



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

AYRLANE ALVES DE LIMA SALES

**SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO PARA REMOÇÃO DE
GÁS SULFÍDRICO PRESENTE NO GÁS NATURAL**

Recife

2022

AYRLANE ALVES DE LIMA SALES

**SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO PARA REMOÇÃO DE
GÁS SULFÍDRICO PRESENTE NO GÁS NATURAL**

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

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadora: Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.

Coorientador: Prof. Dr. Frederico Duarte de Menezes.

Recife

2022

Catálogo na fonte:
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

S163s Sales, Ayrlane Alves de Lima.
Síntese do óxido de grafeno funcionalizado para remoção de gás sulfídrico presente no gás natural / Ayrlane Alves de Lima Sales. – 2022.
131 f.: il., figs., tabs., abrev. e siglas.

Orientadora: Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa.
Coorientador: Prof. Dr. Frederico Duarte de Menezes.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Recife, 2022.
Inclui referências e apêndices.

1. Engenharia química. 2. Ácido cítrico. 3. Adsorção. 4. Gás natural.
5. Gás sulfídrico. 6. Óxido de grafeno. 7. Ultrassom. I. Barbosa, Celmy
Maria Bezerra de Menezes (Orientadora). II. Menezes, Frederico Duarte
de (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.) BCTG/2022-375

AYRLANE ALVES DE LIMA SALES

**SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO PARA REMOÇÃO DE
GÁS SULFÍDRICO PRESENTE NO GÁS NATURAL**

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

Aprovada em: 29 / 07 / 2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Márcio Vilar França Lima (Examinador Externo)
Instituto Federal de Pernambuco

Dr. Santiago Arias Henao (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Dedico esse trabalho aos meus pais, Alda e Adonias, as minhas irmãs, Ayres e Ayrles, e ao meu esposo, Deyvid, que são as inspirações da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me abençoar, me conceder saúde, paz, alegria, muito amor e nunca desistir de mim. Aos meus pais, Alda e Adonias, ao meu esposo, Deyvid, e as minhas irmãs, Ayres e Ayrles, pelo apoio, carinho, amor, atenção, ideias, incentivos e por toda alegria dos meus dias. Agradeço aos meus amigos e cunhados que também ajudaram a amenizar as dificuldades do dia a dia.

Agradeço de forma especial ao meu coorientador Frederico Duarte de Menezes que trabalhou ao meu lado, dia a dia, pelas ideias, pela amizade, pelos esclarecimentos e orientações, pela disponibilidade, pelo incentivo, e principalmente pela dedicação e pela confiança investida em mim.

A minha orientadora Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa pela confiança, pelo carinho, pela disponibilidade, por todos os esclarecimentos, orientações e oportunidades.

Ao professor Jose Geraldo Pacheco e Márcio Vilar pela disponibilidade, esclarecimentos e ideias. Aos meus companheiros de laboratório do LATECLIM Ramon Aquino, Alan Gomes, Denisson Libório, Santiago Arias, Érica Dantas e Juan González que foram mais do que apoio, foram essenciais para o desenvolvimento do trabalho, pois estavam sempre presentes para discutir ideias e me auxiliar no dia a dia. E aos meus companheiros de turma Ítalo Araújo, Letícia Silva e Maryne Silva que me ajudaram nos difíceis momentos das disciplinas.

Meus sinceros agradecimentos a todos vocês que me incentivaram e nunca me deixaram desistir. Obrigada por todos os momentos, orientações e ensinamentos, pois todos vocês tornaram possível o meu percurso acadêmico para o título de mestre, onde as conquistas raramente foram esforços isolados, mas sim o resultado de um trabalho em conjunto. Sem todos vocês eu não teria ido tão longe.

Também agradeço as instituições, a Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), principalmente ao Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (LITPEG) e ao Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas (LATECLIM). Agradeço ainda ao

Instituto Federal de Pernambuco (IFPE), especialmente ao Laboratório de Eletroquímica e Materiais Nanoestruturados (LEMAN).

À Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP (PRH), em especial ao PRH 30.1, do Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia e Geociências da UFPE, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Devido à influência econômica do gás natural (GN) no Brasil, o aperfeiçoamento das técnicas de refino do GN é de grande importância, visto que interfere de forma positiva no setor energético do país. Neste sentido, uma das principais etapas no processo de refino é a remoção do gás sulfídrico presente no GN, processo conhecido como dessulfurização. O gás sulfídrico provoca a formação de chuvas ácidas, poluição da água, do solo, intoxicação da fauna e flora, além de provocar a corrosão das tubulações e reagir com a maioria dos metais. Nesta perspectiva, um adsorvente a base de óxido de grafeno (GO) foi desenvolvido por meio da decomposição térmica (DT) do ácido cítrico (AC), em uma rota sintética alternativa e verde em relação ao método tradicional que produz resíduos altamente tóxicos. A fim de atribuir características básicas a estrutura do GO, devido a estrutura ácida do gás sulfídrico e do GO, a funcionalização com amina (GOF-DI) foi realizada, a fim de deixar o GO com características básicas. Para isso, realizou-se a aplicação de ultrassom (US), uma metodologia verde que auxilia nos processos de homogeneização na solução de aminas e na oxidação da folha do GO. Destaca-se ainda que o gás sulfídrico apresenta alta afinidade com metais, logo, o GOF-DI também foi funcionalizado com cobre e ferro, a fim de analisar o comportamento de adsorção com esses materiais. A caracterização do GO e dos GOF's foi realizada pelas técnicas de FTIR, DRX, FRX, TGA/DTG e adsorção/dessorção de nitrogênio. Por meio do espectro de FTIR observou-se que houve a formação dos materiais, devido à presença de bandas características. No DRX foi possível notar o aumento da distância interplanar para o GO = 0,49 nm, GOF-DI = 0,63 nm e GOF-DI+Cu = 0,68 nm, e uma diminuição para 0,37 nm no GOF-DI+Fe. Nas análises de BET a área superficial do GO foi de 18 m²/g, enquanto para o GOF-DI de 456 m²/g. Com as análises de TGA/DTG observou-se que o GO apresenta a perda de grupos funcionais menos estáveis na faixa de 150 a 234 °C, enquanto na faixa de 234 a 373 °C há perda de grupos funcionais estáveis, e por fim na faixa de 373 a 479 °C acontece a degradação da estrutura. Em contrapartida os GOF's apresentaram estruturas mais estáveis, visto que a degradação dos grupos funcionais e da estrutura é detectada a partir de 155 a 530 °C. Além da caracterização dos materiais, foram realizados testes de adsorção para avaliar o processo adsortivo e determinar a capacidade de adsorção dos GOF's. Esses testes foram avaliados por

meio de análises como FTIR, TGA/DTG e UV no qual demonstraram a presença do gás sulfídrico incorporado na superfície dos adsorventes. A capacidade de adsorção frente ao gás sulfídrico do GOF-DI foi de 158,52 mg/g e do GOF-DI+Cu 395,05 mg/g. Portanto, a síntese do GO por DT do AC é uma rota de síntese alternativa, eficiente e verde, assim como a funcionalização com aminas e com os metais cobre e ferro, pela aplicação de US que também atendem aos princípios da química verde. Além disso, a adsorção em coluna permitiu interpretar que os materiais sintetizados são bons adsorventes, devido à alta capacidade de adsorção frente ao gás sulfídrico. Observa-se também que o GOF-DI+Cu apresentou melhores resultados que o GOF-DI, e que ambos se mostram como uma boa alternativa para realizar a dessulfurização do GN.

Palavras-chave: ácido cítrico; adsorção; gás natural; gás sulfídrico; óxido de grafeno; ultrassom.

ABSTRACT

Due to the economic influence of natural gas (GN) in Brazil, the improvement of GN refining techniques is of great importance, since it positively interferes in the country's energy sector. In this sense, one of the main steps in the refining process is the removal of hydrogen sulphide present in GN, a process known as desulfurization. hydrogen sulphide causes the formation of acid rain, water and soil pollution, intoxication of fauna and flora, in addition to causing the corrosion of pipes and reacting with most metals. In this perspective, an adsorbent based on graphene oxide (GO) was developed through the thermal decomposition (DT) of citric acid (AC), in an alternative and green synthetic route in relation to the traditional method that produces highly toxic residues. In order to assign basic characteristics to the GO structure, due to the acidic structure of hydrogen sulphide and GO, amine functionalization (GOF-DI) was performed in order to leave GO with basic characteristics. For this, ultrasound (US) was applied, a green methodology that helps in the homogenization processes in the amine solution and in the oxidation of the GO leaf. It is also noteworthy that hydrogen sulphide has a high affinity for metals, so GOF-DI was also functionalized with copper and iron, in order to analyze the adsorption behavior with these materials. The characterization of GO and GOF's was performed using FTIR, XRD, XRF, TGA/DTG and nitrogen adsorption/desorption techniques. Through the FTIR spectrum, it was observed that there was the formation of materials, due to the presence of characteristic bands. In XRD it was possible to notice an increase in the interplanar distance for GO = 0.49 nm, GOF-DI = 0.63 nm and GOF-DI+Cu = 0.68 nm, and a decrease to 0.37 nm in GOF- DI+Fe. In the BET analysis, the surface area of the GO was 18 m²/g, while for the GOF-DI it was 456 m²/g. With the TGA/DTG analysis, it was observed that GO shows the loss of less stable functional groups in the range from 150 to 234 °C, while in the range from 234 to 373 °C there is a loss of stable functional groups, and finally in the range of 234 to 373 °C. range from 373 to 479 °C, degradation of the structure occurs. On the other hand, the GOF's presented more stable structures, since the degradation of the functional groups and the structure is detected from 155 to 530 °C. In addition to the characterization of the materials, adsorption tests were carried out to evaluate the adsorptive process and determine the adsorption capacity of the GOF's. These tests were evaluated through analyzes such as FTIR, TGA/DTG and UV in which they

demonstrated the presence of hydrogen sulphide incorporated in the surface of the adsorbents. The adsorption capacity against hydrogen sulphide of GOF-DI was 158.52 mg/g and of GOF-DI+Cu 395.05 mg/g. Therefore, the synthesis of GO by DT from AC is an alternative, efficient and green synthesis route, as well as the functionalization with amines and with copper and iron metals, by the application of US that also meets the principles of green chemistry. In addition, column adsorption allowed us to interpret that the synthesized materials are good adsorbents, due to their high adsorption capacity against hydrogen sulphide. It is also observed that the GOF-DI+Cu presented better results than the GOF-DI, and that both are shown to be a good alternative to carry out the desulfurization of GN.

Keywords: adsorption; citric acid; graphene oxide; hydrogen sulfide gas; natural gas; ultrasound.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Riqueza média do GNU proveniente de três tipos de campos produtores	23
Figura 2 –	Matriz energética no Brasil	30
Figura 3 –	Consumo do gás natural no Brasil	31
Figura 4 –	Matriz energética para geração de energia elétrica	32
Figura 5 –	UPGN	34
Figura 6 –	Adoçamento do GN com soluções de aminas	35
Figura 7 –	Grafite x grafeno	45
Figura 8 –	Band gap e bandas de condução para metais, semimetais e isolantes	47
Figura 9 –	Defeitos pontuais em grafeno A) monovacância; B) divacância; C) complexo	48
Figura 10 –	Óxido de grafeno	51
Figura 11 –	Decomposição térmica do ácido cítrico	54
Figura 12 –	Óxido de grafeno funcionalizado	56
Figura 13 –	Efeito da cavitação	59
Figura 14 –	Equipamentos de US: A) sistema de sonda; B) sistema de banho	60
Figura 15 –	Tipos de isotermas de adsorção	63
Figura 16 –	Curva de ruptura ou breakthrough	65
Figura 17 –	Síntese do GO	69
Figura 18 –	Ultrassom de sonda	71
Figura 19 –	Síntese do GOF-DI: A) GO; B) GO+DI+H ₂ O; C) Depois do US; D) Com GLU; E) GOF-DI	72
Figura 20 –	Síntese do GOF-DI+Cu: A) Cu//DI; B) Cu+DI; C) US+Agitação; D) Após Centrifugação; E) GOF-DI+Cu	73
Figura 21 –	Síntese do GOF-DI+Fe: A) Fe//DI; B) Fe+DI; C) US+Agitação; D) Após Centrifugação; E) GOF-DI+Fe	73
Figura 22 –	Sequência de peletização dos GOF's: A) GOF-DI e Celulose; B) GOF-DI + Celulose; C) Pellets	75
Figura 23 –	Sistema de adsorção pela adaptação da técnica de TPD	76

Figura 24 – Testes de adsorção por adaptação da técnica de TPD: A) Sistema de adsorção; B) GOF-DI+Cu e GOF-DI+Fe	78
Figura 25 – Sistema de adsorção em coluna	79
Figura 26 – Adsorção em coluna de leito fixo: A) início; B) Fim	80
Figura 27 – Decomposição térmica do ácido cítrico	82
Figura 28 – Provável estrutura geral dos GOF's	84
Figura 29 – Espectro de FTIR: A) AC; B) GO; C) GOF-DI	85
Figura 30 – Espectros de FTIR: A) GOF-DI; B) GOF-DI+Cu; C) GOF-DI+Fe	89
Figura 31 – Difratoograma AC	92
Figura 32 – Difratoogramas: A) GO; B) GOF-DI; C) GOF-DI+Cu; D) GOF-DI+Fe	93
Figura 33 – Plano (0 0 2) do GO e dos GOF's	95
Figura 34 – Conjunto de planos ou junções de várias células unitárias	96
Figura 35 – Difratoograma dos pellets	98
Figura 36 – Curva TGA/DTG: A) GO; B) GOF-DI; C) GOF-DI+Cu; C) GOF-DI+Fe	102
Figura 37 – Curvas TGA/DTG de dessorção GO (A e B) e GOF-DI (C e D)	104
Figura 38 – Figura Curvas TGA/DTG de dessorção GOF-DI+Cu (A e B) e GOF-DI+Fe (C e D)	106
Figura 39 – Espectros de FITR antes e após os testes de adsorção do GOF-DI	109
Figura 40 – Espectros de FITR antes e após os testes de adsorção do GOF-DI+Cu	110
Figura 41 – Espectros de FITR antes e após os testes de adsorção do GOF-DI+Fe	110
Figura 42 – Consumo do KMnO_4 em relação ao tempo: A) GOF-DI; B) GOF-DI+Cu	112
Figura 43 – Curva de ruptura do GOF-DI e do GOF-DI+Cu	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Composição do GN no Brasil (%volume)	25
Tabela 2 –	Efeitos econômicos, operacionais e ambientais causados pelos gases ácidos	26
Tabela 3 –	Proporção das reservas de gás natural (milhões m ³) no Brasil no ano de 2020	28
Tabela 4 –	Especificação do gás natural seco. Resolução ANP N° 16/2008	33
Tabela 5 –	Principais processos criogênicos	36
Tabela 6 –	Métodos para remoção de H ₂ S e CO ₂	38
Tabela 7 –	Vantagens e desvantagens das técnicas de remoção de gases ácidos	39
Tabela 8 –	Efeitos do H ₂ S para os seres humanos	44
Tabela 9 –	Principais rotas de síntese do GO	53
Tabela 10 –	Parâmetros gerais da adsorção em coluna de leito fixo	81
Tabela 11 –	Bandas dos espectros de FTIR	88
Tabela 12 –	Bandas dos espectros de FTIR GOF-DI+Cu e GOF-DI+Fe	91
Tabela 13 –	Posição e distanciamento interplanar do pico 002	97
Tabela 14 –	Composição elementar dos adsorventes	99
Tabela 15 –	Área superficial, volume e distribuição dos poros	100
Tabela 16 –	Perda de massa antes e depois dos testes de adsorção	108
Tabela 17 –	FTIR antes e depois dos testes de adsorção	111
Tabela 18 –	Dados para construção da curva de adsorção frente ao H ₂ S...	113
Tabela 19 –	Parâmetros para determinação da capacidade de adsorção dos adsorventes	115
Tabela 20 –	Capacidade de adsorção frente ao H ₂ S	116

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AC	Ácido cítrico
BC	Banda de condução
BET	Brunauer – Emmett - Teller
BJH	Barrett – Joyner - Halenda
BRS	bactérias redutoras de sulfatos
BV	Banda de valência
DEA	dietanolamina
DI	Dietilenotriamina
DLS	Espalhamento de luz dinâmico
DRX	Difração de raios X
DT	Decomposição térmica
DTG	Termogravimetria derivada
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
<i>et al.</i>	E outros
FRX	Espectroscopia de fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia de infravermelho por transformada em fourier
GLP	Gás liquefeito de petróleo
GLU	Glutaraldeído
GN	Gás natural
GNS	Gás natural seco
GNU	Gás natural úmido
GO	Óxido de grafeno
GOF-DI	Óxido de grafeno funcionalizado com dietilenotriamina
GOF-DI+Cu	Óxido de grafeno funcionalizado com dietilenotriamina e Cu
GOF-DI+Fe	Óxido de grafeno funcionalizado com dietilenotriamina e Fe
GOF's	GOF-DI; GOF-DI+Cu; GOF-DI+Fe
GOR	Óxido de grafeno reduzido
GQDs	Óxido de grafeno < menores que 100 nm
IUPAC	União internacional de Química Pura e Aplicada
LGN	Líquido de gás natural

MEA	monoetanolamina
MDEA	metil-dietanolamina
MME	Ministério de minas e energia
PP	Piperazina
TGA	Análise termogravimétrica
TPD	Dessorção a temperatura programada
UAPO	Unidade de ajuste de ponto de orvalho do GN
UPCGN	Unidade de processamento de condensado
UPGN	Unidades de processamento de gás natural
US	Ultrassom
UTG	Unidade de tratamento de gás
ZTM	Zona de transferência de massa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1	GÁS NATURAL	22
2.1.1	Definição, formação e classificação	22
2.1.2	Composição do gás natural no Brasil	24
2.1.3	Reservas do gás natural no Brasil	26
2.1.4	Importância econômica	29
2.1.5	Legislação	32
2.1.6	Processamento do gás natural	33
2.1.7	Dessulfurização do gás natural	37
2.2	GÁS SULFÍDRICO	41
2.3	ÓXIDO DE GRAFENO	44
2.3.1	O carbono e seus alótropos	45
2.3.2	O grafeno	46
2.3.3	Defeitos do grafeno	48
2.3.4	Estruturas do grafeno	49
2.3.5	Óxido de grafeno	50
2.3.6	Síntese do óxido de grafeno	52
2.3.7	Funcionalização do óxido de grafeno	56
2.4	QUÍMICA VERDE	57
2.5	ULTRASSOM E ÓXIDO DE GRAFENO	58
2.6	ADSORÇÃO	61
2.6.1	Adsorção: definição e classificação	61
2.6.2	Isotermas de adsorção	63
2.6.3	Cinética de adsorção	64
2.6.4	Adsorventes utilizados para remoção do gás sulfídrico	66
3	MATERIAL E MÉTODOS	69
3.1	SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO POR DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO ÁCIDO CÍTRICO	69
3.2	FUNCIONALIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO COM AMINA, COBRE E FERRO	70

3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	74
3.4	PELETIZAÇÃO EM CELULOSE DO ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM AMINA E COBRE	75
3.5	MONTAGEM DO SISTEMA DE ADSORÇÃO DO GÁS SULFÍDRICO NO ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO	75
3.6	TESTES DE ADSORÇÃO DO GÁS SULFÍDRICO NO ÓXIDO DE GRAFENO E NO ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO	77
3.7	ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	79
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	82
4.1	SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO	82
4.2	FUNCIONALIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO	83
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES	84
4.3.1	Espectroscopia de infravermelho: composição do óxido de grafeno e do óxido de grafeno funcionalizado	85
4.3.2	Difração de raio X: composição do óxido de grafeno	91
4.3.3	Fluorescência de raios X (FRX): composição elementar do óxido de grafeno funcionalizado	98
4.3.4	Análise textural	100
4.3.5	Análise termogravimétrica e análise de termogravimetria derivada do óxido de grafeno	101
4.4	TESTES DE ADSORÇÃO	104
4.4.1	Análise termogravimétrica e análise de termogravimetria derivada da dessorção do gás sulfídrico dos adsorventes	104
4.4.2	Espectroscopia de infravermelho: análise das interações entre o gás sulfídrico e os adsorventes	109
4.5	ADSORÇÃO EM COLUNA E DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE SATURAÇÃO	112
4.6	DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DOS ADSORVENTES	115
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	117
5.1	CONCLUSÕES	117
5.2	PERSPECTIVAS FUTURAS	118
	REFERÊNCIAS	119

APÊNDICE A – REAGENTES	128
APÊNDICE B - CÁLCULO DA DISTÂNCIA INTERPLANAR	129
APÊNDICE C - DADOS PARA CONSTRUÇÃO DA CURVA DE RUPTURA GOF-DI	130
APÊNDICE D - ADOS PARA CONSTRUÇÃO DA CURVA DE RUPTURA GOF-DI+CU	131

1 INTRODUÇÃO

O gás natural (GN) é um recurso bastante utilizado no Brasil e segundo o Balanço Energético Nacional ocupa a quarta posição na oferta geral de matrizes energéticas, ficando atrás apenas do petróleo, dos derivados da cana e da matriz hidráulica (EPE, 2021). Devido a sua relevância econômica, o aperfeiçoamento nas técnicas de refino do GN é de grande importância, pois influencia de forma positiva no setor energético do país. Neste sentido, uma das principais etapas no processo de refino é a remoção de gases ácidos, como o gás sulfídrico (H_2S) e o dióxido de carbono (CO_2), uma vez que tais gases provocam a formação de chuvas ácidas, poluição da água, do solo, intoxicação da fauna e flora, além de provocar corrosão das tubulações e diminuir o potencial energético do GN (HAIDER *et al.* 2020).

Os processos de absorção e/ou adsorção química e física são os métodos mais conhecidos de adoçamento e dessulfurização do GN, tais como processo Stretford, Sulfa Treat, Alcanolaminas, etc. Destaca-se ainda que o processo chamado de adoçamento remove os gases ácidos, enquanto a dessulfurização, remove os derivados de enxofre (S). Apesar de tais métodos serem amplamente utilizados, o aprimoramento das técnicas é de extrema necessidade, visto que as tecnologias estão avançando e exigindo que os métodos já utilizados sejam renovados a fim de acompanhar as novas exigências (ABD; NAJI, 2020; CHEN *et al.* 2021; GAO *et al.* 2018; NAKHJIRI *et al.* 2020; SANNI *et al.* 2020; WANG *et al.* 2020; ZAHID; SAKHETA; LEE, 2020).

O processo de adsorção é um fenômeno físico-químico que envolve a transferência de massa entre um material sólido e componentes líquidos e/ou gasosos. Nesse processo as espécies dos componentes fluídos são transferidas para a superfície do sólido através da diferença de concentração entre o fluido e a superfície do adsorvente. Dessa forma, as características principais para um bom adsorvente é uma grande área superficial, boa capacidade de adsorção, alta porosidade e seletividade frente ao adsorvato. Os adsorventes mais utilizados são carvão ativado, zeólitas, óxidos de cobre, ferro e zinco (BONATTO, 2013; MORAES, 2017; PARANDIN; RASHIDI, 2018; YANG *et al.* 2022).

Nessa perspectiva, o grafeno tem revolucionado o mercado tecnológico, e o seu derivado, o óxido de grafeno (GO), tem se apresentado como uma grande alternativa para o processo de adsorção de gases ácidos (COELHO, 2016; FAKHRAIE *et al.* 2021). A rota de síntese tradicional do GO é o método de Hummer, porém não atende a vários dos 12 princípios da química verde tais como: i) prevenção; ii) uso de solventes e auxiliares menos tóxicos; iii) evitar a formação de derivados; iv) catálise; v) segurança para a prevenção de acidentes; vi) prevenção da poluição vii) e economia de átomos (ABDELHALIM *et al.* 2020; DARAE; GHASEMY; RASHIDI, 2020; LENARDÃO *et al.* 2003).

A funcionalização do GO com aminas para formação do óxido de grafeno funcionalizado (GOF) é uma etapa importante para adsorção do H₂S, pois a incorporação de características básicas na estrutura do material melhora a interação com o gás (FAKHRAIE *et al.* 2021). Assim, a impregnação por via úmida é a metodologia mais aplicada para a síntese do GOF, e as aminas utilizadas podem ser a monoetanolamina (MEA), a dietilenotriamina (DI), a dietanolamina (DEA) e a piperazina (PP) (ABD; NAJI, 2020; ABDULRAHMAN *et al.* 2017; AHMAD *et al.* 2019; JIANFENG; MIN; ZHONGLI, 2019; SHOUKAT; PINTO; KNUUTILA, 2019).

Os princípios da química verde estão se tornando cada vez mais propagados, devido aos problemas ambientais, e a síntese de produtos “verdes” despertando interesses tecnológicos e industriais. Dessa forma, diversos estudos estão sendo desenvolvidos para obtenção do GO e do GOF por meio de rotas menos poluentes, como por exemplo a de decomposição térmica (DT) do ácido cítrico (AC), a síntese hidrotermal a partir de AC e ureia, a rota eletroquímica, e a aplicação de ultrassom (US) (DONG *et al.* 2012; FAKHRAIE *et al.* 2021; MENEZES *et al.* 2019; WANG *et al.* 2015).

Na decomposição térmica do AC há fornecimento de energia térmica à molécula que promove a liberação de água e favorece o processo de nucleação dos átomos de carbono, seguido de reticulação e empilhamento para formação do GO (DONG *et al.* 2012; WANG *et al.* 2015). Nessa metodologia boa parte dos princípios da química verde são atendidos como: i) prevenção; ii) uso de solventes e auxiliares menos tóxicos; iii) evitar a formação de derivados; iv) catálise; v) segurança para a prevenção de acidentes; vi) prevenção da poluição vii) economia de átomos; viii)

síntese de produtos menos perigosos; ix) e eficiência de energia (LENARDÃO *et al.* 2003).

A aplicação de US em um meio reacional promove alterações físico-químicas, devido a dois efeitos sinérgicos principais: a convecção e a cavitação, que promovem o efeito de ativação das reações químicas, a diminuição da camada de difusão, a formação de radicais, a diminuição da tensão superficial, a oxidação e a formação de defeitos superficiais (GARBELLINE; SALAZAR; AVACA, 2008; MASON, 1990; MCDONNELL; TIWARI, 2017; PAZ *et al.* 2018). Dessa forma, o uso da sonoquímica na síntese do GOF também atende as propostas da química verde, uma vez que cumpre os requisitos para a síntese de produtos menos perigosos, na busca pela eficiência energética, no uso de fontes renováveis de matéria-prima e na seletividade de produtos (MASON, 2003).

Diante do exposto, o objetivo geral do projeto foi sintetizar o GO, funcionalizá-lo com aminas e metais, para gerar os GOF's e realizar o processo de adsorção do H₂S presente no GN, utilizando uma mistura de padrão sintético. Assim, os objetivos específicos foram:

- Sintetizar o GO via decomposição térmica;
- Funcionalizar o GO com dietilenotriamina, formando o GOF-DI;
- Funcionalizar o GOF-DI com Cu e Fe formando o GOF-DI+Cu e o GOF-DI+Fe;
- Caracterizar os materiais sintetizados através das técnicas de espectroscopia de infravermelho por transformada em fourier (FTIR), difração de raios X (DRX), adsorção/dessorção de N₂, espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX), e análise termogravimétrica (TGA);
- Peletizar o GOF-DI e o GOF-DI+Cu;
- Realizar a montagem do sistema de adsorção do H₂S;
- Realizar testes de adsorção com o GO e os GOF's por meio da adaptação da técnica de dessorção a temperatura programada;
- Caracterizar os materiais após os testes de adsorção por FTIR e TGA;
- Realizar estudos cinéticos de adsorção do GOF-DI e do GOF-DI+Cu frente ao H₂S por meio da adsorção em coluna;
- Determinar a capacidade de adsorção do GOF-DI e do GOF-DI+Cu.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção será abordado os fundamentos relacionados ao desenvolvimento do trabalho como o gás natural, o gás sulfídrico, o óxido de grafeno, a química verde, o ultrassom e a adsorção.

2.1 GÁS NATURAL

Sabendo da importância do gás natural como matriz energética, faz-se necessário entender alguns fatores, tais como: definição, formação, composição, classificação, legislação, reservas e o processamento do gás natural no Brasil. Além de entender a sua importância econômica.

2.1.1 Definição, formação e classificação

O gás natural (GN) é um combustível fóssil (mais limpo que o carvão e o petróleo), não renovável, e sua real composição depende da sua origem (TEIXEIRA, 2015). Pode ser definido, de maneira geral, como a parte do petróleo que se apresenta na fase gasosa nas condições de temperatura e pressão ambiente (FIOREZE *et al.* 2013; RANP, 2008), contendo uma mistura de hidrocarbonetos leves como o metano (C₁), etano (C₂), propano (C₃) e butano (C₄), além de outros hidrocarbonetos mais pesados (C₅₊), apresentando ainda gases inertes, e outras substâncias potencialmente corrosivas com concentrações limitadas (ANP, 2008; SANNI *et al.* 2020).

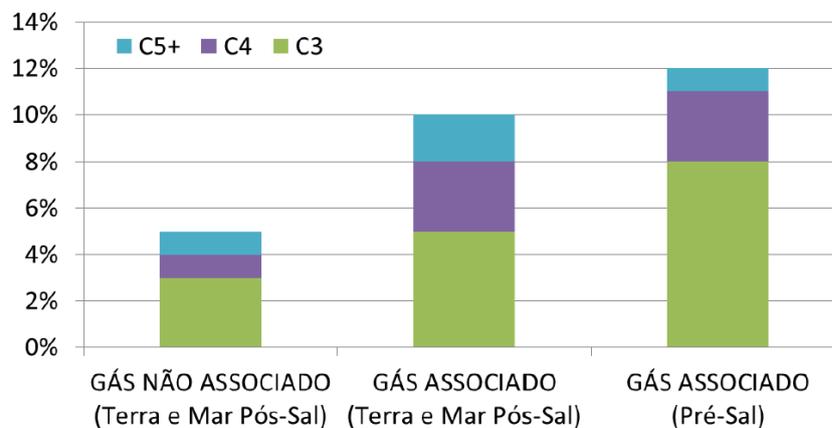
A origem do GN decorre da degradação da matéria orgânica, de organismos marinhos e de plantas por bactérias anaeróbias sob altas temperaturas e pressões (FIOREZE *et al.* 2013). Os acúmulos de GN são encontrados em estruturas geológicas sedimentares contendo rochas geradoras e rochas impermeáveis, chamadas de rochas reservatórias, rochas selantes e trapas (HAESER, 2017; TEIXEIRA, 2015).

De acordo com sua origem, o GN bruto, conhecido como gás natural úmido (GNU), pode ser classificado com gás associado ou não associado (FIOREZE *et al.*

2013; TEIXEIRA, 2015; ZAHID; SAKHETA; LEE, 2020). Quando o GNU é retirado de reservatórios produtores de petróleo é classificado como GNU associado, e possui em maior quantidade etano (C₂), propano (C₃), butano (C₄) e outros hidrocarbonetos pesados (C₅₊) (EPE, 2016; FIOREZE *et al.* 2013; ZAHID; SAKHETA; LEE, 2020). Porém, quando o reservatório não produz quantidade significativa de petróleo, mas sim de GNU, é classificado como GNU não associado, e possui maiores quantidades de metano (C₁) (EPE, 2016; ZAHID; SAKHETA; LEE, 2020).

Em conjunto com a classificação citada acima, é possível dividir o GNU conforme a sua composição. Do ponto de vista comercial, em que o valor agregado ao produto é levado em consideração, a riqueza do GNU é atribuída à presença de componentes mais pesados como propano (C₃), butano (C₄) e outros hidrocarbonetos pesados (C₅₊), pois quanto maior a fração destes componentes, maior o poder calorífico, o que ocasiona a transformação do GNU em produtos com maior valorização comercial (ALMEIDA; FERRARO, 2013; EPE, 2016). Portanto, classifica-se como: i) gás rico o GNU que apresenta, em conjunto, teores de C₃, C₄ e C₅₊ superiores a 8%, ii) gás mediano com teores entre 6% e 8%, e iii) gás pobre com teor menor que 6% (ALMEIDA; FERRARO, 2013; EPE, 2016), conforme Figura 1.

Figura 1 - Riqueza média do GNU proveniente de três tipos de campos produtores



Fonte: EPE (2016)

Segundo Teixeira (2015) é possível definir a cadeia produtiva do GN em cinco etapas (FIOREZE *et al.* 2013; TEIXEIRA, 2015):

- 1) Exploração: aqui são realizados estudos geológicos a fim de identificar os acúmulos de petróleo ou gás, comprovado pela perfuração do poço. Caso seja determinado a viabilidade econômica, realiza-se a extração.
- 2) Produção: pode ser *onshore* ou *offshore*, onde o GNU é extraído e levado a um processamento primário para retirada de água, partículas sólidas, gás carbônico e dessulfurização.
- 3) Processamento: o processamento de refino acontece nas Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGN), onde é realizado a desidratação e o fracionamento do GNU, gerando como subprodutos o gás natural seco (GNS), o gás liquefeito de petróleo (GLP) e a gasolina.
- 4) Transporte: o GNS segue para transporte e distribuição através de gasodutos de aços ou cilindros até as *city gates*.
- 5) Distribuição: nas *city gates* o GNS é distribuído, geralmente na forma gasosa, para os setores de consumo.

As correntes geradas no fracionamento do GN podem ser utilizadas em diversas aplicações na matriz energética do país para geração de energia elétrica, aplicações nos setores industriais e de transportes (ALMEIDA; FERRARO, 2013; EPE, 2016; EPE, 2020).

2.1.2 Composição do gás natural no Brasil

De forma geral, no Brasil, o GN apresenta a seguinte composição: C₁ correspondendo a 80% da mistura, seguido de C₂ com uma média de 10%, outros hidrocarbonetos como C₃, C₄ e C₅₊ com 5%, e mais 5% de contaminantes, como compostos de enxofre (sulfeto de carbonila, dissulfeto de carbono, mercaptanas), gases inertes (nitrogênio e dióxido de carbono), e substâncias potencialmente corrosivas (dióxido de carbono, gás sulfídrico, água) (EPE, 2016). Porém, a composição real do GN depende da sua origem (TEIXEIRA, 2015), conforme Tabela 1.

