uso de nanomateriais como adsorventes vem ganhando notoriedade devido as suas características físico-químicas exclusivas (NASCIMENTO *et al.*, 2022).

2.3.2 Cinética de adsorção

A análise do tempo em que o sistema em batelada entra em equilíbrio é fundamental para avaliar a afinidade e a capacidade de um adsorvente, pois descreve a taxa em que as moléculas de adsorvato são retidas pelo adsorvente. Esse tempo necessário para se atingir o equilíbrio é influenciado pelo tipo de adsorvente, presença de poros, tamanho da molécula de adsorvato, velocidade de agitação, pH, temperatura, força iônica, entre outros, e pode variar de minutos a dias (ALVES, 2020).

A cinética da transferência de massa na adsorção inclui três etapas, conforme pode ser visto na Figura 4. A primeira etapa se refere à difusão externa, onde ocorre a transferência do adsorvato através do filme líquido ao redor do adsorvente. A diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente é a força motriz desta etapa. A segunda etapa é a difusão interna, onde acontece a difusão do adsorvato por entre os poros do adsorvente. A terceira e última etapa está relacionada a adsorção do adsorvato nos sítios ativos do adsorvente (WANG e GUO, 2020 b).

Figura 4– Etapas da cinética da transferência de massa na adsorção.



Fonte: adaptado de Wang e Guo (2020 b).

Assim sendo, a cinética pode ser verificada considerando um conjunto de resistências à transferência de massa: na camada limite (filme), difusão externa (no exterior da partícula adsorvente) e difusão no poro (interior da partícula). A difusão externa ocorre quando a resistência à transferência de massa está confinada num filme ao redor das partículas. A transferência de massa no interior dos poros do adsorvente é governada pela difusão, e a transferência de massa na camada limite caracterizado pela convecção no filme externo, e a adsorção é isotérmica e o comportamento de equilíbrio pode ser representado pela isoterma de equilíbrio (NASCIMENTO *et al*, 2020). Outro fator a ser verificado é o tempo de contato que indica o comportamento cinético da adsorção para certo adsorvente em determinada concentração inicial do adsorvato.

Dentre dos vários modelos cinéticos conhecidos, tem-se: equação de pseudo-primeira ordem, equação de pseudo-segunda ordem, modelo de Difusão Externa de Boyd, modelo de Transferência de Massa Interna, entre outros. O modelo de pseudo-primeira ordem foi proposto por Lagergren em 1898 e é um das mais utilizadas para avaliar os processos de adsorção do sólido (DUARTE-NETO *et al*, 2014; FANTINEL, 2021). A equação 5 é descrita abaixo para o modelo de Lagergren:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

Onde k_1 é a constante da taxa de adsorção da equação de pseudo-primeira ordem, q_e se refere a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio, e q_t é a quantidade de soluto adsorvida em um tempo t .

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é baseado na capacidade de adsorção do adsorbato por relatar o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato, associado a etapa de difusão intrapartícula (ALVES, 2019; DUARTE-NETO *et al*, 2014; FANTINEL, 2021). Como mostra a equação 6 que prever esse comportamento.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (6)$$

Onde k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem, q_t é a quantidade de soluto adsorvida no tempo t e q_e é a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio.

No modelo de Boyd foi feita a dedução de um modelo cinético para descrever a difusão de adsorbato através de um filme. Assumindo que o gradiente de concentração é linear, e que a quantidade total de adsorbato por partícula em $t = 0$ igual a $q_0 = 0$ como condição inicial, tem-se a Equação 7, em que q_∞ é a capacidade de adsorção de equilíbrio em tempo infinito, e R é o coeficiente da taxa de transferência estimado pelo modelo.

$$q_t = q_\infty(1 - e^{-Rt}) \quad (7)$$

Os modelos de difusão interna assumem que a difusão do adsorbato dentro dos poros do adsorbente é a etapa mais lenta. Nesses modelos, acredita-se que a difusão do adsorbato no filme líquido ao redor do adsorbente e a sua adsorção nos sítios ativos ocorrem instantaneamente. Deste modo, a isoterma de adsorção pode ser incorporada para descrever o fenômeno de equilíbrio (WANG & GUO, 2020b). Neste caso, a Equação 8 representa o balanço de massa em um adsorvedor batelada, quando $t = 0 \rightarrow C = C_0 \rightarrow \bar{q} = 0$. Equação 9 representa a equação do modelo de Força Motriz Linear (LDF).

$$V \frac{dC}{dt} + m \frac{d\bar{q}}{dt} = 0 \quad (8)$$

$$\frac{d\bar{q}}{dt} = k_h(q^* - \bar{q}) \quad (9)$$

Onde k_h é o coeficiente de transferência de massa intrapartícula, q^* é a concentração da fase adsorvida na superfície da partícula em equilíbrio com a concentração da fase fluida (pode ser estimada utilizando-se o modelo de isoterma de equilíbrio); e \bar{q} é a quantidade média de quinolina adsorvida no adsorvente. Neste caso, a modelagem é conduzida por meio da substituição da Equação 9 na Equação 8, e resolvendo-se a equação diferencial numericamente.

2.4 MATERIAIS À BASE DE GRAFENO

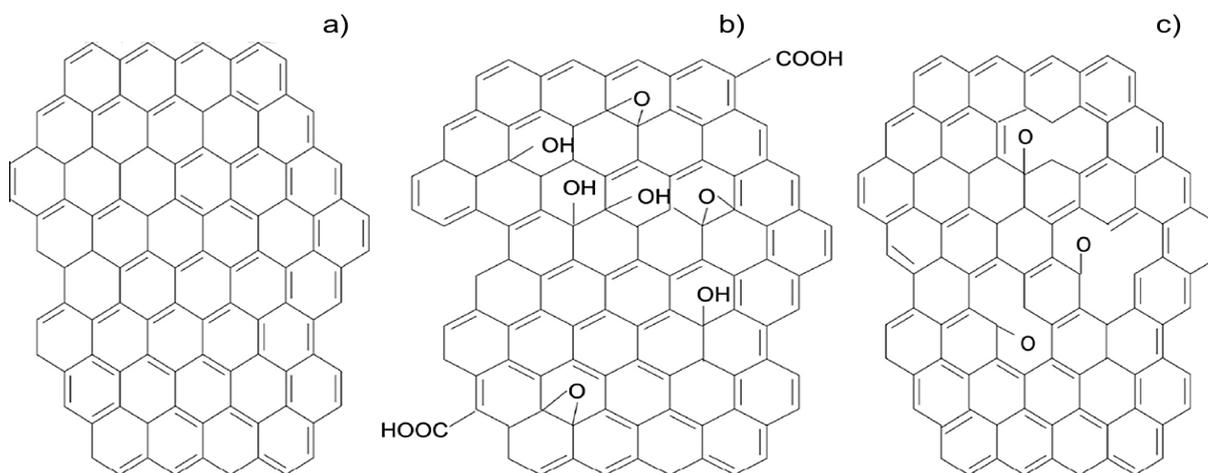
O grafeno é um material bidimensional (2D) composto por uma única camada de átomos de carbono com hibridização sp^2 que estão ligados formando uma estrutura hexagonal semelhante a um favo de mel (KOMORIZONO, 2021). Em 2004 o grafeno foi isolado pela primeira vez por Novoselov e Geim (NOVOSELOV *et al.*, 2004), e por causa das suas propriedades mecânicas e físico-químicas o grafeno tem despertado o interesse da comunidade científica para diversas aplicações.

Os materiais à base do grafeno (Figura 5.a) estão sendo explorados devido às suas propriedades, como boa estabilidade química, condutividade, grande área superficial, e potencial de reciclabilidade, na descontaminação ambiental (ARAUJO *et al.* 2022; LU *et al.*, 2020). O grafeno em sua forma oxidada é conhecido como óxido de grafeno (Figura 5.b), que é um composto amorfo por natureza, o que significa que os grupos funcionais oxigenados são anexados aleatoriamente na superfície do OG (JOSHI e GURURANI, 2022). Ele apresenta principalmente grupos carboxila, hidroxila e epóxi, possuindo, assim, uma alta capacidade para adsorção de poluentes inorgânicos e orgânicos em efluentes (THAKUR *et al.*, 2019).

Ao serem removidos os grupos funcionais da superfície do OG, tem-se então o óxido de grafeno reduzido (Figura 5 c), que apresenta por sua vez propriedades semelhantes às do grafeno. A superfície oxigenada do óxido de grafeno pode passar por uma esfoliação em meio aquoso, produzindo suspensões coloidais de folhas

individuais, que podem ser dispersas em matrizes poliméricas originando materiais compósitos e multifuncionais (FANTINEL, 2021).

Figura 5 - Estruturas do (a) grafeno, (b) óxido de grafeno e (c) óxido de grafeno reduzido.



Fonte: adaptado de Joshi e Gururani (2022).

O método químico é geralmente o mais utilizado para oxidação química do grafite para obtenção do óxido de grafeno. O método de Hummers e o método de Brodie são os mais utilizados para a síntese do óxido de grafeno. O método de Hummers envolve a adição de uma solução de permanganato de potássio (KMnO_4) a uma mistura contendo pó de grafite, ácido sulfúrico (H_2SO_4) e nitrato de sódio (NaNO_3), cuja essa adição ocorre em banho de gelo. Porém, podem haver modificações desse método, alterando algumas variáveis como a temperatura do processo, tempo de reação, retirada do NaNO_3 da síntese, ou substituição do NaNO_3 por H_3PO_4 , natureza e dosagem dos reagentes, realizando assim o método de Hummers modificado (KOMORIZONO, 2021; DE ARAÚJO *et al.*, 2022). No método de Brodie utiliza cloreto do potássio (KClO_3) e ácido nítrico (HNO_3) para a oxidação da mistura (FANTINEL, 2021; KOMORIZONO, 2021).

Por definição, nanocompósitos são materiais híbridos nos quais pelo menos um componente contém partículas do tamanho da nanoescala (JOSHI e GURURANI, 2022). Nanocompósitos à base de OG são utilizados como adsorventes por apresentarem alta eficiência de adsorção, são materiais hidrofílicos e podem realizar ligações covalentes e não covalentes devido a presença de grupos funcionais contendo oxigênio. Eles interagem fortemente com moléculas orgânicas através de

ligação de hidrogênio, empilhamento π - π , forças eletrostáticas, forças de van der Waals e interações hidrofóbicas. Entretanto, as partículas de óxido de grafeno quando em solução se encontram dispersas, o que dificulta no processo de separação do adsorvente e do efluente (ALMEIDA, 2020; DRAMOU *et al.*, 2021).

Devido a abundância de grupos funcionais de oxigênio na superfície do OG, a produção de compósitos de arquiteturas macroscópicas, como hidrogéis, aerogéis tridimensionais (3D), filme e membranas bidimensionais vem sendo estudada. Hidrogéis consistem em redes reticuladas preenchidas por água, com alta porosidade e fortes redes de reticulação química. Por serem obtidos geralmente de polissacarídeos, os hidrogéis têm sido utilizados em vários campos, como no tratamento de efluentes, biomedicina e agricultura, devido a sua não toxicidade, biodegradabilidade, alta área de superfície e renovabilidade. O ágar, por exemplo, é um biopolímero natural que forma hidrogéis quando combinado com água, e diferentes compostos, como derivados de grafeno, argilas e materiais orgânicos e inorgânicos, podem ser incorporadas à matriz do hidrogel para aumentar a estabilidade química e térmica; resistência mecânica e eficiência de adsorção do hidrogel. Com isso, filmes compostos por ágar e OG são capazes de melhorar a resistência mecânica e as propriedades elásticas de vários tipos de hidrogéis devido ao aumento da capacidade de absorção de água. O biocompósito produzido com ágar e óxido de grafeno se torna uma excelente alternativa para materiais adsorventes e ambientalmente amigável para remover contaminantes de efluentes. (TANG *et al.*, 2020; DE ARAUJO *et al.* 2022; SIVAKUMAR *et al.*, 2022).

Bezerra de Araujo *et al.* (2023) examinaram a remoção de difosfato de cloroquina e do corante catiônico, safranin-O, utilizando o hidrogel ágar-óxido de grafeno. A adsorção realizada em batelada indicou que ocorre adsorção competitiva quando os contaminantes são misturados em solução aquosa reduzindo a capacidade de adsorção em 10 mg.g^{-1} para cada contaminante, sendo 41 mg.g^{-1} para o safranin-O e 31 mg.g^{-1} para a cloroquina.

A utilização de biocompósito de hidrogel, em coluna de leito fixo, usando ágar-óxido de grafeno para o tratamento de efluentes têxteis também foi estudada por de Araujo *et al.* (2022). Foram examinados quatro corantes catiônicos: azul de Nilo, azul de metileno, verde malaquita e fucsina básica. As capacidades de adsorção em base seca foram de $226,46 \text{ mg.g}^{-1}$ para o azul de Nilo, $79,51 \text{ mg.g}^{-1}$ para azul de metileno, $58,25 \text{ mg.g}^{-1}$ para verde malaquita, e $38,11 \text{ mg.g}^{-1}$ para fucsina básica.

