



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

THIAGO SABINO PESSÔA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO BASEADO  
EM ÓXIDO DE GRAFENO PARA ADSORÇÃO DE FURFURAL

RECIFE

2025

**THIAGO SABINO PESSÔA**

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO BASEADO  
EM ÓXIDO DE GRAFENO PARA ADSORÇÃO DE FURFURAL**

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

**Área de concentração:** Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

**Orientador:** Prof<sup>o</sup>. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho

**Coorientador:** Dr. Tiago José Marques Fraga

Recife

2025

Catálogo de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Pessoa, Thiago Sabino.

Síntese, caracterização e aplicação de nanocompósito baseado em  
óxido de grafeno para adsorção de furfural / Thiago Sabino  
Pessoa. - Recife, 2025.

82f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro  
de Tecnologia e Geociências, Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química, 2025.

Orientação: Maurício Alves da Motta Sobrinho.

Coorientação: Tiago José Marques Fraga.

Inclui referências.

1. Adsorção; 2. Furfural; 3. Tio-Funcionalização; 4. Óxido de  
Grafeno; 5. Interações Intermoleculares; 6. Nanomateriais. I.  
Motta Sobrinho, Maurício Alves da. II. Fraga, Tiago José Marques.  
III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

THIAGO SABINO PESSÔA

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE NANOCOMPÓSITO BASEADO  
EM ÓXIDO DE GRAFENO PARA ADSORÇÃO DE FURFURAL**

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

Aprovado em: 14 / 02 / 2025.

**BANCA EXAMINADORA**

Participação por Videoconferência

---

Prof. Dr. Alisson Castro do Nascimento (Examinador Externo)  
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Participação por Videoconferência

---

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

Participação por Videoconferência

---

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

Participação por Videoconferência

---

Prof. Dr. Marcos Gomes Ghislandi (Examinador Interno)  
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Participação por Videoconferência

---

Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida (Examinadora Externa)  
Universidade Federal de Pernambuco

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por nunca negar seu amparo e consolo nos momentos de dificuldade, dando esperança para enfrentar a tempestade e alcançar a bonança.

A minha mãe, Maria da Luz Sabino Motta, que com muita persistência, batalha e coragem me deu todo suporte, carinho e amor para que esta etapa pudesse ser concretizada em minha vida. Obrigado mãe, por tudo!

A minha segunda mãe, Maria Isabel das Neves Silva, que cuidou de mim desde o meu nascimento com muito amor, carinho e paciência. Obrigado tia Bel!

Ao meu “paidastro”, Joaquim Alves da Motta (in memorian), que partiu durante a realização deste trabalho, deixando o exemplo, o qual segui fielmente, me tornando professor e me dedicando para concluir o doutorado. Dedico a você essa vitória. Você sempre estará nas minhas melhores recordações. Sua amizade mudou minha vida!

A minha esposa e meu filho, Paula Barone da Paz Sales e Matheus Andrade Sabino, que sempre estiveram ao meu lado, em todos os momentos, me dando força e felicidade para concluir mais essa etapa.

A minha família como um todo, tios, tias, primos e primas, que sempre me ajudaram de alguma maneira, permitindo que esse sonho, e tantos outros, fossem alcançados.

Aos meus orientadores, Mauricio Alves da Motta Sobrinho e Tiago José Marques Fraga, que me conduziram de forma primorosa para a conclusão desse trabalho com o máximo de aproveitamento. Agradeço pelos ensinamentos, atenção, conselhos e apoio que foi sempre presente. Por vocês, um carinho enorme.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFPE pela oportunidade de realizar este sonho em cursar o doutorado e por todo o subsídio oferecido.

Por fim, agradeço a todos e todas que fizeram parte desse trabalho direta ou indiretamente. Técnicos administrativos, coordenação, colegas de grupo de pesquisa, enfim. Obrigado a todos.

## RESUMO

Neste trabalho, o óxido de grafeno (OG) foi sintetizado a partir da oxidação de grafite pelo método de Hummers modificado. Posteriormente, o OG foi funcionalizado com dimetil sulfóxido (DMSO) e tiocianeto de potássio para obtenção do novo óxido de grafeno tio funcionalizado (OG-SH). Análises de espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e de Raman, Difração de Raios-X (XRD), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), espelhamento dinâmico de luz (DLS) e Termogravimetria (TGA) foram realizadas para caracterizar o OG e OG-SH. Considerando o furfural como um agente nocivo ao ser humano quando destinado em efluentes sem tratamento, ambos os materiais sintetizados foram então avaliados como adsorventes do contaminante orgânico furfural através de uma abordagem comparativa entre os adsorventes. Estudos em batelada de cinética, equilíbrio, termodinâmica e regeneração do adsorvente foram realizados para investigar a afinidade de interação entre o OG ou OG-SH e o furfural. A avaliação inicial de adsorção mostrou que o óxido de grafeno não possui capacidade de adsorção de furfural. Após a funcionalização do OG, constatou-se capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) foi de  $636,93 \cdot 10^{-3} \text{ mg.g}^{-1}$  para o furfural e o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. Estudos de equilíbrio mostraram capacidade máxima de adsorção de  $718,55 \cdot 10^{-3} \text{ mg.g}^{-1}$  para o furfural, além disso, a isoterma de Langmuir-Freundlich se ajustou melhor à adsorção ao sistema avaliado. Experimentos termodinâmicos revelaram que todos os sistemas foram espontâneos [ $\Delta G^\circ < 0$ ] e evidenciaram a natureza física da adsorção do furfural pelo OG-SH [ $\Delta G^\circ = -11,74 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ]. Experimentos de reciclagem do adsorvente mostraram que o óxido de grafeno tio funcionalizado apresentou um percentual de remoção de furfural acima de 40% após 5 ciclos.

**Palavras-chave:** Adsorção; Furfural; Tio-Funcionalização; Óxido de Grafeno; Interações Intermoleculares; Nanomateriais.

## ABSTRACT

In this work, graphene oxide (GO) was synthesized from the oxidation of graphite using a modified Hummers' method. Subsequently, GO was functionalized with dimethyl sulfoxide (DMSO) and potassium thiocyanate to obtain the new thiol-functionalized graphene oxide (GO-SH). Analyses using Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman Spectroscopy, X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Dynamic Light Scattering (DLS), and Thermogravimetric Analysis (TGA) were performed to characterize GO and GO-SH. Both materials were then evaluated as adsorbents for the organic contaminant furfural through a comparative approach. Batch studies on kinetics, equilibrium, thermodynamics, and adsorbent regeneration were conducted to investigate the affinity of GO and GO-SH for furfural. Initial adsorption assessment showed that graphene oxide was unable to adsorb furfural. After functionalizing GO, it was found that the contaminant was adsorbed, and kinetic studies indicated that the system reached equilibrium after 5 minutes. The equilibrium adsorption capacity ( $q_e$ ) was  $636.93 \times 10^{-3} \text{ mg.g}^{-1}$  for furfural and the pseudo-second-order model best fit the experimental data. Equilibrium studies showed a maximum monolayer adsorption capacity of  $718.55 \times 10^{-3} \text{ mg.g}^{-1}$  for furfural, and the Langmuir-Freundlich isotherm provided the best fit for the adsorption in the evaluated systems. Thermodynamic experiments revealed that all systems were spontaneous [ $\Delta G^\circ < 0$ ] and evidenced the physical nature of furfural adsorption by GO-SH [ $\Delta G^\circ = -11.74 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ]. Adsorbent recycling experiments showed that thiol-functionalized graphene oxide had a removal rate of over 40% after 5 cycles.

**Keywords:** Adsorption. Furfural. Thio-Functionalization. Graphene Oxide. Intermolecular Interactions. Nanomaterials.

## LISTA DE FIGURAS

|             |                                                                                                                                                                                                                                                         |    |
|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 -  | Estrutura molecular do furfural.....                                                                                                                                                                                                                    | 18 |
| Figura 2 -  | Representação da estrutura molecular do óxido de grafeno .....                                                                                                                                                                                          | 24 |
| Figura 3 -  | Interações $\pi$ - $\pi$ entre os grupos benzeno e o arranjo hexagonal dos átomos de carbono do OG .....                                                                                                                                                | 27 |
| Figura 4 -  | Espectros na região de infravermelho (FTIR) de Óxido de grafeno tio funcionalizado (OG-SH) e Óxido de grafeno.....                                                                                                                                      | 48 |
| Figura 5 -  | Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras de OG-SH.....                                                                                                                                                                     | 49 |
| Figura 6    | Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS) para as amostras de OG-SH.....                                                                                                                                                                 | 50 |
| Figura 7 -  | Análise Termogravimétrica para a amostra de OG-SH.....                                                                                                                                                                                                  | 51 |
| Figura 8 -  | Óxido de grafeno tio funcionalizado impregnado nas paredes do equipamento para realização da microporosimetria.....                                                                                                                                     | 52 |
| Figura 9    | Óxido de grafeno tio funcionalizado OG-SH.....                                                                                                                                                                                                          | 53 |
| Figura 10-  | Espelhamento dinâmico de luz Óxido de grafeno OG.....                                                                                                                                                                                                   | 53 |
| Figura 11-  | Espelhamento dinâmico de luz Óxido de grafeno tio funcionalizado OG-SH....                                                                                                                                                                              | 54 |
| Figura 12 - | Difratogramas de Raios-X para as amostras de óxido de grafeno e óxido de grafeno tio funcionalizado.....                                                                                                                                                | 55 |
| Figura 13-  | Espectros Raman de Óxido de grafeno tio funcionalizado.....                                                                                                                                                                                             | 57 |
| Figura 14-  | Espectros Raman Óxido de grafeno.....                                                                                                                                                                                                                   | 57 |
| Figura 15-  | Cinética da adsorção do furfural em diferentes concentrações no óxido de grafeno funcionalizado (OG-SH). Temperatura – 25°C, pH – 7,0.....                                                                                                              | 59 |
| Figura 16-  | Aplicação dos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e pseudo-enésima ordem, para a cinética da adsorção do furfural com concentração de 200 mg.L <sup>-1</sup> no óxido de grafeno tio funcionalizado. Temperatura – 25°C, pH – 7,0.....  | 60 |
| Figura 17-  | Aplicação dos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e pseudo-enésima ordem, para a cinética da adsorção do furfural com concentração de 400 mg.L <sup>-1</sup> no óxido de grafeno tio funcionalizado. Temperatura – 25°C, pH – 7,0.....  | 60 |
| Figura 18-  | Aplicação dos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e pseudo-enésima ordem, para a cinética da adsorção do furfural com concentração de 600 mg.L <sup>-1</sup> no óxido de grafeno tio funcionalizado. Temperatura – 25°C, pH – 7,0 ..... | 61 |

|            |                                                                                                                                                             |    |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 19- | Isoterma de adsorção do furfural no óxido de grafeno tio funcionalizado, modelo Langmuir-Freundlich. Temperatura – 25°C, pH – 7,0 .....                     | 64 |
| Figura 20- | Gráfico de $\ln(K)$ <i>versus</i> $1/T$ para a adsorção de furfural por óxido de grafeno tio funcionalizado; adsorção realizada sob 298K, 303K e 313K ..... | 67 |
| Figura 21- | Percentual de remoção do furfural no processo de reciclagem do óxido de grafeno tio funcionalizado.....                                                     | 68 |

## LISTA DE TABELAS

|          |   |                                                                                                                           |    |
|----------|---|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1 | - | Parâmetros D, G e ID/IG óxido de grafeno OG e Óxido de Grafeno Tio funcionalizado OG-SH.....                              | 55 |
| Tabela 2 | - | Resultados do estudo de massa do óxido de grafeno tio funcionalizado OG-SH.....                                           | 57 |
| Tabela 3 | - | Parâmetros cinéticos da adsorção do furfural no óxido de grafeno tio funcionalizado.....                                  | 60 |
| Tabela 4 | - | Parâmetros cinéticos da adsorção do furfural no óxido de grafeno tio funcionalizado, incluindo o qui-quadrado $X^2$ ..... | 61 |
| Tabela 5 | - | Parâmetros obtidos a partir da isoterma de adsorção do furfural no OG-SH.....                                             | 63 |
| Tabela 6 | - | Resumo das capacidades de adsorção de materiais para a remoção de furfural em soluções aquosas.....                       | 64 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|       |                                                          |
|-------|----------------------------------------------------------|
| DTG   | <i>Derivative Thermogravimetry</i>                       |
| pH    | Potencial Hidrogeniônico                                 |
| rpm   | Rotação por minuto                                       |
| TGA   | Análise termogravimétrica                                |
| DLS   | Espalhamento dinâmico de luz                             |
| OG-SH | Óxido de grafeno tio funcionalizado                      |
| FTIR  | Espectroscopia da região do infravermelho                |
| MEV   | Microscopia Eletrônica de Varredura                      |
| BET   | Microporosimetria Brunauer-Emmett-Teller                 |
| DRX   | Difração por Raio X                                      |
| EDS   | Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS) |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                    |                                                                 |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------|
| $^{\circ}\text{C}$ | Graus Celsius                                                   |
| $C_0$              | concentração inicial do adsorvato                               |
| $C_e$              | Concentração de equilíbrio do adsorvato                         |
| $C_f$              | concentração final do adsorvato                                 |
| g                  | Grama                                                           |
| K                  | Kelvin                                                          |
| $k_1$              | Constante da taxa de adsorção de Pseudo-primeira ordem          |
| $k_2$              | Constante da taxa de adsorção de Pseudo-segunda ordem           |
| $K_F$              | Constante de Freundlich                                         |
| $K_L$              | Constante de Langmuir                                           |
| $K_{LF}$           | Constante de equilíbrio de adsorção Langmuir-Freundlich         |
| kW                 | Quilowatt                                                       |
| $L_c$              | dimensão média estatística de bilhões de cristalitos na amostra |
| M                  | massa de adsorvente                                             |
| mg                 | Miligrama                                                       |
| mm                 | Milímetro                                                       |
| mL                 | Mililitro                                                       |
| N                  | Constante que representa a heterogeneidade do adsorvente        |
| nm                 | Nanômetro                                                       |
| $\text{N}_2$       | Nitrogênio                                                      |
| P                  | Pressão                                                         |
| $P_0$              | Pressão Inicial                                                 |
| $q_{e1}$           | Capacidade de adsorção no equilíbrio de Pseudo-primeira ordem   |
| $q_{e2}$           | Capacidade de adsorção no equilíbrio de Pseudo-segunda ordem    |
| $q_{\text{máx}}$   | Concentração máxima do adsorvato                                |
| $q_t$              | Quantidade adsorvida                                            |
| R                  | Constante dos gases                                             |
| $R^2$              | Coeficiente de determinação                                     |
| t                  | Tempo                                                           |
| T                  | Temperatura                                                     |
| V                  | Volume                                                          |

