



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

ANDRESSA AZIZ DINIZ ARAÚJO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO AMINO-  
FUNCIONALIZADO SUPORTADO EM CARVÃO E SUA APLICAÇÃO NO  
PROCESSO DE REMOÇÃO DE FÁRMACO EM EFLUENTE SINTÉTICO**

Recife

2023

ANDRESSA AZIZ DINIZ ARAÚJO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO AMINO-FUNCIONALIZADO SUPORTADO EM CARVÃO E SUA APLICAÇÃO NO PROCESSO DE REMOÇÃO DE FÁRMACO EM EFLUENTE SINTÉTICO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de mestra em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Maurício A. da M. Sobrinho.

Coorientador: Dr. Tiago José Marques Fraga.

Recife

2023



ANDRESSA AZIZ DINIZ ARAÚJO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO AMINO-FUNCIONALIZADO SUPORTADO EM CARVÃO E SUA APLICAÇÃO NO PROCESSO DE REMOÇÃO DE FÁRMACO EM EFLUENTE SINTÉTICO**

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: 21 / 06 / 2023.

**BANCA EXAMINADORA**

Participação por Videoconferência

---

Prof. Dr. Everton Skoronski (Examinador Externo)  
Universidade do Estado de Santa Catarina

Participação por Videoconferência

---

Prof. Dr. Igor Tadeu Lazzarotto Bresolin (Examinador Externo)  
Universidade Federal de São Paulo

Participação por Videoconferência

---

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

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar minha imensa gratidão a todos que contribuíram, de forma direta ou indireta, para minha jornada durante o mestrado. Agradeço especialmente:

Aos meus orientadores, Maurício Motta e Tiago Fraga, pela orientação, ensinamentos, paciência, empatia e suporte fundamentais ao longo deste trabalho.

Aos meus colegas e amigos de laboratório, Maryne Patrícia, Pedro Lucas, Bruna Figueiredo, Ziani Santana, Ágata Rodrigues, Joana Santana, Renan Massarelli e Welenilton Nascimento, pela ajuda prática e sugestões valiosas.

Aos meus amigos, Dayane Caroline e Matheus de Caldas, por suas contribuições nas interpretações dos resultados e pelos momentos descontraídos compartilhados. À Nayara Barbosa, Raquel Osias, Thaiana Ferreira e Lucas Gonçalves, por tornarem minha jornada mais leve e por sua companhia durante todo o percurso.

Aos mentores Tom Novaes e Talitha Komatsu, à neurocientista Duda Franklin e à Dra. Tacia Adriana, por me auxiliarem nos momentos de turbulência.

Ao Laboratório de Carvão Ativado da UFPB, em especial ao Prof. Dr. Emerson Jaguaribe, ao Grupo de Nanotecnologia Aplicada e Ambiental (NanoA) da UFRPE, em especial ao Prof. Dr. Marcos Gomes Ghislandi, ao Laboratório de Combustíveis e ao Laboratório de Microrreatores Aplicados à Indústria Química da UFPE, e em especial a João Rangel e ao Prof. Dr. Luciano Costa, pela colaboração para realização das análises de caracterização contidas neste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da UFPE, pela oportunidade de realizar esta pesquisa, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo incentivo financeiro que possibilitou a realização deste estudo.

Minha gratidão a todos que, de alguma forma, fizeram parte dessa caminhada, contribuindo para meu crescimento e desenvolvimento acadêmico.

A gente passa a vida pelejando com o dilema de existir ou desistir, com o que é bom e o que é ruim, o certo e o errado, a morte e a vida. Essas coisas não se separam. O lugar que dói é o mesmo que sente arrepios. É no corpo, no amor e na liberdade de escolher as coisas que a gente fica inteiro ou despedaçado. Então, pede para a parte boa dar conta da parte ruim. (MADEIRA, 2021).

## RESUMO

A falta de recomendações abrangentes e informações claras sobre as consequências do descarte de produtos farmacêuticos têm permitido a disseminação generalizada desses compostos no ambiente aquático. Nesse contexto, os produtos farmacêuticos têm sido classificados como contaminantes de preocupação emergente, sendo altamente persistentes em ambientes aquáticos. Essa problemática tem despertado a atenção da comunidade científica e dos órgãos reguladores, que buscam formas eficazes de minimizar os impactos causados por esses compostos na natureza. O uso de materiais de baixo custo no desenvolvimento de adsorventes tem sido amplamente investigado como uma promissora abordagem para o tratamento de efluentes. Assim, esta pesquisa foi focada em desenvolver um adsorvente à base de carvão, obtido a partir do beneficiamento de resíduos de madeira de móveis escolares, otimizado com óxido de grafeno funcionalizado com grupos amina (AmOG-CRM). O adsorvente AmOG-CRM e seus precursores foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), termogravimetria (ATG) e ponto de carga zero, o que comprovou a amino-funcionalização do OG e sua ancoragem no carvão. Estudos preliminares foram realizados para avaliar as melhores condições de trabalho para remover diclofenaco sódico (DCF), adotado como poluente modelo, de um efluente sintético. Variaram-se a dosagem de AmOG-CRM, a concentração inicial de DCF e o pH inicial do meio. Com base nesses estudos, verificou-se que o processo adsorptivo é favorecido com o uso de 0,03 g de AmOG-CRM, concentração inicial de 20 mg.L<sup>-1</sup> de DCF em 25 mL de solução e pH inicial entre 5,6 e 8,4. Os dados obtidos a partir dos experimentos de cinética de adsorção foram ajustados aos modelos de PPO, PSO, PNO, IPD e Elovich. A modelagem cinética revelou a natureza complexa do processo adsorptivo em questão, demonstrando a ocorrência de uma adsorção primária, que leva cerca de 20 min para atingir o equilíbrio e segue o modelo de PSO, alcançando capacidade de adsorção  $q_{e,a}^{calc} = 10,39 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $k_2 = 0,0274 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ , seguida de uma dessorção e, finalmente, de uma etapa de adsorção secundária, com taxa de adsorção mais lenta, que segue o modelo cinético de IPD, sem atingir o equilíbrio, com  $q_{e,b}$  aumentando com o tempo. Os resultados do experimento de equilíbrio de adsorção demonstraram que modelo de Langmuir-Freundlich foi o mais representativo, com capacidade adsorptiva máxima de  $q_{max} = 28,83 \text{ mg.g}^{-1}$ . Finalmente, o estudo de termodinâmica e de reuso do adsorvente revelou que o processo é endotérmico, espontâneo, e que a inserção do óxido de grafeno amino-funcionalizado ao carvão introduziu maior

mobilidade e flexibilidade no sistema, levando a um aumento da desordem; desse estudo, concluiu-se que o processo se tratou de uma adsorção de natureza química.

**Palavras-chave:** adsorção; diclofenaco; Langmuir-Freundlich; quimissorção.

## ABSTRACT

The lack of comprehensive recommendations and clear information regarding the consequences of pharmaceutical disposal has allowed for the widespread dissemination of these compounds in the aquatic environment. In this context, pharmaceuticals have been classified as contaminants of emerging concern, as they are highly persistent in aquatic environments. This issue has drawn the attention of the scientific community and regulatory bodies, who are seeking effective ways to minimize the impacts caused by these compounds in nature. The use of low-cost materials in the development of adsorbents has been widely investigated as a promising approach for effluent treatment. Thus, this research focused on developing a coal-based adsorbent, obtained from school furniture wood waste, optimized with graphene oxide functionalized with amine groups (AmOG-CRM). The AmOG-CRM adsorbent and its precursors were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG), and zero point of charge, which confirmed the amino-functionalization of graphene oxide and its anchoring in coal. Preliminary studies were conducted to evaluate the optimal working conditions for removing sodium diclofenac (DCF), adopted as the model pollutant, from a synthetic effluent. The dosage of AmOG-CRM, initial concentration of DCF, and initial pH of the medium were varied. Based on these studies, it was found that the adsorptive process is favored by using 0.03 g of AmOG-CRM, an initial concentration of 20 mg.L<sup>-1</sup> of DCF in 25 mL of solution, and an initial pH between 5.6 and 8.4. The data obtained from the adsorption kinetics experiments were fitted to the Pseudo-First-Order (PFO), Pseudo-Second-Order (PSO), Pseudo-Nth-Order (PNO), Intraparticle Diffusion (IPD), and Elovich models, revealing the complex nature of the adsorptive process in question. It demonstrated the occurrence of a primary adsorption, which takes about 20 minutes to reach equilibrium and follows the PSO model, achieving an adsorption capacity of  $q_{e,a}^{calc} = 10.39 \text{ mg.g}^{-1}$  and  $k_2 = 0.0274 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ . This is followed by desorption and, finally, a slower secondary adsorption stage, which follows the IPD kinetic model without reaching equilibrium, with  $q_{e,b}$  increasing over time. The results of the adsorption equilibrium experiment demonstrated that the Langmuir-Freundlich model was the most representative, with a maximum adsorptive capacity of  $q_{max} = 28.83 \text{ mg.g}^{-1}$ . Finally, the thermodynamic and adsorbent reuse study revealed that the process is endothermic, spontaneous, and the incorporation of amino-functionalized graphene oxide into coal introduced greater mobility and flexibility into the system, leading to an increase in disorder. From this study, it was concluded that the process is of a chemical adsorption.

**Keywords:** adsorption; diclofenac; Langmuir-Freundlich; chemisorption.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura química do diclofenaco sódico	22
Figura 2 –	Esquema do mecanismo de funcionalização do óxido de grafeno com octadecilamina	28
Figura 3 –	Modelos empíricos de isotermas de adsorção	30
Figura 4 –	Esquema geral da metodologia de produção do Carvão de Resíduo de Madeira (CRM)	38
Figura 5 –	Varredura espectral do efluente sintético de estudo	44
Figura 6 –	Curva de calibração do DCF	45
Figura 7 –	(a) Análise da superfície de resposta para capacidade de adsorção (q) (b) Gráfico quadrado dos efeitos do diâmetro da ativação sobre a capacidade de adsorção. Condições experimentais: temperatura ambiente ( $25\pm 5$ °C) e pressão atmosférica	51
Figura 8 –	Micrografia MEV do CRM x3000 (a); x5000 (b); do OG x3000 (c); x5000 (d); do AmOG-CRM x3000 (e); e x5000 (f)	52
Figura 9 –	Análise do Microscópio de Força Atômica (AFM). a) Imagens AFM do OG; b) Medição das espessuras das camadas de OG (y (nm) <i>versus</i> x(mm)).	53
Figura 10 –	Distribuição do tamanho de partícula do OG	54
Figura 11 –	Espectros de FTIR do AmOG-CRM e seus precursores, OG e CRM	55
Figura 12 –	Termogramas obtidos para o OG, CRM e AmOG-CRM	56
Figura 13 –	Análises do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) para as amostras de AmOG-CRM e OG	58
Figura 14 –	Difratogramas de raios-X das amostras de AmOG-CRM, CRM e OG	59
Figura 15 –	Cinética preliminar de adsorção do DCF em AmOG-CRM. Dados ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem	60
Figura 16 –	Efeito da dosagem do adsorvente AmOG-CRM	62
Figura 17 –	Avaliação da capacidade de adsorção do DCF em AmOG-CRM variando-se a concentração inicial do adsorvato	63
Figura 18 –	Testes de dosagem de AmOG-CRM e DCF	63
Figura 19 –	a) Curva de dissociação do diclofenaco sódico; b) Varredura espectral do efluente sintético sob diferentes pH's	64

Figura 20 –	(I) Dissociação do DCF em $\text{DCF}^-$ e $\text{Na}^+$ ; (II) Equilíbrio ácido-base entre a base dissociada do diclofenaco ( $\text{DCF}^-$ ) e seu ácido conjugado (DCH).	65
Figura 21 –	Efeito do pH na adsorção de DCF em AmOG-CRM	66
Figura 22 –	Cinética de adsorção do diclofenaco sódico em a) CRM; b) AmOG-CRM	67
Figura 23 –	Comparação entre os resultados dos experimentos de cinética de adsorção de DCF em AmOG-CRM e em CRM	69
Figura 24 –	Análise detalhada da cinética de adsorção do DCF em AmOG-CRM	70
Figura 25 –	Gráfico de $t/q_t$ versus $t$ para pré-avaliar a heterogeneidade do AmOG-CRM	71
Figura 26 –	Cinética de adsorção de DCF em AmOG-CRM a) 30 primeiros minutos; b) 40 a 420 min	72
Figura 27 –	a) Variação de $q_a$ e $q_b$ ao longo do tempo; b) Variação de $q_t$ ao longo do tempo, obtido a partir da combinação dos modelos de $q_a$ e $q_b$	73
Figura 28 –	Equilíbrio de adsorção do diclofenaco sódico em a) CRM e b) AmOG-CRM; c) Comparação entre os dois resultados	75
Figura 29 –	a) Isotermas de adsorção de DCF em CRM; b) plot $\ln(K)$ versus $1/T$ aplicado aos dados de adsorção de DCF em CRM; c) Isotermas de adsorção de DCF em AmOG-CRM; c) plot $\ln(K)$ versus $1/T$ aplicado aos dados de adsorção de DCF em AmOG-CRM	77
Figura 30 –	Ciclos de reutilização do AmOG-CRM e de seu precursor para remoção de DCF	79
Figura 31 –	Espectros FTIR de DCF e de AmOG-CRM e CRM após 4 ciclos de dessorção e reuso	80

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Reações químicas que acontecem no processo de gaseificação	39
Tabela 2 –	Matriz de planejamento fatorial 2 <sup>2</sup>	41
Tabela 3 –	Estimativa dos efeitos principais do planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> e de suas interações	50
Tabela 4 –	Dados de porosidade do CRM e do AmOG-CRM	54
Tabela 5 –	Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados do teste de cinética preliminar ao modelo de PSO	61
Tabela 6 –	Parâmetros cinéticos de adsorção de diclofenaco sódico em AmOG-CRM e em seu precursor, CRM	67
Tabela 7 –	Parâmetros cinéticos de adsorção de DCF em AmOG-CRM	72
Tabela 8 –	Parâmetros de equilíbrio de adsorção de diclofenaco sódico em AmOG-CRM e em CRM	74
Tabela 9 –	Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir da adsorção de diclofenaco sódico em AmOG-CRM e em CRM	78

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	microscopia de força atômica
AmOG	óxido de grafeno amino-funcionalizado
AmOG-CRM	óxido de grafeno amino-funcionalizado suportado em carvão de resíduo de madeira
ATR	reflectância atenuada total
BET	Brunauer, Emmett e Teller (área de superfície específica)
CE	contaminante emergente
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CRM	carvão de resíduo de madeira
DCF	diclofenaco sódico
DCH	ácido conjugado da base do diclofenaco sódico
DLS	espelhamento de luz dinâmico
DRX	difração de raios-X
ETE	estação de tratamento de esgoto
FTIR	espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier
IPD	difusão intrapartícula
MEV	microscopia eletrônica de varredura
OG	óxido de grafeno
pH <sub>PCZ</sub>	ponto de carga zero
PNO	pseudo-enésima-ordem
PPO	pseudo-primeira-ordem
PSO	pseudo-segunda-ordem
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a_T$	constante da isoterma de Temkin (em $L \cdot mg^{-1}$ ou $L \cdot mol^{-1}$ )
$b_T$	constante de Temkin (em $kJ \cdot mol^{-1}$ )
$C_e$	concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida (em $mg \cdot L^{-1}$ )
$k_0$	constante de resistência interna à transferência de massa (em $mg \cdot g^{-1}$ )
$k_1$	constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira-ordem (em $min^{-1}$ )
$k_2$	constante de taxa de adsorção de pseudo-segunda-ordem (em $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )
$K_F$	constante do modelo de Freundlich (em $mg \cdot g^{-1} \cdot (mg \cdot L)^n$ )
$k_{IPD}$	constante de velocidade na difusão intrapartícula (em $L \cdot mol^{-1}$ )
$K_L$	capacidade de adsorção teórica na monocamada (em $L \cdot mg^{-1}$ )
$K_{LF}$	constante do modelo combinado de Langmuir e Freundlich (em $L \cdot mg^{-1}$ )
$k_n$	constante de taxa de adsorção de pseudo-enésima ordem (em $mg^n \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ )
$q$	capacidade de adsorção (em $mg \cdot g^{-1}$ )
$q_e$	quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (em $mg \cdot g^{-1}$ )
$q_e$	quantidade de soluto adsorvido na fase sólida (em $mg \cdot g^{-1}$ )
$q_m$	capacidade de adsorção em monocamada (em $mg \cdot g^{-1}$ )
$q_t$	quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente no tempo $t$ (em $mg \cdot g^{-1}$ )
$q_t$	quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente no tempo $t$ (em $mg \cdot g^{-1}$ )
$R^2$	coeficiente de regressão não-linear
$\alpha$	taxa de adsorção inicial (em $mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1}$ )
$\beta$	constante de dessorção do modelo de Elovich (em $g \cdot mg^{-1}$ )
$\Delta G$	variação padrão da energia livre de Gibbs (em $kJ \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )
$\Delta H$	variação padrão de entalpia (em $kJ \cdot mol^{-1}$ )
$\Delta S$	variação padrão de entropia (em $kJ \cdot mol^{-1}$ )
$\pi - \pi$	tipo de interação entre duas espécies químicas com elétrons $\pi$ -deslocados
$\chi^2$	fator qui-quadrado

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>18</b>
1.1	OBJETIVO GERAL	20
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>22</b>
2.1	TOXICOLOGIA DO DICLOFENACO E A IMPORTÂNCIA DE SUA REMOÇÃO DO MEIO AMBIENTE	22
<b>2.1.1</b>	<b>Aspectos legais</b>	<b>23</b>
2.2	CARVÃO ATIVADO	26
2.3	GRAFENO E SUAS FUNCIONALIZAÇÕES	26
2.4	PRINCÍPIOS DA ADSORÇÃO	28
<b>2.4.1</b>	<b>Capacidade e eficiência de adsorção</b>	<b>29</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Isotermas de adsorção</b>	<b>29</b>
2.4.2.1	Modelos de isotermas	31
	a) O modelo de Langmuir	31
	b) O modelo de Freundlich	31
	c) O modelo de Langmuir-Freundlich	32
	d) O modelo de Temkin	32
<b>2.4.3</b>	<b>Cinética de adsorção</b>	<b>32</b>
2.4.3.1	Modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren	33
2.4.3.2	Modelo de pseudo-segunda ordem de Ho	33
2.4.3.3	Modelo de pseudo-enésima ordem	34
2.4.3.4	Modelo de Elovich	34
2.4.3.5	Modelo de difusão intrapartícula	34
<b>2.4.4</b>	<b>Termodinâmica de adsorção</b>	<b>35</b>
2.4.4.1	Adsorção em baixa cobertura: a Lei de Henry	35
2.4.4.2	Entalpia, Entropia e Energia Livre de Adsorção	36
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>38</b>
3.1	PRODUÇÃO DO CARVÃO A PARTIR DE RESÍDUOS DE MADEIRA	38
3.2	ATIVAÇÃO DO CRM ATRAVÉS DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO	39
3.3	SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO	39

3.4	FUNCIONALIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO COM GRUPOS AMINO E SEU SUPORTE EM CARVÃO	40
3.5	DEFINIÇÃO DO ADSORVENTE AmOG-CRM ATRAVÉS DE PLANEJAMENTO FATORIAL 2 <sup>2</sup>	41
3.6	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE	42
3.7	TESTES PRELIMINARES	43
<b>3.7.1</b>	<b>Preparação das amostras de efluente sintético contendo diclofenaco e determinação da curva de calibração</b>	<b>43</b>
<b>3.7.2</b>	<b>Cinética Preliminar</b>	<b>45</b>
<b>3.7.3</b>	<b>Testes de investigação de dosagem (<math>m_{ads}</math>) e concentração inicial (<math>C_0</math>)</b>	<b>45</b>
<b>3.7.4</b>	<b>Ponto de carga zero (<math>pH_{PCZ}</math>) e experimentos de variação de pH</b>	<b>46</b>
3.8	EXPERIMENTO DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO	47
3.9	EXPERIMENTO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	48
3.10	ESTUDOS DE TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	48
3.11	EXPERIMENTOS DE REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE	48
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>50</b>
4.1	DEFINIÇÃO DO ADSORVENTE ATRAVÉS DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2 <sup>2</sup>	50
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE E SEUS PRECURSORES	51
<b>4.2.1</b>	<b>Microscopia de varredura eletrônica (MEV) e microscopia de força atômica (AFM)</b>	<b>51</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Granulometria por espalhamento de luz dinâmico (DLS)</b>	<b>53</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Área superficial específica e volume de poros (BET)</b>	<b>54</b>
<b>4.2.4</b>	<b>Espectroscopia no infravermelho (FTIR)</b>	<b>54</b>
<b>4.2.5</b>	<b>Análise termogravimétrica (ATG)</b>	<b>56</b>
<b>4.2.6</b>	<b>Ponto de carga zero (<math>pH_{PCZ}</math>)</b>	<b>58</b>
<b>4.2.7</b>	<b>Difração de raios-X (DRX)</b>	<b>58</b>
4.3	TESTES PRELIMINARES	60
<b>4.3.1</b>	<b>Cinética preliminar</b>	<b>60</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Teste de dosagem de adsorvente (AmOG-CRM)</b>	<b>61</b>
<b>4.3.3</b>	<b>Teste de concentração inicial de adsorvato (DCF)</b>	<b>62</b>
<b>4.3.4</b>	<b>Teste de pH inicial</b>	<b>63</b>
4.4	ESTUDOS DE ADSORÇÃO	66

<b>4.4.1</b>	<b>Cinética de adsorção</b>	<b>67</b>
<b>4.4.2</b>	<b>Equilíbrio de adsorção</b>	<b>74</b>
<b>4.4.3</b>	<b>Termodinâmica de adsorção e reciclabilidade</b>	<b>76</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b>	<b>81</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>83</b>
	<b>APÊNDICE A – Dados obtidos a partir das equações da seção 3.7.4 para construção da curva de dissociação do DCF</b>	<b>90</b>
	<b>APÊNDICE B – Concentrações iniciais das soluções de DCF para o teste de pH</b>	<b>92</b>
	<b>APÊNDICE C – Teste de saturação do AmOG-CRM e de seu precursor, CRM</b>	<b>93</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A água é considerada o recurso natural mais vital para a vida na Terra, além de possuir relevância econômica e social significativa. A atividade humana é a principal responsável pela poluição hídrica, resultante das práticas industriais, agrícolas, hospitalares e domésticas que geram efluentes que requerem tratamento antes de serem reintroduzidos no meio ambiente (DARKO *et al.*, 2022). A indústria farmacêutica destaca-se como um dos setores que contribuem para a degradação ambiental, pois gera compostos que frequentemente se infiltram nos processos de tratamento de efluentes líquidos utilizados.

Nesse contexto, os produtos farmacêuticos têm sido classificados como contaminantes de preocupação emergente (CE), devido à falta de recomendações abrangentes e informações claras sobre suas consequências. A ausência de regulamentação por parte da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (*United States Environmental Protection Agency*, USEPA) e outras autoridades globais têm permitido a disseminação generalizada desses compostos nocivos no ambiente aquático (RECSETAR *et al.*, 2021). Portanto, é imprescindível desenvolver técnicas capazes de remover esses compostos de águas contaminadas.

Dentre várias técnicas reportadas na literatura, o processo de adsorção merece destaque dentre as tecnologias testadas para remoção de fármacos, devido as suas vantagens econômicas e práticas. Nesse processo, o poluente é removido por transferência de massa de uma fase fluida e concentrado na superfície sólida do material adsorvente. Como o poluente se concentra sobre a superfície externa do adsorvente, quanto maior for a área superficial específica, mais favorecida será a remoção do poluente. Assim, sólidos com partículas porosas geralmente constituem bons adsorventes (RUTHVEN, 1984).

Cabe ressaltar que o custo do processo de adsorção depende de alguns fatores, como o custo de produção do adsorvente, a facilidade de separá-lo após o processo e a possibilidade de reutilizá-lo em novos ciclos de remoção de poluentes, ou ainda de reciclá-lo para novas aplicações se não for possível reutilizá-lo. Muitos materiais mais econômicos e eficientes têm sido investigados como potenciais adsorventes para o tratamento de efluentes. O trabalho desenvolvido por Karthik e Philip (2021) avaliou a aplicabilidade de diversos materiais de baixo-custo, como areia, zeólita natural, pirita natural, agregado de argila expandida leve, blocos de concreto aerado autoclavado, tijolos, escória de alto forno e carvão vegetal na remoção de carbamazepina, diclofenaco e ibuprofeno. Nessa conjuntura, o beneficiamento e reutilização de outrora resíduos é uma solução em que ao mesmo tempo se agrega valor ao resíduo e se removem poluentes de corpos hídricos.

O carvão vegetal é frequentemente utilizado como adsorvente devido à sua grande área superficial interna e volume de poros, propriedades que são favoráveis ao processo adsorptivo (ZHANG *et al.*, 2022). Ele se apresenta como um sólido amorfo, preto e poroso, cuja superfície é oxidada. Sua produção começa com a pirólise do material de origem carbonácea, que é aquecido e decomposto no material carbonizado. Em seguida, o processo de ativação desse material estabelece sua composição química superficial e, conseqüentemente, sua eficiência na remoção de substâncias específicas. Assim, a capacidade de adsorção depende tanto do volume, tamanho e distribuição dos poros, como também do tipo de ativação a que o carvão se submeteu (JODEH *et al.*, 2016). Nesta pesquisa, resíduo de madeira, oriundo de sucatas de móveis de escolas públicas da cidade de João Pessoa/PB, foi utilizado para a produção do carvão vegetal, visando o beneficiamento e reaproveitamento desse resíduo.

Muitos pesquisadores têm se dedicado a investigar a aplicabilidade de certos nanomateriais no tratamento de efluentes oriundos da indústria farmacêutica (AWFA *et al.*, 2018; MORADI *et al.*, 2020). Nesse sentido, os nanomateriais de carbono (nanotubos, nanofolhas etc.) vêm se destacando em pesquisas relacionadas aos processos de remediação ambiental devido as suas notórias propriedades físico-químicas; entre elas, condutividade térmica e elétrica, seletividade química, extensa área superficial específica e propriedades mecânicas, como resistência física e flexibilidade (YOUSEFI, *et al.*, 2019). O grafeno e seus derivados sobressaem entre os nanomateriais de carbono devido ao seu desempenho excepcional nos processos adsorptivos – possui alta capacidade de sorção e bom desempenho em termos de cinética, além de ser potencialmente reciclável (RAZAK *et al.*, 2022). O óxido de grafeno (OG) é um derivado do grafeno que contém grupos funcionais oxigenados, tais como cetona, epóxi, hidroxila e carboxila, anexados à superfície e às bordas do plano basal de carbono. Como resultado da presença desses grupos oxigenados, o óxido de grafeno possui densidade de carga extremamente negativa, fortalecendo sua interação com solventes polares e facilitando sua dispersão nesse tipo de solvente, formando compostos intercalados com moléculas polares (FRAGA *et al.*, 2020). A eficiência de adsorção do OG pode ainda ser melhorada através de processos de funcionalização, onde determinados grupos funcionais são inseridos na estrutura do óxido de grafeno promovendo mudanças em sua superfície. Naturalmente, a escolha do tipo de funcionalização depende do objetivo que se pretende atingir com o óxido de grafeno.

O objetivo desta pesquisa foi produzir um adsorvente a partir do beneficiamento de carvão oriundo de resíduos de madeira com óxido de grafeno funcionalizado para remoção de fármaco de efluente sintético. O fármaco utilizado como modelo foi o diclofenaco sódico

(DCF). Neste trabalho, o óxido de grafeno foi funcionalizado com grupos amina a fim de aprimorar as interações intermoleculares entre o óxido de grafeno e o diclofenaco, conseqüentemente aumentando a eficiência de sua remoção. O suporte do OG no carvão visa a obtenção de um adsorvente de fácil separação do meio aquoso, uma vez que o OG por si só é hidrofílico (PARK; RUOFF, 2009).

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo geral o desenvolvimento de um novo adsorvente (AmOG-CRM) à base de óxido de grafeno amino funcionalizado suportado em carvão oriundo de resíduos de madeira para remoção do fármaco diclofenaco sódico.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Beneficiar resíduo de madeira oriundo do descarte de móveis quebrados transformando-o em um adsorvente de elevada capacidade de adsorção e fácil separação após o processo adsorptivo.
- b) Avaliar o desempenho do adsorvente na remoção do diclofenaco.
- c) Caracterizar os precursores do adsorvente (carvão e OG) e o adsorvente em si (AmOG-CRM) através das análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica, difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- d) Determinar a área superficial específica e volume de poros (BET) do carvão precursor e do adsorvente final (AmOG-CRM).
- e) Analisar o OG por meio de AFM (*atomic force microscopy*) e DLS (*dynamic light scattering*) para aferir a espessura das nanofolhas de grafeno, verificar se há empilhamento e medir o tamanho das partículas.
- f) Analisar o ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ) e estudar o efeito do pH e da massa, separadamente, sobre o processo adsorptivo.
- g) Conduzir ensaios de adsorção com o AmOG-CRM como adsorvente de diclofenaco.
- h) Avaliar os modelos de cinética de adsorção aplicados aos dados experimentais, e obter os parâmetros de cinética (constantes de velocidade de adsorção).

- i) Avaliar os modelos de isoterma de adsorção (Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Temkin), aplicados aos dados experimentais, e obter a capacidade máxima de adsorção e a constante de equilíbrio de adsorção.
- j) Identificar o caráter de fisissorção ou quimissorção do processo através de ensaios de termodinâmica de adsorção, em que os parâmetros de variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), entropia ( $\Delta S^\circ$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) serão obtidos.
- k) Avaliar o processo de dessorção do AmOG-CRM.