Paralelamente, Gomes e colaboradores (2023) analisaram o uso do hidrogel ágar-óxido de grafeno para adsorver Cd(II) e violeta de metila da água. Os autores obtiveram capacidades máximas de 76,65 e 11,70 mg.g⁻¹ para o violeta de metila e Cd(II), respectivamente. O adsorvente apresentou boa capacidade de adsorção após 3 ciclos de adsorção-dessorção para ambos adsorbatos.

Jiang *et al.* (2020) estudaram um novo bioadsorvente alginato de sódio-poliacrilamida-óxido de grafeno (SA-PAM-GO) hidrogel para remoção de metais pesados (Cu²⁺ e Pb²⁺). A capacidade máxima de adsorção para o Cu²⁺ e Pb²⁺ foram de 68,76 mg.g⁻¹ e 240 mg.g⁻¹, respectivamente. O adsorvente manteve boa capacidade de adsorção após 5 ciclos de adsorção-regeneração.

Por outro lado, Mahmoodi *et al.* (2021) desenvolveram hidrogéis para remoção de diclofenaco em água. Os adsorventes sintetizados foram óxido de grafeno-quitosana (GO-CTS) e amina-óxido de grafeno-quitosana (AGO-CTS), e os parâmetros ótimos de adsorção foram determinados em pH = 5, onde 90,42% e 97,06% de remoção do diclofenaco foram alcançados para os adsorventes de hidrogel GO-CTS e AGO-CTS, com capacidade adsorptiva de 132,11 e 129,26 mg.g⁻¹ respectivamente. Os adsorventes mantiveram suas eficiências em um nível relativamente alto por três ciclos, mas uma diminuição considerável foi observada entre o terceiro e o quarto ciclo, indicando que os hidrogéis foram recuperáveis por três ciclos.

Também é possível reduzir a quantidade de grupos oxigenados da estrutura do óxido de grafeno através de uma reação de redução, que pode ser química, eletroquímica ou térmica (KOMORIZONO, 2021). O óxido de grafeno reduzido apresenta melhores propriedades de condutividade térmica e elétrica quando comparado ao óxido de grafeno, pois ocorre o reestabelecimento das ligações sp² entre carbonos com a remoção dos grupos oxigenados (DE CASTRO, 2018).

Por apresentar domínios aromáticos e alifáticos, a superfície do óxido de grafeno tem facilidade de sofrer modificações, e essas modificações são conhecidas como funcionalização. A funcionalização permite a adição de novos grupos funcionais (átomos, moléculas, nanopartículas, etc.) específicos a estrutura do OG melhorando assim algumas propriedades do nanocompósito, como também, seu desempenho de adsorção. A adição de nanopartículas de ferro, como a magnetita (Fe₃O₄), na superfície do OG fornece um nanomaterial que apresenta propriedades magnéticas e grande área superficial. Devido a presença de um campo magnético externo, a

eficiência de separação sólido-líquido é aumentada, melhorando conseqüentemente a capacidade de recuperação do nanocompósito formado (LIM *et al.*, 2018; NASCIMENTO *et al.*, 2022).

Esses nanocompósitos magnéticos podem ter amplas aplicações devido ao fato de poderem ser facilmente recuperados das soluções aquosas após os processos de tratamento de efluentes (LINGAMDINNE *et al.*, 2019). Os nanocompósitos magnéticos apresentam rápida cinética de adsorção, baixa toxicidade, estabilidade térmica e química, grande volume de poros e áreas superficiais altas sendo utilizados para tratamento de efluentes de diversos contaminantes orgânicos e inorgânicos como adsorventes (LIM *et al.*, 2018; KANG *et al.*, 2021; NASCIMENTO *et al.*, 2022).

Nascimento *et al.* (2022) sintetizaram um nanocompósito ferromagnético de óxido de grafeno (mGO) para remoção de clonazepam da água. Testes de adsorção mostraram que o pH inicial não influenciou na remoção do clonazepam. A adsorção do clonazepam ao mGO foi um processo extremamente rápido, com equilíbrio alcançado nos primeiros minutos. A capacidade máxima de adsorção foi de 14,81 mg.g⁻¹.

A adsorção de arsênico em solução aquosa através do nanocompósito quitosana-magnético-óxido de grafeno (CMGO) foi avaliada por Sherlala *et al.* (2019). A eficiência de remoção aumentou em pH ácido para neutro, e diminuiu em condições alcalinas. A maior capacidade de adsorção foi de 45 mg.g⁻¹ e eficiência de remoção foi de 61% foram obtidas em pH = 7,3.

Para o desenvolvimento de materiais compósitos a base de grafeno precisamos entender a morfologia do poluente, e combinar as propriedades químicas e físicas do material para ter afinidade com o poluente (THAKUR *et al.*, 2019). Suas estruturas nanométricas proporcionam vantagens, como rápidas taxas de equilíbrio, alta capacidade de adsorção e eficácia em uma ampla faixa de pH.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nessa seção serão apresentadas as etapas para o desenvolvimento do projeto, em termo de materiais e equipamentos usados, bem como processos de síntese, caracterização dos adsorventes, e ensaios de adsorção da quinolina em batelada.

3.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO

Para a preparação da suspensão de óxido de grafeno, foram utilizados: grafite em pó (99% de pureza, Synth, Brasil), KMnO_4 (P.A., Química Moderna, Brasil) e H_2SO_4 (P. A., AnalaR NORMAPUR VWR Chemicals, França). O ágar em pó de grau analítico para uso laboratorial e industrial da empresa Anidrol (Brasil) foi utilizado para a síntese do hidrogel.

A suspensão de OG foi produzida com base no método de Hummers modificado, utilizando-se 25 mL de H_2SO_4 concentrado, juntamente com 1,0 g do grafite em pó, e 3,0 g de KMnO_4 , que foram adicionados gradativamente ao meio. Após dado o tempo da reação de oxidação, o grafite oxidado foi lavado sucessivamente com água destilada. Em seguida, a suspensão de óxido de grafite foi colocada em banho ultrassônico (Elma) para esfoliação do material. Por fim, obteve-se a suspensão do óxido de grafeno (ARAUJO *et al.*, 2022; NASCIMENTO *et al.*, 2022).

3.2 PRODUÇÃO DO HIDROGEL

Ágar em pó de grau analítico para uso laboratorial e industrial da empresa Anidrol (Brasil) foi utilizado para a síntese do hidrogel. A produção do compósito foi realizada seguindo uma adaptação da metodologia proposta por de Araujo *et al.* (2022), colocando-se ágar em pó (0,30 g) diluído em 20 mL de água destilada sob constante agitação e temperatura (em média 85 °C) por 20 min. Em seguida, um volume de aproximadamente 30 mL da suspensão de OG ($\sim 10 \text{ g.L}^{-1}$) foi adicionado ao sistema ainda sob agitação. O hidrogel formado foi colocado para esfriar em placa de Petri, e em poucos minutos o hidrogel gelificou a temperatura ambiente ($\sim 25 \text{ °C}$), apresentando-se visualmente com uma consistência gelatinosa. Em seguida, a amostra foi vedada e armazenada sob refrigeração. Desta forma, o hidrogel produzido teve a proporção em massa de 50% de ágar e 50% de OG (OG/ágar).

3.3 PRODUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO MAGNÉTICO

O material foi sintetizado por co-precipitação de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ na presença do óxido de grafeno seguindo uma adaptação da metodologia proposta por Nascimento *et al.* (2022). Primeiramente, a solução de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ foi preparada na proporção molar de 3:1, respectivamente. Após adição de água destilada, a solução foi mantida em agitação constante em agitador magnético macro com aquecimento (QUIMIS – Modelo: Q26122) a fim de se obter uma solução homogênea antes de ser adicionada à solução aquosa de OG.

A solução contendo óxido de ferro foi adicionada a solução de OG em uma proporção em peso de 1:2 de OG para ferro (Mag.OG). A temperatura da mistura foi elevada para 60-70°C e uma solução de NaOH, com concentração de (1 mol.L⁻¹), foi adicionada lentamente para elevar o pH para 11. A mistura foi deixada sob agitação onde permaneceu reagindo por 5 h. Em seguida, foi realizada uma primeira lavagem utilizando etanol absoluto (99,8% P.A., Neon) e as demais lavagens foram realizadas apenas com água destilada, até que o pH da solução resultante atingisse o valor de aproximadamente 7.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

Análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), Difração de raios-X (DRX), Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras dos nanocompósitos foram determinadas.

As análises de EDS e MEV foram realizadas usando o microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA3 (TESCAN ANALYTICS) para observar a composição e a estrutura da superfície dos materiais produzidos, respectivamente (OG/Agar e Mag.OG). Para a análise MEV do hidrogel o material foi liofilizado. As análises de espectroscopia FTIR foram realizadas na região do infravermelho médio no espectrofotômetro Shimadzu (IR Prestige-21), com acessório de refletância total atenuada (ATR) acoplado, nas seguintes condições: Região 4000–600 cm⁻¹, 4 cm⁻¹ de resolução, acumulações: 20.

As medidas de TGA foram registradas em uma Termobalança (TGA Q50), usando uma rampa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, de 25° a 900 °C com uma vazão

de 25 mL·min⁻¹ de N₂. Já as análises de DRX foram realizadas através de um difratômetro (Shimadzu, XRD-6000), com 2θ entre 5° e 70°, pitch de 0,02° e velocidade de 0,5° min⁻¹.

3.5 INFLUÊNCIA DO pH DA SOLUÇÃO NA CURVA DE QUANTIFICAÇÃO DA QUINOLINA

Foi produzida uma solução estoque de 1000 mg.L⁻¹ de quinolina (Dinâmica 98%; 1,093 g.mL⁻¹) em água destilada. A partir desta, foram preparadas soluções de quinolina nas concentrações de 5, 10, 15, 20, 40 e 50 mg.L⁻¹ para a construção das curvas analíticas (vide Apêndice A), utilizando solução tampão 0,02 mol.L⁻¹ (pH = 4) como solvente (coeficiente de correlação obtido R² = 0.999, comprimento de onda em 312 nm), e sem solução tampão (pH = 6,7) (coeficiente de correlação R² = 0.999, comprimento de onda em 312 nm) (CUI et al., 2020; KANG et al., 2021; CHENG et al., 2022).

A influência do pH da solução na curva obtida após realizar-se a varredura da quinolina em espectrofotômetro UV-Visível foi avaliada com o objetivo de determinar o comprimento de onda mais adequado para a quantificação do composto; visto que, o comprimento de onda e a intensidade da absorbância da quinolina se modificam com a mudança de pH da solução. Para isto, analisou-se a intensidade de absorbância da quinolina na faixa de pH de 4 a 8 utilizando-se soluções-tampão 0,02 mol.L⁻¹, com o objetivo de garantir que não ocorressem flutuações de pH no meio. Para a produção das soluções tampão foram utilizados C₂H₃NaO₂ (F. Maia) e CH₃COOH (Química Moderna), para a solução tampão de acetato (pH = 3,6 a 5,6); K₂HPO₄ e KH₂PO₄ para o tampão de fosfato de potássio (pH = 5,8 a 8,0). Para pequenos ajustes foram utilizadas soluções de HCl ou NaOH 1,0 mol.L⁻¹.

3.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA

As amostras de hidrogel úmido e a suspensão de Mag.OG foram utilizadas como adsorventes. As concentrações da solução da quinolina foram obtidas antes e após a adsorção no espectrofotômetro UV-Visível no comprimento de onda de 312 nm, através da curva analítica. Todos os testes foram feitos em duplicata. O valor do

pH da solução aquosa de quinolina foi ajustado para pH = 4 utilizando solução tampão de acetato a $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$.

3.6.1 Estudo de cinética de adsorção

Para a realização do teste de cinética adsorção em batelada, a massa seca de cada adsorvente utilizado foi de 0,005 g. Para isto, 0,40 g de hidrogel úmido e 0,238 mL ($0,02093 \text{ g.mL}^{-1}$) da suspensão de Mag.OG foram adicionados separadamente em cada erlenmeyer contendo 50 mL de quinolina (20 mg.L^{-1}) com pH = 4, e a adsorção foi conduzida com agitação constante de 200 rpm a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Os intervalos de tempo de teste utilizados foram: 2, 5, 10, 20, 30, 45, 60, 90 e 120 min.

Antes do processo de adsorção foi feita a leitura da solução inicial passando pelo filtro de teflon de $45 \text{ }\mu\text{m}$ para verificar a interferência do filtro na retenção da quinolina. Após decorrido o tempo, os adsorventes foram separados da solução utilizando filtro de teflon malha de $45 \text{ }\mu\text{m}$ e a concentração final foi estimada e a capacidade de adsorção calculada. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 5), pseudo-segunda ordem (Equação 6), Transferência Interna de Massa por meio do modelo LDF (Equação 10) e Difusão Externa de Boyd (Equação 7) foram ajustados aos dados experimentais.