Letras Gregas:

|                  |                                           |
|------------------|-------------------------------------------|
| $\text{\AA}$     | Angstrom                                  |
| $\chi^2$         | Fator qui-quadrado                        |
| $\pi-\pi$        | Interações intermoleculares $\pi-\pi$     |
| $\Delta H^\circ$ | Variação de entalpia padrão               |
| $\Delta G^\circ$ | Variação de energia livre de Gibbs padrão |
| $2\theta$        | Ângulo de difração de raios-X             |

## SUMÁRIO

|          |                                                                                                                             |           |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUÇÃO .....</b>                                                                                                     | <b>15</b> |
| <b>2</b> | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>                                                                                          | <b>18</b> |
| 2.1      | FURFURAL .....                                                                                                              | 18        |
| 2.1.1    | <i>O furfural como contaminante ambiental.....</i>                                                                          | <i>21</i> |
| 2.2      | ÓXIDO DE GRAFENO .....                                                                                                      | 23        |
| 2.2.1    | <i>Desenvolvimento de nanocompósitos a base de grafeno.....</i>                                                             | <i>24</i> |
| 2.2.2    | <i>Interações entre o grafeno funcionalizado e demais espécies químicas .....</i>                                           | <i>26</i> |
| 2.3      | ADSORÇÃO .....                                                                                                              | 27        |
| 2.3.1    | <i>Cinética de adsorção.....</i>                                                                                            | <i>29</i> |
| 2.3.2    | <i>Isotermas de adsorção.....</i>                                                                                           | <i>30</i> |
| 2.4      | TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO .....                                                                                             | 32        |
| 2.5      | ADSORÇÃO DO FURFURAL .....                                                                                                  | 34        |
| <b>3</b> | <b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                                                                                             | <b>35</b> |
| 3.1      | PRODUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO .....                                                                                          | 35        |
| 3.1.1    | <i>Síntese do óxido de grafeno (OG) .....</i>                                                                               | <i>35</i> |
| 3.1.2    | <i>Tio-Funcionalização do Óxido de grafeno.....</i>                                                                         | <i>36</i> |
| 3.2      | CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO (OG) ANTES E APÓS FUNCIONALIZAÇÃO .....                                                  | 36        |
| 3.2.1    | <i>Espectroscopia na região de infravermelho (FTIR) .....</i>                                                               | <i>37</i> |
| 3.2.2    | <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS)</i><br><i>.....</i> | <i>37</i> |
| 3.2.3    | <i>Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica derivada (DTG).....</i>                                              | <i>39</i> |
| 3.2.4    | <i>Microporosimetria (BET) e espalhamento dinâmico de luz (DLS) .....</i>                                                   | <i>39</i> |
| 3.2.5    | <i>Difração por Raio X (DRX).....</i>                                                                                       | <i>40</i> |
| 3.2.6    | <i>Espectroscopia Raman .....</i>                                                                                           | <i>40</i> |
| 3.3      | PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE FURFURAL .....                                                                                     | 41        |
| 3.4      | ENSAIOS PRELIMINARES DE ADSORÇÃO .....                                                                                      | 42        |
| 3.5      | CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....                                                                                                  | 43        |
| 3.6      | ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO .....                                                                                      | 43        |
| 3.7      | TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO .....                                                                                             | 44        |
| 3.8      | REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE.....                                                                                              | 44        |
| <b>4</b> | <b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>                                                                                          | <b>46</b> |
| 4.1      | CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE .....                                                                                          | 46        |
| 4.1.1    | <i>Espectroscopia na região de infravermelho (FTIR) .....</i>                                                               | <i>46</i> |
| 4.1.2    | <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS)</i><br><i>.....</i> | <i>48</i> |

|       |                                                                           |    |
|-------|---------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.1.3 | <i>Análise termogravimétrica (TGA)</i> .....                              | 50 |
| 4.1.4 | <i>Microporosimetria (BET) e Espalhamento dinâmico de luz (DLS)</i> ..... | 52 |
| 4.1.5 | <i>Difração por Raio X (DRX)</i> .....                                    | 54 |
| 4.1.6 | <i>Espectroscopia Raman</i> .....                                         | 55 |
| 4.2   | <b>ESTUDOS DE ADSORÇÃO</b> .....                                          | 58 |
| 4.2.1 | <i>Estudo de Massa do Adsorvente</i> .....                                | 58 |
| 4.2.2 | <i>Cinética de Adsorção</i> .....                                         | 58 |
| 4.2.3 | <i>Isotermas de adsorção</i> .....                                        | 63 |
| 4.2.4 | <i>Termodinâmica de Adsorção</i> .....                                    | 66 |
| 4.2.5 | <i>Regeneração do adsorvente</i> .....                                    | 67 |
| 5     | <b>CONCLUSÕES</b> .....                                                   | 69 |
|       | <b>REFERÊNCIAS</b> .....                                                  | 70 |

## 1 INTRODUÇÃO

A preocupação constante com o aumento do aquecimento global devido ao uso de petróleo e seus derivados têm impulsionado a substituição gradual dos combustíveis fósseis, que, além de terem um elevado impacto ambiental, são recursos limitados e em vias de escassez. Como alternativa, os biocombustíveis têm desempenhado um papel importante na redução das emissões de gases de efeito estufa. Nesse sentido, o Brasil tem se destacado pelo uso de tecnologia de ponta no desenvolvimento de biocombustíveis derivados de diversas fontes de biomassa. O bioetanol merece destaque, sendo que o seu estímulo à produção ocorreu em 1975 com a criação do Programa Nacional do Álcool (Proálcool) pelo decreto nº 76.593/75. Mais recentemente, o bioetanol tem sido utilizado na composição da gasolina, desde 2000, e alcançou um volume total produzido de 35,4 bilhões de litros em 2023, segundo o Anuário Estatístico da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. (ANP, 2024).

No entanto, um grande desafio enfrentado na produção comercial de bioetanol lignocelulósico é a geração inevitável de compostos inibidores durante a conversão da biomassa, que são tóxicos para a fermentação. Um dos inibidores típicos da fermentação é o Furfural, que restringe o crescimento de microrganismos (*Saccharomyces cerevisiae*), responsáveis pela produção de bioetanol a partir de fontes lignocelulósicas ricas em açúcares.

A despeito de sua atividade inibidora no processo fermentativo, o furfural apresenta propriedades promissoras para a produção de produtos com alto valor agregado (PELETEIRO *et al.*, 2016). Ele é amplamente utilizado em diversas áreas, como a produção de produtos farmacêuticos, plásticos, pesticidas, refino de petróleo, síntese orgânica e materiais poliméricos não derivados do petróleo (YU *et al.*, 2024; JIAO *et al.*, 2024; DARWISH *et al.*, 2024; PUNDIR *et al.*, 2024; EDUMUJEZE *et al.*, 2024)

Para garantir uma conversão adequada de açúcares em biocombustíveis e minimizar os efeitos inibitórios, uma etapa de detoxificação é essencial (DENG; AITA, 2018; DEVENDRA; PANDEY, 2017; MIURA; SUZULI; AOYAMA *et al.*, 2016). Dentre as diversas opções disponíveis, a adsorção é considerada uma alternativa viável para a remoção de derivados furânicos (GARCÍA *et al.*, 2018).

A emissão de furfural no ambiente a partir de diversas fontes, como resíduos industriais tratados de forma inadequada, pode resultar em ecotoxicidade significativa. A exposição humana ao furfural ocorre principalmente por inalação, ingestão ou contato dérmico durante atividades cotidianas ou profissionais, o que pode acarretar sérios impactos à saúde a longo

prazo. Os efeitos do furfural sobre a saúde humana incluem irritação ocular, náuseas, distúrbios hepáticos e renais, cefaleias, fraqueza, distúrbios no sistema nervoso central, além de mutações e tumores. Este composto apresenta propriedades carcinogênicas, citotóxicas, genotóxicas, neurotóxicas, nefrotóxicas, hepatotóxicas, além de efeitos tóxicos reprodutivos e para o desenvolvimento, tanto em humanos quanto em ratos (GHOSH *et al.*, 2022).

Vários estudos foram realizados para investigar a remoção de furfural de hidrolisados ou óleo de pirólise, e a sorção tem se mostrado um método eficaz devido à sua alta eficiência, baixo custo e boa seletividade (RANJAN *et al.*, 2009). Estudos implementaram vários métodos para remoção de furfural do meio ambiente, que incluem o material nanoporoso MCM-48, degradação por foto oxidação, adsorção em carvão ativado, separação por membrana, minerais argilosos e argilas modificadas, adsorção em resinas poliméricas hidrofóbicas e filtros biológicos (GHOSH *et al.*, 2022). Mesmo sendo realizadas diferentes pesquisas para a remoção de furfural através do método de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2020), até a execução do presente estudo não foi localizada na literatura nenhum dado ou pesquisa referente a utilização o óxido de grafeno como possível adsorvente para o furfural.

A utilização do óxido de grafeno (OG) e seus derivados funcionalizados como materiais adsorventes e catalisadores tem despertado grande interesse científico e tecnológico devido às propriedades singulares desses nanocompósitos, tais como grande área superficial específica, elevada seletividade, e presença de grupos funcionais contendo oxigênio, incluindo hidroxila, epóxi, carbonila e carboxila (YOUSEFI *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2013; XU, 2012), o que o torna um adsorvente de elevada eficiência. A literatura científica mostra que o OG e seus derivados podem ser uma opção promissora para a remoção de poluentes aquáticos, como corantes (FRAGA *et al.*, 2019a; QASEM *et al.*, 2025; DA SILVA *et al.*, 2024; YADAV *et al.*, 2024), metais pesados (MAZLAN *et al.*, 2024; QU *et al.*, 2024; CHANDRAN *et al.*, 2023) e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (WANG *et al.*, 2014; YOU *et al.*, 2024; JAMSHIDI *et al.*, 2023).

Recentes avanços na investigação do uso do OG como adsorvente de poluentes aquáticos têm sido obtidos por meio da compreensão das interações entre os grupos funcionais presentes no OG e os presentes nas moléculas de poluentes (FRAGA *et al.*, 2019b). Como resultado, várias rotas de funcionalização e dopagem do OG têm sido adotadas para potencializar essas interações intermoleculares. Por exemplo, o uso de aminas para funcionalizar e reduzir o OG tem sido capaz de aumentar a capacidade de adsorção deste nanomaterial em relação aos corantes têxteis, quando comparado com seu material precursor (WANG *et al.*, 2018).

Estudos demonstram que o furfural apresenta efeitos tóxicos agudos e crônicos, incluindo irritação das mucosas, danos hepáticos e renais, além de potencial carcinogenicidade. A Comissão Europeia classifica o furfural como substância carcinogênica categoria 2, com evidências de mutagenicidade e efeitos adversos em organismos aquáticos mesmo em baixas concentrações (SCCS, 2012). Além disso, sua estrutura aromática aldeídica confere alta reatividade, dificultando sua degradação natural e tornando-o um desafio para os sistemas convencionais de tratamento de efluentes.