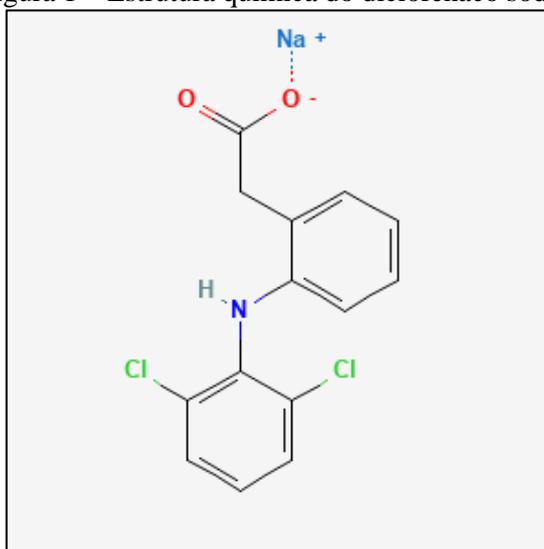
## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção, serão abordados os princípios de adsorção relevantes que serviram de base para esta pesquisa e apresentado um panorama do estado da arte em relação aos materiais precursores utilizados no desenvolvimento do AmOG-CRM. Além disso, a condição do diclofenaco sódico enquanto poluente também foi discutida.

### 2.1 TOXICOLOGIA DO DICLOFENACO E A IMPORTÂNCIA DE SUA REMOÇÃO DO MEIO AMBIENTE

O diclofenaco (DCF) é um fármaco anti-inflamatório não esteroide, amplamente utilizado para tratar condições reumáticas. A poluição por diclofenaco resulta geralmente de sua introdução contínua no meio ambiente através de indústrias farmacêuticas, hospitais e esgoto doméstico. Quase 75% do diclofenaco usado entra nos ambientes de água e solo e persiste no ambiente aquático devido à sua estabilidade química (SCHMIDT *et al.*, 2018), sendo detectado mesmo em condições tratadas, como na água potável, e até mesmo em frutas e vegetais comestíveis, podendo afetar a saúde humana devido à sua natureza xenobiótica (SATHISHKUMAR *et al.*, 2020). O aumento geral do consumo de produtos farmacêuticos, a descarga de águas residuais não tratadas no meio ambiente e a ineficiência das estações de tratamento de esgoto (ETE's) contribuíram para um aumento na concentração de diclofenaco no ciclo da água (CHARUAUD *et al.*, 2019; FEKADU *et al.*, 2019; WILLIAMS *et al.*, 2019).

Figura 1 – Estrutura química do diclofenaco sódico



Fonte: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Diclofenac-sodium#section=2D-Structure>. Acesso em: 14 out. 2022

O diclofenaco apresenta-se nas formas químicas de sal sódico, sal potássico, e de complexo com colestiramina (uma resina de troca iônica). O nome do diclofenaco sódico, utilizado como adsorvato neste trabalho, é diclofenaco [2(2,6-diclorofenil) amino]-benzeno acético monossódico, e sua fórmula e massa moleculares são  $C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$  e  $318,1 \text{ g.mol}^{-1}$ , respectivamente. As moléculas de DCF consistem em dois anéis aromáticos funcionalizados com grupos fenilacético, cloro e amina secundária. É um eletrólito fraco caracterizado por uma constante de dissociação ácida de  $pK_a 4,2$  onde formas aniônicas e moleculares podem coexistir em solução aquosa. Tem a aparência de um pó branco levemente higroscópico e é solúvel em água.

O diclofenaco é bastante tóxico no meio ambiente, sendo frequentemente encontrado em fontes de água e estações de tratamento de esgoto (ASHTON *et al.*, 2004; BUENO *et al.*, 2012; KASPRZYK-HORDERN *et al.*, 2009; NADDEO *et al.*, 2009; ROSAL *et al.*, 2010), rios (GINEBREDÁ *et al.*, 2010; KASPRZYK-HORDERN *et al.*, 2009) e em águas superficiais (CABAN *et al.*, 2015). Ele adentra no meio ambiente por meio de efluentes da indústria farmacêutica e esgotos hospitalares (IGHALO; ADENIYI, 2020), além de esgotos domésticos. A ocorrência de DCF em vários meios ambientes em regiões da Ásia, como China, Índia, Paquistão, Malásia, Cingapura, Tailândia, Vietnã e Coréia do Sul, variam de um mínimo até uma concentração máxima de  $836 \mu\text{g.L}^{-1}$  (SHAMSUDIN; AZHA; ISMAIL, 2022).

A presença de diclofenaco no meio aquático tem provocado efeitos adversos sobre os peixes de água doce, como trutas arco-íris (TRIEBSKORN *et al.*, 2007), bactérias (CHERIK *et al.*, 2015) e mexilhões marinhos (ZHANG *et al.*, 2008), além de ter sido responsável pela quase extinção (>95 % diminuição populacional) da população de abutres na Índia e Paquistão (OAKS *et al.*, 2004). A pesquisa toxicológica existente revela que o diclofenaco pode causar danos em relação à mortalidade, desenvolvimento e crescimento, anomalias, cardiotoxicidade, neurotoxicidade e no sistema antioxidante de mamíferos, animais aquáticos e outras espécies expostas a concentrações tão baixas quanto  $125 - 4000 \mu\text{g.L}^{-1}$ . (SHAMSUDIN; AZHA; ISMAIL, 2022). Assim, é de fundamental importância a remoção do diclofenaco de meios aquosos.

### 2.1.1 Aspectos legais

No Brasil, não há parâmetros legalmente estabelecidos com relação aos contaminantes emergentes que possibilitem garantir a qualidade da água tratada. Isto se deve, entre outros

fatores, à ausência de parâmetros legais específicos para lidar com o emprego de contaminantes emergentes em ambientes aquáticos. Trata-se de micropoluentes, substâncias tóxicas de origem orgânica ou mineral, com propriedades persistentes e biocumulativas, tanto de origem antrópica quanto de ocorrência natural, que não estão incluídos nos programas de monitoramento de rotina (MONTAGNER *et al.*, 2017). Mesmo em baixas concentrações, os micropoluentes são capazes de ocasionar disfunções nos organismos. Sua presença é detectada em concentrações abaixo de  $1 \mu\text{g.L}^{-1}$  (KOERICH *et al.*, 2021). No Brasil, o diclofenaco, por exemplo, foi encontrado em amostras de águas superficiais e de esgotos bruto e tratado em concentrações entre 9 e  $1600 \text{ ng.L}^{-1}$  (MONTAGNER *et al.*, 2017). Não obstante a baixa concentração e alta toxicidade, a legislação brasileira atualmente em vigor não estabelece valores máximos permitidos para o lançamento de contaminantes emergentes em corpos receptores hídricos.

As condições, parâmetros, padrões e diretrizes para a gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores foram estabelecidas pela Resolução n° 357, de 17 de março de 2005 (CONAMA, 2005), a qual foi substituída no que tange o descarte de efluentes pela Resolução n° 430, de 13 de maio de 2011 (CONAMA, 2011), do Conselho Nacional de Meio Ambiente. As referidas resoluções do CONAMA, ao estabelecer os padrões de potabilidade da água, determina valores máximos para os parâmetros físico-químicos e bacteriológicos, sem detalhar padrões no que se refere ao lançamento de contaminantes emergentes. Nestes instrumentos jurídicos, dentre os milhares de componentes que podem ser considerados como contaminantes emergentes, apenas 30 pesticidas estão contemplados, representando aproximadamente 7% dos defensivos agrícolas autorizados para uso no Brasil. A Portaria GM/MS n° 888, de 4 de maio de 2021 (BRASIL, 2021), do Ministério da Saúde, por sua vez, indica a elaboração de novos paradigmas sobre o tema, na medida em que destina especial atenção aos agrotóxicos (OLIVEIRA; GUILLEN; SILVA, 2022).

Na União Europeia, as ações de levantamento de compostos prioritários para regulamentação jurídica começaram em 1999, levando-se em consideração o volume de produção, a revisão de listas já existentes de compostos, o grau de persistência no ambiente e as evidências científicas sobre os efeitos adversos e o grau de exposição (MONTAGNER *et al.*, 2017). Os resultados do levantamento foram publicados em *Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption*, de 2000, que continha mais de 500 substâncias, e cujos dados foram complementados, em 2011, por *State of the art assessment of endocrine disruptors*. Ambos os relatórios têm como objeto compostos suspeitos de serem interferentes endócrinos. Ampliando mais o escopo, não apenas com relação aos compostos suspeitos de serem interferentes endócrinos, mas com relação aos

contaminantes emergentes em geral, foi publicado, também em 2011, o trabalho intitulado *European Water Framework Directive*, que prioriza 500 substâncias. Um pouco antes, em 2008, a União Europeia, sob a diretiva 2008/105/EU, estabeleceu regulamentações para a concentração máxima permitida de 33 contaminantes emergentes, incluindo ibuprofeno, ciprofloxacino, cafeína, diazinon etc. (cf. PARIDA *et al.*, 2021).

O diclofenaco é um dos resíduos farmacêuticos incluído no levantamento de março 2015 da União Europeia, embora sua presença em fluxos de água não seja efetivamente regulamentada (SHAMSUDIN; AZHA; ISMAIL, 2022). O diclofenaco é reconhecidamente prejudicial à saúde humana e ao meio ambiente, e a longa exposição a esta substância mostrou ter impactos negativos na sustentabilidade dos ecossistemas. Estima-se que  $2,74 \pm 0,63\%$  das águas fluviais do mundo tenham concentrações de diclofenaco que excedem o limite de  $100 \text{ ng.L}^{-1}$ , proposto pela União Europeia (SHAMSUDIN; AZHA; ISMAIL, 2022). Um estudo monitorando compostos farmacêuticos durante um ano em quatro fontes de água do Brasil concluiu que o diclofenaco está entre as substâncias que oferecem o maior risco ambiental (CHAVES; BARBOSA; PRIMEL, 2021).

Nos Estados Unidos da América, a *US Environmental Protection Agency* (USEPA), agência federal do governo encarregada do proteger a saúde humana e o meio ambiente, atualiza, a cada cinco anos, a lista de compostos, levando em consideração o risco potencial que oferecem à saúde humana. Através da USEPA, o governo norte-americano estabelece diretrizes com relação aos valores máximos permitidos de concentração dos contaminantes emergentes, bem como com relação aos métodos de detecção dos contaminantes emergentes e de tratamento da água e do esgoto (USEPA, 2022). A agência estabeleceu alguns poucos contaminantes emergentes como prioritários, como 17-beta-estradiol, benzofenona-3 e bisfenol-A, mas não incluiu o diclofenaco sódico na lista.

Ao contrário do que ocorre na Europa e na América do Norte, no Brasil não há registros de programas oficiais voltados para esta problemática dos contaminantes emergentes. A ausência de regulação legal aponta para a necessidade de aprofundamento das pesquisas científicas em torno dos contaminantes emergentes. Estas pesquisas se fazem tanto mais necessária na medida em que levamos em consideração o fato de que os contaminantes emergentes são altamente persistentes em ambientes aquáticos e não são facilmente removidos através de procedimentos convencionais de tratamento de água e esgoto. Esta dificuldade aponta para a necessidade de desenvolvimento de métodos de tratamento eficientes e que também possam diminuir o consumo de energia e o custo dos processos, de modo que a

pesquisa científica, neste caso, é o que torna possível quaisquer desenvolvimentos no campo da legislação ambiental.

## 2.2 CARVÃO ATIVADO

O carvão ativado é um material de elevada área superficial, rico em carbono e de grande porosidade, que vem sendo utilizado desde a antiguidade como elemento filtrante devido à sua capacidade de remover diversos compostos, como corantes, poluentes orgânicos, íons metálicos e contaminantes inorgânicos. Ele é preparado através da queima de diversas matrizes; a queima é controlada de modo a que se mantenha sua porosidade. Posteriormente, o material é ativado através de processos físicos e químicos que visam desenvolver poros internos (PEREIRA *et al.*, 2008).

O tipo de matriz e o processo de produção determinam as características do carvão resultante, como composição química superficial e tipo de poro (micro, meso ou macro/abertos ou fechados). A predominância de espécies químicas na superfície do material melhora sua seletividade em relação a determinadas substâncias, e a presença de poros abertos pode contribuir para o fluxo de fluido, embora possam existir ramificações que não contribuam com o transporte (LUCENA, 2018). Assim, um carvão com porosidade bem definida e que permita o acesso de fluido em toda sua área superficial é fundamental para o processo adsorptivo.

O alto custo do carvão ativado comercial, no entanto, constitui um obstáculo para sua aplicação na remoção de poluentes. Desse modo, é preferível a utilização de materiais mais baratos, convertíveis em carvão, tais como resíduos agrícolas, materiais inorgânicos (por exemplo, argila e zeólita) e oriundos de biomassa. O carvão ativado pode ser obtido a partir de diferentes tipos de matrizes, sob condição de que sejam ricas em fonte de carbono e que apresentem propriedades químicas e físicas favoráveis ao processo adsorptivo (ACEMIOĞLU, 2019).

## 2.3 GRAFENO E SUAS FUNCIONALIZAÇÕES

O grafeno consiste em uma camada de átomos de carbono arrançados em uma estrutura hexagonal. Sua estrutura única confere ao grafeno propriedades excepcionais, como alta condutividade elétrica e térmica, além de resistência mecânica e flexibilidade. Sua espessura extremamente fina, composta por apenas um átomo, e sua alta área superficial tornam o grafeno um material altamente desejável para uma variedade de aplicações, dentre elas, a adsorção.

Embora o grafeno seja oficialmente definido como uma camada única do grafite, também é reconhecido como grafeno quando ocorre o empilhamento de um reduzido número de camadas, normalmente inferior a 10. Essas camadas empilhadas em menor quantidade apresentam propriedades eletrônicas distintas das observadas no grafite. (EDWARDS; COLEMAN, 2013).

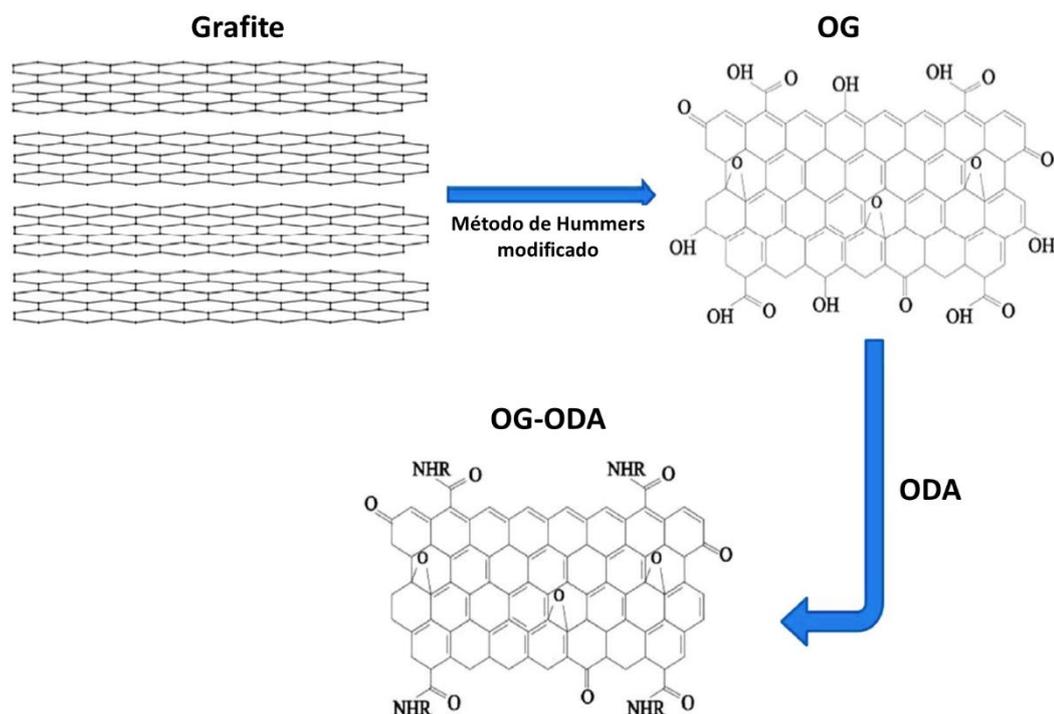
Segundo Fraga *et al.* (2019) existem duas maneiras de inserir grupos funcionais na superfície da nanofolha de grafeno por meio de rotas químicas: por funcionalização covalente ou não covalente. A funcionalização química covalente do grafeno cria ligações covalentes ao converter orbitais  $sp^2$  em orbitais  $sp^3$ . No aprimoramento da superfície por funcionalização não covalente, há interações intermoleculares fracas entre o ligante e os elementos estruturais do grafeno, como dipolo-dipolo e forças de van der Waals.

A funcionalização covalente do grafeno é caracterizada pela presença de grupos funcionais ligados à estrutura do plano basal por intensas forças intermoleculares, com alta energia de ligação. Isso é típico de ligações covalentes, que geralmente alteram a hibridização  $sp^2$  de suas redes G, resultando na formação de uma série defeitos no plano basal e nas bordas, como quirálicas e distorções pela intercalação de grupos funcionais (ARAUJO *et al.*, 2012). Outra característica da funcionalização covalente é o seu caráter irreversível, uma vez que as energias envolvidas nas interações entre o ligante e o plano basal do grafeno são muito fortes (PARK; RUOFF, 2009; EIGLER; HIRSCH, 2014). Como exemplo, a introdução de grupos contendo oxigênio é um tipo de funcionalização comum, como acontece na oxidação de grafite descrita pelo método de Hummers em que surgem os grupos carbonila, hidroxila e carboxila. O óxido de grafeno é obtido a partir da esfoliação do óxido de grafite, e é um material versátil, pois combina as propriedades únicas do grafeno com a capacidade de dispersão em diferentes solventes. Isso o torna adequado para aplicações em revestimentos, nanocompósitos, catálise, dispositivos optoeletrônicos e muito mais.

Ainda de acordo com Fraga *et al.* (2019), grafeno e óxido de grafeno também podem ser funcionalizados por meio de rotas não covalentes, em que as interações entre os grupos funcionais e a estrutura do grafeno são fracas, tais como interações de empilhamento  $\pi - \pi$ , forças de van der Waals e interações eletrostáticas. Geralmente, compostos iônicos, metálicos ou organometálicos, iônico e líquidos poliiônicos são empregados na síntese de funcionalização não covalente.

A Figura 2 exemplifica a rota de transformação do grafite em óxido de grafeno e, posteriormente, sua funcionalização. Através da imagem é possível compreender como o grupo funcional substitui os grupos hidroxila que haviam se formado após a oxidação do grafite.

Figura 2 – Esquema do mecanismo de funcionalização do óxido de grafeno com octadecilamina



Fonte: adaptado de Zahirifar *et al.* (2018).

A adição de grupos funcionais à superfície do grafeno assegura propriedades que variam de acordo com o tipo de funcionalização empregada. A rota de funcionalização escolhida depende do objetivo que se pretende atingir na aplicação do material. A presença de grupos funcionais hidroxila e carboxila na superfície do óxido de grafeno pode aumentar as ligações de hidrogênio e as forças de van der Waals, que são relatadas na adsorção de nitrogênio e espécies cloradas, como pesticidas e produtos farmacêuticos (Fraga *et al.*, 2019). A adição de aminas, por outro lado, assegura ao adsorvente a capacidade de aumentar a quantidade e mobilidade dos elétrons deslocalizados ao longo do plano basal do grafeno, aumentando a sua nuvem eletrônica (CALIMAN *et al.*, 2018). Essa propriedade, além de favorecer as interações de natureza eletrostática com compostos de estrutura iônica, também favorece a formação de ligações de hidrogênio com os poluentes aquáticos (FRAGA *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2018).

## 2.4 PRINCÍPIOS DA ADSORÇÃO

A adsorção é um processo através do qual moléculas em uma fase fluida (chamadas de “adsorvato”) são transferidos para a superfície de uma fase sólida (conhecida como “adsorvente”). Assim, a possibilidade de separar componentes químicos de fluidos

concentrando-os em um sólido torna esse procedimento bastante interessante para a remoção de poluentes de corpos hídricos.

#### 2.4.1 Capacidade e eficiência de adsorção

A capacidade de adsorção,  $q$ , é a quantidade de espécie química que uma determinada quantidade de adsorvente consegue adsorver. Assim, ela pode ser expressa pela divisão da quantidade de soluto adsorvida, que pode ser dada em medidas de quantidade de matéria, massa ou volume, pela massa ou volume total de adsorvente. Em fase líquida, as unidades geralmente empregadas para essa variável são  $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$  e  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . Considerando um sistema fechado, com solvente inerte e variação de volume desprezível, a capacidade de adsorção pode ser dada por:

$$q = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m_{\text{ads}}} \quad (1)$$

em que  $q$  é a capacidade de adsorção ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $C_0$  e  $C$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) são as concentrações inicial e final do adsorvato, respectivamente,  $V$  é o volume de solução (L) e  $m_{\text{ads}}$  (g) é a massa de adsorvente utilizada.

A eficiência de adsorção,  $R$ , é a porcentagem de adsorvato removida da solução, dada por:

$$R = \frac{(C_0 - C) \cdot 100}{C_0} \quad (2)$$

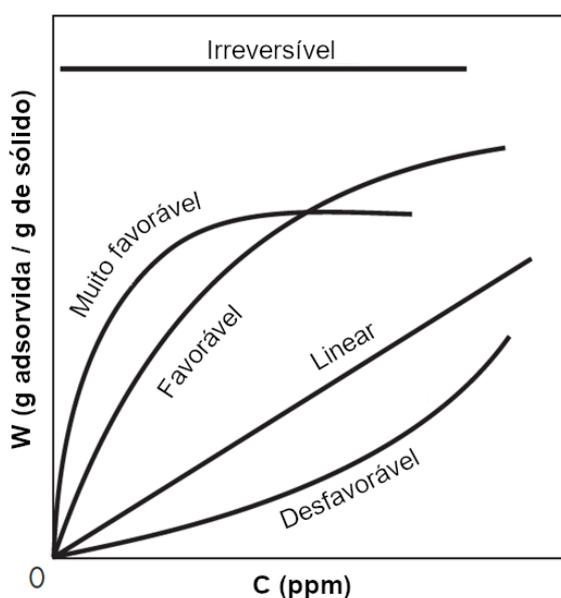
em que  $R$  é a eficiência de adsorção (%), e  $C_0$  e  $C$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) são as concentrações inicial e final do adsorvato, respectivamente.

#### 2.4.2 Isotermas de adsorção

De acordo com Alleoni *et al.* (1998), isotermas de adsorção são expressões matemáticas que descrevem quantitativamente a adsorção de solutos por sólidos a temperaturas constantes. Essas isotermas mostram como a quantidade de um soluto específico adsorvido em uma superfície adsorvente varia em relação à concentração de equilíbrio desse soluto. A obtenção dos dados de adsorção é considerada uma técnica relativamente simples, onde uma quantidade conhecida do soluto é adicionada a um sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente. Entende-se que a diferença entre a quantidade inicialmente adicionada de soluto e a quantidade restante na solução está adsorvida na superfície do adsorvente

Assim, as isotermas de adsorção exibem o equilíbrio entre a concentração de soluto na fase líquida e a adsorvida na superfície do adsorvente em temperatura constante. Dependendo do comportamento desta curva, a adsorção pode ser irreversível, favorável, linear ou não favorável (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2007). A Figura 3 apresenta os diferentes tipos de isotermas de adsorção conforme a relação de equilíbrio encontrada.

Figura 3 – Modelos empíricos de isotermas de adsorção



Fonte: adaptado de McCabe, Smith e Harriot (2007).

A isoterma linear passa pela origem das coordenadas e a quantidade de soluto adsorvida é proporcional à concentração de soluto no fluido. Isotermas que são convexas para cima são chamadas de favoráveis, porque uma carga relativamente alta de soluto adsorvido no sólido pode ser obtida em oposição a uma concentração baixa no fluido. Quando a isoterma é convexa para baixo, pouco soluto é adsorvido e a concentração no fluido é alta e a isoterma é denominada desfavorável. Segundo McCabe, Smith e Harriot (2007), o caso limite de uma isoterma muito favorável é a adsorção irreversível, onde a quantidade adsorvida é independente da diminuição da concentração para valores muito baixos. Em todos os casos, o adsorvato pode ser dessorvido aquecendo-se o sistema, mesmo para os casos irreversíveis. No entanto, a dessorção requer uma temperatura muito mais alta quando a adsorção é altamente favorável ou irreversível.

Encontram-se vários modelos publicados na literatura que descrevem os dados experimentais de isotermas de adsorção, porém, os modelos mais referenciados e utilizados são os de Langmuir e de Freundlich.

### 2.4.2.1 Modelos de isothermas

#### a) O modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir pressupõe: (a) que a superfície do adsorvente é plana e homogênea; (b) cada sítio pode conter no máximo uma molécula e, portanto, a adsorção ocorre em monocamada; (c) as forças de interação entre as moléculas adsorvidas são desprezíveis; (d) as resistências à transferência de massa são desprezíveis; (e) todos os sítios têm energias equivalentes entre si (RUTHVEN, 1984). Esse modelo relaciona a quantidade de soluto adsorvido na superfície do adsorvente com a concentração do soluto na solução. A capacidade de adsorção em monocamada saturada pode ser representada pela equação:

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Em que  $q_m$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) é a capacidade máxima de adsorção ou a capacidade de saturação em monocamada por adsorção,  $K_L$  ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) é a constante de Langmuir que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada,  $C_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) é a concentração de equilíbrio do soluto na fase líquida e  $q_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) é a quantidade de soluto adsorvida na fase sólida para aquela concentração – a capacidade de adsorção no equilíbrio.

#### b) O modelo de Freundlich

Esse modelo pressupõe que o sólido é heterogêneo e que há a ocorrência de uma distribuição exponencial das energias de adsorção nos vários tipos de sítios (PERRY; GREEN; MALONEY, 1999). A isoterma de Freundlich não prevê a saturação da superfície e admite a adsorção em multicamadas. A equação que representa o modelo de Freundlich é dada por:

$$q_e = K_F (C_e)^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Em que  $q_e$  e  $C_e$  tem os mesmos significados de antes,  $K_F$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot(\text{mg}\cdot\text{L})^n$ ) é a constante de Freundlich e  $n$  é o coeficiente de afinidade. A constante de Freundlich ( $K_F$ ) relaciona-se com a capacidade de adsorção e a constante  $n$  com a intensidade de adsorção – valores de  $n$  entre 1 e 10 caracterizam conjuntura favorável à sorção.

c) O modelo de Langmuir-Freundlich (LF)

O modelo de Langmuir-Freundlich é uma combinação dos dois anteriores, aceitando os pressupostos básicos do modelo de Langmuir, porém, considerando também a heterogeneidade da superfície do adsorvente. O modelo LF é dado pela equação :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{(K_{LF} C_e)^n}{1+(K_{LF} C_e)^n} \quad (5)$$

Em que  $q_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção no equilíbrio,  $q_m$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) é a capacidade máxima de adsorção,  $C_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) é a concentração do adsorvato no equilíbrio,  $K_{LF}$  ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) é a constante de equilíbrio do modelo LF e  $n$  é o fator de heterogeneidade (POURHAKKAK *et al.*, 2021).

d) O modelo de Temkin

Este modelo presume que o calor de adsorção das moléculas tende a decrescer linearmente com o aumento da cobertura do adsorvente, ignorando-se concentrações extremamente baixas ou extremamente altas (AHARONI; UNGARISH, 1977). Esta equação considera as interações entre o adsorvente e o adsorvato e a distribuição de energias de ligação (FOO; HAMEED, 2010), e é dada por:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(a_T C_e) \quad (6)$$

Em que  $q_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção no equilíbrio,  $C_e$  ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) é a concentração do adsorvato no equilíbrio,  $R$  ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) é a constante universal dos gases,  $T$  (K) é a temperatura na qual o experimento é conduzido,  $b_T$  ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) é a constante de Temkin relacionada ao calor de sorção e  $a_T$  ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ) é a constante da isoterma de Temkin.

### 2.4.3 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção caracteriza a velocidade de remoção de um adsorvato por um adsorvente. Essa velocidade depende das condições do sistema e das características físicas e químicas do par adsorvente/adsorvato, que determinarão as interações intermoleculares envolvidas no processo de adsorção. Diversos modelos são utilizados para descrever a cinética de adsorção, como o de pseudo-primeira ordem (PPO) de Lagergren (1898), de pseudo-segunda

ordem (PSO), desenvolvido por Ho *et al.* (1996), de Elovich (1962) e de difusão intrapartícula (WEBER; MORRIS, 1963).

#### 2.4.3.1 Modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren

O modelo de PPO foi desenvolvido por Lagergren em 1898 para descrever o processo cinético de adsorção do ácido oxálico e ácido malônico em carvão. Supõe-se que a adsorção se comporte como uma reação química de primeira ordem. A equação é obtida a partir do balanço de massa:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (7)$$

A forma integrada do modelo de PPO de Lagergren é dada por:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

Em que  $q_t$  (mg.g<sup>-1</sup>) e  $q_e$  (mg.g<sup>-1</sup>) são a quantidade de adsorvato adsorvido por unidade de massa de adsorvente no tempo  $t$  e no equilíbrio, respectivamente e  $k_1$  (min<sup>-1</sup>) é a constante de taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem.