Tabela 1 - Composição do GN no Brasil (%volume)

Componentes	Estados						
	CE/RN	SE/AL	BA	ES	RJ	SP	AM
C ₁	74,53	81,32	81,14	88,16	79,69	87,98	68,88
C ₂	10,40	8,94	11,15	4,80	9,89	6,27	12,20
C ₃	5,43	3,26	3,06	2,75	5,90	2,86	5,19
C ₄	2,81	1,84	1,39	1,55	2,13	1,16	1,80
C ₅	1,30	0,74	0,72	0,44	0,77	0,27	0,43
C ₆₊	1,40	0,42	0,30	0,44	0,44	0,07	0,18

Fonte: Adaptado de Vaz; Maia; Santos (2008)

Os contaminantes presentes no GNU causam problemas na segurança do processamento e na eficiência do produto, e devem ser removidos. Os gases ácidos (H₂S e CO₂), por exemplo, são os contaminantes mais relevantes do GN. O CO₂, por exemplo, reduz o poder calorífico do GN diminuindo a potência do motor (ABD; NAJI, 2020; HAIDER *et al.* 2020; NAKHJIRI *et al.* 2020; SANNI *et al.* 2020), enquanto o H₂S corrói tubulações e motores, além de ser explosivo e tóxico para a vida humana e aquática (SANNI *et al.* 2020).

A Tabela 2 reúne os principais efeitos econômicos, operacionais e ambientais causados pelos gases ácidos.

Tabela 2 - Efeitos econômicos, operacionais e ambientais causados pelos gases ácidos

Gases ácidos	Efeitos
CO ₂ e H ₂ S	- Aumento do custo operacional
	- Aumento do custo da manutenção de equipamentos - Provoca chuva ácida
H ₂ S	- Corrosão dos dutos - Pode formar H ₂ SO ₄ em contato com a umidade - Altamente reativo com a maioria dos metais
	- Tóxico e venenoso - Pode causar dor de cabeça, tontura e inconsciência dependendo da concentração - Pode ser letal acima dependendo da concentração
	- Redução do poder calorífico - Aumenta o risco de fratura dos dutos
CO ₂	- Principal contribuinte para o aquecimento global e para as mudanças climáticas - Permanece mais tempo na atmosfera superior do que outros gases

Fonte: Adaptado de Haider *et al.* (2020)

2.1.3 Reservas do gás natural no Brasil

Segundo o Boletim de Recursos e Reservas de Petróleo e Gás Natural publicado em março de 2020, pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), as reservas de petróleo e gás natural são definidas através da Resolução ANP N° 47/2014. Nessa Resolução as orientações são realizadas pelo *Petroleum Resources Management System* que classifica as reservas de acordo com a probabilidade de comercialidade dos recursos e pelo nível de incerteza da quantidade recuperável, com 4 categorias (ANP, 2020):

- Reservas provadas (1P): quantidade de petróleo ou gás natural recuperável comercialmente dos reservatórios com condições econômicas e métodos operacionais definidos. Os métodos probabilísticos indicam que a quantidade recuperada deve ser igual ou maior a estimativa inicial em 90%.
- Reservas prováveis (2P): quantidade de petróleo ou gás natural recuperável, onde a recuperação é menos provável que as Reservas Provadas, porém, apresentam maior recuperabilidade que as Reservas Possíveis. Os métodos probabilísticos indicam que a quantidade recuperada deve ser igual ou maior a soma das estimativas das Reservas Provadas e Prováveis em 50%.
- Reservas possíveis (3P): quantidade de petróleo ou gás natural com menor probabilidade de recuperação em relação as Reservas Prováveis. Os métodos probabilísticos indicam que a quantidade recuperada deve ser igual ou maior a soma das estimativas das Reservas Provadas e Prováveis e Possíveis em 10%.
- Recursos contingentes: quantidade de petróleo ou gás natural possivelmente recuperável, porém a produção não é acessível devido a alguma contingência.

A Tabela 3 apresenta os recursos de GN, em volume, nas bacias terrestres e marítimas por região.

Tabela 3 - Proporção das reservas de gás natural (milhões m³) no Brasil no ano de 2020

Bacias	Reservas 1P	Reservas 2P	Reservas 3P	R. Contingentes
Ambiente Marítimo				
Alagoas	213,11	213,11	213,11	-
Camamu	3.747,60	3.997,29	7.419,48	1.148,86
Campos	49.658,90	71.134,22	83.833,13	48.927,99
Espírito Santo	259,75	270,43	281,95	1.590,39
Potiguar	1.348,94	1.899,47	2.487,59	22,03
Santos	205.580,58	244.605,21	265.463,85	62.400,98
Sergipe	181,99	317,74	451,31	-
Mar Total (MMm³)	260.990,87	322.437,47	360.150,42	114.090,26
Ambiente Terrestre				
Alagoas	869,47	2.163,68	2.608,83	508,16
Amazonas	5.524,06	5.982,20	6.518,32	-
Barreirinhas	143,78	143,78	143,78	-
Camamu	34,88	34,88	34,88	-
Espírito Santos	291,73	383,66	407,42	466,02
Parnaíba	24.633,47	26.489,22	29.071,59	-
Potiguar	1.634,26	1.830,31	1.858,88	83,42
Recôncavo	5.881,82	7.064,50	8.136,73	4.289,76
Sergipe	277,24	337,26	339,61	593,04
Solimões	37.297,63	40.748,52	41.196,33	4.826,69
Tucano Sul	585,56	727,56	775,76	55,51
Terra Total (MMm³)	77.173,91	85.905,59	91.092,12	10.822,60
Terra + Mar Total (MMm³)	338.164,77	408.343,06	451.242,54	124.912,86

Fonte: ANP (2021)

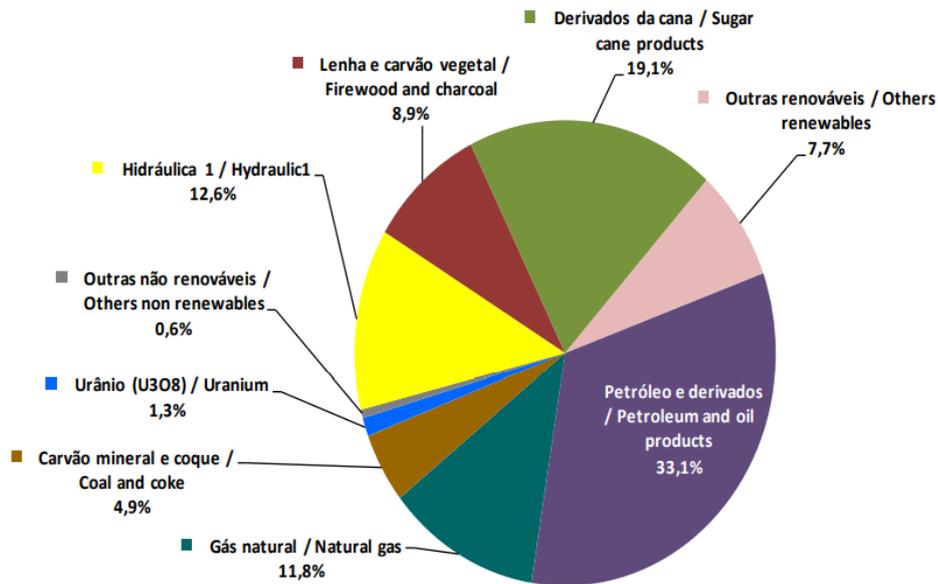
Assim, verifica-se que no Brasil, as maiores reservas de GN são encontradas no ambiente marítimo que comporta 260.990,87 MM m³ de reservas provadas (1P) de GN, correspondendo a 77% a mais que o ambiente Terrestre. O Estado de Sergipe, por exemplo, possui um dos campos terrestres mais importantes de petróleo e GN no Nordeste, chamado de Carmópolis (HAESER, 2017). Descoberto em 1963, Carmópolis tem como fluido principal o petróleo, com 11 estações de processamento, além de possuir o Polo Gás que tem a capacidade de processamento de 200 mil m³.dia⁻¹ de gás natural (ANP, 2016). O GNU chega à UPGN no Polo Gás com um percentual de aproximadamente 200 ppm (2.10⁵ mg.m⁻³) de gás sulfídrico, e ao passar pelo processamento o GNS atinge o percentual regulamentado de 13 mg.m⁻³ H₂S.

2.1.4 Importância econômica

Devido aos problemas ambientais, como o aquecimento global, causado principalmente pela emissão de CO₂ (ABD; NAJI, 2020; CHEN *et al.* 2021; NAKHJIRI *et al.* 2020) proveniente da queima de combustíveis fósseis, novas rotas de matrizes energéticas estão sendo utilizadas como os biocombustíveis, o álcool, o gás natural, a hidráulica, a solar, e entre outras (KERDAN *et al.* 2019).

Além do fator ambiental, o país que apresenta diversidade energética apresenta melhores desenvolvimentos econômicos, visto que a dependência dos combustíveis fósseis vem ocasionando restrições. Em termos de sustentabilidade energética, que considera a segurança, a igualdade e a sustentabilidade ambiental o Brasil está se tornando um país mais sustentável com o aumento da diversificação de sua matriz, conforme Figura 2 (KERDAN *et al.* 2019).

Figura 2 - Matriz energética no Brasil

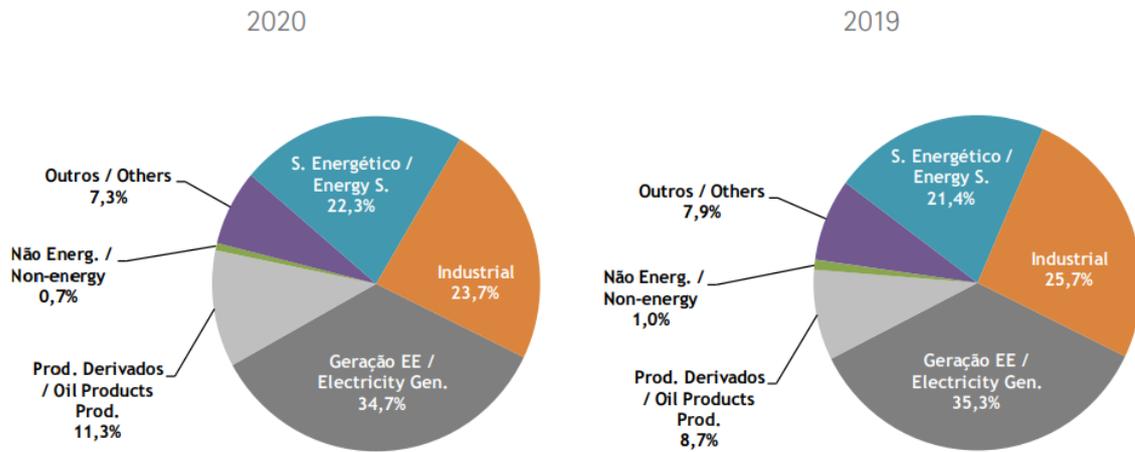


Fonte: EPE (2021)

O gás natural ocupa a quarta posição, Figura 2, na oferta de matriz energética no Brasil participando com 11,8% (EPE, 2021). Logo, é possível notar a importância do gás natural no país, sendo uma boa alternativa econômica, pois possui preço competitivo e menores emissões de carbono (ZAHID; SAKHETA; LEE, 2020) quando comparado com a principal matriz energética, ou seja, os produtos derivados do petróleo (33,1%, Figura 2) (KERDAN *et al.* 2019).

A participação de 11,8% do GN na matriz energética do país é decorrente de uma produção diária de 122,5 milhões de $\text{m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$ e da importação de 26,9 milhões de $\text{m}^3 \cdot \text{dia}^{-1}$ (EPE, 2020). O consumo do GN no Brasil é distribuído em áreas como as indústrias e a geração de energia elétrica, conforme o gráfico da Figura 3.

Figura 3 - Consumo do gás natural no Brasil

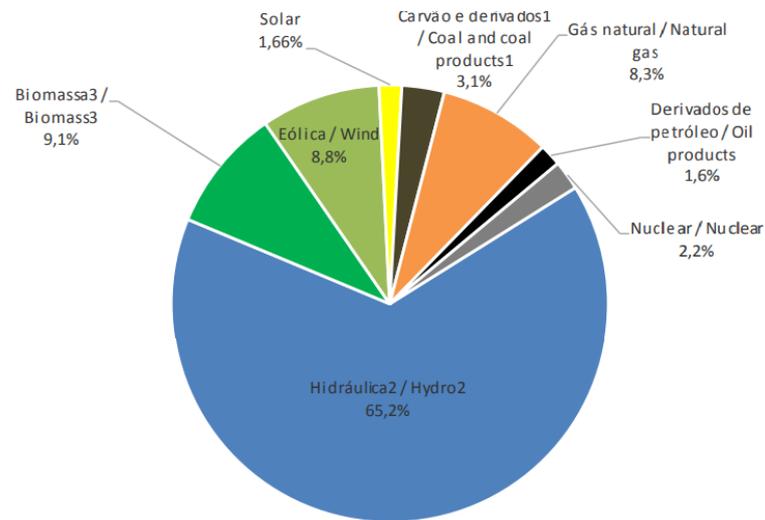


Fonte: EPE (2021)

A importância do gás natural também se faz notar no setor de distribuição de energia elétrica, uma vez que em 2020 34,7% da matriz energética do GN foi utilizada para geração de energia elétrica, conforme Figura 3. Contudo, neste ramo de consumo, as hidrelétricas participam de forma muito mais expressiva com 65% de atuação (EPE, 2021). Cabe ressaltar que as hidrelétricas, apesar de apresentarem baixa poluição de carbono, estão passíveis de apagões devido ao aumento de consumo energético e da necessidade de atualização das redes, além de enfrentarem problemas hidrológicos, geológicos e climáticos, como secas e enchentes que resultaram nos problemas energéticos de 2001, 2014 e 2015 (KERDAN *et al.* 2019; LEAL; REGO; RIBEIRO, 2019).

A geração de energia elétrica produzida a partir do GN ocupa a quarta posição, com 8,3%, e pode atuar como uma ponte de transição para investir em melhores matrizes energéticas para geração de energia elétrica, mais sustentáveis e de baixa emissão de carbono (LEAL; REGO; RIBEIRO, 2019), conforme as demais fontes mostradas na Figura 4.

Figura 4 - Matriz energética para geração de energia elétrica



Fonte: EPE (2021)

2.1.5 Legislação

A regulamentação do GN está descrita na Constituição Federal do Brasil de 1988, e nas Leis de nº 9.478 de 1997, Lei de nº 11.097 de 2005 e na Lei de nº 11.909 de 2009.

No âmbito federal, a ANP regula a comercialização do GNS, de origem nacional ou importado, através da Resolução de nº 16/2008 em conjunto com o Regulamento Técnico de nº 2/2008, conforme verifica-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Especificação do gás natural seco. Resolução ANP N° 16/2008

Característica	Unidade	Limites ¹			Método		
		Norte	Nordeste	Centro-Oeste, Sudeste e Sul	NBR	ASTMD	ISO
Poder calorífico superior	kJ.m^{-3}	34.000 a 38.400	35.000 a 43.000		15213	3588	6976
Metano, mín.	% mol	68,0	85,0		14903	1945	6974
Etano, máx.	% mol	12,0	12,0		14903	1945	6974
Propano, máx.	% mol	3,0	6,0		14903	1945	6974
Butano e mais pesados, máx.	% mol	1,5	3,0		14903	1945	6974
Inertes ($\text{N}_2 + \text{CO}_2$), máx.	% mol	18,0	8,0	6,0	14903	1945	6974
CO_2 , máx.	% mol		3,0		-	1945	6974 6326-3
Enxofre Total, máx.	mg.m^{-3}		70		-	5504	6326-5 19739
Gás sulfídrico (H_2S), máx.	mg.m^{-3}	10,0	13,0	10,0	-	5504 6228	6326-3

Fonte: Adaptado de ANP (2008)

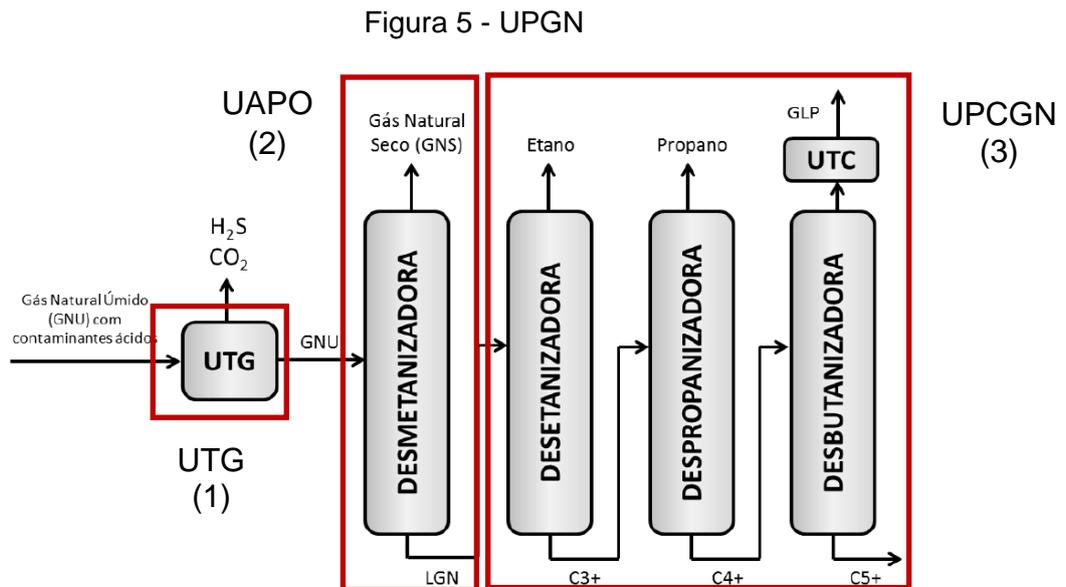
¹ As especificações são valores referidos a 20°C e 1 atm, em base seca.

2.1.6 Processamento do gás natural

A fim de atender aos padrões técnicos exigidos pela ANP para comercialização (ANP n° 16/2008), o GNU é submetido a algumas etapas de condicionamento, que tem início nos campos de produção onde é submetido a

remoção de partículas líquidas e impurezas, seguindo, então, para os gasodutos até a UPGN (EPE, 2016).

Na UPGN acontece o tratamento e fracionamento do gás, no qual é possível dividi-la em três unidades principais (EPE, 2016), conforme Figura 5:



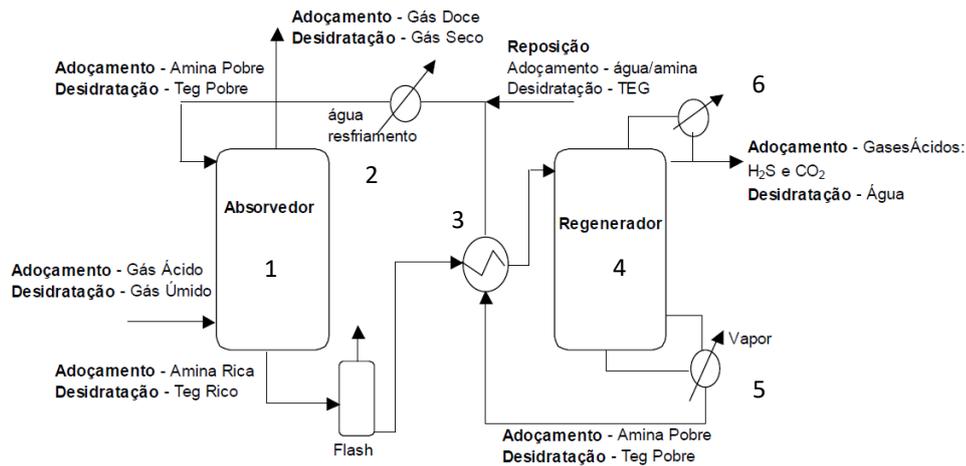
Fonte: Adaptado de EPE (2016)

- 1- Unidade de Tratamento do Gás (UTG): onde acontece o condicionamento do GNU, removendo água, H₂S e CO₂;
- 2- Unidade de Ajuste de Ponto de Orvalho do GN (UAPO): remove a umidade e separa os hidrocarbonetos leves dos mais pesados;
- 3- Unidade de Processamento de Condensado (UPCGN): responsável pela separação das frações leves existentes no condensado de GN.

A depuração dos gases ácidos (H₂S e CO₂) é chamada de adoçamento do GNU, onde o GNU ácido entra na unidade UTG e passa por processamentos de absorção e/ou adsorção química e física, saindo da unidade como GNU doce. Um modelo do processo de adoçamento na unidade de UTG utilizando solução de aminas pode ser observado na Figura 6, onde também ocorre a desidratação do

GNU (COELHO; MORAES; MACIEL, 2007; HAIDER *et al.* 2020; SANTANA; MACHADO, 2014).

Figura 6 - Adoçamento do GN com soluções de aminas



Fonte: Coelho; Moraes; Maciel (2007)

- 1- A solução de aminas (pobre em gases ácidos) é resfriada (2) e bombeada para o topo da coluna de um absorvedor (1);
- 2- Em seguida entra em contato em contracorrente com o GNU, absorvendo os gases ácidos;
- 3- O GNU sai pelo topo do absorvedor (1) purificado, enquanto a solução de aminas rica em gases ácidos sai pela base, sendo encaminhado para um trocador de calor (3);
- 4- A solução de aminas rica já aquecida é bombeada para o topo de uma coluna de regeneração (4), onde acontece a separação dos gases ácidos das aminas, através do aquecimento da coluna por uma caldeira geradora de vapor (5);
- 5- Assim, os gases ácidos saem da coluna de regeneração (4) pelo topo e são resfriados (6) para condensar o excesso de vapor, enquanto a solução de aminas pobre é encaminhada de volta para o topo da coluna do absorvedor (1).

Após o tratamento na unidade UTG, o GNU doce segue para o fracionamento através do processo criogênico, onde o GNU é submetido a uma diminuição da temperatura atrelada a outros fatores físicos que condensam a parte do gás correspondente às frações mais pesadas promovendo o fracionamento em dois principais produtos (EPE, 2016):

- 1- Gás Natural Seco (GNS): correspondendo à fração mais leve;
- 2- Líquido de Gás Natural (LGN): condensado do gás que corresponde às frações mais pesadas. O LGN é conhecido como a riqueza do GN e a partir dele é formado o gás liquefeito de petróleo (GLP) e a gasolina.

Os principais processos criogênicos na UPGN estão descritos na Tabela 5 a seguir, sendo a escolha do processo dependente de fatores técnicos como vazão, pressão, composição do GNU, recuperação dos componentes e qualidade do GNS produzido, além de fatores econômicos (EPE, 2016).

Tabela 5 - Principais processos criogênicos

Expansão Joule-Thomson	Há partir de válvula de controle de pressão ocorre a redução da temperatura do gás e permite a liquefação dos hidrocarbonetos mais pesados.
Refrigeração Simples	Na etapa de redução da temperatura utilizam-se ciclos de refrigeração com propano e para desidratação monoetilenoglicol.
Absorção Refrigerada	Proporciona a redução da temperatura através de ciclos de propano e pela absorção exotérmica utilizando aguarrás como óleo de absorção.
Turboexpansão	Utiliza um turboexpansor para promover a queda na temperatura do gás.

Fonte: EPE (2016)

2.1.7 Dessulfurização do gás natural

Na unidade UTG têm-se os processos de adoçamento do gás natural que correspondem a remoção dos gases ácidos (CO_2 e H_2S) que utilizam técnicas baseadas nas propriedades dos solventes como à solubilidade, à viscosidade, à corrosividade, à densidade, à estabilidade térmica e à pressão parcial de vapor (GAO *et al.* 2018; SANNI *et al.* 2020). Logo, os fatores que favorecem a depuração eficaz dos gases ácidos levam em consideração a alta solubilidade dos gases no solvente, baixa energia de regeneração, baixo custo operacional e cuidado ao meio ambiente (HAIDER *et al.* 2020).

A remoção especificamente de compostos sulfurados, como o H_2S , é chamada de dessulfurização do GN e pode ser subdivida em processo por: i) via úmida onde há absorção do H_2S em meio líquido, e ii) o processo por via seca, também conhecido como método da fase gasosa onde o gás ácido é oxidado na fase gasosa (SANTANA; MACHADO, 2014).

A Tabela 6 apresenta os métodos de remoção de H_2S e CO_2 mais conhecidos e utilizados mundialmente (GAO *et al.* 2018; SANNI *et al.* 2020; SANTANA; MACHADO, 2014).

Tabela 6 - Métodos para remoção de H₂S e CO₂

Tratamento Cáustico (SANTANA; MACHADO, 2014)	Solução aquosa de NaOH e KOH. Método pouco utilizado devido à baixa eficiência e alto consumo.
Processo Stretford (SANTANA; MACHADO, 2014)	Solução aquosa de vanádio com valência 5+, ácido antraquinona dissulfônico e NaCO ₃ . Pouco utilizado devido a preocupações ambientais.
Processo LO–CAT (SANTANA; MACHADO, 2014)	Solução alcalina, seguida por uma solução de quelato de ferro. Amplamente utilizado no mundo.
Processo Sulferox (SANTANA; MACHADO, 2014)	Solução alcalina, seguida por uma solução de quelato de ferro. Diferencia do Processo LO–CAT apenas na oxidação do ferro e sua regeneração.
Alcanolaminas (SANTANA; MACHADO, 2014)	Soluções de aminas seletivas para captura de H ₂ S. Utilizado na UPGN de Carmópolis.
Processo Claus (SANTANA; MACHADO, 2014)	Processo de oxidação baseado em 2 etapas: uma térmica e outra catalítica (Fe ₂ O ₃ ou Al ₂ O ₃).
Processo SulfaTreat (SANTANA; MACHADO, 2014)	Remoção seletiva de H ₂ S, em leito granular poroso a base de ferro.
Absorção Rectisol (CHEN <i>et al.</i> 2021; GAO <i>et al.</i> 2018; SANNI <i>et al.</i> 2020)	Utiliza metanol frio para remover H ₂ S e CO ₂ . Temperatura de operação muito baixa.
Absorção por amina e solução caustica (SANNI <i>et al.</i> 2020)	Componente dietanolamina e Ca(OH) ₂ . Remove H ₂ S e CO ₂ .
Absorção Amina (ZAHID; SAKHETA; LEE, 2020)	Componente metil dietanolamina. Seletivo para H ₂ S.
Líquidos Iônicos (WANG <i>et al.</i> 2020)	Componente líquidos iônicos como [BeMPYO][H ₂ PO ₄] e [EMIM] [H ₂ PO ₄]. Remove: H ₂ S e CO ₂ .
Membranas (NAKHJIRI <i>et al.</i> 2020)	Componente: solução aquosa de K ₂ CO ₃ em membrana de fibra oca. Remove: H ₂ S e CO ₂

Fonte: O autor (2022)

O aprimoramento e a busca por novas metodologias nas técnicas de adsorção e/ou absorção química e física nas unidades de UTG para adoçamento do GNU ácido é bastante importante, visando o desenvolvimento de novas rotas competitivas, inovadoras e eficientes (WANG *et al.* 2020), visto que as técnicas existentes (Tabela 6) no geral apresentam falhas como a formação de espumas, arrastamento e corrosões, além de apresentarem problemas na regeneração do solvente e altos custos de operação (HAIDER *et al.* 2020; NAKHJIRI *et al.* 2020).

De forma geral é possível citar os aspectos positivos e negativos em relação às técnicas de remoção de gases ácidos (Tabela 6), conforme Tabela 7 a seguir.

Tabela 7 - Vantagens e desvantagens das técnicas de remoção de gases ácidos

Técnica	Vantagens	Desvantagens
Absorção química + aminas	Alta eficiência > 99%; médio custo de operação; alta seletividade	Baixa regeneração envenenamento de aminas por O ₂ ; formação de espumas
Absorção química + cáusticos	Boa eficiência;	Difícil regeneração; corrosão
Absorção química com solventes carbonatados	Baixa volatilidade; baixa corrosão	Baixa eficiência comparado com as aminas
Separação por membrana	Boa eficiência CO ₂ > 92-96%; médio custo de operação; altamente seletivo; não apresenta corrosão	Alto custo para regeneração; baixa vida útil; baixa eficiência para H ₂ S;
Líquidos iônicos	Alta eficiência > 99%; alta estabilidade térmica; baixa pressão de vapor; média seletividade; baixa corrosão; alta regeneração	Menor captura de gases ácidos que as aminas; alta viscosidade; baixo coeficiente de difusão
Adsorção e pressão a vácuo	Alta eficiência > 95-98%; operação simples e controlável; média seletividade; não apresenta corrosão	Alto custo de operação e regeneração; extenso controle de processo

Fonte: Haider *et al.* (2020)

Na dessulfurização do GN a absorção por aminas é um dos métodos mais utilizados (AHMAD *et al.* 2019; HAIDER *et al.* 2020; JAAFARI; JAFFARY; IDEM, 2018; ZAHID; SAKHETA; LEE, 2020), onde estas reagem com os gases ácidos através de reações ácido-base exotérmicas e são solventes regenerativos.

A alcanolaminas é a classe de amina mais utilizada, e dentro dela estão as aminas primárias, monoetanolamina (MEA), as secundárias, dietanolamina (DEA) e a piperazina (PP), e as terciárias, metil-dietanolamina (MDEA). Ressalta-se que as aminas terciárias são seletivas para H₂S, enquanto as aminas primárias e secundárias são seletivas para CO₂ (ABD; NAJI, 2020; ABDULRAHMAN *et al.* 2017; AHMAD *et al.* 2019; JAAFARI; JAFFARY; IDEM, 2018; JIANFENG; MIN; ZHONGLI, 2019; SANNI *et al.* 2020; SHOUKAT; PINTO; KNUUTILA, 2019).

Ahmad *et al.* (2019) realizaram uma simulação através do “*Software Aspen One*” com objetivo de remover aproximadamente 90% de CO₂ e H₂S presente no GN, utilizando MEA, DEA, MDEA e umas misturas em diferentes concentrações entre MEA e MDEA. Assim, observaram que a mistura entre MEA e MDEA apresentam uma eficiência de 95-97% em relação ao CO₂ e 99% para H₂S, enquanto a amina primaria (MEA) teve uma eficiência de 98% CO₂ e 79% H₂S. A amina secundária (DEA) apresentou 82% para CO₂ e 93% H₂S, e a amina terciária (MDEA) 28% CO₂ e 99% H₂S. Logo, é possível observar que as aminas primárias têm maior seletividade para CO₂, enquanto as secundárias e terciárias são seletivas para H₂S, e que a mistura entre as aminas corresponde a uma solução interessante para a remoção dos gases ácidos presentes no GN.

Abdulrahman *et al.* (2017) também chegaram à mesma conclusão ao analisar as aminas DEA e MDEA através do *Software Engineering's ProMax*, além de diminuir em 30% o vapor de consumo das condições operacionais. Jianfeng; Min; Zhongli (2019) utilizaram um modelo de simulação através do *Software ProMax* para otimizar os parâmetros operacionais da absorção dos gases ácidos utilizando MDEA, mostrando a seletividade dessa amina terciária e a diminuição do consumo de energia operacional total em 19%.

Shoukat; Pinto; Knuutila (2019) realizaram os estudos de 12 aminas em soluções aquosa, em soluções de etileno glicol e em soluções de trietilenoglicol, a

fim de identificar a remoção mais eficiente de H_2S presente no gás natural. Para isso, analisaram os efeitos de pKa, dos solventes, da pressão parcial de H_2S , da temperatura, e da concentração de aminas. Dessa forma, conseguiram identificar que soluções aquosas de aminas, que contêm maior quantidade de grupos hidroxilas e a presença de grupos etóxi em suas estruturas, possuem maior absorção de H_2S . Além disso, notaram que a absorção do gás aumenta com o aumento do pKa.

Segundo Daraee; Ghasemy; Rashidi (2020) o método por adsorção através dos materiais de carbono apresenta vantagens como: inercia química e estabilidade em meio ácido e básico. Também é possível modificar a superfície dos materiais de carbono de acordo com a finalidade de aplicação aumentando, assim, as interações. Os autores descrevem a importância do grafeno nas técnicas de adsorção de H_2S , em decorrência da grande área superficial e volume de poros das folhas de GO. Os autores também mostram que a alteração da distância entre as camadas de grafeno, que pode ocorrer através da incorporação de óxidos de metais na superfície do grafeno, favorece o processo de adsorção, pois as folhas podem ser acessadas por ambos os lados aumentando os sítios ativos para a adsorção.

Aguiar; Guimarães; Coelho (2017) avaliaram a dessulfurização de gás natural utilizando três adsorventes: carbono ativado granular virgem (CA-Virgem), carbono ativado granular impregnado com cloreto de ferro II (CA- $FeCl_3$) e carbono ativado oxidado com ácido nítrico (CA- HNO_3). Foi observado que após as duas modificações houve uma diminuição da área superficial e pela curva de ruptura observou-se que os adsorventes CA- $FeCl_3$ e CA- HNO_3 melhoraram a capacidade de adsorção dos compostos de enxofre, quando comparado com CA-Virgem, no qual o adsorvente CA- $FeCl_3$ apresentou melhores resultados quando comparado aos obtidos com o CA- HNO_3 .

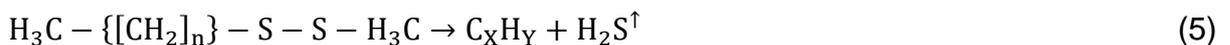
2.2 GÁS SULFÍDRICO

O gás sulfídrico (H_2S), também conhecido como sulfeto de hidrogênio, é um gás incolor, mais denso que o ar, inflamável, apresenta odor característico de ovo podre, além de ser altamente tóxico para a vida humana e aquática, inclusive para

exposições em pequenas concentrações abaixo de 100 ppm (DARAE; GHASEMY; RASHIDI, 2020; MAINIER; VIOLA, 2005; NAKHJIRI *et al.* 2020; SILVA, 2009).

Como é um gás ácido, corrói tubulações e motores, formando uma camada de sulfeto ferroso (FeS), podendo causar vazamentos e explosões (DARAE; GHASEMY; RASHIDI, 2020; SANI *et al.* 2020). Em solução aquosa o H₂S torna-se o ácido sulfídrico com potencial de ionização fraco, na presença do ar pode formar uma mistura explosiva e a sua queima forma o dióxido de enxofre (SO₂) (MAINIER; VIOLA, 2005; SILVA, 2009).

Os precursores para formação do H₂S são os compostos que possuem fontes de enxofre (S) como os sulfatos (SO₄²⁻) que estão presentes, por exemplo, em minerais e sedimentos marinhos, mediados por bactérias redutoras de sulfatos (BRS) ou decomposição térmica dos minerais que proporcionam uma reação de oxirredução. Uma outra fonte de formação do H₂S corresponde ao craqueamento da matéria orgânica como sulfetos (S²⁻) e dissulfetos (S₂²⁻) orgânicos conforme as equações das reações de 1 a 5 a seguir (MAINIER; VIOLA, 2005; SILVA, 2009):



Assim, a presença do H₂S no petróleo e no gás natural pode ser explicada pela dissolução de sulfatos minerais, pela decomposição das rochas, principalmente as que contêm sulfato de cálcio (CaSO₄) e sulfeto ferroso (FeS), pela decomposição de compostos orgânicos sulfurados e pela ação de bactérias redutoras de sulfato. O H₂S também pode ser encontrado em diversos ambientes como no mar, nas

erupções vulcânicas, nos esgotos, em águas subterrâneas e ambientes contaminados com bactérias (MAINIER; VIOLA, 2005; SILVA, 2009).