## OBJETIVO GERAL

Levando em consideração a necessidade de ampliar o estudo referente a reutilização do furfural nos diferentes ramos industriais e lançar uma alternativa viável de adsorvente para remoção deste hidrocarboneto do meio ambiente quando descartado em efluentes de forma inadequada, o presente trabalho tem por objetivo desenvolver um nanocompósito à base de óxido de grafeno (OG) para a adsorção de furfural, comparando as características do material antes e após a funcionalização.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos, destacam-se:

- Sintetizar o óxido de grafeno;
- Realizar a ativação química e térmica do óxido de grafeno;
- Caracterizar o óxido de grafeno tio-funcionalizado e seus precursores;
- Avaliar a eficiência do óxido de grafeno tio-funcionalizado, na adsorção do furfural;
- Determinar os parâmetros cinéticos dos modelos de adsorção;
- Analisar os dados da isoterma de adsorção segundo os modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich;
- Verificar a possibilidade de regeneração do adsorvente desenvolvido;

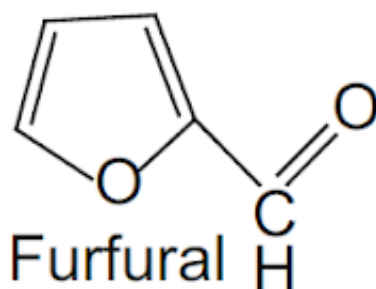
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção é apresentado o embasamento teórico literário para desenvolvimento deste estudo, assim como, uma revisão de trabalhos similares de forma a evidenciar o ineditismo dessa pesquisa.

### 2.1 FURFURAL

O furfural é um aldeído heterocíclico e aromático que se forma por meio da desidratação da pentose, especificamente da D-xilose, um monossacarídeo obtido pela quebra das ligações glicosídicas dos polissacarídeos encontrados na biomassa (HUA *et al.*, 2016). Sua estrutura molecular é representada na Figura 1 e é conhecido por diferentes nomes, como 2-formilfurano, furano-2-aldeído, 2-furancarboxaldeído, entre outros.

**Figura 1** - Estrutura molecular do furfural



Fonte: reproduzido de Hua *et al.* (2016).

O furfural foi isolado pela primeira vez em 1832 por J.W. Döbereiner e é produzido industrialmente desde 1922 (DÖBEREINER, 1832). Possui uma ampla gama de aplicações, sendo utilizado como agente de extração seletiva na recuperação de butadieno durante o processo de *cracking* a vapor de óleo, no refino de petróleo, combustíveis diesel, lubrificantes e óleos vegetais. Além disso, é empregado como solvente para antraceno ou resinas, agente de vulcanização, nematicida, fungicida, agente aromatizante em alimentos e bebidas, e componente de herbicidas, inseticidas, pesticidas comerciais, anti-sépticos, desinfetantes e removedores de ferrugem (PELETEIRO *et al.*, 2016).

Suas propriedades físico-químicas incluem ponto de ebulição de 162 °C, densidade de 1,16 g/cm<sup>3</sup> e solubilidade parcial em água (~83 g/L a 20 °C), sendo miscível com diversos

solventes orgânicos (MACHADO et al., 2016). O furfural é amplamente utilizado como solvente industrial, na produção de resinas fenólicas, lubrificantes e como intermediário na síntese de compostos como álcool furfurílico, tetraidrofurano (THF), ácido furoico e furfurilamina (RIBEIRO et al., 2012).

Apesar de seu valor industrial, o furfural apresenta riscos toxicológicos e ambientais relevantes. Em processos fermentativos, especialmente na produção de bioetanol, concentrações superiores a 2,5–5,0 g/L inibem o crescimento de leveduras como *Saccharomyces cerevisiae*, reduzindo a produtividade (RAHONDO et al., 2023). Em efluentes industriais, concentrações entre 1,25–2,5 g/L foram observadas em méis residuais de usinas e hidrolisados de casca de soja (RAHONDO et al., 2023).

Banerjee *et al.* (1981) investigaram o efeito do furfural, um produto da reação de Maillard, na glicólise em *Saccharomyces cerevisiae*. Verificou-se que o furfural inibe o crescimento e a produção de álcool pela levedura. A inibição da glicólise foi independente do crescimento e foi causada pela inibição de enzimas-chave, como triosefosfato desidrogenase e álcool desidrogenase. O estudo sugere que o furfural afeta o metabolismo de microrganismos e pode ter implicações na produção de ácido cítrico, ácido láctico

Abalos *et al.* (2011) investigaram a utilização do furfural como inibidor metabólico para redução do teor alcoólico dos vinhos. O estudo constatou que a adição de furfural levou a uma redução significativa do teor alcoólico final de algumas fermentações experimentais sem afetar negativamente o perfil aromático natural do vinho. A concentração ótima de furfural a ser adicionada foi de 10 mg.L<sup>-1</sup>. O estudo também examinou a especificidade dos efeitos do furfural em relação à cepa de levedura e o momento ideal de sua adição.

Estudos conduzidos por Hasunuma *et al.* (2014) mostraram que os derivados de furanos, como o furfural e o 5-hidroximetilfurfural, são considerados inibidores potentes durante a fermentação. O furfural, em particular, é formado em altas temperaturas durante a degradação de pentoses e, em concentrações elevadas, inibe o crescimento e a atividade metabólica de leveduras (BEHARA *et al.*, 2014; MARTÍNEZ-PATINO *et al.*, 2018).

Cunha *et al.* (2019) estudaram a adaptação da levedura *Saccharomyces cerevisiae* à presença de inibidores derivados da biomassa lignocelulósica durante a produção de etanol. O estudo destacou o controle da resposta da levedura aos estresses causados por esses inibidores, como acidificação intracelular, depleção de ATP, estresse oxidativo induzido por Espécies Reativas de Oxigênio (*Relative Oxygen Species*, ROS), desequilíbrio redox e perturbações na parede celular e membrana plasmática. Além disso, são apresentadas estratégias bem-sucedidas para melhorar a tolerância da levedura, como a sobre expressão dos genes HAA1 e PRS3. Esses

genes aumentaram a capacidade da levedura em lidar com os estresses mencionados. Para mitigar a inibição do furfural na fermentação, foram utilizados mecanismos como a conversão do furfural em álcoois menos tóxicos pela enzima álcool desidrogenase, a desintoxicação do furfural e HMF por cepas industriais específicas, como PE-2 e CCUG53310, que melhoraram a resposta e tolerância ao estresse oxidativo e à desintoxicação de aldeídos, respectivamente.

O estudo realizado por Pilap *et al.* (2022) avaliou o efeito inibitório do furfural, um inibidor de pré-tratamento lignocelulósico predominante, na produção de etanol por isolados de levedura selecionados. Os resultados mostraram que a eficiência de produção de etanol dos isolados de levedura selecionados foi ligeiramente menor sob estresse de furfural do que aqueles sob controle e tratamento com ácido acético. No entanto, a recém isolada levedura termotolerante *S. ludwigii* APRE2 exibiu um alto potencial para produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa lignocelulósica sob condições de estresse usando furfural como matéria-prima. O estudo também discutiu várias estratégias para superar o impacto negativo do furfural na produção de etanol, como desintoxicação do hidrolisado lignocelulósico, adaptação evolutiva de microrganismos etanologênicos e engenharia genética microbiana.

Em um contexto de crescente preocupação com a sustentabilidade e a redução do impacto ambiental, o furfural tem sido amplamente promovido como uma alternativa viável e renovável aos produtos químicos derivados de fontes fósseis. Chen *et al.* (2020) destacam que o furfural é uma importante plataforma química renovável, com potencial para substituir produtos químicos de origem fóssil. O furfural é um dos solventes frequentemente usados para extrair corantes de outros hidrocarbonetos e para separar componentes saturados e insaturados na extração de óleos lubrificantes, óleos combustíveis e combustível diesel (BARBOSA *et al.*, 2021; PARSEH *et al.*, 2021)

Além disso, o furfural tem sido reconhecido como um biocombustível promissor para substituir os combustíveis fósseis, contribuindo significativamente para a redução da emissão de poluentes atmosféricos (KUMAR *et al.*, 2021). Suas propriedades únicas também o tornam um agente de purificação e solvente em processos químicos (WANG *et al.*, 2021).

Nesse sentido, o furfural apresenta um grande potencial para o desenvolvimento sustentável e econômico, sendo considerado um produto químico estratégico na transição para uma economia mais sustentável. Li *et al.* (2020) ressaltam que o furfural é uma importante matéria-prima para a produção de resinas, plásticos, produtos farmacêuticos, tintas e outros produtos químicos, sendo cada vez mais incentivado seu uso.

### 2.1.1 O furfural como contaminante ambiental

Além de ser um agente inibitório do processo de produção etílica, o furfural é um composto orgânico tóxico e aromático que representa uma séria ameaça ambiental, particularmente quando presente em efluentes industriais, como os provenientes da indústria de refino de petróleo. Diversos fatores contribuem para a sua classificação como poluente significativo. Primeiramente, o furfural é conhecido por sua toxicidade para organismos aquáticos, podendo causar danos consideráveis aos ecossistemas aquáticos se não for devidamente tratado antes do descarte. Estudos demonstram que concentrações elevadas de furfural em corpos d'água podem resultar em efeitos adversos na fauna e flora aquáticas (MOHAMMED *et al.*, 2024).

O furfural ( $C_5H_4O_2$ ) é um composto orgânico derivado da biomassa lignocelulósica, amplamente utilizado como solvente industrial e intermediário químico na produção de resinas, pesticidas, plásticos e combustíveis renováveis. Apesar de sua origem renovável e valor como plataforma química, o furfural é considerado um contaminante ambiental relevante, especialmente em efluentes industriais oriundos de refinarias de petróleo, fábricas de papel e processos de bioconversão. Sua presença em corpos hídricos pode causar impactos significativos à biota aquática e à saúde humana, devido à sua toxicidade, persistência e baixa biodegradabilidade (LEILI *et al.*, 2014).

Diversas abordagens têm sido propostas para a remoção do furfural de águas residuais, incluindo processos físico-químicos como adsorção em carvão ativado, oxidação catalítica e ozonização, bem como técnicas biológicas avançadas. Leili *et al.* (2014) demonstraram que a combinação de oxidação catalítica com reatores biológicos cíclicos pode atingir eficiências superiores a 95% na remoção de furfural, mesmo em concentrações elevadas. Já Mohammed *et al.* (2024) utilizaram um reator de coluna de bolhas com catalisador de CuO para degradar furfural em efluentes de refinarias, alcançando taxas de conversão superiores a 80% em menos de duas horas. Esses resultados evidenciam a necessidade de tecnologias integradas e otimizadas para mitigar os impactos ambientais desse composto.

Além dos riscos ecotoxicológicos, o furfural representa um desafio regulatório e econômico para indústrias que lidam com biomassa e derivados petroquímicos. A crescente demanda por processos sustentáveis e conformidade ambiental exige o desenvolvimento de estratégias eficazes para o monitoramento, tratamento e reaproveitamento de furfural. Nesse contexto, o uso de materiais funcionalizados, como óxidos de grafeno modificados com enxofre, tem se mostrado promissor para a adsorção seletiva de furfural, ampliando as

possibilidades de remediação ambiental e valorização de resíduos industriais (FARIAS et al., 2025).

Além disso, este composto apresenta persistência ambiental, o que implica que pode permanecer ativo e potencialmente prejudicial por longos períodos. A sua resistência à degradação natural aumenta os riscos de contaminação contínua e acumulativa no ambiente. A exposição ao furfural pode ocorrer por vias oral, dérmica e inalatória, resultando em irritação ocular, cutânea e do sistema respiratório. Além disso, a exposição prolongada ou em altas concentrações pode levar a efeitos adversos mais graves na saúde humana, conforme relatado em estudos toxicológicos (MOHAMMED *et al.*, 2024).

Outro fator relevante é que a produção e o uso do furfural são comuns na indústria de refino de petróleo. A descarga de efluentes contendo furfural em corpos d'água sem tratamento adequado contribui significativamente para a poluição hídrica, afetando a qualidade da água e a biodiversidade. A complexidade da remoção de furfural dos efluentes industriais requer tecnologias avançadas de tratamento, como a utilização de nanocatalisadores em reatores de coluna de bolhas (GHAZY, 2022).

O furfural é reconhecido como uma substância orgânica tóxica e potencialmente carcinogênica, sendo regulamentado por diversas normas ambientais internacionais e nacionais em razão dos seus riscos à saúde humana e ao ecossistema. Na União Europeia, esse composto está contemplado pelo *Regulamento (CE) n° 793/93*, voltado à avaliação de substâncias químicas. Segundo relatório da Agência Europeia de Substâncias Químicas (ECHA, 2008), o furfural apresenta baixa tendência à bioacumulação, mas é altamente ecotóxico, com valores de NOEC inferiores a 0,01 mg/L para alguns organismos aquáticos.

O parecer técnico elaborado pelo *Scientific Committee on Health and Environmental Risks* (SCHER, 2008) complementa essa avaliação, apontando que as concentrações ambientais previstas (PEC) do furfural podem ultrapassar os limites aceitáveis (PNEC), especialmente em efluentes de indústrias de papel e refinarias de petróleo, tornando necessário o uso de tecnologias mitigadoras obrigatórias. O comitê destaca ainda que o furfural interfere diretamente na qualidade da água e que sua presença contínua compromete processos biológicos essenciais em ambientes aquáticos.

No Brasil, embora não haja uma legislação específica que trate exclusivamente do furfural, ele é enquadrado nas normas da Resolução CONAMA n° 430/2011, que regula o lançamento de efluentes em corpos receptores e estabelece critérios de tratamento para substâncias orgânicas de alta toxicidade (BRASIL, 2011). Considerando as evidências de baixa

biodegradabilidade e elevada toxicidade, o furfural deve ser classificado como composto prioritário em planos de gestão ambiental de resíduos líquidos.