#### 2.4.3.2 Modelo de pseudo-segunda ordem de Ho

O modelo de PSO foi descrita pela primeira vez em 1995 por Ho e colaboradores para descrever a cinética de adsorção de íons metálicos. Do ponto de vista matemático, presume-se que a adsorção se assemelhe a uma reação química de segunda ordem. O passo limitante de velocidade é a sorção química ou quimissorção, e os efeitos das resistências à transferência de massa no meio líquido não podem ser ignorados. O modelo de pseudo-segunda ordem é obtido de:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

A forma integrada do modelo de PSO é dada por:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)} \quad (10)$$

Em que  $q_t$  e  $q_e$  (mg.g<sup>-1</sup>) têm o mesmo significado de antes e  $k_2$  (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>) é a constante de taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem.

#### 2.4.3.3 Modelo de pseudo-enésima ordem

Há  $n$  ordens, além de 1 ou 2, que podem expressar as características cinéticas de uma reação. Considerando isso, pesquisadores vêm utilizando o modelo de pseudo-enésima ordem (PNO), que possui três parâmetros e, portanto, se ajusta melhor aos dados experimentais, avaliando a cinética da reação mais precisamente (TSENG *et al.*, 2014). A equação do modelo de PNO é dada por:

$$\frac{q_t}{q_e} = 1 - \frac{1}{[1+(n-1) q_e^{n-1} k_n t]^{1/(n-1)}} \quad (11)$$

Em que  $k_n$  ( $\text{mgn}^{-1} \cdot \text{g}^{1-n} \cdot \text{min}^{-1}$ ) é a constante de taxa de adsorção de pseudo-enésima ordem e  $n$  é o fator de pseudo-ordem da adsorção (TSENG *et al.*, 2014).

#### 2.4.3.4 Modelo de Elovich

O modelo de Elovich considera que as superfícies sólidas reais possuem uma heterogeneidade energética e que, em baixas coberturas de superfície, nem a dessorção nem as interações entre as espécies adsorvidas têm um impacto significativo na cinética de adsorção (ELOVICH; LARINOV, 1962). Esse modelo é dado por:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (12)$$

Em que  $\alpha$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) é a taxa de adsorção inicial e  $\beta$  ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1}$ ) indica a extensão da cobertura da superfície do adsorvente.

#### 2.4.3.5 Modelo de difusão intrapartícula (IPD)

O modelo de difusão intrapartícula (IPD) assume que a resistência à transferência de massa externa é desprezível, e a adsorção é governada pela resistência à difusão no interior dos poros do adsorvente (WEBER; MORRIS, 1963).

$$q_t = k_{IPD} t^{1/2} + k_0 \quad (13)$$

Em que  $k_{IPD}$  ( $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de difusão intrapartícula e  $k_0$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) é a constante relacionada à resistência interna à transferência de massa,

Através do ajuste dos dados experimentais e da análise gráfica, é possível determinar qual modelo cinético melhor se adequa ao sistema. O método de ajuste utilizado foi o de regressão não-linear, realizado através da ferramenta “*non-linear curve fit*”, do software *Origin 9.0*. O ajuste dos dados é considerado satisfatório quando o coeficiente de regressão não-linear ( $R^2$ ) é próximo de 1 e o fator qui-quadrado ( $\chi^2$ ) é mínimo.

#### 2.4.4 Termodinâmica de adsorção

A abordagem termodinâmica para o estudo do equilíbrio é geral e pode ser aplicada à adsorção. A única suposição geral implícita em tal abordagem é que a camada adsorvida pode ser tratada como uma fase distinguível no sentido termodinâmico.

É possível adotar duas perspectivas distintas, embora igualmente consistentes, na aplicação dos princípios termodinâmicos ao equilíbrio de adsorção. A camada superficial, consistindo em adsorvente mais adsorvato, pode ser considerada como uma fase única com as propriedades gerais de uma solução. Alternativamente, se as propriedades termodinâmicas e geométricas do adsorvente podem ser consideradas independentes da temperatura e pressão do fluido circundante e da concentração das moléculas adsorvidas, o adsorvente pode ser considerado termodinamicamente inerte. Nessas condições, as próprias moléculas adsorvidas podem ser consideradas como uma fase distinta e o efeito do adsorvente é limitado à criação de um campo de força (RUTHVEN, 1984).

O estudo da termodinâmica de adsorção permite obter a variação de entalpia ( $\Delta H^\circ$ ), variação de energia livre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) e variação de entropia do sistema ( $\Delta S^\circ$ ), permitindo identificar se a natureza das interações entre o adsorvato e o adsorvente é química (quimissorção) ou física (fisissorção), se o processo é favorável e se é endotérmico ou exotérmico.

##### 2.4.4.1 Adsorção em baixa cobertura: a Lei de Henry

A lei de Henry é uma relação linear de equilíbrio entre as concentrações da fase de fluido e da fase adsorvida. Um processo de adsorção segue a lei de Henry quando: (a) a adsorção é física e, portanto, não há associação ou dissociação molecular; b) a superfície do adsorvente pode ser considerada uniforme; (c) as concentrações são suficientemente baixas de modo que as moléculas ficam isoladas de moléculas vizinhas e as interações intermoleculares são desprezíveis (RUTHVEN, 1984). Assim, a lei de Henry é expressa por:

$$q = K_H C \quad (14)$$

Em que  $K_H$  ( $L.mg^{-1}$ ), que atua como constante de proporcionalidade, é a constante de Henry e é simplesmente a constante de equilíbrio de adsorção,  $q$  é a capacidade de adsorção e  $C$  é a concentração do adsorvato na fase líquida.

#### 2.4.4.2 Entalpia, Entropia e Energia Livre de adsorção

Complementando a caracterização do adsorvente, o cálculo das funções termodinâmicas de estado para o processo adsorptivo, particularmente a energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ , em  $J.mol^{-1}$ ), entalpia de adsorção ( $\Delta H$ , em  $J.mol^{-1}$ ) e entropia de adsorção ( $\Delta S$ , em  $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ), desempenha um papel fundamental e ajuda a embasar a discussão sobre as energias e mecanismos envolvidos na adsorção as características da interface entre o adsorvente e o adsorvato. A variação da entalpia de adsorção ( $\Delta H$ ) e da entropia ( $\Delta S$ ) são obtidos através da Equação 15:

$$\ln \left( \frac{q_e}{C_e} \right) = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (15)$$

Em que  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio,  $C_e$  é a concentração do adsorvato no equilíbrio e  $R$  é a constante universal dos gases ( $8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$ ). A variação da energia livre de Gibbs é dada por:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (16)$$

Em que  $T$  (K) é a temperatura em que o experimento aconteceu. O processo de adsorção é espontâneo quando a variação de energia livre de Gibbs é negativa (RUTHVEN, 1984). Segundo Nascimento *et al.* (2014), valores positivos para  $\Delta S$  sugerem um aumento da entropia na interface sólido/líquido com mudanças estruturais no adsorvato e no adsorvente; caso  $\Delta H$  varie em função da capacidade de adsorção, assume-se que a superfície do adsorvente é heterogênea. Se a variação de entalpia for positiva, o processo é endotérmico; se for negativa, é exotérmico.

A variação de entalpia de adsorção fornece uma medida direta da força da ligação entre o adsorvente e o adsorvato: quanto maior a ordem de grandeza da variação de entalpia, mais forte é a ligação adsorvente/adsorvato, caracterizando uma ligação irreversível. Apenas a análise de todas essas variáveis permitirá identificar se a natureza da adsorção é química ou física. As energias de interação intermolecular envolvidas no processo de fisissorção geralmente são muito baixas em relação às interações de natureza química, que governam a

quimissorção, sendo, portanto, um processo de natureza reversível (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

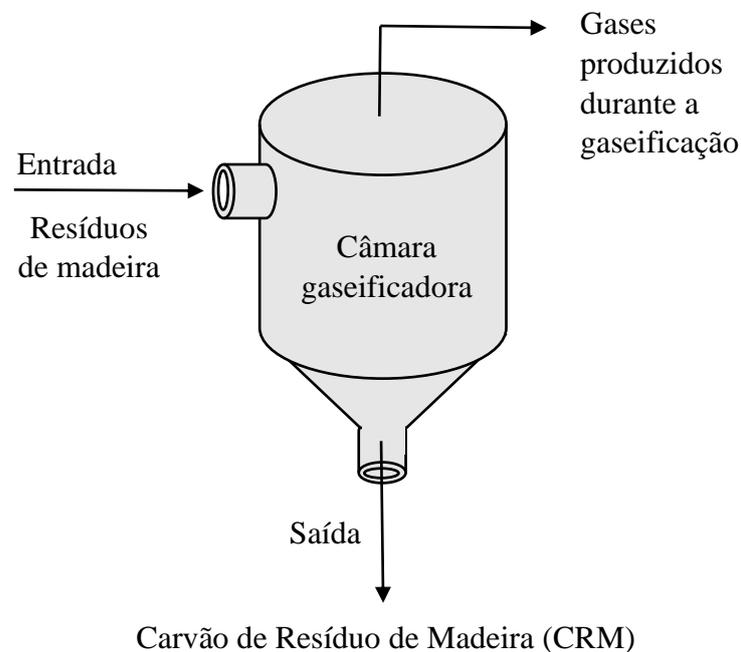
### 3 METODOLOGIA

Nesta seção, serão apresentados os materiais, reagentes e procedimento experimental utilizados para preparar o AmOG-CRM, bem como as técnicas de caracterização do adsorvente e os experimentos conduzidos a fim de avaliar o processo adsorptivo do diclofenaco sódico.

#### 3.1 PRODUÇÃO DO CARVÃO A PARTIR DE RESÍDUOS DE MADEIRA

A madeira utilizada na produção de carvão proveio de resíduos de mesas e cadeiras de escolas públicas da cidade de João Pessoa, Paraíba. Os resíduos de madeira foram cortados em pedaços menores e introduzidos à alimentação do gaseificador de biomassa. O gaseificador, que possui capacidade térmica de 4 kW e capacidade elétrica de 1 kW, foi importado do Laboratório de Propulsão de Gás de Combustão do Instituto Indiano de Ciência e instalado no Laboratório de Carvão Ativado da Universidade Federal da Paraíba (FRAGA, 2020). O fluxograma a seguir ilustra o processo de gaseificação.

Figura 4 – Esquema geral da metodologia de produção do Carvão de Resíduo de Madeira (CRM)



Fonte: a autora (2022).

A madeira alimentada ao equipamento foi gaseada à medida em que era transportada por gravidade dentro da câmara gaseificadora (FRAGA, 2020). Os resíduos de madeira foram

convertidos em produtos dentro do gaseificador, e esse processo envolve várias etapas, descritas pelas reações químicas dadas na Tabela 1 (SHAHBAZ *et al.*, 2017).

Tabela 1 – Reações químicas que acontecem no processo de gaseificação

Reação	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	131,50
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	- 41,00
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	206,00
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	172,00
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	- 74,80

Fonte: adaptado de Shahbaz *et al.* (2017).

O carvão gerado neste processo foi moído e peneirado em duas faixas de diâmetros diferentes para testes posteriores: a primeira amostra de diâmetro de 20 – 65 mesh (212 – 841 mm) e a segunda amostra de diâmetro acima de 65 mesh (amostra mais fina, diâmetro < 212 mm).

### 3.2 ATIVAÇÃO DO CRM ATRAVÉS DE HIDRÓXIDO DE SÓDIO

O processo de ativação do carvão por base forte foi feito a fim de inserir hidroxilas e outros grupos oxigenados na matriz carbonácea para melhorar as interações entre a superfície do carvão e o AmOG (óxido de grafeno amino-funcionalizado), facilitando sua ancoragem no CRM.

As amostras de CRM foram ativadas com solução de hidróxido de sódio (NaOH, P.A. ACS, *Dinâmica*) 6 mol/L. O processo de ativação foi realizado por meio de reação química na razão 1,0 g/20 mL (razão CRM/NaOH) à 90°C por 8 h. No final, o carvão foi separado por decantação, tratado com solução de ácido clorídrico (HCl, 37% P.A., *Química Moderna*) 0,6 mol/L para neutralização e lavado com água destilada (ACEMIOGLU, 2019).

### 3.3 SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO

O óxido de grafeno foi sintetizado através do método de Hummers modificado, que deriva do método de oxidação do grafite desenvolvido por Hummers nos anos 1950 (HUMMERS; OFFEMAN, 1958).; O primeiro passo consiste na obtenção de uma mistura

homogênea de 1 g de grafite em pó ( $C_n$ , 99% P.A., *Merck*) e 25 mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ , 98% P.A., *Química Moderna*) em temperatura abaixo de 12 °C. Durante a diluição do grafite, o controle de temperatura foi realizado através de banho de gelo. Após a homogeneização, adicionou-se lentamente à mistura 3 g de permanganato de potássio em pó ( $KMnO_4$ , 99% P.A., *Dinâmica*). Então, a temperatura da mistura aumentou até cerca de 32 °C. Tendo atingido esta temperatura, a reação de oxidação do grafite ocorreu por um período de seis horas, sob agitação constante. Após a oxidação do grafite, 35 mL de peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ , 37% P.A., *Dinâmica*) foram adicionados à mistura para completar a reação. Posteriormente, procedeu-se à lavagem da amostra de óxido de grafite com 50 mL de solução de ácido clorídrico 25% e depois a sucessivas lavagens com água até que a suspensão atingisse pH entre 2,8 e 3,5. Finalmente, a suspensão de óxido de grafite foi diluída na proporção de 1:4 e submetida ao banho de ultrassom (modelo *Elma P30H* com transdutor acoplado) por 4 horas, através do qual ocorreu o processo de esfoliação para obtenção do óxido de grafeno (OG).

#### 3.4 FUNCIONALIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO COM GRUPOS AMINO E SEU SUPORTE EM CARVÃO

A amino-funcionalização do OG e seu suporte em CRM ocorreram simultaneamente. Inicialmente, adicionou-se 2 g de CRM à 1 g de OG em suspensão de monoetilenoglicol ( $HOH_2CCH_2OH$ , 99% P.A., *NEON Química*). Adicionou-se mais monoetilenoglicol à mistura até que o volume completasse 300 mL. A mistura foi aquecida em banho maria até temperatura entre 50 – 60 °C e então adicionou-se 35 mL de dietilenotriamina ( $HN(CH_2CH_2NH_2)_2$ , 99% P.A., *Sigma-Aldrich*). Sob esta temperatura, a mistura foi submetida à banho de ultrassom e a reação ocorreu por 6 h. O emprego do ultrassom visa minimizar os efeitos de reempilhamento das nanofolhas/nanoblocos de OG no momento do suporte. Finalmente, a amostra foi lavada com 150 mL de etanol anidro ( $C_2H_6O$ , 99% P.A., *NEON Química*) e, por sucessivas vezes, com água destilada, até atingir pH 9. A suspensão foi decantada para remoção do sobrenadante, e o adsorvente obtido – AmOG-CRM – foi seco em estufa à 70 °C. Da amostra assim preparada foram retiradas alíquotas para análise de caracterização e realização dos testes de adsorção do diclofenaco em meio aquoso.

A metodologia de produção do AmOG-CRM foi adaptada a partir da metodologia descrita por Fraga (2020). Em seu estudo, Fraga concluiu que a utilização de alta temperatura (~180°C) e agitação vigorosa (350 rpm) durante a etapa de funcionalização do OG e suporte no carvão resultaram na quebra de uma parte significativa dos grãos de carvão. Além disso, na

faixa de temperatura de 150 a 200 °C, reagentes com aminas primárias em suas estruturas, como o DETA utilizado na etapa de amino-funcionalização, atacam os grupos hidroxilas do OG, o que resulta na redução dos grupos oxigenados aderidos ao plano basal durante o processo de funcionalização (FRAGA, 2020).

Para tentar solucionar esses problemas, a metodologia foi ajustada, eliminando a agitação durante a etapa de funcionalização e reduzindo a temperatura para 50 – 60 °C. Essas mudanças visaram evitar a quebra dos grãos de carvão e reduzir o ataque às hidroxilas do OG, garantindo uma maior preservação dos grupos oxigenados aderidos ao plano basal do óxido de grafeno.

### 3.5 DEFINIÇÃO DO ADSORVENTE AmOG-CRM ATRAVÉS DE PLANEJAMENTO FATORIAL 2<sup>2</sup>

O planejamento fatorial 2<sup>2</sup> estudou a influência do tamanho de partícula do CRM e se a ativação dos grãos de CRM com NaOH é relevante ou não para a capacidade de adsorção do AmOG-CRM do DCF. Os diâmetros de partículas investigados foram:  $\phi = 212 \text{ mm} - 841 \text{ mm}$  (+) e  $\phi < 212 \text{ mm}$  (-), das amostras de CRM previamente obtidas na etapa de produção do carvão; cada uma das duas amostras anteriores foi ativada por NaOH (+) e não ativada (-). O experimento consistiu em testar a capacidade de adsorção de DCF de cada variação do AmOG-CRM (++ , +- , -+ , --). Portanto, 100 mg de cada amostra (AmOG-CRM ++ , +- , -+ , --) foram adicionados à 25 mL de solução de DCF 20 mg·L<sup>-1</sup> sob agitação constante (300 rpm) por 90 minutos em temperatura ambiente (25 ± 5 °C). As concentrações finais de DCF foram medidas em espectrofotômetro UV-Vis modelo *Genius 20S (Thermo Fisher)*, no comprimento de onda de absorvância máxima ( $\lambda_{\text{max}}$ ) em 276 nm. Os resultados foram analisados com o auxílio do *STATISTICA*<sup>®</sup> 10.0, um software que gerencia análises estatísticas e bancos de dados.

Tabela 2 – Matriz de planejamento fatorial 2<sup>2</sup>

Diâmetro $\phi$	Ativação
+	+
+	-
-	+
-	-

Fonte: a autora (2020).

### 3.6 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

As análises de caracterização do óxido de grafeno funcionalizado suportado em carvão (AmOG-CRM) e de seus precursores (OG e CRM) foram realizadas visando à investigação das propriedades destes materiais e sua influência na adsorção do diclofenaco. Para tanto, as técnicas a seguir foram aplicadas.

Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostras de AmOG-CRM e CRM foram realizadas em um espectrômetro modelo *Spectrum 400* (Perkin Elmer) e a FTIR do OG foi realizada em um espectrômetro modelo *IRAffinity-1S* (Shimadzu). Todas as análises foram feitas no infravermelho (IV) por meio de transmitância direta em cristal ATR (*Attenuated Total Reflectance*, Reflectância Atenuada Total). Esta técnica tem como objetivo revelar quais grupos funcionais ficaram agregados à superfície dos materiais de forma a se comprovar a efetividade da amino-funcionalização do OG pela adição do DETA e sua ancoragem no carvão de suporte. Também tem como objetivo embasar a investigação da influência de determinados grupos funcionais nas interações adsorvente-adsorvato.

Uma análise complementar à espectroscopia no infravermelho (IV) foi realizada por meio da termogravimetria (ATG), que foi empregada para avaliar a estabilidade térmica e o percentual de perda do AmOG-CRM e de seus precursores, OG e CRM. Através dessa análise, é possível estimar qualitativamente a presença de certos grupos funcionais nas amostras através da perda percentual de massa em determinadas faixas de temperatura. As medidas termogravimétricas dos sólidos foram realizadas em um analisador termogravimétrico modelo *Q50* da *TA Instruments*. 10 mg de cada amostra foram colocadas diretamente na balança de platina do equipamento, sob atmosfera de ar sintético (80% de N<sub>2</sub> e 20% de O<sub>2</sub>) com fluxo de 50 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> no intervalo de temperatura de 300 a 1265 K, com taxa de aquecimento de 10 K min<sup>-1</sup>. A análise do OG foi realizada em um equipamento modelo *STA 449F3 Jupiter* (Netzsch) sob atmosfera de ar sintético com mesmo fluxo e intervalo de temperatura e taxa de aquecimento de 3 K min<sup>-1</sup>.

Análises de área superficial específica e volume de poros foram realizadas por adsorção-desorção de N<sub>2</sub> (método BET) para determinar as propriedades texturais do AmOG-CRM e do CRM. As análises foram realizadas em um analisador de área de superfície *Quantachrome* (*NOVA Scientific*) com fluxo de nitrogênio à 77 K.

Os padrões de difração de raios X (DRX) das amostras de AmOG-CRM e de CRM foram registrados com um difratômetro modelo *D8 Advance* (Bruker) equipado com uma fonte de radiação de cobre. As amostras foram depositadas na lente de cristal do difratômetro e os

raios X incidiram sobre elas. O ângulo de difração ( $2\theta$ ) variou de 5 a  $80^\circ$ . Os padrões de difração de raios X (DRX) do OG foram registrados com a mesma metodologia, mas variando do ângulo  $2\theta$  de 5 a  $90^\circ$ .

As propriedades morfológicas do AmOG-CRM e de seus precursores foram avaliadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras de AmOG-CRM e CRM puro foram secas à vácuo à  $100^\circ\text{C}$  e depositadas em suportes (*stubs*) para recobrimento com ouro, ainda sob influência de vácuo. A análise MEV foi realizada em um microscópio de varredura eletrônica modelo *VEGA3 (Tescan)* equipado com lentes confocais através da emissão de campo de elétrons. As análises foram realizadas em sistema de vácuo a fim de permitir a condução dos elétrons emitidos pelo canhão através das amostras. Já as características morfológicas do OG foram analisadas em um microscópio modelo *LEO 420 (Zeiss)*, depositando a amostra em uma superfície de fita condutora revestida de prata.

Por fim, o ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) do adsorvente e do OG foi investigado pelo método de adição de sal (MAHMOOD *et al.*, 2011), que consiste em adicionar 0,1 g da amostra em 25 mL de solução de NaCl 0,1 M ( $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), sob diferentes pH iniciais (2 – 12), ajustado com soluções 0,1 M de HCl ou NaOH e medido por um pHmetro *PH140 (Simpla)*. Após 24 horas de agitação 200 rpm em uma mesa agitadora orbital, as soluções foram centrifugadas e o pH final das soluções foi medido. O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  corresponde à faixa na qual o pH final permanece constante.

### 3.7 TESTES PRELIMINARES

Os testes preliminares tiveram por objetivo determinar as condições ótimas em que o AmOG-CRM adsorve o DCF, de modo que a cinética, equilíbrio e termodinâmica da adsorção possam ser melhor avaliados.

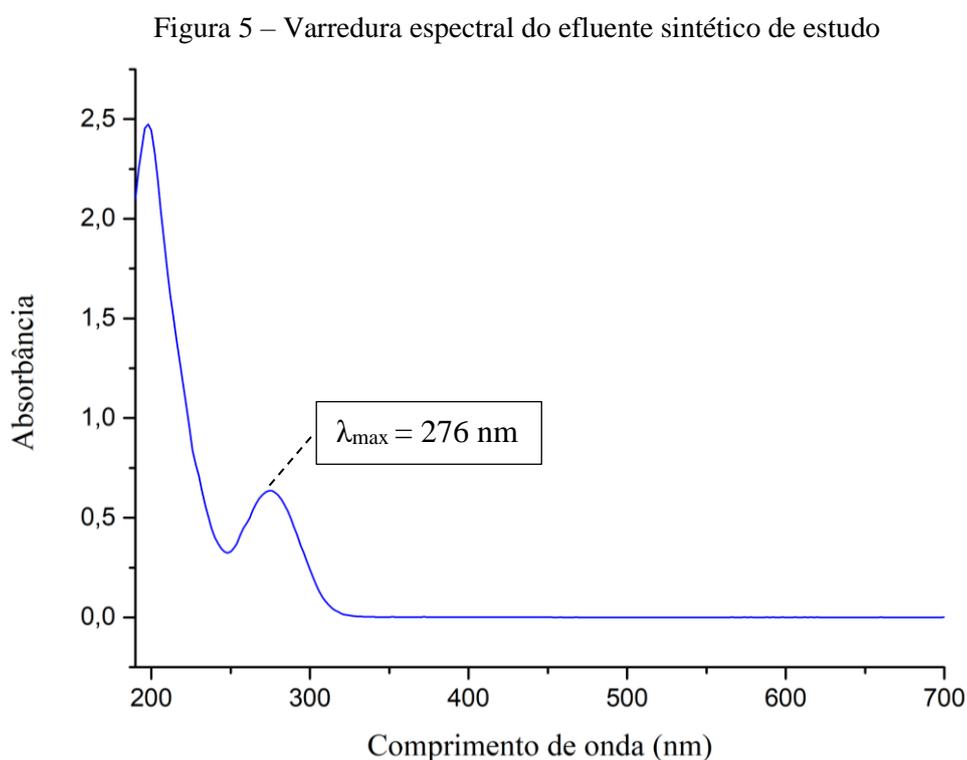
#### **3.7.1 Preparação das amostras de efluente sintético contendo diclofenaco e determinação da curva de calibração**

As concentrações de DCF encontradas em efluentes reais variam na faixa dos  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  até um máximo de  $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  (SHAMSUDIN; AZHA; ISMAIL, 2022). Dessa forma, observa-se que os pesquisadores têm trabalhado em concentrações mais elevadas do que as encontradas em efluentes a fim de manter precisão em seus resultados. Em estudos variados, a remoção de DCF foi avaliada em diferentes concentrações. Gil *et al.* (2018) investigaram a remoção de DCF em

uma concentração de  $15 \text{ mg.L}^{-1}$ , enquanto Jodeh *et al.* (2016) avaliaram a remoção em uma faixa mais ampla, variando a concentração de sua solução de  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  a  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ . Além disso, Naeinimohammadi e Rahbar-Kelishami (2023) investigaram a remoção de DCF em concentrações mais elevadas, variando a concentração de sua solução de 15 a  $90 \text{ mg.L}^{-1}$ .

Assim, a decisão das faixas de concentração de DCF utilizadas neste trabalho observa a disparidade encontrada em cursos d'água, porém, tem em vista a manutenção da confiabilidade dos resultados. Isto posto, uma solução mãe de estoque foi preparada contendo 1 ppm de DCF, e as concentrações utilizadas nos testes preliminares para determinação das condições experimentais dos ensaios de adsorção variou até  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ .

O equipamento utilizado para medir as concentrações em todos os experimentos realizados foi um espectrofotômetro UV-Vis modelo *Genius 20S (Thermo Fisher)*. Uma varredura espectral do efluente sintético de DCF preparado em laboratório ao longo da faixa 190 a 700 nm identificou a absorção máxima de radiação ( $\lambda_{\text{max}}$ ) no comprimento de onda de 276 nm (Figura 5).

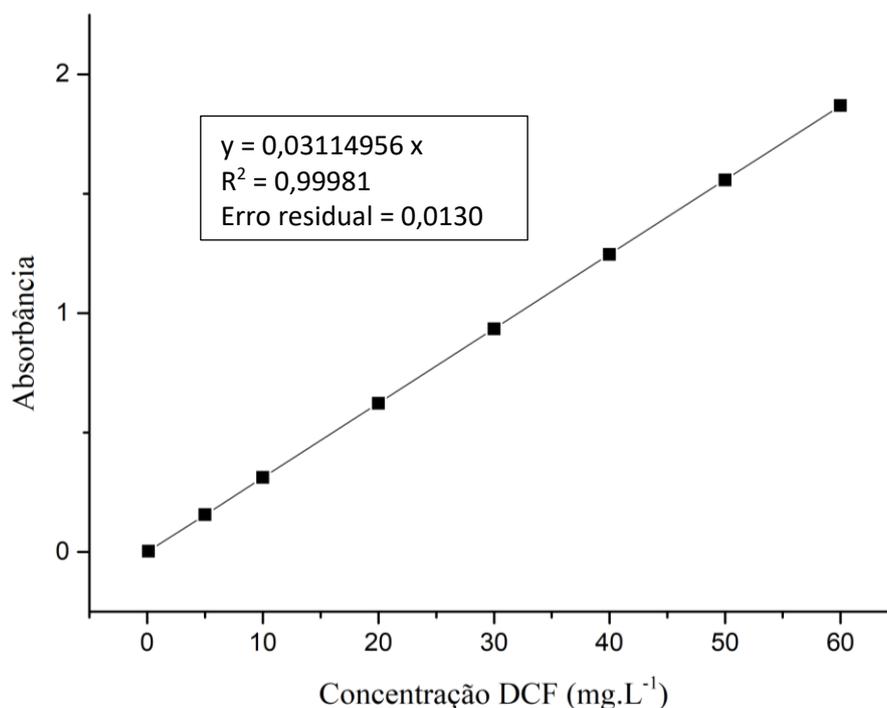


Fonte: a autora (2022).

De acordo com o comprimento de onda de máxima absorvância de 276 nm, a curva de calibração foi construída utilizando as absorvâncias medidas das soluções de DCF na faixa de

concentração compreendida entre  $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $60 \text{ mg.L}^{-1}$ . Através da equação da reta obtida, é possível ler as concentrações de DCF residuais obtidas ao final dos experimentos.

Figura 6 – Curva de calibração do DCF.



Fonte: a autora (2022).

### 3.7.2 Cinética preliminar

O estudo preliminar de cinética visou determinar o intervalo de tempo necessário para que o equilíbrio de adsorção seja atingido. A partir disso se torna possível definir o tempo de duração dos experimentos subsequentes. O experimento foi realizado adicionando-se  $0,1 \text{ g}$  de AmOG-CRM à  $25 \text{ mL}$  de solução de DCF, sob agitação constante. Em intervalos regulares de tempo, alíquotas da solução eram retiradas para leitura de concentração no espectrofotômetro. O experimento foi encerrado ao constatar-se a estabilização da concentração do adsorvato.

### 3.7.3 Testes de investigação de dosagem ( $m_{\text{ads}}$ ) e concentração inicial ( $C_0$ )

O teste para investigação de dosagem tem por objetivo determinar a massa de adsorvente ( $m_{\text{ads}}$ ) e concentração inicial do adsorvato ( $C_0$ ) a serem utilizadas nos ensaios seguintes.

