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

GABRIEL FILIPE OLIVEIRA DO NASCIMENTO

UTILIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS A BASE DE GRAFITE EM SUSPENSÃO COMO ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE QUINOLINA EM MEIO AQUOSO

Recife
2024

GABRIEL FILIPE OLIVEIRA DO NASCIMENTO

UTILIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS A BASE DE GRAFITE EM SUSPENSÃO COMO ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE QUINOLINA EM MEIO AQUOSO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de processos químicos e bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho

Coorientadora: Profª. Drª. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte

Recife

2024

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

N244u Nascimento, Gabriel Filipe Oliveira do.

Utilização de nanomateriais a base de grafite em suspensão como adsorventes para a remoção de quinolina em meio aquoso / Gabriel Filipe Oliveira do Nascimento, 2024.

66 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho.

Coorientadora: Profa. Dra. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Recife, 2024.

Inclui referências e apêndices.

1. Engenharia química. 2. Óxido de grafite. 3. Óxido de grafeno. 4. Cinética. 5. Equilíbrio. 6. Regeneração. I. Motta Sobrinho, Maurício Alves da (Orientador). II. Duarte, Marta Maria Menezes Bezerra (Coorientadora). III. Título.

660.2 CDD (22. Ed.)

UFPE
BCTG / 2024 - 100

GABRIEL FILIPE OLIVEIRA DO NASCIMENTO

UTILIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS A BASE DE GRAFITE EM SUSPENSÃO COMO ADSORVENTES PARA A REMOÇÃO DE QUINOLINA EM MEIO AQUOSO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de concentração: Engenharia de processos químicos e bioquímicos.

Aprovado em: 20 / 03 / 2024.

BANCA EXAMINADORA

_____

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida (Examinador Interno)

Universidade Federal de Pernambuco.

_____

Prof. Dr. Marcos Gomes Ghislandi (Examinador Interno)

Universidade Federal Rural de Pernambuco.

Participação por videoconferência

_____

Profa. Dra. Silvia Maria Egues Dariva (Examinadora Externa)

Universidade Tiradentes

A Deus, e aos seres humanos que Ele me deu como família. Não de sangue, mas de coração.

AGRADECIMENTOS

À Deus, meu pai, amigo e companheiro que me ajuda em todos os aspectos dessa jornada chamada vida.

À minha mãe Mauricéia Nascimento, presente maravilhoso e divino colocado em minha vida, por todo suporte, amor e carinho dados a mim desde o nascimento.

Ao meu irmão André Nascimento, que é meu suporte em momentos de necessidade, e amigo de todas as horas.

Aos meus avós Maria Madalena de Oliveira e Aurino Vicente de Oliveira, que sempre apoiaram minha educação e desenvolvimento pessoal, e mesmo na casa dos 80 anos me enchem de conhecimento, inspiração e alegrias.

Ao meu pai Lenildo Nascimento, por todos os valores bons que levarei comigo sempre, e por toda ajuda dada durante esta jornada.

Ao meu professor e orientador Dr. Maurício Motta, por sempre acreditar em mim, e me dar a oportunidade de crescer como engenheiro químico e pesquisador. Por toda contribuição dada a este trabalho, conversas e ideias acrescentadas.

À minha professora e coorientadora Dra. Marta Duarte, por todo seu esforço e paciência, por todos os conselhos, discussões, e sugestões, por me ajudar no processo de transformação deste trabalho de um grafite bruto em um diamante lapidado.

Aos meus colegas de laboratório, à técnica Joana Santana, à Marcela Santos e a Giovanna Guedes por todo apoio e auxílio em tudo que lhes tangiam durante o mestrado.

Aos Laboratórios dos meus orientadores Laboratório Interdisciplinar de Meio Ambiente e Laboratório de Engenharia Ambiental e da Qualidade, por me fornecer suporte com materiais e equipamentos quando necessário, e a todos os laboratórios parceiros.

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

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Ao PPG em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, pela oportunidade de ser um graduado e um mestrando, e por fomentar a pesquisa e o desenvolvimento.

RESUMO

A Quinolina é um contaminante nitrogenado básico encontrado nas refinarias de petróleo, geralmente encontrado em seus efluentes. Com alto caráter tóxico e de difícil degradação, métodos convencionais de tratamento possuem dificuldade para removê-la de meios aquosos. O presente trabalho tem por objetivo avaliar a viabilidade técnica dos óxidos de grafeno (OGo) e grafite (OGe) como adsorventes para remoção de quinolina em meio aquoso. Portanto, 11 amostras de OGo e 4 de OGe foram produzidas e aplicadas em testes preliminares, o material selecionado foi caracterizado pelas técnicas de difração de raios X, espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia Raman, análise termogravimétrica e determinação do pH do ponto de carga zero. Foram determinadas as condições operacionais: massa de adsorvente/volume da solução (m/V) e pH da solução, e foram conduzidos estudos de cinética e equilíbrio de adsorção. Posteriormente o material foi comparado a um carvão ativado comercial, foram promovidos ensaios de regeneração e fitotoxicidade utilizando sementes de pepino. Os resultados dos testes preliminares apontaram que o adsorvente mais eficiente foi o OGe com 2 g de oxidante. As caracterizações realizadas produziram resultados condizentes com a literatura indicando o sucesso na oxidação do grafite. A relação m/V selecionada foi de 0,6 $g \cdot L^{-1}$, devido à alta capacidade adsortiva (q) e percentual de remoção, além disso foi decidido utilizar o pH natural da solução (6,8) após a constatação de que, na faixa avaliada, a variação de pH não influenciou na adsorção. Na avaliação da evolução cinética foi constatada uma adsorção rápida, atingindo-se o equilíbrio em 1 h, e os modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem representam bem aos dados experimentais, indicando que a adsorção ocorre por mais de um mecanismo. No estudo de equilíbrio os modelos de Sips e de Langmuir ($R^2 = 0,995$) apresentaram bom ajuste aos dados experimentais, com um valor de $q_{max} = 74,78$ $mg \cdot g^{-1}$, indicando uma adsorção em monocamada. Ao ser comparado com carvão ativado comercial, o OGe obteve um valor de q_e 68,28% maior que a do carvão ativado comercial. Os testes regenerativos demonstraram que o OGe pode ser reutilizado por 3 ciclos, apesar de uma certa perda na eficiência de adsorção (46,6%). Nos ensaios de fitotoxicidade houve uma melhora (~10%) em relação às amostras sem tratamento. O OGe empregado apresentou uma relevante capacidade adsortiva máxima quando comparado com os resultados presentes na literatura, o que demonstra que o material pode se tornar uma alternativa tecnicamente viável para adsorção de quinolina em meio aquoso.

Palavras-chave: óxido de grafite; óxido de grafeno; cinética; equilíbrio, regeneração.

ABSTRACT

Quinoline is a basic nitrogen contaminant found in oil refineries, commonly found in their effluents. With high toxic potential and difficult degradation, conventional treatment methods have difficulties to remove quinoline from the aqueous medium. The aim of this work is to evaluate the technical viability of the graphite and graphene oxides as adsorbents to remove quinoline from the aqueous medium. Therefore, 11 samples of graphene oxide and 4 samples of graphite oxide were synthesized and applied in preliminary experiments, the selected material was characterized with the X-Ray Diffraction, Fourier Transform Infrared, Raman spectroscopy, Thermogravimetric Analysis, and Determination of Point of Zero Charge. The operational conditions were determined (mass of adsorbent/solution volume and solution pH) and kinetics and equilibrium studies were carried out. After that, the material was compared with commercial activated carbon, and regenerative as well as phytotoxicity essays with cucumber seeds were carried out. The preliminary test results pointed the graphite oxide with 2 g of oxidant as the most efficient adsorbent. The characterizations results agree with other works and shows the successful oxidation of graphite. The m/V selected was 0,6 $g \cdot L^{-1}$ due to the high adsorption capacity and removal percentage. The natural pH of the quinoline solution (6,8) was chosen after the pH study as the pH variation didn't significantly affect the adsorption. The kinetics study showed a fast adsorption with equilibrium time of 1 h and both the pseudo first and pseudo second order models fitting well with the experimental data, indicating that the adsorption occurs through more than one mechanism. In the equilibrium study the Langmuir and Sips isotherms best fitted the experimental data (R^2 = 0,995), with the q_{max} value being 74,78 $mg \cdot g^{-1}$ indicating a monolayer adsorption. The comparative study with the commercial activated carbon the q_e value for the graphite oxide was 68,28% greater. The regeneration essays showed that the adsorbent can be reused for 3 cycles but loses certain efficiency as an adsorbent (46,6%). The phytotoxicity essays demonstrated better result with the solution post adsorption (~10%) although still toxic due to the remaining quinoline. The graphite oxide used in this work showed a good max adsorption capacity when compared to other studies which may mean that the material can become a technical viable alternative to the adsorption of quinoline in the aqueous medium.

Keywords: graphite oxide; graphene oxide; kinetics; equilibrium; regeneration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Estrutura molecular da quinolina	19
Figura 2 -	Etapas envolvidas no processo adsortivo	21
Figura 3 -	Classificação das isotermas de adsorção.....	24
Figura 4 -	Esquema da produção do óxido de grafite e óxido de grafeno a partir do grafite.....	29
Figura 5 -	Estrutura de uma folha de óxido de grafeno	30
Figura 6 -	Fluxograma geral da metodologia.....	34
Figura 7 -	Testes preliminares para as diferentes amostras de oxido de grafeno do planejamento fatorial 2^2.....	42
Figura 8 -	Difratograma de raios X da amostra de óxido de grafite.....	44
Figura 9 -	Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier da amostra de óxido de grafite.....	45
Figura 10 -	Espectros Raman do óxido de grafite.....	46
Figura 11 -	Resultados da análise termogravimétrica do óxido de grafite.....	47
Figura 12 -	pH do ponto de carga zero do óxido de grafite.....	48
Figura 13 -	Estudo do efeito da relação massa do adsorvente/volume da solução no processo adsortivo.....	49
Figura 14 -	Avaliação da evolução cinética do processo adsortivo da quinolina pelo OGe.....	51
Figura 15 -	Estudo de equilíbrio de adsorção da quinolina pelo OGe.....	53
Figura 16 -	Ensaios de regeneração do óxido de grafite.....	57
Figura 17 -	Resultados dos ensaios de fitotoxicidade utilizando sementes de pepino.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas e espectrais da quinolina..... 19

Tabela 2 - Matriz do planejamento fatorial 2^2 com ponto central para produção do óxido de grafeno..... 35

Tabela 3 - Testes preliminares para seleção do óxido de grafite..... 43

Tabela 4 - Estudo do efeito do pH inicial da solução no processo adsortivo..... 50

Tabela 5 - Parâmetros calculados dos modelos cinéticos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem..... 51

Tabela 6 - Parâmetros calculados através dos ajustes não-lineares das isotermas aos dados de adsorção da quinolina pelo óxido de grafite..... 53

Tabela 7 - Comparação dos resultados obtidos neste trabalho com a literatura para quinolina em meio aquoso..... 55

Tabela 8 - Comparativo com carvão ativado comercial..... 56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
API	American Petroleum Institute
CV	Coeficiente de Variância
DEQ	Departamento de Engenharia Química
DQF	Departamento de Química Fundamental
DRX	Difração de raios X
DTG	Termogravimetria derivada
FT-IR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
ICR	Índice de crescimento relativo
IG	Índice de germinação
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
LAC	Laboratório de Combustíveis
LD	Limite de detecção
LIMA	Laboratório Interdisciplinar de Meio Ambiente
LITPEG	Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia
LMPC	Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização
LQ	Limite de quantificação
OGo	Óxido de Grafeno
OGe	Óxido de Grafite
PETROBRAS	Petróleo Brasileiro S.A.
pH_{PZC}	pH do ponto de carga zero
r	Coeficiente de correlação
TGA	Análise termogavimétrica
UACSA	Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UFRPE	Universidade Federal Rural de Pernambuco
UV	Ultravioleta
v. a.	Velocidade de agitação

LISTA DE SÍMBOLOS

C_0	Concentração inicial do adsorvato	$(mg \cdot L^{-1})$
C_f	Concentração final do adsorvato	$(mg \cdot L^{-1})$
C_e	Concentração do adsorvato no equilíbrio	$(mg \cdot L^{-1})$
K_1	Constante da taxa de adsorção de pseudo primeira ordem	(min^{-1})
K_2	Constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem	$(g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1})$
K_F	Constante de adsorção de equilíbrio do modelo de Freundlich	$(mg^{(1-1/n)} \cdot g^{-1} \cdot L^{1/n})$
K_L	Constante de adsorção de equilíbrio do modelo de Langmuir	$(L \cdot mg^{-1})$
K_S	Constante de adsorção de equilíbrio do modelo Sips	$(L \cdot mg^{-1})^{m'}$
La	A estrutura de tamanho cristalino	(adimensional)
M	Massa do adsorvente	(g)
m'	Constante de heterogeneidade do material do modelo de Sips	(adimensional)
n	Constante de heterogeneidade do material do modelo de Freundlich	(adimensional)
n'	Número de experimentos realizados	(admensional)
Q	Capacidade adsortiva do material	$(mg \cdot g^{-1})$
q_{cal}	Capacidade adsortiva prevista pelo modelo	$(mg \cdot g^{-1})$
q_e	Capacidade adsortiva no equilíbrio	$(mg \cdot g^{-1})$
q_{ex}	Capacidade adsortiva experimental	$(mg \cdot g^{-1})$
$q_{máx}$	Capacidade adsortiva máxima	$(mg \cdot g^{-1})$
q_s	Capacidade adsortiva máxima do modelo de Sips	$(mg \cdot g^{-1})$
q_t	Capacidade adsortiva no tempo t	$(mg \cdot g^{-1})$
T	Tempo	(Min)
V	Volume da solução	(L)
CRA	comprimento total da raiz na amostra	(cm)
CRC	comprimento da raiz total no controle negativo	(cm)
SGA	número de sementes germinadas da amostra	(unidade)
SGC	número de sementes germinadas no controle negativo	(unidade)
χ^2	Valor linear do qui-quadrado	(adimensional)

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO**	14
2	**FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**	17
2.1	O PETRÓLEO E SEUS CONTAMINANTES	17
2.2	QUINOLINA	18
2.3	ADSORÇÃO	20
2.3.1	**Cinética de adsorção**	21
2.3.2	**Equilíbrio de adsorção**	23
2.4	ADSORVENTES E NANOMATERIAIS	27
2.5	OUTROS ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE QUINOLINA PRESENTES NA LITERATURA	32
3	**MATERIAIS E MÉTODOS**	34
3.1	MÉTODO ANALÍTICO PARA QUANTIFICAÇÃO DA QUINOLINA	34
3.2	PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS DE ADSORVENTE	35
3.2.1	**Síntese das amostras de óxidos de grafeno**	35
3.2.2	**Síntese das amostras de óxido de grafite**	36
3.3	TESTES PRELIMINARES COM OS ÓXIDOS DE GRAFENO E DE GRAFITE	36
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE SELECIONADO	37
3.5	DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	38
3.6	AVALIAÇÃO DA EVOLUÇÃO CINÉTICA	38
3.7	ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO	39
3.8	COMPARAÇÃO COM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL	39
3.9	REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE	39
3.10	ENSAIOS DE FITOTOXICIDADE	40
4	**RESULTADOS E DISCUSSÃO**	41
4.1	MÉTODO ANALÍTICO PARA QUANTIFICAÇÃO DA QUINOLINA	41
4.2	PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS DE ADSORVENTE	41
4.2.1	**Síntese das amostras de óxido de grafeno**	41
4.2.2	**Síntese das amostras de óxido de grafite**	42
4.3	TESTES PRELIMINARES COM OS ÓXIDOS DE GRAFENO E DE GRAFITE	42

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE SELECIONADO..... 44
4.5 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS 49
4.6 AVALIAÇÃO DA EVOLUÇÃO CINÉTICA 50
4.7 ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO 52
4.8 COMPARAÇÃO COM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL..... 56
4.9 REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE..... 56
4.10 ENSAIOS DE FITOTOXICIDADE 58
5 CONCLUSÕES..... 60
REFERÊNCIAS 61
APÊNDICE A – ESPECTROS DA QUINOLINA PARA VALORES DE PH IGUAL E ABAIXO DE 6...... 66
APÊNDICE B - ESPECTRO DE VARREDURA E PARÂMETROS DA CURVA ANALÍTICA DA QUINOLINA...... 66

1 INTRODUÇÃO

Com o aumento da população mundial e o desenvolvimento tecnológico, a demanda por energia cresce substancialmente a cada ano. Apesar da procura por alternativas de energia limpas e renováveis, uma das fontes principais de energia ainda são os combustíveis fósseis. Isto faz do petróleo um dos principais recursos energéticos mundiais (Brasil, 2023).

A produção brasileira de petróleo e gás bateu recorde no ano de 2023, segundo o boletim mensal de dezembro deste ano, da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), o país produziu em média cerca de 3402 milhões de barris de petróleo por dia 12,57% a mais que em 2022. Só no mês de dezembro foram produzidos 3585 mil barris, 16,6% a mais que o ano anterior (Brasil, 2023). Segundo a Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRAS), a empresa faturou cerca de R$ 26,6 Bilhões no terceiro trimestre de 2023 (PETROBRAS, 2023).

Dentro desta perspectiva, com a alta produção de seus derivados, o processamento e refino do petróleo gera uma grande quantidade de efluentes. Embora a composição destes efluentes possa variar dependendo do produto e do processo aplicado, neles podem ser encontrados compostos com nitrogênio, enxofre e metais, fenóis, piridinas e quinolinas, substâncias tóxicas, carcinogênicas e de difícil degradação (Alves, 2019; Santos *et. al.* 2024).

Dentre estas substâncias, a quinolina (C_9H_7N) pertence à classe de compostos nitrogenados, sendo comumente encontrada no petróleo bruto. Trata-se de um líquido higroscópico, de odor pungente, incolor, mas que escurece com o tempo, solúvel em água, sendo encontrada nos efluente líquidos das refinarias de petróleo. Esta substância gera um impacto negativo ao meio ambiente, possuindo caráter tóxico, carcinogênico e mutagênico, pode comprometer a fauna e flora local, prejudicando o solo e ameaçando a saúde humana. Por estes motivos, é importante que o efluente contendo esta substância seja devidamente tratado antes que possam ser descartados no meio ambiente (Kang *et al.*, 2021; Potenciano *et al.*, 2017; Santos *et al.*, 2024).

Os métodos tradicionais de tratamento de efluentes, são classificados como físico, químico, físico-químico e biológico, podendo ser utilizados separadamente ou em conjunto. Contudo, no que se trata da remoção de componentes orgânicos como a quinolina, esses processos possuem baixa eficiência. Assim, métodos alternativos de tratamento vêm sendo estudados e desenvolvidos, a fim de atuarem em conjunto com as técnicas tradicionais, para

garantir que os contaminantes sejam removidos de forma eficiente (Alves, 2019; Rameshraja *et al.*, 2018).

Dentre as alternativas propostas, tais como tratamento com membranas, processos oxidativos avançados e adsorção, esta última se mostra um processo promissor para a remoção de compostos orgânicos em meio aquoso, sendo um dos métodos mais eficientes, versáteis e de fácil operação conforme Araújo *et al.*, (2018), Ferreira *et al.*, (2019), Kang *et al.*, (2021) e Santos *et al.*, (2024). No entanto, existem diferentes fatores que podem influenciar na eficiência do processo adsortivo, os referentes ao adsorvente (como a área superficial e o tamanho e distribuição de poros e presença de grupos funcionais), a natureza do adsorvato (como tamanho molecular, concentração e a solubilidade do adsorvato no meio), e condições experimentais como temperatura e pH da solução, estes fatores devem ser levados em consideração durante a escolha do adsorvente para que a adsorção ocorra de forma eficaz (Nascimento *et al.*, 2014).

Dos novos materiais utilizados como adsorvente com elevada área superficial tem-se os nanomateriais, como por exemplo o óxido de grafeno (OGo) e o de grafite (OGe). Estes vêm sendo estudados como alternativa para a remoção seletiva de contaminantes orgânicos polares (como a quinolina) (Corona *et al.*, 2021; Ferreira *et al.*, 2019; Feng *et al.*, 2015; Kang *et al.*, 2021; Santos *et al.*, 2024 Vo *et al.*, 2021). Estes materiais são a forma oxidada do grafite, possuindo como diferencial sua alta área superficial, diferentes grupos funcionais oxigenados ligados à cadeia carbônica o que gera uma alta densidade eletrônica em sua superfície (Peng *et al.*, 2016). Estes óxidos podem ser sintetizados por diversas vias, dentre elas a via química através do método de Hummers (Hummers, Offeman, 1958) que é uma das mais empregadas devido à sua aplicabilidade em larga escala.