No âmbito da segurança ocupacional, o furfural é classificado sob o número ONU 1199 como substância perigosa para transporte, e seu manuseio exige controle rigoroso. Segundo documento técnico da *Health and Safety Executive* do Reino Unido (UNITED KINGDOM, 2022), os limites de exposição ocupacional estabelecidos são de 8 mg/m<sup>3</sup> para tempo médio ponderado (TWA) e 20 mg.m<sup>-3</sup> para exposição de curta duração (STEL), com alerta para absorção dérmica.

## 2.2 ÓXIDO DE GRAFENO

O óxido de grafeno (OG) é um material que vem sendo estudado intensamente devido às suas propriedades interessantes, como alta condutividade elétrica e térmica, alta área superficial e baixa densidade. De acordo com Wang *et al.* (2021), o OG pode ser produzido a partir de grafite por meio de um processo de oxidação que envolve a adição de ácido nítrico e ácido sulfúrico. Esse processo resulta na formação de grupos funcionais na superfície do material, como hidroxilas e carboxilas, o que confere ao OG características únicas.

Do ponto de vista estrutural, o OG apresenta uma combinação de regiões gráficas ordenadas e domínios amorfos com defeitos e distorções induzidas pela oxidação. A presença dessas imperfeições aumenta a densidade de sítios ativos na superfície, favorecendo a adsorção de moléculas orgânicas, a interação com íons metálicos e o ancoramento de catalisadores (FERRARI; ROBERTSON, 2000). Essa estrutura parcialmente desordenada permite que o OG funcione como plataforma para engenharia de superfícies, promovendo desde modificações covalentes até interações supramoleculares com diferentes espécies químicas.

A versatilidade química do OG também contribui para sua aplicabilidade em áreas como catálise ambiental, armazenamento de energia, biomedicina e remediação de poluentes emergentes (GEORGAKILAS et al., 2012; WANG et al., 2021). Por exemplo, o OG pode ser funcionalizado com polímeros condutores, metais de transição ou elementos não metálicos para melhorar seu desempenho eletroquímico em supercapacitores ou sensores. Além disso, sua alta biocompatibilidade e capacidade de ser disperso em meios fisiológicos têm incentivado pesquisas em liberação controlada de fármacos e bioimagem.

A possibilidade de modificar quimicamente o OG com heteroátomos — como enxofre, nitrogênio, fósforo ou boro — é uma das estratégias mais promissoras para ampliar suas

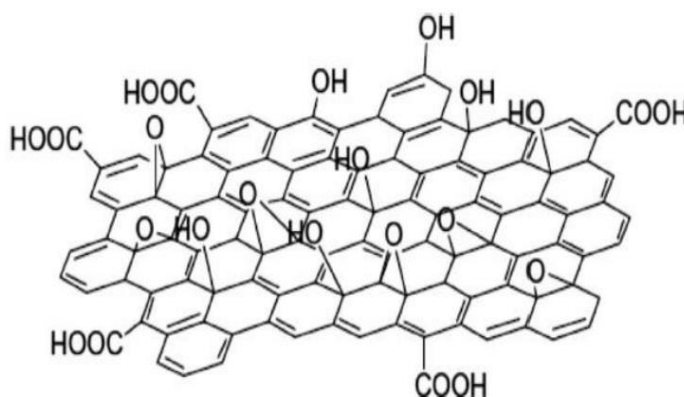
propriedades e funcionalidades. A dopagem heteroatômica pode alterar a distribuição eletrônica do material, modulando seu caráter ácido-base, sua condutividade e seu comportamento catalítico (HUONG et al., 2024; PINHEIRO-GARCÍA; SEMETHEY, 2023). No caso específico da funcionalização com enxofre, há evidências de melhora na adsorção seletiva de contaminantes como o furfural, devido à introdução de grupos sulfonato que atuam como sítios ácidos de Brønsted, capazes de interagir com grupos carbonílicos.

Portanto, o OG representa uma plataforma nanomaterial de elevado valor científico e tecnológico. Sua estrutura rica em grupos funcionais, combinada com propriedades físicas e químicas excepcionais, abre caminho para sua aplicação em sistemas inteligentes de captura seletiva, sensores ambientais e processos catalíticos sustentáveis. A contínua evolução nas técnicas de funcionalização e caracterização reforça seu papel como um dos materiais de destaque na nanotecnologia contemporânea.

### 2.2.1 Desenvolvimento de nanocompósitos a base de grafeno

A nanotecnologia tem sido amplamente utilizada no desenvolvimento de materiais avançados com propriedades únicas e múltiplas aplicações. Entre eles, os nanocompósitos à base de grafeno têm recebido grande atenção devido às suas excelentes propriedades físicas, químicas e mecânicas. O grafeno é um material bidimensional composto de átomos de carbono organizados em uma estrutura hexagonal, com alta área superficial e alta condutividade elétrica. Essas características fazem do grafeno um material atraente para a remediação de efluentes industriais, por ser capaz de remover poluentes tóxicos e metais pesados de forma eficiente (LIU *et al.*, 2021).

**Figura 2** - Representação da estrutura molecular do óxido de grafeno



Fonte: reproduzido de Camargos *et al.* (2017).

Os nanocompósitos à base de grafeno são obtidos pela combinação do grafeno com outros materiais, como óxidos de metal, óxidos de grafeno, materiais orgânicos e inorgânicos, para melhorar suas propriedades adsorventes e mecânicas. Estudos recentes têm mostrado que o uso de nanocompósitos à base de grafeno para remediação de efluentes apresenta alta capacidade de adsorção, alta seletividade e boa estabilidade, tornando-os promissores para a aplicação em larga escala no tratamento de efluentes industriais (MA *et al.*, 2020).

A eficiência deste na remediação de efluentes industriais é influenciada por diversos fatores, tais como tempo de contato, pH, temperatura e concentração de contaminantes. É importante otimizar essas condições operacionais para maximizar a eficiência e minimizar os custos do processo. Além disso, a regeneração dos materiais adsorventes é essencial para reduzir o impacto ambiental e garantir a sustentabilidade do processo (GHOSH *et al.*, 2020).

Outra vantagem dos nanocompósitos é sua capacidade antimicrobiana, que pode ser útil na remediação de efluentes contaminados com microrganismos patogênicos. Estudos demonstraram que nanocompósitos de grafeno podem ser eficazes na remoção de bactérias, fungos e vírus, devido às suas propriedades físicas e químicas únicas, como alta área superficial, carga superficial, atividade química e absorção de luz UV (NETHRAVATHI *et al.*, 2020).

No entanto, o desenvolvimento deste material para atuação nos efluentes industriais também enfrenta desafios, como a obtenção de grafeno de alta qualidade e a escalabilidade do processo de produção. Além disso, a toxicidade potencial do grafeno em altas concentrações devem ser considerada para garantir a segurança ambiental e humana. Portanto, mais pesquisas são necessárias para avaliar os impactos ambientais e a segurança dos nanocompósitos de grafeno em escala industrial (XU *et al.*, 2021).

Outro ponto a ser considerado é a aplicação em diferentes tipos de efluentes, pois diferentes tipos de poluentes requerem condições de operação e materiais adsorventes específicos. Por isso, é importante avaliar a eficiência dos nanocompósitos de grafeno em diferentes tipos de efluentes industriais e otimizar as condições operacionais para cada caso específico (GHOSH *et al.*, 2020).

Dentro do campo da engenharia química, assim como na engenharia sanitária e ambiental, o grafeno e seus derivados possuem propriedades marcantes que possibilita seu uso como nanoadsorventes, nanocatalisadores e nanofotocatalisadores (YOUSEFI *et al.*, 2019). Dentre estas, merecem destaque a elevada área superficial teórica ( $2630 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), alta seletividade diante de alguns compostos orgânicos, além de alta reatividade, o que o torna um fotocatalisador por excelência (KRISHNAMOORTHY; MOHAN; KIM, 2011; DREYER *et al.*, 2010; PARK; RUOFF, 2009).

Diferentes estruturas de grafeno, como esponjas, contas, fibras, membranas e nanofolhas empilhadas foram estudadas para remover uma ampla gama de substâncias orgânicas da água e do ar (YOUSEFI *et al.*, 2019). Por exemplo, o aerogel de grafeno tem sido usado para separar óleo e solvente orgânico da água (REN, 2019).

O comportamento hidrofóbico da forma reduzida do OG também torna fácil a sua separação do meio líquido, levando à redução de custos operacionais. Visando à otimização dos tratamentos de efluentes industriais por meio do emprego de materiais derivados de grafeno, vários autores têm investigado a ancoragem do OG em matrizes macro, tais como polímeros, biopolímeros, biomassa, entre outros (QIN *et al.*, 2021; LALSARE *et al.*, 2021; PRESUMIDO *et al.*, 2020). O objetivo consiste em facilitar a separação dos nanocompósitos do meio líquido após tratamento. Com esse objetivo, Zhao *et al.* (2016) promoveram a ancoragem de nanopartículas magnéticas ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) no OG-amino funcionalizado e empregou esse nanocompósito na adsorção de íons de cromo (VI), fazendo a sua posterior separação por meio de um ímã.

### 2.2.2 Interações entre o grafeno funcionalizado e demais espécies químicas

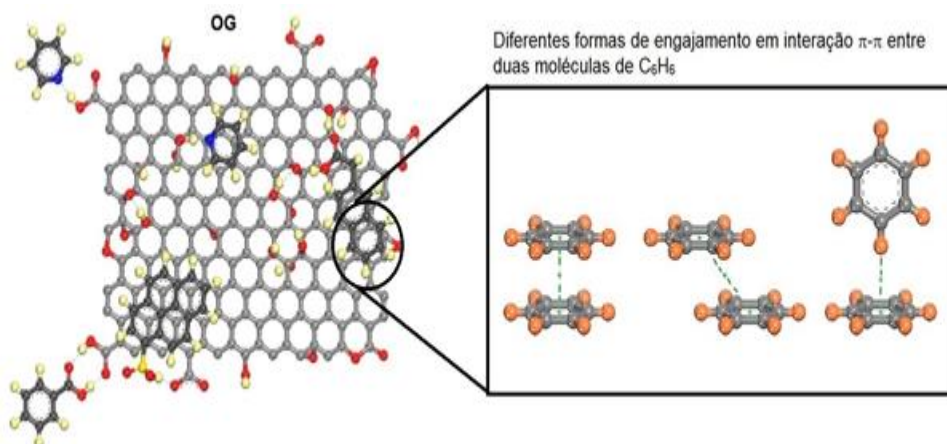
As interações eletrostáticas são frequentes em sistemas envolvendo OG/grafeno funcionalizado, envolvendo íons metálicos ou corantes iônicos. Kumar e Jiang (2017) observaram que a adsorção de íons  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  e  $\text{HAsO}_4^{2-}$  é altamente favorecida em baixo pH. No contexto natural, o adsorvente OG- $\beta$ -ciclodextrina- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  possui muitos grupos hidroxila e carboxila na superfície, conferindo-lhe carga negativa. Sob baixo pH, ocorre a protonação dos grupos superficiais (de  $\text{GO-OH}^-$  para  $\text{GO-OH}^{2+}$ ;  $\text{Fe-OH}^-$  para  $\text{Fe-OH}^{2+}$ ), facilitando a interação eletrostática com íons as(V).

Georgakilas *et al.* (2016) exploraram diversos sistemas envolvendo grafeno e óxido de grafeno (OG) funcionalizado, destacando as interações  $\pi$ - $\pi$  que governam esses sistemas. Segundo os autores, essas interações dependem da presença de sistemas  $\pi$  nas duas espécies em interação e da geometria molecular dessas espécies. A Figura 3 exemplifica um sistema onde moléculas com anéis aromáticos interagem via  $\pi$ - $\pi$  com uma estrutura de OG.

Além das forças de Van der Waals, que surgem entre o arranjo hexagonal dos átomos de carbono e estruturas de corantes contendo anéis aromáticos, também são observadas ligações de hidrogênio entre grupos hidroxila e carboxila na superfície do OG e grupos funcionalizantes (Wang *et al.*, 2014). Estas interações são cruciais e geralmente contribuem para a estabilidade

e eficácia de sistemas baseados em grafeno funcionalizado. Estas interações são caracterizadas por uma energia de ligação relativamente fraca, da ordem de  $2\text{--}4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (SCHEUFELE *et al.*, 2016).

**Figura 3** - interações  $\pi$ - $\pi$  entre os grupos benzeno e o arranjo hexagonal dos átomos de carbono do OG;



Fonte: adaptado de Georgakilas *et al.* (2016)

## 2.3 ADSORÇÃO

O processo de adsorção é um fenômeno de transferência de massa no qual certos componentes têm a capacidade de se concentrar na superfície de outras substâncias, permitindo sua separação. A adsorção ocorre na parte externa da superfície do material adsorvente, e sua eficácia é diretamente proporcional à área de contato disponível. O material adsorvido é chamado de adsorvato ou adsorbato, enquanto a superfície onde ocorreu a adsorção é denominada adsorvente ou adsorbente (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A eficiência do processo de adsorção depende de diversos fatores, como a natureza do adsorvente e do adsorvato, bem como das condições operacionais. As características do adsorvente incluem sua área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por sua vez, a natureza do adsorvato está relacionada à polaridade, tamanho da molécula, solubilidade, acidez ou basicidade. As condições operacionais, como temperatura, pH e natureza do solvente, também exercem influência sobre o processo. Além disso, a presença de diferentes espécies adsorvadas pode causar competição pelos sítios de adsorção (MCKAY, 1996; COONEY, 1998).