No primeiro teste, a capacidade de adsorção de diferentes massas de adsorvente foi testada. Assim, alíquotas de 25 mL de solução de 40 mg.L<sup>-1</sup> de diclofenaco foram transferidas para frascos de Erlenmeyer contendo 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mg de AmOG-CRM. Os frascos foram então transferidos para um *shaker* (modelo MA-420, Marconi) de forma que o experimento foi conduzido em batelada, sob agitação constante, pH natural da solução, temperatura e pressão ambiente. Após duas horas sob agitação constante de 250 rpm, o adsorvente de cada amostra foi separado da solução via filtração. A determinação das concentrações finais de diclofenaco foi obtida através da leitura da absorbância das soluções no espectrofotômetro e da curva de calibração.

O segundo teste foi similar ao anterior, porém, neste a concentração inicial de diclofenaco que foi variada. Assim, alíquotas com a massa de AmOG-CRM que obteve a maior capacidade de adsorção no experimento anterior foram adicionadas à 25 mL de solução de diclofenaco nas seguintes concentrações: 10, 20, 30, 40 e 50 mg.L<sup>-1</sup>. O experimento em batelada foi conduzido sob agitação constante de 250 rpm e pH natural da solução. Após duas horas, as concentrações finais de diclofenaco foram obtidas.

Os dados dos experimentos dos dois testes foram plotados em um gráfico de  $q_e \times m_{ads}$  (teste 1) x  $C_0$  (teste 2). O ponto de interseção no qual houve a mesmo resultado de  $q_e$  foi usado para determinar a  $m_{ads}$  e  $C_0$  dos experimentos subsequentes.

### 3.7.4 Ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) e experimentos de variação de pH

O ponto de carga zero (pH<sub>PCZ</sub>) é dado pelo pH em que a superfície do adsorvente não modifica o pH do meio. Quando o pH do meio é maior do que o pH<sub>PCZ</sub>, a superfície do adsorvente se encontra carregada negativamente, favorecendo a adsorção de espécies catiônicas. Por outro lado, quando o pH do meio é menor do que o pH<sub>PCZ</sub>, a adsorção de espécies aniônicas é favorecida. Assim, é relevante definir o ponto de carga zero do adsorvente para estabelecer as condições em que as cargas do adsorvente e do adsorvato se opõe. O pH<sub>PCZ</sub> do adsorvente foi investigado através do método de adição de sal (MAHMOOD *et al.*, 2011) já descrito anteriormente.

Em complemento à análise de ponto de carga zero, o pH em que a adsorção do diclofenaco por AmOG-CRM é máxima foi determinada através de ensaios de adsorção variando-se o pH inicial. Este ensaio foi conduzido em batelada e nas condições ótimas determinadas nos testes de dosagem e concentração, sob agitação constante de 250 rpm e pH inicial ajustado entre 2 e 12 com soluções de HCl e NaOH 0,1 M.

Conveio realizar-se uma varredura espectral das soluções de diclofenaco nos diferentes pH's para avaliar se há descolamento do pico de comprimento de onda de absorção máxima e se há precipitação do adsorvato, uma vez que o diclofenaco utilizado nesses ensaios é um sal de sódio que quando solubilizado se dissocia em uma base que vai entrar em equilíbrio ácido-base com seu ácido conjugado. A curva de dissociação do diclofenaco também foi feita para auxiliar na interpretação dos resultados, através do auxílio da equação de Henderson-Hasselbalch para um ácido fraco:

$$pH = pK + \log \left( \frac{[B]}{[BH]} \right) \quad (17)$$

$$pH = pK + \log \left( \frac{C_t - [BH]}{[BH]} \right) \quad (18)$$

$$10^{pH-pK} = \frac{C_t - [BH]}{[BH]} \quad (19)$$

$$[BH]10^{pH-pK} = C_t - [BH] \quad (20)$$

$$[BH](1 + 10^{pH-pK}) = C_t \quad (21)$$

$$[BH] = \frac{C_t}{(1 + 10^{pH-pK})} \quad (22)$$

$$[B] = C_t - [BH] \quad (23)$$

Em que  $C_t$  é a concentração total da espécie em equilíbrio ácido-base,  $[B]$  é a concentração da base e  $[BH]$  é a concentração do ácido conjugado. Através das Equações 22 e 23 foi possível traçar a curva de dissociação do diclofenaco.

### 3.8 EXPERIMENTO DE CINÉTICA DE ADSORÇÃO

O experimento de cinética de adsorção foi feito nas condições ótimas determinadas nos testes preliminares. Assim,  $m_{ads}$  de AmOG-CRM foi adicionado à 25 mL de solução de DCF em concentração  $C_0$ . O experimento foi conduzido em batelada, sob agitação constante de 250 rpm, 298 K e pressão atmosférica. Amostras do experimento foram retiradas em intervalos de tempo regulares para leitura da concentração do DCF até que a variação entre uma medida e outra fosse mínima. Os dados de  $q_e \times tempo$  obtidos nesse experimento foram modelados através de regressão não-linear usando as equações de pseudo-n-ordem, pseudo-primeira-ordem de Lagergren, pseudo-segunda-ordem de Ho, o modelo de Elovich e o modelo de difusão intrapartícula, conforme as equações da seção 2.4.3.

### 3.9 EXPERIMENTO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O experimento de equilíbrio de adsorção foi conduzido a fim de obter a isoterma que permite prever a tendência de adsorção e seus parâmetros, tais como a constante de equilíbrio ( $K_{eq}$ ) e a capacidade máxima de adsorção ( $q_m^{exp}$ ). Como no caso dos testes anteriores, este experimento foi conduzido em batelada. Neste ensaio, foram preparadas soluções de DCF nas concentrações de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 100 mg.L<sup>-1</sup> e  $m_{ads}$  de AmOG-CRM foram adicionados à 25 mL de cada solução dessas. A utilização de altas concentrações de DCF tem por objetivo saturar o adsorvente de modo que seja possível obter  $q_m^{exp}$ . O experimento foi conduzido em batelada sob agitação constante de 250 rpm. Ao final do tempo de equilíbrio, determinado no experimento anterior de cinética, as concentrações finais das soluções foram medidas através de UV-Vis. A isoterma  $q_e \times C$  foi obtida e os dados foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Temkin através de regressão não-linear, tornando possível obter os parâmetros mencionados previamente.

### 3.10 ESTUDOS DE TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Os experimentos realizados para obtenção dos parâmetros termodinâmicos foram conduzidos exatamente da mesma forma que o experimento de equilíbrio de adsorção, com a diferença de que houve controle de temperatura. Assim, os frascos de Erlenmeyer contendo soluções de DCF de concentrações na faixa de 10 – 100 mg.L<sup>-1</sup> foram dispostos em uma incubadora (*Shaker Marconi*, modelo MA-420) pré-aquecida na temperatura estabelecida para o experimento. Três experimentos foram realizados, de modo que se pudesse analisar os dados de adsorção nas temperaturas de 301 K, 320 K e 338 K. Os experimentos só foram encerrados após o tempo de equilíbrio de adsorção ser alcançado, e, a partir dos dados obtidos, as funções de estado termodinâmicas ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ ) foram determinadas utilizando as equações 15 e 16.

### 3.11 EXPERIMENTOS DE REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE

Os experimentos de regeneração do adsorvente foram conduzidos com o propósito de avaliar a eficiência do AmOG-CRM após o reuso em diversos ciclos de remoção do fármaco DCF e ajudar a determinar se a natureza do processo adsorptivo é física ou química. Assim, após os ensaios de adsorção, o adsorvente foi regenerado através de lavagens e aquecimento, a fim

de que pudesse ser reutilizado em novos ciclos de adsorção. Uma vez terminado um ensaio de adsorção, a solução era centrifugada para separação do adsorvente e o sobrenadante obtido descartado. O adsorvente remanescente da separação era submetido a lavagens para remoção do excesso de adsorvato e, em seguida, diluído em água e submetido a uma agitação constante de 300 rpm e aquecimento à 65 °C para dessorção do diclofenaco. Ao final da dessorção, o AmOG-CRM era separado via centrifugação e estava pronto para ser reutilizado em novos ciclos de remoção de DCF.

## 4 RESULTADOS

### 4.1 DEFINIÇÃO DO ADSORVENTE ATRAVÉS DO PLANEJAMENTO FATORIAL 2<sup>2</sup>

Para entender a importância da ativação do material e de seu diâmetro na degradação do DCF, foi realizada uma análise estatística por meio de um planejamento fatorial 2<sup>2</sup> utilizando o software *Statistica* versão 10, com modelo de erro puro. A Tabela 3 mostra os efeitos estimados dos fatores, onde é possível verificar que todos os efeitos foram significativos para a adsorção de DCF com nível de  $p$  inferior a 5% e intervalo de confiança de 95%.

Tabela 3 – Estimativa dos efeitos principais do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> e de suas interações

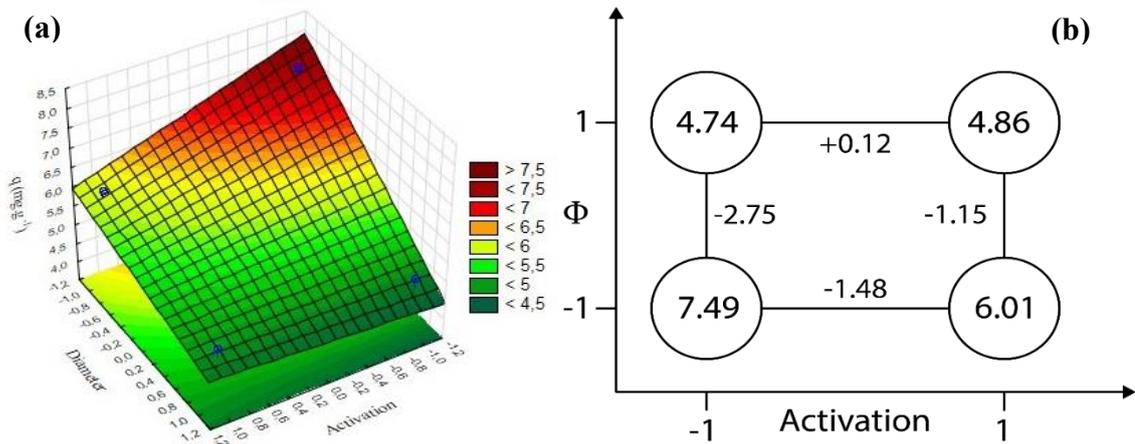
<b>Fator</b>	<b>Efeito</b>	<b>Erro padrão</b>	<b>t (4)</b>	<b>p</b>	<b>-95%</b>	<b>+95%</b>
Média global	5,77	0,08	67,7727	0,000000	5,53722	6,01028
<b>Efeitos principais</b>						
Ativação	-0,68	0,17	-4,0056	0,016055	-1,15557	-0,20943
$\phi$	-1,95	0,17	-11,4300	0,000334	-2,42057	-1,47443
<b>Interação de dois fatores</b>						
Ativação $\times$ $\phi$	0,80250	0,17	4,7099	0,009240	0,32943	1,27557

Fonte: a autora (2021).

A Figura 7a mostra a superfície de resposta, na qual é possível observar que o maior valor encontrado para a capacidade de adsorção foi para a situação (-,-), confirmando o resultado obtido no gráfico quadrado. A Tabela 3 mostra que a interação de dois fatores foi significativa, por isso é necessário analisar os fatos em conjunto. A Figura 7b mostra o gráfico quadrado dos efeitos estudados, onde pode-se observar que o menor diâmetro apresenta melhores resultados quando comparado ao maior diâmetro, para a mesma situação de ativação. A alteração do nível de diâmetro de (-) para (+) resulta em uma variação da capacidade de adsorção de -2,75 e -1,15 para as amostras não ativada e ativada, respectivamente. Além disso, para o nível (-) de diâmetro, a capacidade de adsorção varia -1,48 ao mudar a ativação de (-) para (+). Para o nível (+) do diâmetro, alterar o nível de ativação de (-) para (+) acarreta um aumento da capacidade de adsorção de +0,12, mas o valor da variável resposta é menor quando comparado a outras situações. Portanto, é possível concluir que o melhor resultado foi encontrado para o material não ativado de menor diâmetro. Devido aos resultados obtidos neste

estudo preliminar, o carvão não ativado de menor diâmetro foi escolhido para ser o suporte do OG amino-funcionalizado.

Figura 7 – a) Análise da superfície de resposta para capacidade de adsorção ( $q$ ); b) Gráfico quadrado dos efeitos do diâmetro da ativação sobre a capacidade de adsorção. Condições experimentais: temperatura ambiente ( $25\pm 5$  °C) e pressão atmosférica



Fonte: a autora (2021).

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE E SEUS PRECURSORES

As análises de caracterização as quais o adsorvente e seus precursores foram submetidos tiveram por fim comprovar a amino-funcionalização do OG e sua aderência ao CRM, além de examinar a morfologia do AmOG-CRM obtido.

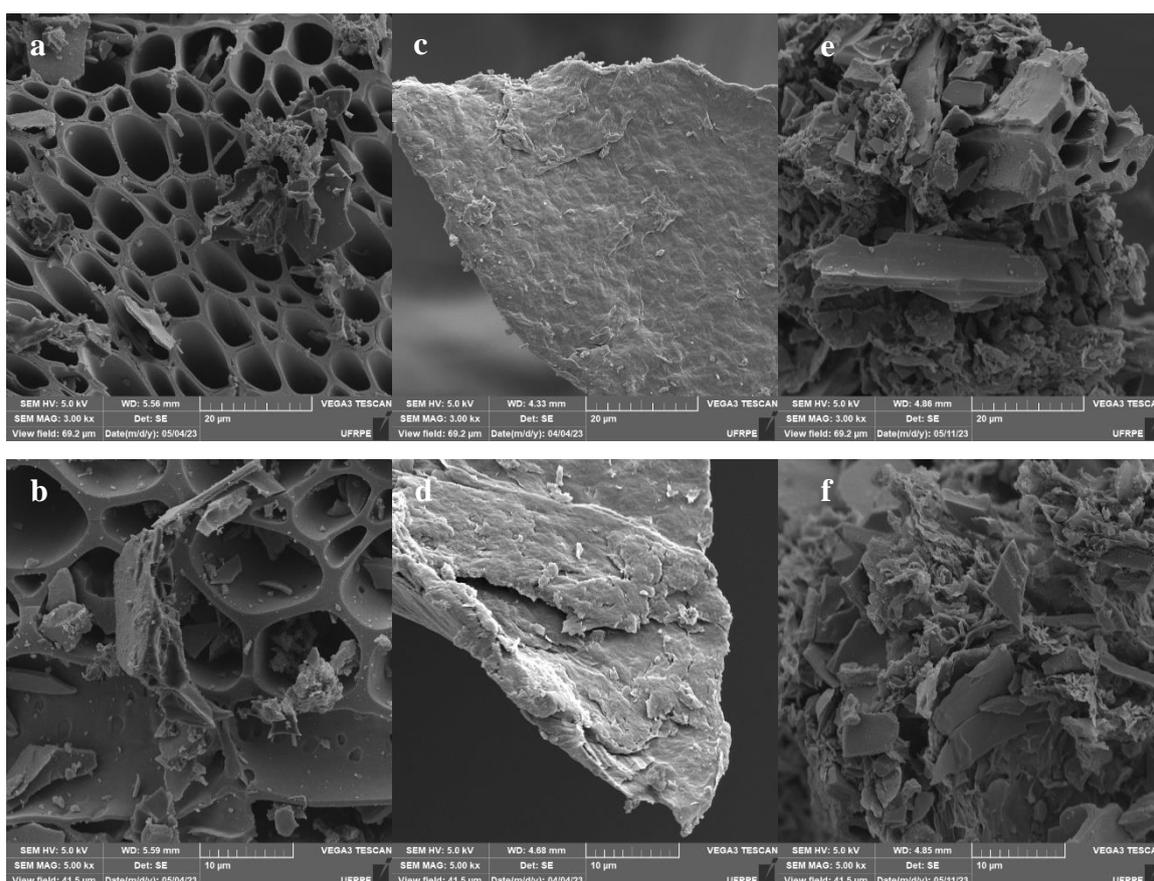
### 4.2.1 Microscopia de varredura eletrônica (MEV) e microscopia de força atômica (AFM)

A Figura 8 apresenta as imagens de MEV do CRM, do OG e do AmOG-CRM. Analisando as Figuras 8 (a e b), é possível verificar a estrutura porosa do carvão em contraste com a estrutura bidimensional apresentada pelo OG nas Figuras 8 (c e d). As imagens de MEV do OG exibem sobreposição das folhas do grafeno que, segundo Fraga *et al.* (2020), é causada pelo reempilhamento das nanofolhas de OG após o processo de secagem. O fato de o OG ser altamente hidrofílico (PARK; RUOFF, 2009) provoca um aumento da interação entre os grupos funcionais oxigenados presentes em um determinado floco (*flake*) na amostra e as moléculas de água da umidade ambiente; e entre estas e os grupos funcionais oxigenados de outros *flakes*, o que provoca o reempilhamento. Esse fenômeno colabora para a diminuição da disponibilidade

dos sítios ativos do adsorvente quando em meio aquoso, uma vez que eles estão engajados entre si, diminuindo a capacidade adsorptiva do OG (EIGLER; HIRSCH, 2014).

As Figuras 8 (e e f) evidenciam que a amostra de OG-amino-funcionalizado sofreu um processo de aglomeração. Isso é provocado pela adição nucleofílica do grupo amina aos grupos funcionais oxigenados distribuídos ao longo da superfície dos planos OG, que ligam um plano ao outro de forma sucessiva (WANG *et al.*, 2018). Pela Figura 8f, observa-se que a ancoragem do OG no CRM ocorreu com sucesso. Através dessas imagens, é possível observar que o AmOG-CRM possui uma estrutura heterogênea, o que demonstra que o CRM se misturou ao OG e aos grupos amina de forma desordenada. A formação de rugas no OG que está aderido ao carvão é atribuída ao aumento das interações  $\pi - \pi$  e das forças de van der Waals entre as folhas de grafeno causado pela inserção dos grupos funcionais amina e amida (FRAGA *et al.*, 2020).

Figura 8 – Micrografia MEV do CRM x3000 (a); x5000 (b); do OG x3000 (c); x5000 (d); do AmOG-CRM x3000 (e); e x5000 (f)

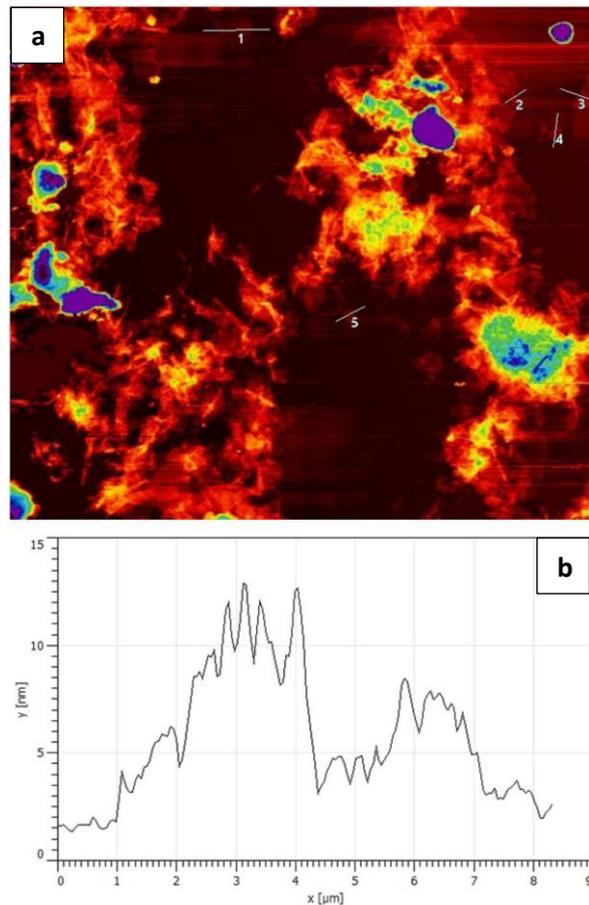


Fonte: a autora (2023).

A amostra de OG foi analisada por Fraga *et al.* (2019) através de AFM. A Figura 9a exibe a amostra de OG espalhada no substrato. De acordo com o autor, a análise multi-perfil

AFM evidenciou a presença de nanocamadas nas amostras de OG com picos de espessura menores que 2 nm (Figura 9b). A espessura média do OG obtida foi de 5,79 nm e a rugosidade quadrada média (RMS) foi de 9,31 nm; o autor concluiu que a amostra apresentou uma média de 6 a 9 nanofolhas de OG empilhadas, uma vez que a espessura média padrão de uma folha de OG é de aproximadamente 1 nm.

Figura 9 – Análise do Microscópio de Força Atômica (AFM). a) Imagens AFM do OG; b) Medição das espessuras das camadas de OG ( $y$  (nm) *versus*  $x$ (mm)).

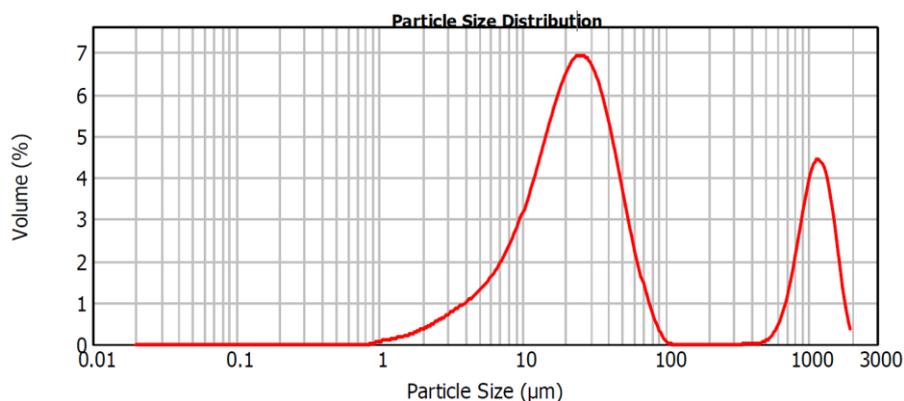


Fonte: Fraga *et al.* (2019).

#### 4.2.2 Granulometria por espalhamento de luz dinâmico (DLS)

A análise de DLS foi realizada com o intuito de avaliar a distribuição granulométrica da amostra de OG em suspensão aquosa (Figura 10). A análise do OG foi realizada por Fraga (2020). A classificação granulométrica do OG demonstrou que 35% de suas partículas possuem tamanho entre 15,2 – 34,6 nm. A área superficial específica do OG obtida através dessa análise foi de 16,37 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

Figura 10 – Distribuição do tamanho de partícula do OG



Fonte: Fraga (2020).

#### 4.2.3 Área superficial específica e volume de poros (BET)

A partir dos dados de porosidade (Tabela 4), o AmOG-CRM e seu carvão precursor (CRM) podem ser classificados como materiais mesoporosos ( $2,0 \text{ nm} < \text{largura do poro} (d_p) < 200,0 \text{ nm}$ ) de acordo com a classificação atual da IUPAC para materiais porosos (THOMMES *et al.*, 2015). Após a ancoragem do OG e dos grupos amina no CRM, a área de superfície específica ( $A_{\text{BET}}$ ) apresentou um leve aumento de 2,0 %, enquanto a largura do poro aumentou 78,7%.

Tabela 4 – Dados de porosidade do CRM e do AmOG-CRM

Amostra	$A_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_P (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$d_p (\text{nm})$
CRM	181,70	$6,58 \cdot 10^{-2}$	22,10
AmOG-CRM	185,10	$6,49 \cdot 10^{-2}$	39,50

Fonte: a autora (2021).

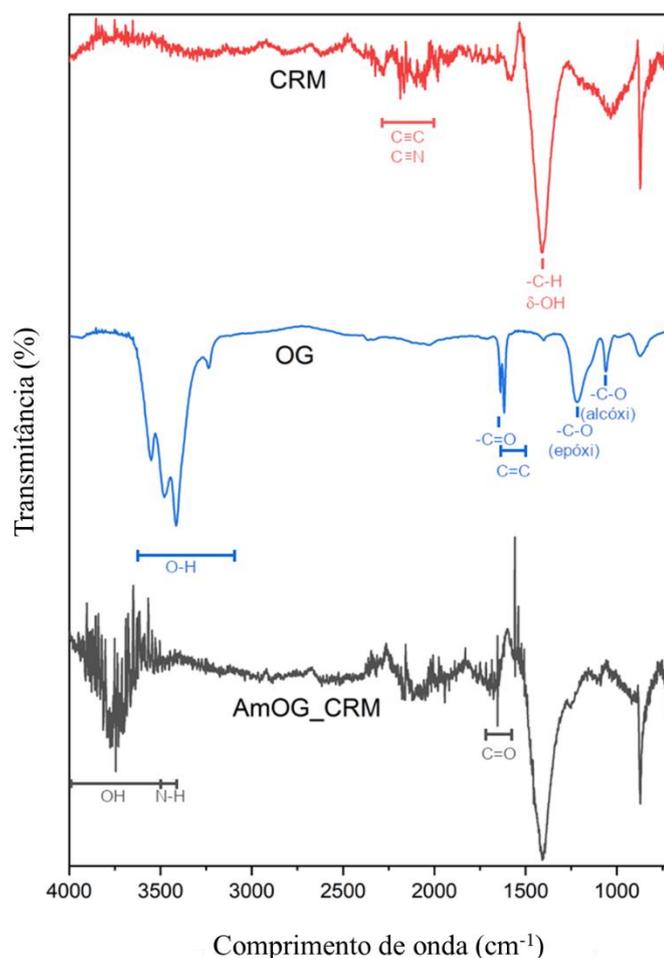
#### 4.2.4 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

O espectro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do AmOG-CRM e de seus precursores são apresentados na Figura 11. O espectro do CRM apresenta banda intensa na região  $1400 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  referente as ligações de  $-\text{C}-\text{H}$  e  $\delta-\text{OH}$  e pico de baixa intensidade na região próxima à  $2500 \text{ cm}^{-1}$  que é atribuído a ligações triplas  $-\text{C}\equiv\text{C}$  e  $-\text{C}\equiv\text{N}$  (KELM *et al.*,

2019), comportamento que se repete no espectro do AmOG-CRM, uma vez que o CRM é o suporte do adsorvente em si.

No espectro do OG, a oxidação das nanofolhas de grafite é confirmada. De acordo com Fraga (2020), as bandas entre 3300 e 3500  $\text{cm}^{-1}$  referem-se a vibrações de alongamento das ligações O–H em grupos hidroxila e ácidos carboxílicos sobre a superfície do OG. Essas bandas também podem estar associadas à presença de água adsorvida na superfície da amostra. São detectadas as presenças dos grupos alcóxi (ligação C–O na banda 1067,64  $\text{cm}^{-1}$ ), epóxi (ligação C–O na banda 1227,45  $\text{cm}^{-1}$ ) e carbonila (ligação –C=O na banda 1621,57  $\text{cm}^{-1}$ ) (SILVA, 2021). As bandas de absorção entre 1500 – 1608  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento simétrico das ligações C=C característicos das estruturas aromáticas, sendo atribuídas às matrizes carbonáceas  $\text{sp}^2$  (CALIMAN *et al.*, 2018; RIBEIRO, 2015; DOMINGUES, 2013).

Figura 11 – Espectros de FTIR do AmOG-CRM e seus precursores, OG e CRM



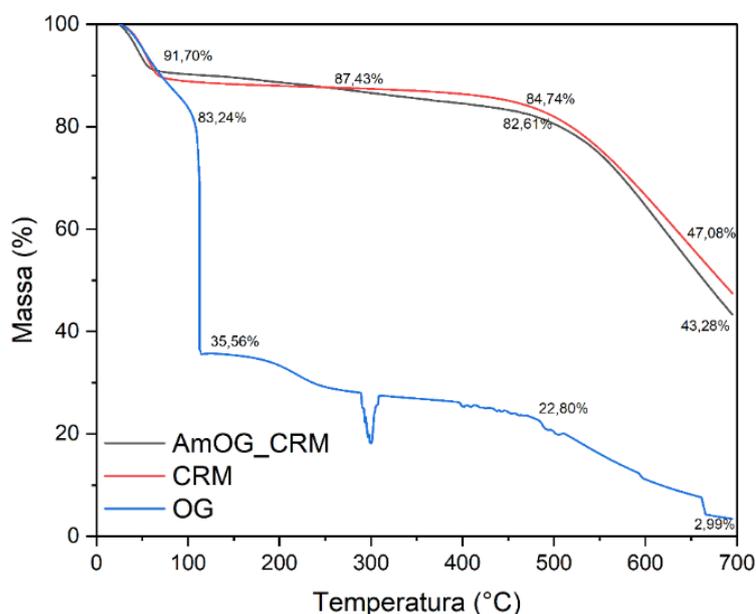
Fonte: a autora (2022).