Diante do exposto, este projeto tem por objetivo avaliar a capacidade adsortiva dos nanomateriais a base de grafite, óxido de grafeno (OGo) e do óxido de grafite (OGe), produzidos através de variações no método de Hummers, para remoção da quinolina do meio aquoso. Para atender ao objetivo geral foram delineados os seguintes objetivos específicos:

1. Desenvolver um método analítico para quantificação da quinolina;
2. Produzir, pelo método de Hummers, amostras de óxido de grafeno e óxido de grafite a fim de aplicá-los como adsorventes da quinolina;
3. Realizar testes preliminares para selecionar o melhor material;

4. Caracterizar o material selecionado através das técnicas de difração de raio-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), pH do ponto de carga zero (pH_{PZC}), espectroscopia Raman e análises termogravimétricas;
5. Definir as condições operacionais (relação massa do adsorvente e volume da solução e pH inicial da solução);
6. Avaliar a evolução cinética aplicando os modelos em suas formas não lineares;
7. Avaliar o equilíbrio de adsorção aplicando os modelos em suas formas não lineares;
8. Comparar o adsorvente com melhor desempenho com carvão ativado comercial;
9. Realizar ensaios de regeneração do material selecionado;
10. Promover ensaios de fitotoxicidade em sementes de pepino (*Cucumis Sativus*).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção é apresentada a fundamentação teórica, assim como uma revisão literária sobre os principais tópicos que são a base teórica para o presente trabalho, como o petróleo e seus contaminantes, quinolina, adsorção e nanomateriais.

2.1 O PETRÓLEO E SEUS CONTAMINANTES

O petróleo é um líquido viscoso e escuro, que consiste em uma mistura de hidrocarbonetos. Seus derivados possuem diversas aplicações como combustíveis, lubrificantes, na produção de asfalto, fertilizantes, borracha sintética, até produtos farmacêuticos. As refinarias de petróleo têm por função processar o petróleo bruto através dos processos de destilação (separação dos compostos), conversão (quebra dos hidrocarbonetos mais pesados e sem valor em derivados mais nobres) e tratamento, a fim de obter e adequar produtos que atendam às necessidades e exigências do mercado (Alves, 2019; PETROBRAS, 2015).

Desta forma, estima-se que são utilizados de 0,34 a 0,47 barris de água por barril de petróleo bruto durante o processo de refino do petróleo, dependendo da formação dos combustíveis leves e pesados. Durante a produção de gasolina são utilizados mais 0,60 a 0,71 galões de água por galão de gasolina. Esta água passa por um tratamento antes de ser utilizada nos processos da refinaria, iniciando com pré-tratamento a fim de remover o material grosseiro seguido do processo de floculação a fim de remover material particulado e sedimentos. A água é utilizada durante o refino para resfriamento, geração de vapor e diretamente no processo produtivo. Além disto, também é utilizada para combate a incêndio, lavagem de equipamentos, lavagem de pisos entre outros (USO, 2019).

O efluente gerado advém da água contaminada de diversos processos como por exemplo: dessalinização (lavagem do óleo cru), extração a vapor e no fracionamento, processo do produto de lavagem, catalizador de regeneração e reações de desidrogenação, cáustico gasto a partir da extração de compostos ácidos, água residual presente nos fundos dos tanques, purga das torres de resfriamento, subprodutos dos métodos de tratamento da água utilizada durante o processo, além do efluente orgânico gerado pelos operários (USO, 2019). Como resultado, de modo geral, os efluentes podem conter desde os hidrocarbonetos mais leves aos mais pesados, além de óleo, lubrificantes, graxas, sabões e outros materiais derivados do petróleo (Hui *et al.*, 2014).

Estes efluentes gerados, quando lançados no meio ambiente sem o tratamento adequado causa uma série de impactos ambientais negativos: a presença de óleos impede a oxigenação e iluminação natural de recursos hídricos através da formação de um filme insolúvel na superfície, este bloqueio acarreta a morte da fauna e flora aquáticas além de possuir uma série de substâncias tóxicas aos seres vivos. Quando penetram o solo causam erosão e diminuem a fertilidade, podem também poluir a atmosfera e causar perigo à saúde humana (Alves, 2019).

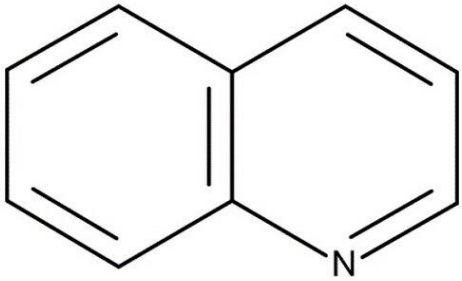
De uma forma geral, os efluentes da refinaria de petróleo passam pelos processos de tratamento convencionais (preliminar, primário e secundário). O tratamento preliminar visa a separação da água dos óleos e sólidos, para isto utilizando um separador do tipo API (American Petroleum Institute), seguido do tratamento primário com uso de um sistema de flotação. Em seguida, o tratamento secundário ou tratamento biológico é feito a fim de remover óleos dissolvidos e alguns poluentes orgânicos. Após as etapas supracitadas pode ser aplicado o tratamento terciário visando o reuso da água, ou simplesmente incremento da qualidade do efluente final para outros fins. Dessa forma, poderão ser removidos (ou recuperados) contaminantes específicos não eliminados nas etapas anteriores. Exemplos de tratamento terciário aplicados são processos oxidativos avançados, separação por membranas e adsorção (Araújo *et al.*, 2020; Cavalcanti, 2016, Potenciano *et al.*, 2017).

O efluente advindo das refinarias pode contar com a presença de substâncias químicas contendo nitrogênio, enxofre e metais, estes compostos merecem atenção por serem substâncias tóxicas, carcinogênicas, mutagênicas e de difícil degradação. A quinolina é um composto nitrogenado, que possui alta solubilidade e estabilidade em água, sendo encontrado com facilidade na parte aquosa de efluentes das refinarias de petróleo mesmo após seu tratamento (Jiao *et al*., 2022).

2.2 QUINOLINA

Dentre os compostos orgânicos nitrogenados, a quinolina (C_9H_7N) é amplamente produzida durante o refino do petróleo na etapa de craqueamento, sendo também encontrada em efluentes de carvão, xisto, óleos e farmacêuticos. A substância também é aplicada na produção de polímeros, corantes e produtos químicos agrícolas, atuam como intermediário na indústria metalúrgica e como solventes de resinas e terpenos. Este composto é considerado como contaminante durante o processo de refino sendo direcionados ao efluente (Potenciano *et al.*, 2017; Zhang *et al.*, 2019). Na Figura 1, está apresentada a estrutura molecular da quinolina.

Figura 1 - Estrutura molecular da quinolina.



Fonte: Merck (2021).

Como pode ser observado na Figura 1, trata-se de um composto aromático polinuclear heterocíclico em que o heteroátomo é o nitrogênio. Como já dito, a quinolina é solúvel em água em condições ambientes, e essa solubilidade aumenta com o aumento da temperatura (Kang *et al.*, 2021; Rameshraja *et al.*, 2012). Outras propriedades da quinolina estão destacadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas e espectrais da quinolina.

Propriedades	**Valores**
Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	129,16
Densidade relativa	1,09
Ponto de fusão (ºC)	-15
Ponto de ebulição (ºC)	238
pH	Base terciária fraca
pKa	4,90
Viscosidade (mPa·s)	2,997
Comprimentos de onda de máxima absorção em solução aquosa (nm)	275, 299, 312

Fonte: PubChem (2024).

Algumas informações importantes podem ser retiradas da Tabela 1, como o fato da quinolina ser levemente mais densa que a água, evidenciado pelo seu valor de densidade relativa ser maior que 1. Ela se mantém no estado líquido para uma boa faixa de temperatura (entre -15 e 238 ºC), e é classificada como uma base fraca. Além disso, verifica-se que a quinolina possui, segundo a literatura, 3 picos de absorção na região do ultravioleta UV-Visível o que possibilita sua quantificação através de um espectrofotômetro nesta região.

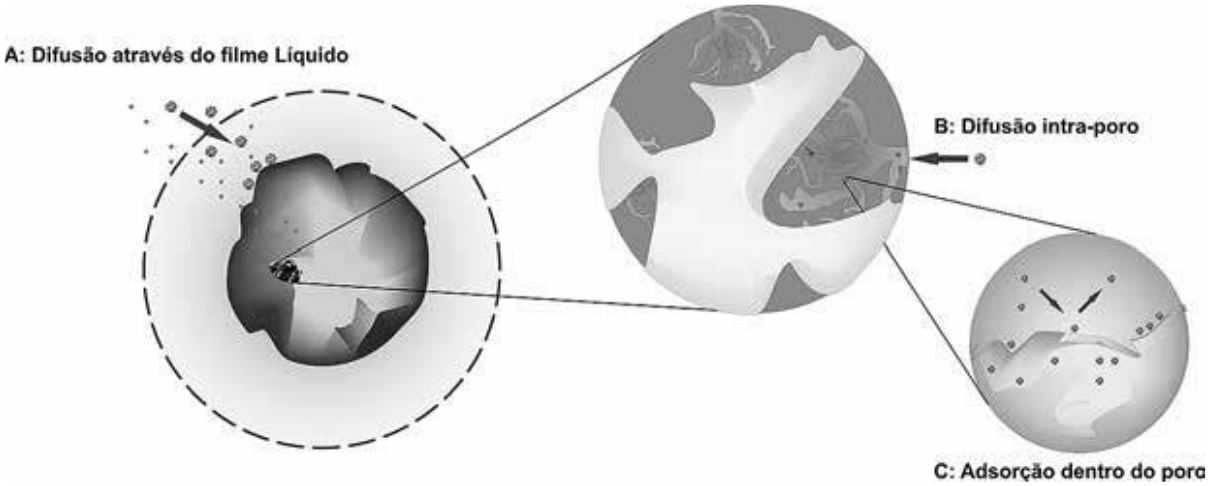
Quando descartada no solo, a quinolina é rapidamente lixiviada atingindo com facilidade águas subterrâneas. Além disso, por ser uma substância hidrofílica, tratamentos convencionais tem dificuldade em remover a quinolina do meio aquoso, assim alternativas vêm sendo estudadas para remover a quinolina presente no efluente. Dentre as alternativas, a adsorção se mostra um processo atrativo para desempenhar esta função devido a sua facilidade e viabilidade econômica quando comparada a outros processos, além da flexibilidade e versatilidade de aplicação por contar com uma gama de diferentes materiais adsorventes (Feng *et al.*, 2015; Kang *et al.*, 2021; Rameshraja *et al.*, 2012; Santos *et al.*, 2024).

2.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de transferência de massa do tipo sólido-fluido, onde há o acúmulo de uma ou mais substâncias na superfície do sólido. Esta foi primeiramente observada em gases por Scheele em 1773 e posteriormente em soluções por Lowitz em 1785. Durante o processo, um adsorvente (material onde o acúmulo ocorre), interage com o adsorvato (substâncias líquidas ou gasosas imersas num fluido que são acumuladas), através de ligações químicas e/ou forças intermoleculares. (Nascimento *et al.*, 2014; Petroni, 2004; Schneider, 2008; Tien, 2018; Welty *et al.*, 2007).

A adsorção pode ocorrer de duas formas a depender da interação entre adsorvente e adsorvato, a física (fisissorção) e a química (quimissorção). Na fisissorção esta interação ocorre principalmente através de interações intermoleculares fracas, como forças de *Van der Waals* (atração eletrostática), este tipo que ocorre com mais frequência, é rápido, reversível e não específico, pode formar mais de uma camada de adsorção e o calor de adsorção é baixo. Na quimissorção por outro lado, ocorrem interações químicas entre as espécies envolvidas, havendo a formação de ligações químicas na superfície do sólido, pode ocorrer a dissociação e fragmentação da molécula e a formação de radicais. Este tipo é específico, é acompanhado por uma variação de energia de ativação e o calor de adsorção é o mesmo da reação química (Muranaka, 2010; Nascimento *et al.*, 2014). As etapas envolvidas na adsorção para materiais porosos estão apresentadas na Figura 2.

Figura 2 - Etapas envolvidas no processo adsortivo.



Fonte: Nascimento *et al.*, (2014).

Como pode ser observado na Figura 2, o processo ocorre em três estágios, no primeiro há o contato entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, onde ocorre a difusão através do filme (Figura 2A), esta deve ocorrer rapidamente e é influenciada pela concentração inicial do adsorvato e pela agitação do sistema. No segundo estágio ocorre a difusão intrapartícula do adsorvato nos poros do adsorvente (Figura 2B), esta é influenciada pela porosidade do adsorvente e pela massa e tamanho do adsorvato, geralmente sendo a etapa de controle do processo. Por fim, ocorre a adsorção nos sítios internos do adsorvente (Figura 2C). Para materiais laminares ocorre apenas a difusão através do filme líquido seguida da adsorção superficial através do contato do adsorvato com a superfície do adsorvente (Nascimento *et al.*, 2014).

A velocidade da adsorção geralmente é conduzida por uma das etapas acima, onde a etapa que ocorre de forma mais lenta é aquela que é determinante para a velocidade de adsorção, porém também pode haver casos em que há a contribuição de mais de uma etapa. O estudo que avalia a velocidade com a qual o adsorvato interage com o adsorvente é denominado cinética de adsorção, este estudo concede informações valiosas sobre o processo adsortivo, e como a adsorção ocorre (Nascimento *et al.*, 2014, Tien, 2018).

2.3.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção pode ser definida como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida pelo adsorvente ao longo do tempo (Tien, 2018). A capacidade adsortiva do material (q) em $mg \cdot g^{-1}$ pode ser calculada de acordo com a Equação 1:

$$q = \frac{(C_0 - C_f)V}{m} \quad (1)$$

em que C_0 é a concentração inicial do adsorvato ($mg \cdot L^{-1}$) e C_f é a concentração final do adsorvato ($mg \cdot L^{-1}$), V é o volume da solução (L) e m é a massa do adsorvente (g).

Dentre os diversos modelos cinéticos empregados para avaliar a evolução cinética de adsorção, os modelos de pseudo primeira ordem (Equação 2) e pseudo segunda ordem (Equação 3) são os mais utilizados:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

sendo: K_1 a constante da taxa de adsorção de pseudo primeira ordem (min^{-1}) e q_e é a capacidade adsortiva no equilíbrio q_t é a capacidade adsortiva no tempo t, e K_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem ($g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$).

A Equação de pseudo primeira ordem foi estabelecida por Langergren (1898). Esta foi utilizada para a adsorção em superfície sólida em um sistema sólido/líquido, e é baseada na capacidade de adsorção do sólido. Este modelo avalia se a adsorção é prioritariamente controlada por difusão externa, indicando uma adsorção superficial, e depende da concentração do adsorvato na solução (Lagergren, 1898 *apud* Ho, 2006).

O modelo de pseudo segunda ordem por sua vez foi estabelecido por Ho, McKay (1998), este leva em consideração as interações intermoleculares entre as espécies envolvidas, e indica que a adsorção ocorre por mais de um mecanismo, assim propondo que a adsorção é dependente não apenas da concentração de adsorvato no meio, mas também e principalmente da afinidade entre as partículas de adsorvato e o adsorvente utilizado (Ho, 1998; Ho, 2006; Nascimento *et al.*, 2014, Souza; Dotto; Salau, 2017, Tien, 2018).

Ambos os modelos são empíricos e assumem que a adsorção é controlada apenas pela taxa de adsorção do soluto na superfície do adsorvente. Assim, quando a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade da reação, modelos de difusão intrapartícula como o de Weber-Morris descrevem melhor os dados experimentais, pois assume que o adsorvato difunde no interior do adsorvente e que a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo (Nascimento *et al.*, 2014, Souza; Dotto; Salau, 2017, Tien, 2018).

Potenciano *et al.* (2017) realizaram um estudo cinético da adsorção da quinolina em carvão ativado. Os autores aplicaram os modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem, atingindo o equilíbrio em 1 h de contato, observando um melhor ajuste ao modelo de pseudo segunda ordem. Os autores obtiveram um valor de K_2 igual a 0,004 $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ com um q_e de 35,17 $mg \cdot g^{-1}$ e um R^2 de 0,98 como seu melhor ajuste.

Wang *et al.* (2020) testaram coque em pó e íons inorgânicos para adsorver da quinolina, no estudo os autores constataram que o coque em pó se destacou como melhor material, os dados foram melhor representados pelo modelo de pseudo segunda ordem, com um valor de K_2 igual a 0,34 $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$, um q_e de 1,45 $mg \cdot g^{-1}$ e um R^2 de 0,997.

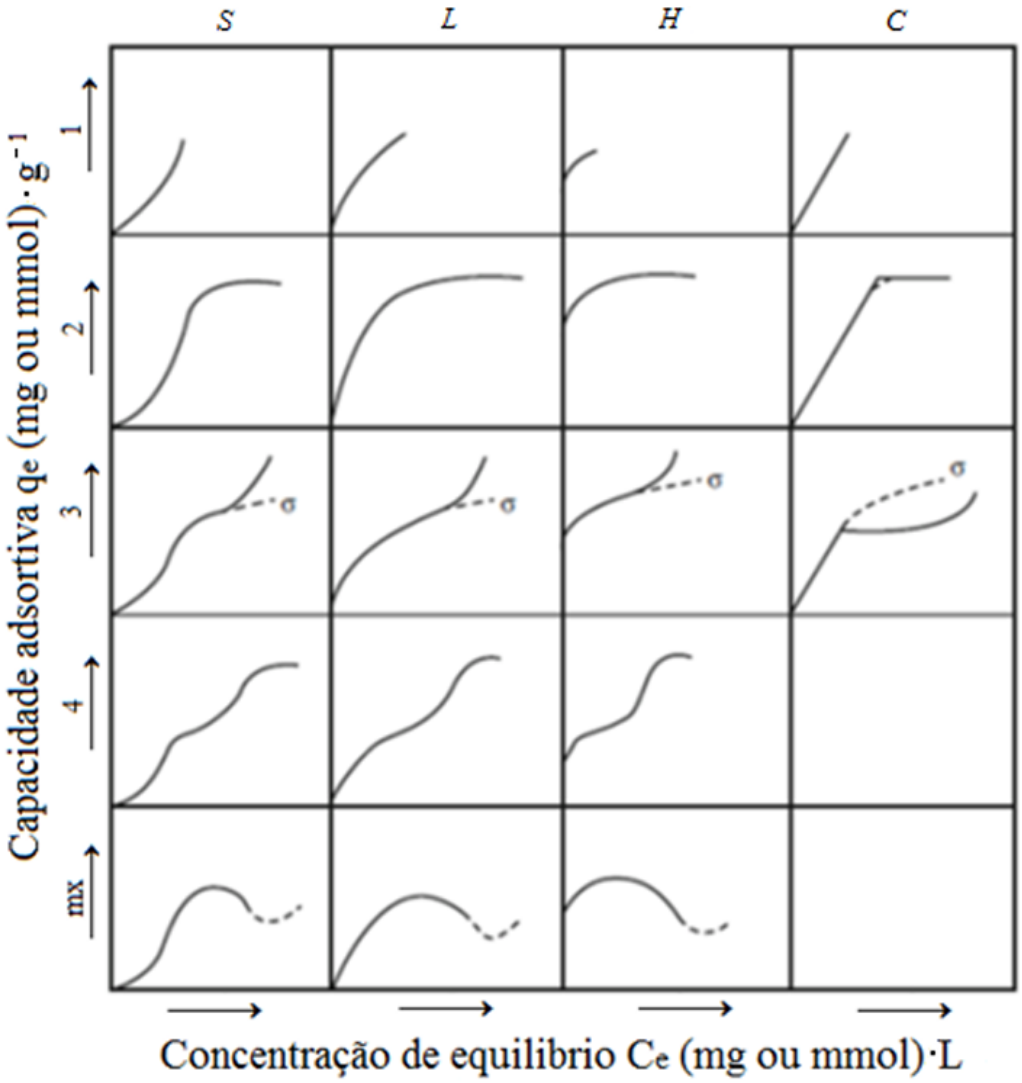
Kang *et al.* (2021) realizaram um estudo de adsorção de quinolina, utilizando como adsorvente óxido de grafeno amino-funcionalizado em forma de aerogel. Os ensaios foram realizados tanto em batelada quanto em coluna de leito fixo. Segundo os autores, mais de 80% da adsorção ocorreu nos primeiros 60 min de contato, ao aplicar os modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem aos ensaios realizados em batelada foi observado um ajuste melhor ao modelo de pseudo segunda ordem. Foi obtido um valor de K_2 igual a 0,0013 $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ com um q_e de 96,28 $mg \cdot g^{-1}$ e um R^2 de 0,995 como seu melhor ajuste.