Nos processos industriais, o H₂S é proveniente dos tratamentos de matérias primas como efluentes, petróleo e gás natural, que passam por processos como decapagem ácida, fermentação, remoções físicas e lavagens ácidas, como mostram algumas Equações de reações a seguir (MAINIER; VIOLA, 2005; SILVA, 2009):



Para os seres humanos o envenenamento pelo H₂S depende da concentração e do tempo de exposição, podendo causar inibição do olfato, irritação ocular e asfixia, devido a possibilidade de incapacitar a funcionalidade dos pulmões, além da paralisia do sistema nervoso (MAINIER; VIOLA, 2005; SILVA, 2009), conforme Tabela 8.

Tabela 8 - Efeitos do H₂S para os seres humanos

Concentração de H ₂ S (ppm)	Tempo de Exposição	Efeitos
0,05 - 5	1 min	Detecção do odor
10 - 30	6 - 8 h	Irritação dos olhos
50 - 100	30 min – 1 h	Conjuntivite, dificuldade de respiração
150 - 200	2 - 15 min	Perda de olfato
250 - 350	2 - 15 min	Irritação dos olhos
350 - 450	2 - 15 min	Inconsciência, convulsão
500 - 600	2 - 15 min	Distúrbios respiratórios e circulatórios
700 - 1500	0 - 2 min	Colapso, morte

Fonte: Mainier; Viola (2005)

Diversas medidas são altamente importantes para o manuseamento do H₂S, tais como: sistemas de detecção e alarme, placas alertáveis, bandeirolas sinalizando a direção do vento, aumento dos cuidados locais, principalmente em regiões mais baixas das instalações, garantia da funcionalidade do sistema de ventilação e exaustão. Destaca-se ainda a relevância na utilização de máscaras com filtro químico do tipo PARAT II, para situações em que a atmosfera apresente um mínimo de 18% de oxigênio e máximo de 150 ppm de H₂S (SILVA, 2009).

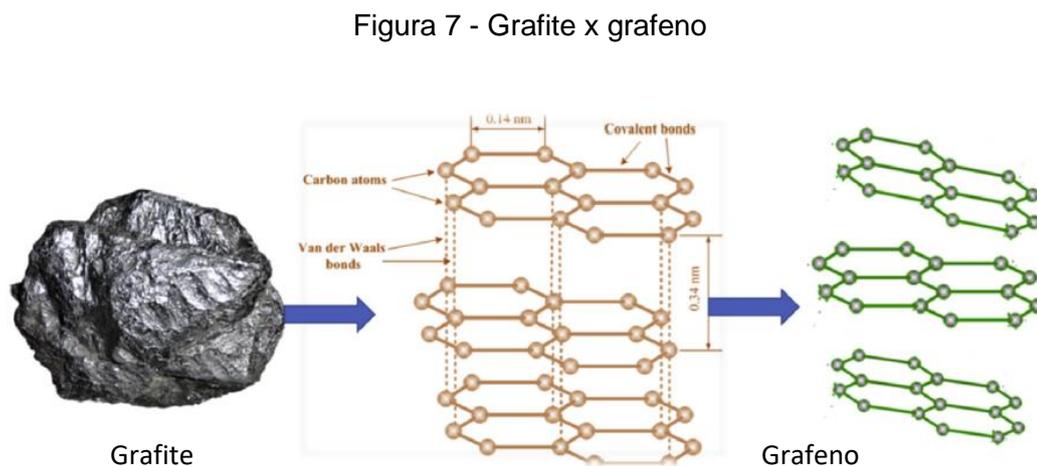
2.3 ÓXIDO DE GRAFENO

O óxido de grafeno é um material a base de carbonos com hibridização sp² e sp³, logo, a relevância para compreender as propriedades desse composto está relacionada com o carbono e seus alótropos, bem como o grafeno e seus defeitos.

2.3.1 O carbono e seus alótropos

O carbono é um elemento altamente essencial, estando presente em diversas áreas (ECHEVERRIA *et al.* 2021; SHARMA *et al.* 2020; TIWARI *et al.* 2020;) e suas propriedades dependem de sua estrutura química (ABDELHALIM *et al.* 2020; ECHEVERRIA *et al.*, 2021). O carbono dispõe de quatro elétrons ligantes em sua camada de valência, é tetravalente, o que permite diversas fórmulas estruturais, conhecidas por os alótropos de carbono, como por exemplo, o grafite e o diamante. Tais estruturas se diferenciam entre si apenas pelo arranjo geométrico dos átomos, que correspondem, respectivamente, a hibridização sp^2 e sp^3 (ECHEVERRIA *et al.*, 2021; SHARMA *et al.* 2020).

O grafite é o alótropo do carbono mais abundante, sendo um material de grande importância tecnológica industrial e sua disposição espacial 3D corresponde a uma rede de camadas de carbonos com estrutura hexagonal e hibridização sp^2 , no qual o rompimento entre as redes forma um outro alótropo, o grafeno (TIWARI *et al.* 2020), conforme a Figura 7. Portanto, é possível destacar que o grafite é formado por várias camadas de grafeno ligadas entre si através das interações de Van der Waals (DARAE; GHASEMY; RASHIDI, 2020).



Fonte: Adaptado de Tiwari *et al.* (2020)

2.3.2 O grafeno

O grafeno possui apenas átomos de carbonos com hibridização sp^2 , e a sua espessura é limitada à espessura do átomo de carbono, visto que não possui interações de Van Der Waals com outras folhas, classificado, portanto, como um material bidimensional. É um semicondutor de banda zero com diâmetro de Bohr de éxciton infinito e apresenta uma área superficial de até $2630 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (ABDELHALIM *et al.* 2020; DARAEE; GHASEMY; RASHIDI, 2020; MORE *et al.* 2018; SHARMA *et al.* 2020; WANG *et al.* 2013).

O grafeno foi redescoberto em 2004 por Novoselov *et al.* e no ano de 2010 o Nobel de Física foi concedido a Geim e Novoselov, pelos estudos do grafeno realizados e desde então vem chamando bastante atenção devido às propriedades características e grande área superficial (HOSSAIN; WANG, 2016; NASCIMENTO, 2013; WANG *et al.* 2013). O grafeno é o material mais fino e mais resistente que existe, sendo considerado um material promissor na área de dispositivos eletrônicos (NASCIMENTO, 2013).

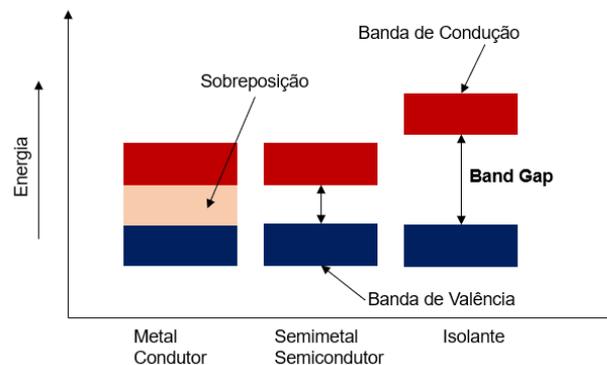
Com a sua estrutura hexagonal, a hibridização sp^2 proporciona a existência de três elétrons com ligações sigma, e um elétron livre para cada átomo da estrutura hexagonal, que ficam acima do plano e formam as ligações π (SHARMA *et al.* 2020; TIWARI *et al.* 2020). Os elétrons livres das ligações π e os defeitos presentes na camada proporcionam propriedades (ABDELHALIM *et al.* 2020; SAEZ *et al.* 2019; SHARMA *et al.*, 2020; TIWARI *et al.* 2020) como condutividade, resistência mecânica, elétrica, térmica e ópticas (DARAEE; GHASEMY; RASHIDI, 2020; HOSSAIN; WANG *et al.* 2013; WANG, 2016).

O grafeno não apresenta *band gap*, por isso, auxilia na condução e não emite fotoluminescência (DONG *et al.* 2012; WANG *et al.* 2015). A teoria de banda pode ser explicada através de princípios da teoria do orbital molecular, onde a união dos átomos proporciona a combinação linear de orbitais atômicos, formando assim, dois orbitais moleculares, o ligante e o antiligante. À medida que vários orbitais moleculares se unem, estão sendo formadas as chamadas bandas de maior energia, que correspondem a união dos orbitais moleculares antiligantes, e as

bandas de menor energia, pertencentes a união entre os orbitais ligantes (BACCARO; GUTZ, 2018).

As bandas são classificadas conforme as categorias de orbitais atômicos que as compõem, como por exemplo os orbitais “s”, “p” e “d”, no qual o orbital “s” apresenta menor energia que os demais. Devido a essa diferença de energia há um espaço vazio entre as bandas moleculares formadas, conhecido como banda proibida (BACCARO; GUTZ, 2018). Logo, o *band gap* corresponde ao intervalo de energia entre a banda de valência (BV), menor energia, e a banda de condução (BC), maior energia, conforme Figura 8, podendo a região de *band gap* ser definida como a energia mínima necessária para excitação e promoção de um elétron que sai da BV para a BC regido pela distribuição de Feni (SILVA, 2017).

Figura 8 - *Band gap* e bandas de condução para metais, semimetais e isolantes



Fonte: Adaptado de Baccaro; Gutz (2018)

Na BV encontram-se os orbitais ligantes, com elétrons no estado fundamental, enquanto na BC estão os orbitais antiligantes e os orbitais virtuais, assim, a condução pode ser explicada devido à sobreposição dos orbitais que facilita a mobilidade dos elétrons da BV para a BC através de campos de energia na estrutura do material, sendo possível transportar a carga. Logo, é possível identificar que a estrutura eletrônica do grafeno é complexa, pois é classificado como um semicondutor, porém, apresenta características de um condutor com alta eficiência

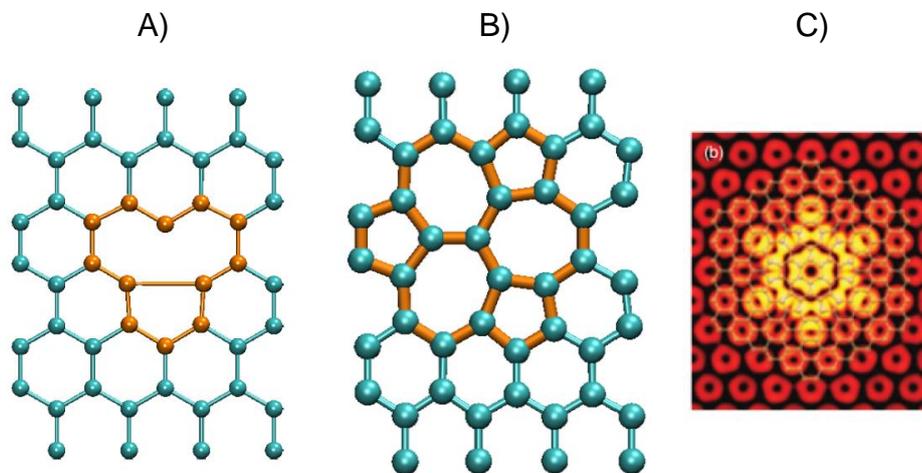
na condutividade, visto que há sobreposição das bandas, não apresentando *gap* (BACCARO; GUTZ, 2018; SILVA, 2017).

2.3.3 Defeitos do grafeno

Os defeitos presentes na camada do grafeno proporcionam novas funcionalidades, pois influenciam as propriedades eletrônica, mecânica, óptica e térmicas do elemento. Estes defeitos acontecem quando a estrutura da folha não se organiza exatamente em uma estrutura hexagonal, devido a defeitos atômicos como a falta de átomos em algumas regiões, ou átomos diferentes no local do carbono ou posição incorreta de alguns átomos, além de defeitos complexos. Tais defeitos podem transcorrer espontaneamente ou serem induzidas no processo de síntese, proporcionando até sete estruturas diferentes (BUENO, 2011; NASCIMENTO, 2013).

Os defeitos podem ser pontuais ou de linhas. O primeiro corresponde a defeitos complexos que pode ser classificado de acordo com o número de vacâncias, ou seja, ausência de átomos na rede, Figura 9 (BUENO, 2011; NASCIMENTO, 2013).

Figura 9 - Defeitos pontuais em grafeno A) monovacância; B) divacância; C) complexo



Fonte: Nascimento (2013)

Diante das classificações existe a monovacância, ausência de um átomo, e a divacância, ausência de dois átomos, que fazem com que a estrutura sofra uma reestruturação. Na primeira, a reestruturação consiste em dois átomos centrais do defeito formarem um pentágono, enquanto o outro átomo central é hibridizado para sp^3 formando uma ligação pendente altamente reativa. Assim, quando a monovacância encontra-se exposta, há grande probabilidade de adsorção de moléculas. Na reestruturação da divacância não há ligações pendentes e são formados dois pentágonos e um octógono, ou três pentágonos e três heptágonos, ou três pentágonos com um hexágono e quatro heptágonos (BUENO, 2011; NASCIMENTO, 2013).

Outros defeitos também podem ser formados como: a junção de duas monovacâncias, e os defeitos complexos, conforme apresentado na Figura 9. Nesse último, quando muitos átomos são removidos de uma área específica, a estrutura sofre uma reestruturação, flexão ou deformação da camada, sendo favorecida a formação de buracos com ligações pendentes. Ademais outras reconstruções podem acontecer conforme os defeitos de *Haeckelite*, a linha de discordância, o defeito de *Thrower-Stone-Wales*, entre outros defeitos topológicos (BUENO, 2011; NASCIMENTO, 2013).

2.3.4 Estruturas do grafeno

Dentre as estruturas do grafeno têm-se: os nanomateriais de *quantum dots* (GQDs), o óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (GOR) (MENEZES *et al.*, 2019). Esses três nanomateriais tem como característica a incorporação de grupos funcionais como carboxilas, carbonilas, epóxis e hidroxilas na estrutura do grafeno (ABDELHALIM *et al.* 2020; ECHEVERRIA *et al.* 2021). Essa integração transforma a hibridização de alguns carbonos para sp^3 , diminuindo a condutividade elétrica devido à diminuição de elétrons livres (SHARMA *et al.* 2020; TIWARI *et al.* 2020). Esses materiais nanoestruturados apresentam vantagens devido às suas propriedades e estruturas únicas como fotoluminescência, robustez e inercia química, além de revelar sínteses de fácil preparação e baixa toxicidade, evidenciando-se, portanto, como um material ecologicamente correto frente a outros

materiais nanoestruturados (DONG *et al.* 2012; MORE *et al.* 2018; WANG *et al.* 2015).

Neste sentido, o GO pode ser definido como uma única folha de grafeno que apresenta grupos funcionais oxigenados no plano basal e nas bordas, emitindo fotoluminescência próximo ao infravermelho, visível e ultravioleta, decorrente da matriz sp^3 (DONG *et al.* 2012; SHARMA *et al.* 2020; TIWARI *et al.* 2020). Entretanto, são nanomateriais maiores, com menor luminescência e menor condutividade que os GQDs (DONG *et al.* 2012; NAIK; SUTRADHAR; SAHA, 2017).

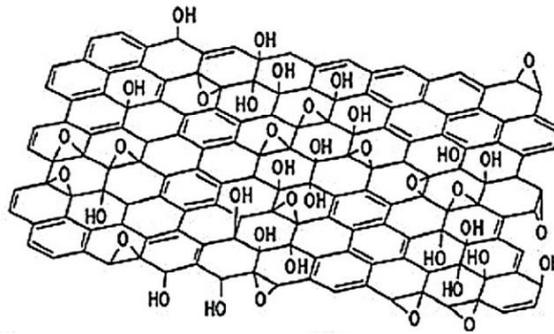
Os GQDs têm a mesma definição do GO, porém, as folhas são menores que 100 nm e apresentam propriedades diferenciadas, como forte atividade luminescente e boa condução devido ao confinamento quântico e efeitos de borda (DONG *et al.* 2012; MENEZES *et al.* 2019; SAEZ *et al.* 2019; WANG *et al.* 2015;).

Em relação aos GOR sabe-se que correspondem a nanoestruturas de GO que sofreram o processo de redução, ou seja, eliminação dos grupos funcionais, que altera a hibridização dos carbonos sp^3 para sp^2 , permitindo na estrutura defeitos específicos e baixa quantidade de grupos funcionais (TERENCE; CARRIÓ, 2018).

2.3.5 Óxido de grafeno

Como mencionado anteriormente o GO é composto por uma única folha de grafeno que apresenta grupos funcionais oxigenados no plano basal e nas bordas, emitindo fotoluminescência próximo ao infravermelho, visível e ultravioleta, decorrente da matriz sp^3 , conforme Figura 10 (DONG *et al.* 2012; SHARMA *et al.* 2020; TIWARI *et al.* 2020).

Figura 10 - Óxido de grafeno



Fonte: Daraee; Ghasemy; Rashidi (2020)

Em comparação com os GQDs os GO são nanomateriais maiores, com menor luminescência e menor condutividade, logo os GQDs seguem a mesma definição do GO, porém, as folhas são menores que 100 nm e apresentam propriedades diferenciadas, como forte atividade luminescente e boa condução devido ao confinamento quântico e efeitos de borda (DONG *et al.* 2012; MENEZES *et al.* 2019; SAEZ *et al.* 2019; WANG *et al.* 2015).

A fotoluminescência intrínseca desses nanomateriais pode ser explicada principalmente pelos defeitos estruturais (vacâncias) existentes nas folhas de grafeno, enquanto a luminescência induzida é explicada pelo confinamento quântico, efeito de borda ou pela recombinação do par elétron-buraco (MORE *et al.* 2018). A fotoluminescência pode ser alterada de acordo com a aplicabilidade, variando os métodos de sínteses e a dopagem da superfície (MORE *et al.* 2018).

Analisando a distribuição simétrica da molécula de grafeno é possível inferir a característica apolar do composto, porém, como o GO apresenta grupos funcionais contendo oxigênio é possível a dissolução em solventes polares (TIWARI *et al.* 2020).

Devido as diversas propriedades do GO, inúmeras aplicações podem ser observadas na literatura como: a adsorção de corantes catiônicos (FILHO *et al.* 2020), de CO₂ e H₂S (FAKHRAIE *et al.* 2021), antioxidante para polipropileno (BAGHERIPOUR-ASL *et al.* 2018), detecção fluorescente de propofol (DIAO;

WANG; LI, 2019), detecção de proteína (O-GlcNAc) (GAO *et al.* 2017), remoção de Cr(VI), Cu(II), Pb(II) e Cd(II) de efluentes industriais (HUANG *et al.* 2020) e penetração da membrana celular em conjunto com o RNA mensageiro (LIU *et al.* 2021)

2.3.6 Síntese do óxido de grafeno

A demanda crescente por nanotecnologia à base de GO tem desenvolvido novas rotas de síntese. A metodologia de síntese mais conhecida é a de Hummers, que apesar de ser considerada a mais econômica, não viabiliza os princípios da química verde, pois utiliza materiais oxidantes fortes e difíceis de tratar nas águas residuais (FILHO *et al.* 2020). Logo, a busca por métodos mais econômicos e ambientalmente corretos é muito importante.

A principal rota de síntese do GO é por esfoliação química do grafite, enquanto a de GQDs utiliza os métodos *top-down* e *bottom-up*. O método *top-down* é o mais utilizado em pesquisas, porém, apresenta algumas desvantagens como o uso de equipamento sofisticado, baixo rendimento, condições meticulosas de síntese e adversidades no controle do tamanho dos poros e na morfologia (DONG *et al.* 2012; WANG *et al.* 2015). As técnicas incluídas nesse método são litografia de feixe de elétrons, síntese hidrotermal, solvotérmica, ultrassônica, clivagem por micro-ondas, via eletroquímica, oxidação química, enjaulamento de fulereno e método de Hummer. Já os métodos *bottom-up* apresentam rotas de sínteses complexas, porém, com grandes vantagens no controle da morfologia com estruturas uniformes e no arranjo dos tamanhos dos poros. Os métodos que fazem parte dessa técnica utilizam a carbonização e esfoliação de precursores e carbono orgânico (DONG *et al.* 2012; MORE *et al.* 2018; WANG *et al.* 2015). A Tabela 9 reúne as principais rotas de síntese do GO.

Tabela 9 - Principais rotas de síntese do GO

Métodos	Características
Hummers e Offeman modificado (ABDELHALIM <i>et al.</i> 2020)	Grafite, H ₂ SO ₄ , KMnO ₄ , NaNO ₃ , H ₂ O ₂ e HCl. Tempo de reação 12 hrs. Rendimento 90%
Hummers modificado (SHARMA <i>et al.</i> 2020)	Grafite, NaNO ₃ , H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ e KMnO ₄ Tempo de reação 8 hrs.
Eletroquímica (MENEZES <i>et al.</i> 2019)	Grafite, AC, citrato de sódio e etanol. Tempo de reação 24 hrs.
Decomposição Térmica (WANG <i>et al.</i> 2015)	Ácido cítrico e NaOH. Tempo de reação 73 hrs.
Hummers (DARAE; GHASEMY; RASHIDI, 2020)	Grafite, H ₂ SO ₄ , KMnO ₄ , H ₂ O ₂ , H ₂ O destilada e HCl. Tempo de reação 7 horas.
Eletroquímica (FILHO <i>et al.</i> 2020)	Grafite e citrato de sódio.
Hidrotermal (FAKHRAIE <i>et al.</i> 2021)	AC; ureia; KOH e HCl.

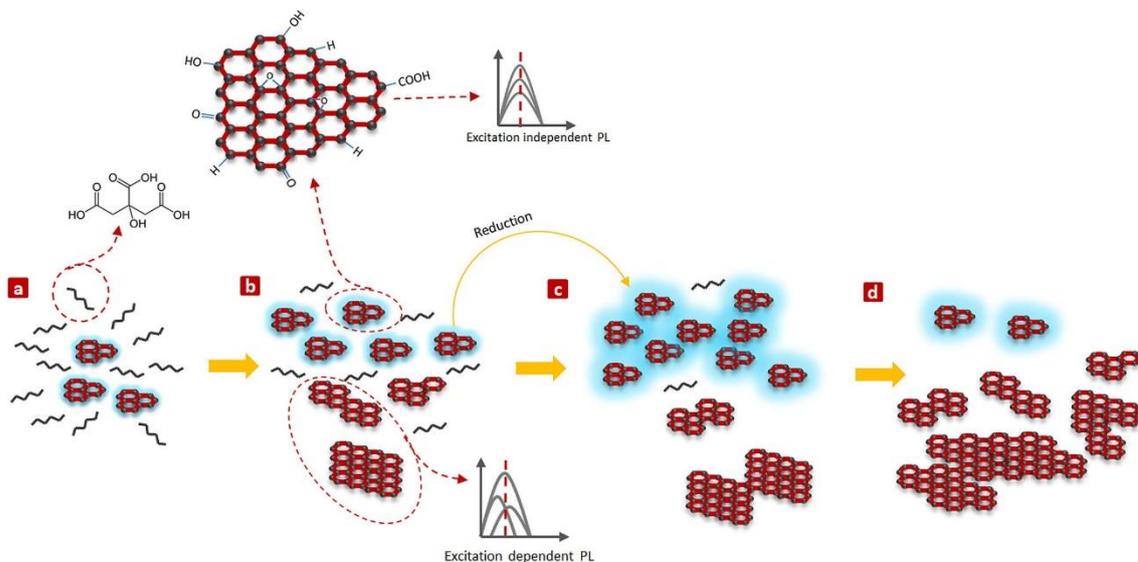
Fonte: O autor (2022)

As sínteses de GO geralmente eram feitas em fase líquida utilizando como precursores compostos aromáticos (DONG *et al.* 2012; WANG *et al.* 2015), porém, têm sido bastante exploradas nos últimos anos novas rotas que viabilizam reações em fase sólida, utilizando como precursores o AC, o ácido ascórbico, a glicose e a sacarose, proporcionando um aumento de produção e melhor rendimento quântico (MORE *et al.* 2018; NAIK; SUTRADHAR; SAHA, 2017).

Assim, o ácido cítrico (AC) como precursor da síntese de GO se decompõe na temperatura de fusão (153°C), formando na sequência o íon hidrônio (H₃O⁺) que exerce a função de catalisador na reação de decomposição, seguida de reações de polimerização e condensação nas quais ocorre a nucleação, reticulação e

cicloadição aromática para a formação do GO, conforme Figura 11 (MORE *et al.* 2018; NAIK; SUTRADHAR; SAHA, 2017; WANG *et al.* 2015).

Figura 11 - Decomposição térmica do ácido cítrico



Fonte: Wang *et al.* (2015)

a) Nucleação com domínios sp^2 das moléculas de AC para formação de GQDs; b) nucleação das moléculas de AC, reticulação e empilhamento dos GQDs já formados para constituição de partículas maiores; c) quantidade máxima de GQDs nucleados; d) consumo dos GQDs para formação de partículas grandes como o GO.

No processo de nucleação, segundo a Teoria Clássica da Nucleação (TCN), ocorre a formação de um embrião termodinamicamente estável, que atinge a estabilidade ao alcançar um tamanho infinitesimal maior que um raio crítico. Além dessa relação com o raio crítico, é necessária uma diminuição da energia livre de Gibbs, através de um aumento qualquer no volume do embrião. Logo, ao relacionar o raio crítico e a energia livre de Gibbs têm-se a formação dos núcleos (CASSAR, 2014). Já a reticulação ocorre quando os núcleos são interligados através de ligações covalentes proporcionando a formação de moléculas maiores com maior peso molecular (REDDY; REDDY; JIANG, 2015).

Dong *et al.* (2012) observaram que o GO e o GQDs são fotoluminescentes azuis e realizaram a síntese desses materiais por meio do método *bottom-up* ajustando o grau de carbonização do AC. Assim, o AC foi aquecido a 200°C em uma manta aquecedora, onde inicialmente as características correspondiam a um sólido branco que após alguns minutos se transformou em um líquido incolor e após 5 minutos o AC foi consumido e o líquido passou a apresentar uma coloração amarela claro. Após 30 minutos o líquido apresentou uma coloração alaranjada que é indicativa da formação de GQDs. Para a síntese do GO o aquecimento foi mantido por mais 2 horas e o líquido laranja se transformou em um sólido preto que é indicativo da formação de GO.

Wang *et al.* (2015) analisaram a decomposição térmica (DT) do AC a fim de detalhar evolução estrutural da decomposição térmica deste ácido, além das propriedades físico-químicas e ópticas dos produtos obtidos, como o GO e os GQDs. Assim, foi realizado um estudo nas condições de síntese controlando temperatura (180, 200, 230 e 270 °C) e tempo de duração da reação (10, 30 e 60 min). Também analisaram a relação entre a estrutura e as propriedades dos nanomateriais, bem como o potencial de detecção dos GQDs para o cátion Fe^{3+} .

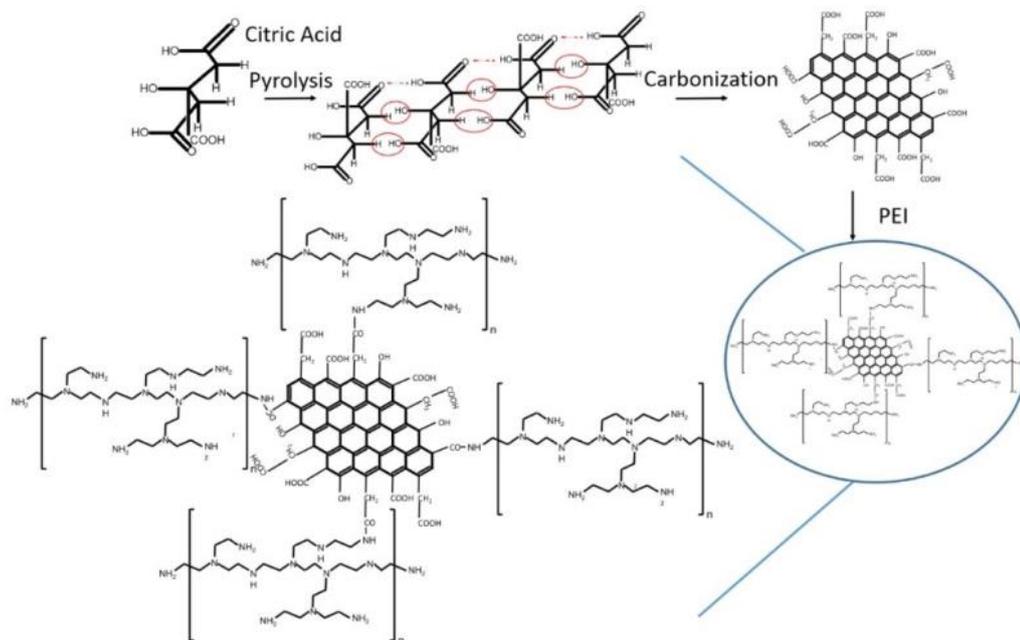
Naik; Sutradhar; Saha (2017) realizaram a pirólise do AC e adicionaram solução de NaOH para manter o pH e produzir os GQDs. Assim, o estudo foi realizado em diferentes pH de 8 a 12, no qual foram estudados o rendimento e o tamanho dos pontos quânticos formados.

More *et al.* (2018) sintetizaram GQDs utilizando AC em 3 tipos de rotas: micro-ondas científico, micro-ondas doméstico e forno, no qual o micro-ondas científico apresentou melhores resultados, carbonizando o AC em 8 min, sendo ele o escolhido para continuidade da síntese. No micro-ondas científico alguns parâmetros foram otimizados como a massa do AC, tempo de irradiação, agente dispersante, volume de dispersão e temperatura, de forma a variar o grau de carbonização do AC a fim de aumentar a FL dos GQDs.

2.3.7 Funcionalização do óxido de grafeno

A funcionalização do GO com aminas para formação do óxido de grafeno funcionalizado (GOF) proporciona características básicas na estrutura do material (FAKHRAIE *et al.* 2021). Assim, a impregnação por viú úmida é a metodologia mais aplicada para a síntese do GOF, e acontece por meio da reação entre as aminas e o grupamento epóxi presente no GOF, conforme Figura 12.

Figura 12 - Óxido de grafeno funcionalizado



Fonte: Liu *et al.* (2021)

Biossensores e adsorventes, podem ser desenvolvidos utilizando a funcionalização do óxido de grafeno com aminas, ácidos, polímeros, biomoléculas, aminoácidos, proteínas e enzimas (ABDELHALIM *et al.* 2020), além de compostos inorgânicos como óxidos de metais.

Daraee; Ghasemy; Rashidi (2020) estudaram a aplicação de GOF'S com TiO₂ e N₂ para adsorção de H₂S em altas temperaturas. Eles indicaram que a adsorção é efetiva com o GOF, identificaram o melhor desempenho de adsorção do H₂S a

220°C com amostras de 5% N-TiO₂/GO, atribuindo o sucesso a características como: a incorporação do óxido que aumenta a distância entre as camadas de grafeno permitindo maior acesso aos sítios ativos, ao menor *gap* e a maior área superficial. Após o segundo ciclo de regeneração do GOF, a capacidade de adsorção foi reduzida a uma faixa de 30 a 60%.

Fakhraie *et al.* (2021) sintetizaram pontos quânticos de carbonos dopados com nitrogênio, por meio da técnica hidrotermal. Após a ativação química obtiveram estruturas micro-mesoporosas com grandes áreas superficiais, com excelente capacidade de adsorção frente ao gás sulfídrico e gás carbônico a temperatura e pressão ambiente.

Abdelhalim *et al.* (2020) analisaram a biocompatibilidade do GO funcionalizado com L-cisteína. A funcionalização foi realizada por dois métodos e os testes de biocompatibilidade analisaram a enotoxicidade, a citotoxicidade, a hemocompatibilidade e outros parâmetros biológicos. Como resultados identificaram que as taxas de hemólise das suspensões contendo o GO funcionalizado são bem próximas das taxas de controle, indicando a biocompatibilidade do GO funcionalizado.

Liu *et al.* (2021) funcionalizaram pontos quânticos de grafeno com a polietilenoimina para realizar a penetração da membrana celular e fornecer RNA mensageiro intacto e funcional para células de hepatocarcinoma. Os resultados mostraram que os GQDs não são tóxicos, e que se apresentam como um potencial sistema de entrega fácil de fabricação, estável e eficaz.

2.4 QUÍMICA VERDE

A química verde é definida pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) como: “A invenção, desenvolvimento e aplicação de produtos e processos químicos para reduzir ou eliminar o uso e a geração de substâncias perigosas”.

LENARDÃO *et al.* (2003) sugerem que a implementação da química verde deve atender aos seguintes princípios:

1. Prevenção (evitar resíduos é melhor de que remediar);
2. Economia de Átomos;
3. Síntese de Produtos Menos Perigosos;
4. Propostas de Produtos Seguros;
5. Solventes e Auxiliares Mais Seguros;
6. Busca pela Eficiência de Energia;
7. Uso de Fontes Renováveis de Matéria-Prima;
8. Evitar a Formação de Derivados;
9. Catálise (seletivos);
10. Projeto para a Degradação;
11. Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição;
12. Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes;

2.5 ULTRASSOM E ÓXIDO DE GRAFENO

A irradiação por ultrassom (US) corresponde a propagação de ondas sonoras. Essas ondas podem ser classificadas como infrassom, som e ultrassom. Na primeira a frequência da onda é menor que 20 Hz, enquanto que no som varia entre 20 Hz e 20 kHz, sendo a faixa de audição humana em torno de 16 a 18 kHz. No US a frequência é superior a 20 kHz e inferior a 100 kHz, e na faixa de 1 a 10 MHz tem-se US de alta frequência (MASON, 1990; MCDONNELL; TIWARI, 2017).

A química verde e a sonoquímica apresentam finalidades semelhantes, uma vez que a descrição da sonoquímica utiliza as declarações da química verde, tais como: propostas de produtos seguros; busca pela eficiência de energia; uso de fontes renováveis de matéria-prima e a seletividade de produtos (MASON, 2003).