3.6.2 Estudo do equilíbrio de adsorção

As isotermas de equilíbrio de adsorção foram obtidas utilizando diferentes concentrações de quinolina (0, 5, 10, 15, 20, 40 e 50 mg.L^{-1}) com pH = 4 a um volume de 50 mL e massa constante dos adsorventes (0,40 g de hidrogel úmido e 0,238 mL de Mag.OG) sob a agitação constante de 200 rpm a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h. Após decorrido o tempo, os adsorventes foram separados da solução utilizando filtro de teflon malha de $45 \text{ }\mu\text{m}$ e a concentração final foi estimada e as capacidades de adsorção calculadas. As isotermas de Langmuir (Equação 1), Freundlich (Equação 3) e Sips (Equação 4) foram ajustadas aos dados obtidos do equilíbrio.

3.7 ENSAIOS DE REGENERAÇÃO

No primeiro momento, foi realizado o teste de adsorção utilizando-se 0,40 g de hidrogel úmido e 0,238 mL ($0,02093 \text{ g.mL}^{-1}$) de Mag.OG em um volume de 50 mL de solução de quinolina a uma concentração de 20 mg.L^{-1} por 2 h em temperatura ambiente (25°C). Em seguida as concentrações finais foram determinadas, e os adsorventes foram separados por centrifugação. Para a regeneração foi feita uma comparação entre os eluentes HCl 0,3 M (NASCIMENTO *et al.*, 2022) e NaOH 0,3 M (DE ARAÚJO *et al.*, 2022) utilizados para dessorção, no qual foi adicionado 25 mL de cada um aos frascos contendo os respectivos adsorventes. O sistema permaneceu sob agitação de 200 rpm por 1 h em temperatura ambiente. Após a centrifugação, o sobrenadante foi removido e os adsorventes foram lavados com água destilada sucessivas vezes até alcançar $\text{pH} = 7$. Em seguida, os adsorventes foram submetidos a um novo ciclo de adsorção. A capacidade de adsorção q_e foi calculada para cada ciclo, totalizando três ciclos de adsorção-dessorção.

3.8 INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO TAMPÃO

Também foi analisada a influência da variação de concentração da solução tampão de acetato a $\text{pH} = 4$ nas concentrações 0,01, 0,015, 0,02 e $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$. Os experimentos de adsorção em batelada foram realizados conforme descrito anteriormente e os resultados obtidos foram comparados em termos de capacidade adsortiva, q_e .

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

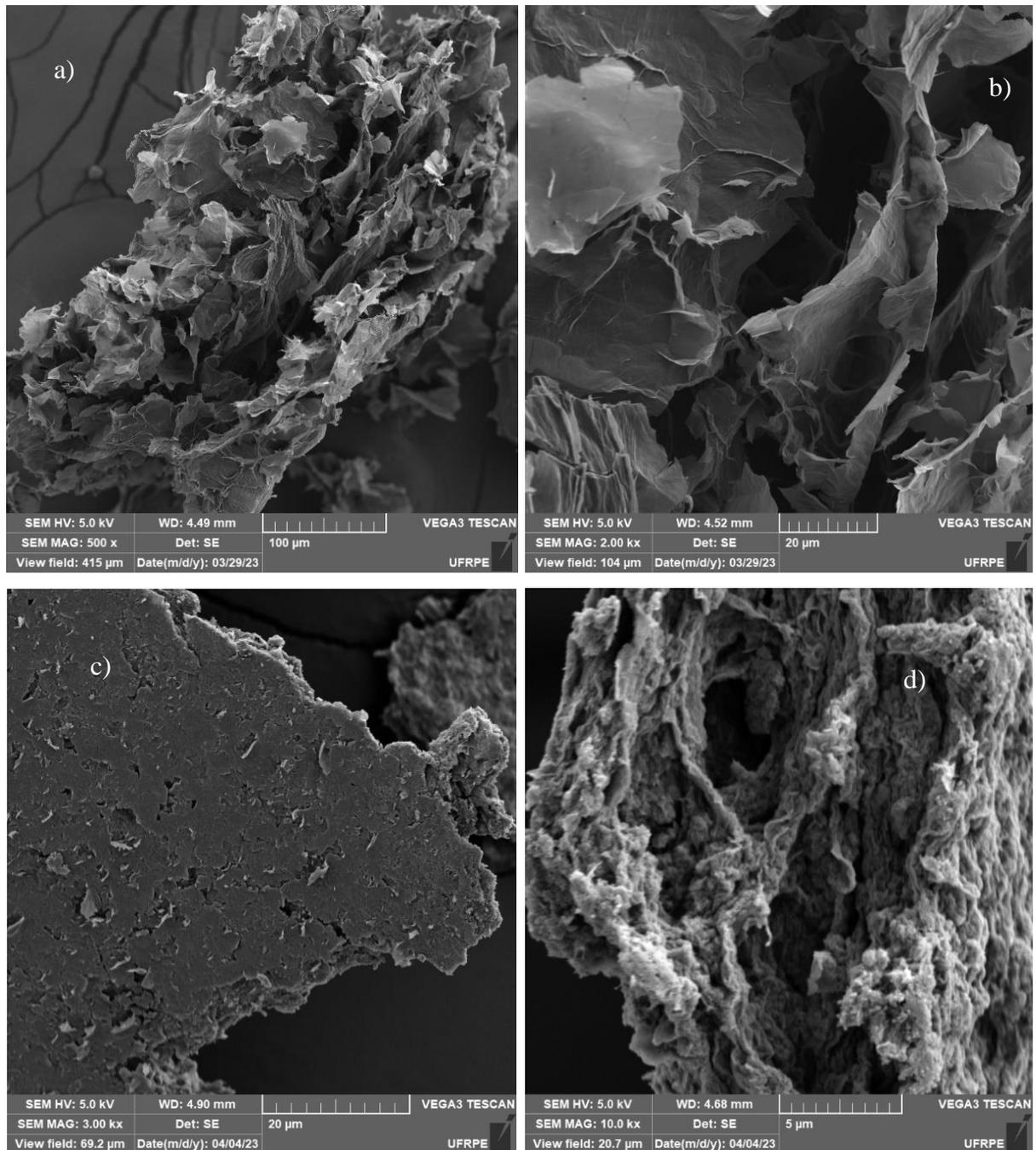
Neste tópico são apresentados todos os resultados obtidos na caracterização dos adsorventes, efeito do pH, isoterma de equilíbrio, cinética, efeito da solução tampão na adsorção, regeneração e reuso dos adsorventes, assim como discussão e comparação dos mesmos à luz da literatura científica internacional.

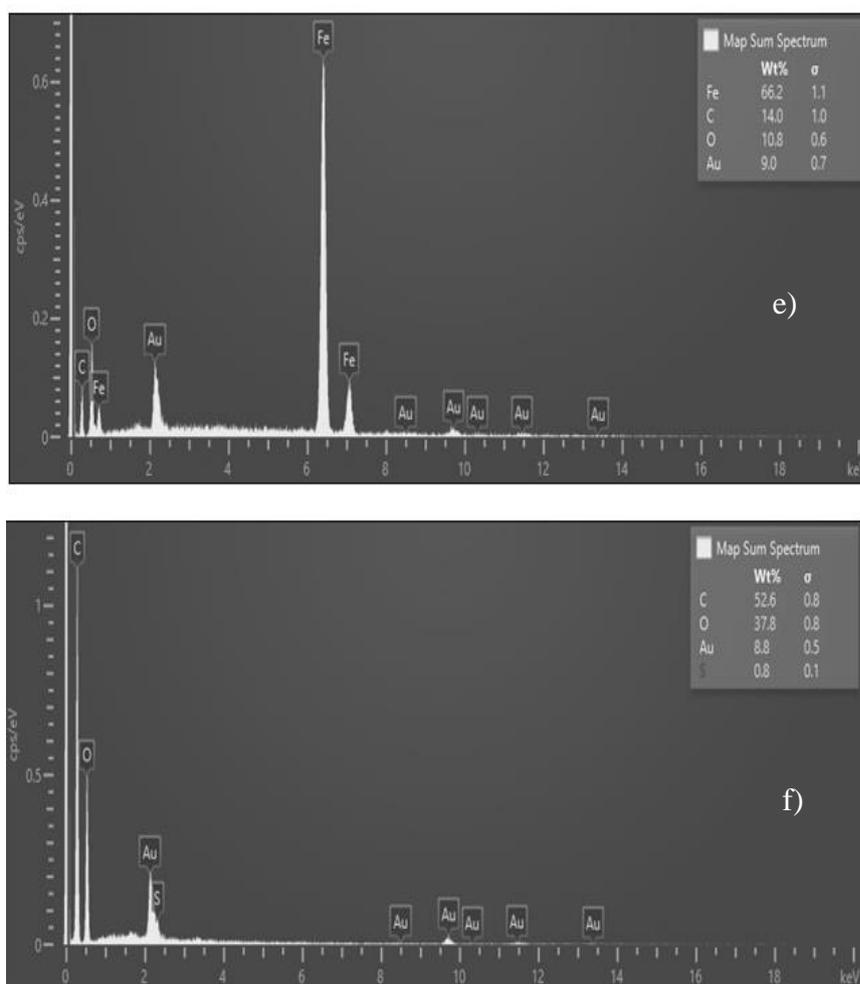
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO OG/ÁGAR E MAG.OG

Através das micrografias obtidas na análise de MEV é possível fazer a comparação da morfologia da superfície do OG/ágar e Mag.OG na Figura 6 (micrografia para o OG puro também é apresentada no Anexo A). Na Figura 6 (a, b) observa-se que as nanofolhas de OG no compósito produzido com 50% de OG e 50% de ágar se mostram de forma desordenada, resultando em uma microestrutura porosa 3D (ARAÚJO *et al.*, 2023). Já a Figura 6 (c, d) para o nanocompósito Mag.OG, é possível observar uma rugosidade desigualmente distribuída na superfície da amostra, com possíveis partículas de diferentes tamanhos e formas de Fe_3O_4 depositadas na superfície das nanofolhas de OG (NASCIMENTO *et al.*, 2022).

Pela análise do EDS obtido na Figura 6 (e), tem-se a confirmação que houve de fato a incorporação de nanopartículas magnéticas no OG, onde é possível verificar a presença de Fe (66,2%), C (14,0%) e O (10,8%) na estrutura do Mag.OG. Já na Figura 6 (f), observa-se a presença de maiores quantidades de C (52,6%) e O (37,8%) na amostra de hidrogel liofilizado, confirmando o que já era esperado, pois tanto o ágar quanto o OG são compostos basicamente de carbono e oxigênio.

Figura 6 - Resultados das análises de MEV para a amostra liofilizada do hidrogel de OG/ágar (a, b) com 0.5kx e 2kx de magnificação; e para a amostra de Mag.OG (c, d) seca com 3kx e 10kx de magnificação; análises de EDS para o Mag.OG (e) e para o OG/ágar (f).