Uma das informações que o estudo cinético fornece é o tempo que o sistema leva para entrar em equilíbrio. O equilíbrio é observado experimentalmente quando a concentração de adsorvato presente no meio permanece constante, o que indica que apesar do processo de adsorção continuar ocorrendo a taxa de adsorção e dessorção são iguais (Nascimento *et al.*, 2014; Ruthven, 1984, Tien, 2018).

2.3.2 Equilíbrio de adsorção

O estudo do equilíbrio é um requisito essencial para a análise do processo de adsorção, pois determina a capacidade máxima que um material tem de remover a substância de interesse do meio a uma dada temperatura (isoterma), além de auxiliar o entendimento de como o processo ocorre. Durante a adsorção, o material adsorvente remove o adsorvato presente no fluido ao longo do tempo de contato, portanto a concentração deste tende a diminuir (Nascimento *et al.*, 2014; Ruthven, 1984). As isotermas de adsorção podem ser classificadas de acordo com a Figura 3.

Figura 3 - Classificação das isotermas de adsorção.



Fonte: adaptado de Giles *et al.*, (1960).

Como mostra a Figura 3 o comportamento da curva de isoterma pode fornecer informações importantes sobre o processo adsortivo: As isotermas do tipo S (Sigmoidal) tem concavidade voltada para cima nos momentos iniciais do processo, indicando uma redução da adsorção para baixas concentrações e uma evolução com o aumento da concentração. As de tipo L (Langmuir) possuem concavidade inicialmente voltada para baixo, evidenciando a presença de um platô, o que indica a saturação da fase sólida. Este comportamento indica a energia igual dos sítios ativos do adsorvente. As isotermas de tipo H (*High affinity*) ocorrem quando o adsorvente e o adsorvato possuem alta afinidade, ocorrendo adsorção por quimissorção ou fisissorção, em que a concentração da solução não altera a capacidade adsortiva do adsorvente. Por fim, as de tipo C (*Constant partition*) possuem uma tendência

linear, onde a proporcionalidade do adsorvato entre o adsorvente e a solução é constante. (Giles *et al.*,1960; Piccin *et al.*, 2017).

Os subgrupos são classificados de acordo com as formas das partes superiores das curvas: Para o subgrupo 1 na isoterma do tipo S, o comportamento é vertical possivelmente devido à precipitação do adsorvato na superfície do adsorvente, porém para as isotermas do tipo L, H e C, isto não ocorre, pois os locais de adsorção não estão totalmente ocupados. No subgrupo 2 há a presença de um platô, onde o comprimento do platô pode indicar a facilidade de atração entre o adsorvente e o adsorvato. No subgrupo 3 observa-se a presença de um platô curto em isotermas de comportamento crescente, podendo significar que as moléculas do adsorvato já adsorvidas geram uma superfície com quase a mesma afinidade que a original possuía, o que leva a formação de multicamadas. No subgrupo 4, há um segundo platô na isoterma, o que geralmente indica a conclusão da segunda camada em cima da primeira camada. Por fim, o subgrupo *mx* mostra isotermas em que o valor da capacidade adsortiva máxima é atingido após determinada concentração do adsorvato, em que o aumento da concentração de adsorvato favorece o aumento da atração entre adsorvato e adsorvente (Giles *et al.*,1960; Piccin *et al.*, 2017). Assim a análise do comportamento das curvas de isoterma é importante para o equilíbrio adsortivo.

Desta forma, modelos de isotermas de adsorção foram propostos a fim de descrever o comportamento observado experimentalmente, como por exemplo os de Langmuir, Freundlich, Sips, Temkin, Redlich-Peterson. Dentre os modelos de isoterma de adsorção pode-se destacar os de Langmuir e Freundlich por serem os mais empregados (Ferreira *et al.*, 2019; Hassan *et al.*, 2022; Kang *et al.*, 2021; Rameshraja *et al.*, 2018; Santos *et al.*, 2024), pois descrevem bem o comportamento dos dados experimentais utilizando apenas dois parâmetros, o que os torna mais fáceis de serem utilizados (Nascimento *et al.*, 2014).

O modelo de Langmuir, (1918) assume que existe um número definido de sítios, estes têm energia equivalente e podem comportar apenas uma molécula de adsorvato cada, não há interação entre as moléculas adsorvidas, e a adsorção ocorre em uma monocamada (Langmuir, 1918; Nascimento *et al.*, 2014; Ruthven, 1984). O modelo proposto por Langmuir está apresentado na Equação 4:

$$q = \frac{q_{máx} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \tag{4}$$

na qual q é a capacidade adsortiva do material ($mg \cdot g^{-1}$), K_L é a constante de adsorção de equilíbrio do modelo de Langmuir ($L \cdot mg^{-1}$) e $q_{máx}$ é a capacidade adsortiva máxima ($mg \cdot g^{-1}$).

A isoterma de Freundlich (1906) por sua vez se trata de um modelo com características empíricas, mas que pode ser aplicado a situações não ideais. Este considera um sólido heterogêneo, com sítios de adsorção distintos que possuem diferentes energias adsortivas, em que a adsorção pode ocorrer em multicamadas (Freundlich, 1906 *apud* Ben-Ali *et al.* 2017; Nascimento *et al.*, 2014). O modelo proposto por Freundlich está descrito pela Equação 5:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

em que, K_F é a constante de adsorção de equilíbrio do modelo de Freundlich ($mg^{(1-1/n)} \cdot g^{-1} \cdot L^{1/n}$), q_e é a capacidade adsortiva no equilíbrio ($mg \cdot g^{-1}$) e n é a constante de heterogeneidade do material do modelo de Freundlich.

O modelo de Sips aceita algumas suposições do modelo de Langmuir, porém considera também a heterogeneidade da superfície (conceito introduzido por Freundlich) formando um modelo de adsorção híbrido (Cui *et al.*, 2019; Tien, 2018). O modelo de Sips está descrito na Equação 6:

$$q_e = \frac{q_S . K_S . (C_e)^{m'}}{1 + K_S . (C_e)^{m'}} \quad (6)$$

no qual, q_s é a capacidade adsortiva máxima do modelo de Sips, K_S é a constante de adsorção de equilíbrio do modelo Sips $(L \cdot mg^{-1})^{m'}$ e m' é a constante de heterogeneidade do material do modelo de Sips.

Os modelos de Langmuir e Freundlich foram utilizados em conjunto com outros modelos por Rameshraja *et al.* (2018). Os autores estudaram a adsorção da quinolina e da piridina utilizando carvão ativado e cinzas de bagaço de cana de açúcar como adsorvente a diferentes temperaturas. O modelo de Freundlich estendido foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais de ambos os adsorventes, possuindo um valor de K_F igual a 12,8 $mg^{(1-1/n)} \cdot g^{-1} \cdot L^{1/n}$, e um n de 0,23, para o carvão ativado e de K_F igual a 8,4 $mg^{(1-1/n)} \cdot g^{-1} \cdot L^{1/n}$, e um n de 0,26 para o bagaço de cana de açúcar. Os valores de coeficiente de regressão linear (R^2) do trabalho não foram reportados, apesar dos autores incluírem na discussão que este modelo foi o de melhor ajuste.

Ferreira *et al.* (2019) estudaram o ajuste dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips, e Toth para o processo de adsorção da quinolina utilizando um carvão ativado modificado como

adsorvente. Seus estudos mostraram que o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais, com um R^2 de 0,991 um valo de K_F igual a 0,97 $mg^{(1-1/n)} \cdot g^{-1} \cdot L^{1/n}$, e um *n* de 2,35, além disto os autores reportaram um valor de q_e de 11,12 $mg \cdot g^{-1}$.

Nos estudos de Kang *et al.* (2021) sobre a adsorção de quinolina, com o óxido de grafeno funcionalizado, os autores utilizaram os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para o ajuste aos dados experimentais. O melhor ajuste foi obtido para o modelo de Sips, além disto foi constatado que para este adsorvente a isoterma de Langmuir apresentou um valor de R^2 superior ao de Freundlich e o valor de *n* do modelo de Sips ficou próximo a 1, o que segundo os autores indica uma adsorção uniforme monocamada. Os autores obtiveram um valor de K_S de 0,13 $(L \cdot mg^{-1})^{m'}$ com um valor de q_S de 185,38 $mg \cdot g^{-1}$ e um valor de *m'* de 0,89 além de um valor de R^2 de 0,9924.

Santos *et al.* (2024) compararam dois nanocompositos de OGo (com agar-agar e magnetita) como adsorventes da quinolina em meio aquoso, em seu trabalho os autores encontraram nos modelos de isoterma de Sips e Langmuir um melhor ajuste aos seus dados experimentais, com valores de R^2 iguais para os modelos de Langmuir e Sips (0,984) além de um valor de q_{max} de 76,78 $mg \cdot g^{-1}$, um valor de K_L de 0,011 $L \cdot mg^{-1}$ para Langmuir e *m'* igual a 1,36, K_S igual a 0,0098 $(L \cdot mg^{-1})^{m'}$ e um valor de q_S de 38,262 $mg \cdot g^{-1}$ para o modelo de isoterma de Sips.

A adsorção depende diretamente da interação entre as espécies envolvidas, a seleção do material a ser utilizado como adsorvente é importante, existem diversos materiais capazes de atuar como adsorventes, como carvão ativado (Ferreira *et al.*, 2019; Potenciano *et al.*, 2017; Rameshraja *et al.*, 2018), alumina ativada (Mohammad, Ghaemi, Tahvildari, 2019), sílica ativada (Alsaman *et al.*, 2022), zeólitas (Ofoghi, Soleimani, Takht Ravanchi, 2021), adsorventes poliméricos (Sohrabi *et al.*, 2022) e também nanomateriais a base de grafeno como o óxido de grafeno e óxido de grafite (Araújo *et al.*, 2018; Kang *et al.*, 2021; Nascimento *et al.*, 2019), por exemplo. Além destes existem outros materiais adsorventes sendo constantemente desenvolvidos e estudados (Tien, 2018).

2.4 ADSORVENTES E NANOMATERIAIS

Dentre os novos materiais capazes de atuar como adsorventes, os nanomateriais a base de grafite vêm sendo estudados e têm se destacado devido às suas excepcionais propriedades elétricas, físico-químicas, térmicas e mecânicas. Isto, em conjunto com sua alta capacidade adsortiva, o torna um material promissor na aplicação em processos adsortivos (Araújo *et al.*,

2018; Cha *et al.,* 2013; Fraga *et al.,* 2018, Santos *et al.,* 2024). *A International Organization for Standardization* (ISO) define nanomaterial como qualquer material ou objeto com dimensões externas ou internas na escala nanométrica (1 a 100 nm). Geralmente nestes materiais a superfície ou as propriedades de sua interface predominam sobre as propriedades intensivas (ISO, 2015; Peng *et al.,* 2016).

O OGo e o OGe são obtidos como intermediários durante a produção do grafeno, que é um nanometerial cuja parte estrutural conta com uma cadeia carbônica de uma única camada (folha) de grafite extensa de grande área superficial, onde os átomos de carbono hibridizados sp^2 estão ligados por ligações σ, além disto cada carbono na cadeia possui um orbital π que contribui para o deslocamento eletrônico possibilitando ligações químicas e interações intermoleculares. A folha de grafeno não é perfeitamente plana, defeitos podem causar curvas locais na superfície do material influenciando na reatividade do grafeno (Eigler, Hirsch, 2014; Zhu *et al.,* 2010).

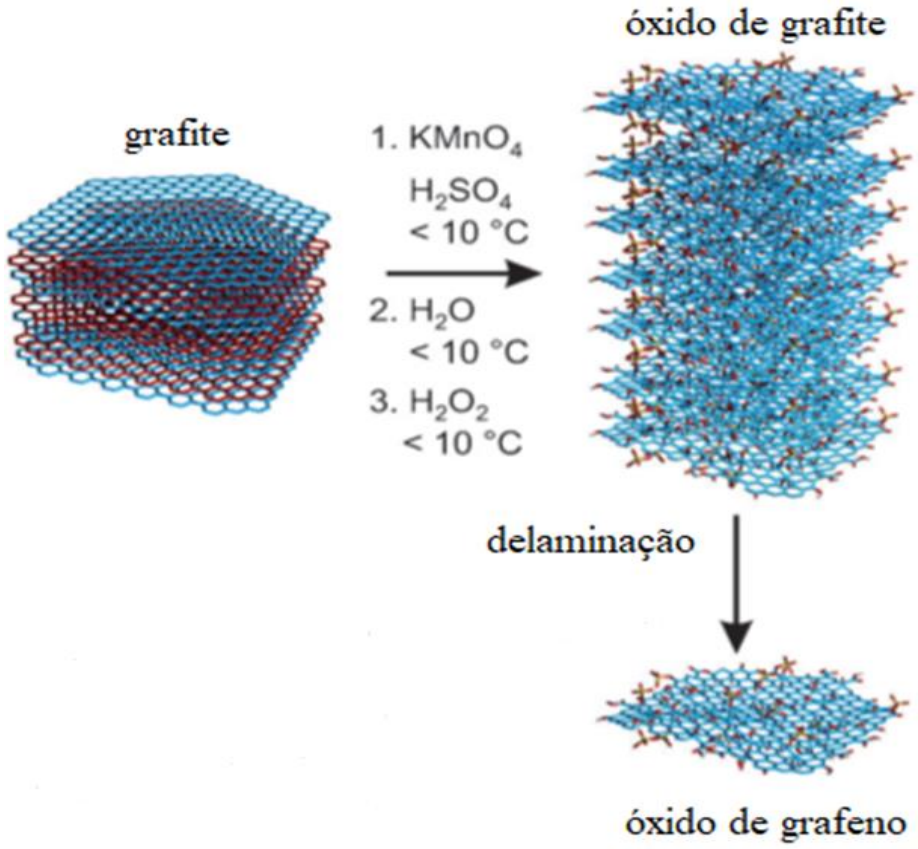
O grafeno pode ser obtido através do processo de oxidação com posterior redução do grafite (método em que se observa a produção de OGo e OGe como intermediários), como também pela via mecânica utilizando diversos materiais de fitas adesivas a diamante para a esfoliação, ou através de esfoliação eletroquímica que utiliza um processo de compressão/expansão para obter o material. Os três processos visam produção em larga escala (Achee *et al.,* 2018).

Existem outras formas de se produzir OGo e OGe, porém a síntese por via química (que pode resultar na produção de grafeno conforme o processo supracitado) é a mais empregada pois é viável para produção em larga escala. Esta pode ser feita de forma seca ou úmida. Um exemplo da forma de produção seca é a deposição química de vapor em superfície metálica a aproximadamente 1000ºC, onde uma das superfícies mais empregadas é o cobre pois possibilita a produção de filmes contínuos de OG (Araújo *et al.,* 2018; Eigler; Hirsch, 2014).

A produção química pela forma úmida pode ser realizada através dos métodos propostos por Brodie (1860), por Staudenmeier (1898) ou pelo método de Hummers, Offeman (1958). Enquanto Brodie e Staudenmeier utilizaram uma combinação de clorato de potássio ($KClO_3$) e ácido nítrico (HNO_3), Hummers usou permanganato de potássio como oxidante ($KMnO_4$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) para promover a oxidação, dentre os três métodos o de Hummers, Offeman é o mais empregado. O método visa a oxidação química do grafite fazendo-o atingir diferentes graus de oxidação. Assim, é necessário um forte oxidante ($KClO_3$ ou $KMnO_4$) e um

meio ácido (H_2SO_4 ou HNO_3) para que a reação desejada ocorra. No fim do processo, o óxido de grafite é obtido, então há a posterior exfoliação tornando-se óxido de grafeno (Araújo *et al.*, 2018; Chen *et al.*, 2013; Eigler, Hirsch, 2014; Hummers, Offeman, 1958; Zhu *et al.*, 2010). Um esquema da produção do óxido de grafite e óxido de grafeno a partir do grafite pode ser observado na Figura 4.

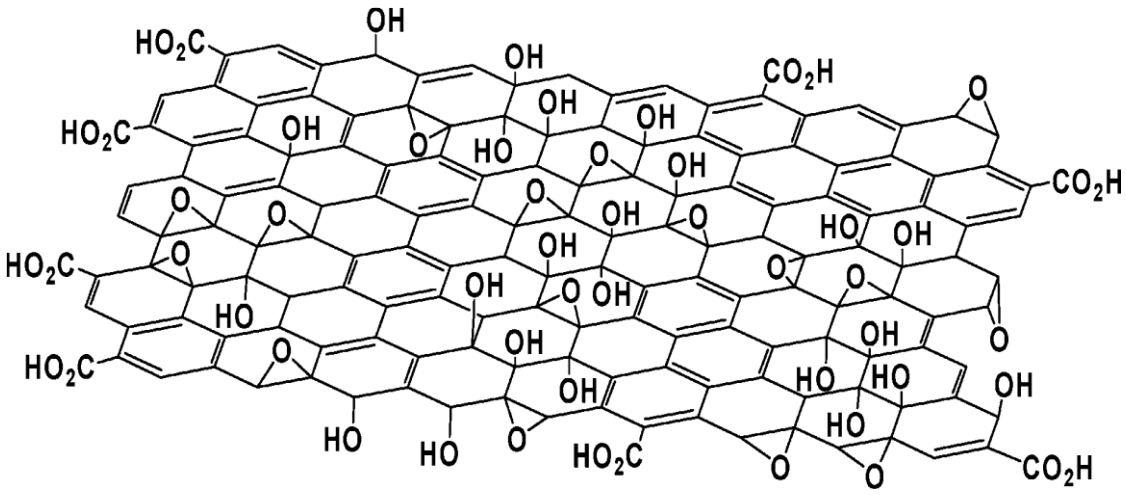
Figura 4 - Esquema da produção do óxido de grafite e óxido de grafeno a partir do grafite.



Fonte: Adaptado de Eigler, Hirsch (2014).

Através da Figura 4 pode-se visualizar que o grafite é primeiramente oxidado em meio ácido, produzindo óxido de grafite (OGe), que pode ser esfoliado por técnicas como o banho ultrassônico, por exemplo, produzindo óxido de grafeno (OGo) (Eigler; Hirsch, 2014). A estrutura de uma folha de óxido de grafeno está apresentada na Figura 5.

Figura 5 - Estrutura de uma folha de óxido de grafeno.



Fonte: Dreyer *et al.*, (2011).

Como pode ser observado na Figura 5, o óxido de grafeno (OGo) é uma variante oxidada do grafeno, possuindo em sua estrutura diferentes grupos funcionais oxigenados acoplados à superfície do material como os grupos hidroxila, carbonila e carboxila. O OGo é hidrofílico, possuindo uma larga área superficial e densidade negativa em sua superfície, isto faz do nanomaterial um adsorvente efetivo na remoção componentes orgânicos polares presentes no meio aquoso (Peng *et al.*, 2016). Por se tratar de um material 2D a adsorção ocorre na sua superfície, assim as limitações decorrentes da transferência de massa não são observadas. O óxido de grafite (OGe) é um nanomaterial que consiste das folhas de óxido de grafeno empilhadas.

Alguns trabalhos utilizaram a aplicação de um banho de ultrassom, produzindo o OGo a partir do OGe, por este ser mais esfoliado e com menos camadas (Zhang, He, Jing, 2010). Porém Araújo *et al.* (2018) observaram um resultado negativo ao tentar separar o material (OGo) durante seus testes para adsorção de corantes orgânicos, optando por utilizar amostras de OGo sem o processo de esfoliação (o banho ultrassônico) utilizando assim o OGe como alternativa. Conforme Yang *et al.* (2011), este fato pode ser explicado pelo fato de o material mais esfoliado ser mais estável, dificultando assim a separação, fazendo o material permanecer em suspensão na solução.