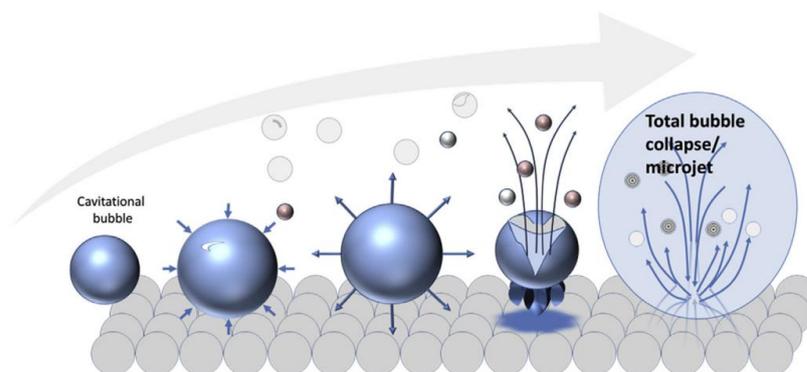
A aplicação de US em um meio reacional pode promover alterações físico-químicas, porém, nem toda energia sonora é suficiente, sendo necessário frequências entre 20 e 100 kHz (MCDONNELL; TIWARI, 2017). Nesse contexto,

existem dois efeitos sinérgicos principais que viabilizam tais modificações a 20 kHz: a convecção e a cavitação, que promovem o efeito de ativação das reações químicas, a diminuição da camada de difusão, a formação de radicais, a diminuição da tensão superficial, a oxidação e a formação de defeitos superficiais (GARBELLINE; SALAZAR; AVACA, 2008; MASON, 1990; MCDONNELL; TIWARI, 2017; PAZ *et al.* 2018).

O efeito sinérgico da convecção realiza o movimento das espécies no meio da reação que ocasiona o aumento da concentração do substrato na solução aquosa. Logo, soluciona a problemática da limitação de transporte de massa entre a fase orgânica e a fase aquosa (MASON, 1990; PAZ *et al.* 2018).

A cavitação, principal efeito sinérgico do US, pode ser dividida em duas categorias: estável e transitória, e nela ocorre o ciclo de expansão e compressão que geram cavidades no meio aquoso. Na etapa de expansão a pressão é negativa causando “vácuo”, que proporciona o crescimento da bolha até atingir o tamanho máximo. Já na compressão, a pressão é positiva, e força a bolha a entrar em colapso, conforme Figura 13. Esse colapso produz jatos de alta velocidade de líquidos que causam danos a superfície sólidas como o aumento de fendas e defeitos que expressam pontos altamente ativos na superfície que outrora eram indisponíveis (GARBELLINE; SALAZAR; AVACA, 2008; LIMA, 2019; MASON, 1990; MCDONNELL; TIWARI, 2017).

Figura 13 - Efeito da cavitação



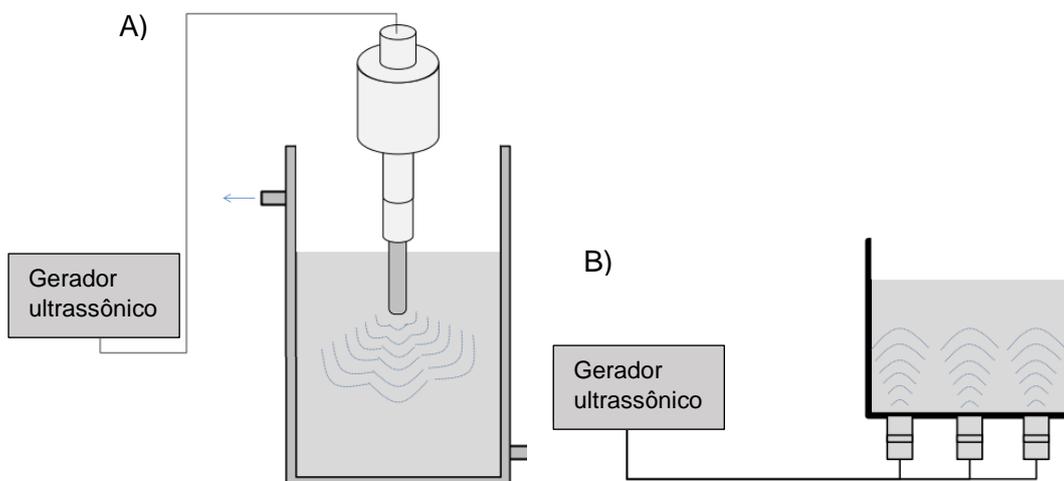
Fonte: Mcdonnell; Tiwari (2017)

O fator determinante para o crescimento, tamanho e estabilidade da bolha é a frequência aplicada no meio reacional. Assim, em frequências baixas (20 kHz) são formadas bolhas maiores, que implodem de maneira mais intensa. Porém outras razões podem influenciar no processo de cavitação como a temperatura, viscosidade, intensidade de sonicação, existência de gases e tamanho das partículas (LIMA, 2019; MCDONNELL; TIWARI, 2017).

Dessa forma, uma diversidade de aplicações pode ser realizada como extração, estereosseletividade, cristalização, filtração, homogeneização, ruptura celular, síntese de nanopartículas, tratamento de esgoto e limpeza de superfícies (MASON, 1990; MASON, 2003; MCDONNELL; TIWARI, 2017).

Os equipamentos de US mais utilizados são os sistemas de banho e os de sonda, no qual ambos utilizam a conversão de energia elétrica em som de alta frequência. No US de sonda ocorre a sonicação direta na matriz (Figura 14-A) proporcionando resultados mais eficientes que o banho, uma vez que neste último a energia ultrassônica é aplicada em um meio líquido (Figura 14-B) (LIMA, 2019; MCDONNELL; TIWARI, 2017).

Figura 14 - Equipamentos de US: A) sistema de sonda; B) sistema de banho



Fonte: Adaptado de Mcdonnell; Tiwari (2017)

Existem quatro vantagens exclusivas da aplicação do US na fabricação de nanomateriais: i) formação de produtos amorfos; ii) inserção de nanomateriais em materiais mesoporosos; iii) deposição de nanopartículas em superfícies cerâmicas e poliméricas; iv) A formação de micro e nanoesferas proteicas (GEDANKEN; PERELSHEIN 2015; QIAO; LIU; LU, 2017).

Gedanken; Perelshtein (2015) descrevem sobre o uso de ondas ultrassônicas em meio líquido para produção de nanomateriais. Eles explicam que o colapso das bolhas permite a formação de partículas com tamanhos nanométricos e impede a organização, cristalização e interação entre elas. Dessa forma, a agregação das nanopartículas pode acontecer, após finalização da sonoquímica, contudo, é esperado partículas de tamanhos nanométricos provenientes da irradiação por US.

Uma aplicação importante da irradiação por US no grafite em meio a estireno é a exfoliação mecânica do material, permitindo a formação de folhas únicas de grafeno funcionalizadas com cadeias de poliestireno (GEDANKEN; PERELSHEIN 2015). Destaca-se também que a combinação de duas frequências de US (20 e 211 kHz) proporciona a produção de grandes folhas de grafeno esfoliadas com poucas camadas (GEDANKEN; PERELSHEIN 2015).

2.6 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície significativo nos processos industriais e compreender os seus princípios proporciona uma interpretação diferenciada na cinética das reações, além de identificar os melhores tipos de adsorventes para cada substrato.

2.6.1 Adsorção: definição e classificação

A adsorção é um fenômeno físico-químico que envolve a transferência de massa entre um material sólido, chamado de adsorvente, e componentes líquidos e/ou gasosos, chamados de adsorvatos. Nesse processo as espécies dos componentes fluídos são transferidas para a superfície do sólido através da

diferença de concentração entre o fluido e a superfície do adsorvente (BONATTO, 2013; MORAES, 2017; NASCIMENTO *et al.* 2020).

A adsorção é um fenômeno exotérmico e as forças de atrações envolvidas dependem da natureza do adsorvente e do adsorvato que podem apresentar interações de Van Der Waals, interações eletroestáticas e ligações adsorvente-adsorvato. Assim, na adsorção física ou fisissorção, há interações das forças de Van der Waals e eletroestáticas com baixa liberação energia, sendo considerado um processo reversível. Por outro lado, na adsorção química (ou quimissorção) são formadas ligações químicas, com maiores liberações de energia e o processo pode não ser reversível. Destaca-se ainda que os dois tipos de adsorção podem ocorrer simultaneamente (BONATTO, 2013; MORAES, 2017; NASCIMENTO *et al.* 2020).

A adsorção é um fenômeno de superfície, portanto, quanto maior a área superficial dos adsorventes, maior a eficiência de adsorção. Porém, outros fatores afetam o processo de adsorção e devem ser levados em consideração, tais como: a capacidade de adsorção, porosidade e seletividade frente ao adsorvato. Neste sentido, materiais porosos atendem a tais atribuições e por isso são os adsorventes mais utilizados comercialmente, podendo ser classificados segundo as dimensões de seus poros (BONATTO, 2013; MORAES, 2017; NASCIMENTO *et al.* 2020; PARANDIN; RASHIDI, 2018; YANG *et al.* 2022).

Nesta perspectiva, a IUPAC recomenda a classificação dos poros de acordo com os diâmetros (BONATTO, 2013):

- Macroporos: maior que 50 nm
- Mesoporos: entre 2 e 50 nm
- Microporos secundários: entre 0,8 e 2 nm
- Microporos primários: menor que 0,8 nm

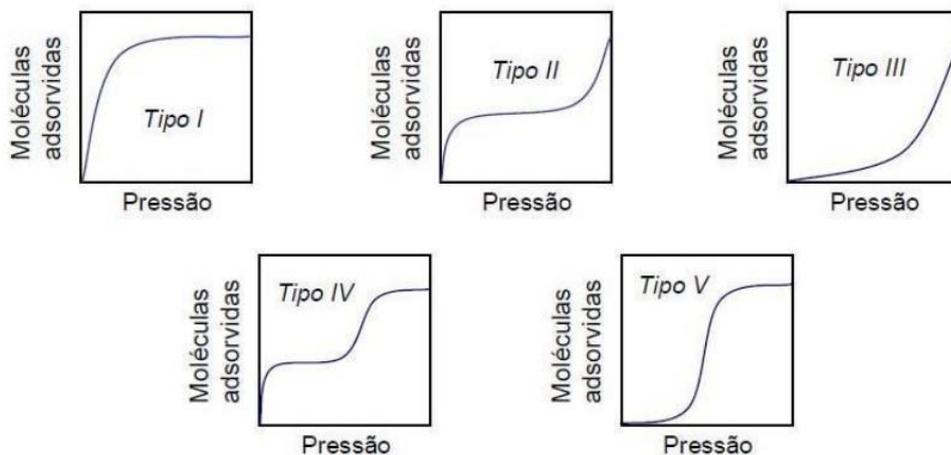
O método de Brunauer, Emmett, Teller (BET) é o mais conhecido para determinação da área superficial, utilizando como base as isotermas de adsorção com moléculas do gás nitrogênio. Em contrapartida, para a determinação do volume e distribuição dos poros, o método de Barrett, Joyner e Halenda (BJH) é o mais utilizado (BONATTO, 2013; MORAES, 2017).

2.6.2 Isotermas de adsorção

Isotermas de adsorção são equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, a temperaturas constantes. Uma isoterma de adsorção mostra a quantidade de um determinado soluto adsorvida por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto (NASCIMENTO *et al.* 2020).

Brunauer, Emmett, Teller propuseram 5 classes de isotermas de adsorção que estão relacionadas com as dimensões dos poros, conforme Figura 15. Essa classificação também é utilizada pela IUPAC, apesar de diversas outras isotermas estarem sendo desenvolvidas (BONATTO, 2013; MORAES, 2017).

Figura 15 - Tipos de isotermas de adsorção



Fonte: IUPAC (1982)

Para cada tipo de isoterma de adsorção, atribui-se os seguintes fatores (BONATTO, 2013; MORAES, 2017):

Tipo I: sólidos com alta microporosidade. A quantidade de gás adsorvido aumenta com o aumento da pressão até saturação do adsorvente.

Tipo II: sólidos não porosos ou com poros entre meso e macro poros. A quantidade de gás adsorvido aumenta com o aumento da pressão, até certo ponto, quando então mantem-se constante por um tempo até que se aumente novamente a pressão e então a quantidade de gás adsorvido aumenta novamente.

Tipo III: sólidos macroporosos. Inicialmente ocorre uma baixa adsorção, seguida de um aumento na adsorção, devido a fortes interações entre as moléculas.

Tipo IV: sólidos mesoporosos. Nesta isoterma observa-se a presença de dois patamares, onde no primeiro acontece o preenchimento dos sítios de adsorção livres. Enquanto que no segundo, a adsorção só tem início após o preenchimento de todos os sítios de adsorção do primeiro patamar.

Tipo IV: sólidos microporosos. Ocorre a formação de multicamadas.

2.6.3 Cinética de adsorção

O comportamento no processo de adsorção está relacionado com dois principais conceitos: equilíbrio químico e cinética química (BONATTO, 2013; MORAES, 2017; NASCIMENTO *et al.* 2020).

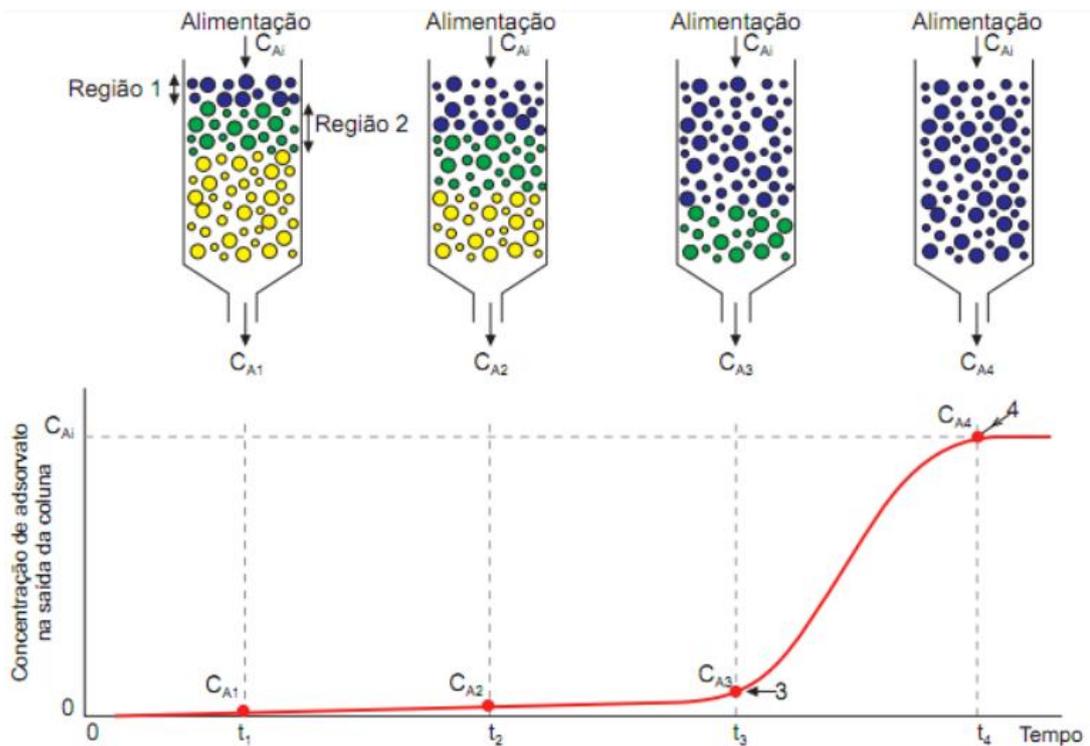
No equilíbrio químico as isotermas de adsorção relacionam a quantidade de adsorvente com a concentração inicial do adsorvato, a fim de estimar a quantidade de material adsorvido até o equilíbrio, que corresponde à saturação do adsorvente (MORAES, 2017). As isotermas de Langmuir, Freundlich e BET são as mais utilizadas (MENEZES, 2017; MORAES, 2017).

Na cinética química analisa-se o processo de transferência de massa e principalmente a difusividade de Knudsen e a molecular (MORAES, 2017; NASCIMENTO *et al.* 2020; PARANDIN; RASHIDI, 2018). Assim, existem três principais modelos cinéticos que estimam as constantes de velocidade da adsorção: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula (BONATTO, 2013; MORAES, 2017).

O processo de adsorção em leito fixo permite avaliar os efeitos cinéticos e o equilíbrio da adsorção, pois permite construir a curva de ruptura (ou *breakthrough*) que analisa o comportamento da adsorção do adsorvente, frente ao adsorbato, ao longo do tempo até atingir o equilíbrio, considerando os efeitos de transferência de massa e dispersão. Assim, além de avaliar o comportamento da adsorção, identifica-se o *breakthrough* que significa o tempo para saturação do adsorvente (MENEZES, 2017; MORAES, 2017).

A curva de ruptura segue os princípios explicados por Menezes (2017) conforme Figura 16.

Figura 16 - Curva de ruptura ou *breakthrough*



Fonte: Menezes (2017)

Menezes (2017) explica que em C_{A1} inicia-se o processo e o adsorvente (partículas amarelas) está livre do adsorbato (partículas azuis). À medida que o fluido de gás passa através da coluna, o material adsorve rapidamente o adsorbato

e o fluxo de gás na saída da coluna é isento do adsorvato. Em C_{A2} a zona de transferência de massa (ZTM) (partículas verdes) se desloca para regiões inferiores do leito, enquanto a parte superior do leito encontra-se quase saturada. O fluxo de gás na saída da coluna ainda é praticamente isento de adsorvato. Ao decorrer do processo, no ponto C_{A3} , a ZTM encontra-se na parte inferior do leito e a concentração do adsorvato na saída da coluna é perceptível (5 a 10% da concentração inicial do adsorvato). Por conseguinte, inicia-se a ruptura do processo e este ponto é o tempo de ruptura. Por fim, em C_{A4} a concentração do adsorvato na saída da coluna aumenta rapidamente, atingindo a concentração inicial de alimentação. Neste momento então, atinge-se o equilíbrio, uma vez que pouca adsorção acontece.

De posse do tempo de ruptura é possível quantificar a capacidade de adsorção máxima (q) (em condições de saturação) do adsorvente, a temperatura e pressão ambiente, no qual $q = mg.g^{-1}$ pode ser determinado conforme Equação 11 a seguir (MENEZES, 2017; MORAES, 2017; NASCIMENTO *et al.* 2020):

$$q = \frac{C_0 \times t_b \times Q \times MM_{H_2S}}{M_{ads}} \quad (11)$$

no qual, C_0 ($mol.mL^{-1}$) corresponde à concentração molar de alimentação, t_b (min) é o tempo para saturação do adsorvente, Q ($mL.min^{-1}$) é a vazão volumétrica de alimentação, MM_{H_2S} ($g.mol^{-1}$) corresponde a massa molar do gás e M_{ads} (g) é a massa de adsorvente (CHEN *et al.* 2022; MENEZES, 2017).

2.6.4 Adsorventes utilizados para remoção do gás sulfídrico

O processo de dessulfurização do GN utilizando adsorventes é classificado como uma reação gás-sólido heterogênea e não catalítica, e os reatores industriais podem ser em leito fixo, móvel ou fluidizado (PARANDIN; RASHIDI, 2018).

Além das principais características dos adsorventes como área superficial, seletividade, porosidade e capacidade de adsorção, os adsorventes também podem apresentar grupos funcionais superficiais, vacâncias de oxigênios e defeitos de superfícies que auxiliam na eficiência do processo (YANG *et al.* 2022).

Os adsorventes utilizados nesse processo podem ser: i) carvão ativado, devido à porosidade e grande área superficial, sendo muito utilizado a temperatura e pressão ambiente (30°C e 1 atm) (YANG *et al.* 2022); ii) carvão ativado impregnado com compostos básicos, NaOH e KOH; ou óxidos de metais, ou carbonatos (YANG *et al.* 2022); iii) carvão ativado modificado com dopagem de nitrogênio (YANG *et al.* 2022); iv) óxido de zinco (ZnO) que reage com o H₂S em grandes faixas de temperatura e pressão (PARANDIN; RASHIDI, 2018); v) zeólitas que apresentam boa capacidade de adsorção, estabilidade térmica e boa regeneração (SONG *et al.* 2021); vi) composto a base de GO, uma vez que as vacâncias de oxigênio e os grupos hidroxilas ajudam na oxidação e na adsorção reativa (MABAYOJE; SEREDYCH; BANDOSZ, 2013); vii) óxido de cobre e ferro, baseado no estado de oxidação durante o processo de adsorção do H₂S (WATANABE, 2021).

Chen *et al.* (2022) avaliaram adsorventes de carvão ativado dopados com CuFe₂O₄ para adsorção do H₂S a temperatura ambiente. O melhor resultado foi para o carvão ativado dopado com 20% em peso de CuFe₂O₄ que apresentou capacidade de adsorção de 667 mg.g⁻¹. Nesse processo ocorreu a adsorção reativa e a oxidação catalítica, onde o produto intermediário foi o FeOOH que agiu como oxidante catalítico e o enxofre elementar foi o produto final. Também observaram que a capacidade de adsorção diminuiu em 7% após os ciclos de regeneração térmica.

Mabayoje; Seredych; Bandosz (2013) estudaram adsorventes de óxido de zinco dopados com óxido de grafeno para adsorção do H₂S a temperatura e pressão ambiente. Assim, identificaram que a capacidade de adsorção aumenta com o aumento do teor de GO, e o melhor resultado foi para o teor de 20% em peso de GO, que resultou em 155 mg.g⁻¹.

Song *et al.* (2021) realizaram estudos sobre diversos tipos de zeólitas a base de sílica, tais como CHA, BEA, MFI, LTA, FAU e SSZ, onde os testes foram realizados nos materiais puros e modificadas com metais. Os resultados mostram

que as zeólitas com tamanhos de poros entre 7 e 9 Å apresentaram melhor adsorção frente ao H₂S a temperatura e pressão ambiente (30°C e 1 atm). O tipo CHA expressou melhores resultados a pressão atmosférica que o FAU, pois nesse último a eficiência de adsorção foi observada na pressão de saturação. Diante de todas as zeólitas consideradas, o adsorvente promissor foi do tipo SSZ modificado com cobalto, com capacidade de adsorção de 108,8 mg.g⁻¹.

Fakhraie *et al.* (2021) desenvolveram *quantum dots* de carbono ricos em nitrogênio, por meio de processos hidrotermais. A ativação química foi realizada por KOH, resultando em estruturas micro-mesoporosas com grande área superficial, 1477 m².g⁻¹, e volume de poros de 1,05 cm³.g⁻¹. A capacidade de adsorção frente ao H₂S foi de 315 mg.g⁻¹, nas condições de 30°C e 1 atm, atribuindo os excelentes resultados a grande área superficial e ao alto teor de nitrogênio presente.

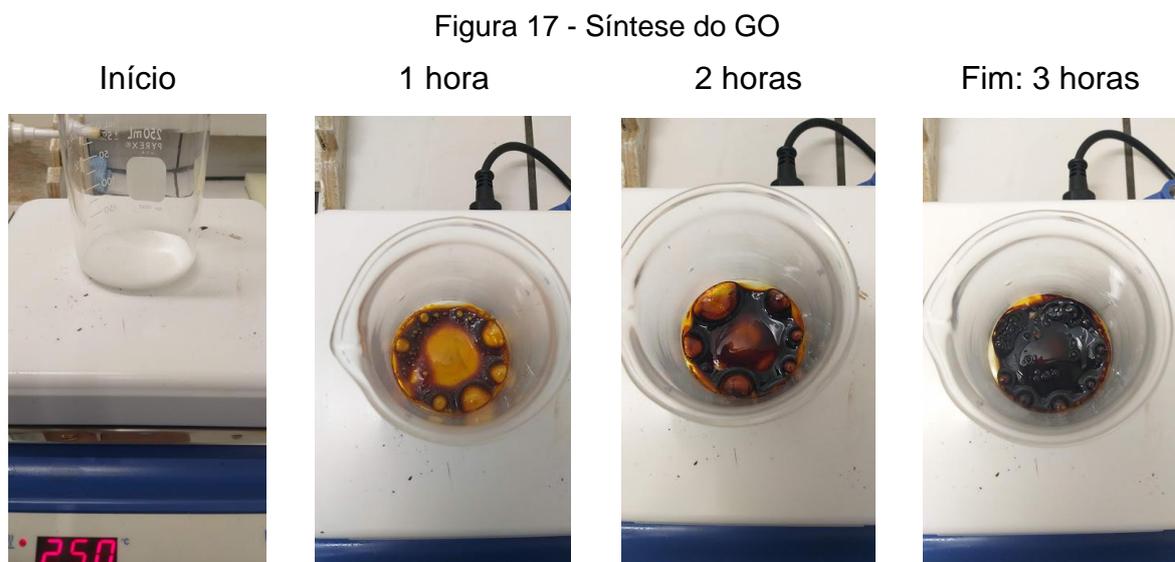
3 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta secção será apresentada as etapas para desenvolvimento do projeto, tais como síntese e caracterização do adsorvente. Também será exibido os testes de adsorção do material frente ao gás sulfídrico.

3.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO POR DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DO ÁCIDO CÍTRICO

A síntese do GO por decomposição térmica (DT) teve como base os experimentos realizados por Wang *et al.* (2015), Dong *et al.* (2012) e Liu *et al.* (2021).

Utilizando uma balança analítica (AY220 Shimadzu) pesou-se 10 gramas de AC em um béquer de 250 mL de capacidade, que foi colocado na chapa de aquecimento (C-MAG HS7 IKA) a 250°C durante 3 horas, sob acompanhamento, conforme a Figura 17. Uma mudança de coloração teve início com os cristais brancos do AC, seguida da coloração amarelo castanho (GQDs), e no final castanho escuro quase preto (GO), corroborando os resultados descritos por Dong *et al.* (2012).



Fonte: O autor (2022)

Após 3 horas de reação o béquer foi retirado da chapa e colocado em cima do papel toalha sobre a bancada, aguardando a diminuição da temperatura. Ao atingir a temperatura ambiente, iniciou-se o processo de raspagem do GO com auxílio de uma espátula. Por fim, o material foi pesado em uma balança analítica (AY220 Shimadzu) e acondicionado em estufa (Quimis) a 60°C a fim de realizar as caracterizações e funcionalização com amina. Vale ressaltar que foram realizadas 3 réplicas da síntese do GO.

3.2 FUNCIONALIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO COM AMINA, COBRE E FERRO

A síntese do GOF-DI teve como base os experimentos realizados por Huang *et al.*, 2020 e utilizou o método de impregnação por viu úmida.

Inicialmente na balança analítica (AY220 Shimadzu) foram pesados 100 mg de GO em um tubo de vidro, onde foram adicionados 10 mL de água deionizada e 1 mmol de DI. A fim de homogeneizar a solução e proporcionar a exfoliação da folha do GO, o tubo foi colocado no homogeneizador ultrassônico (US) (HD 2070; Potência máxima 70 W; Bandelin Sonopuls), Figura 18, e 5 cm da sonda (em material de titânio e 13 mm de diâmetro) foi imersa na solução. O US foi acionado durante 30 minutos com uma potência de 30% que corresponde a 21W de potência nominal útil e uma frequência de 20 kHz.

Figura 18 - Ultrassom de sonda

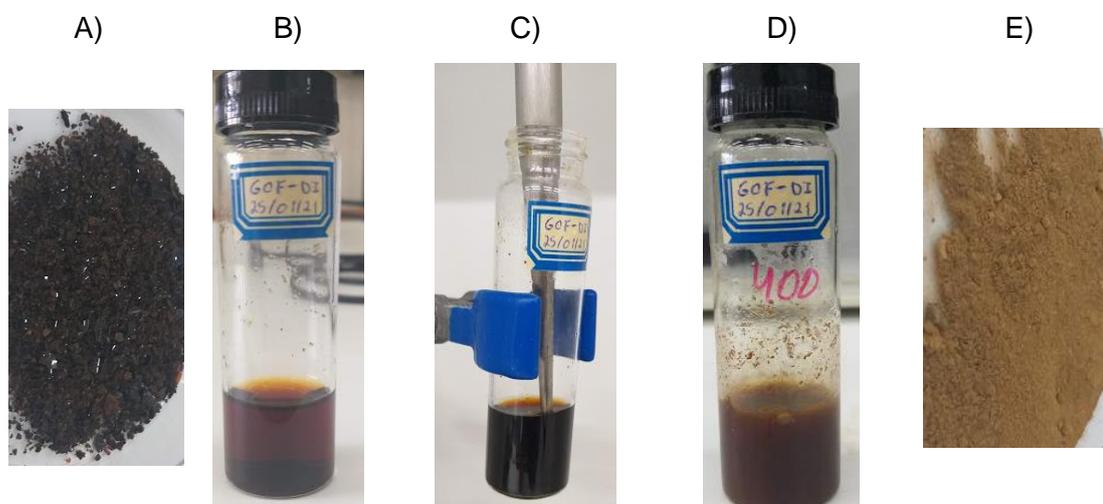


Fonte: O autor (2022)

Após homogeneização, o tubo contendo a solução foi fechado e colocado na estufa (Quimis) a 60°C, permanecendo por 48 horas. Passado o tempo, o tubo foi inserido novamente no US, mantendo as mesmas condições descritas anteriormente, a fim de adicionar 400 μ L de glutaraldeído (GLU), aguardando a precipitação do produto. Então o tubo foi guardado na geladeira por 48 horas. Finalizado o tempo de descanso, o material foi filtrado e lavado com água deionizada até o filtrado ficar incolor, e então a pasta foi lavada com álcool etílico. Após as lavagens, a pasta do papel filtro foi colocada em um frasco de vidro e colocado na estufa (Quimis) para secagem. Após 48 horas foi retirado e pesado (balança analítica AY220 Shimadzu). Foram realizadas 3 réplicas da síntese.

A Figura 19 a seguir apresenta as etapas de síntese do GOF-DI.

Figura 19 - Síntese do GOF-DI: A) GO; B) GO+DI+H₂O; C) Depois do US; D) Com GLU; E) GOF-DI

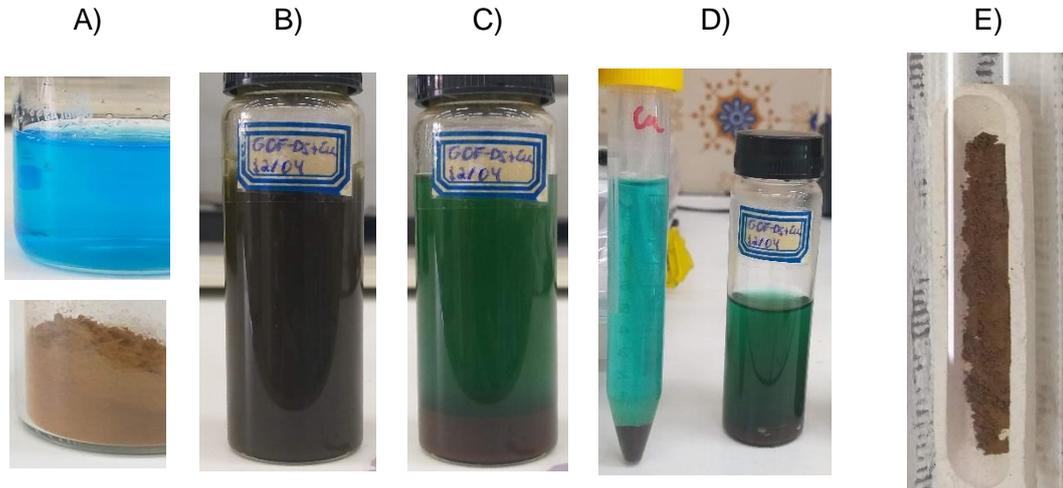


Fonte: O autor (2022)

Para a síntese do GOF-DI+Cu e do GOF-DI+Fe, Figura 20 e 21 respectivamente, os procedimentos foram idênticos, mudando apenas a solução de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), com molaridade de $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Assim, 200 mg de GOF-DI foram pesados e adicionados em um tubo de vidro contendo a solução de CuSO_4 ou FeCl_3 . Então, o tubo foi colocado no US (HD 2070; Potência máxima 70 W; Bandelin Sonopuls) durante 30 minutos e 5 cm da sonda (em material de titânio e 13 mm de diâmetro) foi imersa na solução. O US foi acionado durante 30 minutos com uma potência de 30% que corresponde a 21W de potência nominal útil e uma frequência de 20 kHz. Após homogeneização, o tubo contendo a solução foi fechado e colocado para agitação no agitador magnético (C-MAG HS7 IKA) sob agitação vigorosa durante 24 horas. Passado o tempo de agitação e deixado a solução descansar, notou-se a presença de duas fases, uma sólida e a outra líquida. Para separação e recuperação da fase sólida, a solução foi agitada novamente e colocada na centrífuga analógica (Q222T2 Quimis) com rotação de 5 rpm durante 5 minutos, repetindo o procedimento 3 vezes. Após as centrifugações, até a solução se apresentar límpida, a fase sólida foi colocada em um novo frasco de vidro e levada para a estufa (Quimis) a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas e o

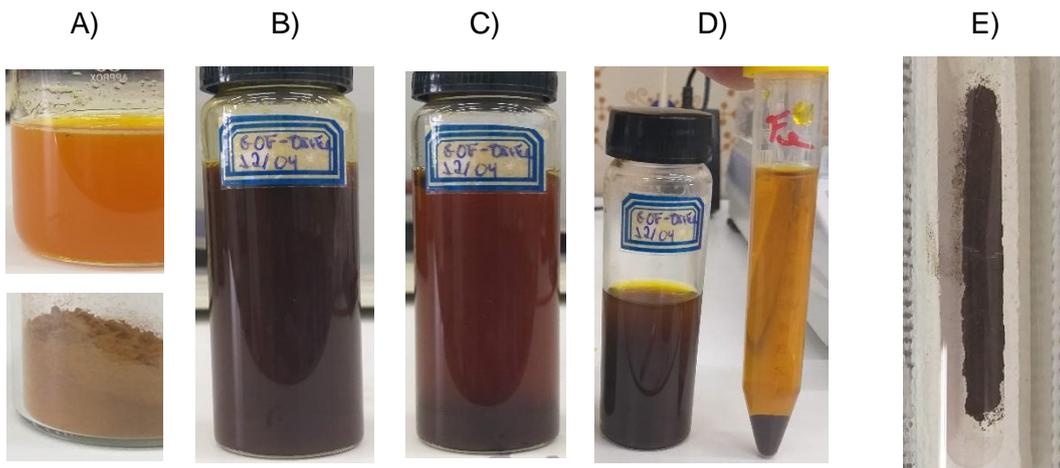
sobrenadante descartado. As sínteses do GOF-DI+Cu (Figura 20) e do GOF-DI+Fe (Figura 21) foram realizadas em duplicatas.