De acordo com McKay (1996) e Crini (2005), o mecanismo de adsorção ocorre em três etapas consecutivas:

- Transferência de massa através de uma camada líquida estagnada que envolve as partículas adsorventes.
- Transferência de massa ocorre dentro da estrutura porosa do adsorvente, movendo-se em direção aos sítios de adsorção.
- Ocorre a adsorção nos sítios disponíveis. A transferência de massa é predominantemente observada nas fases iniciais do processo, enquanto a difusão pode ocorrer ao longo de um período de tempo mais prolongado, dependendo da estrutura interna do adsorvente.

A adsorção pode ser classificada em dois tipos principais: física e química. Na adsorção física, ocorre a interação de moléculas do adsorbato com a superfície do adsorvente por meio de forças de Van der Waals, formando uma camada na superfície do adsorvente. Esse tipo de adsorção é reversível e geralmente ocorre em temperatura ambiente e pressão atmosférica. Já na adsorção química, há a formação de ligações químicas fortes entre o adsorbato e o adsorvente, resultando na formação de um novo composto químico. Esse processo é irreversível e ocorre em temperaturas elevadas e pressões mais altas (ROUQUEROL *et al.*, 2014).

Além disso, a adsorção pode ser classificada de acordo com o mecanismo envolvido, como adsorção por difusão superficial, adsorção por difusão intrapartícula e adsorção por difusão em poros. Essas diferentes classificações estão relacionadas às características do adsorbato, do adsorvente e das condições operacionais do processo (YOUSEF *et al.*, 2020).

A quantidade adsorvida de uma substância pelo adsorvente,  $q_t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), e o percentual de remoção dessa substância ( $\%_{\text{Remoção}}$ ) podem ser determinados utilizando as equações propostas por El Haddad *et al.* (2014). Essas equações são as seguintes:

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

$$\%_{\text{Remoção}} = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100 \quad (2)$$

onde:

$q$ : quantidade adsorvida (ou no equilíbrio) ( $\text{mg.g}^{-1}$ );

$C_0$ : concentração inicial do adsorbato ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$C$ : concentração final do adsorbato ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$m$ : massa de adsorvente (g);

$V$ : volume da solução (L).

### 2.3.1 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção é um tema de grande importância na área de adsorção, sendo amplamente estudada por diversos autores em diferentes sistemas e condições experimentais. A compreensão da cinética de adsorção é fundamental para o desenvolvimento e otimização de processos de adsorção eficientes e sustentáveis (KUMAR *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2020).

Existem diferentes modelos matemáticos para descrever a cinética de adsorção, como o modelo de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, sendo a escolha do modelo dependente das características do sistema em questão (KUMAR *et al.*, 2018; LI *et al.*, 2020). Além disso, a cinética de adsorção pode ser influenciada por variáveis experimentais, tais como temperatura, pH e concentração inicial do adsorbato (SRIVASTAVA *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2019).

Para o projeto de sistemas de tratamento de efluentes, a cinética de adsorção é fundamental, pois descreve a velocidade com que as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo material adsorvente, que é influenciada pelas características físico-químicas do adsorbato, adsorvente e da solução (SCHIMMEL, 2008). Além disso, a cinética de adsorção pode ser representada por modelos matemáticos, como os apresentados nas Equações 3 e 4, de Schimmel (2008). Portanto, é importante considerar as variáveis experimentais e a escolha do modelo adequado para o estudo da cinética de adsorção em um determinado sistema, visando ao desenvolvimento de processos de adsorção eficientes e sustentáveis (CHEN *et al.*, 2019; ZHOU *et al.*, 2021)

$$\text{Pseudo } 1^{\text{a}} \text{ Ordem} \quad q_t = q_{e1}[1 - e^{(-k_1 t)}] \quad (3)$$

$$\text{Pseudo } 2^{\text{a}} \text{ Ordem} \quad q_t = \frac{k_2 q_{e2}^2 t}{1 + q_{e2} k_2 t} \quad (4)$$

sendo:

$q_t$ : Quantidade de adsorbato adsorvida no tempo  $t$  (mg.g<sup>-1</sup>);

$q_{e1}$ : Capacidade de adsorção no equilíbrio de Pseudo-primeira ordem (mg.g<sup>-1</sup>);

$q_{e2}$ : Capacidade de adsorção no equilíbrio de Pseudo-segunda ordem (mg.g<sup>-1</sup>);

$k_1$ : Constante da taxa de adsorção de Pseudo-primeira ordem (min<sup>-1</sup>);

$k_2$ : Constante da taxa de adsorção de Pseudo-segunda ordem (g.mg<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>);

$t$ : Tempo (min).

Além dos modelos citados acima, Tseng *et al.*, 2014, desenvolveu um método conveniente para determinar parâmetros cinéticos de processos de adsorção por regressão não linear da equação de pseudo-enésima ordem.

Pseudo enésima ordem 
$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[1 + (n - 1)q_e^{n-1} k_n t]^{1/(n-1)}} \quad (5)$$

sendo:

$q_t$ : Quantidade de adsorbato adsorvida no tempo  $t$  (mg.g<sup>-1</sup>);

$q_e$ : Capacidade de adsorção no equilíbrio de Pseudo enésima ordem (mg.g<sup>-1</sup>);

$k_n$ : Constante da taxa de adsorção de Pseudo enésima ordem (min<sup>-1</sup>);

$n$ : enésima ordem

$t$ : Tempo (min).

### 2.3.2 Isotermas de adsorção

Quando uma quantidade de adsorvente entra em contato com um adsorbato, ocorre o processo de adsorção, no qual as moléculas do adsorbato migram do meio aquoso (ou fluido) para a superfície do adsorvente. Esse processo continua até que a concentração no líquido atinja um estado de equilíbrio, onde a capacidade de adsorção pode ser determinada. Essas concentrações de equilíbrio são influenciadas pela temperatura e outros parâmetros físico-químicos, e são descritas pela isoterma de adsorção (MARÍN, 2015).

A obtenção da isoterma envolve a medição da massa do adsorvente em um determinado volume de várias soluções com concentrações iniciais diferentes e conhecidas. Quando o equilíbrio é alcançado, é possível obter a concentração final do soluto na solução em equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente por unidade de massa (DO NASCIMENTO *et al.*, 2014).

A obtenção dos dados de equilíbrio e a descrição dos modelos matemáticos são essenciais para compreender o processo de adsorção, determinar se a purificação desejada pode ser alcançada e estimar a quantidade máxima de soluto que o adsorvente pode adsorver ( $q_e$ ). Essas informações também são importantes para avaliar a viabilidade econômica do uso do adsorvente na purificação do líquido (SCHIMMEL, 2008).

#### a) Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir descreve a adsorção como um processo superficial que ocorre em sítios específicos e localizados na superfície do adsorvente. Cada sítio de adsorção possui a mesma energia e é capaz de adsorver apenas uma molécula. Após a adsorção, as moléculas adsorvidas na superfície do sólido não interagem entre si. Quando o adsorvente é completamente coberto por uma monocamada de adsorvato, atinge-se a capacidade máxima de adsorção (CARVALHO, 2010).

Quando o equilíbrio é alcançado, o processo de adsorção cessa, revelando que o adsorvente possui uma capacidade de adsorção limitada. A isoterma de Langmuir descreve essa relação e é representada pela Equação 6.

$$q_e = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

na qual:

$q_e$  = Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase sólida (mg.g<sup>-1</sup>);

$q_{\text{máx}}$  = Concentração máxima do adsorvato na fase sólida (mg.g<sup>-1</sup>);

$K_L$  = Constante de equilíbrio de Langmuir (L.g<sup>-1</sup>)

$C_e$  = Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (mg.L<sup>-1</sup>).

#### b) Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich é utilizada em situações em que a superfície do adsorvente é heterogênea, permitindo a formação de mais de uma camada durante o processo de adsorção. Além disso, esse tipo de adsorção é considerado reversível. De acordo com a isoterma de Freundlich, a quantidade de adsorvato na superfície do sólido é diretamente proporcional à concentração do adsorvato, conforme mencionado por PICCIN (2011).

$$q_e = k_f C_e^n \quad (7)$$

sendo

$q_e$  = Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase sólida (mg.g<sup>-1</sup>);

$K_F$  = Constante de equilíbrio de Freundlich (mg.g<sup>-1</sup>)/(mg.L<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>;

$C_e$  = Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (mg.L<sup>-1</sup>);

$n$  = Constante que representa a heterogeneidade do adsorvente

### c) Modelo de Langmuir-Freundlich

A isoterma de Langmuir-Freundlich considera que a superfície do adsorvente é heterogênea, permitindo a formação de mais de uma camada de adsorvato durante o processo de adsorção. Além disso, o modelo assume que o processo de adsorção é reversível, ou seja, as moléculas de adsorvato podem ser liberadas da superfície do adsorvente. A quantidade de adsorvato na superfície do sólido é diretamente proporcional à concentração do adsorvato presente na solução (PICCIN, 2011).

Para obter a isoterma de Langmuir-Freundlich, o modelo de potência de Freundlich foi adicionado ao modelo de Langmuir, resultando em uma combinação dos dois. A representação matemática desse modelo pode ser observada na equação 7 a qual representa este modelo.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_{LF} C_e^n}{1 + K_{LF} C_e^n} \quad (8)$$

no qual:

$q_e$  = Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase sólida (mg.g<sup>-1</sup>);

$q_{m\acute{a}x}$  = Concentração máxima do adsorvato na fase sólida (mg.g<sup>-1</sup>);

$C_e$  = Concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida (mg.L<sup>-1</sup>);

$K_{LF}$  = Constante de equilíbrio de adsorção;

$n$  = Fator de heterogeneidade do adsorvente

## 2.4 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

A termodinâmica desempenha um papel fundamental na compreensão dos processos de adsorção, fornecendo informações essenciais sobre as condições termodinâmicas envolvidas. A energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) é um parâmetro termodinâmico relevante que avalia a espontaneidade de uma reação, incluindo a adsorção (FOO *et al.*, 2020).

A equação de Gibbs-Helmholtz é frequentemente utilizada para calcular a variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura e da constante de equilíbrio de adsorção ( $K$ ). Essa constante é determinada a partir das concentrações de equilíbrio do soluto na solução e no adsorvente. A análise termodinâmica é crucial para avaliar a viabilidade e eficiência do processo de adsorção, bem como para compreender os mecanismos envolvidos (FOO *et al.*, 2020).

Além disso, a entalpia ( $\Delta H$ ) e a entropia ( $\Delta S$ ) também podem ser calculadas a partir dos dados experimentais de adsorção, fornecendo informações sobre a natureza das interações entre o adsorvente e o soluto. Um valor negativo de  $\Delta H$  indica uma adsorção exotérmica, com interações predominantemente de natureza química entre o adsorvente e o soluto. Por outro lado, um valor positivo de  $\Delta S$  indica que o processo de adsorção está associado a um aumento da desordem (LIMA *et al.*, 2019).

Uma abordagem comum para determinar os parâmetros termodinâmicos é o gráfico de  $\ln(K)$  *versus*  $1/T$ , em que  $K$  é a constante de Henry, a qual é adimensional, para o cálculo desta constante faz-se necessário uma correção multiplicando pelo peso molecular do adsorvato, pelo coeficiente de atividade e também pela concentração do adsorvato que mais se assemelha a um gás ideal, conforme literatura (RUTHVEN, 2001; LIMA *et al.*, 2019) e  $T$  é a temperatura absoluta. Esse gráfico deve apresentar uma relação linear com uma inclinação correspondente a  $-\Delta H/R$ , sendo  $R$  a constante dos gases ideais. A interceptação desse gráfico com o eixo  $y$  fornece o valor de  $\Delta S/R$ . A variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) é o critério fundamental para avaliar a espontaneidade do processo, sendo que um valor de  $\Delta G < 0$  indica que o processo ocorre de forma espontânea a uma determinada temperatura (MAFRA *et al.*, 2013).

Essas considerações termodinâmicas são cruciais para compreender os aspectos energéticos envolvidos na adsorção e auxiliam na seleção e otimização de processos de adsorção eficientes e sustentáveis. A determinação dos parâmetros termodinâmicos, como entalpia ( $\Delta H$ ), entropia ( $\Delta S$ ) e energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), é de fundamental importância para avaliar a espontaneidade e a natureza exotérmica ou endotérmica de um processo de adsorção. Esses parâmetros podem ser calculados e avaliados utilizando equações termodinâmicas estabelecidas, como as Equações 9 e 10.

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (9)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (10)$$

em que:

$K$  = constante ADIMENSIONAL que relaciona a constante de equilíbrio obtida para as diferentes temperaturas com o peso molecular do adsorvato assumindo as aproximações da Lei de Henry (LIMA *et al.*, 2019).

$T$  = temperatura (K);

$R$  = constante dos gases ( $8.314 \times 10^{-3}$  kJ/(K.mol)).