Os OGo e OGe ainda podem ser funcionalizados a fim de melhorar as propriedades destes materiais para um uso específico, isto é possível por conta de os grupos funcionais na superfície destes materiais serem metaestáveis até mesmo à temperatura ambiente. Então os grupos carbonilas e carboxilas formados durante sua produção são sucessíveis a reações de

funcionalização, na maioria dos casos os grupos carboxila são transformados em ésteres ativos e subsequentemente convertidos em ésteres ou amidas, o processo também pode ser feito através da funcionalização com grupos aminas o que leva a um material parcialmente reduzido e funcionalizado. (Eigler; Hirsch, 2014; Kang *et al.*, 2021).

Embora existam menos trabalhos que utilizam o óxido de grafite como adsorvente quando comparado ao OGo, alguns autores preferem o material devido a sua maior facilidade de separação. Além de Araújo *et al.* (2018), Corona *et al.* (2021) utilizaram o OGe para remoção de surfactantes de efluente de lavanderia, constatando uma adsorção rápida e efetiva em que o modelo de pseudo segunda ordem representou melhor os resultados experimentais. Ademais, Vo *et al.* (2021) utilizaram um compósito de OGe funcionalizado com MIL-101(Cr) (estrutura metal-orgânica) a fim de promover a adsorção dos corantes orgânicos em meio aquoso. Foi observada uma cinética rápida com tempo de equilíbrio em 40 min., no qual o modelo de pseudo segunda ordem representou melhor os dados experimentais. Para o equilíbrio foi constatado que o modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu os dados obtidos pelos autores.

Apesar de não existirem trabalhos na literatura que utilizem o óxido de grafite como adsorvente da quinolina, existem trabalhos que utilizam o óxido de grafeno. Feng *et al.* (2015), fizeram um estudo comparativo da capacidade adsortiva de diferentes adsorventes na adsorção da quinolina. No estudo os autores mediram a concentração de quinolina a partir da concentração de nitrogênio no combustível modelo, então, as capacidades adsortivas dos materiais foram medidas em miligrama de nitrogênio adsorvido por grama de adsorvente (mg $N \cdot g^{-1}$). O trabalho evidenciou que o óxido de grafeno alcançou uma maior capacidade adsortiva (29,4 mg $N \cdot g^{-1}$) quando comparado aos outros materiais estudados, ficando atrás apenas do carvão ativado oxidado (35,7 mg $N \cdot g^{-1}$).

Kang *et al.* (2021) produziram um aerogel de óxido de grafeno amino-funcionalizado com citrato de amônio. O trabalho verificou que o material produzido foi capaz de adsorver até 106 mg de quinolina por grama de material nas condições experimentais utilizadas. Além disso, o trabalho também descreve a influência de fatores como temperatura e pH da solução no processo adsortivo. O estudo verificou que a diminuição do pH da solução tem um efeito negativo na adsorção, diminuindo a capacidade adsortiva quase pela metade quando comparando o pH 5 com o pH 7, em que o pH 7 possibilita a maior capacidade adsortiva do material estudado. Também foi constatado que o aumento da temperatura tem um efeito negativo na adsorção da quinolina pelo óxido de grafeno amino-funcionalizado.

2.5 OUTROS ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE QUINOLINA PRESENTES NA LITERATURA

Rameshraja *et al.* (2012, 2018) desenvolveram dois estudos nos quais os autores avaliaram a adsorção da quinolina utilizando carvão ativado e cinzas de bagaço de cana de açúcar como adsorventes. No primeiro estudo (2012) foi avaliada a adsorção da quinolina em solução aquosa pelos adsorventes a diferentes temperaturas (isotermas) encontrando para o as cinzas de bagaço de cana de açúcar uma capacidade adsortiva máxima de 46 $mg \cdot g^{-1}$ na temperatura de 318K, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de Freundlich com um valor de R^2 de 0,998, K_F de 1,17 $mg^{(1-1/n)} \cdot g^{-1} \cdot L^{1/n}$, e um *n* de 0,64 para as cinzas de bagaço de cana.

Além disto os autores reportaram uma cinética em que o modelo de pseudo segunda ordem se ajustou melhor aos dados experimentais com o valor de R^2 de 0,995, um valor de K_2 de 0,002 $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ e um q_e de de 5,42 $mg \cdot g^{-1}$. Enquanto no segundo (2018) cujos parâmetros já foram apresentados anteriormente os autores estudaram a adsorção da quinolina em concorrência a piridina, quando ambas estão presentes em solução a diferentes temperaturas. Os autores demonstraram que a adsorção simultânea da quinolina e piridina pelos adsorventes ocorre de forma antagônica, onde o comportamento antagônico aumenta com o aumento da temperatura.

Nanosferas magnéticas de carbono como adsorventes para quinolina foram estudadas por Cui *et al.* (2019). Os autores produziram três materiais através da ativação das nanosferas com KOH e posterior acidificação com HNO_3 para aumentar a área superficial. Os autores relatam que devido à alta área superficial do material, grande quantidade de micro e mesoporos e interações ácido-base com o adsorvato, o adsorvente conseguiu atingir uma capacidade adsortiva máxima de 357,73 $mg \cdot g^{-1}$ sendo o modelo de isoterma de melhor ajuste a de Sips, com um valor de R^2 de 0,9896, K_S de 0,3322 $(L \cdot mg^{-1})^{m'}$, e um *m'* de 0,58, sendo um material desenvolvido especificamente para remoção de quinolina. Os autores constataram no trabalho um melhor ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem com valor de R^2 para a melhor condição igual a 0,991 e um K_2 de 0,0017 $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ com um valor de q_e de 99,15 $mg \cdot g^{-1}$.

Cui *et al.* 2020. desenvolveram um trabalho em que produziram dois polímeros com superfície magnética para adsorção seletiva de quinolina, no artigo os autores constataram um melhor ajuste de ambos os materiais ao modelo de pseudo-segunda ordem com valor de R^2 igual a 0,9923 além de um valor de K_2 de 0,0025 $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ e q_e igual a 77,69 $mg \cdot g^{-1}$ para o

melhor dentre os dois adsorventes. Para os resultados de equilíbrio foi verificado um melhor ajuste ao modelo de Sips (R^2 igual a 0,9629 para o melhor polímero SMIP/MCNSs) com valor de *m'* de 2,15 e de K_S de 0,0104 $(L \cdot mg^{-1})^{m'}$ além de um valor de q_S de 136,82 $mg \cdot g^{-1}$.

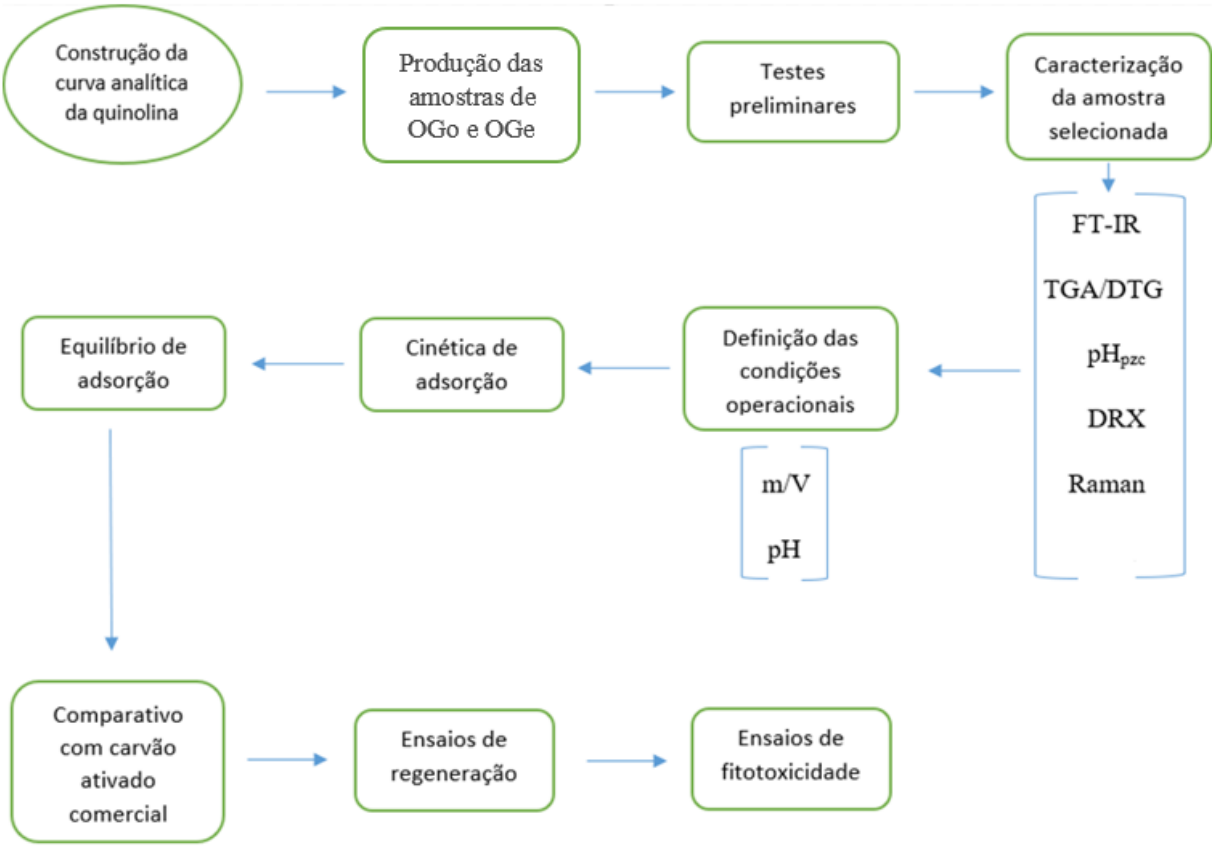
Além destes materiais a base de carbono, outros materiais também foram avaliados. Ofoghi, Soleimani, Takht Ravanchi, (2021) estudaram a adsorção de quinolina em meio orgânico através de zeólitas (NaX, NiX, ZnX e CrX) a diferentes temperaturas. Os autores constataram que das zeólitas estudadas a com cromo (CrX) foi a que apresentou a adsorção mais rápida e efetiva da quinolina, obtendo um valor de capacidade adsortiva máxima de 22,56 $mg \cdot g^{-1}$. O trabalho ainda apontou que a adsorção da quinolina pelos materiais estudados diminui com o aumento da temperatura do sistema.

Nos casos estudados supracitados os autores constataram que o processo de adsorção é tecnicamente viável para remover a quinolina presente no meio aquoso.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção serão descritos os equipamentos, vidrarias, reagentes, soluções, solventes e métodos aplicados e utilizados a fim de atingir os objetivos propostos pelo trabalho. Um fluxograma geral da metodologia adotada está apresentado na Figura 6.

Figura 6 - Fluxograma geral da metodologia.



Fonte: O autor (2024).

3.1 MÉTODO ANALÍTICO PARA QUANTIFICAÇÃO DA QUINOLINA

Para construção da curva analítica, uma solução aquosa de estoque com concentração de 100 $mg \cdot L^{-1}$ de quinolina foi preparada. A partir desta, uma solução de 30 $mg \cdot L^{-1}$ foi feita para realizar a varredura espectral na faixa de 230 a 400 nm, utilizando um espectrofotômetro UV-Visível (*Thermo Scientific, Genesys 10S*), visando identificação do comprimento de onda característico da quinolina.

Em seguida, a curva analítica foi construída para o comprimento de onda determinado na faixa de concentração de 1 a 50 $mg \cdot L^{-1}$. Visando garantir precisão da curva foram determinados o limite de quantificação (LQ), limite de detecção (LD), coeficiente de variância

(CV) e o coeficiente de correlação (r) conforme metodologia do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia INMETRO, (2020). Para tal, foi realizada a leitura de 10 amostras preparadas próximas ao menor ponto da curva analítica (3 $mg \cdot L^{-1}$), em seguida foi aplicado a teste de Grubb´s e por fim calculados os parâmetros da curva.

3.2 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS DE ADSORVENTE

Foram sintetizadas diferentes amostras de óxidos de grafeno e posteriormente de óxido de grafite visando sua aplicação como adsorvente da quinolina de meio aquoso. A seguir estão descritos os procedimentos adotados para cada preparação.

3.2.1 Síntese das amostras de óxidos de grafeno

As amostras de óxido de grafeno foram sintetizadas com base do método proposto por Hummers e Offeman, (1958). Sendo realizado um planejamento fatorial 2^2, com ponto central em triplicata em que foram avaliadas variações no tempo de síntese e massa de oxidante conforme a Tabela 2.

Tabela 2 - Matriz do planejamento fatorial 2^2 com ponto central para produção do óxido de grafeno

Variáveis	**-1**	**0**	**+1**
Tempo de síntese (h)	3,0	4,5	6,0
Massa de $KMnO_4$ (g)	3,0	4,0	5,0

Fonte: O autor (2023).

Para a produção das amostras foi utilizada uma mesa agitadora orbital (Quimis, 0225MT). Em um béquer de 600 mL foram adicionados 1,0 g de grafite em pó (*Synth*) e a 25 mL de H_2SO_4 (p.a., *Neon*) com a posterior adição da quantidade de oxidante permanganato de potássio ($KMnO_4$) em pó (p.a., *Neon*) de acordo com o planejamento fatorial (Tabela 2). A mistura foi inicialmente homogeneizada por 20 min, durante a homogeneização houve a adição fracionada, em intervalos regulares de 5 min durante 20 min da quantidade de $KMnO_4$ determinada no planejamento, com um controle rigoroso de temperatura em torno de 10-15ºC com banho de gelo. Após esta etapa, a reação continuou sob constante agitação (350 rpm) durante os intervalos de tempo propostos no planejamento fatorial (Tabela 2) sendo finalizada com a adição de 10 mL de H_2O_2 30% (*Moderna*).

Ao fim da síntese, as amostras de óxido de grafeno produzidas passaram por um processo de lavagem por imersão, com solução de HCl (25%, *Moderna*), e mais 6 vezes com

água destilada. A posterior separação do sobrenadante foi feita por centrifugação (Quimis, Q222T2) durante 10 min a 8000 rpm. Em seguida, as amostras foram expostas a banho de ultrassom (Ultronique Q3.0/40A) por 4 h. Os resíduos gerados durante todas as etapas de procedimento da metodologia foram devidamente separados, e destinados ao tratamento adequado.

3.2.2 Síntese das amostras de óxido de grafite

Tendo em vista os resultados obtidos com óxido de grafeno, foram sintetizadas 4 amostras de óxido de grafite utilizando o mesmo procedimento do óxido de grafeno descrito no item 3.2.1, mas sem passar pelo banho ultrassônico. Para melhor avaliar a interferência do $KMnO_4$ na síntese, em duas amostras a quantidade de H_2O_2 ao final da reação foi de aumentada de 10 mL para 20 e 40 mL. Além disso, nas outras duas amostras, foram diminuídas as quantidades de $KMnO_4$ na síntese (para 1 e 2 g) todas com o tempo mínimo de reação (3 h).

3.3 TESTES PRELIMINARES COM OS ÓXIDOS DE GRAFENO E GRAFITE

Para a avaliação das amostras produzidas no planejamento fatorial foram realizados testes preliminares. A concentração de cada amostra de óxido de grafeno e de grafite em suspensão foi medida secando-se 5 mL da amostra em estufa à 60ºC, a partir da diferença de massa da placa de Petri previamente tarada antes da adição do volume de OGo/OGe.

Em seguida, 0,6 $g \cdot L^{-1}$ de cada amostra de adsorvente produzida foram colocados em contato com 50 mL de uma solução aquosa de quinolina (30 $mg \cdot L^{-1}$) de acordo com Kang *et al.*, (2021), sob velocidade de agitação (v. a.) igual a 250 rpm a 298 K durante 3 h em um Shaker (Marconi, MA420). A posterior separação do adsorvente foi feita por filtração utilizando microfiltros (marca unifil, diâmetro 25 mm, porosidade 0,45µm). Com a finalidade de verificar a possível interferência da filtração no resultado da adsorção, a amostra em branco da solução de quinolina também foi filtrada, sendo verificado se há diferença na concentração inicial da solução devido a filtração. Foi utilizado inicialmente o pH natural (6,8) como pH inicial da solução de quinolina para estes testes. Os experimentos foram realizados em duplicata para cada amostra produzida no planejamento fatorial sendo o resultado a média aritmética dos dados.

Os mesmos testes preliminares foram realizados para as quatro amostras de óxido de grafite preparadas. Os ensaios foram realizados em duplicata, para uma concentração de 45 $mg \cdot L^{-1}$ a fim de verificar melhor a diferença na capacidade adsortiva nas amostras. O material

selecionado foi aquele que apresentou a maior capacidade adsortiva (*q*) e percentual de remoção (R%).

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE SELECIONADO

Para avaliar as modificações na estrutura cristalina do grafite a difração de raios X (DRX) das amostras de OGe foi realizada usando um difratômetro de raio X (Bruker, D8 Advance) com ângulos de difração (2θ) variando de 5 a 80°. Esta caracterização foi realizada no Laboratório Nano A da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho (UACSA), da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE).

Para a análise dos grupos superficiais, foi utilizada a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), realizada usando um espectrômetro com refletância total atenuada e uma resolução de 4 cm^{-1} (Perkin Elmer, Spectrum 400), onde a faixa do infravermelho estudada foi de 4000 e 500 cm^{-1}. Esta análise foi feita no Laboratório de Combustíveis (LAC) do Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (LITPEG) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

A espectroscopia Raman foi realizada em um espectroscópio Raman WWitec Alfa 303 (630 nm), com irradiação a laser sendo irradiados cerca de 10 pontos da amostra a fim de fornecer uma amostragem mais precisa. A análise determinou as bandas nas quais ocorrem o reordenamento das estruturas sp^2 e a inserção de defeitos no plano basal do grafeno em relação ao grafite. A análise foi feita no Departamento de Química Fundamental (DQF), UFPE.

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas na amostra em uma balança com temperaturas variando de 30°C a 800°C com rampa de aquecimento de 10°C min^{-1}, abaixo de 20 $mL \cdot min^{-1}$ de atmosfera inerte de N_2, a partir dos resultados foi calculada a termogravimetria derivada (DTG). O equipamento utilizado foi uma termobalança (NETZSCH, STA 449 F3 Jupiter). A análise foi realizada no Laboratório de Materiais Poliméricos e Caracterização (LMPC), LITPEG, UFPE.

Para determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PZC}) foi realizada a verificação de 11 pontos (pH variando de 1 a 12). As amostras de 50 mL de água destilada tiveram o pH ajustado com soluções de NaOH (0,1 $mol \cdot L^{-1}$) e HCl (0,1 $mol \cdot L^{-1}$) utilizando para isto um pHmetro (Instruterm, pH-1500). Após o ajuste foram adicionados 1 $g \cdot L^{-1}$ da suspensão de OGe a cada amostra, estas foram agitadas em Shaker sob constante agitação (250 rpm) durante 24 horas, após o período o valor final do pH foi medido. Os testes foram realizados em duplicata.

Este ensaio foi realizado no Laboratório Interdisciplinar do Meio Ambiente (LIMA) do Departamento de Engenharia Química (DEQ), UFPE.

3.5 DEFINIÇÕES DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Para o estudo de relação massa do adsorvente/volume da solução (m/V) foram utilizados 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 $g \cdot L^{-1}$ do adsorvente selecionado no estudo preliminar em contato com uma solução de quinolina (30 $mg \cdot L^{-1}$). As misturas permaneceram sob constante agitação de 250 rpm a 298 K durante 3 h (ensaios realizados em duplicata) em Shaker. A posterior separação do adsorvente foi feita por filtração utilizando microfiltro. Em seguida, as concentrações de quinolina, antes e após cada ensaio, foram quantificadas utilizando um espectrofotômetro UV-Visível.