Figura 20 - Síntese do GOF-DI+Cu: A) Cu// DI; B) Cu+DI; C) US+Agitação; D) Após Centrifugação; E) GOF-DI+Cu



Fonte: O autor (2022)

Figura 21 - Síntese do GOF-DI+Fe: A) Fe//DI; B) Fe+DI; C) US+Agitação; D) Após Centrifugação; E) GOF-DI+Fe



Fonte: O autor (2022)

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

As espectroscopias de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas no equipamento de marca Bruker, modelo Tensor II com acessório ATR em uma faixa de comprimento de onda de 4000 a 500 cm^{-1} , com finalidade de analisar a composição do GO e das GOF's (GOF-DI, GOF-DI+Cu e GOF-DI+Fe), disponível no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas – LITPEG/UFPE.

Os difratogramas foram obtidos através da técnica de difração de raios X (DRX) utilizando um difratômetro Rigaku no qual a fonte de radiação foi Cu-K α ($\lambda=1,54 \text{ \AA} = 0,154 \text{ nm}$) operando a 40 mA, 40 kV, entre $2\theta = 5^\circ$ e $2\theta = 70^\circ$, e velocidade de $2^\circ.\text{min}^{-1}$, a fim de obter caracterizar as estruturas, disponível no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas – LITPEG/UFPE.

As análises de Fluorescência de Raios X (FRX) foram realizadas no equipamento de marca Rigaku, com o intuito de avaliar a composição química dos adsorventes, disponível no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas – LITPEG/UFPE.

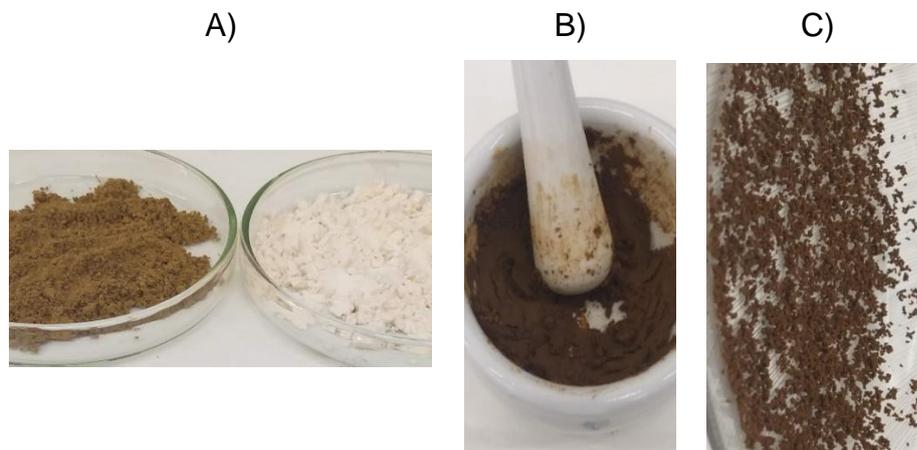
A determinação da área superficial, volume e distribuição dos poros foi realizada por meio dos métodos de Brunauer, Emmett, Teller (BET) e Barrett, Joyner e Halenda (BJH), respectivamente, com o auxílio do equipamento Quantachrome NOVA 1000e Surface Area & Pore Size Analyzer disponível no Laboratório de Microrreatores Aplicados a Indústria Química - MRAIQ/UFPE.

Por fim, foram realizadas as curvas de TGA/DTG dos adsorventes no equipamento de marca Netzsch modelo STA 449 F3, nas seguintes condições: atmosfera do forno inerte (gás nitrogênio), com taxa de aquecimento a $10 \text{ K}.\text{min}^{-1}$, com início em 25°C até 700°C , com o intuito de analisar a estabilidade térmica e a decomposição do GO e dos GOF's, disponível no Laboratório de Refino e Tecnologias Limpas – LITPEG/UFPE.

3.4 PELETIZAÇÃO EM CELULOSE DO ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO COM AMINA E COBRE

A fim de aprimorar os GOF's para aplicação em coluna, realizou-se a peletização dos GOF's que apresentaram melhores resultados nas caracterizações, como o GOF-DI e o GOF-DI+Cu. Assim, a transformação dos GOF's em pó para material granulado foi realizada utilizando celulose e o adsorvente em pó, na proporção de 1:1. Com auxílio do almofariz e pistilo misturaram-se os pós e borrifou-se água, a fim de criar uma massa pastosa, que então foi peneirada obtendo-se os *pellets*, conforme Figura 22, e por fim foi levado para a estufa (Quimis) a 60°C para secagem. A caracterização foi realizada via DRX.

Figura 22 - Sequência de peletização dos GOF's: A) GOF-DI e Celulose; B) GOF-DI + Celulose; C) *Pellets*



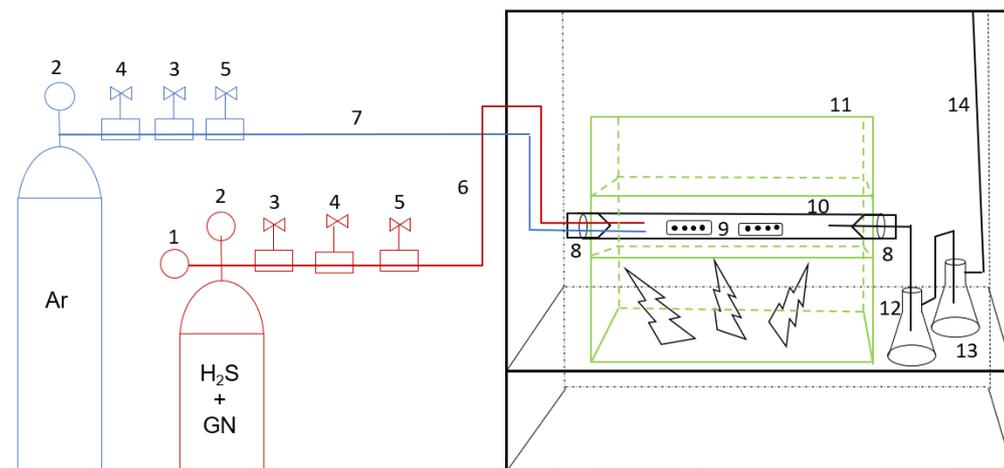
Fonte: O autor (2022)

3.5 MONTAGEM DO SISTEMA DE ADSORÇÃO DO GÁS SULFÍDRICO NO ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO

A montagem do sistema para realização da aplicação dos GOF's no processo de adsorção passou por diversas etapas, tais como idealização do projeto, confecção e compras das peças, e montagem.

Na primeira etapa, o projeto foi confeccionado inicialmente de acordo com a Figura 23, onde o padrão primário sintético da mistura de gás natural + gás sulfídrico foi fabricado pela empresa Air Liquide com a seguinte composição: H_2S 187 ± 3 ppm; propano $3,02 \pm 0,03$ %; etano $11,8 \pm 0,1$ %; metano 85%, com as seguintes características do cilindro: volume de $1,10 \text{ m}^3$ a 21°C e pressão de 100 bar. A concentração do gás sulfídrico solicitado a Air Liquide teve como referência a reserva de GN em Carmópolis, Sergipe, no qual o GNU chega a UPGN no Polo Gás com um percentual de aproximadamente 200 ppm ($2 \cdot 10^5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$) de gás sulfídrico, e ao passar pelo processamento o GNS atinge o percentual regulamentado de $13 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3} \text{ H}_2\text{S}$.

Figura 23 - Sistema de adsorção pela adaptação da técnica de TPD



Fonte: O autor (2022)

1- manômetro (pressão cilindro); 2- manômetro (pressão na saída); 3- válvula controle de pressão; 4- válvula de bloqueio; 5- válvula controle de fluxo; 6- tubo aço inox diâmetro 1/8"; 7- tubo PVC diâmetro 1/4"; 8- rolhas de silicone; 9- barquinha contendo as GOF's; 10- tubo de vidro; 11- forno Thermo Scientific; 12- solução de CuSO_4 ; 13- solução de NaOH ; 14- tubo PVC diâmetro 1/4".

O cilindro contendo o padrão primário sintético da mistura de gás natural + gás sulfídrico apresentou uma conexão específica, sendo o código da conexão

ABNT 262-1 / CGA 660, e algumas peças foram confeccionadas no Laboratório de Mecânica do IFPE. Destaca-se ainda que toda a montagem do sistema foi realizada com material inerte, o aço inox L316 e PVC, uma vez que o H₂S é um gás corrosivo.

3.6 TESTES DE ADSORÇÃO DO GÁS SULFÍDRICO NO ÓXIDO DE GRAFENO E NO ÓXIDO DE GRAFENO FUNCIONALIZADO

Os testes de adsorção foram baseados na técnica de Dessorção a Temperatura Programada (TPD) com algumas modificações, e nos experimentos realizados por Chen *et al.* 2022, Coenen *et al.* 2018 e Calgaro 2019.

Assim, os testes foram realizados em um forno tubular horizontal (Lindberg blue M Thermo Scientific) de acordo com a Figura 24 com o objetivo de verificar a funcionalidade do material frente ao gás sulfídrico por meio das seguintes etapas:

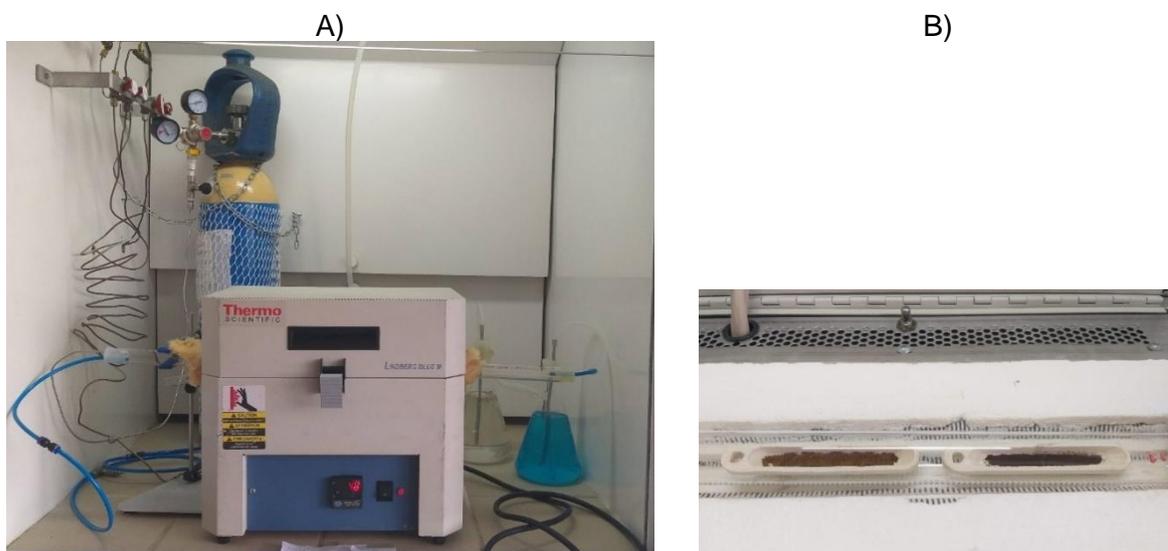
1 - Pré tratamento: 50 mg de GO e dos GOF's foram submetidos, separadamente, a 200°C sob atmosfera de Argônio com vazão de 33,3 mL.min⁻¹ por 2 horas, com a finalidade de ativar a superfície dos adsorventes e eliminar a água adsorvida;

2- Resfriamento: foi realizado sob atmosfera de Argônio com vazão de 33,3 mL.min⁻¹, com duração de 2 horas, até atingir a temperatura de 30° C;

3- Adsorção do H₂S no GO e nos GOF's: onde os adsorventes foram expostos ao fluxo da mistura GN+H₂S com concentração de 200 ppm de H₂S e vazão de 38,5 mL.min⁻¹ a temperatura de 30°C durante 1 hora;

4- Purga: por fim os adsorventes foram mantidos sob fluxo de Argônio com vazão de 33,3 mL.min⁻¹ por 1 hora a 30°C a fim de remover o excesso de H₂S.

Figura 24 - Testes de adsorção por adaptação da técnica de TPD: A) Sistema de adsorção;
B) GOF-DI+Cu e GOF-DI+Fe



Fonte: O autor (2022)

Para avaliar se o processo de adsorção ocorreu de fato, os adsorventes foram analisados pelas curvas de TGA/DTG antes e após dos testes de adsorção, no equipamento de marca Netzsch modelo STA 449 F3 nas seguintes condições: atmosfera do forno inerte (gás nitrogênio) com taxa de aquecimento a 10 K.min^{-1} e início na temperatura em 25°C até 700°C , com o propósito de analisar as etapas de dessorção do H_2S .

Em conjunto com os resultados do TGA/DTG também foram realizadas análises de FITR do GO e dos GOF's com o intuito de corroborar na interpretação das interações entre o adsorvente e o adsorvato, comparando os espectros antes e após dos testes de adsorção na faixa de 4000 a 500 cm^{-1} .

Adicionalmente, análises de FRX foram realizadas nos adsorventes antes e após os testes de adsorção com objetivo de identificar a presença de enxofre nos GOF's após os testes de adsorção, no equipamento de marca Rigaku.

Para cada adsorvente os testes de adsorção e suas respectivas análises no TGA/DTG e FTIR foram realizadas em duplicata.

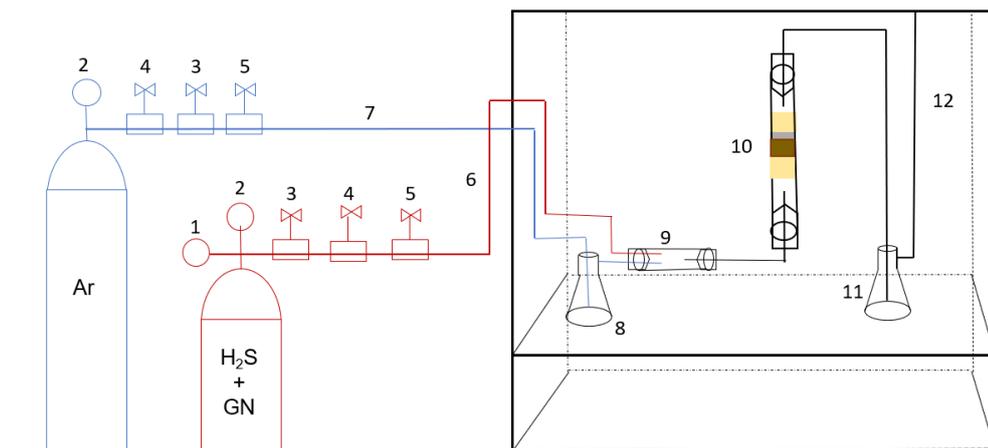
3.7 ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO

Após verificar que os GOF's apresentam afinidade para adsorção do H_2S , foi realizado o estudo do tempo para saturação do adsorvente, conhecido como tempo de *breakthrough* ou tempo de ruptura, a temperatura e pressão ambiente ($30\text{ }^\circ\text{C}$ e 1 atm), para determinar a capacidade de adsorção frente ao H_2S .

Os testes foram baseados em três principais trabalhos: i) legislação ASTM D6646–03 para determinação da capacidade de remoção do H_2S de carvão ativado peletizado; ii) Chen *et al.* (2022) que utilizaram o princípio da reação entre o H_2S e o $KMnO_4$ em meio ácido como indicador do tempo de *breakthrough*; iii) Moraes (2017) que utilizou o princípio da adsorção em coluna de leito fixo.

O sistema para esses testes foi realizado conforme a Figura 25, onde o fluxo da mistura $GN+H_2S$ foi aplicado por baixo da coluna de vidro e na saída foi colocado uma solução indicadora para detecção de H_2S , à base de permanganato de potássio e ácido sulfúrico que apresentou coloração rosa.

Figura 25 - Sistema de adsorção em coluna

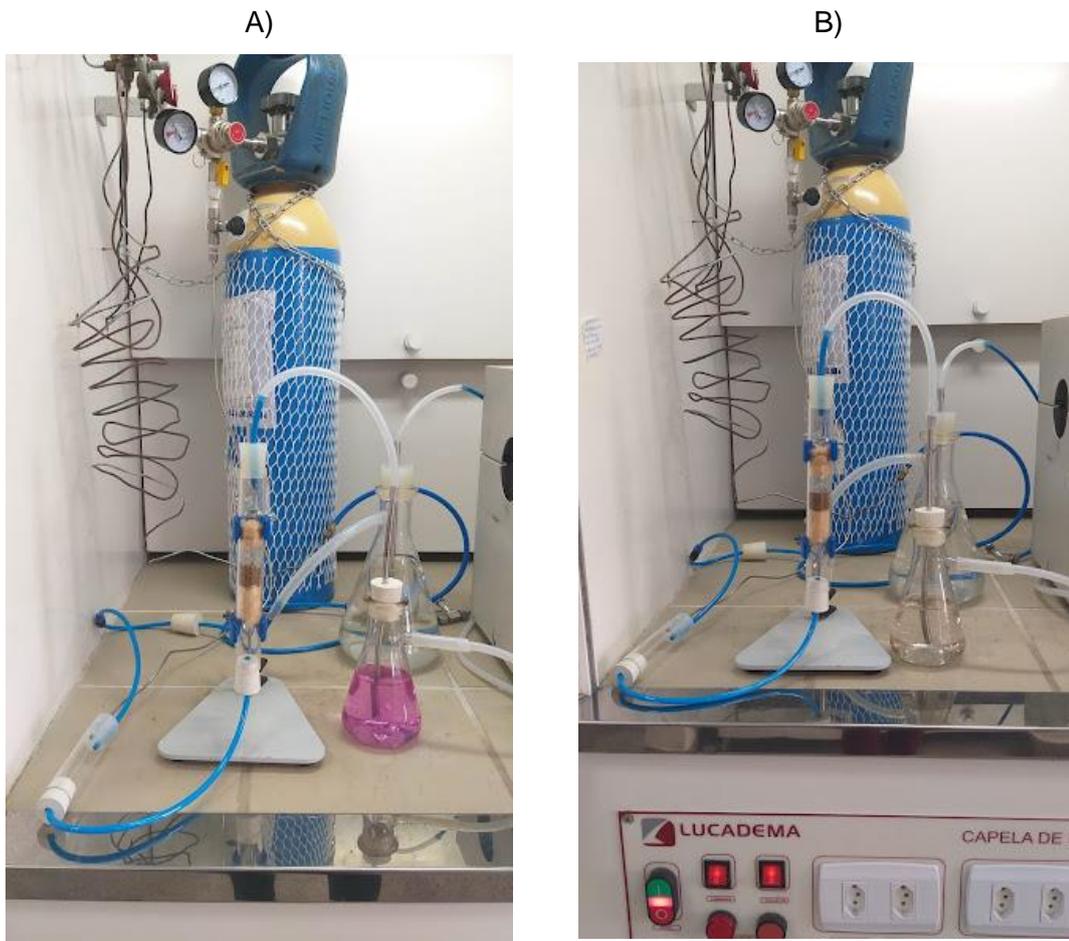


Fonte: O autor (2022)

1- manômetro (pressão do cilindro); 2- manômetro (pressão na saída); 3- válvula controle de pressão; 4- válvula de bloqueio; 5- válvula controle de fluxo; 6- tubo aço inox diâmetro 1/8"; 7- tubo PVC diâmetro 1/4"; 8- águo deslitada; 9- misturador; 10- coluna de vidro (lã de vidro, adsorventes, esferas de vidro); 11- solução de NaOH; 12- tubo PVC diâmetro 1/4".

À medida que o H_2S ficou retido no adsorvente, não houve alteração da coloração da solução indicadora, porém, após horas de exposição ao H_2S iniciou-se a perda de coloração lilás para hialina, conforme Figura 26, indicando que o adsorvente saturou e então a saída de H_2S foi perceptível no final da coluna.

Figura 26 - Adsorção em coluna de leito fixo: A) início; B) Fim



Fonte: O autor (2022)

Logo, a avaliação do tempo para saturação do adsorvente e a detecção do tempo de ruptura foi determinada pela retirada de amostras da solução de KMnO_4 ao longo do tempo de exposição do adsorvente ao H_2S , que foram analisadas pela técnica de UV-VIS e as suas concentrações determinadas pela curva de calibração do permanganato de potássio. As análises de UV-VIS foram realizadas no

equipamento *Spectroquant Prove 300*, disponível no Laboratório de Microrreatores Aplicados a Indústria Química - MRAIQ/UFPE.

Os parâmetros gerais utilizados podem ser observados na Tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros gerais da adsorção em coluna de leito fixo

Altura do leito	1,5 cm
Massa do adsorvente	1,5 g
Diâmetro interno da coluna	2,2 cm
Altura total da coluna de vidro	20,5 cm
Fluxo da mistura GN+H ₂ S	43 mL.min ⁻¹
Concentração do H ₂ S	187 ppm (5,5.10 ⁻³ mol.L ⁻¹)

Fonte: O autor (2022)

De posse da concentração do KMnO₄, do fluxo do H₂S 43 mL.min⁻¹ e da Equação 12, foi possível determinar a quantidade de mols e concentração do H₂S que reagiu com o KMnO₄, em determinado período de tempo, e assim identificar o momento de saturação do adsorvente.



Esse teste foi realizado em duplicatas para o GOF-DI e para o GOF-DI+Cu. Um branco também foi feito, mantendo as mesmas condições, porém, sem a presença dos GOF's na coluna.

Por fim, foi possível quantificar a capacidade de adsorção máxima (q) (em condições de saturação) a temperatura e pressão ambiente (1 atm e 30°C) no qual $q = \text{mg.g}^{-1}$ foi determinado conforme Equação 11 mostrada anteriormente.

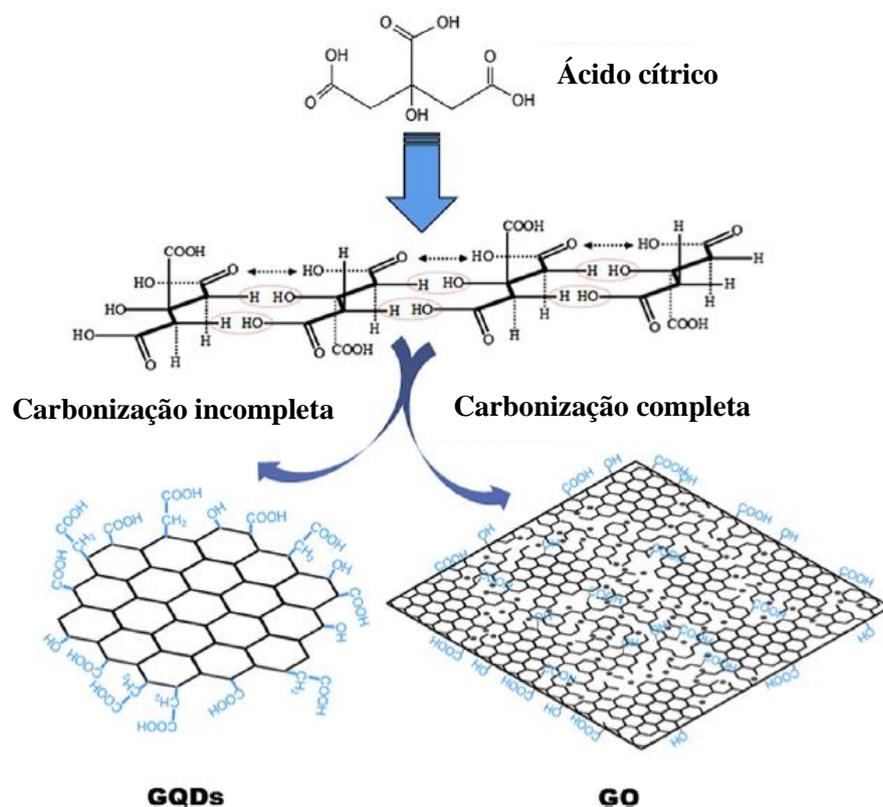
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos após os procedimentos de síntese e caracterização. Bem como os resultados referente a aplicação dos adsorventes frente ao gás sulfídrico.

4.1 SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO

A síntese do GO, Figura 27, a temperatura de 250 °C apresentou rendimento médio de $7,1 \pm 2,2\%$, que pode ser explicado devido a numerosa quantidade de AC necessária para obter um pouco mais de 0,5 g de GO. Apesar de utilizar uma grande quantidade de material, o ácido utilizado é barato, de fácil obtenção e não tóxico, tornando o método de síntese viável, econômico e “verde”.

Figura 27 - Decomposição térmica do ácido cítrico



Fonte: Adaptado de Dong *et al.* (2012)

A DT do AC acontece por meio do fornecimento de energia térmica que proporciona a formação de radicais ao remover as moléculas de água, Figura 27. Assim, os núcleos existentes se reorganizam de modo a incorporar os núcleos dos radicais, induzindo a formação de ligações insaturadas como C=C (sp^2) (DONG *et al.* 2012).

Destaca-se ainda que o tempo de reação na DT do AC e a temperatura influenciam no tamanho das partículas para formação do GQDs e/ou do GO (WANG *et al.* 2015). Quanto maior o tempo de reação, a uma temperatura fixa, mais moléculas de AC são consumidas e levadas a nucleação, enquanto os núcleos já formados se reticulam e empilham para formação de partículas maiores. Da mesma forma acontece para temperaturas acima de 230°C, quanto maior a temperatura, maior a quantidade de partículas grandes, pois os GQDs são consumidos pela reticulação e empilhados formando partículas maiores.

É importante observar também que durante o processo formação do GO há a oxidação do composto que proporciona a incorporação de grupamentos funcionais oxigenados como hidroxilas, carboxilas e epóxi, no plano basal e nas bordas devido a presença dos defeitos de borda que atribuem hibridização sp^3 ao carbono.

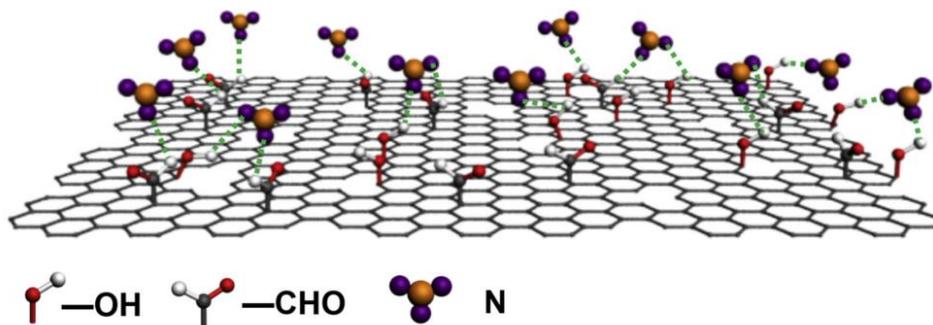
4.2 FUNCIONALIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO

A síntese do GOF-DI tem como princípio a incorporação das aminas na superfície do GO, e apresentou rendimento de $72,9 \pm 14,2\%$, devido a excelente recuperação do GOF-DI após impregnação com as aminas.

A aplicação de US promoveu alterações físico-químicas no GOF-DI devido aos efeitos de convecção e de cavitação. Esses efeitos proporcionaram ativação das reações químicas, diminuição da camada de difusão, formação de radicais, diminuição da tensão superficial, oxidação e formação de defeitos superficiais nas folhas do GOF-DI que serão identificados na caracterização dos materiais (GARBELLINE; SALAZAR; AVACA, 2008; MASON, 1990; MCDONNELL; TIWARI, 2017; PAZ *et al.* 2018).

A inserção dos íons de Cu e Fe no GOF-DI também ocorreu pelo método de impregnação por viu úmida, sob ação do US de sonda, e apresentou rendimento médio de $91,3\pm 7,1\%$ para o GOF-DI+Cu e $82,3\pm 5,6\%$ para o GOF-DI+Fe. Tais resultados também mostram excelente recuperação dos materiais após impregnação com os metais, e a provável estrutura dos GOF's sintetizados pode ser verificada na Figura 28.

Figura 28 - Provável estrutura geral dos GOF's



Fonte: Adaptado de Pan *et al.* (2020)

Diante do exposto é significativo compreender que a inclusão das aminas na estrutura do GO tem papel fundamental na interação entre o material e o H_2S , pois como os dois apresentam características ácidas não há interação efetiva entre eles. Após funcionalização, a folha do GO passa a apresentar características básicas, permitindo que a adsorção aconteça. Os íons de Cu e Fe apresentam alta seletividade frente ao H_2S , e por isso também foram adicionados à estrutura.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS ADSORVENTES

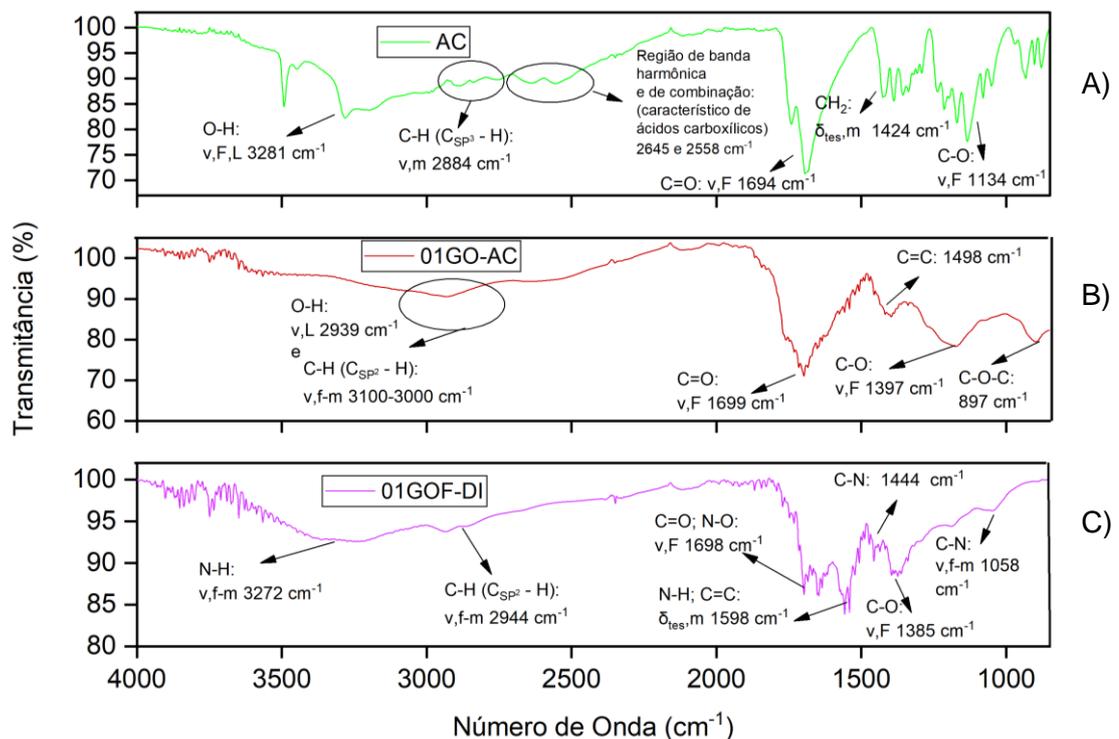
A caracterização dos adsorventes foi realizada por meio do FTIR, DRX, FRX, análise textural e TGA.

4.3.1 Espectroscopia de infravermelho: composição do óxido de grafeno e do óxido de grafeno funcionalizado

A espectroscopia de infravermelho (FTIR) analisa as interações da matéria com a energia, através da absorção da radiação por substâncias que possuem ligações covalentes, induzindo, assim, transições vibracionais e rotacionais entre níveis quânticos. Essas transições aparecem em forma de bandas e cada composto orgânico apresenta um único espectro. Existem dois modos normais de vibração de uma molécula: estiramentos e dobramentos. Os estiramentos podem ser: simétricos (ν_s) e assimétricos (ν_{as}), enquanto os dobramentos podem ser no plano: deformação angular simétrica ou tesoura (δ_s) e deformação angular assimétrica ou balanço (δ_{as}), ou fora do plano: deformação angular simétrica (ω) e deformação angular assimétrica (τ).

A Figura 29 apresenta os espectros de FTIR do AC, do GO e do GOF-DI.

Figura 29 - Espectro de FTIR: A) AC; B) GO; C) GOF-DI



Fonte: O autor (2022)

Assim, no espectro de FTIR do AC, Figura 29-A, é possível identificar o modo vibracional de estiramento da hidroxila (O-H) em 3281 cm^{-1} (com características de uma banda com intensidade forte e larga). Ressalta-se que o estiramento O-H pode encobrir parcialmente as bandas de estiramento das ligações C-H, contudo, é possível identificar o estiramento da banda C-H ($\text{Csp}^3\text{-H}$) em 2884 cm^{-1} . Também é possível identificar a região de banda harmônica e de combinação em 2645 e 2558 cm^{-1} que é característico dos ácidos carboxílicos. O modo vibracional de estiramento da carbonila (C=O) é localizado em 1694 cm^{-1} , apresentando-se com alta intensidade. Outra banda característica corresponde ao modo vibracional de deformação simétrico no plano da ligação CH_2 hiperconjugado com a carbonila ($\delta_{\text{tes}}(\text{CH}_2)$) em 1424 cm^{-1} , com intensidade média. O modo vibracional de estiramento da ligação C-O apresenta-se em 1134 cm^{-1} , com alta intensidade.

Em relação ao espectro de FTIR do GO, Figura 29-B, identifica-se o modo vibracionais de estiramento da ligação O-H em 2939 cm^{-1} e nessa região também se encontra o estiramento da banda C-H ($\text{Csp}^2\text{-H}$) em aproximadamente $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, que não está visível no espectro, pois foi encoberto pelo alargamento da banda O-H. A banda com alta intensidade localizado em 1699 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional de estiramento da carbonila (C=O), enquanto o modo vibracional da ligação C=C é identificado em 1498 cm^{-1} . A vibração da ligação C-O é detectada em 1397 cm^{-1} , e o grupamento epóxi (C-O-C) em 897 cm^{-1} .

Pimpang; Sumang; Choopun (2018) identificaram no espectro do AC vibrações de estiramento O-H em 3290 cm^{-1} , C=O em 1721 cm^{-1} , C-OH em 1105 cm^{-1} e vibrações de dobramento CH_2 em 778 cm^{-1} . Já no espectro dos GQDs não foi identificado estiramento de O-H o que caracteriza decomposição completa do AC. Para o GQDs, os autores identificaram estiramento C-H em 2983 cm^{-1} , C=O em 1725 cm^{-1} e C-O em 1182 cm^{-1} , além de afirmarem que o grupamento epóxi não é identificado em GQDs, mas sim em GO.

Dong *et al.* (2012) afirmam que o AC e o GO apresentaram absorção C-OH com vibrações de estiramento a 1215 cm^{-1} que são alteradas na estrutura do GO para vibrações de estiramento em 1012 cm^{-1} de grupamento C-O-C.