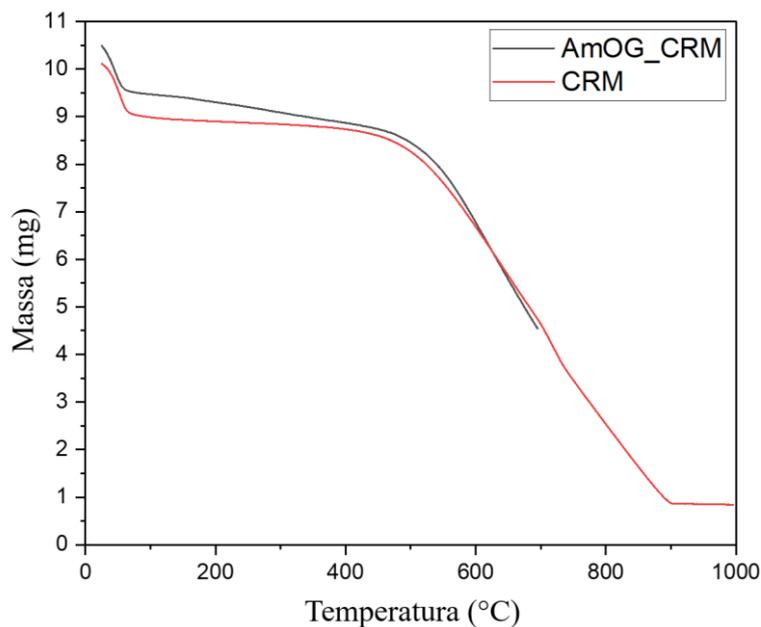
O espectro do AmOG-CRM, por sua vez, apresenta picos de baixa intensidade na região de 1600 a 1700  $\text{cm}^{-1}$ , que correspondem às vibrações de estiramento das ligações C=O presente nos grupos carboxila ( $-\text{C}=\text{O}-\text{OH}$ ) e amida ( $-\text{C}=\text{O}-\text{NR}$ ). Além disso, as bandas na região de 3500 – 4000  $\text{cm}^{-1}$  aparecem devido à presença de hidroxilas na superfície e nas bordas do adsorvente (FRAGA, 2020), estando também associadas à presença de água adsorvida. Segundo Solomon, Fryhle e Snyder (2018), os grupos amina ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-\text{R}$  e  $-\text{NR}_2$ ) apresentam bandas mais estreitas na região de 3400 – 3500  $\text{cm}^{-1}$ , referentes à vibração de estiramento das ligações N–H (CALIMAN *et al.*, 2018). Contudo, essas bandas são geralmente sobrepostas por aquelas provocadas pelo alongamento das hidroxilas quando presentes no plano basal do AmOG (FRAGA *et al.*, 2019). Assim, embora haja uma pequena variação de intensidade de picos em relação às referências, as bandas destacadas confirmam que o suporte do AmOG no CRM teve êxito.

#### 4.2.5 Análise termogravimétrica (ATG)

A Figura 12 exibe os termogramas do AmOG-CRM e de seus precursores. O termograma do OG revela uma perda de massa intensa entre 0 e 100 °C referente à perda de umidade. A primeira perda de massa dos termogramas do AmOG-CRM e do CRM, entre 0 e aproximadamente 55 °C, são referentes à perda de água livre na superfície dos materiais (KELM *et al.*, 2019).

Figura 12 – Termogramas obtidos para o OG, CRM e AmOG-CRM.





Fonte: a autora (2023).

Através dos dados da amostra de carvão puro observa-se uma primeira perda de cerca de 10% próximo aos 50°C, o que pode ser relacionado a perda de água adsorvida na superfície do material. A segunda perda ocorre próximo aos 500°C, o que pode estar relacionada com a liberação de grupos oxigenados na superfície.

O termograma da amostra de OG mostra uma perda acentuada de massa (~ 55%) na faixa de 100 – 300 °C, que está relacionada à saída dos grupos funcionais oxigenados, hidroxilas (–OH), carboxilas (–COOH) e, em menor intensidade, carbonila (–C=O) (DOMINGUES, 2013). Na faixa de 400 – 700 °C verifica-se a perda de 30% da massa do OG, em virtude da ocorrência da oxidação da estrutura grafítica, ocasionando a geração das cinzas.

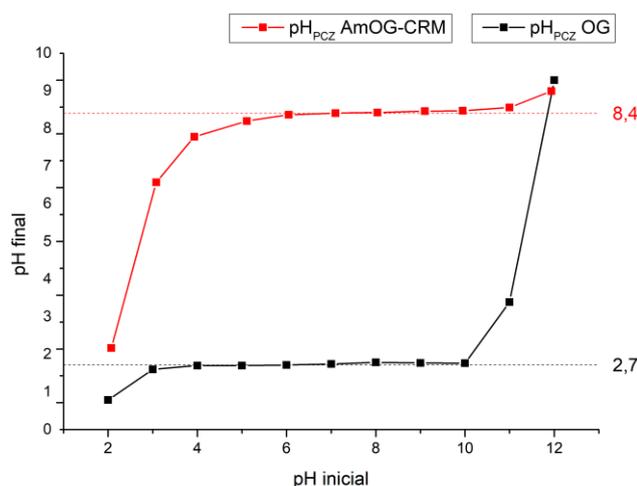
Para a amostra de AmOG-CRM, verifica-se uma primeira perda de cerca de 10% próximo aos 50°C, o que pode ser relacionado a perda de água livre na superfície do material e de aminas primárias. Há uma segunda perda entre 400 – 700°C, correspondendo a 37%, que pode estar relacionado à perda de grupos oxigenados. Um terceiro decréscimo de massa em torno de 40% é observado na região de 700 – 900°C, referentes à calcinação de matéria orgânica, deixando um resíduo de 8% de cinzas.

Ambas as amostras, até os 700°C, possuem comportamentos semelhantes, provavelmente por se tratar de materiais com estrutura semelhante – espinha dorsal (*backbone*) de carbono. A diferença no início do aquecimento (sendo um mais “acentuado” que o outro) é meramente devido à massa do material. Um menor decréscimo de massa está relacionado à uma lenta perda de material por aquecimento.

#### 4.2.6 Ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ )

O ponto de carga zero foi determinado para as amostras de AmOG-CRM e de OG, material precursor da primeira. Os resultados estão demonstrados na Figura 13. O  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  foi de 2,7 para a amostra OG, estando de acordo com outros resultados publicados na literatura para nanomateriais derivados do OG (FRAGA *et al.*, 2019; ARAÚJO *et al.*, 2018). Semelhantemente ao observado por Fraga (2020), o  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do AmOG-CRM (um nanocompósito amino-funcionalizado derivado do OG) foi de 8,4. Esse dado evidencia que a amino-funcionalização foi responsável por mudar a natureza aniônica natural do OG para uma de caráter catiônico. Isso pode ser interpretado como consequência da retirada da maioria dos grupos carboxila do OG ( $-\text{OOH}$ ), que são responsáveis pelo comportamento aniônico das amostras de OG em meio aquoso. Os átomos de carbonos adjacentes aos grupos  $-\text{OOH}$  sofreram a adição nucleofílica dos grupos aminas na estrutura de OG, gerando grupos aminas ( $-\text{NH}-\text{R}$ ) e amidas ( $-\text{C}=\text{O}-\text{NH}-\text{R}$ ), o que mudou o balanço de cargas do nanomaterial.

Figura 13 – Análises do ponto de carga zero ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) para as amostras de AmOG-CRM e OG



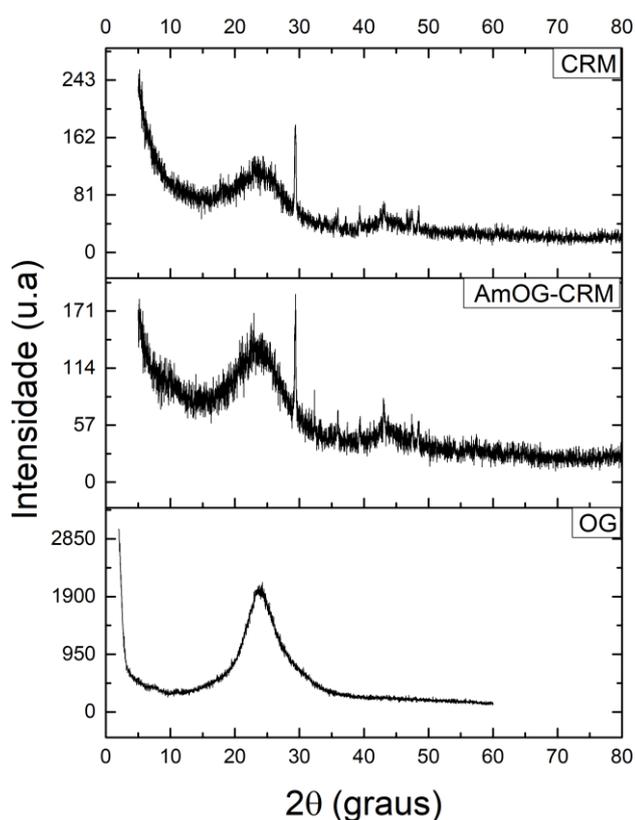
Fonte: a autora (2023).

#### 4.2.7 Difração de raios-X (DRX)

Observando a Figura 14, os difratogramas do AmOG-CRM e do CRM exibem uma banda amorfa característica de materiais não cristalinos, como grafite de poucas camadas. Comparando os difratogramas do OG e do AmOG-CRM, picos largos, provavelmente relacionados ao plano (002), foram deslocados de  $2\theta$   $11^\circ$  para aproximadamente  $25^\circ$ , e sugerem

a redução de OG pelo processo de funcionalização, ou que a reação de oxidação do grafite não foi suficiente para oxidar 100% das camadas (GHISLANDI *et al.* 2015). De acordo com dados reportados na literatura, amostras de OG apresentam a indicação de um pico de menor intensidade deslocado para  $11^\circ$  (MU *et al.*, 2013). Esse pico está relacionado ao plano (002), que é característico de distâncias interplanares da ordem de 0,80 nm (STEPHAN *et al.*, 1994). Essa distância é maior que a separação das folhas de grafeno (0,34 nm). Dessa forma, o aumento das distâncias interplanares e sua relação com o deslocamento do pico em  $2q = 25^\circ$  para ângulos menores segue o que está descrito na Lei de Bragg. Portanto sugere-se a formação de grupos funcionais, como fenólicos, amino, ferríticos e hidroxila, entre as nanocamadas de grafite durante sua funcionalização. Observa-se também a presença de grafite não oxidado, pelo surgimento do pico largo em torno de  $2q = 26^\circ$ .

Figura 14 – Difratomogramas de raios-X das amostras de AmOG-CRM, CRM e OG.



Fonte: a autora (2023).

A Lei de Bragg relaciona de forma inversamente proporcional à distância interplanar de uma amostra ( $d$ , em nm) com o deslocamento angular ( $q$ ) dos raios-X ao longo do plano, e é representada pela Equação 24:

$$2 \sin \theta (hkl) = n\lambda \left(\frac{1}{d}\right) \quad (24)$$

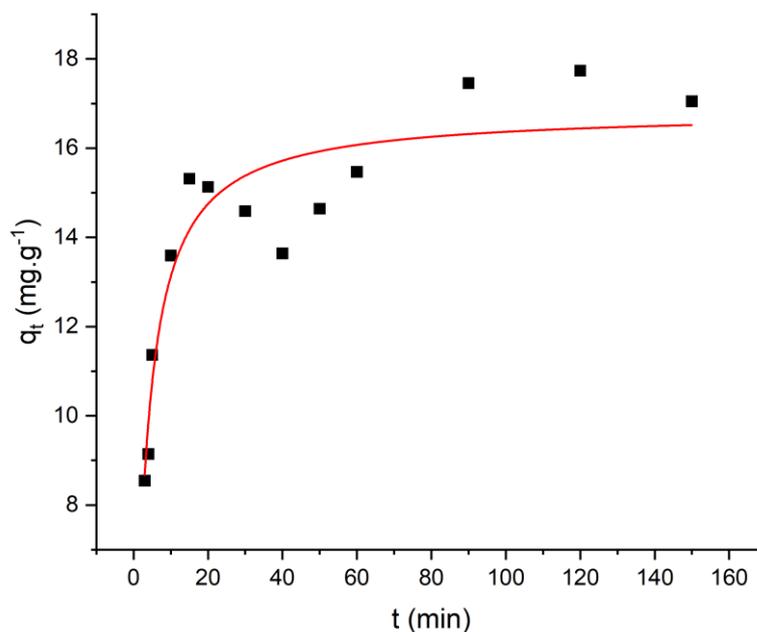
### 4.3 TESTES PRELIMINARES

Com o objetivo de determinar as condições ideais para os experimentos de adsorção, foram conduzidos testes preliminares de cinética, dosagem de adsorvente, concentração inicial de adsorvato e pH.

#### 4.3.1 Cinética preliminar

Realizou-se um primeiro teste preliminar com o objetivo de determinar o tempo mínimo de duração dos experimentos subsequentes, a fim de garantir a obtenção do estado de equilíbrio para a análise das concentrações finais de DCF. A Figura 15 apresenta os resultados obtidos nesse teste de cinética preliminar, enquanto a Tabela 5 apresenta os parâmetros obtidos a partir do ajuste ao modelo de PSO, que se mostrou o mais adequado para representar os dados.

Figura 15 – Cinética preliminar de adsorção do DCF em AmOG-CRM. Dados ajustados ao modelo de pseudo-segunda ordem



Fonte: a autora (2023).

Tabela 5 – Parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados do teste de cinética preliminar ao modelo de PSO

$k_{\text{ads}}$ ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ )	$q_{\text{calc}}$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$R^2$	$\chi^2$
$0,02112 \pm 0,00309$	$16,82 \pm 0,41$	0,96357	0,93239

Fonte: a autora (2023).

Ao analisar a Figura 15 e a Tabela 5, é possível concluir que o ajuste ao modelo foi satisfatório, uma vez que o valor calculado ( $q_{\text{calc}}$ ) é equivalente ao valor experimentalmente obtido ( $q_e$ ) ( $\sim 17 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ). Além disso, os valores de  $R^2$  e  $\chi^2$  indicam um bom ajuste. Esses resultados preliminares sugerem que o tempo mínimo para o sistema atingir o equilíbrio é de 90 minutos e que a etapa lenta do processo é a quimissorção (HO; MCKAY, 1999), o que implica que a resistência à transferência de massa no filme e na fase líquida não pode ser ignorada. No entanto, ainda se faz necessário refazer o experimento de cinética após os testes preliminares, uma vez que, no atual cenário, não é possível determinar se há concorrência de sítios ativos ou se o adsorvente está saturado.

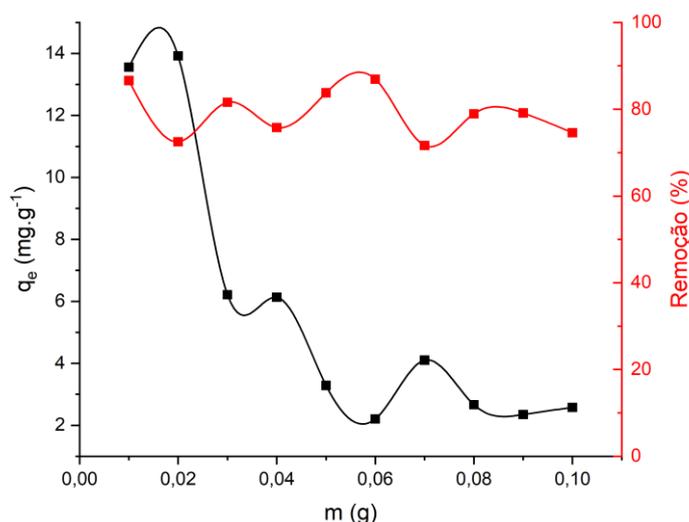
#### 4.3.2 Teste de dosagem de adsorvente (AmOG-CRM)

Este estudo foi realizado com a finalidade de avaliar o efeito da dosagem do adsorvente na remoção de DCF a uma concentração inicial fixada em  $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . A Figura 16 apresenta a capacidade de adsorção e o percentual de remoção de DCF em função da massa de AmOG-CRM utilizada.

Ao analisar a Figura 16, percebe-se que a capacidade de adsorção do DCF diminui à medida que a massa de AmOG-CRM aumenta. No entanto, o percentual de remoção varia entre 72 e 87%, sem mostrar uma tendência clara de crescimento ou decréscimo. Esse resultado preliminar sugere que baixas doses do adsorvente já possuem uma quantidade suficiente de sítios ativos para remover altas porcentagens de DCF.

Com base nos resultados obtidos, definiu-se por aproximação a dose do adsorvente em 0,02 g para testar a variação da concentração inicial de DCF no experimento subsequente. Essa dose foi escolhida a partir da interseção entre as curvas de capacidade de adsorção e porcentagem de remoção (WU *et al.*, 2014).

Figura 16 – Efeito da dosagem do adsorvente AmOG-CRM



Fonte: a autora (2023).

#### 4.3.3 Teste de concentração inicial de adsorvato (DCF)

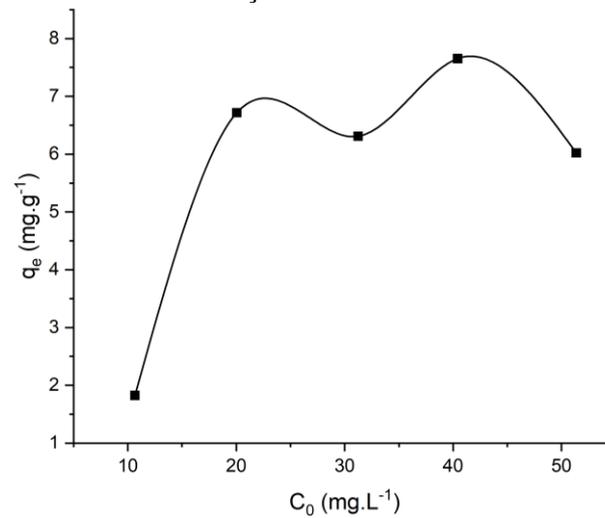
O estudo variando a concentração inicial de DCF foi realizado com o intuito de prevenir a saturação dos sítios ativos do adsorvente ou a concorrência entre eles pelas moléculas de DCF. Assim, a dosagem do adsorvente foi fixada em 0,02 g conforme o resultado do teste anterior e variou-se a concentração de DCF de 10 a 50 mg.L<sup>-1</sup>, em um volume de solução de 25 ml. O resultado da capacidade de adsorção em função da concentração inicial de adsorvente está mostrado na Figura 17.

Ao examinar a Figura 17, nota-se que, à medida que a concentração inicial do adsorvato aumenta, há um crescimento na capacidade de adsorção. Na faixa de concentração entre 20 e 30 mg.L<sup>-1</sup>, a capacidade de adsorção (q<sub>e</sub>) permanece razoavelmente constante, com uma redução de apenas 5% (diminuindo de 6,7 para 6,3 mg.g<sup>-1</sup>). No entanto, acima de 30 mg.L<sup>-1</sup>, a capacidade de adsorção aumenta e depois diminui, retornando a cerca de 6 mg.g<sup>-1</sup>. Esse comportamento é devido à saturação dos sítios ativos do adsorvente, que reduz sua capacidade adsorptiva.

Na Figura 18, é possível observar a interseção dos dados obtidos nos testes preliminares de dosagem de adsorvente e de concentração inicial de adsorvato. O ponto onde as duas curvas se encontram indica o ponto ótimo de massa de AmOG-CRM e concentração inicial de DCF para serem adotados nos estudos de adsorção (aproximadamente 0,03 g de AmOG-CRM e 20

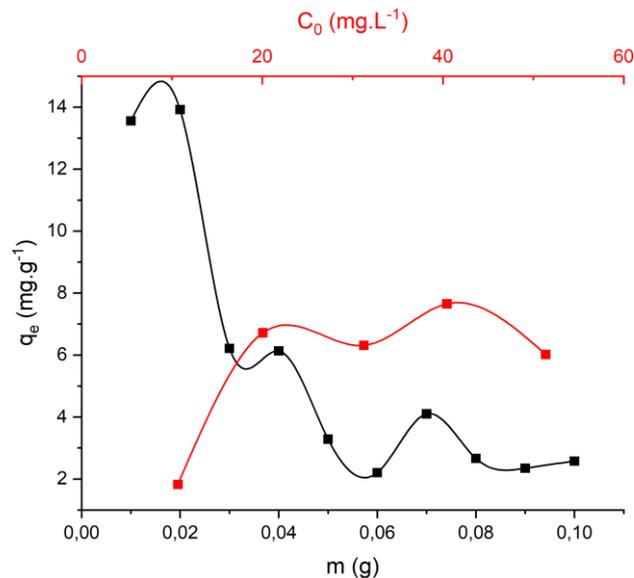
mg.L<sup>-1</sup> de DCF). Esse ponto representa o equilíbrio ideal entre adsorvato e adsorvente, garantindo que não haja saturação do adsorvente e nem competição entre os sítios ativos.

Figura 17 – Avaliação da capacidade de adsorção do DCF em AmOG-CRM variando-se a concentração inicial do adsorvato



Fonte: a autora (2023).

Figura 18 – Testes de dosagem de AmOG-CRM e DCF



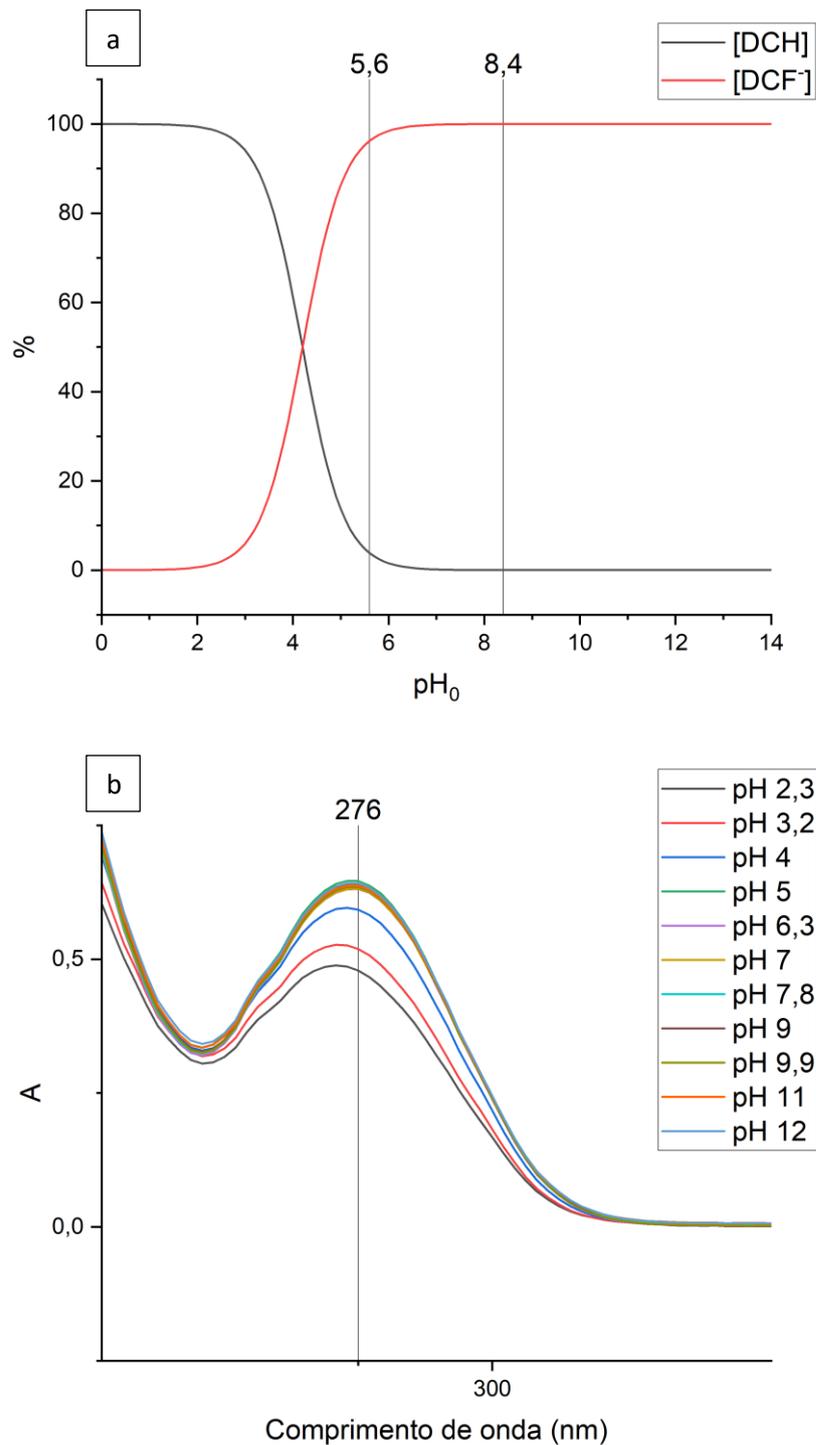
Fonte: a autora (2023).

#### 4.3.4 Teste de pH inicial

Inicialmente, as soluções de diclofenaco sódico em diferentes valores de pH foram submetidas a uma varredura espectral. Em paralelo, a curva de dissociação do fármaco foi

construída com base nas equações descritas na seção 3.7.4, tendo seus dados apresentados no Apêndice A. De acordo com Naeinimohammadi e Rahbar-Kelishami (2023), o diclofenaco é um sal de um ácido fraco com  $pK_a$  de 4,2, o que o torna menos solúvel em soluções ácidas.

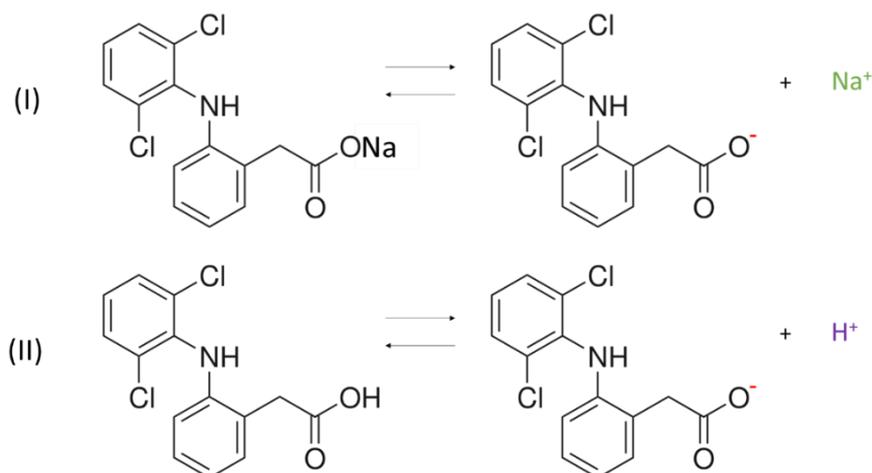
Figura 19 – a) Curva de dissociação do diclofenaco sódico; b) Varredura espectral do efluente sintético sob diferentes pH's.



Fonte: a autora (2023).

A partir dos experimentos realizados, foi observado que houve precipitação do diclofenaco em pH abaixo de 5, conforme evidenciado pela redução das absorvâncias apresentadas na Figura 19b. Isso ocorre porque quando o diclofenaco sódico se dissocia, a base  $\text{DCF}^-$  entra em equilíbrio ácido-base com o seu ácido conjugado (DCH). Quando o pH do meio é reduzido, o equilíbrio é deslocado no sentido da formação de DCH, o que reduz a solubilidade do composto e resulta em sua precipitação (PISHYAR, 2023). Além disso, a Figura 19a indica que o diclofenaco ocorre majoritariamente em forma dissociada em  $\text{pH} > 4,2$ . Dessa forma, a solubilidade do diclofenaco sódico pode ser aumentada em pH mais elevado, onde a molécula é mais ionizada e, portanto, mais solúvel em água.

Figura 20 – (I) Dissociação do DCF em  $\text{DCF}^-$  e  $\text{Na}^+$ ; (II) Equilíbrio ácido-base entre a base dissociada do diclofenaco ( $\text{DCF}^-$ ) e seu ácido conjugado (DCH).



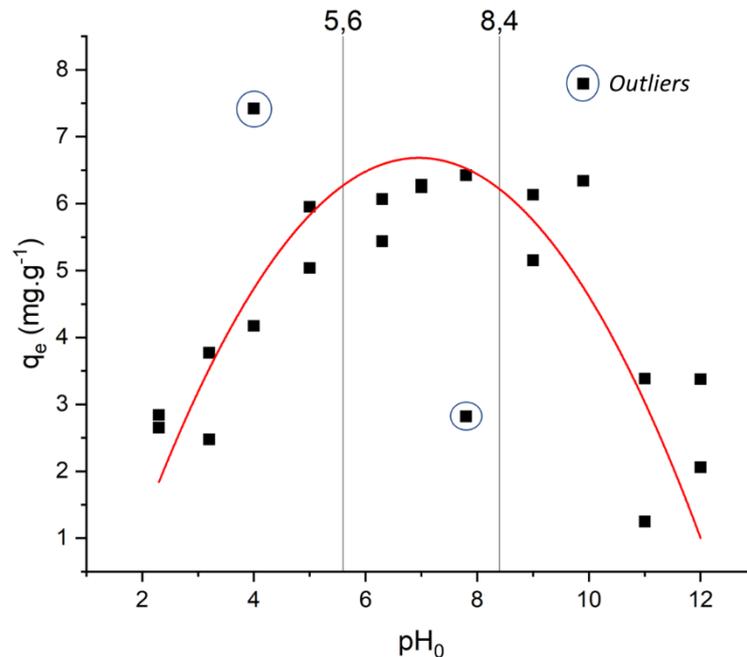
Fonte: a autora (2023)

Quando o pH é superior a 8,4 (pH do ponto de carga zero do AmOG-CRM), os grupos ácidos fracos se dissociam na superfície do adsorvente, gerando íons  $\text{N}^-$ ,  $\text{COO}^-$ ,  $\text{O}^-$ , etc. Como resultado, as interações repulsivas entre a superfície carregada negativamente e os ânions  $\text{DCF}^-$  podem se tornar um fator significativo (MAHMOODI; FATTAHI; MOTEVASSEL, 2021). Assim, a expectativa é de que a adsorção ocorra melhor na faixa de pH 5,6 – 8,4 (96,17% dissociado em pH 5,6 e 99,99% em pH 8,4), onde as interações eletrostáticas adsorvato/adsorvente são favorecidas.