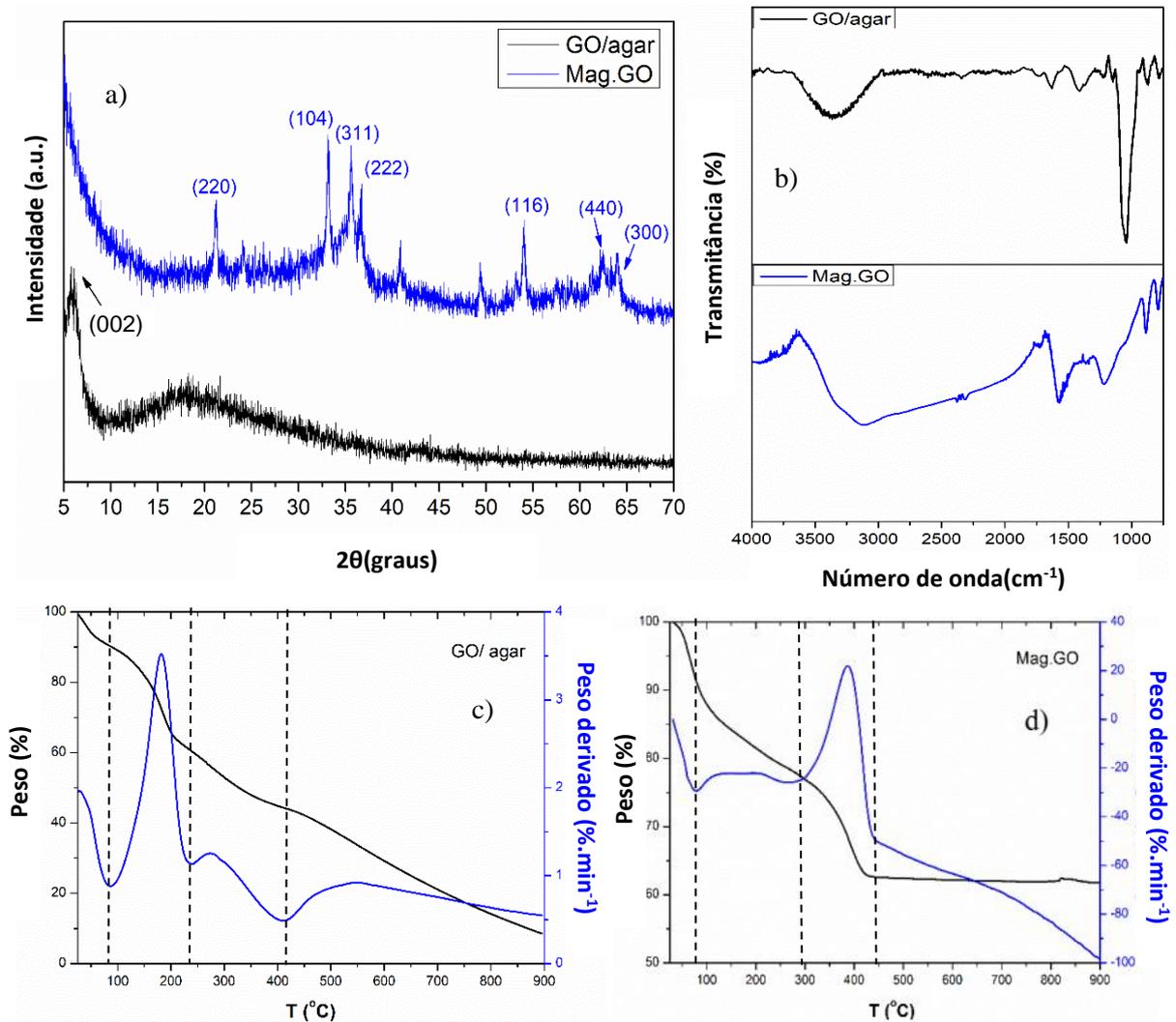




Fonte: a autora.

A Figura 7 (a) apresenta os gráficos contendo os resultados das análises de DRX do hidrogel (GO/Agar) e do Mag.OG. No DRX do bionanocompósito GO/ágar o pico em $2\theta = 5.9^\circ$ (002) corresponde às estruturas cristalinas do OG; e o pico largo em $2\theta = 18,4^\circ$ é atribuído à presença de agarose no compósito, indicando a natureza semicristalina do material (DATE *et al.*, 2020; AL-GAASHANI *et al.*, 2019; DE ARAÚJO *et al.*, 2022). Já no DRX do nanocompósito Mag.OG, é possível observar picos de reflexão cristalina em $2\theta = 21,1^\circ$ (220), $33,2^\circ$ (104), $35,6^\circ$ (311), $36,7^\circ$ (222), $53,9^\circ$ (116), $62,3^\circ$ (440) e $64,1^\circ$ (300) que apontam para a formação de Fe^{3+} e Fe^{2+} na superfície do OG (NASCIMENTO *et al.*, 2022).

Figura 7 – Gráficos de DRX (a), espectros FTIR (b), e curvas TGA/DTG (c, d) para os nanocompósitos à base de OG produzidos.



Fonte: a autora

Por meio dos espectros de FTIR apresentados na Figura 7 (b) pode-se observar as bandas principais correspondentes às ligações químicas de grupos oxigenados no OG/ágar e Mag.OG (o espectro FTIR também é apresentado para a amostra do OG puro no Anexo A). No espectro de FTIR do OG/ágar mostra uma banda larga entre 3500-3000 cm^{-1} que pode estar associada com as bandas de OH devido a umidade presente na amostra e pelo fato do polímero utilizado ser hidrofílico (DE ARAUJO *et al.*, 2022). As bandas próximas de 1750 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} representam alongamentos de grupos carboxil/carbonil (C=O) e aromáticos (C=C) (DE ARAUJO *et al.*, 2022; AL-GAASHANI *et al.*, 2019). Uma banda de menor intensidade que ocorre

em $\sim 1400\text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída a uma deformação de O-H dos grupos C-OH (AL-GAASHANI *et al.*, 2019). Já a banda mais alongada em $\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ corresponde a alongamentos de vibrações de C-O (DE ARAUJO *et al.*, 2022; AL-GAASHANI *et al.*, 2019); e os picos curtos em ~ 900 e $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ são devido aos modos vibracionais de ligação glicosídica (DE ARAUJO *et al.*, 2022).

Para o espectro do FTIR do nanocompósito Mag.OG, a banda próxima de 3600 cm^{-1} mostra a interação do grupo O-H com a nanopartícula de óxido de ferro levado ao alargamento do pico (NASCIMENTO *et al.*, 2022; KONWAR *et al.*, 2016). Na banda em $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ ocorre a interação do grupo carbonila (C=O) com o átomo de Fe do óxido de ferro (KONWAR *et al.*, 2016). Os alongamentos dos grupos epóxi (C-O) e alcóxi (C-OH) com o átomo de Fe na superfície do óxido de ferro podem ser inferidos pela presença da banda em $\sim 1250\text{ cm}^{-1}$. As bandas em $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 500\text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas ao Fe^{3+}OH e Fe-O do óxido de ferro, respectivamente (NASCIMENTO *et al.*, 2022; KONWAR *et al.*, 2016).

Na Figura 7 (c, d) as curvas de TGA/DTG apresentam uma diferença entre OG/ágar e Mag.OG devido a matriz polimérica que constitui 50% da massa do hidrogel bionanocompósito liofilizado. Por ambos materiais provavelmente apresentarem uma quantidade de água na forma de umidade, há um aumento de perda de massa em temperaturas próximas de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na Figura 7 (c) na curva de TGA do OG/ágar, na faixa entre $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ a perda de massa ocorre devido à quebra das ligações dos grupos oxigenados. Após $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ a perda de massa fica contínua correspondendo a degradação do ágar até chegar a uma perda de massa total próxima de 91% (DE ARAUJO *et al.*, 2022). Acima de $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ a massa restante permanece estável em virtude da massa do grafeno. Já na Figura 7 (d) a curva representa o TGA do Mag.OG cuja faixa entre $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $430\text{ }^{\circ}\text{C}$ representa a perda de massa de grupos funcionais oxigenados, como grupos carboxila e hidroxila. Ao final, a perda de massa fica contínua, correspondendo a uma perda de massa total próxima de 37% (NASCIMENTO *et al.*, 2022). Amostras de hidrogéis liofilizados à base de grafeno apresentam baixas densidades (HU *et al.*, 2013), logo a massa utilizada OG/ágar para a realização da análise termogravimétrica foi muito menor comparada com a massa do Mag.OG utilizada.

4.2 EFEITO DO pH INICIAL NA ADSORÇÃO DA QUINOLINA

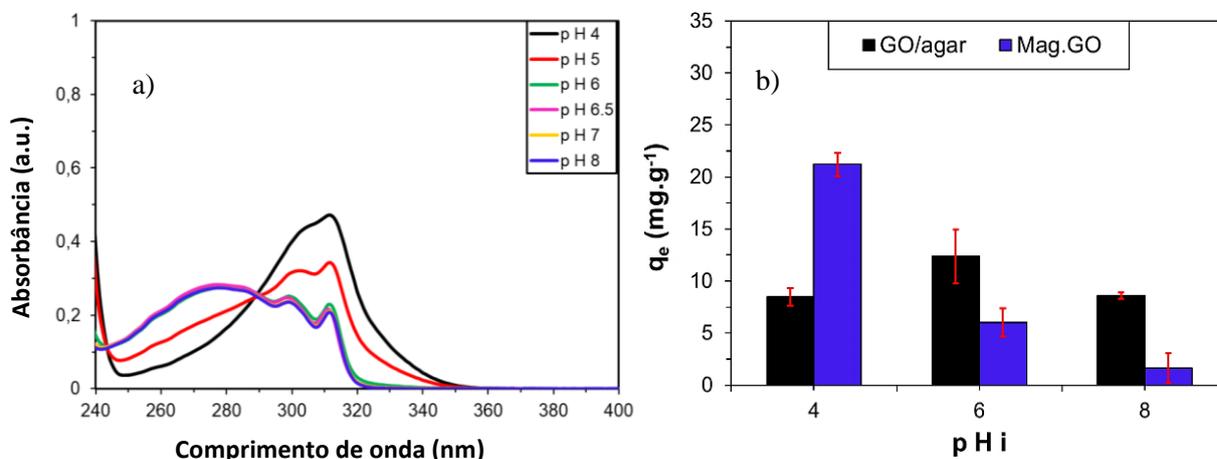
Visto que, a variação de pH altera os comprimentos de onda de absorção da quinolina na região do Ultravioleta, os espectros de absorção da quinolina em soluções aquosas com diferentes valores de pH são mostradas na Figura 8 (a). Para valores de pH variando entre 4 e 8, a quinolina apresenta picos de absorção no comprimento de onda em 312 nm; no entanto, a absorbância varia com o pH, bem como com a forma dos espectros de UV. Isso pode indicar a ocorrência de um deslocamento hiperacrômico e/ou batocrômico para valores de pH abaixo de 6,0 (THOMAS e BROGAT, 2022). Estes são efeitos normalmente reversíveis, muitas vezes causados pela alteração da polaridade do solvente e do pH.

Na Figura 8 (b) é apresentado o gráfico mostrando a adsorção da quinolina em diferentes valores pH inicial. Como os espectros de absorção da quinolina em pH 6 e pH 8 ficaram sobrepostas, a curva analítica para quantificação da quinolina em pH 6 e 8 utilizada foi a de pH 6,7. Para o OG/água a melhor capacidade adsorptiva foi obtida em pH = 6. Já para Mag.GO, a capacidade adsorptiva foi maior em pH = 4.

Burgos e colaboradores (2002) realizaram um estudo do efeito do pH para adsorção de quinolina e um eletrólito de fundo (CaCl_2) em caulinita e montmorilonita em uma faixa de pH entre 3 e 7,5. A capacidade máxima de adsorção da quinolina ocorreu em pH entre 3,5 – 4,0 para a caulinita, e pH entre 3,0 – 5,0 para a montmorilonita.

No processo de adsorção da solução de quinolina através de cinzas do bagaço e de carvão ativado granulado, Rameshrajá *et al.* (2012) estudaram o efeito do pH inicial entre valores de pH 2 e 12. O pH natural da solução da quinolina foi utilizada no estudo de adsorção, visto que no pH de aproximadamente 5,5 a quinolina apresentou maior afinidade com o carvão ativado granulado.

Figura 8 - Espectros de absorção de quinolina em diferentes pH (a) e o efeito do pH inicial da solução de quinolina na adsorção (b) com barras de erro em vermelho - condições: $m = 0,0025$ g (base seca), $V = 50$ mL, $t = 3$ h, $T = 25$ °C, $C_{QN} = 10$ mg.L⁻¹.



Fonte: a autora

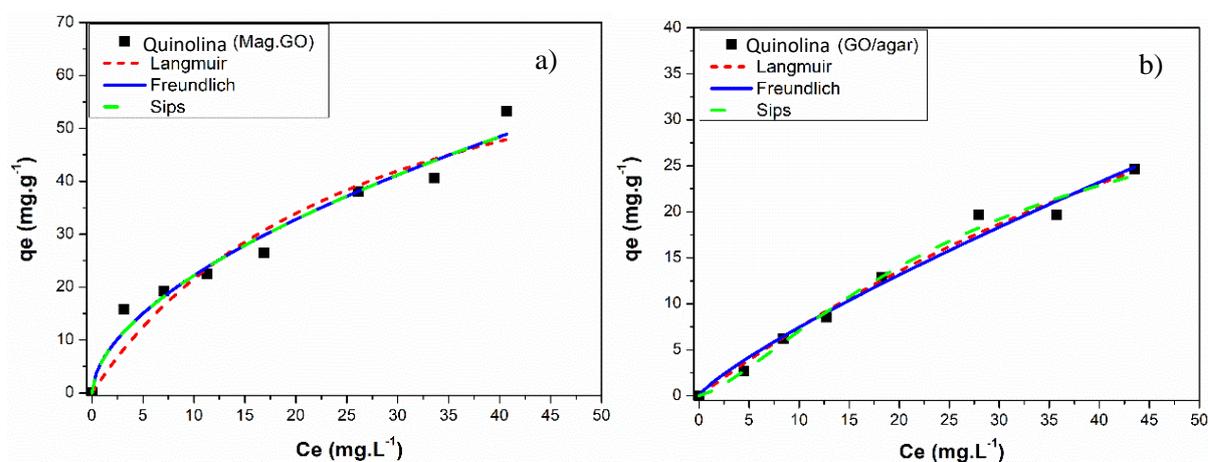
4.3 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Em relação aos resultados obtidos para o estudo de equilíbrio de adsorção, a Figura 9 mostra os modelos de isotermas de Freundlich, Langmuir e Sips ajustados aos dados experimentais. Foi verificado antes das leituras da concentração final da quinolina em solução aquosa que o filtro de teflon de 45 μ m não interfere na leitura. Observa-se que em ambos os casos ocorre um aumento da capacidade adsorptiva com o aumento gradativo da concentração inicial da solução. Os valores experimentais das capacidades máximas de adsorção em base seca foram 24,6 mg.g⁻¹ e 53,18 mg.g⁻¹ para a quinolina em OG/ágar e Mag.OG, respectivamente.