## 2.5 ADSORÇÃO DO FURFURAL

O furfural é um composto orgânico utilizado na produção de diversos produtos químicos, e a sua remoção de efluentes industriais é um desafio importante devido aos seus efeitos tóxicos e ambientais negativos.

Alguns estudos recentes têm explorado a adsorção de furfural. Por exemplo, Nascimento *et al.* (2020) investigaram a adsorção de furfural no carvão do endocarpo de açaí antes e após sua funcionalização térmica e química. Os estudos de adsorção mostraram que o tempo de equilíbrio adsorvente-adsorvato foi atingido em 90 min, além disso, os dados seguiram um modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Nos estudos de equilíbrio, o modelo que apresentou melhor ajuste foi o de Sips, apresentando uma capacidade máxima de adsorção de 48,016 mg.g<sup>-1</sup>. O carvão ativado do endocarpo de açaí conseguiu remover 52% do furfural.

Em 2021, Mateo *et al.* estudaram o endocarpo de azeitona proveniente do processamento de azeite e azeitona de mesa como bioadsorvente de baixo custo para remoção de furfural de soluções aquosas, estes realizaram conjuntos experimentais de adsorção para estudar o efeito do tamanho de partícula, velocidade de agitação, carga adsorvente, temperatura e concentração inicial de furfural. Como resultados, maiores porcentagens de adsorção foram observadas quando o endocarpo da azeitona (EA) fragmentado era menor que 1,2 mm, velocidade de agitação na faixa de 80–250 rpm e carga de adsorvente de 90 g EA/300 cm<sup>3</sup> de solução de furfural (1 g.dm<sup>-3</sup>). Os valores das capacidades de adsorção de equilíbrio, qe, variaram de 0,270 a 4,750 mg.g<sup>-1</sup> para concentrações iniciais de furfural de 0,78 g.dm<sup>-3</sup> a 5,89 g.dm<sup>-3</sup>.

Com base nas discussões atuais sobre tecnologias emergentes para tratamento de efluentes industriais, observa-se que, até o presente momento, não há registros na literatura científica que tratem da aplicação do óxido de grafeno como adsorvente específico para o furfural.

Este composto orgânico, amplamente empregado na indústria química como precursor de solventes, resinas e intermediários de alto valor agregado, apresenta características estruturais e físico-químicas que favorecem sua interação com superfícies adsorventes, o que potencializa seu tratamento por métodos de adsorção. Apesar do crescente interesse pelo óxido

de grafeno em sistemas de purificação ambiental, seu uso direcionado à remoção de furfural permanece inexplorado, evidenciando uma lacuna relevante no conhecimento científico.

A ausência de estudos específicos que relacionem o óxido de grafeno à adsorção de furfural aponta para uma oportunidade promissora de investigação.

Tais estudos poderão contribuir significativamente para o avanço dos processos de remediação ambiental, permitindo o desenvolvimento de estratégias inovadoras e sustentáveis para a remoção de furfural de matrizes líquidas contaminadas. Além disso, a compreensão dos mecanismos de adsorção envolvidos poderá subsidiar a otimização de sistemas híbridos de tratamento, reforçando o papel do óxido de grafeno como plataforma adsorvente versátil em aplicações industriais.

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

Nesta seção serão apresentados inicialmente os materiais utilizados e o processo de produção e de ativação do óxido de grafeno, assim como informações sobre a caracterização dos mesmos. Em seguida serão apresentadas as metodologias utilizadas nos estudos de adsorção.

#### **3.1 PRODUÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO**

A produção de óxido de grafeno tem sido objeto de intensa pesquisa devido às suas propriedades únicas e potenciais aplicações em diversas áreas, como eletrônica, energia e materiais compósitos.

##### **3.1.1 Síntese do óxido de grafeno (OG)**

A síntese do óxido de grafeno (OG) foi realizada a partir da oxidação do grafite utilizando o método de Hummers modificado, como descrito em estudos anteriores (ARAÚJO *et al.*, 2018; FRAGA *et al.*, 2019a; HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Inicialmente, uma quantidade de 1,0 g de grafite de alta pureza (99% P.A., Synth) foi adicionada à 25 mL de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% P.A., VETEC/Merck), e a mistura foi mantida a uma temperatura de 5 °C com agitação até a completa homogeneização. Em seguida, foram adicionados lentamente

3,0 g de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ , Moderna) à mistura, enquanto a temperatura era elevada para 32 °C e mantida nesse patamar por um período de 6 horas.

Após a oxidação do grafite, foram adicionados 35 mL de solução de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 37% m/m) para finalizar a reação, seguido pela adição de 200 mL de água destilada. A suspensão resultante do óxido de grafite foi submetida a uma lavagem com 50 mL de solução de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$  25% m/v) e posteriormente lavada várias vezes com água destilada até que o pH da suspensão fosse neutralizado.

Após a lavagem do óxido de grafite, a suspensão foi colocada em processo de esfoliação mecânica em banho ultrassônico (Elma, 70Hz) por um período de 4h, dessa forma foi obtido o óxido de grafeno em multicamadas (OGm).

### 3.1.2 Tio-Funcionalização do Óxido de grafeno

Com o propósito de sintetizar o óxido de grafeno tio funcionalizado (OG-SH) a metodologia experimental empregada baseou-se no procedimento descrito por Wang et al. (2018). Entretanto, aprimoramentos foram realizados, utilizando o tiocianato de potássio como fonte de enxofre nucleofílico, seguindo procedimentos realizados de Thomas *et al.* (2014). Compostos orgânicos sulfurados, como o tioacetato, têm sido usados para funcionalizar o OG através do ataque do nucleófilo tiol ao carbono eletrofílico mais próximo do anel epóxido ou à ligação  $\text{C}=\text{C}$  adjacente, provocando a abertura do anel epóxido. O ataque nucleofílico ocorre sob condições brandas ( $\sim 50^\circ\text{C}$ , 5h), e o novo OG-tio-funcionalizado foi obtido.

Inicialmente, 100 mg de óxido de grafeno foram dispersos em 50 mL de dimetil sulfóxido (DMSO) por uma hora sob banho de ultrassom. Em seguida, adicionou-se 10 mg de tiocianato de potássio à solução, a qual foi agitada e aquecida a  $50^\circ\text{C}$  por 5,5 horas. Após resfriamento à temperatura ambiente, a mistura foi tratada com 5 mL de  $\text{HCl}$  ( $1\text{ mol.L}^{-1}$ ) e, em seguida, centrifugada. Os sólidos foram secos em estufa a  $30^\circ\text{C}$ , resultando em um pó preto escamoso de OG-SH.

## 3.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO (OG) ANTES E APÓS FUNCIONALIZAÇÃO

Foi realizada a caracterização do OG, tanto antes quanto após a ativação, utilizando diversas técnicas analíticas. Entre elas, destacam-se a microporosimetria, que inclui a análise de área de superfície por isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET); espalhamento dinâmico

de luz (DLS); microscopia eletrônica de varredura (MEV); análise termogravimétrica (TGA); análise termogravimétrica derivada (DTG); espectroscopia na região de infravermelho (FT-IR); difração de raios X (DRX); As análises e técnicas de caracterização do óxido de grafeno em multicamadas antes e após a funcionalização foram realizadas visando à investigação das propriedades destes materiais e sua influência na adsorção do furfural.

### **3.2.1 Espectroscopia na região de infravermelho (FTIR)**

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica amplamente utilizada para análise de compostos orgânicos e inorgânicos, fornecendo informações importantes sobre os grupos funcionais presentes na amostra. A absorção de radiação infravermelha ocorre devido aos movimentos rotacionais e vibracionais dos grupos moleculares e ligações químicas, resultando em aumento da amplitude das vibrações moleculares (LOPES & FACIO, 2004).

A análise pode ser realizada em um espectrômetro no infravermelho (IV) por meio de transmitância em pastilhas de KBr ou por meio de transmitância direta em cristal ATR (Reflectância Atenuada Total). A FTIR tem como objetivo comprovar a efetividade de protocolos de síntese, como oxidação e ativação, revelando quais grupos funcionais ficaram agregados à superfície dos materiais. Além disso, a técnica embasa a investigação da influência de determinados grupos funcionais nas interações adsorvente-adsorvato."

A análise foi realizada no espectrofotômetro FTIR, modelo IRPRESTIGE-21 da SHIMADZU, do Laboratório de Química Orgânica Medicinal do Departamento de Química da UFPB, com pastilhas de KBr sendo utilizadas como suporte para as amostras e faixa espectral de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS)**

A microscopia eletrônica é uma técnica amplamente utilizada para observar estruturas em escala microscópica. Duas técnicas comuns são a microscopia de transmissão eletrônica (TEM) e a microscopia de varredura eletrônica (MEV).

A microscopia de transmissão eletrônica envolve a passagem de um feixe de elétrons através da amostra, fornecendo uma imagem bidimensional da estrutura interna do material. Essa técnica é aplicada em estudos de nanotecnologia e caracterização de materiais em escala

nanométrica, como nanopartículas, membranas celulares e fibras (HSIEH *et al.*, 2019; KIM *et al.*, 2020).

Por outro lado, a microscopia de varredura eletrônica utiliza um feixe de elétrons para varrer a superfície da amostra, gerando uma imagem tridimensional de sua estrutura. Essa técnica é amplamente empregada na caracterização de materiais em diversas áreas, incluindo engenharia de materiais, biologia e geologia (VENKATESHAIAH *et al.*, 2020).

Ambas as técnicas de microscopia eletrônica são cruciais para analisar materiais em escala microscópica, fornecendo informações sobre a estrutura e a composição química dos materiais investigados.

Para a avaliação das propriedades morfológicas das amostras de óxido de grafeno, foram realizadas análises utilizando microscopia de transmissão eletrônica (TEM) ou microscopia de varredura eletrônica (MEV), quando a primeira não foi possível. Antes da análise, as amostras foram secas em vácuo a uma temperatura inferior a 80 °C. As imagens foram obtidas utilizando um microscópio de varredura (ou transmissão) eletrônica equipado com lentes confocais, em um sistema sob vácuo, para permitir a condução dos elétrons emitidos pelo canhão através das amostras.

A técnica de espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDS), é amplamente utilizada para análise química qualitativa e quantitativa de materiais. Através da detecção e análise dos raios-X emitidos por uma amostra quando submetida a um feixe de elétrons, é possível obter informações sobre a composição elementar e a distribuição espacial dos elementos presentes (SILVA *et al.*, 2013).

O EDS é frequentemente utilizado em conjunto com a microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde um feixe de elétrons é direcionado para a superfície da amostra, gerando interações que resultam na emissão de raios-X. Esses raios-X são então coletados pelo detector de EDS e convertidos em sinais elétricos que são processados para a identificação dos elementos químicos presentes na amostra (PALA *et al.*, 2019).

Essa técnica tem aplicações em diversas áreas, como ciência dos materiais, geologia, metalurgia, ciências biológicas e forenses. Na ciência dos materiais, por exemplo, o EDS é utilizado para caracterizar a composição química de materiais, identificar fases presentes em ligas metálicas, analisar a distribuição de elementos em materiais compósitos, entre outras aplicações (WILLIAMS; CARTER, 2009).

### 3.2.3 Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimétrica derivada (DTG)

A termogravimetria é uma técnica valiosa na caracterização do OG, permitindo avaliar sua estabilidade térmica e degradação. Diferentes estudos têm utilizado a termogravimetria para comparar a estabilidade térmica de materiais à base de OG.

Para complementar a análise espectroscópica, a termogravimetria foi empregada para avaliar a estabilidade térmica e o percentual de perda do OG antes e após a funcionalização. Por meio da perda percentual de massa em determinadas faixas de temperatura, foi possível estimar qualitativamente a presença de certos grupos funcionais nas amostras. Adicionalmente, o grau de oxidação do OG presente nas amostras foi estimado por meio da termogravimetria, como reportado na literatura (MUÑOZ *et al.*, 2018; SHEN *et al.*, 2010). As análises foram realizadas em um analisador termogravimétrico com fluxo de  $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  de nitrogênio e faixa de temperatura de 30-1000°C com rampa de aquecimento de  $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .

### 3.2.4 Microporosimetria (BET) e espalhamento dinâmico de luz (DLS)

A análise de área superficial específica e volume de poros é uma técnica utilizada para determinar as características texturais de materiais porosos. Segundo Brunauer *et al.* (1938), a análise de área superficial específica é baseada na adsorção de moléculas de um gás (geralmente nitrogênio) na superfície do material poroso, enquanto que a determinação do volume de poros é realizada a partir da medida do volume de gás adsorvido em diferentes pressões.

Essa técnica tem sido amplamente utilizada na caracterização de diversos materiais, como zeólitas (SANTOS *et al.*, 2009), carvão ativado (YANG *et al.*, 2018) e óxidos metálicos (TANG *et al.*, 2021). Além disso, a análise de área superficial específica e volume de poros é uma técnica fundamental na caracterização de materiais nanoporosos, como o óxido de grafeno (OG).