A Figura 21 apresenta os resultados do teste de adsorção variando-se o pH de 2 a 12, utilizando 0,03 g de AmOG-CRM e preparando as soluções em concentração inicial de 20  $\text{mg.L}^{-1}$ . Posto que foi verificado que há precipitação de DCF abaixo do pH 5, as concentrações

iniciais das soluções foram determinadas por espectrofotometria, a fim de minimizar erros de medição causados pela precipitação (Apêndice B).

Figura 21 – Efeito do pH na adsorção de DCF em AmOG-CRM.



Fonte: a autora (2023).

Para uma interpretação mais acurada dos resultados, optou-se por realizar uma regressão ortogonal ( $R^2 = 0,913$ ), uma vez que os dados obtidos estavam dispersos. Com exceção dos três *outliers* que foram identificados na imagem, verificou-se que os demais dados apresentaram um comportamento semelhante ao de uma parábola, tendo o ponto ótimo de  $q_e$  na região do pH precisamente prevista, conforme indicado pelo vértice da curva. Assim, os estudos de adsorção foram conduzidos sob pH natural da solução de DCF, que se encontra na faixa ótima de pH.

#### 4.4 ESTUDO DE ADSORÇÃO

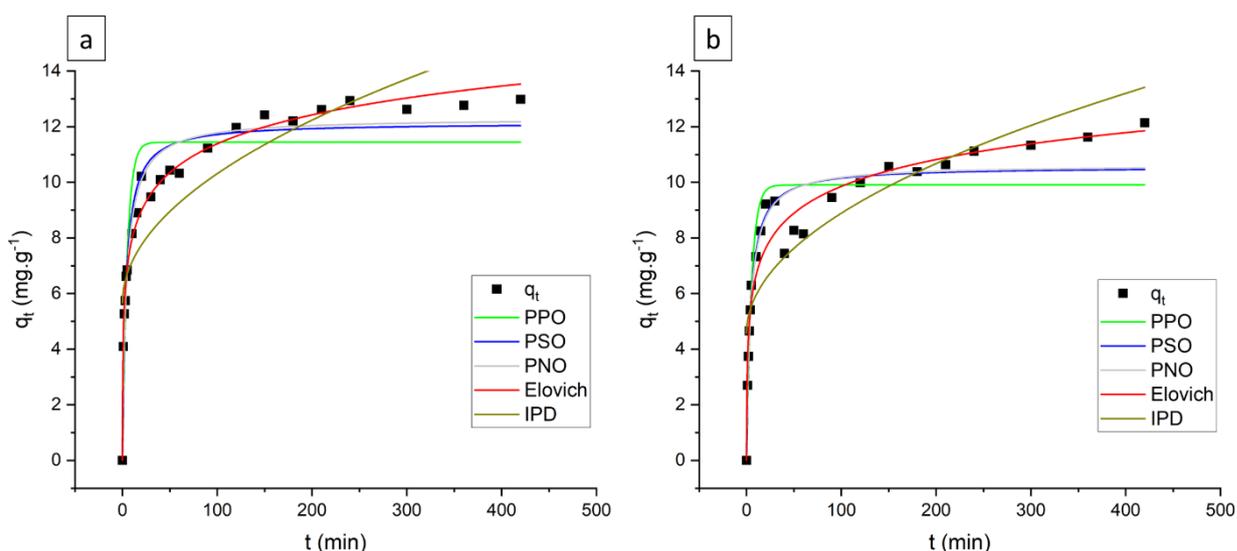
O AmOG-CRM foi desenvolvido com o objetivo de avaliar seu desempenho como adsorvente na remoção de fármacos, tendo o diclofenaco sódico sido empregado como substância modelo (adsorvato) nos experimentos de adsorção. As condições ótimas de massa de adsorvente, concentração inicial de adsorvato e pH do meio, descritas na seção 4.3, foram adotadas nos experimentos de cinética, equilíbrio e termodinâmica realizados neste estudo.

Além disso, foi executado um teste de dessorção e reuso para avaliar a capacidade de reutilização do material e enriquecer a discussão dos resultados termodinâmicos obtidos.

#### 4.4.1 Cinética de adsorção

Foram conduzidos experimentos de cinética para avaliar o desempenho do AmOG-CRM em comparação com seu precursor, CRM. Os dados obtidos a partir dos experimentos descritos na seção 3.8 foram ajustados aos modelos descritos na seção 2.4.3 e os resultados dessa análise estão apresentados na Figura 22. Além disso, os parâmetros obtidos por meio da regressão não linear foram compilados na Tabela 6.

Figura 22 – Cinética de adsorção do diclofenaco sódico em a) CRM; b) AmOG-CRM.



Fonte: a autora (2023).

Tabela 6 – Parâmetros cinéticos de adsorção de diclofenaco sódico em AmOG-CRM e em seu precursor, CRM

Pseudo-primeira ordem				
Adsorvente	$q_e^{calc}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$\chi^2$
CRM	11,44 ± 0,34	0,20125 ± 0,03262	0,866	1,68
AmOG-CRM	9,91 ± 0,32	0,1905 ± 0,03321	0,862	1,46
Pseudo-segunda ordem				
Adsorvente	$q_e^{calc}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$R^2$	$\chi^2$
CRM	12,15 ± 0,26	0,02258 ± 0,00332	0,946	0,67
AmOG-CRM	10,56 ± 0,29	0,02342 ± 0,00446	0,919	0,85
Pseudo-enésima ordem				

Adsorvente	$q_e^{calc}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$k_n$ (g.mg.min <sup>-1</sup> ) <sup>1-n</sup>	n	R <sup>2</sup>	$\chi^2$
CRM	12,31 ± 0,26	0,02323 ± 0,00377	1,89 ± 0,05	0,953	0,62
AmOG-CRM	10,62 ± 0,31	0,02395 ± 0,00508	1,95 ± 0,08	0,921	0,88
Elovich					
Adsorvente	$\alpha$ (mg.g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$\beta$ (g.mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$\chi^2$	
CRM	29,81 ± 6,12	0,66712 ± 0,02317	0,986	0,17	
AmOG-CRM	16,36 ± 5,85	0,7173 ± 0,04713	0,952	0,51	
Difusão Intrapartícula					
Adsorvente	$k_0$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$k_{IPD}$ (L.mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$\chi^2$	
CRM	5,66282 ± 0,6461	0,46484 ± 0,06305	0,731	3,37	
AmOG-CRM	4,57854 ± 0,57809	0,43105 ± 0,05642	0,745	2,70	

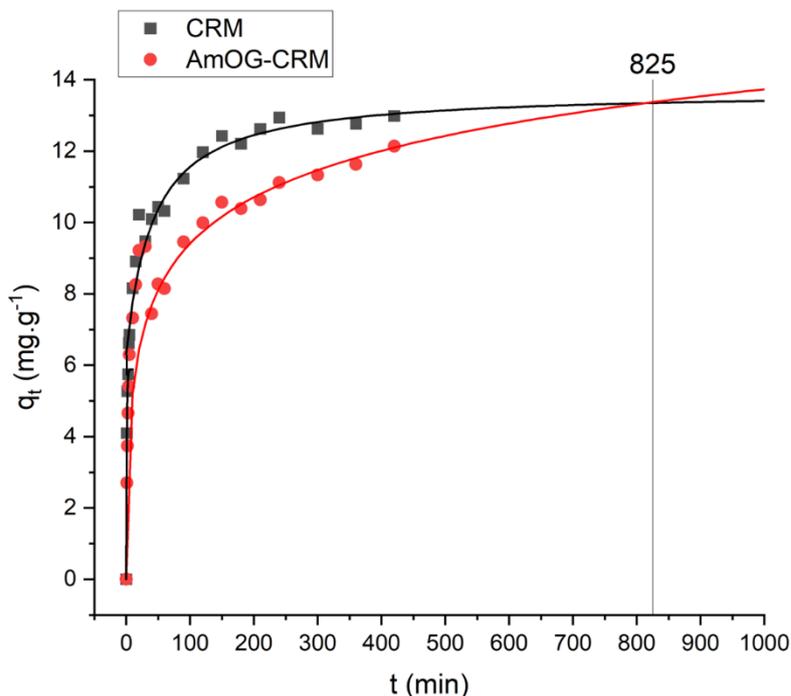
Fonte: a autora (2023).

O ajuste dos modelos aos dados experimentais foi avaliado por meio do coeficiente de regressão R<sup>2</sup> e do valor de chi-quadrado  $\chi^2$ , que estimam o quão bem os dados experimentais se aproximam da curva teórica gerada pelo modelo. Uma análise rápida dos resultados obtidos permite inferir que o modelo de Elovich pode ser o mais adequado para descrever a cinética de adsorção de DCF tanto em AmOG-CRM quanto em precursor.

Ao observar a Figura 22, nota-se que em ambos os casos a adsorção se aproxima do equilíbrio em aproximadamente 150 minutos. Em uma análise preliminar, o precursor aparenta um melhor desempenho em relação ao adsorvente, já que o CRM removeu 78% do diclofenaco ao final do processo, enquanto o AmOG-CRM removeu 71%. No entanto, uma análise mais minuciosa permite perceber que, apesar do modelo de Elovich ter se ajustado melhor para ambos os materiais, é importante destacar que os dados experimentais da adsorção do DCF em CRM sugerem que este sistema atingiu o estado de equilíbrio. Em contrapartida, o AmOG-CRM continuou removendo DCF a uma taxa lenta, indicando que, em seu caso, ainda há sítios ativos disponíveis para a adsorção do composto e que o AmOG-CRM pode ter um potencial maior para remoção de diclofenaco em condições de longo prazo.

Observando a Figura 23, é possível perceber que a tendência dos dados experimentais aponta que o AmOG-CRM pode superar a capacidade máxima de adsorção do CRM após 825 minutos. De fato, um teste realizado no início desta pesquisa ratifica esta previsão (Apêndice C). Neste teste, 25 mL de DCF a 50 mg.L<sup>-1</sup> foram postos em contato com 0,1 g de CRM e de AmOG-CRM. Após 14h, o AmOG-CRM havia removido 99% do DCF, chegando a uma  $q_{max}$  de 12,29 mg.g<sup>-1</sup>, enquanto o CRM removeu 97% com  $q_{max}$  de 12,12 mg.g<sup>-1</sup>. Assim, este teste corrobora a hipótese de que o processo adsorptivo no CRM alcança o equilíbrio mais rapidamente, enquanto a adsorção no AmOG-CRM continua em um ritmo mais lento.

Figura 23 – Comparação entre os resultados dos experimentos de cinética de adsorção de DCF em AmOG-CRM e em CRM.



Fonte: a autora (2023).

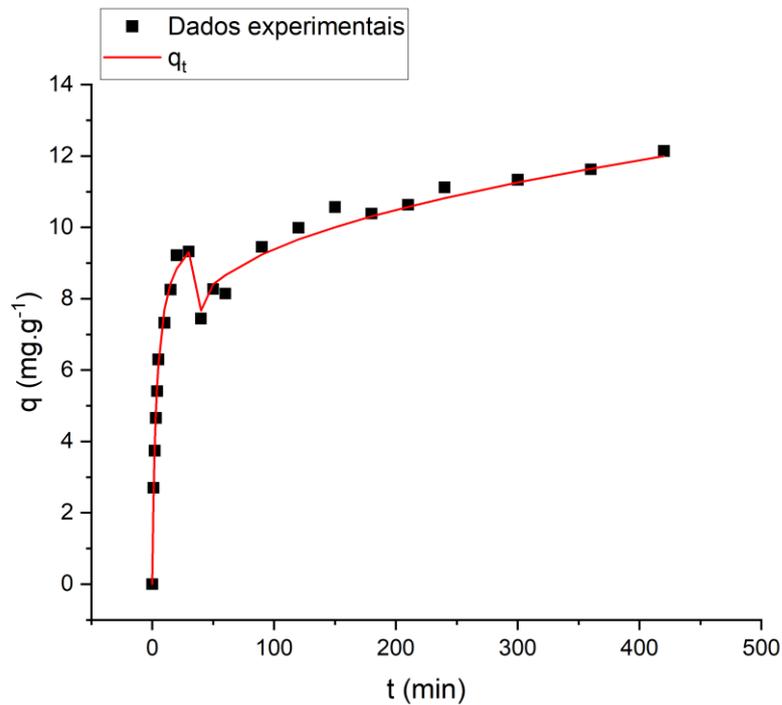
Portanto, considerando que os modelos são uma simplificação da realidade e que o modelo de cinética de adsorção de Elovich não conduz a um estado de equilíbrio, não é adequado utilizá-lo para descrever a cinética de adsorção no CRM. O modelo mais apropriado para descrever a adsorção de DCF em CRM é o de PSO, em que o  $q_{\text{calc}}$  coincide com o resultado experimental do teste mencionado,  $12,1 \text{ mg.g}^{-1}$ ; de acordo com o modelo, a taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem é de  $0,0226 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ . O modelo PNO oferece um ajuste melhor, mas isto se deve apenas ao fato de que este modelo possui mais parâmetros ajustáveis; é possível observar que os valores de  $k_n$  e  $k_2$ , bem como  $q_e^{\text{calc}}$  de ambos os modelos, são equivalentes dentro da margem de erro.

A alteração na cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem (CRM) para o modelo de Elovich (AmOG-CRM) pode sugerir uma alteração significativa na superfície do adsorvente após a incorporação do óxido de grafeno funcionalizado com grupos amina (AmOG) ao CRM. A seguir, uma análise detalhada da cinética de adsorção do AmOG-CRM está apresentada.

Ao observar a Figura 24, é notável o vale exibido pelos dados experimentais entre 30 e 90 minutos. Este padrão foi observado repetidamente nos experimentos de cinética. A adsorção é um processo complexo que pode ocorrer em diferentes tipos de sítios na superfície do adsorvente. Alguns trabalhos da literatura, como àqueles reportados por Tripathi e Tabor

(2016), Choi *et al.* (2007) e Ho e McKay (1999), têm explorado a ideia de que sistemas de adsorção podem ter mais de um tipo de sítio de adsorção, com diferentes afinidades para os adsorvatos. Esses autores concluíram que modelos que levam em consideração a presença de mais de um tipo de sítio de adsorção podem descrever a adsorção em sítios com diferentes afinidades de maneira mais precisa do que um modelo de um único sítio. Essa abordagem permite uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos na adsorção, possibilitando a otimização do processo.

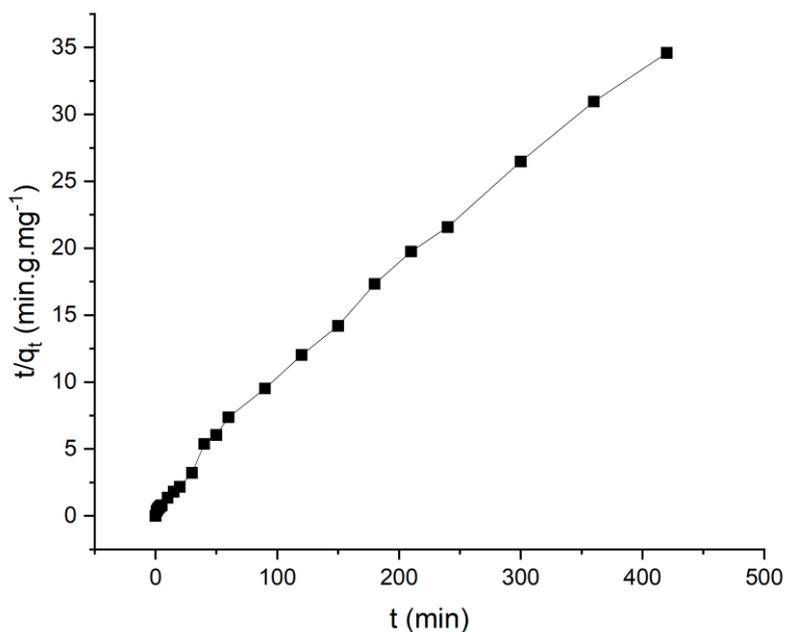
Figura 24 – Análise detalhada da cinética de adsorção do DCF em AmOG-CRM.



Fonte: a autora (2023).

A análise a seguir foi realizada utilizando uma abordagem análoga ao método proposto por Azizian (2006). De acordo com esse autor, a presença de desvios em relação à linearidade, especialmente nos tempos iniciais, no gráfico de  $t/q_t$  em função de  $t$  pode indicar a presença de heterogeneidade na superfície do adsorvente. A forma desse gráfico pode fornecer informações sobre as características dos diferentes locais de adsorção presentes na superfície do adsorvente. A seguir, a Figura 25 apresenta o plot  $t/q_t$  versus  $t$  construído a partir dos dados experimentais da adsorção de DCF em AmOG-CRM.

Figura 25 – Gráfico de  $t/q_t$  versus  $t$  para pré-avaliar a heterogeneidade do AmOG-CRM.

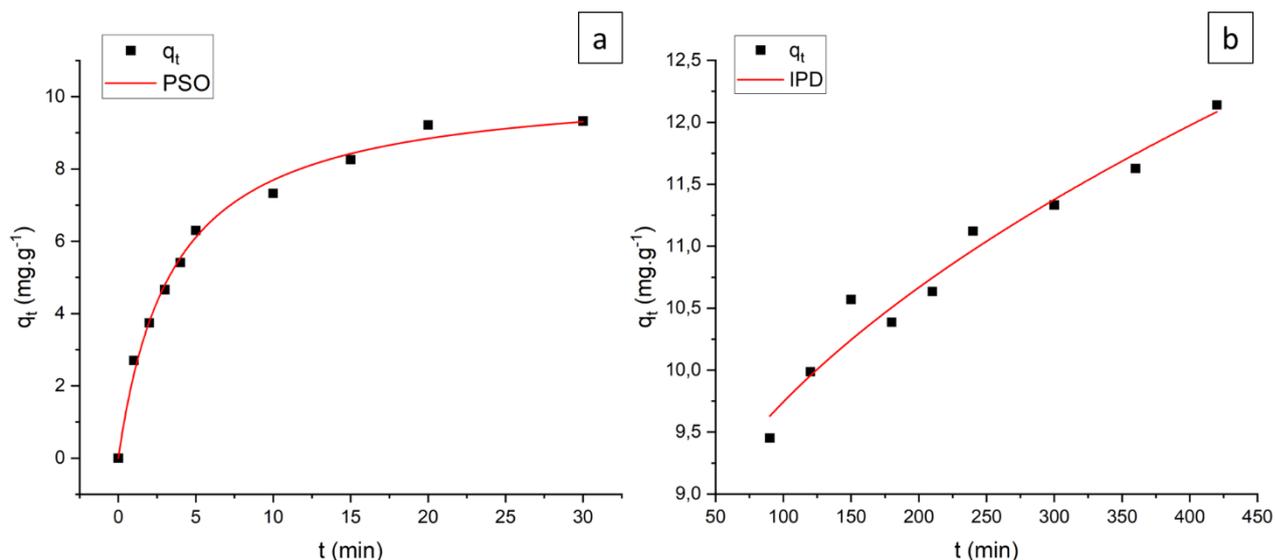


Fonte: a autora (2023).

A Figura 25 evidencia que o gráfico de  $t/q_t$  em função de  $t$  apresenta um desvio da linearidade, com duas seções distintas. Na primeira seção, até 30 minutos, observa-se uma inclinação menor nos dados, enquanto na segunda seção, a partir de 40 minutos, os dados apresentam um comportamento linear com inclinação mais acentuada. Este resultado é similar ao padrão Tipo III apresentado por Azizian (2006), o que sugere que a capacidade de adsorção do sítio  $a$  ( $q_a$ ) é maior do que a capacidade de adsorção do sítio  $b$  ( $q_b$ ) e que a taxa de adsorção inicial de  $a$  ( $r_{0,a}$ ) é maior do que a taxa de adsorção inicial de  $b$  ( $r_{0,b}$ ). A fim de avaliar a cinética do sistema de maneira mais aprofundada, optou-se por dividir os dados em duas seções distintas.

Os dados experimentais de cinética demonstram que ocorre uma adsorção primária, que leva cerca de 20 min para atingir o equilíbrio e segue o modelo de PSO, alcançando capacidade de adsorção  $q_{e,a}^{calc} = 10,39 \text{ mg.g}^{-1}$  e  $k_2 = 0,0274 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ . Depois, há uma dessorção seguida de uma etapa de adsorção secundária, com taxa de adsorção mais lenta, que segue o modelo cinético de IPD, sem atingir o equilíbrio, com  $q_{e,b}$  aumentando com o tempo.

Figura 26 – Cinética de adsorção de DCF em AmOG-CRM a) 30 primeiros minutos; b) 90 a 420 min.



Fonte: a autora (2023).

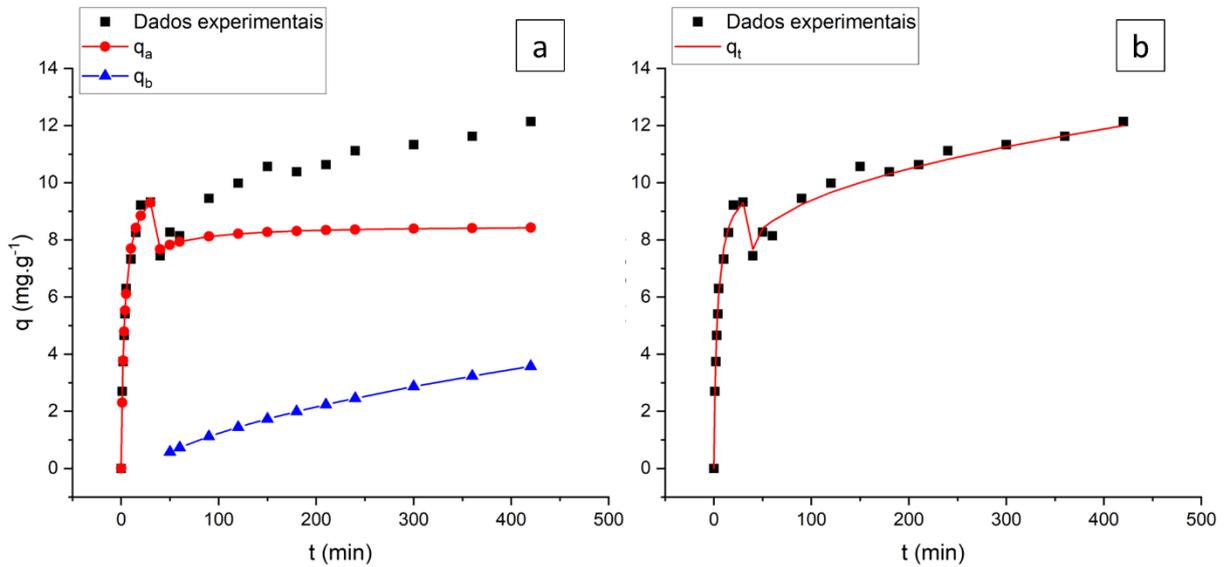
Tabela 7 – Parâmetros cinéticos de adsorção de DCF em AmOG-CRM.

Pseudo-segunda ordem					
Intervalo (min)	Adsorvente	$q_{e,a}^{calc}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$\chi^2$
0 – 30	AmOG-CRM	10,39 ± 0,25	0,0274 ± 0,00273	0,993	0,07
Difusão Intrapartícula					
Intervalo (min)	Adsorvente	$k_0$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$k_{IPD}$ (L.mol <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$\chi^2$
90 – 420	AmOG-CRM	7,51 ± 0,25	0,2233 ± 0,01652	0,963	0,03

Fonte: a autora (2023).

A hipótese formulada para explicar o comportamento observado neste sistema é que a adsorção primária ocorre nos sítios *a* com maior afinidade química com o DCF, seguindo uma cinética de PSO. Após a incorporação de AmOG no carvão, houve um aumento significativo na largura dos poros, como evidenciado na Tabela 4. Isso indica que a otimização do carvão resultou em uma melhora na acessibilidade do adsorvato aos sítios internos do material. Conseqüentemente, o modelo de IPD descreve adequadamente a cinética de adsorção nos sítios *b*, por meio do processo de difusão intrapartícula. A interação entre o DCF e os sítios de adsorção pode causar rearranjos de grupos funcionais que podem ter levado a uma liberação temporária de algumas moléculas de DCF previamente adsorvidas, resultando na dessorção observada aos 40 minutos. A Figura 27 ilustra este mecanismo.

Figura 27 – a) Variação de  $q_a$  e  $q_b$  ao longo do tempo; b) Variação de  $q_t$  ao longo do tempo, obtido a partir da combinação dos modelos de  $q_a$  e  $q_b$ .



Fonte: a autora (2023).

Então, hipoteticamente, a cinética de adsorção do DCF em AmOG-CRM acontece em 3 etapas:

- (I) Até  $t \leq 30$  min, nos sítios  $a$  de alta afinidade regidos pela cinética de pseudo-segunda ordem, em que  $q_t = q_a$ ,

$$q_t = q_a = \frac{k_2 q_{e,a}^{calc^2} t}{(1+k_2 q_{e,a}^{calc} t)} \quad (25)$$

- (II) Em  $t = 40$  min, etapa de dessorção dos sítios  $a$ , em que  $q_a$  se torna:

$$q_t = q_a = \frac{k_2 q_{e,a}^{calc^2} t}{(1+k_2 q_{e,a}^{calc} t)} - dessorção_a \quad (26)$$

$$dessorção_{q_a} = q_{e,a}^{calc} - q_{e,a}^{exp} \quad (27)$$

$$q_t = q_a = \frac{k_2 q_{e,a}^{calc^2} t}{(1+k_2 q_{e,a}^{calc} t)} - (q_{e,a}^{calc} - q_{e,a}^{exp}) \quad (28)$$

- (III) A partir de  $t = 50$  min, quando os sítios  $a$  estão saturados e tem início a etapa de adsorção nos sítios  $b$  regidos pelo modelo cinético IPD, em que:

$$q_b = k_{IPD} t^{1/2} + k_0 - q_{e,a}^{exp} \quad (29)$$

$$q_t = q_a + q_b$$

$$q_t = \frac{k_2 q_{e,a}^{calc^2} t}{(1+k_2 q_{e,a}^{calc} t)} - (q_{e,a}^{calc} - q_{e,a}^{exp}) + k_{IPD} t^{1/2} + k_0 - q_{e,a}^{exp} \quad (30)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_{e,a}^{calc^2} t}{(1+k_2 q_{e,a}^{calc} t)} - q_{e,a}^{calc} + k_{IPD} t^{1/2} + k_0 \quad (31)$$

#### 4.4.2 Equilíbrio de adsorção

Foram conduzidos experimentos de equilíbrio de adsorção para avaliar as propriedades de adsorção do AmOG-CRM e do CRM. Os modelos de Langmuir, Freundlich, Langmuir-Freundlich e Temkin foram ajustados aos dados experimentais. Na Figura 28, são apresentados os resultados dos experimentos de equilíbrio, enquanto os parâmetros obtidos a partir dos modelos estão disponíveis na Tabela 8.

Ao analisar o Tabela 8, percebe-se que o modelo de LF obteve o ajuste mais satisfatório em relação a todos os outros modelos, com o maior valor de  $R^2$  e o menor valor de  $\chi^2$ , tanto para o AmOG-CRM quanto para o CRM. As Figuras 28a e 28b destacam o desvio do ajuste de LF em relação ao modelo de Langmuir, indicando que a inclusão do termo de Freundlich proporciona uma descrição mais precisa da adsorção do DCF na superfície do adsorvente ao considerar sua heterogeneidade.