Na avaliação do efeito do pH inicial da solução, foi verificado ao realizar a varredura das amostras que, para faixa de pH menores que 6, o pico da quinolina em 311 nm sofre deslocamento e aumento da intensidade, o que afeta a confiabilidade dos resultados para amostras com pH inferior a este valor, o APÊNDICE A mostra os espectros da quinolina para valores de pH igual e abaixo de 6. Assim, o estudo do pH inicial da solução ocorreu na faixa de pH de 6 a 10. Para isto o pH das soluções aquosas de quinolina (30 $mg \cdot L^{-1}$) foram ajustados com o auxílio de um pHmetro, utilizando para o ajuste soluções de HCl e NaOH (0,1 $mol \cdot L^{-1}$). O ensaio foi realizado em duplicata utilizando as mesmas condições experimentais utilizadas no estudo de relação m/V, além da relação m/V selecionada no estudo anterior.

3.6 AVALIAÇÃO DA EVOLUÇÃO CINÉTICA

Para a avaliação da evolução cinética de adsorção foram usadas as melhores condições experimentais definidas nos estudos anteriores. Os ensaios foram realizados utilizando 50 mL de solução aquosa de quinolina (30 $mg \cdot L^{-1}$) sob constante agitação (250 rpm) a 298 K. Os tempos de contato foram de 0,5; 1, 3, 15, 30, 45, 60 min (estudo realizado em duplicata, sendo o resultado a média aritmética dos valores obtidos). Após cada tempo as amostras foram separadas por microfiltração e quantificadas em espectrofotômetro UV-Visível. Por fim, os dados foram ajustados aos modelos não lineares de pseudo primeira ordem (Equação 2, item 2.2.1) e pseudo segunda ordem (Equação 3, item 2.2.1).

Os modelos cinéticos foram avaliados os valores de R^2 e os valores lineares do qui-quadrado (χ^2) utilizando para isto o *software Origin 8.0*. Os valores de χ^2 podem ser calculados utilizando-se a Equação 7.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n\prime} \frac{(q_{ex}-q_{cal})^2}{q_{ex}} \quad (7)$$

Em que, q_{ex} (mg·g^{-1}) a capacidade adsortiva experimental, q_{cal} (mg·g^{-1}) a capacidade adsortiva prevista pelo modelo, *n'* o número de experimentos realizados.

3.7 ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

No estudo de equilíbrio de adsorção foram utilizadas as melhores condições experimentais definidas nos estudos anteriores com tempo de contado definido a partir do estudo cinético. Os ensaios foram realizados utilizando 50 mL de solução aquosa de quinolina sob constante agitação (250 rpm) a 298 K. As concentrações de quinolina utilizadas foram de: 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 mg·L^{-1}. A separação foi realizada por meio de filtração utilizando microfiltros e a quantificação foi feita utilizando um espectrofotômetro UV-Visível. O ajuste foi efetuado para os modelos de equilíbrio de Langmuir (equação 4, item 2.2.2), Freundlich (equação 5, item 2.2.2) e Sips (Equação 6, item 2.2.2). Os modelos de isoterma de equilíbrio foram avaliados de forma semelhante aos modelos cinéticos.

3.8 ESTUDO COMPARATIVO COM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

Foi realizado o estudo comparativo com carvão ativado comercial (*Dinâmica*) que é recomendado para remoção de contaminantes orgânicos de meios aquosos. Para isto foram pesados 0,03 g de do carvão ativado (valor mássico correspondente aos 0,6 g·L^{-1} de suspensão de OGe utilizados neste ensaio). Ambos os materiais foram colocados em contato com 50 mL de uma solução de quinolina (30 mg·L^{-1}) durante 1 hora sob agitação de 250 rpm e 298 K. em seguida as amostras foram filtradas utilizando microfiltros e lidas em espectrofotômetro UV-visível. Os ensaios foram realizados em duplicada tomando como valor final a média aritmética dos resultados.

3.9 REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE

Inicialmente, foi realizado o teste de adsorção em duplicata em que 0,6 g·L^{-1} de adsorvente foram colocados em contato com 50 mL de uma solução aquosa de quinolina (30 mg·L^{-1}) sob constante agitação de 250 rpm a 298 K durante 1 h em Shaker. Em seguida, houve a separação do adsorvente por centrifugação (8.000 rpm), e o sobrenadante passou por microfiltração antes das concentrações finais serem medidas utilizando espectrofotômetro de UV-visível. Para a dessorção foi utilizado 25 mL de NaOH 0,3 mol·L^{-1} como eluente (Santos *et al.*, 2024), que foi adicionado a cada frasco contendo as amostras do adsorvente. O sistema

permaneceu sob agitação de 250 rpm por 1 h a 298 K. Após o processo dessortivo foi feita a separação por centrifugação (8.000 rpm), o sobrenadante foi removido e o adsorvente foi lavado com água destilada até atingir o pH 7. Em seguida, os adsorventes foram submetidos a um novo ciclo de adsorção. A capacidade adsortiva do material (q) foi calculada para cada ciclo, totalizando três ciclos de adsorção-dessorção segundo Santos *et al.,* (2024).

3.10 ENSAIOS DE FITOTOXICIDADE

Os ensaios de fitotoxicidade foram realizados utilizando sementes de *Cucumis sativus L* (pepino) com tempo de germinação de 4 a 8 dias, de acordo com os estudos de Santos *et al.,* 2024, em que 5 sementes foram distribuídas em placas de Petri utilizando papel de filtro como suporte. Em seguida, as sementes foram expostas à 4 mL de solução de quinolina (30 $mg \cdot L^{-1}$) antes e após o tratamento adsortivo com o OGe durante 1h, 250 rpm, 298 K. Para o controle negativo foi utilizada água destilada e para o controle positivo uma solução de 0.02 $g \cdot L^{-1}$ de $Al_2(SO_4)_3$ em mesma quantidade (4 mL), onde o índice de germinação (IG) deve ser maior que 90%. Foram realizadas cinco replicatas para as amostras antes e após o tratamento adsortivos e duplicatas para o controle negativo e positivo. As amostras foram armazenadas em um local com ausência de luz durante 5 dias. Após o período, foram calculados o índice de crescimento relativo (ICR) e o índice de germinação, conforme as Equações 8 e 9 respectivamente. Estes foram avaliados de acordo com os estudos de Young *et al.,* (2012) e Nascimento *et al.,* (2019).

$$ICR = \frac{CRA}{(CRC)} \tag{8}$$

$$IG = \frac{ICR\ (SGA)}{(SGC)} x100 \tag{9}$$

em que CRA é o comprimento total da raiz na amostra (cm), CRC representa o comprimento da raiz total no controle negativo (cm), SGA corresponde ao número em unidades de sementes germinadas da amostra e SGC é o número de sementes germinadas no controle negativo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados todos os resultados obtidos nos testes preliminares, síntese das amostras de óxido de grafeno e óxido de grafite, caracterização do material, definição das condições experimentais, cinética e equilíbrio de adsorção, comparação com carvão ativado comercial, regeneração e ensaios de fitotoxicidade, além da comparação e discussão destes resultados com o que está presente na literatura.

4.1 MÉTODO ANALÍTICO PARA QUANTIFICAÇÃO DE QUINOLINA

No espectro de varredura realizado no espectrofotômetro de UV-visível (APÊNDICE B) foi obtido o comprimento de onda característico para quinolina em 311 nm. Após a identificação do comprimento de onda característico foi construída a curva analítica, e os seus parâmetros estão no APÊNDICE B. Os resultados do teste de Grubb's, assim como o coeficiente de variância (CV) e o coeficiente de correlação (*r*) calculados a partir das amostras preparadas estão de acordo com os requisitos exigidos pelo INMETRO (2020). O valor de *r* obtido (0,998) é muito próximo a 1 o que indica uma boa linearidade e o valor de CV de 1,42% (menor que 5%) indica uma boa precisão nas leituras realizadas do analito. Assim, os parâmetros analíticos avaliados confirmam que a curva analítica construída possui boa precisão em suas leituras para a faixa linear de trabalho escolhida (1 a 50 $mg \cdot L^{-1}$)

4.2 PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS DE ADSORVENTE

Nesta seção encontram-se os resultados relevantes acerca da síntese das amostras de óxido de grafeno e óxido de grafite.

4.2.1 Síntese das amostras de óxido de grafeno

Foram sintetizadas 11 amostras de óxido de grafeno conforme o planejamento fatorial do item 3.2.1 a fim de verificar e otimizar o material para a adsorção da quinolina. Foram sintetizados aproximadamente 300 mL de OGo de cada amostra sem perdas significativas de rendimento entre elas. A princípio o esperado era que, ao aumentar a quantidade de oxidante e o tempo de reação, poderia se verificar melhorias no processo adsortivo. Em teoria, um aumento na quantidade de grupos funcionais na superfície do material poderia auxiliar na adsorção da quinolina, melhorando assim a capacidade adsortiva do material. Então, após as amostras serem sintetizadas, foram realizados os testes preliminares com os 11 adsorventes.

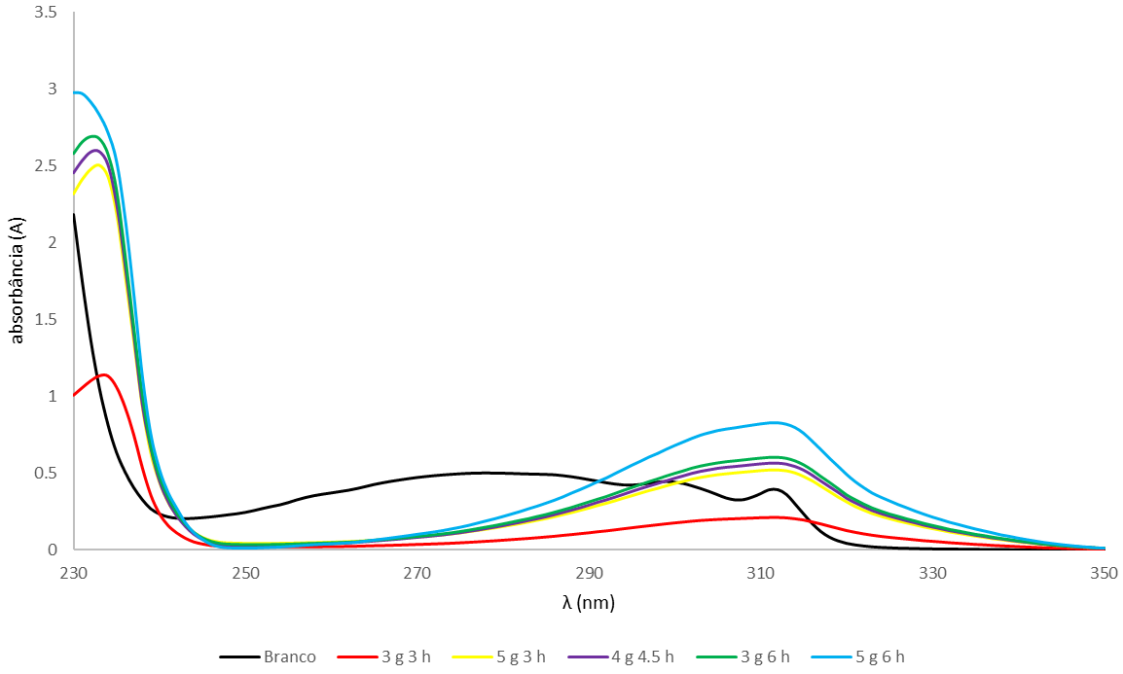
4.2.2 Síntese das amostras de óxido de grafite

Através das sínteses foram geradas as 4 amostras de oxido de grafite, estas renderam aproximadamente 300 mL cada, sem perdas significativas no rendimento entre elas. Os testes preliminares também foram realizados para estas amostras sob as mesmas condições dos testes com óxido de grafeno.

4.3 TESTES PRELIMINARES COM OS ÓXIDOS DE GRAFENO E DE GRAFITE

Após a realização dos primeiros testes observou-se dois problemas ligados a interação do OGo com a quinolina. O primeiro destes foi a dificuldade de separação do material em suspensão mesmo utilizando microfiltração. Foram realizados diversos testes com microfiltros diferentes e combinações destes com centrifugação, havendo sempre dificuldade de separar uma pequena alíquota do analito para leitura. A segunda dificuldade está relacionada as curvas obtidas na varredura espectral das amostras, conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7 - Testes preliminares para as diferentes amostras de oxido de grafeno do planejamento fatorial 2^2 (C_0 = 30 mg·g^{-1}, m/V = 0,6 g·L^{-1}, t = 3h, v. a. = 250 rpm, T = 298 K).



Fonte: O autor (2023).

Como pode ser verificado na Figura 7, apenas a amostra com menor tempo de reação e menos oxidante obteve como resultado uma concentração abaixo da obtida para o branco da filtração no comprimento de onda analisado. As demais amostras obtiveram como resultado uma concentração maior que a inicial, indicando a presença de substâncias além da quinolina.

Durante a verificação das possíveis causas, realizou-se uma varredura espectral do permanganato de potássio ($KMnO_4$), oxidante utilizado para produzir a suspensão de OGo, e constatou-se que mesmo em concentrações da ordem de 1,0 $mg \cdot L^{-1}$ o $KMnO_4$ absorvia na mesma região da quinolina (311 nm). Acredita-se que mesmo após a lavagem minuciosa do material parte do oxidante que não reagiu encontra-se em meio a suspenção interferindo no resultado. Assim, o aumento na quantidade de oxidante e aumento no tempo de reação na verdade prejudicaram a leitura causando interferência na quantificação da quinolina.

Devido à interferência da massa do reagente na quantificação da quinolina, mesmo quando utilizada em quantidades menores que a do planejamento fatorial, foram propostas duas alternativas. A primeira sendo a introdução de mais peróxido de hidrogênio (H_2O_2) ao final da reação a fim de melhorar a remoção o $KMnO_4$ residual, e a segunda foi diminuir a quantidade de oxidante durante a síntese.

Além disso o problema técnico com a separação entre o OGo e a quinolina continuou presente. Atribuiu-se o ocorrido à leveza e estabilidade do material em solução aquosa, e a ineficiência dos processos de separação disponíveis. Como alternativa foi proposto a modificação do adsorvente de OGo para OGe, devido a este material ser mais pesado e ter uma estrutura tridimensional podendo ser mais facilmente separado da solução de quinolina.

Portanto, a fim de melhorar o processo de separação e cortar uma etapa do processo (o banho ultrassônico) decidiu-se por sintetizar, para os próximos testes, o óxido de grafite, que seria o grafite oxidado que não passa pela etapa de esfoliação no banho de ultrassom. Assim quatro novas amostras foram produzidas a fim de testar qual teria a melhor eficiência e se de fato as mudanças sanariam os problemas encontrados.

Após a realização dos testes preliminares com as novas amostras verificou-se que o aumento na quantidade de H_2O_2 dificultou substancialmente a separação do adsorvente por microfiltração de modo que não foi possível coletar amostra para análise, porém os resultados com a redução de oxidante na síntese puderam ser quantificados, conforme a Tabela 3.

Tabela 3 - Testes preliminares para seleção do óxido de grafite.
(C_0 = 45 $mg \cdot L^{-1}$, m/V = 0,6 $g \cdot L^{-1}$, t = 3h, v. a. = 250 rpm, T = 298 K).

Amostra	Remoção (%)	q ($mg \cdot g^{-1}$)
1g de $KMnO_4$	18,72	13,6
2 g de $KMnO_4$	75,49	55,0

Fonte: O autor (2023).

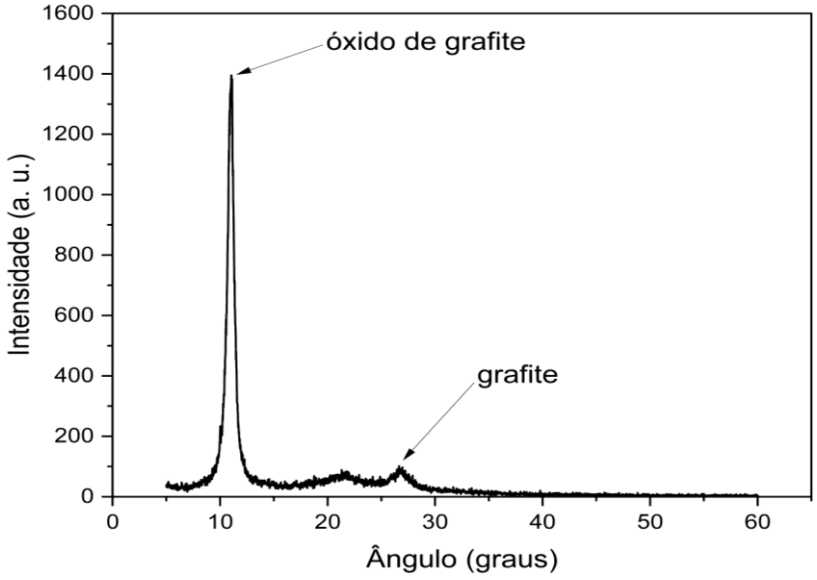
Como pode ser verificado na Tabela 3, a redução da quantidade de $KMnO_4$ de 3 g durante a síntese conforme a metodologia de Hummers, Offeman, (1958) para 1 g não apresentou um resultado satisfatório, o material adsorvente não foi eficiente para remover a quinolina mesmo na concentração de 45 $mg \cdot L^{-1}$. Acredita-se que a pouca quantidade de oxidante aplicado resultou num oxido de grafite pobre em grupos funcionais, sem as propriedades necessárias para adsorver a quinolina em meio aquoso. Contudo a utilização de 2 g de $KMnO_4$ promoveu um aumento de 75, 3% da capacidade adsortiva do material e de 56,77 % no percentual de remoção quando comparado à amostra de 1 g. O aumento da massa de $KMnO_4$ possibilitou uma reação completa do oxidante, ao mesmo tempo sem prejudicar as propriedades e a quantidade de grupos funcionais presentes na superfície do óxido de grafite.

Além disto, a separação entre o óxido de grafite e a quinolina ocorreu de forma bem mais eficiente do que com óxido de grafeno, podendo-se coletar uma quantidade significativa de amostra pós adsorção com maior facilidade. Assim, devido aos problemas técnicos com o OGo e pelos problemas referentes ao oxidante, nos estudos a seguir optou-se por trabalhar com o oxido de grafite produzido com 2 g de oxidante devido ao seu melhor desempenho nos testes preliminares. Em seguida, o material foi enviado aos diferentes laboratórios para a realização das caracterizações.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE SELECIONADO

Nesta seção encontram-se as caracterizações de DRX, FT-IR, espectros Raman, TGA/DTG e pH_{pzc} realizadas para o óxido de grafite. O difratograma de raios X do óxido de grafite pode ser observado na Figura 8.

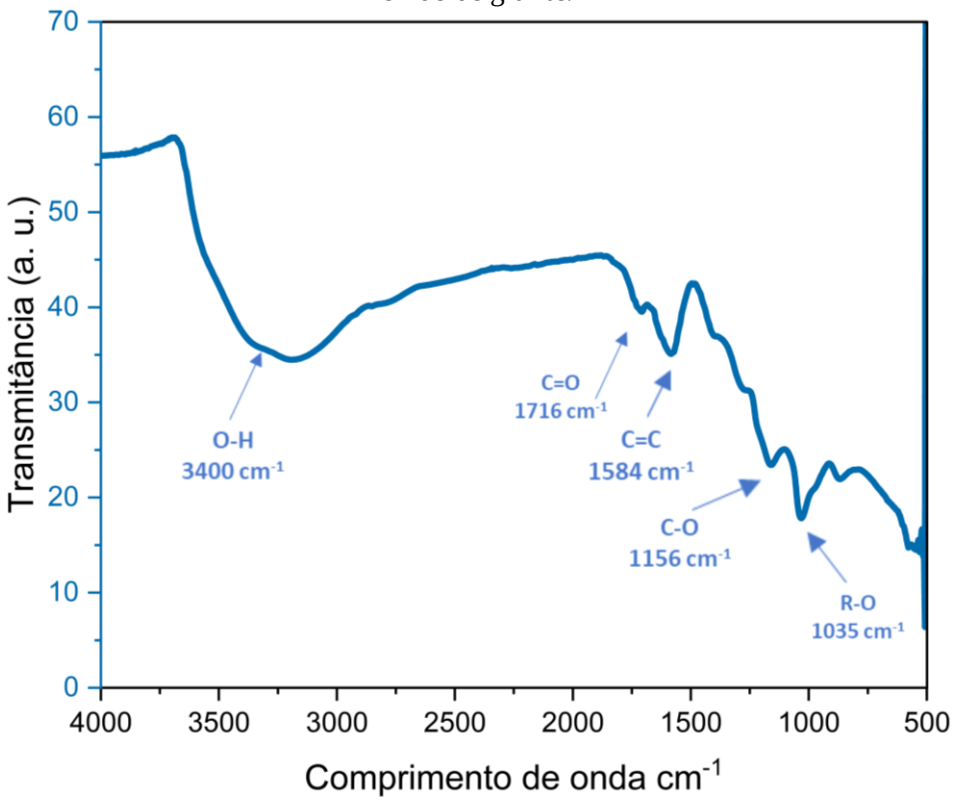
Figura 8 - Difratograma de raios X da amostra de óxido de grafite



Fonte: O autor (2023).