As amostras foram analisadas em um analisador de área superficial com fluxo de nitrogênio a 77 K e secas em estufa a uma temperatura não maior que 80 °C para evitar a redução térmica do OG. Os resultados obtidos forneceram informações importantes sobre a porosidade e área superficial específica do OG, permitindo uma melhor compreensão das suas características estruturais. Adicionalmente, a distribuição do tamanho de partícula e a área de superfície específica das amostras de OG e OG-SH em suspensão aquosa foram analisadas em

um granulômetro de espalhamento dinâmico de luz (DLS) modelo Mastersizer 2000 (Malvern) com faixa de tamanho de partícula de 0,02–2000,00 nm.

### 3.2.5 Difração por Raio X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é uma técnica amplamente utilizada na caracterização de materiais, permitindo a análise de sua estrutura cristalina e identificação de fases presentes (CULLITY; STOCK, 2001). Através da interação dos raios X com a estrutura do material, é possível obter um padrão de difração que fornece informações sobre o arranjo dos átomos no cristal.

A análise de difração de raios X é baseada no princípio da difração de Bragg, que estabelece que os raios X incidentes em uma estrutura cristalina são difratados em ângulos específicos, determinados pela distância entre os planos de rede do cristal e o comprimento de onda dos raios X utilizados. O padrão resultante é registrado em um detector e interpretado para determinar os parâmetros estruturais do material, como o espaçamento entre os planos de rede e a orientação cristalográfica (JENKINS; SNYDER, 1996).

A DRX é aplicada em uma variedade de áreas, incluindo ciência dos materiais, química, física, geologia e engenharia. É uma técnica não destrutiva que pode ser usada para analisar tanto materiais cristalinos como amorfos. Além disso, a DRX é frequentemente combinada com outras técnicas de caracterização para fornecer informações complementares sobre as propriedades dos materiais (KLUG; ALEXANDER, 1974).

Para realizar a análise de DRX, é necessário um equipamento específico, como um difratômetro de raios X. O padrão de difração obtido é comparado com bancos de dados de difração para identificar as fases presentes no material e obter informações sobre sua estrutura cristalina (SCARDI; LEONI, 2020).

Os difratogramas de Raios-X foram obtidos em difratômetro BRÜKER, modelo D2 PHASER equipado com radiação Cu-K $\alpha$ , com uma faixa de varredura de 5° a 85° com passo de 0,02° min<sup>-1</sup>. Antes de submetidas à análise de DRX, as amostras foram recobertas com partículas de ouro sob efeito de vácuo para melhorar a resolução das imagens.

### 3.2.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica poderosa utilizada para analisar a interação de luz com a matéria, proporcionando informações detalhadas sobre estrutura molecular, composição química e conformação de materiais. Ela se baseia no efeito Raman, descoberto por Chandrasekhara Venkata Raman em 1928, onde fótons incidentes interagem com as vibrações moleculares de uma substância, resultando em um espalhamento inelástico da luz. Este fenômeno gera um espectro característico que é altamente sensível a pequenas mudanças na estrutura molecular, proporcionando informações valiosas sobre ligações químicas, grupos funcionais e estados de oxidação (SMITH; DENT, 2005).

Esta análise aproveita dois tipos de espalhamento de luz: o espalhamento elástico (Rayleigh), onde a maior parte da luz incidente é espalhada sem mudança de energia, e o espalhamento inelástico (Raman), onde uma pequena fração da luz é espalhada com mudança na energia, correspondente à energia das vibrações moleculares (FERRARO; NAKAMOTO, 2003).

O espectro resultante consiste em picos que correspondem às frequências das vibrações moleculares da amostra, deslocados em relação à linha de base devido ao efeito Doppler, e fornece informações detalhadas sobre modos vibracionais, grupos funcionais e conformação molecular. Segundo Sainsbury *et al.* (2016), a espectroscopia de Raman revela aumentos no grau de desordem ou defeitos no plano basal do grafeno. Essas alterações são evidenciadas pelos picos observados nos espectros: um aumento na intensidade da banda 2D e uma redução na intensidade do pico na banda D. O pico característico do grafeno na banda G permanece presente ao longo das medições.

Esta técnica pode ser aplicada em uma variedade de campos científicos e industriais, incluindo química, biologia, ciência de materiais, farmacologia, arqueologia e geologia, permitindo a identificação de compostos químicos, caracterização de biomoléculas, análise de polímeros, nanomateriais, semicondutores, controle de qualidade de medicamentos, estudos de interações moleculares, entre outros.

As análises foram realizadas com o equipamento Microscópio Confocal Raman, marca: WITEC, modelo: Alpha 300 S, Nº série: 100-1100-346, sendo utilizado comprimento de onda de 633 nm.

### 3.3 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE FURFURAL

As análises de adsorção foram realizadas com o furfural da marca SIGMA-ALDRICH em solução, para produzir uma solução com concentração de  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ , foi utilizado 0,86mL de furfural em 1000 mL de álcool etílico (99% P.A., Química Moderna), a densidade do furfural utilizado foi de  $1,16 \text{ g.cm}^{-3}$ , conforme sugerido por Li *et al.* (2016) e Monlau *et al.* (2015).

A partir da solução estoque, foram produzidas a outras concentrações, realizando as respectivas diluições, sendo obtidas soluções de 100, 200, 300, 400, 500 e  $600 \text{ mg.L}^{-1}$ , concentrações similares foram utilizadas por GONZÁLEZ (2021) Estas soluções foram utilizadas para construção da curva analítica no espectrofotômetro UV-Visível.

O comprimento de onda usado para construção da curva foi 298 nm, sendo este obtido após realização da varredura da solução realizada no respectivo espectrofotômetro.

### 3.4 ENSAIOS PRELIMINARES DE ADSORÇÃO

Para iniciar o processo de avaliação de adsorção foi realizada um teste inicial utilizado o óxido de grafeno antes e após a funcionalização, foram retiradas amostras de 25mL do contaminante a uma concentração de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ , sendo adicionado a cada amostra 10mg do OG-SH e uma quantidade equivalente de OG. Na literatura não existe registro referente a utilização de OG para adsorção do furfural, deste modo fez-se necessário avaliar inicialmente se este tem a capacidade de adsorver este contaminante.

O teste inicial de adsorção foi realizado em duplicata sob uma agitação constante em uma mesa agitadora (marca Quimis, modelo Q225M), a 250 rpm por 120 minutos à temperatura ambiente. Ao final da adsorção as amostras foram filtradas e analisadas no espectrofotômetro UV-vis. Foi observado que o óxido de grafeno sem funcionalização não adsorveu o furfural e que o OG-SH conseguiu remover aproximadamente 60% do adsorvato da amostra. Deste modo, iniciou-se a investigação referente as características e perfis cinéticos de adsorção do OG-SH.

Após realização do teste preliminar, realizou-se o estudo de adsorção para definir a relação massa/volume. Para tanto, inicialmente foram realizados ensaios de adsorção do furfural utilizando, para cada uma das amostras, 25 mL da solução do contaminante a  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . As massas de adsorventes foram 5; 10, 40 e 70 mg do OG-SH. As amostras foram submetidas à uma agitação constante em uma mesa agitadora (marca Quimis, modelo Q225M), a 250 rpm por 120 minutos à temperatura ambiente. Após o término desse tempo, as amostras foram analisadas no UV-vis, verificando suas concentrações finais. As concentrações finais e foram

determinadas utilizando o espectrofotômetro UV-Vísivel (Thermo Scientific, modelo Genesys 10).

A capacidade de adsorção ( $q$ ) e a eficiência de remoção percentual ( $\%_{\text{Remoção}}$ ) foram calculadas, utilizando-se as Equações 01 e 02, respectivamente, citadas na revisão bibliográfica.

### 3.5 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

No estudo da cinética de adsorção, foram preparadas soluções de furfural com concentrações de 100, 200, 300, 400, 500 e 600  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , a partir de uma solução estoque de 1000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . As soluções recém-preparadas foram transferidas em alíquotas de 25 mL para erlenmeyers, juntamente com o volume/massa determinado no estudo de massa do novo adsorvente.

Os erlenmeyers foram colocados em um agitador, sob constante agitação a 250 rpm e temperatura ambiente ( $\sim 28^\circ\text{C}$ ), por diferentes intervalos de tempo, incluindo 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120 e 180 minutos. Após cada intervalo de tempo, as amostras foram analisadas para determinar a concentração de furfural ( $C_t$ ) em cada momento, a fim de calcular a capacidade de adsorção ( $q_t$ ), utilizando a Equação 01.

A fim de entender o comportamento dos adsorventes durante a adsorção, foram aplicados os modelos de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem e pseudo-enésima ordem, conforme descrito no item 2.3.1.

### 3.6 ESTUDO DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Para o estudo de equilíbrio, foram realizados ensaios cinéticos em diferentes concentrações iniciais e diferentes tempos para determinar as capacidades de adsorção ( $q_t$ ). As amostras foram submetidas a uma agitação constante de 250 rpm em uma mesa agitadora durante vários intervalos de tempo, conforme descrito na seção 3.5 (YANG *et al.*, 2011). As concentrações de furfural nas soluções, tanto no início quanto no equilíbrio, foram medidas utilizando um espectrofotômetro UV-visível. Foram utilizadas concentrações de 100, 200, 300, 400, 500 e 600  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ .

A capacidade de adsorção, uma vez alcançado o equilíbrio, foi calculada utilizando a Equação 11, onde  $C_0$  e  $C_e$  representam as concentrações inicial e de equilíbrio do furfural ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), respectivamente;  $m$  é a massa do adsorvente (g) e  $V$  é o volume da solução (L).

$$q_e = \left( \frac{c_0 - c_e}{m} \right) V \quad (11)$$

Os resultados obtidos nos ensaios de equilíbrio foram inicialmente ajustados para os modelos de isotermas de adsorção citados no item 2.3.2. Foi utilizado o aplicativo Origin Pro 8® para a avaliação dos modelos, comparando os resultados obtidos experimentalmente as curvas resultantes dos modelos apresentados das equações de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich.

### 3.7 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

A fim de avaliar as mudanças de energia do processo de adsorção, Entalpia de adsorção ( $\Delta H^\circ$ ); Energia livre de Gibbs da adsorção ( $\Delta G^\circ$ ); e Entropia de adsorção ( $\Delta S^\circ$ ), foram realizados os testes de equilíbrio de adsorção (semelhante aos descritos no tópico 3.6) mediante a variação da temperatura de operação do sistema. Para isso, os erlenmeyers contendo as diferentes soluções de furfural utilizadas nos experimentos, foram postos na incubadora Shaker Marconi, modelo MA-420, pré-aquecida na temperatura estabelecida para os experimentos 25 °C, 40 °C e 55 °C. O tempo de duração do experimento foi de 60 minutos. Os experimentos foram realizados sob as seguintes condições: velocidade de agitação, 250 rpm, e dosagem de 10 mg de OG-SH obtida no estudo de massa, as concentrações de furfural variaram de 100–600 mg. L<sup>-1</sup>.

As funções de estado termodinâmicas ( $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta G^\circ$  e  $\Delta S^\circ$ ) foram obtidas aplicando-se a equação de van't Hoff e a Lei de Henry, descrita nas Equações 9 e 10; assim como os gráficos e suas respectivas linearizações, que foram obtidos mediante uso do método da regressão linear.

### 3.8 REGENERAÇÃO DO ADSORVENTE

Para avaliar as perdas no desempenho de adsorção após diversos ciclos de adsorção-dessorção, foram realizados experimentos de regeneração do adsorvente. Após a adsorção do furfural nas condições experimentais descritas no item 3.5, o óxido de grafeno tio funcionalizado OG-SH foi separado da solução de furfural por meio de centrifugação e lavado três vezes com água destilada para remover o contaminante não adsorvido. Em seguida, a amostra foi transferida para um frasco de 25 mL contendo água destilada e colocada em uma incubadora Shaker Marconi, modelo MA-420, ajustada a 55 °C. Conforme relatado na

literatura, a dessorção de poluentes orgânicos, como pesticidas e compostos aromáticos, ocorre em temperaturas mais elevadas do que o processo de adsorção (CHEN *et al.*, 2016). Os experimentos de dessorção foram realizados a 300 rpm por 1 hora, em pH neutro (~7,00).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados os resultados obtidos no presente estudo. Inicialmente, para uma compreensão dos fenômenos que estão acontecendo, são discutidos os resultados da caracterização dos materiais (óxido de grafeno e OG-SH). Em seguida são mostrados, discutido, interpretados e modelados os resultados dos experimentos de adsorção.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

A seguir são abordados os resultados das análises de caracterização do óxido de grafeno antes e após a funcionalização.

#### 4.1.1 Espectroscopia na região de infravermelho (FTIR)

A técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para investigar as alterações estruturais e químicas ocasionadas pela funcionalização do óxido de grafeno (OG) com grupos contendo enxofre. O espectro comparativo revelou diferenças significativas entre o OG e o OG-SH, permitindo uma avaliação detalhada das modificações nas bandas de absorção relacionadas aos grupos funcionais presentes antes e após o tratamento químico.

No espectro do OG, observou-se uma banda larga em aproximadamente  $3400\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento vibracional de grupos hidroxila ( $\text{-OH}$ ), incluindo água adsorvida na superfície do material. A presença de uma banda intensa próxima a  $1720\text{ cm}^{-1}$  indica a existência de grupos carboxílicos ( $\text{C=O}$ ), enquanto a vibração em torno de  $1620\text{ cm}^{-1}$  corresponde às ligações  $\text{C=C}$  dos domínios grafiticos da estrutura basal. As bandas entre  $1050$  e  $1250\text{ cm}^{-1}$  são relacionadas aos estiramentos  $\text{C-O}$ , comuns em grupos epóxi e alcoólicos, características típicas de materiais derivados do grafeno oxidado (GEORGAKILAS et al., 2012).