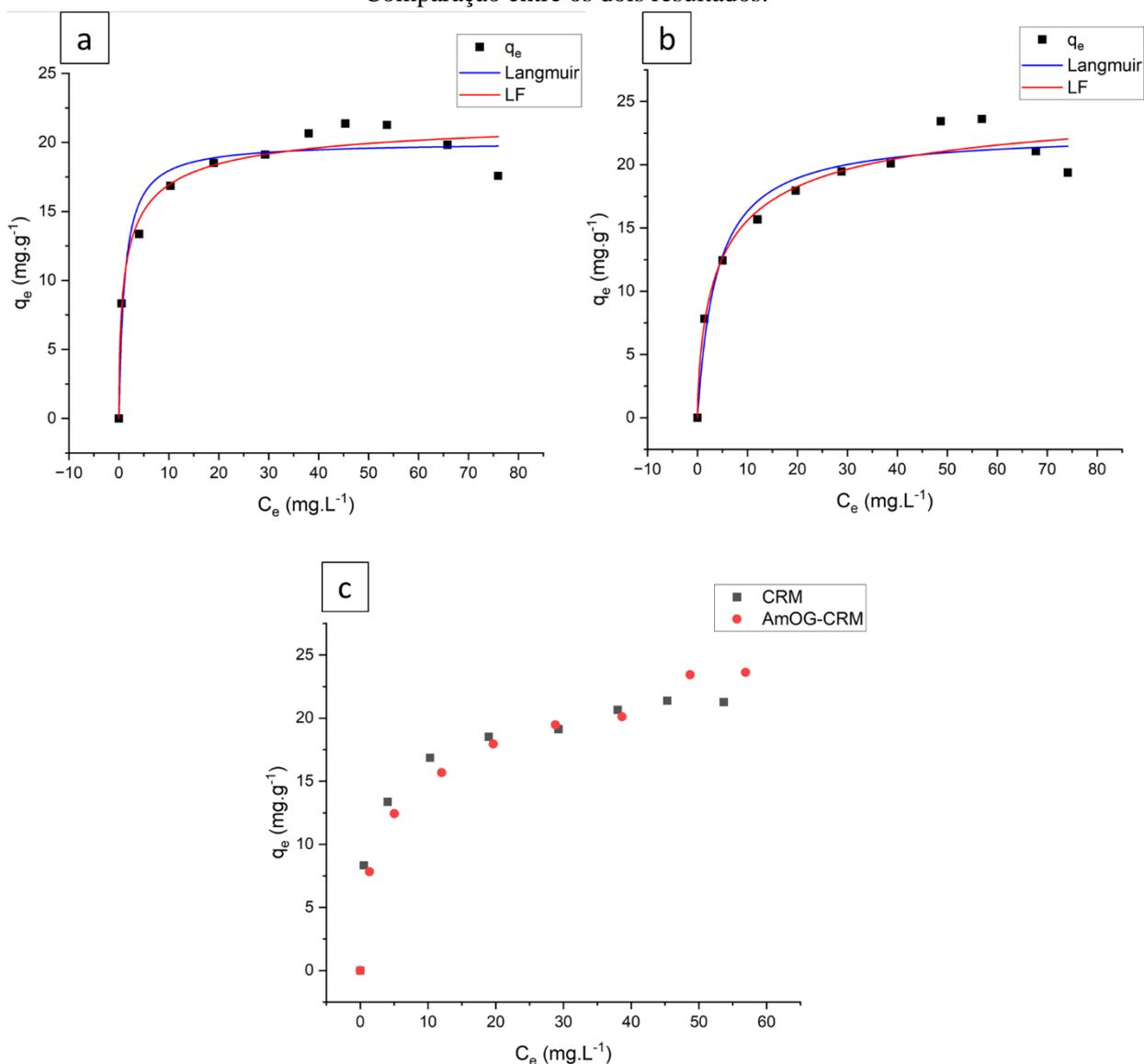
Tabela 8 – Parâmetros de equilíbrio de adsorção de diclofenaco sódico em AmOG-CRM e em CRM

Langmuir					
Adsorvente	$q_{max}^{calc}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$R^2$	$\chi^2$	
CRM	20,04 ± 0,66	0,86065 ± 0,26878	0,948	2,50	
AmOG-CRM	22,58 ± 0,92	0,2607 ± 0,06561	0,954	2,63	
Freundlich					
Adsorvente	n	$K_F$ (mg.g <sup>-1</sup> .(mg.L) <sup>n</sup> )	$R^2$	$\chi^2$	
CRM	6,69 ± 1,30	11,17 ± 1,15	0,937	3,03	
AmOG-CRM	4,55 ± 0,74	8,90147 ± 1,1562	0,943	3,27	
Langmuir-Freundlich					
Adsorvente	$q_{max}^{calc}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$K_{LF}$ (L.mg <sup>-1</sup> )	n	$R^2$	$\chi^2$
CRM	22,40 ± 2,57	0,66335 ± 0,34546	0,60 ± 0,20	0,966	1,86
AmOG-CRM	25,83 ± 4,52	0,1873 ± 0,11854	0,67 ± 0,24	0,963	2,37
Temkin					
Adsorvente	$a_T$ (L.mg <sup>-1</sup> )	$b_T$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$R^2$	$\chi^2$	
CRM	70,57 ± 68,32	1018,38 ± 134,60	0,954	2,24	
AmOG-CRM	6,60 ± 3,75	688,03 ± 76,48	0,958	2,41	

Fonte: a autora (2023).

Observando ainda as Figuras 28a e 28b, é possível perceber uma tendência crescente na capacidade de adsorção no equilíbrio em relação à concentração, seguida de uma queda nas concentrações mais altas. Isto sugere que todos os sítios de adsorção estão ocupados e não há mais espaço disponível para que as moléculas se liguem à superfície do adsorvente, ou seja, que a superfície está saturada.

Figura 28 – Equilíbrio de adsorção do diclofenaco sódico em a) CRM e b) AmOG-CRM; c) Comparação entre os dois resultados.



Fonte: a autora (2023).

A análise da Tabela 4 demonstrou que o AmOG-CRM apresentou uma largura de poro quase duas vezes maior do que a do CRM, indicando uma possível melhora na acessibilidade do adsorvato aos sítios de adsorção do material. Além disso, verificou-se um ligeiro aumento

na área superficial. A presença de AmOG também pode ter fornecido sítios adicionais de adsorção para o adsorvato, contribuindo para um aumento na capacidade máxima de adsorção do material e para uma afinidade maior entre adsorvato e adsorvente. Essas mudanças podem ter contribuído para a curva de adsorção mais inclinada e para a maior capacidade máxima de adsorção observada para o AmOG-CRM, como pode ser visualizado na Figura 28c.

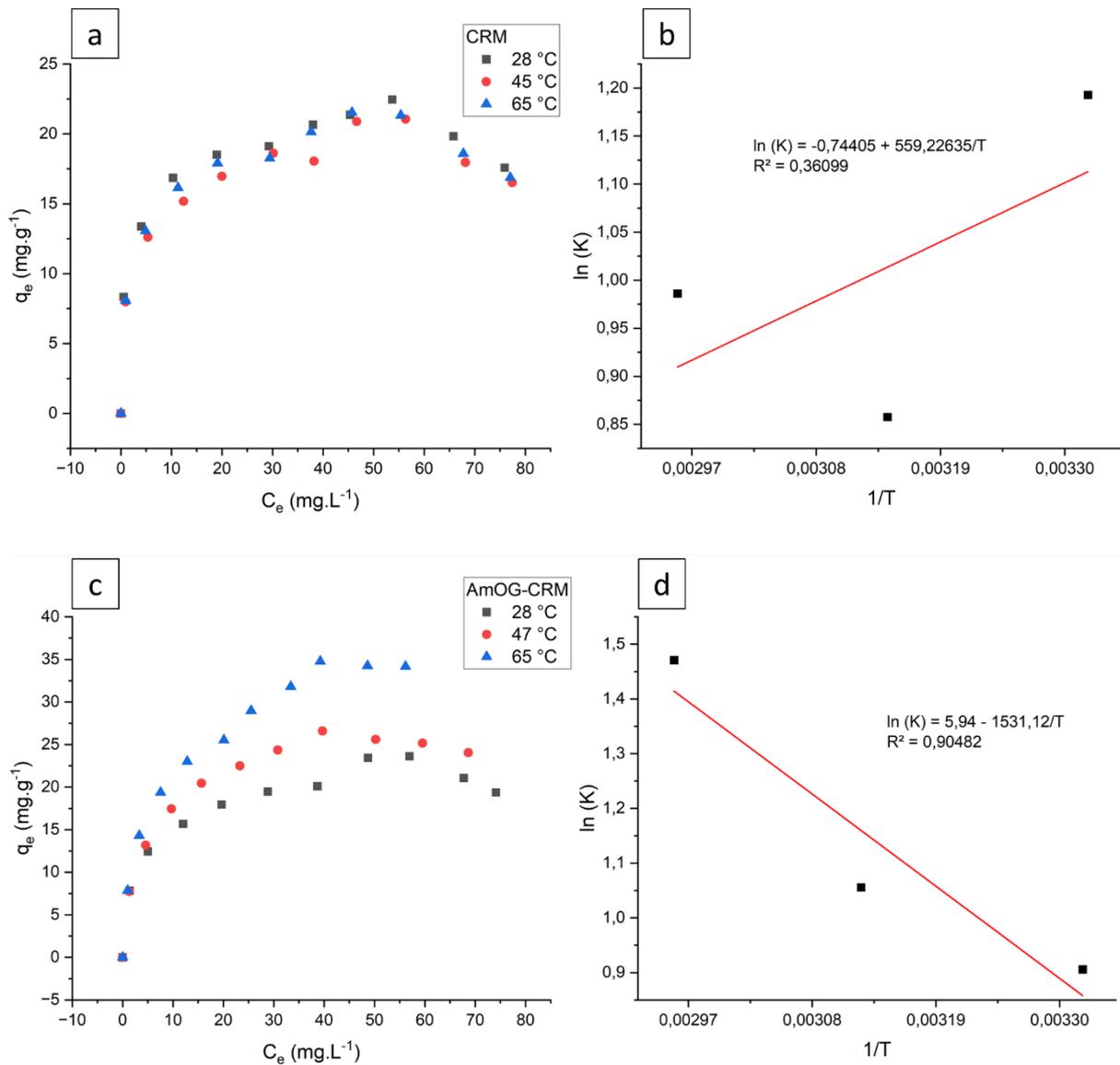
Além das interações eletrostáticas, mencionadas na seção 4.3.4, outros mecanismos plausíveis, interações  $\pi$ - $\pi$ , interação de ligação elétron- $\pi$ , interações dipolo-dipolo e ligação de hidrogênio entre as partes hidrofílicas do AmOG e as moléculas do fármaco, são possíveis de ocorrer. Por exemplo, a interação entre os grupos carboxílicos e hidroxilas do OG e a amina secundária da molécula de DCF é uma via plausível de ligação de hidrogênio (MAHMOODI; FATTAHI; MOTEVASSEL, 2021). As interações eletrostáticas entre o grupo carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) presente no DCF e os grupos oxigenados e aminas na superfície do adsorvente, que estão protonados devido ao pH do meio, desempenham um papel importante no mecanismo de adsorção. Essas interações não constituem uma reação química direta, porém podem ser responsáveis pelo aumento da eficiência de adsorção do adsorvente funcionalizado. A interação  $\pi$ - $\pi$  entre os dois anéis de benzeno da molécula de diclofenaco e os anéis gráficos do OG também é um mecanismo importante de adsorção (MAHMOODI; FATTAHI; MOTEVASSEL, 2021).

#### 4.4.3 Termodinâmica de adsorção e reciclabilidade

Foram realizados estudos de termodinâmica de adsorção de DCF em AmOG-CRM e em CRM por meio de experimentos de equilíbrio em diferentes temperaturas. A obtenção dos parâmetros termodinâmicos foi realizada por meio de regressão linear. Os resultados estão apresentados na Figura 29.

Ao analisar a Figura 29c, é possível notar que há um aumento na capacidade de adsorção do DCF em AmOG-CRM conforme a temperatura é elevada, o que evidencia um comportamento endotérmico do processo. Em contrapartida, a adsorção no precursor CRM não apresentou variações significativas em sua capacidade de adsorção de DCF com o aumento da temperatura, como pode ser visto na Figura 29a.

Figura 29 – a) Isotermas de adsorção de DCF em CRM; b) plot  $\ln(K)$  versus  $1/T$  aplicado aos dados de adsorção de DCF em CRM; c) Isotermas de adsorção de DCF em AmOG-CRM; c) plot  $\ln(K)$  versus  $1/T$  aplicado aos dados de adsorção de DCF em AmOG-CRM.



Fonte: a autora (2023).

Com base nos dados obtidos nos experimentos de adsorção do DCF em AmOG-CRM e em CRM utilizando  $m_{ADS} = 0,03$  g e  $C_0$  de DCF = 20 mg.L<sup>-1</sup> (ponto ótimo), realizados em diferentes temperaturas variando de 28 a 65 °C, os parâmetros termodinâmicos foram calculados a partir das equações das retas obtidas da regressão linear de  $\ln(q_e/C_e)$  versus  $1/T$ , respectivamente. Os valores obtidos para esses parâmetros estão apresentados na Tabela 9.

Observando os resultados obtidos para o CRM, observa-se que a variação de entalpia padrão ( $\Delta H$ ), energia livre padrão ( $\Delta G$ ) e entropia padrão ( $\Delta S$ ) são todas negativas. A entalpia negativa indica a liberação de calor no processo adsorptivo, enquanto a entropia negativa

representa uma redução na desordem do sistema. Apesar dessa diminuição na entropia, a energia livre negativa indica que o processo é termodinamicamente favorável e espontâneo, sendo parte da energia interna do sistema utilizada para reduzir sua desordem.

Tabela 9 – Parâmetros termodinâmicos obtidos a partir da adsorção de diclofenaco sódico em AmOG-CRM e em CRM

CRM				AmOG-CRM			
T (°C)	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	T (°C)	$\Delta G$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
28	-2,99			28	-2,27		
45	-2,27	-4,65	-6,19	47	-2,81	12,73	49,40
65	-2,77			65	-4,14		

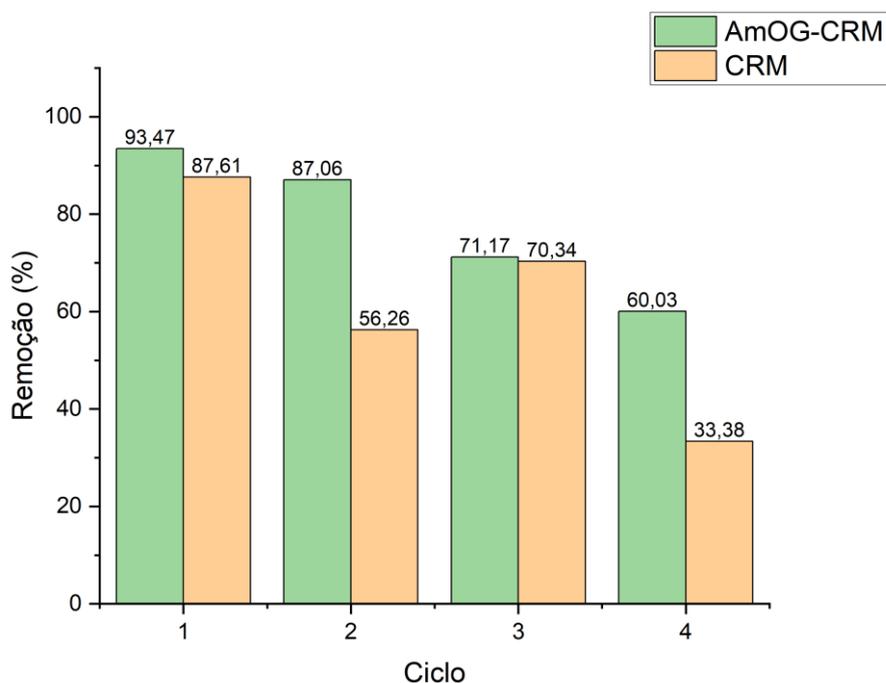
Fonte: a autora (2023).

Por outro lado, ao analisar os parâmetros termodinâmicos do AmOG-CRM, pode-se observar que os valores de  $\Delta G$  se tornaram mais negativos à medida que a temperatura aumentou, indicando que o processo é espontâneo e favorecido com o aumento da temperatura. Além disso, o valor de  $\Delta H$  foi positivo, o que indica que o processo de adsorção é endotérmico. Esses resultados indicam que uma energia de ativação está envolvida no processo de adsorção do DCF em AmOG-CRM, o que sugere que o processo se dá por quimissorção. (ROUQUEROL *et al.*, 2014). O valor positivo de  $\Delta S$  indica um aumento na desordem na interface sólido-líquido durante o processo de adsorção, indicando que a presença do AmOG introduziu maior mobilidade e flexibilidade no sistema.

Não é possível afirmar categoricamente que a adsorção no CRM ocorria exclusivamente por fisissorção e que, após a otimização, passou a acontecer exclusivamente por quimissorção. A adsorção pode ocorrer por uma combinação de mecanismos de fisissorção e quimissorção, e a presença de AmOG pode ter influenciado a predominância de interações químicas mais fortes com o diclofenaco sódico, favorecendo o mecanismo de quimissorção.

A reusabilidade do adsorvente é um parâmetro importante ao avaliar sua viabilidade para aplicação prática. No entanto, no contexto da remoção de DCF, onde a concentração do poluente é extremamente baixa (SHAMSUDIN; AZHA; ISMAIL, 2022), não seria lógico remover diclofenaco da água apenas para devolvê-lo durante a dessorção, a menos que fosse possível concentrar significativamente o adsorvato, o que não é o caso. Portanto, o objetivo do estudo de dessorção e reuso foi aprofundar a compreensão da termodinâmica e dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção. A Figura 30 exibe os resultados de 4 ciclos de dessorção e reuso para o AmOG-CRM e seu precursor.

Figura 30 – Ciclos de reutilização do AmOG-CRM e seu precursor para remoção de DCF.



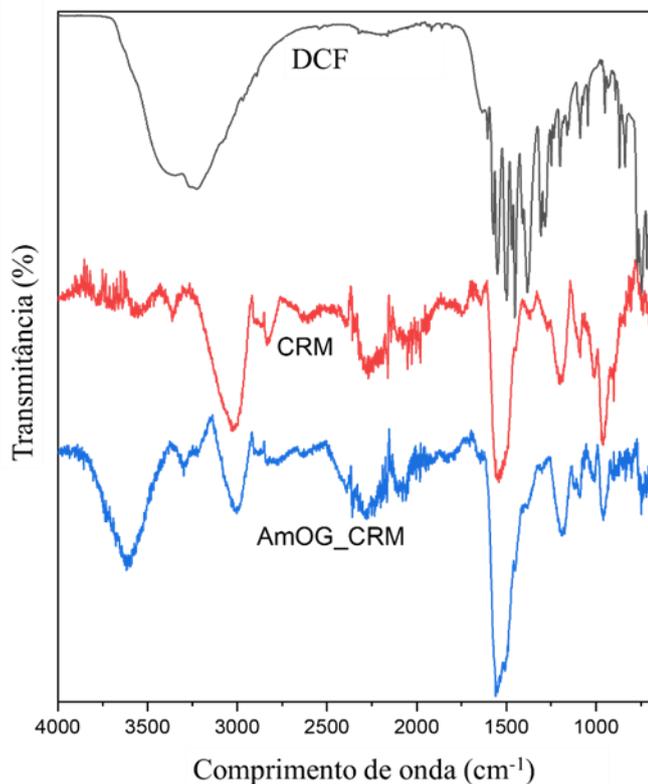
Fonte: a autora (2023).

Observando a Figura 30, ao analisar os resultados obtidos para o AmOG-CRM, nota-se que a remoção se manteve acima de 71% em 3 ciclos de reutilização, tendo o primeiro ciclo apresentado a maior remoção (93,47%), seguida por uma diminuição gradual da porcentagem de remoção com o aumento do número de ciclos. Uma possível explicação para essa diminuição é a ocupação irreversível dos sítios ativos por moléculas de DCF e/ou a perda de sítios ativos durante o processo de dessorção (MAHMOODI; FATTAHI; MOTEVASSEL, 2021). Este resultado reforça a natureza química das interações entre o AmOG-CRM e o DCF.

Ao examinar os resultados obtidos para o CRM, é interessante notar uma diminuição seguida de um aumento significativo na remoção durante o ciclo 3. A diminuição da desordem do sistema após a adsorção, evidenciada por um valor negativo de  $\Delta S$ , sugere a formação de um arranjo mais organizado das moléculas de adsorvato na superfície do adsorvente. Uma possível explicação para o comportamento observado no ciclo 3 é o rearranjo das moléculas de DCF adsorvidas na superfície do CRM. Esse rearranjo pode resultar na redistribuição dos sítios ativos na superfície do adsorvente (WANG et al., 2023), variando as quantidades de adsorvato removido em cada ciclo. No entanto, é importante destacar que uma conclusão definitiva requer uma análise mais detalhada e específica dessa questão.

A Figura 31 exibe os resultados da análise de FTIR realizada nos materiais AmOG-CRM e CRM após os 4 ciclos de dessorção e reuso. O espectro do DCF utilizado neste estudo também está incluído na imagem para fins de comparação.

Figura 31 – Espectros FTIR de DCF e de AmOG-CRM e CRM após 4 ciclos de dessorção e reuso.



Fonte: a autora (2023).

Tanto o CRM quanto o AmOG-CRM apresentam bandas de média intensidade na faixa de 2000–2500 cm<sup>-1</sup>, correspondentes a ligações triplas –C≡C e –C≡N, as quais também estavam presentes nos espectros FTIR dos materiais antes da adsorção. No espectro do AmOG-CRM, pode-se observar o pico característico do funcionalizador acima de 3500 cm<sup>-1</sup>. Por sua vez, o espectro do diclofenaco revela bandas intensas na região de 1600 cm<sup>-1</sup>, indicando estiramento simétrico e assimétrico da ligação C=O presente em ésteres. Além disso, há bandas sobrepostas na faixa de 3300–3400 cm<sup>-1</sup>, relacionadas a ligações N–H, C–H em anéis aromáticos e –OH, características da molécula do diclofenaco (PEBDANI; SHABANI; DADFARNIA, 2016). Essas mesmas bandas são observadas nos espectros do CRM e do AmOG-CRM, entretanto, a banda do diclofenaco na região de 3300 cm<sup>-1</sup> está deslocada e apresenta menor intensidade nos adsorventes (AmOG-CRM e CRM). Isto indica que houve ligação do DCF na superfície tanto do AmOG-CRM quanto do CRM após os 4 ciclos, corroborando a hipótese de quimissorção.

## 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Considerando os resultados descritos, pode-se afirmar que os objetivos propostos foram alcançados com sucesso. Isso inclui a preparação de óxido de grafeno amino-funcionalizado suportado em carvão (AmOG-CRM) e sua aplicação como adsorvente para remover o fármaco diclofenaco sódico de soluções aquosas.

Inicialmente, a síntese foi conduzida para testar a influência do tamanho de partícula do carvão e da ativação com NaOH. O melhor resultado foi obtido usando carvão mais fino e não ativado. Os resultados da caracterização do material obtido foram consistentes com os relatados por Fraga (2020).

O AmOG-CRM apresentou uma morfologia de aglomerados sobre o carvão, conforme observado nos resultados de MEV, indicando que o CRM se misturou ao OG de forma desordenada. Isso ocorreu devido à adição nucleofílica dos grupos amina aos grupos funcionais oxigenados distribuídos na superfície dos planos OG, ligando um plano ao outro por meio de interações  $\pi - \pi$  e forças de van der Waals entre as folhas de grafeno.

A análise de BET identificou que o AmOG-CRM é um sólido mesoporoso, e a otimização do carvão resultou em um leve aumento na área superficial e uma considerável ampliação da largura do poro. Os resultados de TGA indicam que o material possui boa estabilidade térmica para ser utilizado como adsorvente.

O espectro FTIR do AmOG-CRM revelou as vibrações de estiramento das ligações C=O presentes nos grupos carboxila ( $-\text{C}=\text{O}-\text{OH}$ ) e amida ( $-\text{C}=\text{O}-\text{NR}$ ), assim como as bandas relacionadas às hidroxilas na superfície e nas bordas do adsorvente. Além disso, bandas mais estreitas referentes à vibração de estiramento das ligações N-H, presentes nos grupos amina ( $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}-\text{R}$  e  $-\text{NR}_2$ ), também foram observadas, embora sobrepostas pelo alongamento das hidroxilas presentes no plano basal do AmOG. Os resultados do DRX sugeriram a formação de grupos funcionais, como fenólicos, amino, ferríticos e hidroxila, entre as nanocamadas de grafite durante a funcionalização. Assim, as análises de caracterização confirmaram o sucesso da incorporação do AmOG no CRM.

O estudo de adsorção demonstrou que as condições ótimas para a remoção do fármaco foram uma dosagem de  $0,03 \text{ g.L}^{-1}$  de AmOG-CRM, concentração inicial de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  de diclofenaco sódico em solução aquosa e faixa de pH de 5,6 a 8,4. O experimento de equilíbrio mostrou que o processo segue o modelo de Langmuir-Freundlich, com  $q_{\text{max}} = 25,83 \text{ mg.g}^{-1}$ . Por sua vez, os experimentos de cinética revelaram a natureza complexa da adsorção de DCF em AmOG-CRM, com a presença de dois tipos de sítios de adsorção. A avaliação da cinética

demonstrou que o primeiro sítio, com maior afinidade química pelo DCF, apresenta uma taxa inicial de adsorção mais rápida e maior capacidade máxima de adsorção, seguindo o modelo de PSO, enquanto o segundo tipo de sítio corresponde à superfície interna do adsorvente e apresenta uma taxa de adsorção mais lenta, seguindo o modelo de IPD. O estudo termodinâmico revelou que a adsorção de DCF em AmOG-CRM é endotérmica, espontânea e aumenta a aleatoriedade do processo com o aumento da temperatura, caracterizando-o como quimissorção. A regeneração do adsorvente se revelou importante do ponto de vista termodinâmico, mas considerando a reutilização do adsorvente e a eliminação do poluente da água, alternativas como a queima do carvão para reaproveitar o carbono como adsorvente podem ser exploradas.

Em resumo, este estudo foi conduzido utilizando efluente sintético, o que proporcionou uma perspectiva promissora para futuras aplicações no tratamento de efluentes. Para dar continuidade a esta pesquisa, é recomendável avaliar a eficácia do AmOG-CRM utilizando amostras de efluentes reais. Além disso, é sugerido realizar pesquisas para otimizar o processo de dessorção, visando concentrar o poluente antes do descarte, bem como explorar a aplicação do adsorvente em outros tipos de poluentes para avaliar sua seletividade. Também se faz necessário explorar novos estudos com o objetivo de viabilizar a aplicação prática desse material, levando em consideração a redução de custos, escalabilidade e a possibilidade de produção em massa. A pesquisa nessas áreas desempenhará um papel fundamental para avançar no campo da remoção de contaminantes emergentes.

## REFERÊNCIAS

- ACEMİOĞLU, B. Removal of a reactive dye using NaOH-activated biochar prepared from peanut shell by pyrolysis process. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, v. 39, n. 8, 2019.
- AHARONI, C.; UNGARISH, M. Kinetics of activated chemisorption. Part 2. Theoretical models. *Journal of the Chemical Society*, v. 73, p. 456 – 464, 1977.
- ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. *Scientia Agricola*, Piracicaba, v. 55, n. 3, p. 379 – 387, 1998.
- ARAÚJO, C. M. B.; ASSIS FILHO R. B.; BAPTISTTELLA, A. M. S.; NASCIMENTO, G. F. O.; DA COSTA, G. R. B.; CARVALHO, M. N.; GHISLANDI, M.; DA MOTTA SOBRINHO, M. A. Systematic study of graphene oxide production using factorial design techniques and its application to the adsorptive removal of methylene blue dye in aqueous medium. *Materials Research Express*, v. 5, n. 6, p. 65042, 2018.
- ARAUJO, P. T.; TERRONES, M.; DRESSELHAUS, M. S. Defects and impurities in graphene-like materials. *Materials Today*, v. 15, n. 3, p. 98 – 109, 2012.
- ASHTON, D.; HILTON, M.; THOMAS, K.V. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Science of the Total Environment*, v. 333, n. 1 – 3, p. 167 – 184, 2004.
- AWFA, D.; ATEIA, M.; FUJII, M.; JOHNSON, M.S.; YOSHIMURA, C. Photodegradation of pharmaceuticals and personal care products in water treatment using carbonaceous-TiO<sub>2</sub> composites: A critical review of recent literature. *Water Research*, v. 142, p. 26 – 45, 2018.
- BRASIL. *Portaria GM/MS nº 888, de 4 de maio de 2021*. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília: Ministério da Saúde, 2021.
- BUENO, M.J.M.; GOMEZ, M.J.; HERRERA, S.; HERNANDO, M.D.; AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A.R. Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring. *Environmental Pollution*, v. 164, n. 1, p. 267 – 273, 2012.
- CABAN, M.; LIS, E.; KUMIRSKA, J.; STEPNOWSKI, P. Determination of pharmaceutical residues in drinking water in Poland using a new SPE-GC-MS(SIM) method based on Speedisk extraction disks and DIMETRIS derivatization. *Science of the Total Environment*, v. 538, n. 1, p. 402 – 411, 2015.
- CALIMAN, C. C.; MESQUITA, A. F.; CIPRIANO, D. F.; FREITAS, J. C. C.; COTTA, A. A. C.; MACEDO, W. A. A.; PORTO, A. O. One-pot synthesis of amine-functionalized graphene oxide by microwave-assisted reactions: an outstanding alternative for supporting materials in supercapacitors. *RSC Advances*, v. 8, p. 6136 – 6145, 2018.
- CHARUAUD, L.; JARDÉ, E.; JAFFRÉZIC, A.; LIOTAUD, M.; GOYAT, Q.; MERCIER, F.; LE BOT, B. Veterinary pharmaceutical residues in water resources and tap water in an intensive husbandry area in France. *Science of the Total Environment*, v. 664, n. 10, p. 605 – 615, 2019.

CHAVES, M.; BARBOSA, S.; PRIMEL, E. Emerging contaminants in Brazilian aquatic environment: identifying targets of potential concern based on occurrence and ecological risk. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 28, p. 67528 – 67543, 2021.

CHERIK, D.; BENALI, M.; LOUHAB, K. Occurrence, ecotoxicology, removal of diclofenac by adsorption on activated carbon and biodegradation and its effect on bacterial community: A review. *World Scientific News*, v. 16, n. 1, p. 96 – 124, 2015.

CONAMA. *Resolução nº 357, de 17 de março de 2005*. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Conselho Nacional de Meio Ambiente, 2005.

CONAMA. *Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011*. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente, 2011.

DADEBO, D.; NASR, M.; FUJII, M.; IBRAHIM, M. G. Bio-coagulation using *Cicer arietinum* combined with pyrolyzed residual sludge-based adsorption for carwash wastewater treatment: A techno-economic and sustainable approach. *Journal of Water Process Engineering*, v. 49, n. 103063, 2022.

DARKO, G.; OBIRI-YEBOAH, S.; TAKYI, S. A.; AMPONSAH, O.; BORQUAYE, L. S.; AMPONSAH, L. O.; FOSU-MENSAH, B. Y. Urbanizing with or without nature: pollution effects of human activities on water quality of major rivers that drain the Kumasi Metropolis of Ghana. *Environmental Monitoring and Assessment*, v. 194, n. 38, 2022.

DOMINGUES, Sergio H. *Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno*. Tese de Doutorado. Curitiba, PR: Universidade Federal do Paraná, 2013.

EDWARDS, R. S.; COLEMAN, K. S. Graphene synthesis: relationship to applications. *Nanoscale*, v. 5, p. 38 – 51, 2013.