A presença desses modos vibracionais no espectro do GO, Figura 29-B, indica a formação do composto, podendo ser fundamentado pelo deslocamento das bandas que estão presentes no espectro tanto do GO como do AC, além do aumento e/ou a diminuição de intensidade. Verifica-se também que não é identificado no espectro do GO a região de banda harmônica característica de ácidos carboxílicos, porém identifica-se a presença do grupamento epóxi. Portanto, o surgimento de novos modos vibracionais no espectro do GO e o desaparecimento de determinados grupamentos, bem como a relação de intensidade corroboram na formação do GO.

Analisando o espectro de FTIR do GOF-DI, Figura 29-C, observam-se os modos vibracionais de estiramento da ligação N-H em 3272 cm^{-1} , com intensidade média. Nota-se também, o estiramento da banda C-H ($\text{Csp}^2\text{-H}$) em 2944 cm^{-1} com baixa intensidade, enquanto os modos vibracionais de estiramento C=O e N-O são identificados na região de 1698 cm^{-1} . O modo vibracional C=C encontra-se em 1560 cm^{-1} , mesma região de deformação simétrica no plano da ligação N-H, enquanto que a deformação simétrica no plano da ligação C-N é identificada em 1444 cm^{-1} e 1058 cm^{-1} , e o modo vibracional de estiramento da ligação C-O aparece em 1385 cm^{-1} .

Ao comparar o espectro do GO, Figura 29-B, com o espectro do GOF-DI, Figura 29-C, observa-se o surgimento de novas bandas, como por exemplo os modos vibracionais das ligações N-H em 3272 cm^{-1} e 1598 cm^{-1} , C-N em 1444 cm^{-1} e 1058 cm^{-1} , e N-O na região de 1698 cm^{-1} , bem como verifica-se o desaparecimento do grupamento C-O-C em 897 cm^{-1} presente no GO. Tais averiguações mostram que houve a funcionalização do GO com a DI, visto que o surgimento de novos modos vibracionais no GOF-DI, o aumento e/ou a diminuição de intensidade das bandas e o desaparecimento do grupamento epóxi presente no GO, corroboram na interpretação do composto sintetizado.

A Tabela 11 a seguir reúne as principais bandas identificadas a fim de facilitar a interpretação dos resultados. Vale ressaltar ainda que boa parte das atribuições das bandas foram baseadas no artigo de Lopes; Fascio (2004) que apresenta dados para interpretação de espectros de substâncias orgânicas no infravermelho, bem como os artigos da literatura que utilizaram o AC como precursores na síntese do GO e que utilizaram a DI para funcionalização.

Tabela 11 - Bandas dos espectros de FTIR

Composto	Modo Vibracional	Número de Onda
AC	ν O-H	3281 cm^{-1}
	ν C-H (Csp ³ -H)	2884 cm^{-1}
	ν banda harmônica	2645 e 2558 cm^{-1}
	ν C=O	1694 cm^{-1}
	δ CH ₂	1424 cm^{-1}
GO	ν O-H	2939 cm^{-1}
	ν C-H (Csp ² -H)	3100-3000 cm^{-1}
	ν C=O	1699 cm^{-1}
	ν C=C	1498 cm^{-1}
	ν C-O	1397 cm^{-1}
	ν C-O-C	897 cm^{-1}
GOF-DI	ν N-H	3272 cm^{-1}
	ν C-H (Csp ² -H)	2944 cm^{-1}
	ν C=O	1698 cm^{-1}
	ν N-O	1698 cm^{-1}
	δ N-H	1598 cm^{-1}
	ν C=C	1598 cm^{-1}
	ν C-N	1444 cm^{-1} e 1058
DI	ν N-H	3279 cm^{-1}
	ν C-H (Csp ³ -H)	2819 cm^{-1}
	δ N-H	1598 cm^{-1}
	δ CH ₂	1455 cm^{-1}

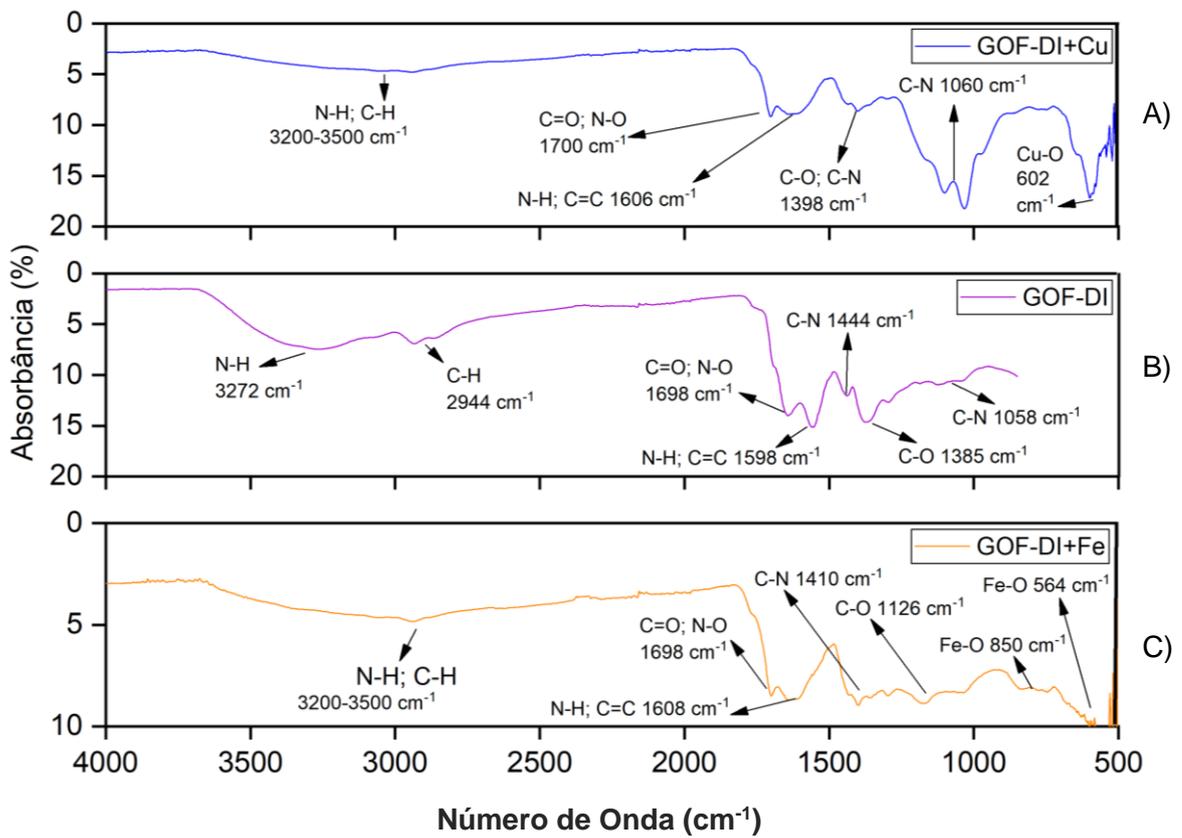
Fonte: O autor (2022)

Diversos outros espectros de FTIR do GO e GQDs sintetizados a partir do AC, podem ser encontrados na literatura como em Liu *et al.* (2021), Gao *et al.* (2017), Diao; Wang; Li (2019), More *et al.* (2018) e Naik; Sutradhar; Saha (2017). Salienta-se que por meio do FTIR não é possível definir, de fato, se a estrutura formada foi de GO ou GQDs, visto que a principal diferença entre elas é o tamanho

das partículas. Assim, é necessário realizar análises como a técnica de Espalhamento de Luz Dinâmico (DLS), à Microscopia Eletrônica de Transmissão e/ou a Microscopia de Força Atômica para afirmar com maior precisão qual a estrutura formada (DONG *et al.* 2012; PIMPANG; SUMANG; CHOOPUN, 2018; WANG *et al.* 2015).

A Figura 30 apresenta os espectros de FTIR do GOF-DI, GOF-DI+Cu e GOF-DI+Fe a fim de comparar o antes e depois da funcionalização com os metais.

Figura 30 - Espectros de FTIR: A) GOF-DI+Cu; B) GOF-DI; C) GOF-DI+Fe



Fonte: O autor (2022)

Examinando os espectros da Figura 30-A, observa-se que o GOF-DI+Cu exibe o surgimento de uma nova banda em 602 cm^{-1} que corresponde ao modo

vibracional Cu-O. As demais bandas, de uma forma geral, se mantiveram na região, porém, verifica-se que as intensidades apresentaram pequenas modificações.

Da mesma forma constata-se que o GOF-DI+Fe, Figura 30-C, exhibe o surgimento de novas bandas em 564 e 850 cm^{-1} que correspondem ao modo vibracional Fe-O. As demais bandas, de uma forma geral, também se mantiveram na região, no entanto as intensidades diminuíram.

Noor *et al.* (2019) também identificaram comprimentos de onda com regiões semelhantes as regiões descritas anteriormente, uma vez que apresentaram vibrações em 1644 cm^{-1} para a ligação C=O, em 1626 cm^{-1} C=C, em 1373 cm^{-1} C-O e por volta de 600 cm^{-1} Cu-O. Enquanto que URBAS *et al.* (2014) constataram vibrações em 2952 cm^{-1} para CH, 1742 cm^{-1} para C=O, 1625 cm^{-1} para C=C, 1180 cm^{-1} para C-O, e 570 e 1059 cm^{-1} para Fe-O.

Diante dos fatos, a Tabelas 12 reúne as principais bandas identificadas nos compostos mencionados acima, a fim de facilitar a interpretação dos resultados. Vale ressaltar ainda que boa parte das atribuições das bandas foram baseadas no artigo de Lopes; Fascio (2004), bem como nos artigos da literatura que utilizaram o Cu e o Fe para funcionalização do GO.

Tabela 12 - Bandas dos espectros de FTIR GOF-DI+Cu e GOF-DI+Fe

Composto	Modo Vibracional	Número de Onda
GOF-DI+Cu	ν N-H	3200-3500 cm^{-1}
	ν C-H (Csp ² -H)	3200-3500 cm^{-1}
	ν C=O	1700 cm^{-1}
	ν N-O	1700 cm^{-1}
	δ N-H	1606 cm^{-1}
	ν C=C	1606 cm^{-1}
	ν C-N	1398 cm^{-1} e 1060
	ν C-O	1398 cm^{-1}
	ν Cu-O	602 cm^{-1}
	GOF-DI+Fe	ν N-H
ν C-H (Csp ² -H)		3200-3500 cm^{-1}
ν C=O		1698 cm^{-1}
ν N-O		1698 cm^{-1}
δ N-H		1608 cm^{-1}
ν C=C		1608 cm^{-1}
ν C-N		1410 cm^{-1}
ν C-O		1126 cm^{-1}
ν Fe-O	850 e 564 cm^{-1}	

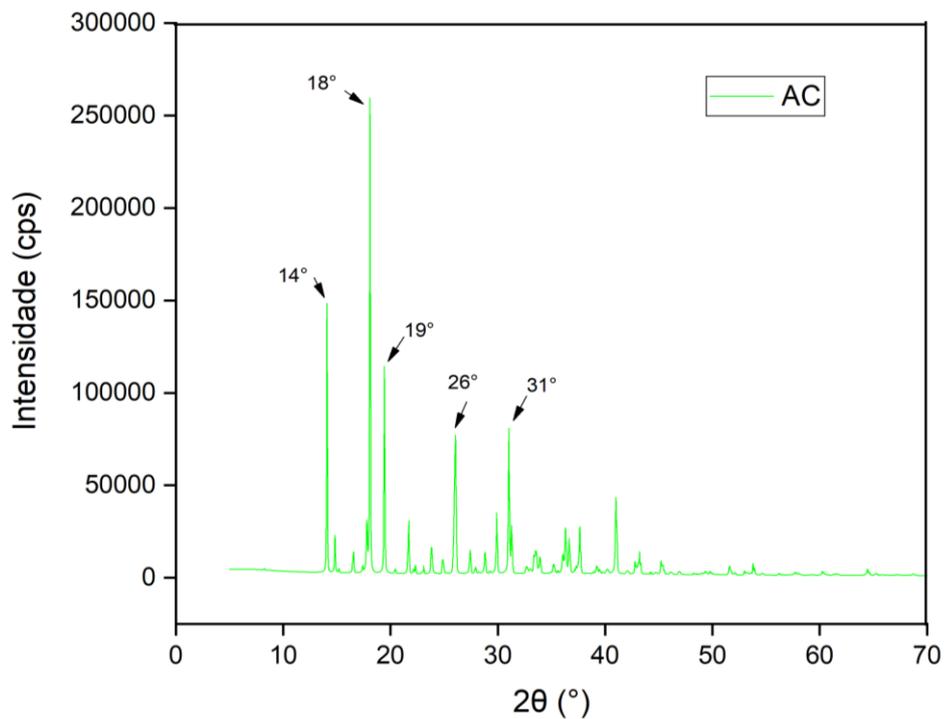
Fonte: O autor (2022)

4.3.2 Difração de raio X: composição do óxido de grafeno

Neste trabalho a análise de DRX foi realizada pelo método do pó no qual a configuração é chamada de geometria de Bragg-Brentano ou geometria $\theta - 2\theta$, no qual o detector gira o dobro do ângulo que a mostra gira, sendo possível constatar através do difratograma experimental as fases por meio da comparação com a base de dados do *Interacional Center for Diffraction Data* (ICDD) (LIMA, 2020; TERENCE; CARRIÓ, 2018). Logo, o padrão de difração é explicado pela distância entre os planos do cristal e os ângulos sob os quais a onda é difratada na rede cristalina (LIMA, 2020; TERENCE; CARRIÓ, 2018).

O difratograma do AC, Figura 31, mostra o padrão de difração característico da sua estrutura cristalina, onde os principais picos são identificados nas posições 2θ iguais a: 14° , 18° , 19° , 26° , 31° em concordância com o difratograma apresentado por Toro (2015) que identificou os principais picos do AC em 2θ : 14° , 17° , 19° , 24° , 26° e 29° .

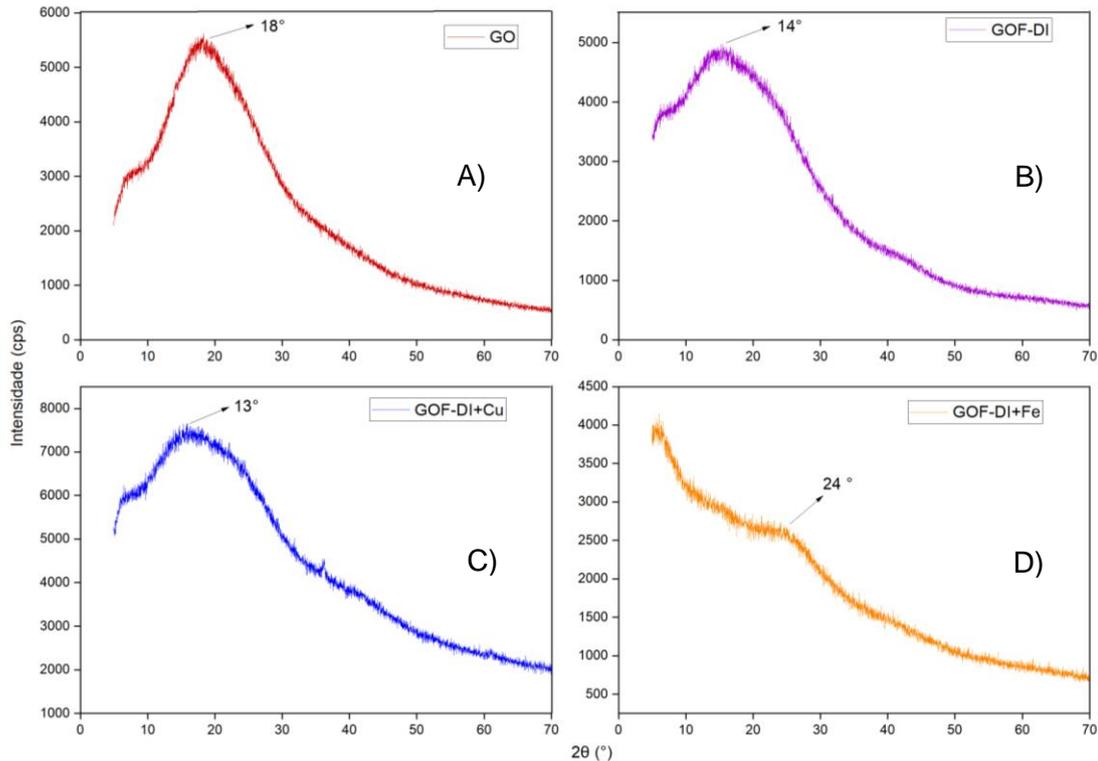
Figura 31 - Difratograma AC



Fonte: O autor (2022)

Após a síntese do GO utilizando o AC como precursor foi realizada a caracterização, também por meio do DRX do GO, do GOF-DI, do GOF-DI+Cu e do GOF-DI+Fe, conforme Figura 32.

Figura 32 - Difratogramas: A) GO; B) GOF-DI; C) GOF-DI+Cu; D) GOF-DI+Fe



Fonte: O autor (2022)

O difratograma da Figura 32-A apresenta um pico em 18° correspondente ao plano 002 do GO, que pode ser deslocado em função do grau de oxidação e hidratação da amostra. A partir do difratograma, podemos inferir que o alargamento desse pico pode ser um indicio de grafeno com tamanho nanométrico conforme apresentado nos trabalhos de Abdelhalim *et al.* (2020), Dong *et al.* (2012), Fakhraie *et al.* (2021), Faria *et al.* (2017) e Yuan *et al.* (2014).

Ao realizar o DRX do GOF-DI, foi possível identificar no difratograma o pico em 14° correspondente ao plano 002 do GO, Figura 32-B. O deslocamento do ângulo de 18° para 14° sinaliza a funcionalização do composto, conforme será ratificado pelo cálculo do distanciamento interplanar a seguir.

Nos difratogramas do GOF-DI+Cu, Figura 32-C, e do GOF-DI+Fe, Figura 32-D, identifica-se no o pico em 13° e 24° , respectivamente, correspondente ao plano 002 do GO. O difratograma do GOF-DI+Cu não apresentou deslocamento

significativo do pico, quando comparado com o GOF-DI, porém mostra um aumento significativo na intensidade, de 5000 para 7500 cps. Em relação ao GOF-DI+Fe, observa-se que houve um deslocamento do pico para 24° e redução da intensidade quando comparado com o GOF-DI.

Dong *et al.* (2012) verificaram em aproximadamente 25° o pico correspondente a estruturas de grafite inferindo, assim, a produção das estruturas de grafite através da pirolise do AC para formação de GQDs. Sabendo que neste trabalho provavelmente foi sintetizado GO, é possível interpretar que o deslocamento dos picos do GOF-DI e do GOF-DI+Cu está relacionado com o tamanho das partículas e com o grau de oxidação conforme descrito nos trabalhos de Abdelhalim *et al.* (2020), Dong *et al.* (2012), Faria *et al.* (201), Fakhraie *et al.* (2021) e Yuan *et al.* (2014). Contudo, o deslocamento acentuado do GOF-DI+Fe pode ser indicio da degradação da estrutura formada pelas aminas.

Vale ainda ressaltar que segundo Faria *et al.* (2017) materiais de monocamadas não apresentam picos de difração, assim, os difratogramas apresentados mostram os picos do GO e dos GOF's que formaram uma rede entre si, por meio dos grupos funcionais, proporcionando ao material multicamadas.

Compreendendo que os Índices de Miller (hkl) de planos cristalográficos definem a orientação de um plano de átomos em células unitárias, é possível definir o plano (0 0 2) apresentado pelo GO e pelos GOF's, ao converter os Índices de Miller em planos no sistema cúbico, conforme conversão abaixo, utilizando as Equações 13, 14 e 15:

- Plano do GO (0 0 2)
- Índices de Miller: h = 0; k = 0; l = 2

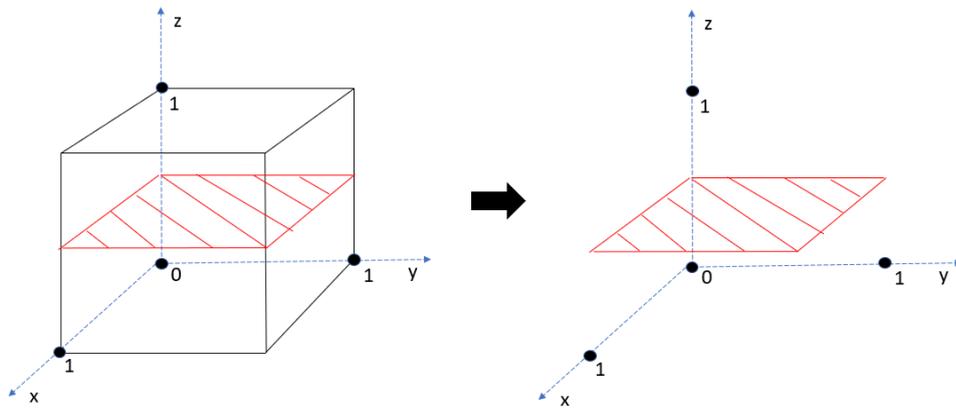
$$h = \frac{1}{\Delta x} \Rightarrow \Delta x = \frac{1}{h} = \frac{1}{0} = \infty \quad (13)$$

$$k = \frac{1}{\Delta y} \Rightarrow \Delta y = \frac{1}{k} = \frac{1}{0} = \infty \quad (14)$$

$$l = \frac{1}{\Delta z} \Rightarrow \Delta z = \frac{1}{l} = \frac{1}{2} \quad (15)$$

Logo, no plano (0 0 2) têm-se $\Delta x = \infty, \Delta y = \infty, \Delta z = \frac{1}{2}$ formando o plano da Figura 33, que é paralelo aos eixos x e y, ou seja, não pode interceptá-los, por isso tais eixos são ∞ e os seus respectivos Índices de Miller correspondem a 0.

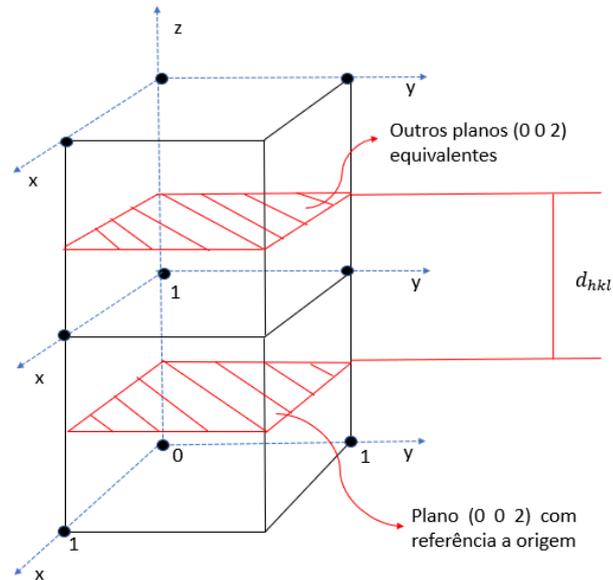
Figura 33 - Plano (0 0 2) do GO e dos GOF's



Fonte: O autor (2022)

A distância interplanar (d_{hkl}) corresponde ao intervalo entre o plano que passa pela origem e o plano paralelo, com índices equivalentes, mais próximos, conforme Figura 34.

Figura 34 - Conjunto de planos ou junções de várias células unitárias



Fonte: O autor (2022)

A fim de determinar d_{hkl} do GO e dos GOF's, utiliza-se a Equação 16, abaixo, no qual $n = 1$ (grandeza de 1º ordem), $\lambda = 0,154$ nm (fonte de radiação Cu-K α) e θ = ângulo do plano do material.

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (16)$$

A Tabela 13 apresenta a posição identificada para o pico 002 e os resultados da distância interplanar do GO e dos GOF's a fim de comparar com a literatura.

Tabela 13 - Posição e distanciamento interplanar do pico 002

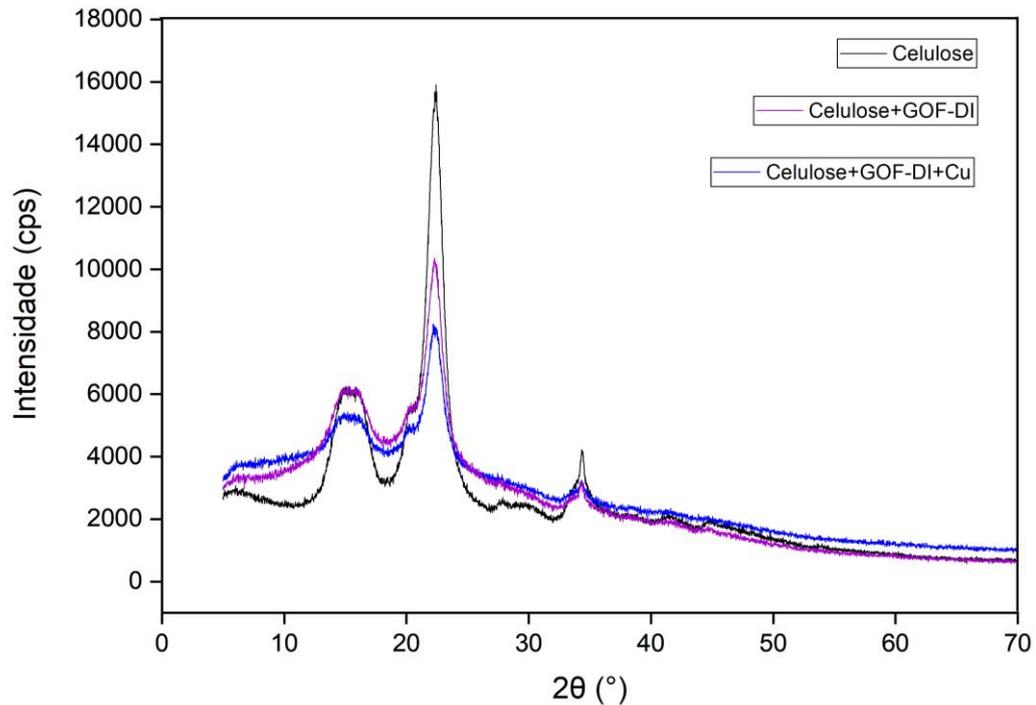
Composto	Posição (2θ)	d_{hkl} (nm)	Referências
GO	18 °	0,49 nm	O autor, 2022
GOF-DI	14 °	0,63 nm	O autor, 2022
GOF-DI+Cu	13 °	0,68 nm	O autor, 2022
GOF-DI+Fe	24 °	0,37 nm	O autor, 2022
GQDs	25 °	0,34 nm	DONG <i>et al.</i> 2012
GO	9,6 °	0,92 nm	FARIA <i>et al.</i> 2017
GO	10,6 °	0,84 nm	HUANG <i>et al.</i> 2020
GO	10,3 °	0,86 nm	YUAN <i>et al.</i> 2014
GQDs	27,5 °	0,32 nm	FAKHRAIE <i>et al.</i> 2021

Fonte: O autor (2022)

Portanto, nota-se que houve o aumento da distância interplanar ao funcionalizar o GO com amina e cobre corroborando na interpretação de que ocorreu a intercalação de tais compostos, formando o GOF-DI e o GOF-DI+Cu. Contudo, o GOF-DI+Fe apresentou uma diminuição da distância interplanar, resultado atípico do esperado.

Fakhraie *et al.* (2021) ressaltam ainda que os maiores valores de d_{hkl} proporcionam a estrutura maior área superficial e porosidade, favorecendo a capacidade de adsorção.

A Figura 35 apresenta os difratogramas após o processo de peletização dos GOF's, com o propósito de identificar os picos característicos da celulose e então perceber a mudança de intensidade deles.

Figura 35 - Difratoograma dos *pellets*

Fonte: O autor (2022)

Logo, verifica-se, Figura 35, os picos característicos da celulose 101, 002 e 040 em $2\theta = 15^\circ$, 22° e 34° , respectivamente. Observa-se também que houve redução na intensidade dos picos da celulose após incorporação dos materiais à base de óxido de grafeno, que pode ser indicativo sobre a quantidade de fases na amostra, bem como sobre a estrutura cristalina de cada fase.

4.3.3 Fluorescência de raios X (FRX): composição elementar do óxido de grafeno funcionalizado

A técnica analítica de FRX tem como objetivo realizar análises elementares de amostras em pó, quantificando os teores (%) dos elementos presentes nas amostras (MENEZES, 2017).

Assim, a Tabela 14 apresenta a composição elementar dos adsorventes, identificada através das análises de FRX. Ressalta-se ainda que essa técnica não

detecta a presença de elementos do 1º e 2º período da tabela periódica, logo, não é possível detectar o teor de carbono.

Tabela 14 - Composição elementar dos adsorventes

Elemento	GOF-DI	GOF-DI+Cu	GOF-DI+Fe
S (%)	50,4	30,5	0,270
Cu (%)	ND	67,9	ND
Fe (%)	3,30	0,209	20,3
Cl (%)	42,5	0,460	46,6
Si (%)	3,81	0,151	0,0747
Na (%)	ND	ND	32,0
Al (%)	ND	0,748	0,638
P (%)	ND	ND	0,0486

Fonte: O autor (2022)

*ND = não detectado

Os teores identificados na análise não correspondem aos valores fidedignos da composição, uma vez que a matriz do material é carbono, e como a FRX não detecta esse elemento, não é possível quantificar a quantidade de carbono para então relacionar com a quantidade dos elementos apresentados na Tabela 14.

Porém informações qualitativas importantes podem ser extraídas dessas análises. Para o GOF-DI+Cu observa-se que há uma quantidade significativa de Cu, que antes não havia no GOF-DI, mostrando que houve incorporação do Cu na matriz do GOF-DI. Uma boa quantidade de S pode ser notada também, que provavelmente é proveniente da solução de CuSO_4 utilizada para impregnação do Cu, e a presença dos demais elementos são provenientes de impurezas.

No GOF-DI+Fe constata-se a presença do Fe, mostrando que houve incorporação do Fe na matriz do GOF-DI. Percebe-se também uma grande

quantidade de Cl, proveniente da solução de FeCl₃ utilizada para impregnação do Fe, e a presença dos demais elementos são provenientes de impurezas.

4.3.4 Análise textural

A determinação da área superficial foi realizada pelo método de Brunauer, Emmett, Teller (BET), enquanto o volume e a distribuição dos poros foram determinados por Barrett, Joyner, Halenda (BJH). Os resultados podem ser observados e comparados com a literatura, conforme apresenta a Tabela 15.

Tabela 15 - Área superficial, volume e distribuição dos poros

Amostras	Área Superficial (m ² .g ⁻¹)	Volume de Poros (cm ³ .g ⁻¹)	Diâmetro Médio de Poros (nm)	Referências
GO	18	0,284	11330	O autor, 2022
GOF-DI	456	0,63	11340	O autor, 2022
GQDs- HNAC802	1544	0.95	2,46	FAKHRAIE <i>et al.</i> 2021
GQDs- HNAC822	666	0.86	5,14	FAKHRAIE <i>et al.</i> 2021
GQDs- HNAC912	164	0.71	17,37	FAKHRAIE <i>et al.</i> 2021
Aerogel de Grafeno	154	-	-	PAN <i>et al.</i> 2020

Fonte: O autor (2022)

Analisando área superficial do GO e do GOF-DI, Tabela 15, observa-se que os resultados não são muito satisfatórios, isso acontece devido ao processo de secagem do GO que tende a empilhar e colapsar a estrutura, e conseqüentemente

promover uma diminuição significativa da área superficial identificada pelo método BET, não sendo esse método adequada para esse tipo de material. Entretanto, quando se observa a área superficial obtida pelo método BET do GOF-DI percebe-se que há um aumento significativo da área superficial que pode ser corroborado ao efeito das ligações cruzadas entre o nitrogênio e os grupos funcionais oxigenados existentes nas demais folhas de GOF.

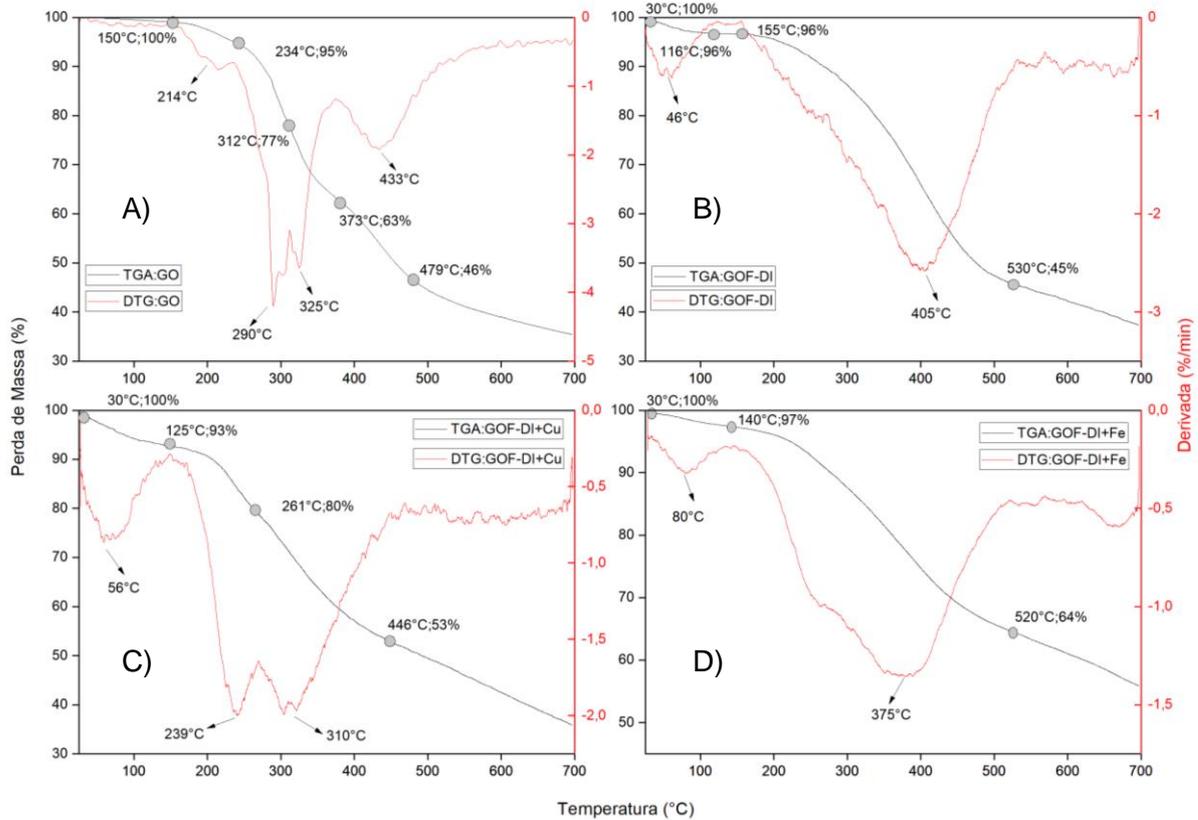
A Tabela 15 também apresenta uma diversidade de compostos com diferentes áreas a base se óxido de grafeno e permite avaliar que o GOF-DI está na média dos valores de área superficial dos adsorventes comerciais.