Os dados da modelagem não linear são apresentados na Tabela 3. Analisando-se os coeficientes de determinação da tabela, para ambos os adsorventes, $R^2 > 0,90$. Para o OG/ágar os valores de R^2 obtidos foram superiores a 0,97 para todos os modelos analisados, indicando que os três modelos considerados apresentaram bons ajustes aos dados experimentais. Já para o Mag.OG, observando-se os parâmetros obtidos, nota-se que o modelo Sips não convergiu, sendo que o modelo que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais foi o de Freundlich, com $R^2 > 0,96$. O valor de n está relacionado ao tipo de interação entre o adsorvente e o adsorvato.

Para os valores de n encontrados, tem-se que $1/n < 1$, indicando que a isoterma de Freundlich é do tipo L em ambos os casos. Ou seja, quanto mais os sítios do adsorvente são preenchidos maior é a dificuldade de se preencher os sítios vagos, isto pode ocorrer devido a adsorção em camadas ou pela competição da superfície do adsorvente pelo adsorvato (NASCIMENTO *et al.*, 2022)

Figura 9 - Isotermas de adsorção de equilíbrio para quinolina usando Mag.OG (a) e OG/ágar (b) como adsorventes (condições: $m = 0,005$ g (base seca), $V = 50$ mL, $\text{pH} = 4,0$, $t = 2$ h, $T = 25$ °C).



Fonte: a autora

Tabela 3 - Parâmetros obtidos pelos ajustes das isotermas para adsorção de quinolina nos nanocompósitos

Modelo	Parâmetros	GO/ágar	Mag.GO
Freundlich	K_F ($\text{mg g}^{-1} (\text{L mg}^{-1})^{1/n}$)	1,123	6,076
	n	1,218	1,777
	R^2	0,978	0,963
Langmuir	q_{max} (mg.g^{-1})	76,783	79,535
	K_L (L.mg^{-1})	0,011	0,037
	R^2	0,984	0,925
Sips	q_s (mg.g^{-1})	38,262	22017,9
	K_s (L.mg^{-1}) ^m	0,0098	0,00028
	m	1,360	0,564
	R^2	0,984	0,956

Fonte: a autora

No estudo realizado por De Oliveira Ferreira *et al.* (2019) utilizando carvão ativado modificado de casca de coco, o modelo que se ajustou melhor foi a isoterma de Freundlich sugerindo a adsorção em multicamada. Já utilizando aerogel de óxido de grafeno amino-funcionalizado como adsorvente para quinolina, o modelo que melhor se ajustou foi o de Sips através do estudo realizado por Kang *et al.* (2021), indicando que o sistema pode ser representado por uma combinação das isotermas de Freundlich e Langmuir.

A Tabela 4 apresenta os valores de capacidade adsortiva máximos para quinolina, obtidos a partir da equação de Langmuir, em comparação com valores reportados na literatura. No entanto, é importante considerar a natureza dos adsorventes utilizados, bem como o fato de os experimentos terem sido feitos em condições diferentes (DO NASCIMENTO *et al.*, 2021).

Tabela 4 - Capacidades adsortivas máximas de quinolina pela equação de Langmuir para diferentes adsorventes.

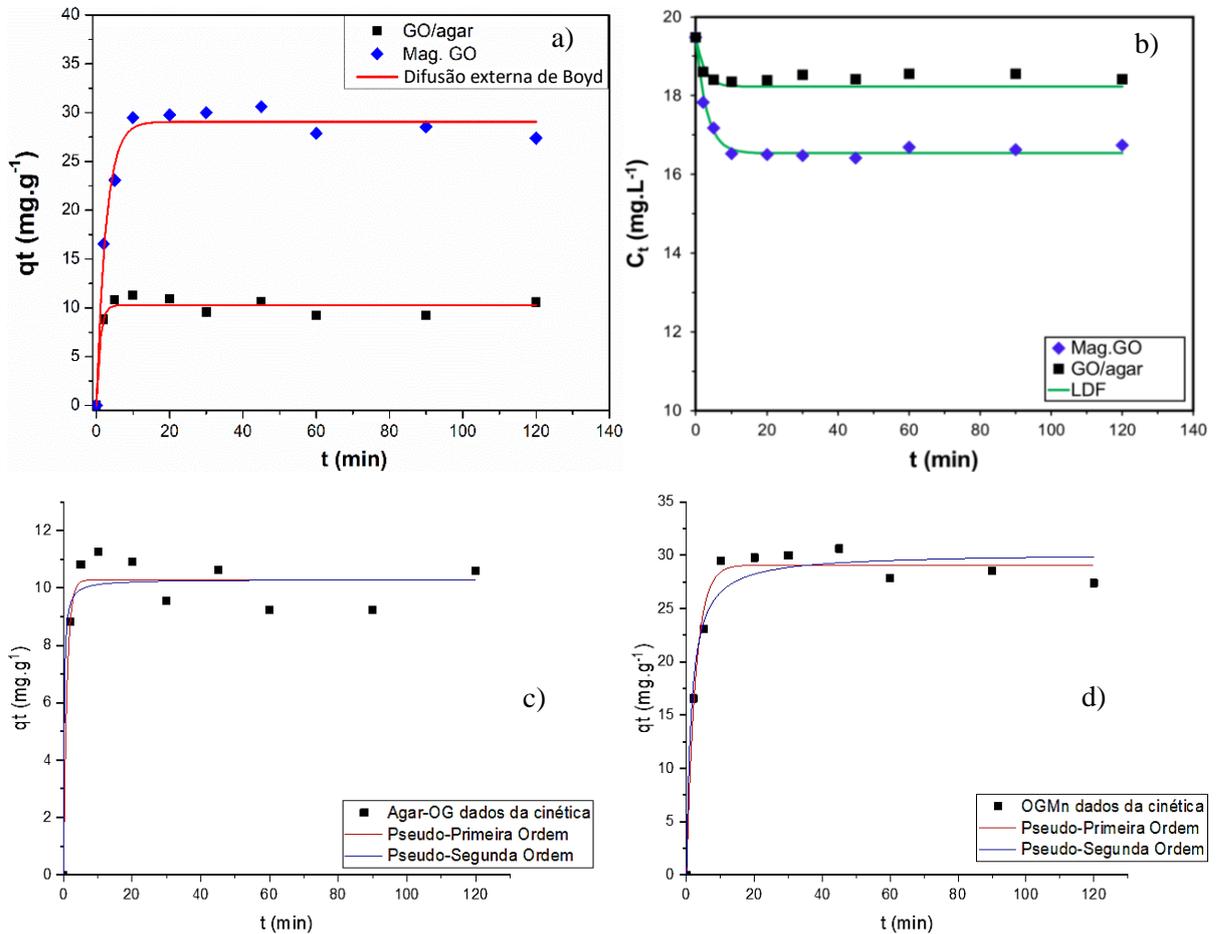
Adsorvente	dosagem de ads. (g L ⁻¹)	T (°C)	solvente	t (h)	q _{max} (mg g ⁻¹)	Referência
Carvão em pó	20,0	30,0	Água	1,0	7,84	(Bian <i>et al.</i> , 2018)
Aerogel OG funcionalizado com amino	3,0	25,0	Água	4,0	173,33	(Kang <i>et al.</i> , 2021)
Carvão ativado da casca de coco modificado com H ₂ SO ₄	20,0	30,0	Tolueno	24,0	56,63	(de Oliveira Ferreira <i>et al.</i> , 2019)
Coque em pó	20,0	30,0	Água	-	~4,76	(L. Wang <i>et al.</i> , 2020)
SMIP/MCNSs	0,5	25,0	Água	3,0	142,52	(Cui <i>et al.</i> , 2020)
SNIP/MCNSs	0,5	25,0	Água	3,0	131,10	(Cui <i>et al.</i> , 2020)
Mag.OG	0,1	25,0	Água	2,0	79,53	<i>Este trabalho</i>
OG/Agar	0,1	25,0	Água	2,0	76,78	<i>Este trabalho</i>

Fonte: a autora

Comparando-se os dados apresentados na Tabela 4, ambos os adsorventes à base de OG avaliados neste trabalho apresentaram valores de q_{\max} superiores aos obtidos por Bian *et al.* (2018), Oliveira Ferreira *et al.* (2019) e Wang *et al.* (2020) em condições de trabalho semelhantes. Entretanto, os nanocompósitos de OG também apresentaram valores inferiores quando comparados aos valores reportados em outros trabalhos (CUI *et al.*, 2020; KANG *et al.*, 2021). Isso pode ser atribuído às diferenças estruturais dos adsorventes que influenciam diretamente nos resultados.

A evolução da adsorção da quinolina em solução aquosa ao longo do tempo usando OG/ágar e Mag.OG como adsorventes foi analisada, os modelos de pseudo ordem, e os modelos de Transferência de Massa Interna (LDF) e Difusão Externa de Boyd foram utilizados para modelagem dos dados cinéticos experimentais. A Figura 10 mostra o ajuste dos modelos de pseudo ordem, BED e LDF para as curvas cinéticas para GO/ágar e Mag.GO. Para ambos os adsorventes a concentração da solução de quinolina diminui rapidamente nos primeiros minutos de contato com o adsorvente. Observa-se que o GO/ágar atinge o equilíbrio em 10 min, e o Mag.OG atinge o equilíbrio em cerca de 20 min. Portanto, 2 h parece ser o tempo suficiente para garantir que a adsorção da quinolina atinja o equilíbrio.

Figura 10 - Resultados experimentais e modelagens cinéticas de adsorção para as equações de BED (a), LDF (b), pseudo-primeira ordem (c) e pseudo-segunda ordem (d) (condições: $m = 0,005$ g (base seca), $V = 50$ mL, $\text{pH} = 4,0$, $T = 25$ °C, $C_{\text{QN}} = 20$ mg.L⁻¹).



Fonte: a autora

Conforme a Tabela 5, para OG/ágar o modelo BED se ajustou melhor aos dados cinéticos, com valor de $R^2 \sim 0,95$, o que indica que provavelmente a difusão externa no filme é a etapa controladora do processo. De acordo com Wang e Guo (2020b), os modelos de difusão externa assumem que a etapa mais lenta no processo de adsorção é a difusão do adsorvato em um filme líquido que envolve o adsorvente. Já para o Mag.OG ambos os modelos BED e LDF apresentaram quase o mesmo valor de R^2 , próximo de 0,98. Os modelos de difusão interna consideram que a etapa mais lenta é a difusão do adsorvato dentro do adsorvente, e tanto a difusão no filme líquido quanto nos sítios acontecem mais rapidamente (WANG E GUO, 2020 b).

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos estimados para a adsorção de quinolina utilizando os nanocompósitos estudados

Modelo	Parâmetros	OG/ágar	Mag. OG
Pseudo-primeira ordem	q_t (mg.g ⁻¹)	10,281	29,065
	k_1 (min ⁻¹)	0,999	0,380
	R^2	0,953	0,984
Pseudo-segunda ordem	q_t (mg.g ⁻¹)	10,302	30,186
	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	0,537	0,0239
	R^2	0,941	0,968
Transferência de massa interna - LDF	k_{LDF} (min ⁻¹)	0,40	0,30
	R^2	0,548	0,980
Difusão externa de Boyd	q_∞ (mg g ⁻¹)	10,281	29,065
	R (min ⁻¹)	0,999	0,380
	R^2	0,947	0,982

Fonte: a autora

Para os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem, comparando-se os valores de R^2 obtidos na Tabela 5, há indícios de que o modelo de pseudo-primeira ordem tenha se ajustado melhor aos dados comparados ao modelo de pseudo-segunda ordem. De acordo com este modelo (pseudo-primeira ordem), a adsorção é proporcional ao número de sítios livres, descrevendo um processo de fisissorção. Entretanto, nota-se que ambos os modelos foram capazes de prever valores de capacidades adsorptivas bem próximos dos observados experimentalmente, de 10 mg.g⁻¹ (hidrogel) e 30 mg.g⁻¹ (Mag.OG).