EIGLER, S.; HIRSCH, A. Chemistry with graphene and graphene oxide – challenges for synthetic chemists. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 53, n. 30, p. 2 – 21, 2014.

ELOVICH, S. Y.; LARINOV, O. G. Theory of adsorption from solutions of nonelectrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. *Izvestiya Akademii Nauk. SSSR, Otdelenie Khimicheskikh Nauk*, v. 2, p. 209 – 216, 1962.

EPA. *Emerging Contaminants and Federal Facility Contaminants of Concern*. Disponível em: <https://www.epa.gov/fedfac/emerging-contaminants-and-federal-facility-contaminants-concern>. Acesso em: 20 dez. 2022.

FEKADU, S.; ALEMAYEHU, E.; DEWIL, R.; VAN DER BRUGGEN, B. Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments: A comparison of the African and European challenge. *Science of the Total Environment*, v. 654, n. 1, p. 324 – 337, 2019.

FERNÁNDEZ-ALBA, A.R. Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring. *Environmental Pollution*, v. 164, n. 1, p. 267 – 273, 2012.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, v. 156, p. 2 – 10, 2010.

FRAGA, T. J. M.; SILVA, L. F. F.D.; FERREIRA, L. E. M. L.; SILVA, M. P.; FRAGA, D. M. S. M.; ARAÚJO, C. M. B., CARVALHO, M. N.; CAVALCANTI, J. V. F. L.; GHISLANDI, M. G.; DA MOTTA, M. A. Amino-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-functionalized multi-layered graphene oxide as an ecofriendly and highly effective nanoscavenger of the reactive drimaren red. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 27, p. 9718 – 9732, 2020.

FRAGA, T. J. M.; SOUZA, Z. S. B.; FRAGA, D. M. S. M.; CARVALHO, M. N.; FREIRE, E. M. P. L.; GHISLANDI, M. G.; SORINHO, M. A. M. Comparative approach towards the adsorption of Reactive Black 5 and methylene blue by n-layer graphene oxide and its amino-functionalized derivative. *Adsorption*, v. 26, n. 1, p. 283 – 301, 2020.

FRAGA, Tiago J. M. *Development of nanosorbents derived from functionalized n-layered graphene nanosheets for dye removal*. Tese de Doutorado. Recife, PE: Universidade Federal de Pernambuco, 2020.

FRAGA., T. J. M.; CARVALHO, M. N.; GHISLANDI, M. G.; SOBRINHO, M. A. M. Functionalized graphene-based materials as innovative adsorbents of organic pollutants: a concise overview. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 36, n. 1, p. 1 – 31, 2019.

FRANCO, M. A. E.; CARVALHO, C. B.; BONETTO, M. M.; SOARES, R. P.; FÉRIS, L. A. Diclofenac removal from water by adsorption using carbon in batch mode and fixed-bed column: isotherms, thermodynamic study and breakthrough curves modeling. *Journal of Cleaner Production*, v. 181, n. 1, p. 145 – 154, 2018.

GHAVI, F.P.; FERESHTEH, R.; KOOHI, A.D. A review on diclofenac removal from aqueous solution, emphasizing on adsorption method. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, v. 39, n. 1, p. 141 – 154, 2020.

GHISLANDI, M.; TKALYA, E.; ALEKSEEV, A.; KONING, C.; DE WITH, G. Electrical conductive behavior of polymer composites prepared with aqueous graphene dispersions. *Applied Materials Today*, v. 1, p. 88 – 94, 2015.

GIL, A; SANTAMARÍA, L.; KORILI, S.A. Removal of Caffeine and Diclofenac from Aqueous Solution by Adsorption Multiwalled Carbon Nanotubes. *Colloid and Interface Science Communications*, Amsterdam, v. 22, p. 25 – 25, 2018.

GINEBREDA, A.; MUNÓZ, I.; ALDA, M.L.; Brix, R.; LÓPEZ-DOVAL, J.; BARCELÓ, D. Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain). *Environment International*, v. 36, n. 2, p. 153 – 162, 2010.

HIEW, B.Y.Z.; LEE, L.Y.; LAI, K.C.; GAN, S.; THANGALAZHY-GOPAKUMAR, S.; PAN, G.T.; YANG, T.C.K. Adsorptive decontamination of diclofenac by three-dimensional graphene-based adsorbent: Response surface methodology, adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Environmental Research*, v. 168, n. 1, p. 241 – 253, 2019.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, v. 34, n. 5, p. 451 – 465, 1999.

HO, Y. S.; WASE, D.A.J.; FORSTER, C.F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environmental Technology*, v. 17, n. 1, p. 71 – 77, 1996.

HUMMERS, W.S.; OFFEMAN, R.E. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, n. 6, p. 1339 – 1339, 1958.

JODEH, S.; ABDELWAHAB, F.; JARADAT, N.; WARAD, I.; JODEH, W. Adsorption of diclofenac from aqueous solution using *Cyclamen persicum* tubers based activated carbon (CTAC). *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, v. 20, n. 1, p. 32 – 38, 2016.

KARTHIK, R.M.; PHILIP, L. Sorption of pharmaceutical compounds and nutrients by various porous low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 1, p. 1 – 16, 2021.

KASPRZYK-HORDERN, B.; DINSDALE, R.M.; GUWY, A.J. The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water Research*, v. 43, n. 2, p. 363 – 380, 2009.

KELM, M. A. P.; SILVA JÚNIR, M. J.; HOLANDA, S. H. B.; ARAÚJO, C. M. B; ASSIS FILHO, R. B; FREITAS, E. J.; SANTOS, D. R.; SOBRINHO, M. A. M. Removal of azo dye from water via adsorption on biochar produced by the gasification of wood wastes. *Environmental Science and Pollution Research*, n. 26, p. 28558 – 28573, 2019.

KOERICH, P.; GILSON, I.; VIEIRA, M.; BARBOSA, S.; SILVA, M.; PRIMEL, E.; RADUNZ, A.; CABRERA, L. Determinação de contaminantes emergentes no Rio Lontra (Salto do Lontra – Paraná). *Biodiversidade*, v. 20, n. 1, p. 106 – 121, 2021.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Handlingar Band*, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LUCENA, L.M. *Estudo de adsorção com o carvão ativado proveniente do endocarpo de coco (Coccus nucífera L.) para remoção de cor, DQO e toxicidade de efluente têxtil*. Dissertação de Mestrado. Caruaru, PE: UFPE, 2018.

MADEIRA, Carla. *Tudo é rio*. São Paulo: Record, 2021.

MAHMOOD, T.; SADDIQUE, M.T.; NAEEM, A.; WESTERHOFF, P.; MUSTAFA, S.; ALUM, A. Comparison of different methods for the point of zero charge determination of NiO. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 17, p. 10017 – 10023, 2011.

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*, v. 11, n. 57, p. 36289 – 36304, 2021.

McCABE, W.; SMITH, J.; HARRIOTT, P. *Operaciones unitarias en ingeniería química*. 7. ed. Cidade do México: McGraw-Hill, 2007.

MONTAGNER, C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas no Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova*, v. 40, n. 9, p. 1094 – 1110, 2017.

MORADI, S.; SOBHGOL, S.A.; HAYATI, F.; ISARI, A.A.; KAKAVANDI, B.; BASHARDOUST, P.; ANVARIPOUR, B. Performance and reaction mechanism of MgO/ZnO/Graphene ternary nanocomposite in coupling with LED and ultrasound waves for the degradation of sulfamethoxazole and pharmaceutical wastewater. *Separation and Purification Technology*, v. 251, p. 1 – 17, 2020.

NADDEO, V.; MERIÇ, S.; KASSINOS, D.; BELGIORNO, V.; GUIDA, M. Fate of pharmaceuticals in contaminated urban wastewater effluent under ultrasonic irradiation. *Water Research*, v. 43, n. 16, p. 4019 – 4027, 2009.

NAEINIMOHAMMADI, S.; RAHBAR-KELISHAMI, A. Fabrication of nanourchin-like of iron-manganese oxide composite for the removal of diclofenac sodium from aqueous solution. *Surfaces and Interfaces*, v. 36, 2023.

NASCIMENTO, R.F.; LIMA, A.C.A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G.S.C. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa universitária da UFC, 2014.

OAKS, J.L.; GILBERT, M.; VIRANI, M.Z.; WATSON, R.T.; METEYER, C.U.; RIDEOUT, B.A.; SHIVAPRASAD, H.L.; AHMED, S.; CHAUDHRY, M.J.I.; ARSHAD, M.; MAHMOOD, S.; ALI, A.; KHAN, A.A. Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan. *Nature*, v. 427, p. 630 – 633, 2004.

OLIVEIRA, José Carlos; GUILLEN, Rubens Diego Marineli; SILVA, Daniel de Souza. Portaria nº 888, de 04 de maio de 2021 do Ministério da Saúde: O ponto de partida para enfrentamento aos contaminantes emergentes. *Brazilian Journal of Development*, v. 8, n. 4, p. 30890-30901, 2022.

PARIDA, V.; SAIDULU, D.; ABHRADEEP, M.; SRIVASTAVA, A.; GUPTA, B.; GUPTA, A. Emerging contaminants in wastewater: A critical review on occurrence, existing legislations, risk assesment, and sustainable treatment alternatives. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, p. 1 – 20, 2021.

PARK, S.; RUOFF, S. R. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, v. 5, n. 4, p. 217 – 224, 2009.

PEBDANI, A.A.; SHABANI, A.M.H.; DADFARNIA, S. Selective separation and determination of diclofenac via magnetic molecularly imprinted polymer and spectrophotometry. *Journal of the Iranian Chemical Society*, v. 13, p. 155 – 164, 2016.

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L.C.A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. Preparação de carvão ativado em baixas temperaturas de carbonização a partir de rejeitos de café: utilização de FeCl<sub>3</sub> como agente ativante. *Química Nova*, v. 31, n. 6, p. 1296 – 1300, 2008.

PERRY, Robert H.; GREEN, Don W.; MALONEY, James O. *Perry's Chemical Engineer's Handbook*. 7. ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1999.

PISHYAR, Sarah. *Enzymatic Removal of Diclofenac and Aceclofenac from Synthetic Wastewater by Soybean Peroxidase*. Dissertação de Mestrado. Windsor, Ontário, Canadá: Windsor University, 2023.

POURHAKKAK, P.; TAGHIZADEH, A.; TAGHIZADEH, M.; GHAEDI, M.; HAGHDOUST, S. Fundamentals of adsorption technology. In: GHAEDI, M. (ed.). *Adsorption: Fundamental Processes and Applications*. London: Elsevier, 2021. p. 1 – 70.

RAZAQ, A.; BIBI, F.; ZHENG, X.; PAPADAKIS, R.; JAFRI, S. H. M.; LI, H. Review on Graphene-, Graphene Oxide-, Reduced Graphene Oxide-Based Flexible Composites: From Fabrication to Applications. *Materials*, v. 15, n. 3, 2022.

RECSETAR, M.S.; FITZSIMMONS, K.M.; CUELLO, J.L.; HOPPE-JONES, C.; SNYDER, S.A. Evaluation of a recirculating hydroponic bed bioreactor for removal of contaminants of emerging concern from tertiary-treated wastewater effluent. *Chemosphere*, v. 262, 2021.

RIBEIRO, Hélio. *Síntese e caracterização de compósitos nanoestruturados a base de nanofolhas de grafeno quimicamente modificadas. Preparação, Estudo da Estrutura e Propriedades Físico-Químicas*. Tese de Doutorado. Belo Horizonte, MG: UFMG, 2015.

ROSAL, R., RODRÍGUEZ, A.; PERDIGÓN-MELÓN, J.A.; PETRE, A.; GARCÍA-CALVO, E.; GÓMEZ, M.J.; Perdigón, J.A., Petre, A., AGÜERA, A.; FERNÁNDEZ-ALBA, A.R. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research*, v. 44, n. 2, p. 578 – 588, 2010.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W.; LLEWELLYN, P.; MAURIN, G. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2014.

RUTHVEN, Douglas M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. Nova Iorque: Jhon Wiley and Sons, 1984.

SATHISHKUMAR, P.; MEENA, R.; PALANISAMI, T.; ASHOKKUMAR, V.; PALVANNAN, T.; GU, F.L. Occurrence, interactive effects and ecological risk of diclofenac in environmental compartments and biota - a review. *Science of Total Environment*, v. 698, n. 1, 2020.

SCHEUFELE, F.B.; MÓDENES, A.N.; BORBA, C.E.; RIBEIRO, C.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; BERGAMASCO, R.; PEREIRA, N.C. Monolayer–multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, v. 284, p. 1328 – 1341, 2016.

SCHMIDT, S.; HOFFMANN, H.; GARBE, L.A.; SCHNEIDER, R.J. Liquid chromatography-tandem mass spectrometry detection of diclofenac and related compounds in water samples. *Journal of Chromatography A*, v. 1538, p. 112 – 116, 2018.

SETTIMO, Luca; BELLMAN, Krista; KNEGTEL, Ronald M. A. Comparison of the Accuracy of Experimental and Predicted pKa Values of Basic and Acidic Compounds. *Pharmaceutical Research*, v. 31, p.1082–1095, 2014.

SHAHBAZ M.; YUSUP S.; INAYAT, A.; PATRICK D.O.; AMMAR M. The influence of catalysts in biomass steam gasification and catalytic potential of coal bottom ash in biomass steam gasification: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 73, p. 468 – 476, 2017.

SHAMSUDIN, M.; AZHA, S.; ISMAIL, S. A review of diclofenac occurrences, toxicology, and potential adsorption of clay-based materials with surfactant modifier. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 10, p. 1 – 19, 2022.

SILVA, M.P. *Desenvolvimento de fotocatalisador à base de grafeno funcionalizado para a degradação de corante têxtil*. Dissertação de Mestrado. Recife, PE: UFPE, 2021.

STEPHAN, O.; AJAYAN, P.; COLLIEUX, C.; REDLICH, P.; LAMBERT, J. M.; BERNIER, P.; LEFIN, P. Doping graphitic and carbon nanotube structures with boron and nitrogen. *Science*, v. 266(5191), p. 1683 – 1685, 1994.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, v. 87, n. 9 – 10, p. 1051 – 1069, 2015.

TODD, P.A.; SORKIN, E.M. Diclofenac sodium. A reappraisal of its pharmacodynamic and pharmacokinetic properties, and therapeutic efficacy. *Drugs*, v. 35, n. 3, p. 244 – 285, 1988.

TRIEBSKORN, R.; CASPER, H.; SCHEIL, V.; SCHWAIGER, J. Ultrastructural effects of pharmaceuticals (carbamazepine, clofibric acid, metoprolol, diclofenac) in rainbow trout

(*Oncorhynchus mykiss*) and common carp (*Cyprinus carpio*). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 387, n. 4, p. 1405 – 1416, 2007.

USEPA. United States Environmental Protection Agency – *Ecological Effects Test Guidelines OPPTS 850.4200 – Seed germination / Root Elongation Toxicity Test. P.a. T. S. Prevention*. Washington D.C., USEPA: 6, 1996.

WANG, K.; PAN, J.; XU, R.; HOU, Q.; WANG, X.; LI, J. Macromolecular rearrangement caused by CO<sub>2</sub> adsorption in coal. *Fuel*, v. 349, 2023, p. 128630.

WANG, S.; LI, X.; LIU, Y.; ZHANG, C.; TAN, X.; ZENG, G.; SONG, B.; JIANG, L. Nitrogen-containing amino compounds functionalized graphene oxide: Synthesis, characterization and application for the removal of pollutants from wastewater: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 342, p. 177 – 191, 2018.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*, v. 89, n. 2, p. 31 – 60, 1963.

WILLIAMS, M.; KOOKANA, R.S.; MEHTA, A.; YADAV, S.K.; TAILOR, B.L.; MAHESHWARI, B. Emerging contaminants in a river receiving untreated wastewater from an Indian urban centre. *Science of total environment*, v. 647, n. 10, p. 1256 – 1265, 2019.

WU, Z.; ZHONG, H.; YUAN, X.; WANG, H.; WANG, L.; CHEN, X.; ZANG, G.; WU, Y. Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater. *Water Research*, v. 67, p. 330 – 344, 2014.

ZAHIRIFAR, J.; KARIMI-SABET, J.; MOOSAVIAN, S.M.A; HADI, A.; KHADIV-PARSI, P. Fabrication of a novel octadecylamine functionalized graphene oxide/PVDF dual-layer flat sheet membrane for desalination via air gap membrane distillation. *Desalination*, v. 428, p. 227 – 239, 2018.

ZHANG, W.; LI, G.; YIN, H.; ZHAO, K.; ZHAO, H.; AN, T. Adsorption and desorption mechanism of aromatic VOCs onto porous carbon adsorbents for emission control and resource recovery: recent progress and challenges. *Environmental Science: Nano*, v. 9, p. 81 – 104, 2022.

ZHANG, Y.; GEIBEN, S.U; GAL, C. Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, v. 73, n. 8, p. 1151 – 1161, 2008.

## APÊNDICE A

**Dados obtidos a partir das equações da seção 3.7.4 para construção da curva de dissociação do DCF**

pH	DCH	DCF <sup>-</sup>	[DCH]%	[DCF]%	pH	DCH	DCF <sup>-</sup>	[DCH]%	[DCF]%
0	1,00	6,31E-05	99,99%	0,01%	7,1	0,001257	0,998743	0,13%	99,87%
0,1	1,00	7,94E-05	99,99%	0,01%	7,2	0,000999	0,999001	0,10%	99,90%
0,2	1,00	1,00E-04	99,99%	0,01%	7,3	0,000794	0,999206	0,08%	99,92%
0,3	1,00	1,26E-04	99,99%	0,01%	7,4	0,000631	0,999369	0,06%	99,94%
0,4	1,00	1,58E-04	99,98%	0,02%	7,5	0,000501	0,999499	0,05%	99,95%
0,5	1,00	1,99E-04	99,98%	0,02%	7,6	0,000398	0,999602	0,04%	99,96%
0,6	1,00	2,51E-04	99,97%	0,03%	7,7	0,000316	0,999684	0,03%	99,97%
0,7	1,00	3,16E-04	99,97%	0,03%	7,8	0,000251	0,999749	0,03%	99,97%
0,8	1,00	3,98E-04	99,96%	0,04%	7,9	0,000199	0,999801	0,02%	99,98%
0,9	1,00	5,01E-04	99,95%	0,05%	8	0,000158	0,999842	0,02%	99,98%
1	1,00	6,31E-04	99,94%	0,06%	8,1	0,000126	0,999874	0,01%	99,99%
1,1	1,00	7,94E-04	99,92%	0,08%	8,2	1E-04	0,9999	0,01%	99,99%
1,2	1,00	9,99E-04	99,90%	0,10%	8,3	7,94E-05	0,999921	0,01%	99,99%
1,3	1,00	1,26E-03	99,87%	0,13%	8,4	6,31E-05	0,999937	0,01%	99,99%
1,4	1,00	1,58E-03	99,84%	0,16%	8,5	5,01E-05	0,99995	0,01%	99,99%
1,5	1,00	1,99E-03	99,80%	0,20%	8,6	3,98E-05	0,99996	0,00%	100,00%
1,6	1,00	2,51E-03	99,75%	0,25%	8,7	3,16E-05	0,999968	0,00%	100,00%
1,7	1,00	3,15E-03	99,68%	0,32%	8,8	2,51E-05	0,999975	0,00%	100,00%
1,8	1,00	3,97E-03	99,60%	0,40%	8,9	2E-05	0,99998	0,00%	100,00%
1,9	1,00	4,99E-03	99,50%	0,50%	9	1,58E-05	0,999984	0,00%	100,00%
2	0,99	6,27E-03	99,37%	0,63%	9,1	1,26E-05	0,999987	0,00%	100,00%
2,1	0,99	7,88E-03	99,21%	0,79%	9,2	1E-05	0,99999	0,00%	100,00%
2,2	0,99	9,90E-03	99,01%	0,99%	9,3	7,94E-06	0,999992	0,00%	100,00%
2,3	0,99	1,24E-02	98,76%	1,24%	9,4	6,31E-06	0,999994	0,00%	100,00%
2,4	0,98	1,56E-02	98,44%	1,56%	9,5	5,01E-06	0,999995	0,00%	100,00%
2,5	0,98	1,96E-02	98,04%	1,96%	9,6	3,98E-06	0,999996	0,00%	100,00%
2,6	0,98	2,45E-02	97,55%	2,45%	9,7	3,16E-06	0,999997	0,00%	100,00%
2,7	0,97	3,07E-02	96,93%	3,07%	9,8	2,51E-06	0,999997	0,00%	100,00%
2,8	0,96	3,83E-02	96,17%	3,83%	9,9	2E-06	0,999998	0,00%	100,00%
2,9	0,95	4,77E-02	95,23%	4,77%	10	1,58E-06	0,999998	0,00%	100,00%
3	0,94	5,94E-02	94,06%	5,94%	10,1	1,26E-06	0,999999	0,00%	100,00%
3,1	0,93	7,36E-02	92,64%	7,36%	10,2	1E-06	0,999999	0,00%	100,00%
3,2	0,91	9,09E-02	90,91%	9,09%	10,3	7,94E-07	0,999999	0,00%	100,00%
3,3	0,89	1,12E-01	88,82%	11,18%	10,4	6,31E-07	0,999999	0,00%	100,00%
3,4	0,86	1,37E-01	86,32%	13,68%	10,5	5,01E-07	0,999999	0,00%	100,00%
3,5	0,83	1,66E-01	83,37%	16,63%	10,6	3,98E-07	1	0,00%	100,00%
3,6	0,80	2,01E-01	79,92%	20,08%	10,7	3,16E-07	1	0,00%	100,00%
3,7	0,76	2,40E-01	75,97%	24,03%	10,8	2,51E-07	1	0,00%	100,00%
3,8	0,72	2,85E-01	71,53%	28,47%	10,9	2E-07	1	0,00%	100,00%
3,9	0,67	3,34E-01	66,61%	33,39%	11	1,58E-07	1	0,00%	100,00%
4	0,61	3,87E-01	61,31%	38,69%	11,1	1,26E-07	1	0,00%	100,00%

4,1	0,56	4,43E-01	55,73%	44,27%	11,2	1E-07	1	0,00%	100,00%
4,2	0,50	5,00E-01	50,00%	50,00%	11,3	7,94E-08	1	0,00%	100,00%
4,3	0,44	5,57E-01	44,27%	55,73%	11,4	6,31E-08	1	0,00%	100,00%
4,4	0,39	6,13E-01	38,69%	61,31%	11,5	5,01E-08	1	0,00%	100,00%
4,5	0,33	6,66E-01	33,39%	66,61%	11,6	3,98E-08	1	0,00%	100,00%
4,6	0,28	7,15E-01	28,47%	71,53%	11,7	3,16E-08	1	0,00%	100,00%
4,7	0,24	7,60E-01	24,03%	75,97%	11,8	2,51E-08	1	0,00%	100,00%
4,8	0,20	7,99E-01	20,08%	79,92%	11,9	2E-08	1	0,00%	100,00%
4,9	0,17	8,34E-01	16,63%	83,37%	12	1,58E-08	1	0,00%	100,00%
5	0,14	8,63E-01	13,68%	86,32%	12,1	1,26E-08	1	0,00%	100,00%
5,1	0,11	8,88E-01	11,18%	88,82%	12,2	1E-08	1	0,00%	100,00%
5,2	0,09	9,09E-01	9,09%	90,91%	12,3	7,94E-09	1	0,00%	100,00%
5,3	0,07	9,26E-01	7,36%	92,64%	12,4	6,31E-09	1	0,00%	100,00%
5,4	0,06	9,41E-01	5,94%	94,06%	12,5	5,01E-09	1	0,00%	100,00%
5,5	0,05	9,52E-01	4,77%	95,23%	12,6	3,98E-09	1	0,00%	100,00%
5,6	0,04	9,62E-01	3,83%	96,17%	12,7	3,16E-09	1	0,00%	100,00%
5,7	0,03	9,69E-01	3,07%	96,93%	12,8	2,51E-09	1	0,00%	100,00%
5,8	0,02	9,75E-01	2,45%	97,55%	12,9	2E-09	1	0,00%	100,00%
5,9	0,02	9,80E-01	1,96%	98,04%	13	1,58E-09	1	0,00%	100,00%
6	0,02	9,84E-01	1,56%	98,44%	13,1	1,26E-09	1	0,00%	100,00%
6,1	0,01	9,88E-01	1,24%	98,76%	13,2	1E-09	1	0,00%	100,00%
6,2	0,01	9,90E-01	0,99%	99,01%	13,3	7,94E-10	1	0,00%	100,00%
6,3	0,01	9,92E-01	0,79%	99,21%	13,4	6,31E-10	1	0,00%	100,00%
6,4	0,01	9,94E-01	0,63%	99,37%	13,5	5,01E-10	1	0,00%	100,00%
6,5	0,00	9,95E-01	0,50%	99,50%	13,6	3,98E-10	1	0,00%	100,00%
6,6	0,00	9,96E-01	0,40%	99,60%	13,7	3,16E-10	1	0,00%	100,00%
6,7	0,00	9,97E-01	0,32%	99,68%	13,8	2,51E-10	1	0,00%	100,00%
6,8	0,00	9,97E-01	0,25%	99,75%	13,9	2E-10	1	0,00%	100,00%
6,9	0,00	9,98E-01	0,20%	99,80%	14	1,58E-10	1	0,00%	100,00%
7	0,00	9,98E-01	0,16%	99,84%					

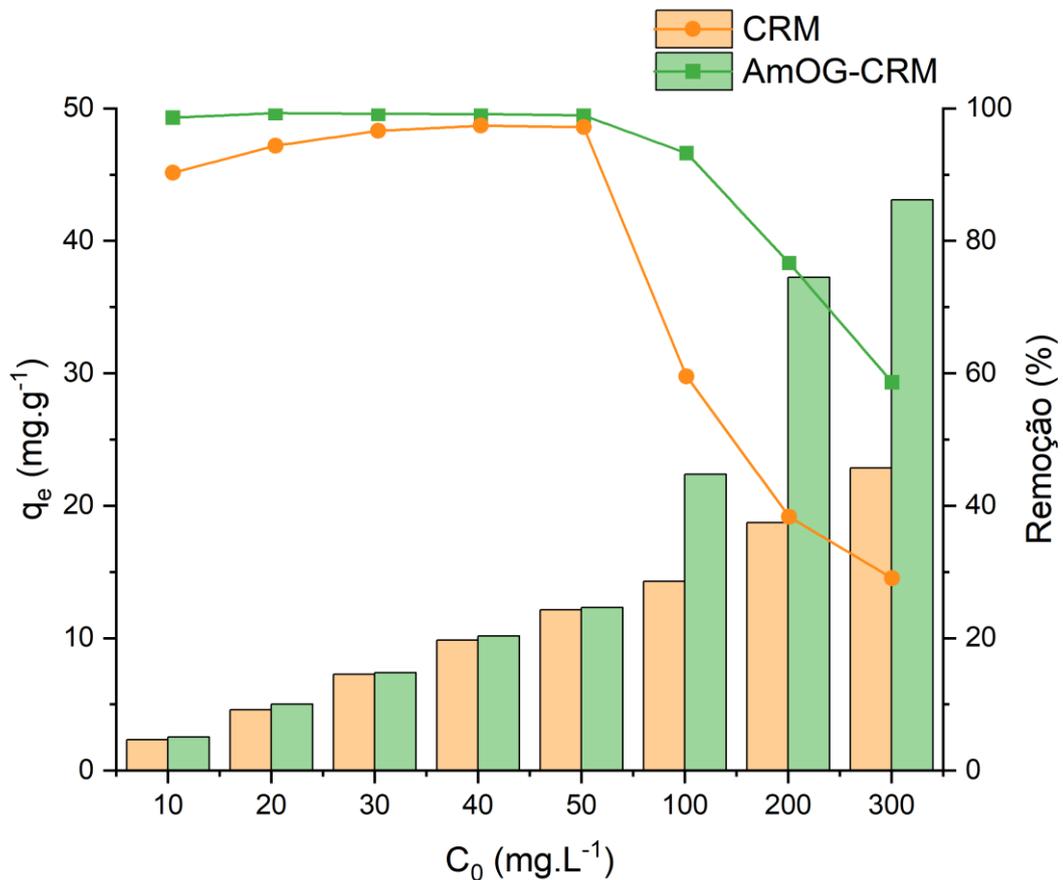
**APÊNDICE B****Concentrações iniciais das soluções de DCF para o teste de pH**

pH <sub>0</sub>	2,3	3,2	4	5	6,3	7	7,8	9	9,9	11	12
C <sub>0</sub> (mg.L <sup>-1</sup> )	3,59	5,79	13,94	20,67	19,96	19,97	20,24	20,36	20,19	20,11	20,24

## APÊNDICE C

### Teste de saturação do AmOG-CRM e de seu precursor, CRM

$C_0$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )		Remoção (%)	
	CRM	AmOG-CRM	CRM	AmOG-CRM
10	2,32	2,53	90%	99%
20	4,58	5,00	94%	99%
30	7,27	7,39	97%	99%
40	9,85	10,15	97%	99%
50	12,12	12,29	97%	99%
100	14,29	22,36	60%	93%
200	18,73	37,23	38%	77%
300	22,84	43,10	29%	59%



Nota: no texto, para fazer a comparação, foi utilizado o resultado do teste de saturação obtido com a concentração inicial de 50 mg.L<sup>-1</sup>, uma vez que a proporção entre o adsorvente e o adsorvato (0,1 g / 50 mg.L<sup>-1</sup>) é a que mais se aproxima das condições estudadas na seção 4.4.1 (~0,03 g / 20 mg.L<sup>-1</sup>).