Conforme a Figura 8, há a presença de um pico de alta intensidade em 2θ = 10º característico do óxido de grafite, diferente do grafite puro que tem seu pico em torno de 2θ = 26º. Segundo Araújo *et al.* (2018) e Sun *et al.* (2012), os grupos funcionais contendo oxigênio presentes na superfície do material aumentam a distância entre as folhas de grafite, o que provoca a redução para um ângulo menor. A fim de verificar quais são os grupos funcionais presentes na superfície do grafite foi conduzida a análise de FT-IR. O espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier (FI-IR) para a amostra de óxido de grafite está apresentado na Figura 9.

Figura 9 - Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) da amostra de óxido de grafite.

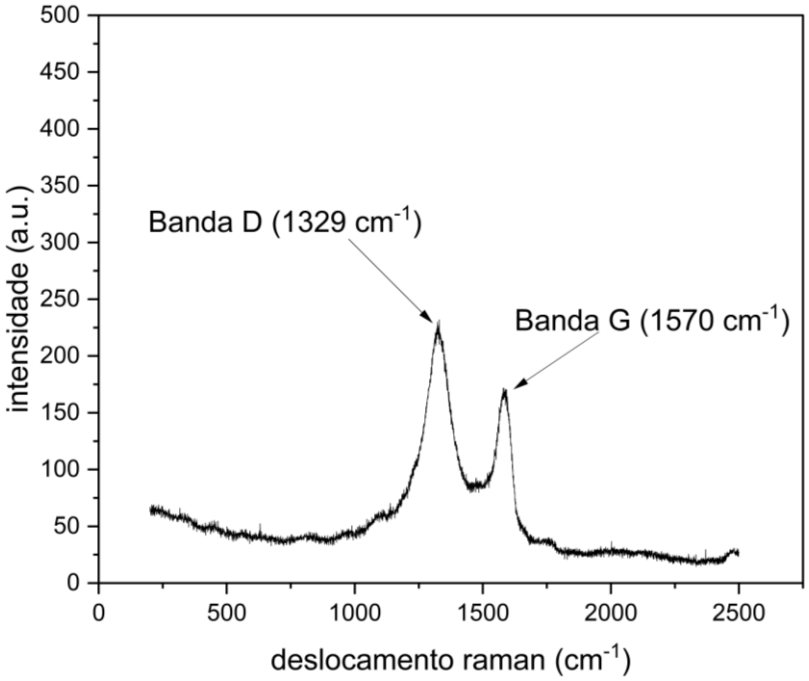


Fonte: O autor (2023).

Na Figura 9, uma banda larga pode ser observada entre 3500 e 3000 cm^{-1}, normalmente atribuídas às vibrações dos grupos O–H. Também pode ser observado a presença de um pico em 1716 cm^{-1} correspondente aos grupos carbonilas (C=O). Vibrações do grafite não oxidado (C=C aromáticas) podem ser vistas em 1584 cm^{-1}, e em 1156 cm^{-1} há a presença de grupos epóxi (C–O) e alcóxi em 1035 cm^{-1} (R–O). Estes grupos funcionais não estão presentes no grafite, o que pode ser evidenciado por seu espectro não apresentar nenhuma banda ou pico nesta faixa de comprimento de onda (Bera *et al.*, 2018).

A presença destas bandas e picos referentes aos grupos funcionais oxidados é um indicativo de que a síntese do óxido de grafite a partir do grafite foi bem-sucedida. Resultados semelhantes foram reportados por Araújo *et al.* (2018) que caracterizaram OGe. Outra análise importante para caracterizar a amostra é através das suas vibrações moleculares e hibridizações, evidenciando defeitos no plano basal do material, para isto a espectroscopia Raman foi utilizada para caracterizar o OGe. O gráfico referente aos espectros Raman da amostra de óxido de grafite encontra-se na Figura 10.

Figura 10 - Espectros Raman do óxido de grafite.



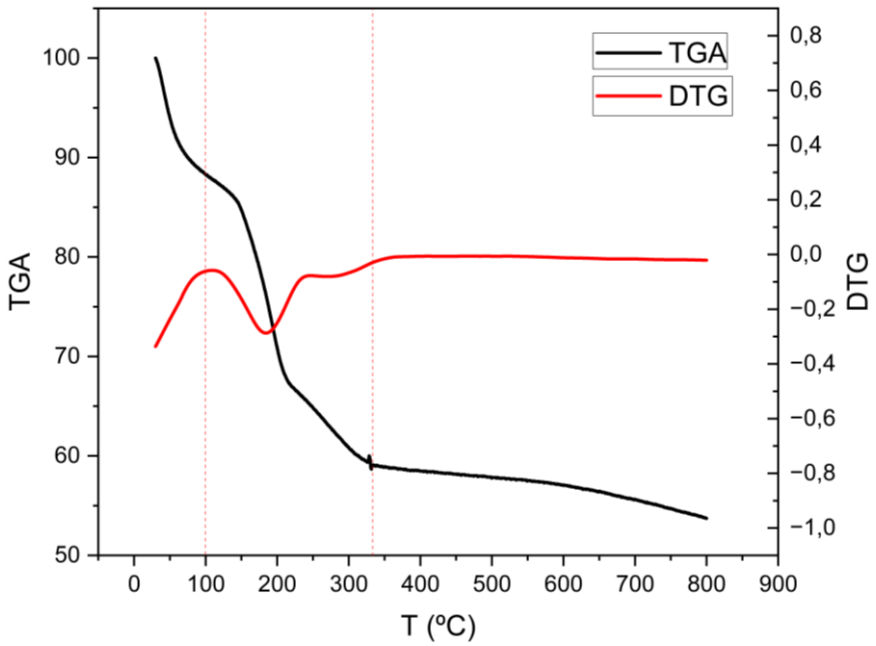
Fonte: O autor (2023).

Como pode ser visualizado na Figura 10, há a presença da banda G (Grafite) em 1570 cm^{-1} característica da hibridização sp^2 dos átomos de carbono, sendo o modo ativo de vibração de todos os sítios sp^2 seja na forma de cadeias alifáticas ou na forma de anéis, esta banda está presente tanto no OGe quanto no grafite. Em contrapartida, a banda D (Desordem) em 1329 cm^{-1} está associada aos defeitos na folha de grafite pois é um modo vibracional não observado para o grafite cristalino, estando presente apenas para o OGe, indicando a oxidação do material.

A ração entre as intensidades dos picos na banda D e G (I_D/I_G) é utilizada para estimar o grau de desordem da rede cristalográfica de substâncias a base de grafite. O valor encontrado para o parâmetro no presente trabalho foi de 1,35, maior que 1, indicando um material em que a estrutura tem maior grau de desordem. A estrutura de tamanho cristalino (La) pode ser determinada ao se dividir 44 pela razão (I_D/I_G), em que o resultado obtido foi de 32,4. Estes

valores indicam o decréscimo do domínio sp, e o aumento de falhas no plano basal do grafite, o que ocorre devido a oxidação do material. Os resultados obtidos são similares aos reportados por Araújo *et al.* (2020) onde os autores caracterizaram OGe. A fim de evidenciar as propriedades do material através da perda de massa em função da temperatura a análise termogravimétrica foi utilizada. O gráfico da análise termogravimétria para o OGe está representado na Figura 11.

Figura 11 - Resultados da análise termogravimétrica do óxido de grafite.

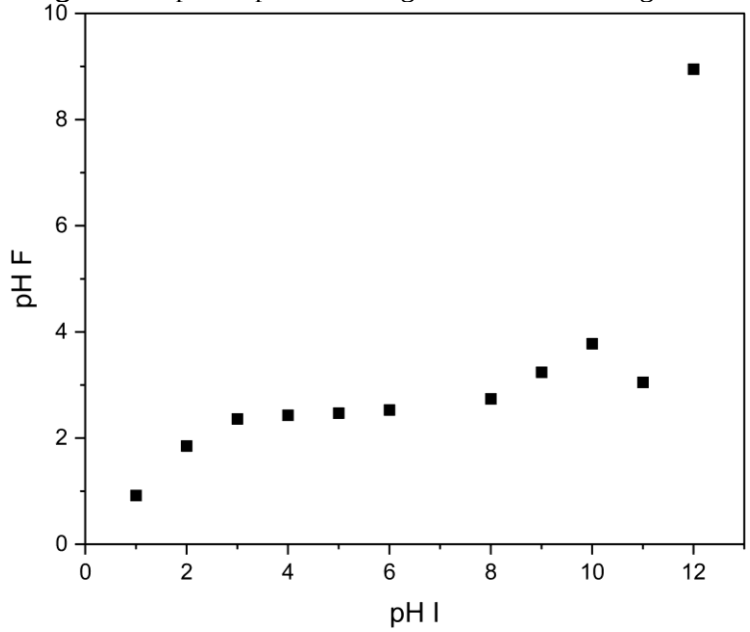


Fonte: O autor (2024)

Como mostra a Figura 11, há uma perda de massa crescente antes dos 100 ºC referentes à perda de água do material, representando 12,5% da massa total. A maior perda ocorre entre 100 e 340 ºC, que está associada a quebra das ligações dos grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do material como hidroxilas e carbonilas, o que representa 29,5% de perda total de massa.

Estes grupos funcionais tornam o OGe termicamente instáveis quando comparados com o grafite, que permanece estável até aproximadamente 700ºC. Após 340 ºC não há perda de massa significativa. O restante da massa ao final da análise (estimada em 54%) refere-se ao carbono presente nas folhas de grafite. Os resultados estão de acordo com Araújo *et al.* (2020). Por fim, para avaliar o ponto de nulificação das cargas no adsorvente o método dos 11 pontos do pH_{PZC} foi realizado. Os resultados referentes ao pH ponto de carga zero do material estão representados na Figura 12.

Figura 12 - pH do ponto de carga zero do óxido de grafite.



Fonte: O autor (2024).

O pH do ponto de carga zero pode ser definido como o ponto onde a resultante das cargas presentes no meio e na superfície do adsorvente são nulas. Na Figura 12 pode-se verificar a formação de um plano constante de valores entre os pH final 2 e 3, assim para a definição do pH_{PZC} foi tomada a média aritmética dos valores dentro desta faixa, obtendo como resultado o valor de 2,7.

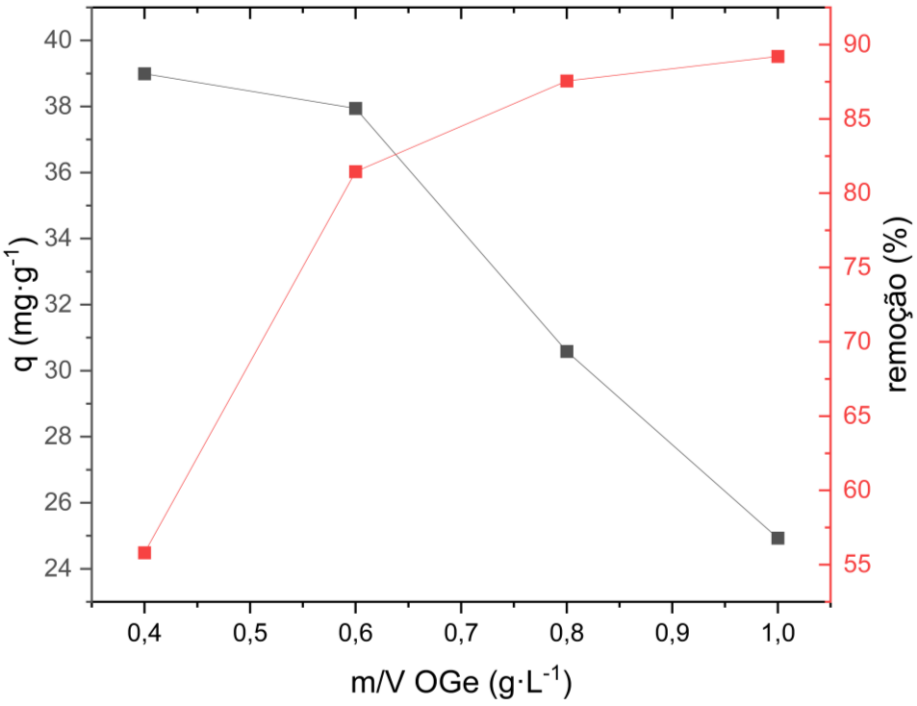
Assim prevê-se que para valores de pH acima de 2,7 a adsorção de substâncias orgânicas polares como a quinolina é favorável devido a presença das cargas negativas proveniente dos grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do material. Araújo *et al.* (2020) encontrou resultados similares trabalhando com OGe.

As caracterizações do material evidenciam o sucesso na oxidação do grafite, seja pela redução de ângulo 2θ no DRX provocada pelo espaçamento das folhas de grafite devido a presença de grupos funcionais na superfície do material, da quantidade de grupos funcionais oxigenados observados pela análise de FT-IR, no surgimento da Banda G característica da oxidação do grafite nos espectros Raman, na perda de massa referente a estes grupos funcionais avaliada na TGA e do pH_{PZC} ácido encontrado nesta análise. As caracterizações apontam o sucesso da síntese do OGe, bem como suas características e propriedades físico-químicas.

4.5 DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Visando obter a melhor relação entre a capacidade adsortiva e percentual de remoção foi construído um gráfico duplo Y. Os resultados referentes aos estudos de relação massa do adsorvente/volume da solução encontram-se na Figura 13.

Figura 13 - Estudo do efeito da relação massa do adsorvente/volume da solução no processo adsortivo.
(C_0 = 30 mg·g^{-1}, t = 3h, v. a. = 250 rpm, T = 298 K)



Fonte: O autor (2023).

Como pode ser observado na Figura 13 à medida que a relação m/V aumenta a capacidade adsortiva cai e o percentual de remoção aumenta. Este comportamento pode estar relacionado ao aumento da massa do adsorvente que é inversamente proporcional a capacidade adsortiva, porém aumenta a disponibilidade dos sítios ativos durante o processo adsortivo, proporcionando um maior percentual de remoção. Visando obter uma melhor relação entra a capacidade adsortiva e percentual de remoção o ponto mais próximo a interseção entre as duas curvas em 0,6 g·L^{-1} foi selecionada para os estudos seguintes.

Os resultados obtidos neste trabalho foram melhores quando comparado aos de Potenciano *et al.* (2017) e Bian *et al.* (2018) que utilizaram a relação m/V de 20 g·L^{-1} de carvão ativado de casca de coco de dendê e carvão em pó, respectivamente, para adsorção da quinolina. Nestes trabalhos os autores obtiveram um máximo de capacidade adsortiva de 34 e 7,84 mg·g^{-1} respectivamente.

No entanto, Santos *et al.* (2024) utilizaram 0,1 $g \cdot L^{-1}$ de dois nanocompositos a base de OGo com agar-agar e magnetita. Em seus estudos os autores obtiveram uma capacidade adsortiva de 10,3 e 30,19 $mg \cdot g^{-1}$ para os materiais respectivamente. Comparando-se com o presente trabalho enquanto o valor de q encontrado para o nanocomposito OGo-agar foi inferior, o valor de *q* reportado para OGo-magnetita está mais próximo do valor obtido neste trabalho.

A partir dos resultados do estudo da relação m/V foram conduzidos os testes referentes ao pH inicial da solução. Os resultados para o estudo do efeito do pH inicial da solução estão apresentados na Tabela 4. Vale ressaltar que o pH natural da solução de quinolina igual a 6,8.

Tabela 4 - Estudo do efeito do pH inicial da solução no processo adsortivo.
(C_0 = 30 $mg \cdot g^{-1}$, m/V = 0,6 $g \cdot L^{-1}$, t = 3h, v. a. = 250 rpm, T = 298 K)

pH	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**
q ($mg \cdot g^{-1}$)	39,6	40,4	39,5	40,2	40,4
Remoção (%)	78,7	80,3	78,6	80,1	80,3

Fonte: O autor (2023).

Conforme se observa na Tabela 4 a capacidade adsortiva e o percentual de remoção não são afetados de forma significativa (na ordem de 2%) por variações no pH inicial da solução, permanecendo praticamente constante na faixa estudada, o que possibilita se trabalhar com as amostras no pH natural da solução, não sendo necessários ajustes de pH.

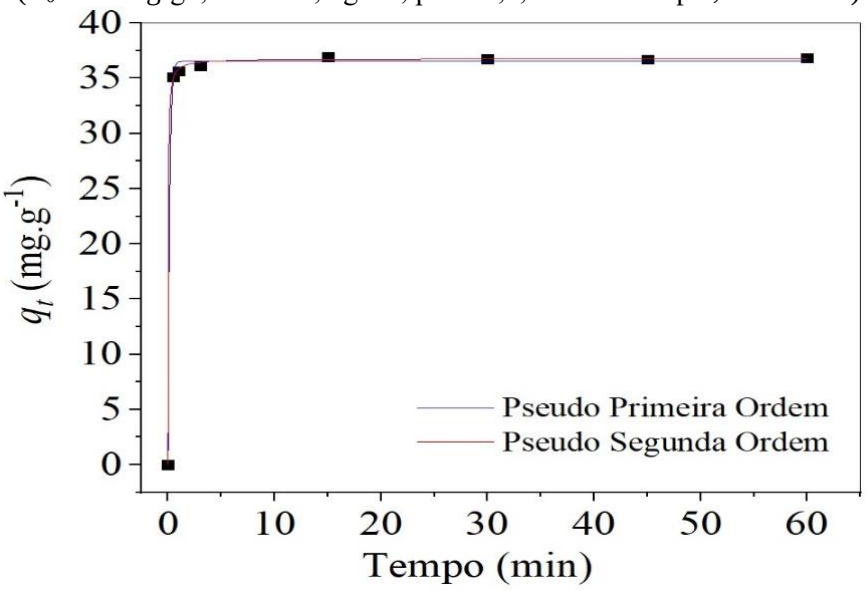
Os resultados do estudo de pH da solução do presente trabalho foram condizentes com os de Rameshraja, *et al.* (2012) que realizaram um estudo do efeito do pH inicial da solução, onde foram utilizadas uma concentração de quinolina de 100 $mg \cdot L^{-1}$ utilizando cinzas de bagaço de cana de açúcar e carvão ativado granulado, com o pH variando de 2 a 12. Os autores constataram uma melhora na eficiência adsortiva da quinolina pelos adsorventes do pH 2 ao 5, a partir deste atingindo a estabilidade. Por se tratar de uma base nitrogenada a quinolina interage com os íons H^+ da água presente no meio o que dificulta o processo adsortivo. Através dos resultados deste estudo e dos dados obtidos experimentalmente, constatou-se não ser interessante trabalhar na faixa de pH abaixo de 6.

4.6 AVALIAÇÃO DA EVOLUÇÃO CINÉTICA

Após definição das condições operacionais foi realizado o estudo da evolução cinética da adsorção da quinolina pelo óxido de grafite. Os resultados estão apresentados na Figura 14,

bem como, o ajuste dos modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem em suas formas não lineares.

Figura 14 - Avaliação da evolução cinética do processo adsortivo da quinolina pelo OGe. (C_0 = 30 mg·g^{-1}, m/V = 0,6 g·L^{-1}, pH = 6,8, v. a. = 250 rpm, T = 298 K).



Fonte: O autor (2023).

Conforme pode-se observar na Figura 14 se trata de uma cinética rápida, atingindo-se o equilíbrio de forma quase instantânea. O equilíbrio de adsorção da quinolina pelo óxido de grafite foi observado após 3 minutos de contato, com uma remoção percentual máxima de 77,9% com q_{ex} de 37, 46 mg·g^{-1}. Os parâmetros calculados para os modelos avaliados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros calculados dos modelos cinéticos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem.

Parâmetros	q_{cal} **(mg·g^{-1})**	K_1 **(min^{-1})**	K_2 **(g·mg^{-1}·min^{-1})**	χ^2	R^2
Pseudo primeira ordem	36,5±0,2	6,4±0,6	-	0,196	0,9988
Pseudo segunda ordem	36,8±0,1	-	1,1±0,1	0,035	0,9997

Fonte: O autor (2023).