Em relação aos mecanismos de adsorção, podem estar envolvidas interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e ligações π - π . A interação eletrostática é reconhecida como uma das principais forças atuantes para adsorção da quinolina com materiais à base de grafeno. Porém a quinolina pode interagir adicionalmente com seus componentes aromáticos por meio da interação π - π para sua aromaticidade,

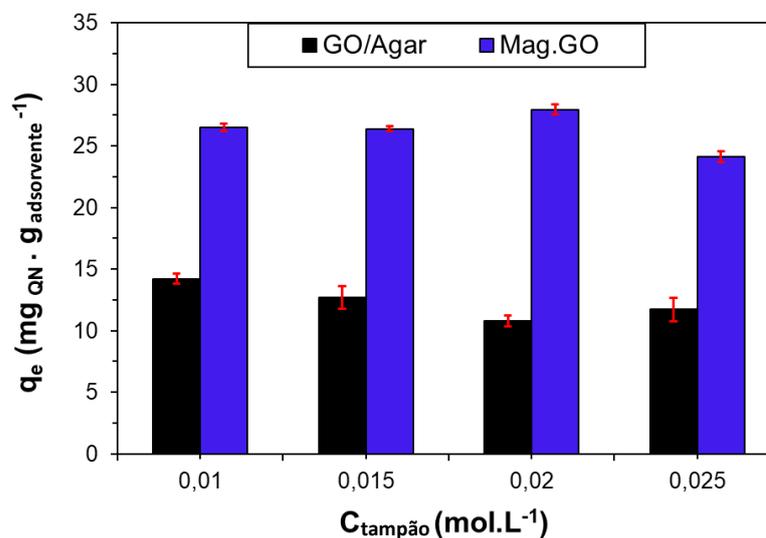
onde a quinolina atua como doadores de elétrons e os componentes aromáticos dos nanocompósitos à base de grafeno serviram como receptores de elétrons. Múltiplos mecanismos trabalham juntos para determinar os desempenhos de adsorção dos adsorventes à base de grafeno na remoção de compostos de nitrogênio do líquido corrente de hidrocarbonetos (FENG *et al.*, 2015; XU *et al.*, 2017).

4.4 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO TAMPÃO NA ADSORÇÃO DA QUINOLINA

Avaliar o efeito da concentração da solução tampão de acetato na adsorção de quinolina em solução aquosa é importante, pois dá uma ideia de como o processo ocorre na presença de outros compostos. Os componentes do tampão podem interagir com a superfície dos adsorventes, formando ligações e alterando as propriedades da superfície, portanto, impactando na adsorção (LORETO *et al.*, 2017). Além disso, o ácido acético (que compõe o tampão junto com o acetato de sódio) é um dos compostos presentes nos efluentes petroquímicos, o que torna ainda mais importante a análise de sua presença em diferentes concentrações no sistema (GAO *et al.*, 2023).

Assim, a Figura 11 mostra a influência da variação da concentração da solução tampão utilizada para manter o pH constante da solução aquosa de quinolina na capacidade de adsorção dos adsorventes.

Figura 11 - Efeito da variação da concentração do tampão na capacidade de adsorção de quinolina, com barras de erro em vermelho (condições: $m = 0,005$ g (base seca), $V = 50$ mL, $\text{pH} = 4$, $t = 2$ h, $T = 25$ °C, $C_{\text{QN}} = 20$ mg.L⁻¹).



Fonte: a autora

Através da Figura 11 verifica-se que esta variação da concentração da solução tampão não influencia na capacidade adsorptiva do OG/ágar e Mag.OG, pois para as concentrações testadas as capacidades adsorptivas permaneceram praticamente inalteradas. Isso também pode ser uma indicação da capacidade de ambos os nanocompósitos estudados em adsorver seletivamente a quinolina.

Outros autores também estudaram o efeito da concentração da solução tampão durante a adsorção, principalmente tendo proteínas como adsorvatos. Wei *et al.* (2009) avaliaram a adsorção das proteínas albumina sérica bovina (BSA), lisozima, imunoglobulina G (IgG) e fibrinogênio na superfície do germânio (Ge) em solução salina tamponada com fosfato e cloridrato de tris(hidroximetil)-aminometano (Tris-HCl). Para as proteínas BSA, IgG e fibrinogênio, o tampão de fosfato diminuiu a capacidade de adsorção em comparação com o tampão Tris-HCl. Já para a adsorção da proteína lisozima, a escolha da solução tampão foi indiferente. A presença dos íons fosfato no tampão do fosfato influencia na adsorção das proteínas, pois os íons competem com as moléculas da proteína pelos sítios ativos na superfície do Ge. Ao aumentar a concentração do tampão Tris-HCl para a adsorção da proteína BSA, inicialmente ocorreu uma diminuição na capacidade de adsorção do Ge, mas com o

passar do tempo, a capacidade de adsorção aumentou. Porém ao se aumentar a concentração da solução tampão de fosfato, também ocorreu um decréscimo de adsorção no início, mas a capacidade de adsorção da proteína foi reduzida consideravelmente.

Loreto *et al.* (2017) estudaram o efeito da solução tampão na adsorção e estabilidade da mioglobina em dióxido de titânio. O aumento da concentração da solução tampão ácido 4-(2-hidroxietil)piperazina-1-etanossulfônico (HEPES) tornou a captação da proteína mais lenta. Por outro lado, com o aumento da concentração da solução tampão Tris, ocorre uma redução na adsorção de mioglobina, sendo justificado pela a forte interação da proteína com as moléculas de Tris adsorvidas na superfície do TiO₂, dificultando a difusão no adsorvente.

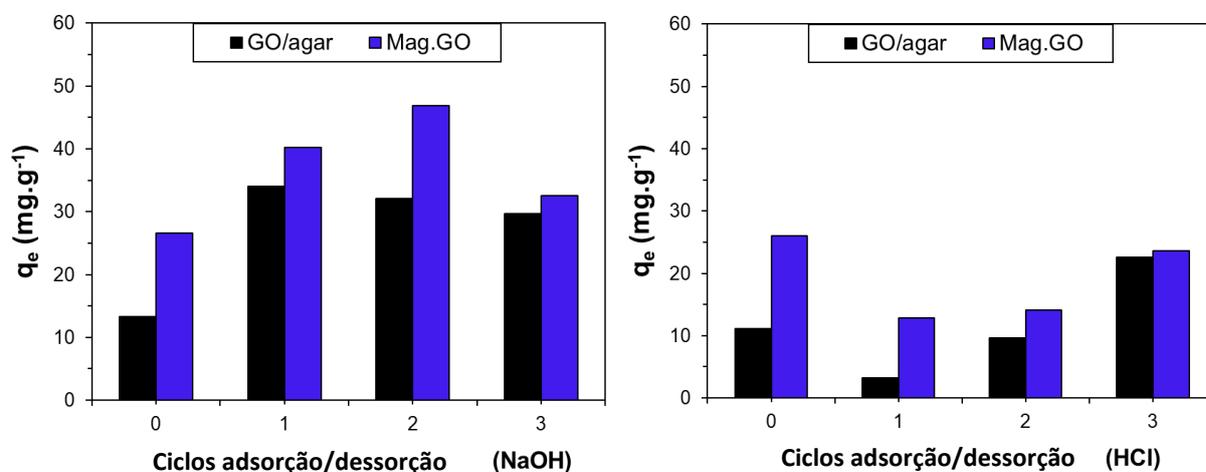
Através desses estudos, a escolha e concentração da solução tampão a ser utilizada no processo de adsorção é extremamente importante, pois a solução tampão pode alterar as propriedades de superfície dos nanocompósitos utilizados como adsorvente. Entretanto, como visto, neste trabalho o aumento da concentração do tampão de acetato não influenciou de forma significativa no processo de adsorção.

4.5 REGENERAÇÃO E REÚSO DOS ADSORVENTES NANOCOMPÓSITOS À BASE DE ÓXIDO DE GRAFENO

A regeneração e reuso do adsorvente é um dos fatores para a avaliação da viabilidade do processo de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2022). Três ciclos de adsorção/dessorção usando NaOH e HCl foram realizados para prever a reutilização dos adsorventes durante a adsorção da quinolina conforme mostra a Figura 10.

Em meio básico, no primeiro processo de regeneração aumentou a capacidade de adsorção tanto para OG/ágar quanto para o Mag.OG. que pode ter sido causado pela presença de íons de hidróxido de sódio remanescentes no material (DE ARAUJO *et al.*, 2022). Depois a capacidade de adsorção aumenta sutilmente para o Mag.OG, e diminui para o OG/ágar.

Figura 12 - Adsorção-dessorção usando NaOH (esquerda) e HCl (direita) como eluentes (condições: $m = 0,005$ g (base seca), $V_{\text{eluyente}} = 25$ mL, $T = 25$ °C, $C_{\text{eluyente}} = 0,30$ mol.L⁻¹).



Fonte: a autora

Já em meio ácido, após o primeiro ciclo a capacidade de adsorção diminui para ambos os nanocompósitos. Após o segundo ciclo a capacidade de adsorção vai se reestabelecendo para a capacidade inicial para o Mag.OG, e para o OG/ágar a capacidade de adsorção aumenta. Essa ligeira diminuição da capacidade de adsorção, segundo Fu e Huang (2018) pode ser atribuída à perda de sítios de ligação na superfície do adsorvente durante o processo de dessorção e regeneração.

Nota-se que os adsorventes podem ser reutilizados tanto por meio de tratamento ácido quanto por meio de tratamento básico sem perder significativamente sua capacidade de adsorção, mostrando uma boa capacidade de regeneração e reutilização. De Araújo *et al.*, (2022) através do tratamento básico utilizando 0,3 M de NaOH realizaram cinco ciclos de adsorção-dessorção do hidrogel ágar-OG para remoção de corantes. E Nascimento *et al.*, 2022 concluíram que o nanocompósito magnético, mOG, pode ser reciclado cinco vezes, através de tratamento ácido utilizando 0,5 M de HCl, para o tratamento de remoção de fármacos.

5 CONCLUSÕES

A morfologia dos nanocompósito OG/ágar e Mag.OG foram caracterizadas mostrando a estrutura porosa 3D do hidrogel e a estrutura com fissuras no Mag.OG. Os testes em batelada foram realizados em pH = 4, e todos modelos de isoterma que se ajustaram a adsorção da quinolina com OG/ágar, porém para o Mag.OG o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou. Em relação a cinética de adsorção os modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem, força motriz linear (LDF) e difusão externa de Boyd (BED) foram aplicados aos dados experimentais, e só apenas o modelo LDF não se ajustou aos dados do hidrogel OG/ágar. Os demais modelos se ajustaram bem para ambos os adsorventes. Os valores das capacidades de adsorção máximas obtidas experimentalmente foram 25 mg.g⁻¹ e 53 mg.g⁻¹ para os nanocompósitos de OG/ágar e Mag.OG, respectivamente. E ambos nanocompósitos podem ser regenerados e reutilizados por meio de tratamento básico ou ácido sem perder sua capacidade adsortiva.

Os nanocompósitos à base de OG são promissores para a adsorção de quinolina por apresentarem características únicas demonstrando potencial para tratamento de efluentes petroquímicos.

Como sugestão para trabalhos futuros, pretende-se realizar estudos isotérmicos em mais temperaturas, estudo termodinâmico, testes de adsorção de quinolina com os nanocompósitos em amostra de efluente real da indústria petroquímica, ou ainda tentar realizar adsorção em processos contínuos com os nanocompósitos em coluna de adsorção.