4.3.5 Análise termogravimétrica e análise de termogravimetria derivada do óxido de grafeno

As análises das mudanças térmicas dos compostos permitem obter informações a respeito das suas propriedades, bem como inferir sobre os limites de temperaturas á que podem ser expostos, sem comprometer suas estruturas, sabendo que a exposição ao calor pode provocar mudança química ou física (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

A Figura 36 apresenta as curvas TGA/DTG do GO e dos com o intuito de analisar a estabilidade dos adsorventes e a decomposição dos grupos funcionais.

Figura 36 - Curva TGA/DTG: A) GO; B) GOF-DI; C) GOF-DI+Cu; C) GOF-DI+Fe



Fonte: O autor (2022)

Analisando a curva TGA/DTG do GO, Figura 36-A, observa-se a primeira diminuição de massa, 5%, na faixa de 150 a 234 °C com máximo de perda em 214 °C correspondendo a eliminação de grupos funcionais menos estáveis, como carbonilas e hidróxidos, contidos na estrutura do GO conforme trabalhos apresentados por Bagheripour-asl *et al.* (2018), Brisebois; Izquierdo; Siaj (2020) e Daraee; Ghasemy; Rashidi (2020). Na faixa de 234 a 312 °C e 312 a 373 °C há remoção dos grupos funcionais mais estáveis com máximo de perda em 290 °C e 325 °C, respectivamente, apontando decomposições quase que sobrepostas, com redução total de 32% na massa. E por volta de 373 a 479 °C há diminuição da massa em 17% em detrimento da decomposição térmica da estrutura com máximo de perda em 433 °C. Logo, o percentual total de perda foi de 54%.

Bagheripour-Asl *et al.* (2018) informam que na análise da curva TGA/DTG, para o GO, até 120 °C há perda de água, e até 220°C há perda de grupos funcionais mais voláteis. Enquanto que Daraee; Ghasemy; Rashidi (2020) verificaram para o GO que houve perda de massa, na faixa de 100 a 250°C, devido a decomposição dos grupos funcionais contendo oxigênio. E Na faixa de 400 a 600°C acontece a decomposição térmica da estrutura do GO.

Com relação a curva TGA/DTG do GOF-DI, Figura 36-B, é possível observar que na faixa de 30 a 116 °C há perda de água, 4%, mostrando que o GOF-DI se apresenta com características mais hidrofílicas que o GO, com temperatura máxima de dessorção em 46 °C. Na faixa de 155 a 530 °C houve perda de massa, 51 %, referente a decomposição dos grupos amina, hidroxila, epóxi e carbonila, no qual a temperatura máxima de decomposição foi em 405 °C. Portanto, nota-se que o GOF-DI apresenta maior estabilidade térmica que o GO. O percentual total de perda foi de 55% e os processos foram caracterizando como endotérmicos.

Por meio da curva TGA/DTG da GOF-DI+Cu, Figura 36-C, percebe-se que na faixa de 30 a 125 °C há perda de água, 7%, com temperatura máxima de dessorção em 56 °C. Na faixa de 125 a 261 °C e 261 a 446 °C acontece a degradação dos grupamentos funcionais, 40%, com temperatura máxima em 239 e 310 °C. O percentual total de perda foi de 47%.

Por fim, na curva TGA/DTG do GOF-DI+Fe, Figura 36-D, compreende-se que na faixa de 30 a 140 °C há perda de água, 3%, com temperatura máxima de dessorção em 80 °C. Na faixa de 140 a 520 °C acontece a degradação dos grupamentos funcionais, 33%, com temperatura máxima em 375 °C. O percentual total de perda foi de 36%.

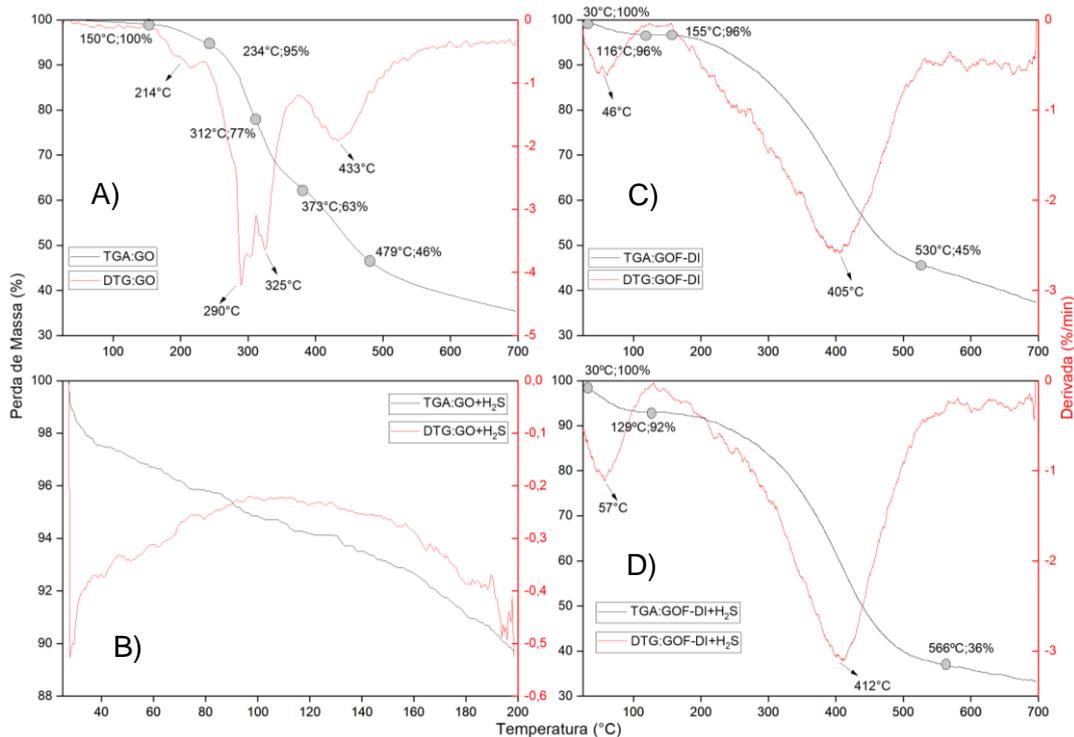
4.4 TESTES DE ADSORÇÃO

Os testes de adsorção dos materiais foram realizados por duas metodologias diferentes. Na primeira realizou-se uma adaptação da técnica de Dessorção a Temperatura Programada (TPD) que foi monitorada através das análises de TGA/DTG. Enquanto que na segunda realizou-se a adsorção em coluna controlada pelas análises de UV-VIS.

4.4.1 Análise termogravimétrica e análise de termogravimetria derivada da dessorção do gás sulfídrico dos adsorventes

Para avaliar se o processo de adsorção, os adsorventes foram analisados pelas curvas de TGA/DTG antes e depois do teste de adsorção, conforme Figura 37, com o propósito de analisar as etapas de dessorção química e física do H_2S , e a quantidade dessorvida (%).

Figura 37 - Curvas TGA/DTG de dessorção GO (A e B) e GOF-DI (C e D)



Fonte: O autor (2022)

Ao analisar os gráficos da Figura 37, verifica-se que a Figura 37-A e a Figura 37-B são representados pelo GO antes e depois do teste de adsorção, respectivamente, e mostram que não houve dessorção de H₂O e H₂S, pois não há perda de massa nessa faixa de temperatura em nenhuma das duas curvas. Embora na Figura 37-A nota-se na faixa de 150-234 °C uma diminuição de massa de 5% correspondente a saída de grupos funcionais menos estáveis como carbonilas e hidróxidos, contidos na estrutura do GO. Portanto constata-se que o GO não adsorveu o H₂S comprovando a necessidade da funcionalização com aminas, uma vez que a estrutura do GO apresenta características ácidas, devido à presença de grupos funcionais como carboxilas, carbonilas e epóxis, tornando a interação entre o GO e o H₂S muito baixa.

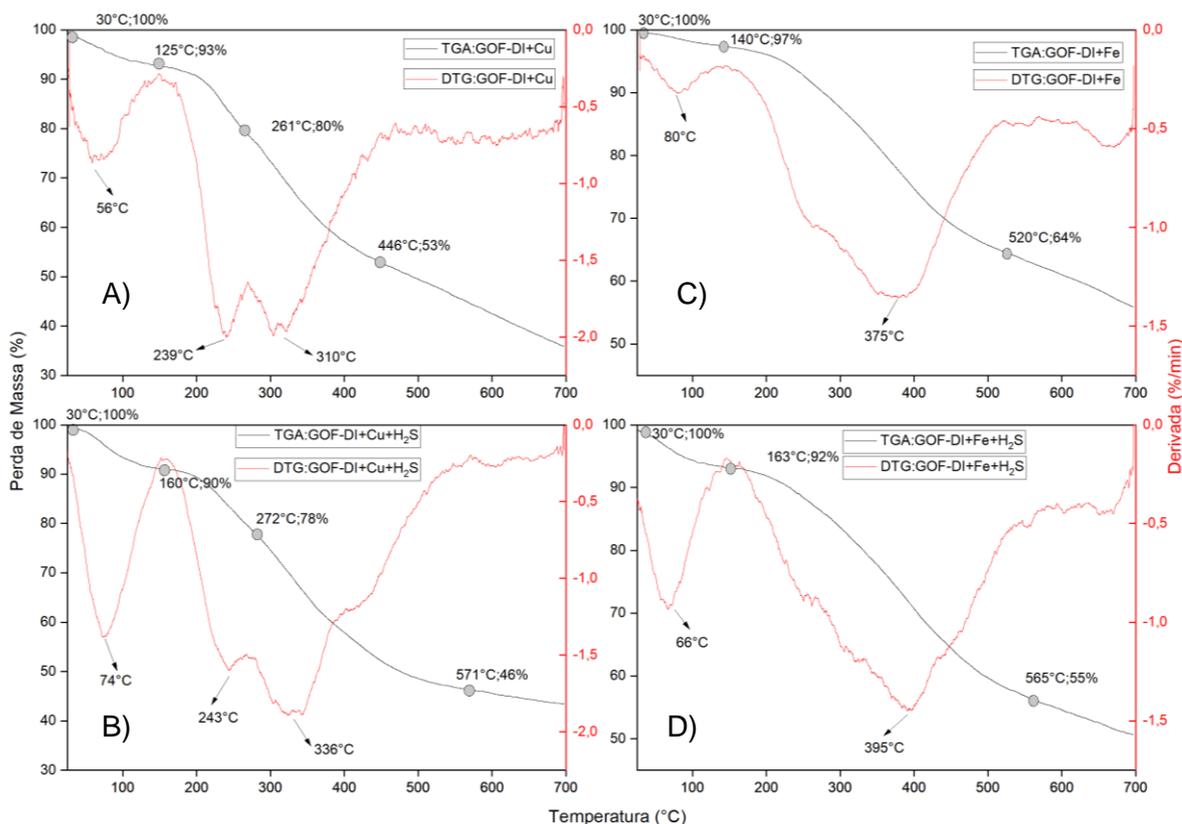
Ao comparar a Figura 37-C e a Figura 37-D representadas pelo material do GOF-DI antes e depois do teste de adsorção, respectivamente, observa-se que na Figura 37-C houve a saída da água na faixa de temperatura de 30-116 °C, com temperatura de dessorção máxima a 46 °C e 5,0±1,4% de perda de massa. Na Figura 37-D nota-se a dessorção do H₂S na faixa de temperatura de 30-129 °C, com temperatura de dessorção máxima a 57 °C e 8,0±0,0% de perda de massa. Esse 1º evento de perda de massa pode estar relacionado com a dessorção física do H₂S (interações reversíveis devida as forças de Van der Waals).

Com relação ao 2º decréscimo de massa, Figura 37-C e a Figura 37-D, atribui-se a eliminação de grupos funcionais mais estáveis e a degradação da estrutura, contudo, observa-se também que houve pequenas alterações na faixa de temperatura e a temperatura máxima de reação se manteve em 405 °C. Essa alteração pode estar relacionada a dessorção química do H₂S, devido a interações com o nitrogênio proveniente da amina, já que na Figura 37-C a faixa de temperatura foi de 155-530 °C com 50,5±0,7% de perda de massa, enquanto na Figura 37-D têm-se 129-566 °C e 54,5±2,1%.

Logo, a perda de massa total do GOF-DI antes do teste de adsorção foi de 55,5±0,7%, e após o teste de adsorção, 62,5±2,1%. A diferença de perda de massa, 7,0±2,2%, pode ser atribuída a quantidade de H₂S que dessorveu do GOF-DI.

A fim de avaliar se o processo de adsorção ocorreu para o GOF-DI+Cu e GOF-DI+Fe, os adsorventes foram analisados pelas curvas de TGA/DTG antes e depois do teste de adsorção, conforme Figura 38.

Figura 38 - Figura Curvas TGA/DTG de dessorção GOF-DI+Cu (A e B) e GOF-DI+Fe (C e D)



Fonte: O autor (2022)

Analisando os gráficos da Figura 38 que correspondem aos adsorventes funcionalizados com Cu e Fe, identifica-se que a Figura 38-A e a Figura 38-B descrevem o comportamento da estrutura do GOF-DI+Cu antes e depois do teste de adsorção, respectivamente. Na Figura 38-A percebe-se a saída da água na faixa de temperatura de 30-125 °C, com temperatura de dessorção máxima a 56 °C e $6,0 \pm 1,4\%$ de perda de massa. Na Figura 38-B constata-se a dessorção do H₂S na faixa de temperatura de 30-160 °C, com temperatura de dessorção máxima a 74 °C e $9,0 \pm 1,4$ de perda de massa compatível com a dessorção física do H₂S.

Interpretando a 2° e a 3° diminuição de massa na Figura 38-A e na Figura 38-B constata-se que houve alterações na faixa de temperatura, bem como na temperatura máxima de dessorção. Tais alterações podem estar atreladas a dessorção química do H₂S devido a interações com o nitrogênio e o cobre, uma vez que tais modificações são evidentes principalmente no 3° evento. Assim, a Figura 38-A apresentou o 2° evento em uma faixa de temperatura de 125-261 °C com 13% de perda de massa e temperatura máxima de reação em 239 °C e em relação ao 3° evento a faixa de temperatura foi de 261-446 °C com 27% de perda de massa e temperatura máxima de reação em 310 °C. Assim, a perda de massa total do 2° e 3° evento foi de 42,0±2,8%. Na Figura 38-B, o 2° decréscimo de massa acontece na faixa de 160-272 °C, 12%, e temperatura máxima de reação em 243 °C. O 3° decréscimo ocorre na faixa de 272-571 °C, 32%, e temperatura máxima de reação em 336 °C, no qual os dois eventos apresentam juntos uma perda de massa 43,5±0,7%.

Assim, a perda de massa total do GOF-DI+Cu antes do teste de adsorção foi de 48,0±1,4% e após o teste de adsorção, 54,5±0,7%. A diferença de perda de massa, 6,5±1,6%, pode ser atribuída a quantidade de H₂S que dessorveu da superfície do GOF-DI+Cu.

Em relação ao GOF-DI+Fe, antes e depois do teste de adsorção, Figura 38-C e Figura 38-D, respectivamente, observa-se que há saída da água na faixa de temperatura de 30-140 °C, com temperatura de dessorção máxima a 80 °C e 3,0±0,0% de perda de massa. Na Figura 38-D constata-se a dessorção do H₂S na faixa de temperatura de 30-163 °C, com temperatura de dessorção máxima a 66 °C e 7,0±1,4% de perda de massa, referente a dessorção física do H₂S.

O 2° evento de perda de massa nas Figura 38-C e a Figura 38-D, atribui-se a eliminação de grupos funcionais mais estáveis, a degradação da estrutura, e a possível dessorção química do H₂S devido a interações com o nitrogênio e o ferro, uma vez que se percebe alterações na faixa de temperatura, na temperatura máxima de reação e na porcentagem de perda de massa. A Figura 38-C, por exemplo, apresenta faixa de temperatura em 140-520 °C com 34,5±2,1% de perda de massa e temperatura máxima de reação em 375 °C. Na Figura 38-D têm-se 163-565°C e 36,5±0,7% com velocidade máxima de reação em 395 °C.

Logo, a perda de massa total do GOF-DI+Fe antes do teste de adsorção foi de $37,5\pm 2,1\%$ e após o teste de adsorção, $45,5\pm 2,1\%$. A diferença de perda de massa, foi de $8,0\pm 3,0\%$, e pode ser atribuída a quantidade de H_2S que desorveu do GOF-DI+Fe.

Chen *et al.* (2022) identificaram a curva de ruptura, a capacidade de adsorção e o ciclo de regeneração do seu adsorvente e utilizaram as análises de TGA/DTG para avaliar a remoção do H_2S de seus adsorventes a base de carvão ativado funcionalizado com $CuFe_2O_4$. Eles identificaram que para esse tipo de adsorvente, a desorção do enxofre pode ser observada inicialmente em $150^\circ C$.

A Tabela 16 relaciona as principais informações sobre a desorção física e química do H_2S frente adsorventes, antes e depois dos testes de adsorção.

Tabela 16 - Perda de massa antes e depois dos testes de adsorção

Figura	Adsorventes	Perda de Massa Total	Quantidade de H_2S (%)
41-A	GO*	-	-
41-B	GO+ H_2S	-	-
41-C	GOF-DI*	$55,5\pm 0,7\%$	$7,0\pm 2,2\%$
41-D	GOF-DI+ H_2S	$62,5\pm 2,1\%$	
42-A	GOF-DI+Cu*	$48,0\pm 1,4\%$	$6,5\pm 1,6\%$
42-B	GOF-DI+Cu+ H_2S	$54,5\pm 0,7\%$	
42-C	GOF-DI+Fe*	$37,5\pm 2,1\%$	$8,0\pm 3,0\%$
42-D	GOF-DI+Fe+ H_2S	$45,5\pm 2,1\%$	

Fonte: O autor (2022)

*Antes do teste de adsorção

Conforme análise das curvas TGA/DTG e das variações demonstradas na Tabela 16 é possível concluir que houve adsorção do H_2S dos GOF's, devido ao

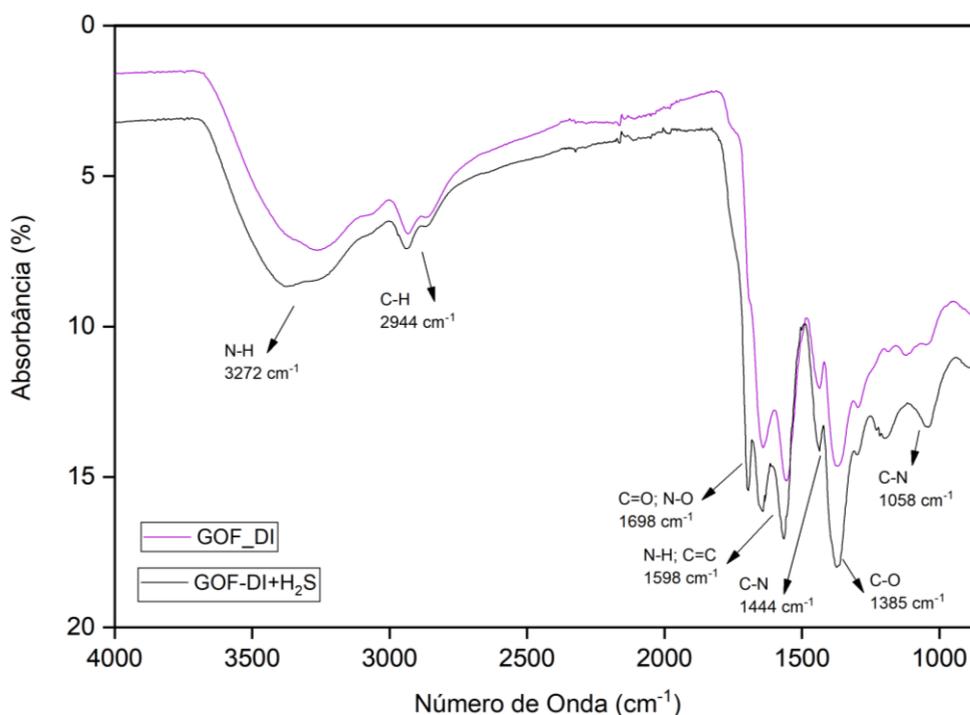
aumento de perdas de massa nos materiais que foram submetidos à corrente de H_2S .

A fim de corroborar com as interpretações descritas pelas curvas do TGA/DTGA, análises de infravermelho (FTIR) também foram realizadas nos GOF's antes e depois dos testes de adsorção, conforme os resultados serão discutidos a seguir.

4.4.2 Espectroscopia de infravermelho: análise das interações entre o gás sulfídrico e os adsorventes

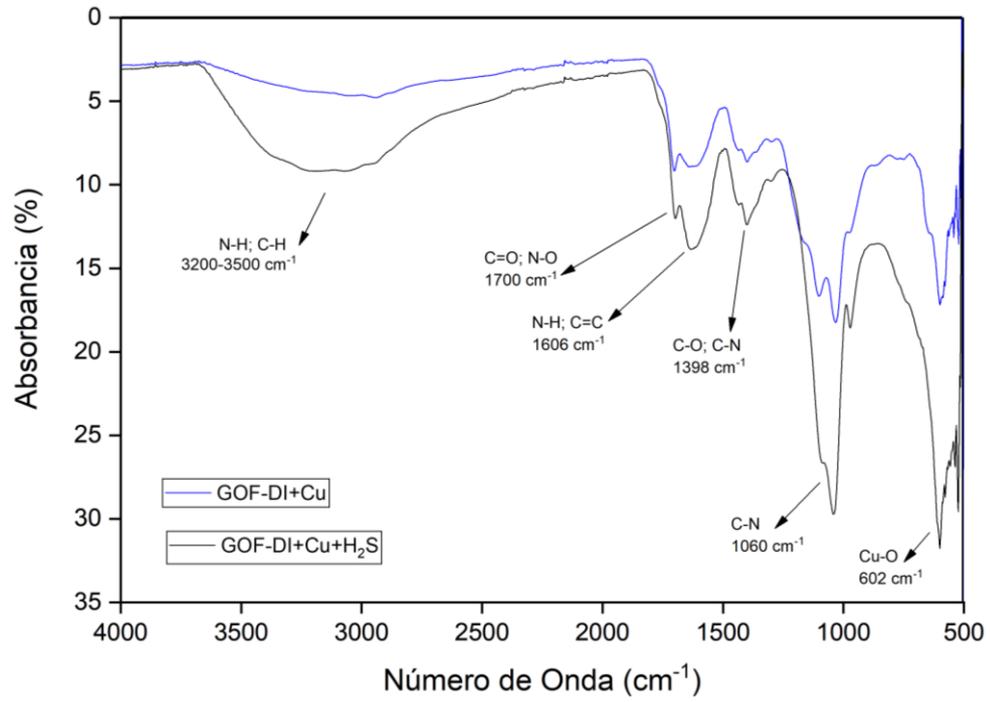
Em conformidade com os resultados do TGA/DTG os espectros de FITR das Figuras 39, 40 e 41 a seguir corroboram na interpretação das interações entre o adsorvente e o adsorvato.

Figura 39 - Espectros de FITR antes e após os testes de adsorção do GOF-DI



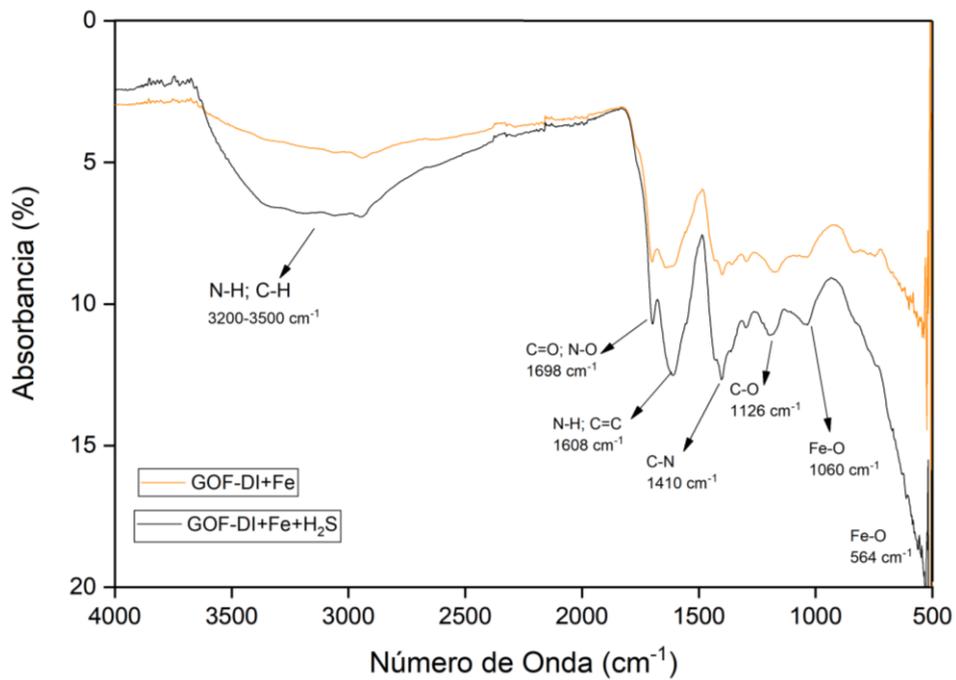
Fonte: O autor (2022)

Figura 40 - Espectros de FITR antes e após os testes de adsorção do GOF-DI+Cu



Fonte: O autor (2022)

Figura 41 - Espectros de FITR antes e após os testes de adsorção do GOF-DI+Fe



Fonte: O autor (2022)

Logo, nota-se nas figuras a cima que os espectros após os testes de adsorção apresentaram as mesmas regiões das bandas citadas na caracterização dos GOF's, porém a intensidade aumentou como verifica-se na Tabela 17.

Tabela 17 - FTIR antes e depois dos testes de adsorção

Grupos	Intensidade (%)					
	GOF-DI		GOF-DI+Cu		GOF-DI+Fe	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
ν N-H	6	9	4	9	4	7
ν C-H (Csp ² -H)	6	7	4	9	4	7
ν C=O; ν N-O	13	15	8	11	8	10
δ N-H; ν C=C	15	16	8	13	8	12
ν C-N	11	14	8	12	8	12
ν C-O	14	18	8	12	8	11
ν C-N	10	13	17	29	-	-
ν Cu-O	-	-	16	31	-	-
ν Fe-O	-	-	-	-	8	10
ν Fe-O	-	-	-	-	10	15

Fonte: O autor (2022)

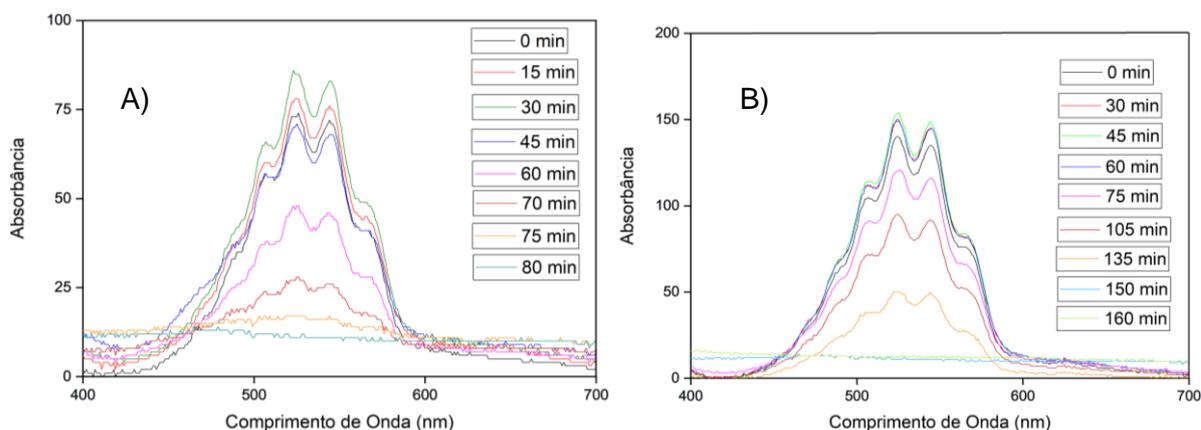
Segundo Huang *et al.* (2022), a diferença de intensidade indica a perda de grupos funcionais contendo oxigênio e nitrogênio após a adsorção do H₂S no GOF. Tuerhong; Kuerban (2022) indicam que a intensificação da banda em 2973 cm⁻¹, após adsorção do H₂S, aponta a formação de novos radicais C-H, e segundo Caciano (2021) as intensificações das demais bandas nas regiões por volta de 900-1500 cm⁻¹, após adsorção, podem ser atribuídos a formação de S=O, S-O e C-S.

Tuerhong; Kuerban (2022) ressaltam também que espécies sulfurosas contribuem para intensificação da banda em 1050 cm⁻¹ e as bandas intensificadas identificadas em seu trabalho na região de 610, 881, 1440 cm⁻¹ podem estar associados ao estiramento simétrico de Me-SO₂-NH₂.

4.5 ADSORÇÃO EM COLUNA E DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE SATURAÇÃO

Na Figura 42 é possível observar o espectro de UV referente a concentração do permanganato. A Figura 42-A corresponde ao teste de adsorção realizado com o GOF-DI, e a Figura 42-B com o GOF-DI+Cu. Assim, é possível observar o consumo do KMnO_4 até zerar a concentração.

Figura 42 - Consumo do KMnO_4 em relação ao tempo: A) GOF-DI; B) GOF-DI+Cu



Fonte: O autor (2022)

O consumo do KMnO_4 observado na Figura 42 é proveniente da reação com o H_2S e a Tabela 18 apresenta a molaridade dos mesmos ao decorrer da reação. Neste sentido, a concentração do KMnO_4 foi determinada pela curva de calibração, enquanto que a do H_2S pela Equação 12, utilizando como base o fluxo do H_2S de $43 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.



Tabela 18 - Dados para construção da curva de adsorção frente ao H₂S

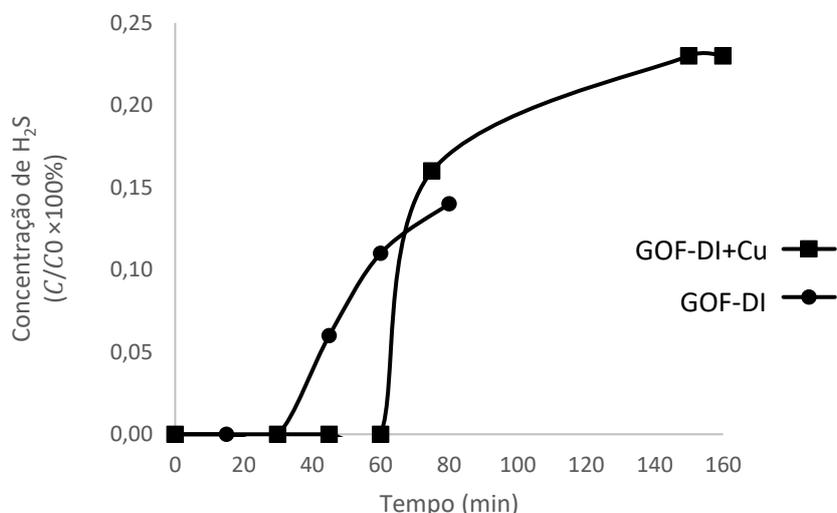
GOF-DI			GOF-DI+Cu		
Tempo (min)	Molaridade (mol.L ⁻¹)		Tempo (min)	Molaridade (mol.L ⁻¹)	
	KMnO ₄	H ₂ S		KMnO ₄	H ₂ S
0	1,83.10 ⁻⁵	0	0	5,82.10 ⁻⁵	0
15	1,83.10 ⁻⁵	0	30	5,75.10 ⁻⁵	0
30	1,70.10 ⁻⁵	5,88.10 ⁻⁷	45	5,75.10 ⁻⁵	0
45	1,45.10 ⁻⁵	1,17.10 ⁻⁶	60	5,82.10 ⁻⁵	0
60	5,37.10 ⁻⁶	4,26.10 ⁻⁶	75	4,81.10 ⁻⁵	4,71.10 ⁻⁶
70	1,26.10 ⁻⁶	3,09.10 ⁻⁶	105	3,67.10 ⁻⁵	2,64.10 ⁻⁶
75	9,49.10 ⁻⁷	4,41.10 ⁻⁷	135	2,02.10 ⁻⁵	3,82.10 ⁻⁶
80	9,49.10 ⁻⁷	4,41.10 ⁻⁷	150	6,32.10 ⁻⁷	9,12.10 ⁻⁶
-	-	-	160	6,32.10 ⁻⁷	1,36.10 ⁻⁵

Fonte: O autor (2022)

A concentração do H₂S apresentado na Tabela 18 corresponde a quantidade de H₂S que reagiu com o KMnO₄, em determinado período de tempo. Portanto, ao observar os dois testes, com o GOF-DI e com o GOF-DI+Cu, nota-se que nos primeiros minutos não houve reação entre permanganato e o H₂S, uma vez que a concentração do primeiro não é alterada e a do segundo permanece zerada.

A curva de ruptura apresenta a concentração molar de H₂S na saída da coluna com relação ao tempo, a fim de determinar o momento da saturação dos adsorventes, conforme Figura 43.

Figura 43 - Curva de ruptura do GOF-DI e do GOF-DI+Cu



Fonte: O autor (2022)

Analisando as curvas de ruptura da Figura 43, observa-se para o GOF-DI que não há presença do H₂S no final da coluna, ou seja, na solução de KMnO₄, até 30 minutos de reação, indicando que o material está adsorvendo o gás. Observa-se também que o tempo para saturação do adsorvente corresponde a 45 minutos, visto que condiz com o primeiro momento da presença do H₂S no final da coluna, ou seja, consumindo o KMnO₄. Enquanto que para o GOF-DI+Cu o tempo para saturação foi bem maior, 75 minutos, que pode estar relacionado com uma maior afinidade do H₂S em relação ao Cu.

O resultado do teste de adsorção em coluna para o branco, mantendo as mesmas condições, porém sem a presença dos os adsorventes, foi de 16,0±1,4 minutos. Esse resultado corresponde ao tempo necessário para ocorrer a neutralização total do KMnO₄ pelo H₂S, e deve ser levado em consideração nos resultados obtidos para o tempo de saturação dos adsorventes. Portanto, para o GOF-DI o tempo de ruptura é de 29 minutos, e para o GOF-DI+Cu 59 minutos.