A partir da Tabela 5 pode-se observar que ambos os modelos apresentam bom ajuste aos dados experimentais, no entanto o modelo de pseudo segunda ordem possui maior valor de R^2 e menor do erro residual (χ^2), resultado observado também por Kang *et al.* (2021) e Potenciano *et al.*, (2017). Este comportamento indica que a adsorção ocorre por mais de um mecanismo, em que o sistema possui forças impulsoras não lineares, e a velocidade de adsorção

depende da quantidade de soluto adsorvida na superfície do material e da quantidade adsorvida no equilíbrio, além da afinidade entre adsorvente e adsorvato (HO, 2006).

Os resultados encontrados no presente trabalho foram superiores aos de Feng *et al.* (2015) que utilizaram uma relação m/V semelhante e encontraram capacidades adsortivas similares às deste estudo na adsorção da quinolina. Foram utilizados 0,5 $g \cdot L^{-1}$ de quatro diferentes materiais adsorventes, sendo 35,7 $mg \cdot g^{-1}$ (em termos de nitrogênio adsorvido) a capacidade adsortiva do melhor material (carvão ativado modificado de forma oxidativa) estudado pelos autores. Para a maioria dos adsorventes a adsorção ocorreu em 30 min, e após 60 min o equilíbrio foi atingido para todos os adsorventes. Não foi aplicado nenhum modelo cinético para avaliação do comportamento da curva.

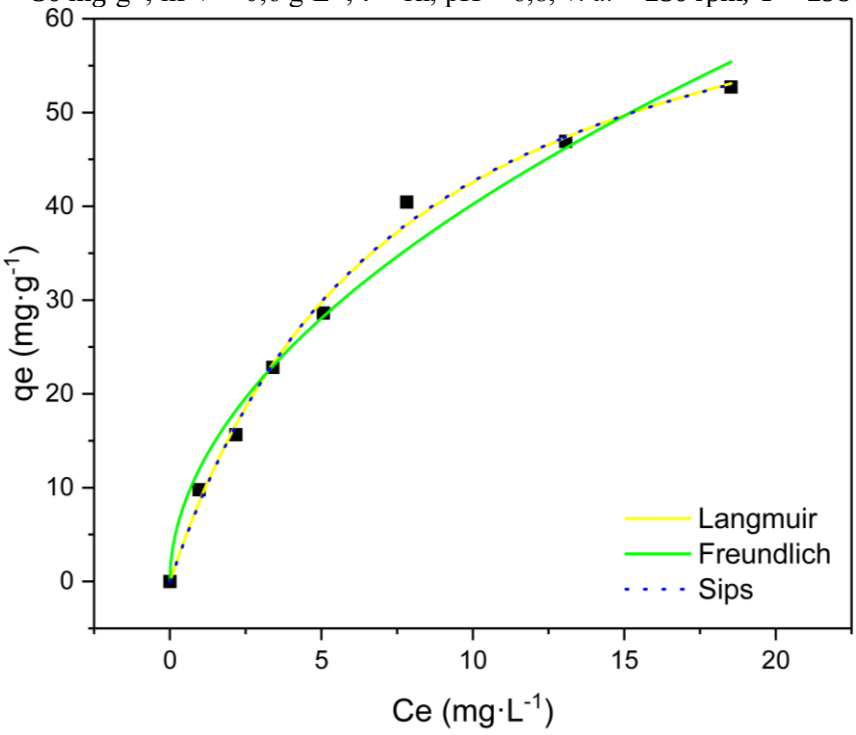
Potenciano *et al.* (2017) conduziram um estudo cinético com carvão ativado de casca de coco de dendê como adsorvente da quinolina, atingindo o equilíbrio após 1 h de contato onde o modelo de pseudo segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Foram utilizados 20 $g \cdot L^{-1}$ de adsorvente e diferentes concentrações de quinolina (500, 2000 e 5000 $mg \cdot L^{-1}$), sendo 11, 20 e 34 $mg \cdot g^{-1}$ as respectivas capacidades adsortivas. Apesar de utilizar uma maior relação m/V em uma maior concentração de quinolina, os resultados encontrados foram inferiores aos do presente estudo.

A adsorção utilizando óxido de grafite no presente trabalho obteve uma evolução cinética mais rápida e capacidade adsortiva maior do que nos estudos citados anteriormente, indicando o potencial técnico do material preparado neste trabalho como adsorvente da quinolina.

4.7 ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Após o estudo da evolução cinética foi realizado o estudo do equílibrio de adsorção da quinolina pelo óxido de grafite na temperatura ambiente (298 K). Os resultados podem ser observado na Figura 15.

Figura 15 - Estudo de equilíbrio de adsorção da quinolina pelo OGe.
(C_0 = 30 mg·g^{-1}, m/V = 0,6 g·L^{-1}, t = 1h, pH = 6,8, v. a. = 250 rpm, T = 298 K).



Fonte: O autor (2024).

Pode ser observado na Figura 15, o comportamento da curva segue o tipo L com subgrupo 2 conforme a classificação de Giles *et al.* (1960). O ajuste dos dados experimentais aos modelos de Lagmuir, Freundlich e Sips. Pode ser constatada uma sobreposição quase completa entre as curvas das isotermas de Langmuir e Sips, enquanto a de Freundlich se diferencia de ambas. Os parametros para os ajustes não-lineares dos modelos são vistos na Tabela 6.

Tabela 6 - Parâmetros calculados através dos ajustes não-lineares das isotermas aos dados de adsorção da quinolina pelo óxido de grafite (continua).

Modelo	**Parâmetros**	**Valores**
Langmuir	q_{max} (mg·g^{-1})	74,8±3,4
	K_L (L·mg^{-1})	0,13±0,02
	R^2	0,995
	χ^2	1,878
Freundlich	K_F (mg$^{(1-1/n)}$·g^{-1}·L$^{1/n}$)	12,2±1,3
	N	1,9±0,2
	R^2	0,981
	χ^2	7,45

Tabela 6 - Parâmetros calculados através dos ajustes não-lineares das isotermas aos dados de adsorção da quinolina pelo óxido de grafite (continuação).

Modelo	Parâmetros	Valores
Sips	q_s (mg·g^{-1})	73,1±9,7
	K_S (L·mg^{-1})$^{m'}$	0,13±0,01
	m'	1,0±0,1
	R^2	0,995
	χ^2	2,240

Fonte: O autor (2024).

Analisando a Tabela 6, comprova-se um melhor ajuste dos modelos de Sips e Langmuir aos dados experimentais, com valores de R^2 (0,995) maiores que os observados para o modelo de Freundlich (0,981), possuindo também menores valores de χ^2 similares (1,878 para Langmuir e 2,240 para Sips). Comparando-se os valores de $q_{máx}$ e q_s verifica-se que são semelhantes, no enanto com menor erro para o modelo de Langmuir.

O valor de *n* maior que 1 do modelo de Freundlich indica que o processo adsortivo é favorável para a quinolina. Os valores de K_L e K_S são iguais indicando a similaridade entre os modelos de Langmuir e Sips. O valor de *m'* indica a heterogeneidade da interação adsorvente/adsorvato para o modelo de Sips. Para valores de *m'* maior que 1 o comportamento é heterogêneo se assemelhando ao modelo de Freundlich, para valores iguais ou inferiores a 1 a interação ocorre de maneira homogênea indicando a tendencia ao modelo de Langmuir, estando conforme o valor obtido neste trabalho (*m'* igual a 1,0).

Outros trabalhos na literatura também reportaram resultados similares. Kang *et al.* (2021) utilizaram oxido de grafeno amino-funcionalizado e obtiveram um resultado parecido ao ajustar modelos de equilíbrio aos seus dados experimentais, onde o modelo de Sips foi o de melhor ajuste. Santos *et al.* (2024) compararam dois nanocompositos de OGo (com agar-agar e magnetita), e em seu estudo também encontraram resultado similar, sendo a isoterma de Sips a que melhor se ajustou aos seus dados, com valores de R^2 iguais para os modelos de Langmuir e Sips.

Assim constata-se que o mecanismo de adsorção é melhor descrito como uma junção dos modelos de Langmuir e Freundlich (modelo de Sips), onde verifica-se um modelo monocamada devido a proximidade com os paramentros de Langmuir. O valor de q_{max} do modelo de Langmuir bem como outros parâmetros foram comparados com outros resultados presentes na literatura para quinolina em meio aquoso como mostra a Tabela 7.

Tabela 7 - Comparação dos resultados obtidos neste trabalho com a literatura para quinolina em meio aquoso.

Adsorvente	C_0 (mg.L^{-1})	m/V (g.L^{-1})	Modelo cinético	Modelo de equilíbrio	t (h)	qmax (mg.g^{-1})	Referência
Carvão em pó	5 – 50	20,0	Pseudo seg. ordem	Freundlich	1	7,84	(Bian *et al.*, 2018)
Aerogel de OGo amino-func.	5 – 300	3,0	Pseudo seg. ordem	Sips	4	173,33	(Kang *et al.*, 2021)
Coque em pó	5 – 50	20,0	Pseudo seg. ordem	Freundlich	-	~4,76	(Wang *et al.*, 2020)
SMIP/ MCNSs*	5 – 300	0,5	Pseudo seg. ordem	Sips	3	142,42	(Cui *et al.*, 2020)
SNIP/ MCNSs**	5 – 300	0,5	Pseudo seg. ordem	Sips	3	131,10	(Cui *et al.*, 2020)
Mag.OGo	5 – 45	0,1	Boyd	Sips	2	79,53	(Santos *et al.*, 2024)
OGo/Agar	5 – 45	0,1	Boyd	Sips	2	76,78	(Santos *et al.*, 2024)
Óxido de grafite	5 – 50	0,6	Pseudo seg. ordem	Sips	1	74,78	Presente trabalho

*SMIP/MCNSs: polimero de superfície molecularmente impressa/nanosferas magneticas de carbono
**SNIP/MCNSs: polimero de superfície não impressa/nanosferas magneticas de carbono
Fonte: adaptado de Santos *et al.* (2024).

Verificando os resultados presentes na Tabela 7 e comparando com resultado obtido no presente trabalho, o óxido de grafite possui resultados melhores que os apresentados por Bian *et al.* (2018) e Wang *et al.* (2020). Possivelmente devido a estes autores utilizarem uma relação m/V maior. Resultados semelhantes aos do presente estudo foram encontrados por Santos *et al.* (2024), que utilizaram dois nanocompósitos de OGo , um com agar-agar e outro magnetita, em condições operacionais semelhantes porém com uma relação m/V menor.

Porém quando comparado com os trabalhos de Cui *et al.* (2020) e Kang *et al.* (2021), estes possuem melhores resultados. Isto pode se dever ao fato de os autores terem observado um tempo de equilíbrio maior, também utilizdo uma faixa de concentração inicial (C_0) maior (5 a 300 mg·L^{-1}), o que pode levar a uma capacidade adsortiva maior, pois esta é proporcional à concentração inicial. Outro fator importante para o resultado reportado pelos autores é que os

materiais desenvolvidos por estes são especificamente sintetizados para adsorção de quinolina, possuindo vantagens estruturais quando comparados ao material do presente trabalho, que vale salientar é apenas a suspensão de óxido de grafite, não passando por nenhum processo de funcionalização para melhorar a capacidade adsortiva.

4.8 COMPARAÇÃO COM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL

Tendo como objetivo obter um comparativo com o carvão ativado comercial, os testes foram realizados utilizando a mesma massa para os dois materiais. Os resultados do comparativo encontram-se na Tabela 8.

Tabela 8 - Comparativo com carvão ativado comercial

Adsorvente	**q ($mg.g^{-1}$)**
Carvão ativado comercial	12,69
Óxido de grafite	40,02

Fonte: O autor (2024).

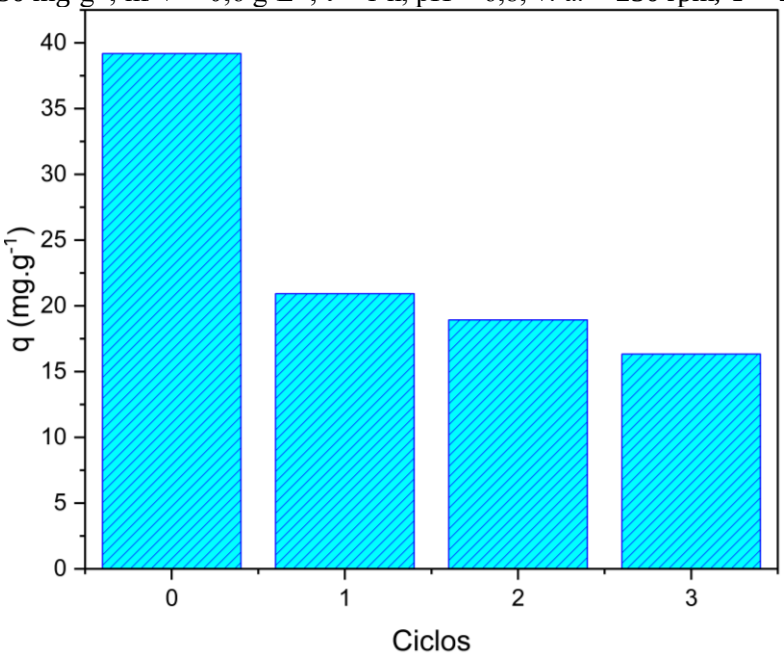
Conforme mostra a Tabela 8, o carvão ativado é capaz de adsorver a quinolina em meio aquoso. Porém, o valor de *q* para OGe foi 68,28% maior que o do carvão ativado comercial. Isto pode se dever ao fato da diferença estrutural entre os dois adsorventes, em que a grande área supercifial do OGe em conjnto com os grupos funcionais oxigenados em sua superfície auxiliam na afinidade e interações entre o óxido de grafite e a quinolina.

A afinidade eletrônica entre adsorvente e adsorvato no pH inicial da solução de quinolina escolhido desempenham papel fundamental no mecanismo de adsorção do sistema, como visto no item 4.4, o pH_{PZC} do OGe foi de 2,7 o que implica que, no pH = 6,8 as cargas negativas do material interagem com a quinolina promovendo uma adsorção mais eficiente. Isto pode justificar a diferença entre as capacidades adsortivas observadas no estudo comparativo.

4.9 REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE

Os ensaios de regeneração em duplicata usados para avaliar a reutilização do adsorvente estão representados na Figura 16.

Figura 16 - Ensaios de regeneração do óxido de grafite.
(C_0 = 30 mg·g^{-1}, m/V = 0,6 g·L^{-1}, t = 1 h, pH = 6,8, v. a. = 250 rpm, T = 298 K)



Fonte: O autor (2024).

Como mostra a Figura 16, ocorreu uma redução de 46,6% na capacidade adsortiva do primeiro para o segundo ciclo de adsorção. Esta redução provavelmente foi devido ao fato de que mesmo após a centrifugação as menores particulas do adsorvente permaneceram em suspensão em conjunto com o sobrenadante durante a primeira dessorção devido as limitações do equipamento, havendo uma perda substancial do material, sendo removido apenas pela posterior microfiltração para a leitura final da amostra.

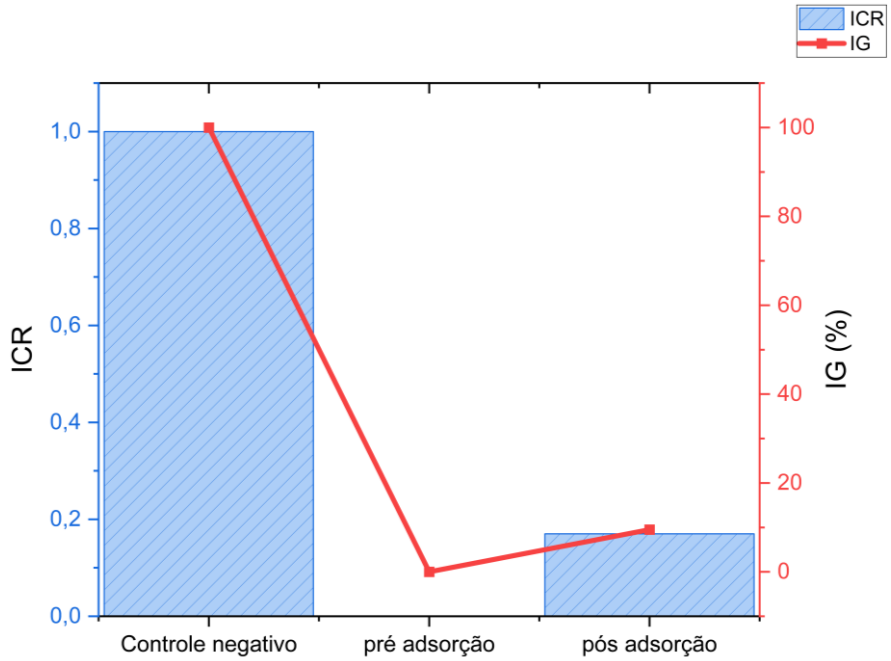
Após o primeiro ciclo de dessorção, não foi observada a presença de adsorvente em suspensão no sobrenadante após o processo de centrifugação, o que pode indicar que a maior perda durante o primeiro ciclo não se deve ao processo dessortivo em si, mas à ineficiência da separação por centrifugação das menores particulas de adsorvente que permaneceram no sobrenadante durante o primeiro ciclo. Assim pode-se inferir que é necessário um processo de separação mais adequado caso se almeje separar o material completamente da quinolina.

Comparando este resultado com o obtido por Santos *et al.* (2024) verifica-se uma diferença entre os dados reportados. Para o eluente utilizado houve um aumento nos primeiros ciclos e posterior queda da capacidade adsortiva de ambos os materiais estudados (nanocompositos de OGo com agar-agar e magnetita). Os autores atribuíram o fato à influência de íons hidróxido remanescentes no material, o que pode ter influenciado no resultado obtido pelo presente trabalho também apesar de não ter sido verificado o mesmo comportamento.

4.10 ENSAIOS DE FITOTOXICIDADE

Os ensaios de fitotoxicidade foram conduzidos utilizando sementes de pepino (*Cucumis sativus*). A partir dos dados coletados ao final do estudo, os valores de ICR e IG foram calculados de acordo com as Equações 8 e 9. Os resultados encontram-se na Figura 17.

Figura 17 - Resultados dos ensaios de fitotoxicidade utilizando sementes de pepino. (C_0 = 30 mg·g^{-1}, m/V = 0,6 g·L^{-1}, t = 1 h, pH = 6,8, v. a. = 250 rpm, T = 298 K)



Fonte: O autor (2024).

Conforme a Figura 17, mesmo após o processo adsortivo com óxido de grafite ainda há presença de substâncias fitotóxicas. O valor de IG foi de aproximadamente 10% após a adsorção, muito abaixo de 50% (Santos *et al.*, 2024), porém quando comparado com as amostras pré-tratamento houve uma melhora, visto que todas as amostras apresentaram atrofia ou ausência de crescimento neste caso.

O ICR também apresentou uma melhora quando comparado com os valores obtidos pela solução de quinolina antes da adsorção, devido a germinação mesmo que pequena das raízes de pepino, onde estas cresceram cerca de 17% em relação à média dos valores encontrados para o controle negativo.

Acredita-se que os baixos valores de IG e ICR se devem à quinolina remanescente na solução após a adsorção, porém caso algum resíduo do adsorvente ou resíduos de reagentes utilizados para preparar o adsorvente (permanganato de potássio e peróxido de hidrogênio) esteja presente no meio podem afetar a germinação e atrofia das sementes.

Apesar disto a germinação e crescimento nas amostras após a adsorção quando comparado com a amostra sem o tratamento adsortivo, é um indicativo de que a adsorção foi benéfica para as sementes estudadas. O mais provável e que a concentração remanescente da quinolina após o tratamento seja responsável pela atrofia ou não germinação das sementes. Os resultados encontrados no presente trabalho estão de acordo com Santos *et al.* (2024) que realizaram um estudo de fitotoxicidade similar com nanocompósitos de OGo funcionalizado.