REFERÊNCIAS

- AL-GAASHANI, R.; NAJJAR, A.; ZAKARIA, Y.; MANSOUR, S.; ATIEH, M.A. XPS and structural studies of high quality graphene oxide and reduced graphene oxide prepared by different chemical oxidation methods. **Ceramics International**, 45. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.04.165>
- ALVES, G. G. **Removal of quinoline from oily wastewater using biochars prepared from compost** – Dissertação. School of Technology and Management Polytechnic Institute of Bragança. Bragança, 2019.
- BEZERRA DE ARAUJO, C. M.; WERNKE, G.; GHISLANDI, M. G.; DIÓRIO, A.; VIEIRA, M. F.; BERGAMASCO, R.; ALVES DA MOTTA SOBRINHO, M.; & RODRIGUES, A. E. Continuous removal of pharmaceutical drug chloroquine and Safranin-O dye from water using ágar-graphene oxide hydrogel: Selective adsorption in batch and fixed-bed experiments. **Environmental Research**, 216, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114425>
- BIAN, Y.; SUN, H.; LUO, Y.; GAO, Q.; LI, G.; & WANG, Y. Effect of inorganic salt ions on the adsorption of quinoline using coal powder. **Water Science and Technology**, 78 (3), 2018, pp. 496-505. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.300>
- CHENG, X.; HE, S.; ZHANG, X.; ZHOU, S.; & YI, S. Enhanced degradation of quinoline in near-neutral pH aqueous solution by magnetically recoverable biochar: Performance, mechanism and variables effects. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 138, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104447>
- CHOWDHURY, I.; DUCH, M. C.; MANSUKHANI, N. D.; HERSAM, M. C.; & BOUCHARD, D. Colloidal Properties and Stability of Graphene Oxide Nanomaterials in the Aquatic Environment. **Environmental Science & Technology**, 47(12), 6288–6296, 2013. <https://doi:10.1021/es400483k>
- CUI, Y.; KANG, W.; QIN, L.; MA, J.; LUI, X.; & YANG, Y. Magnetic surface molecularly imprinted polymer for selective adsorption of quinoline from coking wastewater. **Chemical Engineering Journal**, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125480>
- DATE, P.; TANWAR, A.; LADAGE, P.; KODAM, K. M.; & OTTOOR, D. Biodegradable and biocompatible agarose–poly (vinyl alcohol) hydrogel for the in vitro investigation of ibuprofen release. **Chemical Papers**, 74(6), 2020, 1965–1978. <https://doi.org/10.1007/s11696-019-01046-8>
- DE ARAUJO, C. M. B.; GHISLANDI, M. G.; RIOS, A. G.; DA COSTA, G. R. B.; DO NASCIMENTO, B. F.; FERREIRA, A. F. P.; DA MOTTA SOBRINHO, M. A.; & RODRIGUES, A. E. Wastewater treatment using recyclable ágar-graphene oxide biocomposite hydrogel in batch and fixed-bed adsorption column: Bench experiments and modeling for the selective removal of organics. **Colloids and Surfaces A:**

Physicochemical and Engineering Aspects, 639, 2022, 128357.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128357>

DE ASSIS FILHO, R. B.; DE ARAÚJO, C. M.; BAPTISTTELLA, A. M.; BATISTA, E. B.; BARATA, R. A.; G, G. M.; & DA MOTTA SOBRINHO, M. A. Environmentally friendly route for graphene oxide production via electrochemical synthesis focused on the adsorptive removal of dyes from water. **Environmental Technology**, 2019.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1581842>

DE CASTRO, S. V. **Sensor voltamétrico para detecção de trinitrotolueno baseado em nanocompósito de óxido de grafeno reduzido e nanotubos de carbono** – Dissertação. Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, 2018.

DE OLIVEIRA FERREIRA, M. E.; VAZ, B. G.; BORBA, C. E.; ALONSO, C. G.; & OSTROSKI, I. C. Modified activated carbon as a promising adsorbent for quinoline removal. **Microporous and Mesoporous Materials**, 277, 2019, 208–216.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.10.034>

DO NASCIMENTO, B. F.; DE ARAUJO, C. M. B.; DO NASCIMENTO, A. C.; DA SILVA, F. L. H.; DE MELO, D. J. N.; JAGUARIBE, E. F.; LIMA CAVALCANTI, J. V. F.; & DA MOTTA SOBRINHO, M. A. Detoxification of sisal bagasse hydrolysate using activated carbon produced from the gasification of açai waste. **Journal of Hazardous Materials**, 409, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124494>

DRAMOU, P.; DAHN, S. L.; F, W.; Y, S.; Z, S.; H, L.; & H, H. Current review about design's impact on analytical achievements of magnetic graphene oxide nanocomposites. **Trends in Analytical Chemistry**, 2021.
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116211>

DUARTE-NETO, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; & MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 2014, pp. 51-59.

FANTINEL, L. A. **Avaliação do uso de adsorventes a base de óxido de grafeno e celulose para a remoção de íons cromo hexavalente de soluções aquosas** - Dissertação. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, 2021.

FENG, X.; MA, X.; LI, N.; SHANG, C.; YANG, X.; & CHEN, X. D. Adsorption of quinoline from liquid hydrocarbons on graphite oxide and activated carbons. **RSC Advances**, 5(91), 2015, 74684–74691. <https://doi.org/10.1039/C5RA09228K>

FREUNDLICH, H. Of the adsorption of gases. section ii. kinetics and energetics of gas adsorption. introductory paper to section ii. **Transactions of the Faraday Society**, v. 28, p.195–201, 1932.

GAO, E.; MENG, R.; JIN, Q.; YAO, S.; WU, Z.; LI, J.; & DU, E. Highly effective mineralization of acetic acid wastewater via catalytic ozonation over the promising MnO₂/γ-Al₂O₃ catalyst. **Chemical Physics Impact**, 6. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2022.100149>

GASPAROTTO, J. M. **Adsorventes compostos de ferro, alumínio e lantânio: síntese, caracterização e aplicação na remoção de fluoretos** - Tese. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria, RS, 2022.

GOMES, B. F.; B, D. A.; F, N. B.; S, S. R.; L, F. E.; MOTTA SOBRINHO, M. A.; & CARVALHO, M. N. (). Adsorption of Cd (II) ions and methyl violet dye by using an ágar-graphene oxide nano-biocomposite. **Environmental Technology**. 2023. <https://doi.org/10.1080/09593330.2023.2198732>

HAO, Y.; ZHOU, W.; WANG, X.; LIU, Y.; & DI, X. Carboxyl-based deep eutectic solvent modified magnetic graphene oxide as a novel adsorbent for fast enrichment and extraction of estrogens in milk prior to HPLC-UV analysis. **Microchemical Journal**, 2023, 109050. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.109050>

HU, H.; ZHAO, Z.; WAN, W.; GOGOTSI, Y.; QIU, J. Ultralight and highly compressible graphene aerogels. **Advanced materials**, v. 25, n. 15, p. 2219-2223, 2013. <https://doi.org/10.1002/adma.201204530>

HUMMERS, W. S.; & OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, 80(6), 1958, 1339. <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>

JIANG, H.; YANG, Y.; Z, L.; B, Z.; WANG, J.; J, X.; & A, Z. Preparation of a novel bio-adsorbent of sodium alginate grafted polyacrylamide/graphene oxide hydrogel for the adsorption of heavy metal ion. **Science of the Total Environment**, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140653>

JIAO, Z.; ZHANG, X.; GONG, H.; HE, D.; YIN, H.; LIU, Y.; & X, G. CuO-doped Ce for catalytic wet peroxide oxidation degradation of quinoline wastewater under wide pH conditions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.10.006>

JOSHI, N. C.; GURURANI, P. Advances of graphene oxide based nanocomposite materials in the treatment of wastewater containing heavy metal ions and dyes. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 5, p. 100306, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100306>

KANG, W.; CUI, Y.; YANG, Y.; ZHAO, Z.; WANG, X.; & LIU, X. An acid induction strategy to construct an ultralight and durable amino-functionalized graphene oxide aerogel for enhanced quinoline pollutants extraction from coking wastewater. **Chemical Engineering Journal**, 2021, 412. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128686>

KOMORIZONO, A. A. **Síntese e caracterização de óxido de grafeno reduzido (rGO) e nanocompósito de rGO/ZnO para aplicação em sensores de gás ozônio** - Dissertação. Programan de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materias da Universidade de São Paulo, 2021.

KONWAR, A.; KALITA, S.; KOTOKY, J.; CHOWDHURY, D. Chitosan-iron oxide coated graphene oxide nanocomposite hydrogel: A robust and soft antimicrobial bio-film. **ACS Appl. Mater. Interfaces**. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b07510>

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 38, n. 11, p. 2221–2295, 1916. <https://doi.org/10.1021/ja02268a002>

LIM, J. Y.; MUBARAK, N. M.; ABDULLAH, E. C.; NIZAMUDDIN, S.; KHALID, M.; & INAMUDDIN. Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals – A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry** v. 66, 2018, pp. 29-44. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.028>

LINGAMDINNE, L. P.; JANARDHAN, R. K.; & KARRI, R. R. A comprehensive review of applications of magnetic graphene oxide based nanocomposites for sustainable water purification. **Journal of Environmental Management**, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.10.063>

LORETO, S.; CUYPERS, B.; BROKKEN, J.; VAN DOORSLEAR, S.; DE WAEL, K.; & MEYEN, V. The effect of the buffer solution on the adsorption and stability of horse heart myoglobin on commercial mesoporous titanium dioxide: A matter of the right choice. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 19(21), 2023, pp. 13503–13514. <https://doi.org/10.1039/c6cp08585g>

LUO, Y.; YUE, X.; WEI, P.; ZHOU, A.; KONG, X.; & ALIMZHANOVA, S. A state-of-the-art review of quinoline degradation and technical bottlenecks. **Science of The Total Environment**, 747, 2020, 141136. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141136>

MAHMOODI, H.; FATTAHI, M.; & MOTEVASSEL, M. Graphene oxide–chitosan hydrogel for adsorptive removal of diclofenac from aqueous solution preparation, characterization, kinetic and thermodynamic modelling. **RSC Advances**, 2021. DOI: 10.1039/d1ra06069d

NASCIMENTO, B. F.; SILVA, L. F. O.; ARAUJO, C. M. B.; SILVA SANTOS, R. K.; L. GOMES, B. F. M.; SILVA SANTOS, P. R.; L. CAVALCANTI, J. V. F.; DOTTO, G. L.; SCHNORR, C. E.; & MOTTA SOBRINHO, M. A. Synthesis and application of ferromagnetic graphene oxide nanocomposite as an effective adsorbent for Clonazepam: Batch experiments, modeling, regeneration, and phytotoxicity. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 10(5), 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108331>

NASCIMENTO, D. C. **Adsorção de cloridrato de propranolol em argila Verde-lodo calcinada** - Dissertação. Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química. Campinas, São Paulo, 2020.

National Center for Biotechnology Information. **PubChem Compound Summary for CID 7047, Quinoline**. Retrieved July 14, 2023, from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Quinoline>

NZILA, A.; RAZZAK, S.; & ZHU, J. Bioaugmentation: An Emerging Strategy of Industrial Wastewater Treatment for Reuse and Discharge. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, 13(9), 2016, 846. <https://doi.org/10.3390/ijerph13090846>

PATEL, A.; PATEL, S.; MEHTA, M.; PATEL, Y.; PATEL, R.; SHAH, D.; PATEL, D.; SHAH, U.; PATEL, M.; PATEL, S.; SOLANKI, N.; BAMBHAROLIYA, T.; PATEL, S.; NAGANI, A.; PATEL, H.; VAGHASIYA, J.; SHAH, H.; PRAJAPATI, B.; RATHOD, M.; PATEL, P. A review on synthetic investigation for quinoline- recent green approaches. **In Green Chemistry Letters and Reviews**, Vol. 15, Issue 2, 2022, pp. 336–371. Taylor and Francis Ltd. <https://doi.org/10.1080/17518253.2022.2064194>

PIRES, M. D. **Estudo da cinética e da transferência de massa no processo de adsorção do corante azul de metileno por zeólita “a”**. Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, RS. 2019.

RAMESHRAJA, D.; SRIVASTAVA, V. C.; KUSHWAHA, J. P.; & MALL, I. D. Quinoline adsorption onto granular activated carbon and bagasse fly ash. **Chemical Engineering Journal**, 181–182, 2012, 343–351. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.090>

SHERLALA, A. I.; A, R. A.; M, B. M.; & A, B. Adsorption of arsenic using chitosan magnetic graphene oxide nanocomposite. **Journal of Environmental Management**, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.05.117>

SIVAKUMAR, R.; & LEE, N. Y. Adsorptive removal of organic pollutant methylene blue using polysaccharide-based composite hydrogels. **Chemosphere**, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131890>

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490–495, 1948. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1746922>

TANG, T.; GOOSSENS, K.; LU, S. J.; MENG, D.; & BIELAWSKI, C. W. Agar-reduced graphene oxide selectively adsorbs organic dyes and strengthens double-network hydrogels. **RSC Adv.** 10, 2020, pp. 29287–29295. DOI: 10.1039/d0ra05735e

THOMAS, O.; & BROGAT, M. Organic constituents. In UV-Visible Spectrophotometry of Waters and Soils. **Elsevier**, 2022, pp. 95-160. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90994-5.00006-X>

TIAN, H.; LI, Y.; CHEN, H.; ZHANG, J.; HUI, M.; XU, X.; . . . F, S. B. Aerobic biodegradation of quinoline under denitrifying conditions in membrane-aerated biofilm reactor. **Environmental Pollution**, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2023.121507>

VARJANI, S.; JOSHI, R.; SRIVASTAVA, V. K.; NGO, H. H.; GUO, W. Treatment of wastewater from petroleum industry: current practices and perspectives. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 27, p. 27172-27180, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-04725-x>

WANG, J.; & GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. In **Chemosphere** (Vol. 258), 2020a. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>

WANG, J.; & GUO, X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. In **Journal of Hazardous Materials** (Vol. 390), 2020b. Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122156>

WANG, L.; GAO, Q.; LI, Z.; & WANG, Y. Improved removal of quinoline from wastewater using coke powder with inorganic ions. **Processes**, 8(2), 2020. <https://doi.org/10.3390/pr8020156>

WEI, T.; KAEWTATHIP, S.; & SHING, K. Buffer Effect on Protein Adsorption at Liquid/Solid Interface. **J. Phys. Chem**, 113, 2009, pp. 2053–2062. <https://doi.org/10.1021/jp806586n>