4.6 DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DOS ADSORVENTES

De posse do tempo de saturação dos adsorventes e dos parâmetros utilizado no teste, foi possível determinar a capacidade de adsorção (q) (em condições de saturação) a temperatura e pressão ambiente (30 °C e 1 atm) para cada material, conforme Tabela 19.

Tabela 19 - Parâmetros para determinação da capacidade de adsorção dos adsorventes

Parâmetros	GOF-DI	GOF-DI+Cu
Concentração de alimentação do H ₂ S (C_{0H_2S})	$5,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol. mL}^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol. mL}^{-1}$
Tempo de ruptura (t_b)	$29,0 \pm 0,0 \text{ min}$	$59,0 \pm 0,0 \text{ min}$
Vazão volumétrica de alimentação do H ₂ S (Q_{H_2S})	43 mL. min^{-1}	43 mL. min^{-1}
Massa molar do H ₂ S (MM_{H_2S})	34 g. mol^{-1}	34 g. mol^{-1}
Massa de adsorvente ($M_{\text{GOF-DI}}$)	$1,4710 \pm 0,0441 \text{ g}$	$1,2009 \pm 0,0074 \text{ g}$
Altura do leito	1,5 cm	1,0 cm

Fonte: O autor (2022)

Logo, a capacidade de adsorção do GOF-DI é de 158,52 mg.g⁻¹ e do GOF-DI+Cu 395,05 mg.g⁻¹. Assim, a Tabela 20 apresenta os valores da capacidade de adsorção dos adsorventes desenvolvidos nesse trabalho, bem como alguns outros adsorventes utilizados para adsorção do H₂S.

Tabela 20 - Capacidade de adsorção frente ao H₂S

Adsorventes	q (mg. g ⁻¹)	Referências
GOF-DI	158,52	O autor, 2022
GOF-DI+Cu	395,05	O autor, 2022
Desorex K43-Fe	45,90	MENEZES, 2017
Desorex K43-Na	105,10	MENEZES, 2017
Zeolita FAU	108,8	SONG <i>et al.</i> 2021
Zeolita IRN	81,26	SONG <i>et al.</i> 2021
Carvão Ativado+CuFe ₂ O ₄	667,00	CHEN <i>et al.</i> 2022
Aerogéis de Grafeno	3190,00	PAN <i>et al.</i> 2020
<i>Quantum dots</i>	315,00	FAKHRAIE <i>et al.</i> 2021
GO+Cu+tricarboxilato de benzeno	199,00	PETIT; MENDOZA; BANDOSZ, 2010
GO+hidroxicloretos de cobre	159,80	MABAYOJE; SEREDYCH; BANDOSZ, 2013
GO+zinco	130,10	HUANG; LIU; KANG, 2012

Fonte: O autor (2022)

Nota-se, portanto, que existe uma diversidade de adsorventes e que os valores para a capacidade de adsorção são variados. Destaca-se ainda que os GOF's apresentaram uma boa capacidade de adsorção frente ao H₂S, principalmente quando o cobre está presente na estrutura.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Nesta seção serão apresentadas as conclusões identificadas após todas as etapas do projeto, bem como as possíveis mudanças e aperfeiçoamentos que poderão ser realizados no futuro.

5.1 CONCLUSÕES

As análises de FTIR e FRX permitiram obter interpretações sobre a estrutura das ligações e composição elementar, respectivamente, do GO e dos GOF's que corroboraram a fundamentação de que os compostos foram formados. As curvas TGA/DTG mostraram que os GOF's apresentaram maior estabilidade térmica que o GO.

Os difratogramas de DRX mostraram que o deslocamento do pico 002 do GO pode estar relacionado com o grau de oxidação e hidratação do composto, além de indicar que o alargamento desse pico pode ser decorrente da presença de óxido de grafeno com tamanho nanométrico. Ademais, mostraram que os átomos de amina e cobre entraram na estrutura do GO, visto que a distância interplanar entre as folhas do GO aumentou, no qual esse último apresentou $d=0,49$ nm, o GOF-DI $d=0,63$ nm, e o GOF-DI+Cu $d=0,68$ nm. Para o GOF-DI+Fe observou-se uma diminuição para $0,37$ nm.

Os resultados obtidos pela adsorção/dessorção de N_2 mostraram que a área superficial do GO ($18,05$ $m^2.g^{-1}$) é muito menor com relação a área superficial do GOF-DI ($456,40$ $m^2.g^{-1}$), fato que pode ser explicado pela formação de redes entre as folhas do GOF-DI, visto que o nitrogênio presente, proveniente das aminas, realiza interações com grupos funcionais oxigenados existentes nas demais folhas do GOF, aumentando assim, o tamanho da folha e conseqüentemente a área superficial.

Logo, a síntese do GO por DT do AC é uma rota de síntese alternativa, eficiente e verde para a produção de GO, assim como a funcionalização com aminas e com os metais cobre e ferro, que também atendem aos princípios da química

verde, uma vez que nessa rota de síntese não se utilizam solventes orgânicos, mas sim a água em conjunto com a aplicação de US.

Com relação ao processo de adsorção frente ao gás sulfídrico, observou-se, por meio das curvas TGA/DTG, que o GO puro não obteve interações com o H₂S, devido aos dois compostos apresentarem características ácidas. Assim, a funcionalização do GO com aminas para atribuir características básicas a sua estrutura e formar os GOF's se mostrou como uma alternativa simples e eficiente.

A adsorção em coluna permitiu avaliar a capacidade de adsorção do GOF-DI em 158,52 mg.g⁻¹ e do GOF-DI+Cu com 395,05 mg.g⁻¹, mostrando que o GOF-DI+Cu apresentou melhores resultados. Assim, é possível dizer que o GO funcionalizado se apresenta como um bom adsorvente frente ao H₂S, podendo ser uma boa alternativa para realizar a dessulfurização do GN.

5.2 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Otimizar a síntese do GO, por meio da utilização de reagentes que facilitem o processo de nucleação, a fim de aumentar a área superficial do GO;
- Realizar alterações de parâmetros como a temperatura, pressão, concentração, massa e umidificação do gás a fim de verificar a influência de cada um no processo de adsorção;
- Utilizar métodos de detecção de H₂S mais eficientes;
- Realizar o estudo da regeneração dos adsorventes;
- Realizar a modelagem para as condições dos parâmetros estudados.

REFERÊNCIAS

ABD, A. A.; NAJI, S. Z. Comparison study of activators performance for MDEA solution of acid gases capturing from natural gas: Simulation-based on a real plant. **Environmental Technology & Innovation**, v. 17, p. 100562, 2020.

ABDELHALIM, A.O.E.; SHAROYKO, V.V.; MESHCHERIAKOV, A.A.; MARTYNOVA, S. D.; AGEEV, S. V.; IUREV, G. O.; MULLA, H. A.; PETROV, A. V.; SOLOVTSOVA, I. L.; VASINA, L. V.; MURIN, I. V.; SEMENOV, K. N. Reduction and functionalisation of graphene oxide with L-cysteine: Synthesis, characterization and biocompatibility. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 29, p. 102284, 2020.

ABDULRAHMAN, R. K.; ZANGANA, M. H. S.; ALI, K. S.; SLAGLE, J. C. Utilizing Mixed Amines in Gas Sweetening Process: A Kirkuk Field Case Study and Simulation. **International Conference on Environment Impacts of the Oil and Gas Industries: Kurdistan Region of Iraq as a Case Study**, p. 5-8, 2017.

AGUIAR, M. F.; GUIMARÃES, A. C. P.; COELHO, G. L. V. Dessulfurização do gás natural por adsorção com carbonos ativados modificados. **XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica (COBEQ IC), UFSCar, São Carlos, São Paulo**, 2017.

AHMAD, Z.; KADIR, N. N. A.; BAHADORI, A.; ZHANH, J. Optimization study on the CO₂ and H₂S removal in natural gas using primary, secondary, tertiary and mixed amine. **AIP Conference Proceedings**, v. 2085, n. 1, p. 020060, 2019.

ALMEIDA, E. F.; FERRARO, M. C. **Indústria do Gás Natural: Fundamentos Técnicos e Econômicos**. Rio de Janeiro: Synergia, 2013.

ANP. Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim de Recursos e Reservas de Petróleo e Gás Natural 2020**, 2021.

ANP. Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim de Recursos e Reservas de Petróleo e Gás Natural 2019**, 2020.

ANP. Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Carmópolis – Plano de Desenvolvimento Aprovado**, 2016.

ANP. Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Resolução nº 16, de 17.6.2008**, 2008.

ANP. Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Regulamento Técnico de nº 2/2008**, 2008.

BACCARO, A. L. B.; GUTZ, I. G. R. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, v. 41, n. 3, p. 326-339, 2018.

BAGHERIPOUR-ASL, M.; JAHANMARDI, R.; TAHERMANSOURI, H.; FORGHANI, E. Evaluation of thymolphthalein-grafted graphene oxide as an antioxidant for polypropylene. **Carbon Letters**, v. 25, p. 60-67, 2018.

BONATTO, Isabela da Cruz Bonatto. **Remoção de H₂S através de adsorção por carvão ativado**. 2013. 165f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2013.

BRISEBOIS, P. P.; IZQUIERDO, R.; SIAJ, M. Room-Temperature Reduction of Graphene Oxide in Water by Metal Chloride Hydrates: A Cleaner Approach for the Preparation of Graphene@Metal Hybrids. **Nanomateriais**, v. 10, n. 7, p. 1255, 2020.

BUENO, Maria Jannaira Bueno. **Propriedades eletrônicas de grafeno com defeitos**. 2011. 99f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2011.

CALGARO, Camila Ottonelli Calgaro. **Decomposição e reforma a seco do metano utilizando catalisadores tipo óxidos mistos**. 2019. 65f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2019.

CASSAR, Daniel Roberto Cassar. **Nucleação, crescimento de cristais, relaxação e escoamento viscoso em vidros de dióxido e diborato de lítio**. 2014. 222f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2014.

CHEN, J.; LAM, H. L.; QIAN, Y.; YANG, S. Combined Energy Consumption and CO₂ Capture Management: Improved Acid Gas Removal Process Integrated with CO₂ Liquefaction. **Energy**, v. 215, p. 119032, 2021.

CHEN, S.; GUO, Y.; ZHANG, J.; GUO, Y.; LIANG, X. CuFe₂O₄/activated carbon adsorbents enhance H₂S adsorption and catalytic oxidation from humidified air at room temperature. **Chemical Engineering Journal**, v. 431, p. 134097, 2022.

COELHO, A. M.; MORAES, E. B.; MACIEL, M. R. W. Modelagem e simulação dos processos de adoçamento e desidratação de gás natural. 4° **Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás (PDPETRO)**, Campinas, São Paulo, 2007.

COENEN, K.; GALLUCCI, F.; HENSEN, E.; ANNALAND, M. V. S. Adsorption behavior and kinetics of H₂S on a potassium-promoted hydrotalcite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 45, p. 20758-20771, 2018.

DARAEI, M.; GHASEMY, E.; RASHIDI, A. Effective adsorption of hydrogen sulfide by intercalation of TiO₂ and N-doped TiO₂ in graphene oxide. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103836, 2020.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. Ficha Catalográfica, USP, São Carlos-SP, 2012.

DIAO, J.; WANG, T.; LI, L. Graphene quantum dots as nanoprobe for fluorescent detection of propofol in emulsions. **Royal Society open science**, v. 6, n. 1, p. 181753, 2019.

DONG, Y.; SHAO, J.; CHEN, C.; LI, H.; WANG, R.; CHI, Y.; LIN, X.; CHEN, G. Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid. **Carbon**, v. 50, n. 12, p. 4738-4743, 2012.

ECHEVERRIA, E.; AUSTIN, A. J.; DICE, N.; KALKAN, A. K.; ZHANG, L.; WENG, B.; MEYER, D.; MCLLOY, D. N. Boron-induced metamorphosis of graphitic structures - a new form of mesoscopic carbon. **Carbon Trends**, v. 2, p. 100012, 2021.

EPE. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional**. Rio de Janeiro, 2020.

EPE. Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional**. Rio de Janeiro, 2021.

EPE. Empresa de Pesquisa Energética. **Nota Técnica Metodologia para Cálculo da Oferta de Gás Natural Seco e Derivados**. Rio de Janeiro, 2016.

FAKHRAIE, S.; RAJABI, H. R.; RASHIDI, A.; OROOJI, Y.; GHASEMY, E.; ZERAATI, A. S.; RAHIGHI, R.; MIRHASHEMI, A. In situ simultaneous chemical activation and exfoliation of carbon quantum dots for atmospheric adsorption of H₂S and CO₂ at room temperature. **Applied Surface Science**, v. 559, p. 149892, 2021.

FARIA, G. S.; LIMA, A. M.; BRANDÃO, L. P.; COSTA, A. P.; NARDECCHIA, S.; RIBEIRO, A. A.; PINHEIRO, W. A. Produção e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido com diferentes tempos de oxidação. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, 2018.

FILHO, R. B. A.; ARAÚJO, C. M. B.; BAPTISTELLA, A. M. S.; BATISTA, E. B.; BARATA, R. A.; GHISLANDI, M. G.; SOBRINHO, M. A. M. Environmentally friendly route for graphene oxide production via electrochemical synthesis focused on the adsorptive removal of dyes from water. **Environmental Technology**, v. 41, n. 21, p. 2771-2782, 2020.

IOREZE, M.; HEDLUND, K. F. S.; GRAEPIN, C.; SILVA, T. C. N.; AZEVEDO, F. C. G.; KEMERICH, P. D. C. Gás natural: potencialidades de utilização no Brasil. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 10, p. 2251-2265, 2013.

GARBELLINI, G.; SALAZAR, G.; AVACA, L. Aplicação do ultra-som em sistemas eletroquímicos: considerações teóricas e experimentais. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 123-133, 2008.

GAO, H.; ZHOU, L.; LUO, X.; LIANG, Z. Optimized process configuration for CO₂ recovery from crude synthesis gas via a rectisol wash process. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 79, p. 83-90, 2018.

GAO, L.; WANG, Y.; LU, M.; FA, M.; YANG, D.; & YAO, X. Simple method for O-GlcNAc sensitive detection based on graphene quantum dots. **RSC advances**, v. 7, n. 50, p. 31204-31211, 2017.

GEDANKEN, A.; PERELSHTEIN, I. Power ultrasound for the production of nanomaterials. **Power Ultrasonics**, p. 543-576, 2015.

HAESER, B. S. **Bacia de Sergipe Alagoas - Sumário Geológico e Setores em Oferta**. ANP 15° Rodada Brasil - Concessões de Petróleo e Gás, 2017.

HAIDER, J.; SAEED, S.; QYYUM, M. A.; KAZMI, B.; AHMAD, R.; MUHAMMAD A.; LEE, M. Simultaneous capture of acid gases from natural gas adopting ionic liquids: Challenges, recent developments, and prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 123, p. 109771, 2020.

HOSSAIN, S. T.; WANG, R. Electrochemical exfoliation of graphite: effect of temperature and hydrogen peroxide addition. **Electrochimica Acta**, v. 216, p. 253-260, 2016.

HUANG, D.; LIANG, M.; WANG, N.; XU, Q. The efficiency and mechanism of humidity in alleviating CO₂ inhibition on H₂S adsorption to straw biochars. **Environmental Research**, v. 210, p. 113008, 2022.

HUANG, H.; WANG, Y.; ZHANG, Y.; NIU, Z.; LI, X. Amino-functionalized graphene oxide for Cr (VI), Cu (II), Pb (II) and Cd (II) removal from industrial wastewater. **Open Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 97-107, 2020.

HUANG, Z.; LIU, G.; KANG, F. Glucose-promoted Zn-based metal-organic framework/graphene oxide composites for hydrogen sulfide removal. **ACS applied materials & interfaces**, v. 4, n. 9, p. 4942-4947, 2012.

JAAFARI, L.; JAFFARY, B.; IDEM, R. Screening study for selecting new activators for activating MDEA for natural gas sweetening, **Separation and Purification Technology**, v. 199, p. 320-330, 2018.

JIANFENG, S.; MIN, Q.; ZHONGLI, J. Efficiency improvement, consumption reduction and optimization of high-sulfur natural gas sweetening units. **Natural Gas Industry B**, v. 6, p. 472-480, 2019.

KERDAN, I. G.; VEJA, F. J.; TOOLE, J.; GULATI, S.; GIAROLA, S.; HAWKES, A. Modelling cost-effective pathways for natural gas infrastructure: A Southern Brazil case study. **Applied Energy**, v. 255, p. 113799, 2019.

LEAL, F. I.; REGO, E. E.; RIBEIRO, C. O. Natural gas regulation and policy in Brazil: Prospects for the market expansion and energy integration in Mercosul. **Energy Policy**, v. 128, p. 817-829, 2019.

LENARDÃO, E. J.; FREITAG, R. A.; DABDOUB, M. J.; BATISTA, A. C. F.; SILVEIRA, C. C. "Green chemistry": os 12 princípios da química verde e sua

inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, p. 123-129, 2003.

LIMA, Antonio Nelcione Carvalho Lima. **Teoria Semi-cinemática da difração de raios X moles em cristais**. 2020. 95f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Materiais) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2020.

LIU, Y.; ZHAO, C.; SABIRSH, A.; YE, L.; WU, X.; LU, H.; LIU, J. A Novel Graphene Quantum Dot-Based mRNA Delivery Platform. **ChemistryOpen**, v. 10, p. 1-7, 2021.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

MABAYOJE, O.; SEREDYCH, M.; BANDOSZ, T. J. Reactive adsorption of hydrogen sulfide on visible light photoactive zinc (hydr) oxide/graphite oxide and zinc (hydr) oxychloride/graphite oxide composites. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 132, p. 321-331, 2013.

MAINIER, F. B.; VIOLA, E. D. M. **O sulfeto de hidrogênio (H₂S) e o meio ambiente**. II Simpósio de Excelência em Gestão e Tecnologia – SEGeT, Rio de Janeiro, 2005.

MASON, T. J. **Sonochemistry: A general introduction to sonochemistry**. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 1990.

MASON, T. J. Sonochemistry and sonoprocessing: the link, the trends and (probably) the future. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 10, n. 4-5, p. 175-179, 2003.

MCDONNELL, C; TIWARI, B. K. Ultrasound: A clean, green extraction technology for bioactives and contaminants. **Comprehensive Analytical Chemistry**, v. 76, p. 111-129, 2017.

MENEZES, F. D.; REIS, S. R. R.; PINTO, S. R.; PORTILHO, F. L.; MELLO, F. V. C.; HELAL, E.; BARROS, A. O. S.; ALENCAR, L. M. R.; MENEZES, A. S.; SANTOS, C. C.; SOUZA, A. S.; PERINI, J. A.; MACHADO, D. E.; FELZENSWALB, I.; LIMA, C. F. A.; SUKHANOVA, A.; NABIEV, I.; OLIVEIRA, R. S. Graphene quantum dots unraveling: Green synthesis, characterization, radiolabeling with ^{99m}Tc, *in vivo* behavior and mutagenicity. **Materials Science & Engineering**, v. 102, p. 405-414, 2019.

MENEZES, Randreanne Lybine da Costa Bandeira Menezes. **Estudo do desempenho de carbonos ativados para a remoção de H₂S do biogás**. 2017. 85f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2017.

MORAES, Sibéria Caroline Gomes de Moraes. **Avaliação da capacidade adsorptiva da cinza do bagaço de canade-açúcar para remoção de H₂S oriundo da gaseificação de biomassas**. 2017. 182f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, 2017.

MORE, M. P.; LOHAR, P. H.; PATIL, A. G.; PATIL, P. O.; DESHMUKH, P. K. Controlled synthesis of blue luminescent graphene quantum dots from carbonized citric acid: Assessment of methodology, stability, and fluorescence in an aqueous environment. **Materials Chemistry and Physics**, v. 220, p. 11-22, 2018.

NAIK, J. P.; SUTRADHAR, P.; SAHA, M. Molecular scale rapid synthesis of graphene quantum dots (GQDs). **Journal of Nanostructure in Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 85-89, 2017.

NAKHJIRI, A. T.; HEYDARINASAB, A.; BAKHTIARI, O.; MOHAMMADI, T. Numerical simulation of CO₂ / H₂S simultaneous removal from natural gas using potassium carbonate aqueous solution in hollow fiber membrane contactor. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104130, 2020.

NASCIMENTO, Alexandre José Medeiros do Nascimento. **Papel de defeitos topológicos em transformações estruturais em grafeno e grafite**. 2013. 141f. Tese (Doutorado em Física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2013.

NOOR, T.; AMMAD, M.; ZAMAN, N.; IQBAL, N.; YAQOOB, L.; NASIR, H. A highly efficient and stable copper BTC metal organic framework derived electrocatalyst for oxidation of methanol in DMFC application. **Catalysis Letters**, v. 149, n. 12, p. 3312-3327, 2019.

OUYANG, T.; GAO, B.; SU, Z.; WANG, F.; LI, J.; HUANG, H. Design and optimization of combined gasoline vapor recovery, cascade power and Rectisol wash for liquid natural gas cold energy utilization. **Energy Conversion and Management**, v. 207, p. 112511, 2020.

PARANDIN, M. S.; RASHIDI, H. Deep desulfurization of natural gas by a commercial ZnO adsorbent: A mathematical study for fixed-bed reactors. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 59, p. 116-123, 2018.

PAZ, J.; SALES, A.; SILVA, L.; SILVA, E.; COSTA, J.; NAVARRO, M.; MENEZES, F.; VILAR, M. Ultrasound – assisted electrocatalytic hydrogenation in water. **Applied Catalysis A, General**, v. 550, p. 245–255, 2018.

PETIT, C.; MENDOZA, B.; BANDOSZ, T. J. Hydrogen sulfide adsorption on MOFs and MOF/graphite oxide composites. **ChemPhysChem**, v. 11, n. 17, p. 3678-3684, 2010.

PIMPANG, P.; SUMANG, R.; CHOOPUN, S. Effect of concentration of citric acid on size and optical properties of fluorescence graphene quantum dots prepared by tuning carbonization degree. **Chiang Mai Journal of Science**, v. 45, n. 5, p. 2005-2014, 2018.

QIAO, S. Z.; LIU, J.; LU, G. Q. M. Synthetic chemistry of nanomaterials. **Modern Inorganic Synthetic Chemistry**, p. 479-506, 2011.

REDDY, N.; REDDY, R.; JIANG, Q. Crosslinking biopolymers for biomedical applications. **Trends in biotechnology**, v. 33, n. 6, p. 362-369, 2015.

SAEZ, V.; MENEZES, F. D.; SANTOS, C. C.; ALENCAR, L. M. R.; RICCI, E.; MANSUR, C. R. E.; OLIVEIRA, R. S. Graphene quantum dots nanoparticles changed the rheological properties of hydrophilic gels (carbopol). **Journal of Molecular Liquids**, v. 287, p. 110949, 2019.

SANNI, S. E.; AGBOOLA, O.; FAGBIELE, O.; YUSUF, E. O.; EMETERE, M. E. Optimization of natural gas treatment for the removal of CO₂ and H₂S in a novel alkaline-DEA hybrid scrubber. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 29, p. 83-94, 2020.

SANTANA, T. S.; MACHADO, L. C. Estudo de processos físicos químicos para o sequestro de sulfeto de hidrogênio (H₂S) de uma corrente de gás natural. **Caderno de Graduação - Ciências Exatas e Tecnológicas Unit**, v. 2, n. 1, p. 105-115, 2014.

SHARMA, N.; TOMAR, S.; SHKIR, M.; CHOUBEY, R. K.; SINGH, A. Study of Optical and Electrical Properties of Graphene Oxide. **Materials Today: Proceedings**, v. 36, p. 730-735, 2020.

SHOUKAT, U.; PINTO, D. D. D.; KNUUTILA, H. K. Study of Various Aqueous and Non-Aqueous Amine Blends for Hydrogen Sulfide Removal from Natural Gas. **Processes**, v. 7, n. 3, p. 160, 2019.

SILVA, Luiz Ferreira da Silva Filho. **Avaliação da remoção de sulfeto de hidrogênio do gás natural em uma coluna de absorção**. 2009. 96f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2009.

SILVA, Douglas Carlos de Sousa Silva. **Síntese e caracterização de heteroestruturas de Ag₂MoO₄ e ZnO e investigação da sinergia nas propriedades fotocatalíticas e fotoluminescentes**. 2017. 90f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Goiás, Catalão, GO, 2017.

SONG, L.; DU, X.; CHEN, Y.; YANG, Z.; RAN, J.; YANG, G.; SHI, Q.; XUE, Z. Screening of zeolites for H₂S adsorption in mixed gases: GCMC and DFT simulations. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 328, p. 111495, 2021.

TEIXEIRA, J. P. B. **GÁS NATURAL: O energético mais competitivo**. Rio de Janeiro: Pod Editora, 2015.

TERENCE, M. C.; CARRIÓ, J. A. G. **Projeto MackPesquisa – Módulo 150**. São Paulo - SP, 2018.

TIWARI, S. K.; SAHOO, S.; WANG, N.; HUCZKO, A. Graphene research and their outputs: Status and prospect. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, v. 5, p. 10-29, 2020.

TORO, Rodrigo Ortega Toro. **Desarrollo y caracterización de películas de almidón de maíz por mezclado con compuestos más hidrofóbicos**. 2015. 357f. Tese (Doutorado em Ciência, Tecnologia e Gestão de Alimentos) - Universidade Politécnica de Valência, Valência, Espanha, 2015.

TUERHONG, T.; KUERBAN, Z. Preparation and characterization of cattle manure-based activated carbon for hydrogen sulfide removal at room temperature. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 2, p. 107177, 2022.

URBAS, K.; ALEKSANDRZAK, M.; JEDRZEJCZAK, M.; JEDRZEJCZAK, M.; RAKOCZY, R.; CHEN, X.; MIJOWSKA, E. Chemical and magnetic functionalization of graphene oxide as a route to enhance its biocompatibility. **Nanoscale research letters**, v. 9, n. 1, p. 1-12, 2014.

VAZ, C. E. M.; MAIA, J. L. P.; SANTOS, W. G. **Tecnologia da Indústria do Gás Natural**. São Paulo: Edgard Blucher, 2008.

WANG, J.; SONG, Z.; CHENG, H.; CHEN, L.; DENG, L.; QI, Z. Multilevel screening of ionic liquid absorbents for simultaneous removal of CO₂ and H₂S from natural gas. **Separation and Purification Technology**, v. 248, p. 117053, 2020.

WANG, S.; CHEN, Z.; COLE, I.; LI, Q. Structural evolution of graphene quantum dots during thermal decomposition of citric acid and the corresponding photoluminescence. **Carbon**, v. 82, p. 304-313, 2015.

WANG, Z.; LIU, J.; WANG, W.; CHEN, H.; LIU, Z.; YU, Q.; ZENG, H.; SUN, L. Aqueous phase preparation of graphene with low defect density and adjustable layers. **Chemical Communications**, v. 49, n. 92, p. 10835-10837, 2013.

WATANABE, S. Chemistry of H₂S over the surface of common solid sorbents in industrial natural gas desulfurization. **Catalysis Today**, v. 371, p. 204-220, 2021.

YANG, C.; FALCO, G.; FLORENT, M.; BANDOSZ, T. J. Empowering Carbon Materials Robust Gas Desulfurization Capability Through An Inclusion of Active Inorganic Phases: A Review of Recent Approaches. **Journal of Hazardous Materials**, p. 129414, 2022.

YUAN, B.; BAO, C.; SONG, L.; HONG, N.; LIEW, K. M.; HU, Y. Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 237, p. 411-420, 2014.

ZAHID, U.; SAKHETA, A.; LEE, C. J. Techno-economic analysis of acid gas removal from associated and nonassociated sour gas using amine blend. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 98, p. 103078, 2020.

ZHANG, Z.; JIANG, W.; LONG, D.; WANG, J.; QIAO, W.; LING, L. A general silica-templating synthesis of alkaline mesoporous carbon catalysts for highly efficient H₂S

oxidation at room temperature. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 3, p. 2477-2484, 2017.

APÊNDICE A – REAGENTES

Os reagentes e solventes utilizados foram ácido cítrico (AC) P.A (Dinâmica), dietilenotriamina (DI) 99% (Sigma Aldrich), glutaraldeído (GLU) 25% (Dinâmica), sulfato de cobre P.A (Química Moderna), cloreto férrico P.A (Vetec), argônio, hidróxido de sódio P.A (Química Moderna), celulose microcristalina P.A (Vetec), permanganato de potássio P.A (Fmaia), álcool etílico P.A (Dinâmica), água deionizada e um padrão sintético da mistura GN+H₂S contendo: H₂S 187±3ppm, metano 85%, etano 11,8±0,1% e propano 3,02±0,03% (Air Liquide).

APÊNDICE B - CÁLCULO DA DISTÂNCIA INTERPLANAR

- GO: $2\theta = 18^\circ \Rightarrow \theta = \frac{18}{2}$

$$d_{hkl} = \frac{1 \cdot 0,154}{2 \cdot \sin\left(\frac{18}{2}\right)} = 0,49 \text{ nm}$$

- GOF-DI: $2\theta = 14^\circ \Rightarrow \theta = \frac{14}{2}$

$$d_{hkl} = \frac{1 \cdot 0,154}{2 \cdot \sin\left(\frac{14}{2}\right)} = 0,63 \text{ nm}$$

- GOF-DI+Cu: $2\theta = 13^\circ \Rightarrow \theta = \frac{13}{2}$

$$d_{hkl} = \frac{1 \cdot 0,154}{2 \cdot \sin\left(\frac{13}{2}\right)} = 0,68 \text{ nm}$$

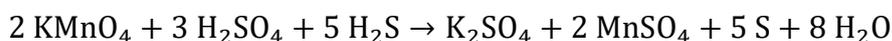
- GOF-DI+Fe: $2\theta = 24^\circ \Rightarrow \theta = \frac{24}{2}$

$$d_{hkl} = \frac{1 \cdot 0,154}{2 \cdot \sin\left(\frac{24}{2}\right)} = 0,37 \text{ nm}$$

APÊNDICE C – DADOS PARA CONSTRUÇÃO DA CURVA DE RUPTURA GOF-DI

Dados para o KMnO ₄				
Tempo (min)	Concentração (mg.L ⁻¹)	Molaridade (mol.L ⁻¹)	n ^o de mols (mols)	Consumo (mols)
0	2,9	1,835.10 ⁻⁵	3,670.10 ⁻⁶	0,000
15	2,9	1,835.10 ⁻⁵	3,670.10 ⁻⁶	0,000
30	2,7	1,708.10 ⁻⁵	3,417.10 ⁻⁶	2,531.10 ⁻⁷
45	2,3	1,45.10 ⁻⁵	2,911.10 ⁻⁶	5,063.10 ⁻⁷
60	0,85	5,379.10 ⁻⁶	1,075.10 ⁻⁶	1,835.10 ⁻⁶
70	0,2	1,265.10 ⁻⁶	2,531.10 ⁻⁷	8,860.10 ⁻⁷
75	0,15	9,493.10 ⁻⁷	1,898. 10 ⁻⁷	6,329.10 ⁻⁸
80	0,15	9,493.10 ⁻⁷	1,898.10 ⁻⁷	6,329.10 ⁻⁸
		MM (g.mol ⁻¹)	Volume (L)	
		158	0,2	

Reação em meio ácido entre o KMnO₄ e o H₂S:



Dados para o H ₂ S					
n ^o de mols (mols)	Tempo (min)	Volume (mL)	Volume (L)	Molaridade (mol.L ⁻¹)	C/C0*100
0	0,000	0	0,000	0	0,000
0	0,000	0	0,000	0	0,000
3,797.10 ⁻⁷	15,000	645	0,645	5,887.10 ⁻⁷	0,01070
7,594.10 ⁻⁷	15,000	645	0,645	1,177.10 ⁻⁶	0,02140
2,753.10 ⁻⁶	15,000	645	0,645	4,268.10 ⁻⁶	0,07760
1,329.10 ⁻⁶	10,000	430	0,430	3,090.10 ⁻⁶	0,05619
9,493.10 ⁻⁸	5,000	215	0,215	4,415.10 ⁻⁷	0,00802
9,493.10 ⁻⁸	5,000	215	0,215	4,415.10 ⁻⁷	0,00802
		Fluxo (mL.min ⁻¹)			
		43			

APÊNDICE D – DADOS PARA CONSTRUÇÃO DA CURVA DE RUPTURA GOF-DI+CU

Dados para o KMnO ₄					
Tempo (min)	Concentração (mg.L ⁻¹)	Molaridade (mol.L ⁻¹)	nº de mols (mols)	Consumo (mols)	
0	9,2	5,822.10 ⁻⁵	1,164.10 ⁻⁵	0	
30	9,1	5,759.10 ⁻⁵	1,15.10 ⁻⁵	0	
45	9,1	5,759.10 ⁻⁵	1,15.10 ⁻⁵	0	
60	9,2	5,822.10 ⁻⁵	1,164.10 ⁻⁵	0	
75	7,6	4,810.10 ⁻⁵	9,620.10 ⁻⁶	2,025.10 ⁻⁶	
105	5,8	3,670.10 ⁻⁵	7,341.10 ⁻⁶	2,278.10 ⁻⁶	
135	3,2	2,025.10 ⁻⁵	4,050.10 ⁻⁶	3,291.10 ⁻⁶	
150	0,1	6,329.10 ⁻⁷	1,265.10 ⁻⁷	3,924.10 ⁻⁶	
160	0,1	6,329.10 ⁻⁷	1,265.10 ⁻⁷	3,924.10 ⁻⁶	
		MM (g.mol ⁻¹)	Volume (L)		
		158	0,2		
Dados para o H ₂ S					
nº de mols (mols)	Tempo (min)	Volume (mL)	Volume (L)	Molaridade (mol.L ⁻¹)	C/C0*100
0	0,000	0	0,000	0	0
0	0,000	0	0,000	0	0
0	0,000	0	0,000	0	0
0	0,000	0	0,000	0	0
3,037.10 ⁻⁶	15,000	645	0,645	4,710.10 ⁻⁶	0,08563
3,417.10 ⁻⁶	30,000	1290	1,290	2,649.10 ⁻⁶	0,04817
4,936.10 ⁻⁶	30,000	1290	1,290	3,826.10 ⁻⁶	0,06958
5,886.10 ⁻⁶	15,000	645	0,645	9,125.10 ⁻⁶	0,1659
5,886.10 ⁻⁶	10,000	430	0,430	1,368.10 ⁻⁵	0,2488
		Fluxo (mL.min ⁻¹)			
		43			