5 CONCLUSÕES

O aumento no tempo de reação ou quantidade de oxidante apresentaram um efeito negativo na quantificação da adsorção da quinolina pelo óxido de grafeno devido a interferência do oxidante ($KMnO_4$) utilizado para produzi-lo. Além disto, ocorreram dificuldades para separar o óxido de grafeno da solução após o processo adsortivo. Assim, o trabalho teve como alternativa a utilização do óxido de grafite para melhor separação com a redução da quantidade de oxidante (de 3 para 2g) durante a reação.

As caracterizações do material condizem com os resultados presentes na literatura e demonstram o sucesso na oxidação do grafite. No estudo para definir a relação m/V optou-se por trabalhar com o valor intermediário (0,6 $g \cdot L^{-1}$) levando-se em consideração a capacidade adsortiva e o percentual de remoção. Na avaliação do efeito do pH inicial da solução no processo adsortivo, verificou-se que não há interferência para a faixa de pH estudada.

O estudo cinético demonstrou uma cinética rápida, chegando-se ao equilíbrio nos primeiros minutos de contato. Ambos os modelos (pseudo primeira e pseudo segunda ordem) representaram bem aos dados experimentais, indicando que o processo de adsorção ocorre por mais de um mecanismo. O estudo de equilíbrio de adsorção demonstrou que os modelos de Langmuir e Sips se ajustaram bem aos dados experimentais, obtendo o mesmo valor de R^2 (0,995) e com um valor de q_{max} para o modelo de Langmuir de 74,78 $mg \cdot g^{-1}$.

Ao ser comparado com o carvão ativado comercial, o material apresentou uma maior capacidade adsortiva para a quinolina. Nos ensaios de regeneração constatou-se que a regeneração é possível, porém com queda na capacidade adsortiva nos ciclos sucessivos. Os ensaios de fitotoxicidade evidenciaram uma pequena melhoria (~10%) nos resultados após a adsorção quando comparados com a quinolina sem tratamento.

O material empregado possui uma relevante capacidade adsortiva quando comparado a literatura, além de uma alta eficiência de adsorção (~80%), o que indica que o óxido de grafite pode ser uma alternativa técnica viável como adsorvente da quinolina em meio aquoso.

Sugere-se, para trabalhos futuros, uma análise de custos de produção do adsorvente, avaliar a toxicidade do adsorvente em separado para a espécie estudada, e estudar a possível funcionalização do material a fim de melhorá-lo e torná-lo mais seletivo e eficiente para o tratamento da quinolina.

REFERÊNCIAS

ACHEE, T. C.; SUN, W.; HOPE, J. T.; QUITZAU, S. G.; SWEENEY, C. B.; SHAH, S. A.; HABIB, T.; GREEN, M. J. High-yield scalable graphene nanosheet production from compressed graphite using electrochemical exfoliation. **Scientific Reports**, 8(1), 14525, 2018.

ALSAMAN, A. S., ASKALANY, A. A., IBRAHIM, E. M. M., FARID, A. M., ALI, E. S., AHMED, M. S. Characterization and cost analysis of a modified silica gel-based adsorption desalination application. **Journal of Cleaner Production**, v. 379, p. 134614, 2022.

ALVES, Giovanna Giacobbo. 60 p. **Removal of quinoline from oily wastewater using biochars prepared from compost.** Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Politécnico de Bragança, Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Bragança, 2019.

ARAÚJO, C. M. B., NASCIMENTO, G. F. O., COSTA, G. R. B., SANTOS, K. S., BAPTISTTELLA, A. M. S., GHISLANDI, M. G., MOTTA SOBRINHO, M. A. Adsorptive removal of dye from real textile wastewater using graphene oxide produced via modifications of Hummers method, **Chemical Engineering Communications.** v. 206, p. 1375-1387, 2018.

ARAÚJO, C. M. B., NASCIMENTO, G. F. O., DA COSTA, G. R. B., BAPTISTTELLA, A. M. S., FRAGA, T. J. M., ASSIS FILHO, R. B., GHISLANDI, M. G., MOTTA SOBRINHO, M. A. Real textile wastewater treatment using nano graphene-based materials: optimum pH, dosage and kinetics for colour and turbidity removal. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. p. 1-12, 2020.

BEN-ALI, S.; JAOUALI, I.; SOUISSI-NAJAR, S.; OUEDERNI, A. Characterization and adsorption capacity of raw pomegranate peel biosorbent for copper removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 3809-3821, 2017.

BERA, M.; YADAV, C.; GUPTA, P.; MAJI, P. K. Facile One-Pot Synthesis of Graphene Oxide by Sonication Assisted Mechanochemical Approach and Its Surface Chemistry. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 18(2), p. 902–912, (2018).

BIAN, Y.; SUN, H.; LUO, Y.; GAO, Q.; LI, G.; & WANG, Y. Effect of inorganic salt ions on the adsorption of quinoline using coal powder. **Water Science and Technology**, 78 (3) p. 496-505, 2018.

BRASIL. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP). Ministério de Minas e Energia (2023). **Boletim de produção de petróleo e gás natural.** Disponível em: < https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/boletins/arquivos-bmppgn/2023/encarte-boletim-dezembro.pdf >. Acesso em: Fev. 2024.

CAVALCANTI, J. E. W. A. **Manual de trata mento de águas residuárias industriais**. 3 ed. São Paulo, 2016.

CHA, C., SHIN, S. R., ANNABI, N., DOKMECI, M. R., KHADEMHOSSEINI, A. Carbon-based nanomaterials: multifunctional materials for biomedical engineering. **ACS Nano** v. 07, p. 2891–2897, 2013.

CHEN, J., YAO, B., LI, C., SHI, G. An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. **Carbon**, v. 64, p. 225–229, 2013.

CORONA, R. B. R.; SAD, C. M. S.; SILVA, M.; LOPES, D. L.; LEITE, J. S. D.; VIEGAS, G. M. F.; GONÇALVES, G. R.; FIGUEIRAS, P. R.; CASTRO, E. V. R. Adsorption of anionic surfactant in graphite oxide: A study for treatment of laundry wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 9, p. 106858, 2021.

CUI, Y., QIN, L., KANG, W., MA, J., YANG, Y., LIU, X. Magnetic carbon nanospheres: Synthesis, characterization, and adsorbability towards quinoline from coking wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 382, p. 12995, 2019.

CUI, Y.; KANG, W.; QIN, L.; MA, J.; LUI, X.; YANG, Y. Magnetic surface molecularly imprinted polymer for selective adsorption of quinoline from coking wastewater. **Chemical Engineering Journal**, 2020.

DREYER, D. R., JIA, H.-P., TODD, A. D., GENG, J., BIELAWSKI, C. W. Graphite oxide: a selective and highly efficient oxidant of thiols and sulfides. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 09, p. 7292-7295, 2011.

EIGLER, S., HIRSCH, A. Chemistry with Graphene and Graphene Oxide-Challenges for Synthetic Chemists. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, p. 7720-7738, 2014.

FERREIRA, M. E. O., VAZ, B. G., BORBA, C. E., ALONSO, C. G., & OSTROSKI, I. C. Modified activated carbon as a promising adsorbent for quinoline removal. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 277, p. 208-216, 2019.

FENG, X., MA, X., LI, N., SHANG, C., YANG, X., CHEN, X. D. Adsorption of quinoline from liquid hydrocarbons on graphite oxide and activated carbons. **RSC Advances,** v. 05, p. 74684-74691, 2015.

FRAGA, T. J. M., LIMA, L. E. M. SOUZA, Z. S. B., CARVALHO, M. N., FREIRE, E. M. P. L., GHISLANDI, M. G., MOTTA SOBRINHO, M. A. Amino-Fe3O4-functionalized graphene oxide as a novel adsorbent of Methylene Blue: kinetics, equilibrium, and recyclability aspects. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 28593-28602, 2018.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society** (Resumed), v. 14, p. 3973-3993, 1960.

HASSAN, H. M. A., EL-AASSAR, M. R., EL-HASHEMY, M. A., BETIHA, M. A., ALZAID, M., ALQHOBISI, A. N., ALZAREA, L. A., ALSOHAIMI, I. H. Sulfanilic acid-functionalized magnetic GO as a robust adsorbent for the efficient adsorption of methylene blue from aqueous solution. **Journal of Molecular Liquids,** v. 361, p. 119603, 2022.

HO, Y. S., MCKAY, G. Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76(2), p. 183–191, 1998.

HO, Y-S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, p. 681-689, 2006.

HUI, L; YAN, W; JUAN, W; ZHONGMING, L. A review: Recent advances in oily wastewater treatment. **Recent Innovations in Chemical Engineering**, v. 07, p. 17-24, 2014.

HUMMERS, W. S., OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, p. 1339, 1958.

INMETRO. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (2020). **Orientação sobre validação de métodos analíticos.** revisão 09, junho de 2020.

ISO. International Organization for Standardization (2015). **Nanotechnologies - Vocabulary - Part 1: Core terms.** Disponível em: < https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:ts:80004:-1:ed-2:v1:en:sec:2.8> Acesso em: fev. 2024.

JIAO, Z.; ZHANG, X.; GONG, H.; HE, D.; YIN, H.; LIU, Y.; GAO, X. CuO-doped Ce for catalytic wet peroxide oxidation degradation of quinoline wastewater under wide pH conditions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 105, p. 49-57, 2022.

KANG, W., CUI, Y., YANG, Y., ZHAO, Z., WANG, X., & LIU, X. An acid induction strategy to construct an ultralight and durable amino-functionalized graphene oxide aerogel for enhanced quinoline pollutants extraction from coking wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 412, p. 128686, 2021.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40(9), p. 1361–1403,1918.

MERCK. (2021). **Quinolina.** Disponível em: <https://www.merckmillipore.com/BR/pt/product/Quinoline,MDA_CHEM-802407>. Acesso em: ago, 2022.

MOHAMMAD, N. K., GHAEMI, A., TAHVILDARI, K. Hydroxide modified activated alumina as an adsorbent for CO2 adsorption: Experimental and modeling. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 88, p. 24–37. 2019.

MURANAKA, Cintia Tiemi. 166 p. **Combinação de adsorção por carvão ativado com Processo Oxidativo Avançado (POA) para tratamento de efluentes contendo Fenol**. Tese de Doutorado em Engenharia Química. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2010.

NASCIMENTO, G. F. O., COSTA, G. R. B., ARAÚJO, C. M. B., GHISLANDI, M. G., & MOTTA SOBRINHO, M. A. Graphene-based materials production and application in textile wastewater treatment: color removal and phytotoxicity using Lactuca sativa as bioindicator. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 50, p. 97-106, 2019.

NASCIMENTO, R.F., LIMA, A.C.A., VIDAL, C.B. MELO, D.Q., RAULINO, G.S.C. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária. 256 p, 2014.

OFOGHI, S., SOLEIMANI, M., TAKHT RAVANCHI, M. Quinoline adsorption from organic phase on X -type zeolites: Experimental and DFT study. **The Canadian Journal of Chemical Engineering,** v. 100, p. 838-848, 2021.

PENG, W., LI, H., HU, Y., LIU, Y., SONG, S. Does silicate mineral impurities in natural graphite affect the characteristics of synthesized graphene? **Material Research Bulletin**, v. 74, p. 333–339, 2016.

PETROBRAS. **Refino.** 2015. Disponível em: <https://petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/refino/>. Acesso em: mar, 2022.

PETROBRAS. **Relatório de produção e vendas 3T23.** 2023 Disponível em: < https://api.mziq.com/mzfilemanager/v2/d/25fdf098-34f5-4608-b7fa-17d60b2de47d/77c83abf-faf4-1162-6e2e-24fcdda4dd5b?origin=1> Acesso em: Fev. 2024.

PETRONI. Sérgio Luis Graciano. 134 p. **Avaliação cinética e de equilíbrio do processo de adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em turfa**. Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo (USP), São paulo, 2004.

PICCIN, J. S.; CADAVAL JR., T. R. S.; PINTO, L. A. A. DE; DOTTO, G. L. Adsorption Isotherms in Liquid Phase: Experimental, Modeling, and Interpretations. **Adsorption Processes for Water Treatment and Purification.** Springer, p.1-256, 2017.

POTENCIANO, N.F.F., FERREIRA, M.E.O., ALONSO, C.G., OSTROSKI, I.C. Estudo Cinético da Adsorção de Quinolina em Carvão Ativado de Casca de Dendê Funcionalizado Quimicamente. **Revista Processos Químicos**, v. 11, p. 77-81, 2017.

PUBCHEM. National Center for Biotechnology Information. PubChem Compound Summary for CID Quinoline. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Quinoline> Acesso em: Fev, 2024.

RAMESHRAJA, D., SRIVASTAVA, V. C., KUSHWAHA, J. P., MALL, I. D. Quinoline adsorption onto granular activated carbon and bagasse fly ash. **Chemical Engineering Journal**, v. 181-182, p. 343-351, 2012.

RAMESHRAJA, D. SRIVASTAVA V.C. KUSHWAHA, J.P. MALL, I.D. Competitive adsorption isotherm modelling of heterocyclic nitrogenous compounds, pyridine and quinoline, onto granular activated carbon and bagasse fly ash. **Chemical Papers**, v. 72, p. 617-628, 2018.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons. Ltd., New York, 453 p., 1984.

SANTOS, M. B. S.; NASCIMENTO, B. F.; GHISLANDI, M. G.; ARAUJO, C. M. B.;, MOTTA SOBRINHO, M. A. Production and characterization of graphene-based nanocomposites of different natures and their applications in aqueous quinoline adsorption: A comparative study. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, v. 9, p. 100605, 2024.

SCHNEIDER, Eduardo Luiz. 93 p. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SOHRABI, N., MOHAMMADI, R., GHASSEMZADEH, H. R., HERIS, S. S. S. Design and synthesis of a new magnetic molecularly imprinted polymer nanocomposite for specific adsorption and separation of diazinon insecticides from aqueous media**. Microchemical Journal**, v. 175, p. 107087, 2022.

SOUZA, P. R.; DOTTO, G. L.; SALAU, N. P. G. Detailed numerical solution of pore volume and surface diffusion model in adsorption systems. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 122, p. 298-307, 2017.

SUN, Y., CHEN, C., SHAO, D., LI, J., TAN, X., ZHAO, G., YANG, S., WANG, X. Enhanced adsorption of ionizable aromatic compounds on humic acid-coated carbonaceous adsorbents. **RSC Advances**, v. 2(27), p. 10359, 2012.

TIEN, C. **Introduction to Adsorption: Basics, Analysis and Applications**. 1st Edition, Elsevier, 206 p., 2018.

USO e reuso de água em refinaria de petróleo. **Portal do tratamento de água.** 16 ago. 2019. Disponível em: <https://tratamentodeagua.com.br/reuso-agua-refinaria-petroleo/>. Acesso em jan. 2024.

VO, T. K., TRINH, T. P., NGUYEN, V. C., KIM, J. Facile synthesis of graphite oxide/MIL-101(Cr) hybrid composites for enhanced adsorption performance towards industrial toxic dyes. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v.95, 224–234, 2021.

WANG, L.; GAO, Q.; LI, Z.; & WANG, Y. Improved removal of quinoline from wastewater using coke powder with inorganic ions. **Processes**, 8(2), 2020.

WELTY, J., WICKS, C.E., WILSON, R.E. AND RORRER, G.L. **Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer**. 5th Edition, John Wiley & Sons Ltd., New York, 729 p., 2007.

YANG, S. T., CHEN, S., CHANG, Y., CAO, A., LIU, Y., AND WANG, H. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 359, p. 24-29, 2011.

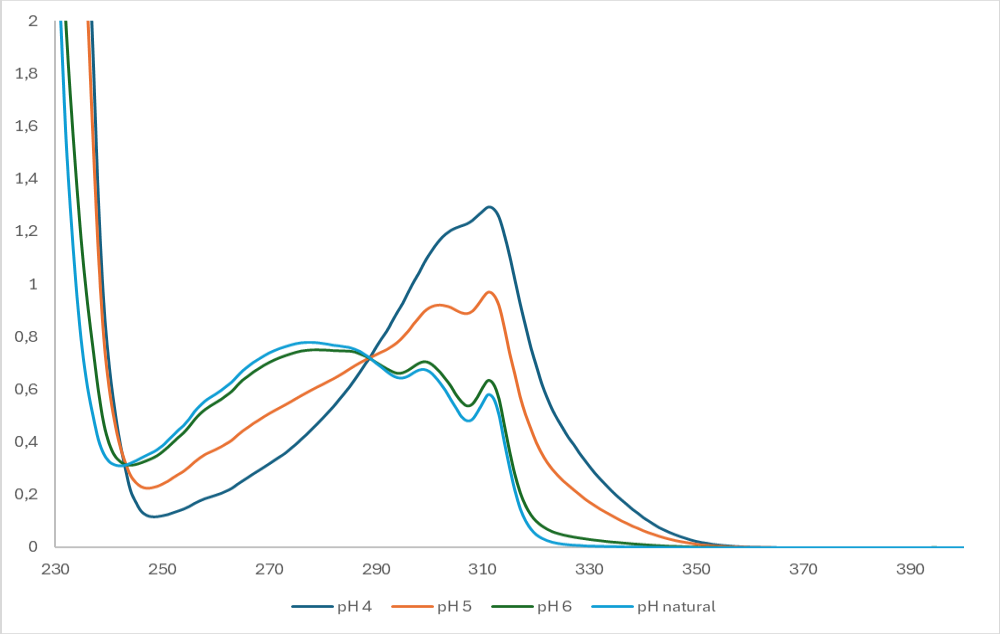
YOUNG, B. J.; RIERA, N. I.; BEILY, M. E.; BRES, P. A.; CRESPO, D. C.; RONCO, A. E. Toxicity of the effluent from an anaerobic bioreactor treating cereal residues on Lactuca sativa. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 76, p. 182-186, 2012.

ZHANG, W., HE, W., JING, X. Preparation of a stable graphene dispersion with high concentration by ultrasound, **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, p. 10368-10373, 2010.

ZHANG, Y.T., WANG, Y.K., LU, Q.Y., ZHANG, C.Y., YAN, N., ZHANG, Y.M., RITTMANN, B.E. The role of ultrasound-treated sludge for accelerating quinoline mono-oxygenation. **Journal of Environmental Management**, v.233, p. 561–566, 2019.

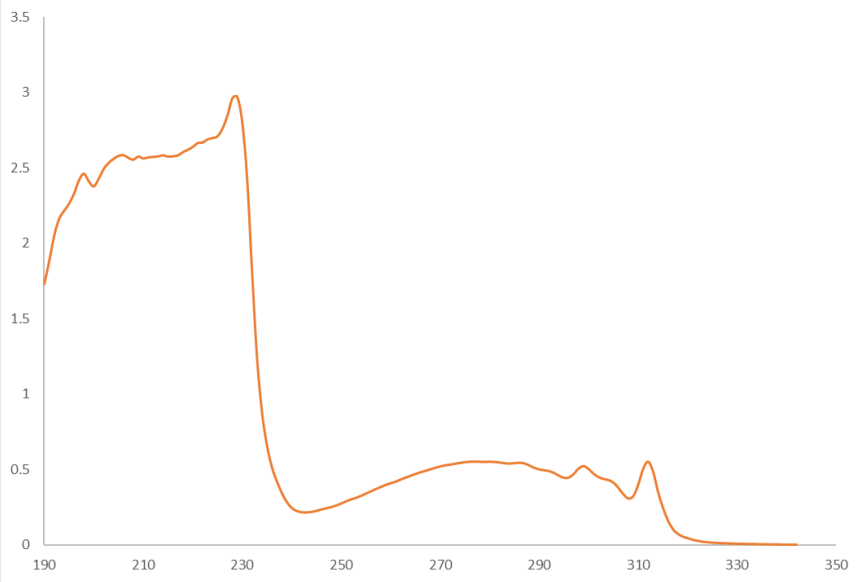
ZHU, Y.; MURALI, S.; CAI, W.; LI, L.; SUK, J. W.; POTTS, J. R.; RUOFF, R. S. Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. **Advanced materials**, v.22(35), p. 3906–3924, 2010.

APÊNDICE A – ESPECTROS DA QUINOLINA PARA VALORES DE PH IGUAL E ABAIXO DE 6.



Fonte: O autor (2023).

APÊNDICE B - ESPECTRO DE VARREDURA E PARÂMETROS DA CURVA ANALÍTICA DA QUINOLINA.



Média	Desvio padrão	CV	LQ	LD	r	G> (2,176)	G< (2,176)
2,94	0,01	1,42	0,42	0,09	0,998	1,379	1,763

Fonte: O autor (2023).