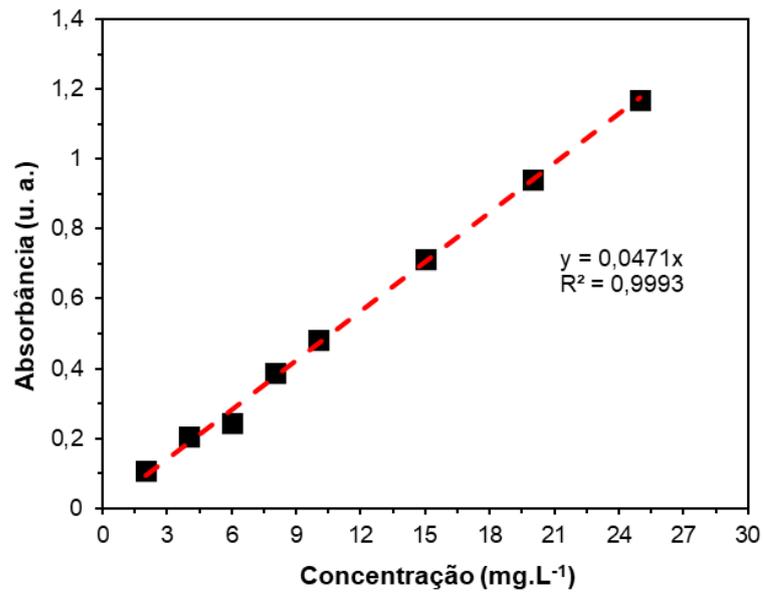
WU, B.; WANG, J.; HU, Z.; YUAN, S.; & WANG, W. Anaerobic biotransformation and potential impact of quinoline in an anaerobic methanogenic reactor treating synthetic coal gasification wastewater and response of microbial community. **Journal of Hazardous Materials**, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121404>

XU, H.; ZHANG, X.; ZHANG Y. Modification of Biochar by Fe₂O₃ for the Removal of Pyridine and Quinoline. **Environmental Technology**, 2017. <http://dx.doi.org/10.1080/09593330.2017.1332103>

APÊNDICE A – CURVA ANALÍTICA PARA QUANTIFICAÇÃO DA QUINOLINA

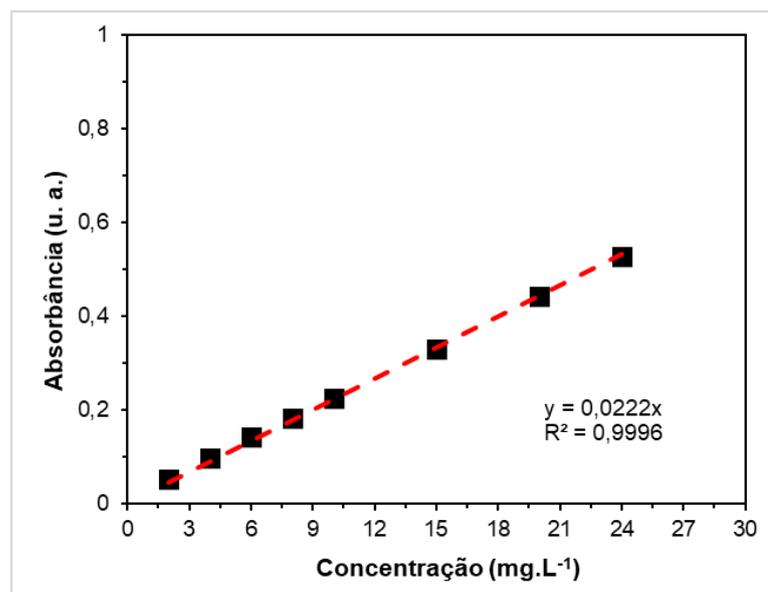
A seguir é apresentada a Figura mostrando a curva analítica construída para a quantificação da quinolina a pH = 4.

Figura A1 – Curva analítica para quantificação da quinolina (pH = 4).



Fonte: a autora.

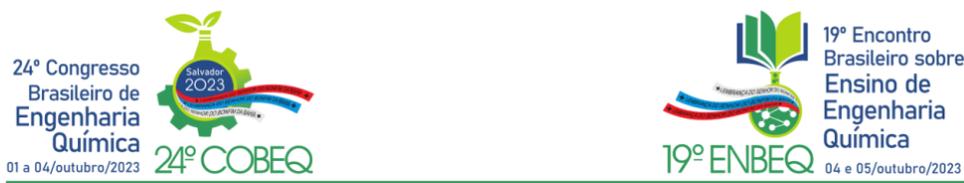
Figura A2 – Curva analítica para quantificação da quinolina (pH = 6,7).



Fonte: a autora.

APÊNDICE B – PRODUÇÕES ACADÊMICAS

B.1 RESUMO PARA O COBEQ 2023: ESTUDO COMPARATIVO DA UTILIZAÇÃO DE UM HIDROGEL E UM NANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO À BASE DE GRAFENO COMO ADSORVENTE PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES PROVENIENTE DO PROCESSAMENTO DO PETRÓLEO



ESTUDO COMPARATIVO DA UTILIZAÇÃO DE UM HIDROGEL E UM NANOCOMPÓSITO MAGNÉTICO À BASE DE GRAFENO COMO ADSORVENTES PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES PROVENIENTE DO PROCESSAMENTO DO PETRÓLEO

MBS SANTOS^{1,2}, BF DO NASCIMENTO², MG GHISLANDI³, CMB DE ARAUJO^{2,4}, MA DA MOTTA SOBRINHO^{1,2}

¹PRH-30.1 - Programa de Formação de Recursos Humanos para o Setor de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Universidade Federal de Pernambuco

²Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química

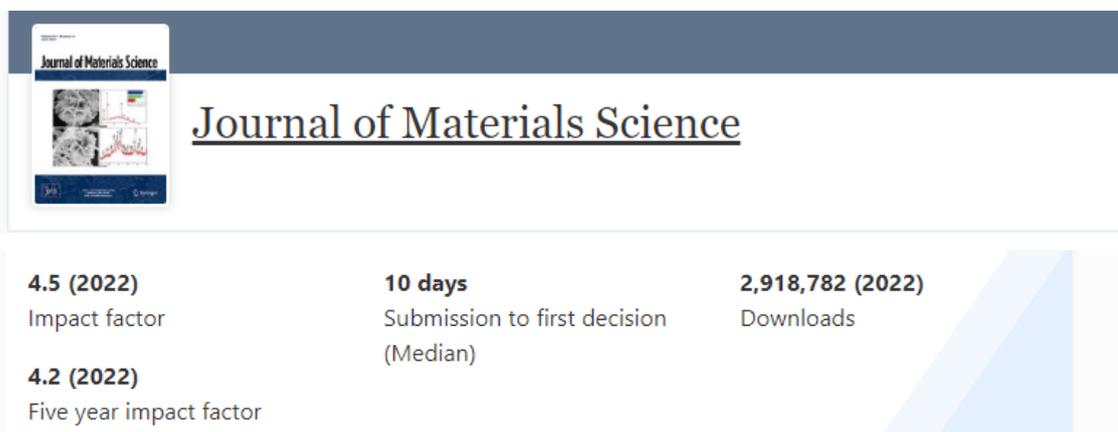
³Universidade Federal Rural de Pernambuco, Campus de Engenharia (UACSA)

⁴Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Departamento de Engenharia Química – Porto, Portugal

E-mail para contato: marcela.bino@ufpe.br

Este trabalho foi desenvolvido durante o mestrado utilizando os resultados obtidos em ensaios preliminares, tendo sido aprovado para exposição no 24º Congresso Brasileiro de Engenharia Química (COBEQ) de 2023 em formato de pôster. O evento ocorrerá na cidade de Salvador (Bahia) no período de 01 a 04 de outubro de 2023. O COBEQ é atualmente um dos eventos de maior relevância na área de Engenharia Química no Brasil, que reúne pesquisadores tanto da Academia, quanto da Indústria.

B.2 SUBMISSÃO DE ARTIGO EM REVISTA INTERNACIONAL –
“GRAPHENE OXIDE MULTIFUNCTIONAL NANOCOMPOSITES AS ADSORBENTS
FOR QUINOLINE REMOVAL FROM WATER: A COMPARATIVE ADSORPTION
STUDY”



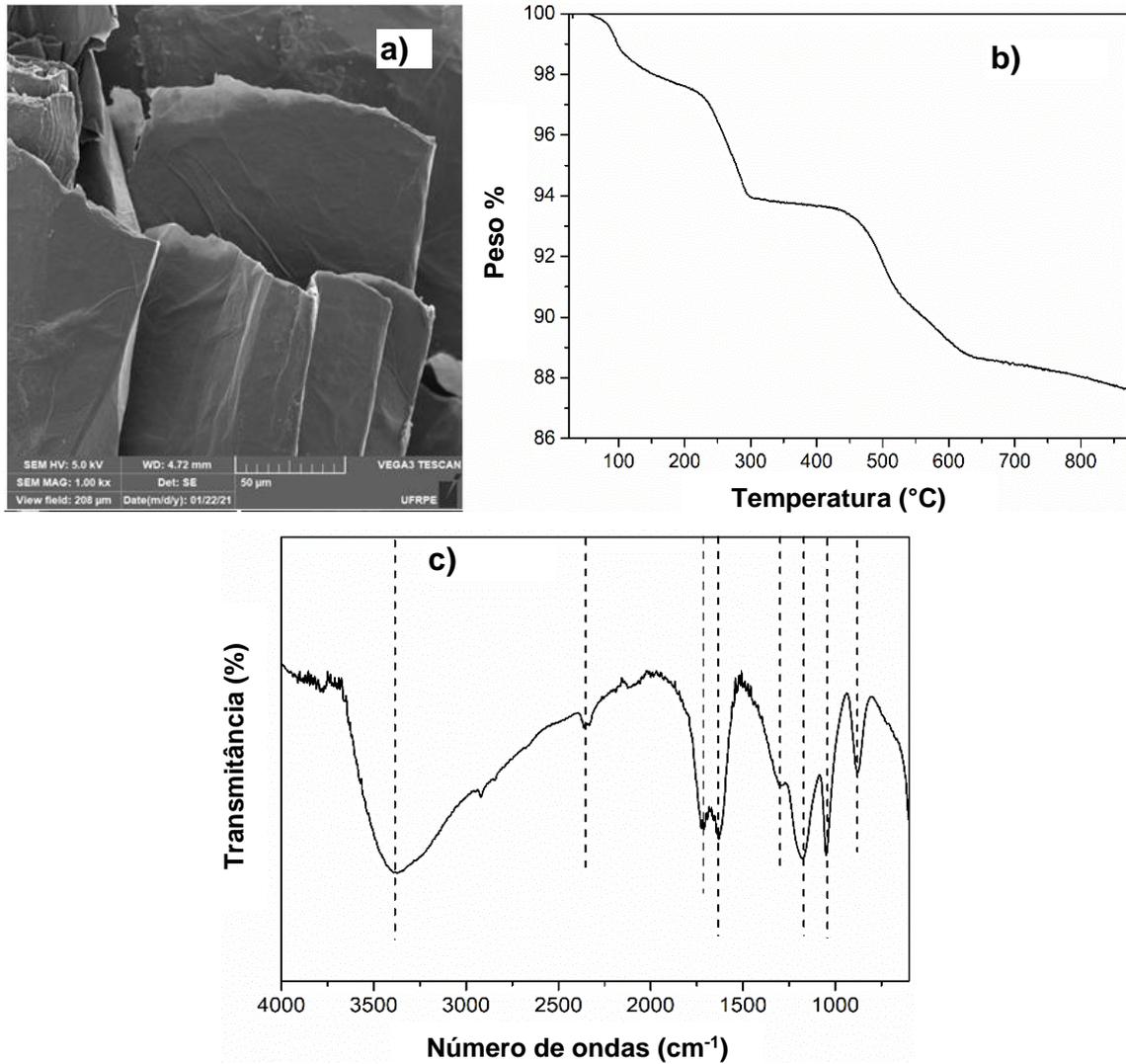
Revista *Journal of Materials Science*, **Fator de impacto 4,5 (2023)**, **Qualis A1**
(Engenharias II)

Este artigo foi fruto dos resultados da pesquisa desenvolvida durante o mestrado, tendo sido submetido na revista *Journal of Materials Science* (Springer). O manuscrito submetido à revista apresenta um estudo comparativo da síntese e da aplicação de nanocompósitos à base de grafeno (OG/ágar e Mag.OG) como adsorventes para a remoção da quinolina em meio aquoso.

ANEXOS – CARACTERIZAÇÕES DO ÓXIDO DE GRAFENO

A seguir é apresentada a Figura A3 mostrando resultados de caracterizações feitas para o OG.

Figura A3 – Resultados de caracterização do OG (a) MEV, (b) TGA, (c) FTIR.



Fonte: adaptado de Araujo et al. (2022)