Após a funcionalização, o espectro do OG apresenta alterações relevantes. A banda associada aos grupos  $\text{-OH}$  diminui significativamente em intensidade, sugerindo a conversão desses grupos em outras funções, possivelmente contendo enxofre. Há evidência de uma nova absorção entre  $2550$  e  $2600\text{ cm}^{-1}$ , compatível com o estiramento de grupos tiol ( $\text{-SH}$ ), ainda que de baixa intensidade, como é comum na literatura para essa funcionalização (YU et al.,

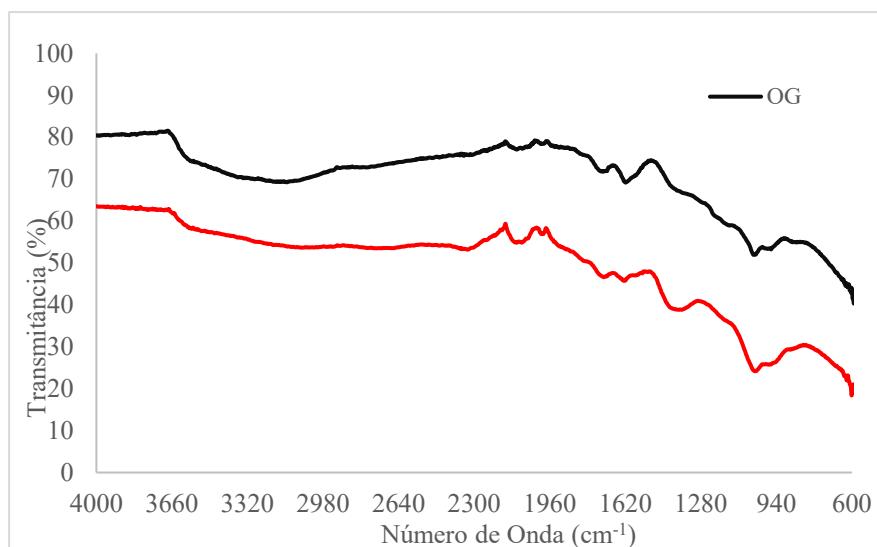
2020). Observa-se também um deslocamento ou atenuação da banda em  $\sim 1720\text{ cm}^{-1}$ , o que indica a participação dos carbonílicos em reações que resultaram na formação de tioésteres ou outras estruturas sulfuradas. Por fim, há intensificação das bandas entre  $900$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$ , atribuída à formação de ligações C–S e S=O, que reforçam a presença de grupos tioéteres e sulfonas na estrutura funcionalizada (PINHEIRO-GARCÍA; SEMETHEY, 2023).

Essas transformações estruturais são consistentes com reações de funcionalização por enxofre, que promovem abertura de epóxidos e inserção de átomos de enxofre de forma covalente à matriz do grafeno (LUONG et al., 2015). Além das alterações espectrais principais decorrentes da funcionalização com enxofre, observa-se a presença de uma banda significativa em aproximadamente  $1380\text{ cm}^{-1}$  no espectro FTIR da amostra funcionalizada. Essa banda é comumente atribuída à vibração de deformação dos grupos C–H (principalmente metilas –CH<sub>3</sub> ou metilenos –CH<sub>2</sub>), indicando a introdução de unidades alquila à estrutura do óxido de grafeno. Em alguns contextos, essa banda também pode refletir a presença de grupos sulfonados (–SO<sub>3</sub>H), cuja absorção tende a se sobrepor às vibrações C–H, principalmente em materiais sulfurados com alta densidade de carga (HUONG et al., 2024).

A incorporação desses grupos desempenha papel crucial no aumento da capacidade de adsorção de furfural, uma molécula polar com grupo carbonílico reativo. Os grupos sulfonados funcionam como sítios ácidos de Brønsted, favorecendo a interação com o furfural por meio de ligações de hidrogênio e forças eletrostáticas. Assim, essa evidência espectroscópica apoia a hipótese de que a funcionalização com enxofre melhora significativamente a capacidade de adsorção do furfural, como já observado em sistemas sulfurados aplicados à catálise verde e purificação de efluentes orgânicos (PINHEIRO-GARCÍA; SEMETHEY, 2023; GONÇALVES et al., 2024).

Do ponto de vista das propriedades físico-químicas, a modificação da superfície do OG por grupos contendo enxofre altera significativamente a polaridade e a capacidade de interação com espécies químicas externas. Esses grupos são frequentemente associados ao aumento da capacidade de adsorção de moléculas polares como o furfural, conforme demonstrado por estudos recentes (HUONG et al., 2024; GONÇALVES et al., 2024). Assim, os dados obtidos por FTIR não apenas confirmam a funcionalização bem-sucedida, como também evidenciam o potencial do material modificado em aplicações tecnológicas avançadas.

**Figura 4** – Espectros na região de infravermelho (FTIR) de Óxido de grafeno tio funcionalizado (OG-SH) e Óxido de grafeno OG.



Fonte: AUTOR (2025).

#### 4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS)

A técnica de MEV é amplamente utilizada para análise morfológica e topográfica de materiais, incluindo o óxido de grafeno. Através do MEV, é possível examinar a morfologia dos folhetos de óxido de grafeno, assim como identificar defeitos, tais como rasgos ou áreas de desprendimento. O MEV utiliza um feixe de elétrons que é varrido sobre a superfície da amostra, fornecendo imagens de alta resolução. Além disso, o MEV permite uma análise detalhada das propriedades incorporadas do material, fornecendo informações valiosas para o entendimento de suas características físicas e químicas.

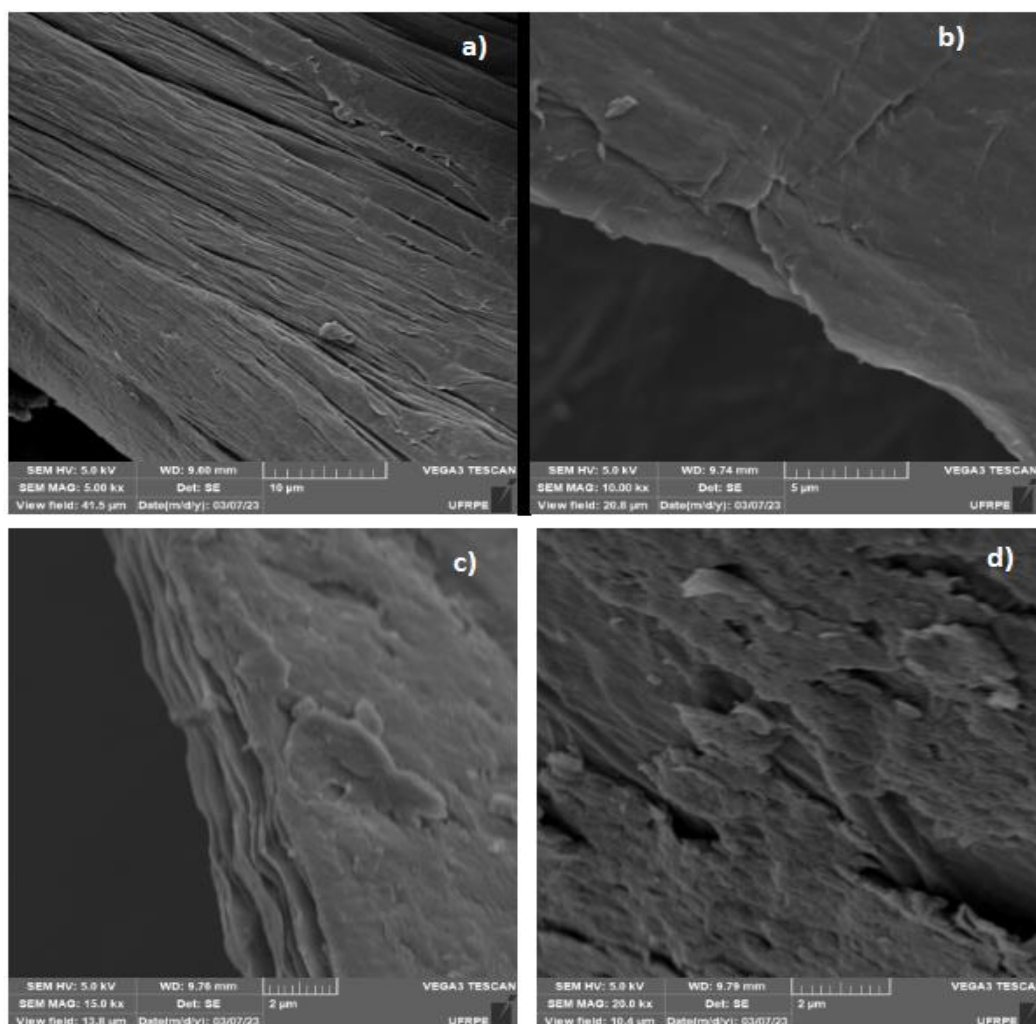
A Figura 5 apresenta algumas imagens transmitidas por Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da superfície do filme de óxido de grafeno funcionalizado com enxofre, denominado OG-SH. Através das imagens, pode-se observar um aspecto enrugado com vários dobramentos, indicando uma superfície irregular do óxido de grafeno. Essa estrutura é caracterizada por escamas e multicamadas dobradas, conferindo ao material uma grande área superficial.

Nas imagens, também são identificadas estruturas menores a folhas amassadas, conhecidas como nanofolhas de óxido de grafeno, conforme relatado por Saiphaneendra et al.

(2017). Essas características são consistentes com as observações feitas por Yao et al. (2014) em suas micrografias.

A imagem de corte transversal do filme (Figura 5c) revela a estrutura em camadas do óxido de grafeno. É possível observar que a distância entre essas sessões aumenta à medida que o grau de aproximação é mais elevado. Esse aumento na distância entre as camadas é um reflexo da mudança química ocorrida durante o processo de funcionalização. Essas observações destacam a morfologia complexa do óxido de grafeno funcionalizado e a influência do grau de sustentação na estrutura em camadas.

**Figura 5** – Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para as amostras de OG-SH.



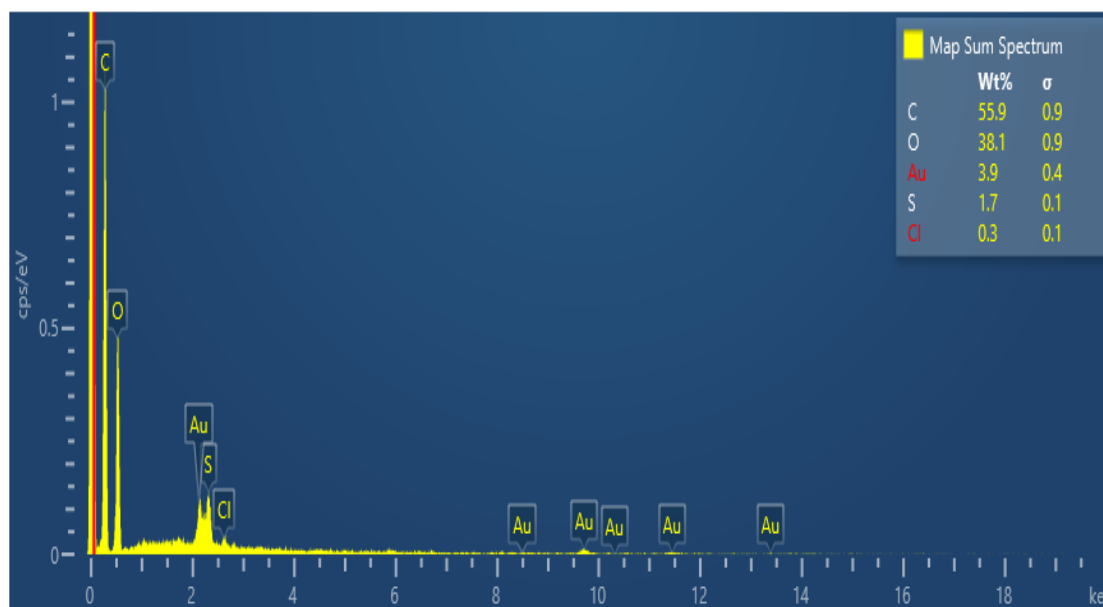
Fonte: AUTOR (2024).

A aplicação da Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS) na análise do óxido de grafeno funcionalizado permitiu obter informações valiosas sobre sua composição química. A detecção do enxofre (S) no óxido de grafeno funcionalizado é indicativa do sucesso

do processo de funcionalização. Além disso, a presença de carbono (C) e oxigênio (O) é esperada em um nanocompósito de óxido de grafeno, visto que o material é composto principalmente por camadas de carbono com grupos de oxigênio ligados à sua estrutura.

A EDS é uma técnica complementar frequentemente utilizada em conjunto com o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Essa técnica permite a análise qualitativa e quantitativa dos elementos presentes em uma amostra, com base na análise da energia dos raios-X emitidos pelos átomos da amostra após a geração por elétrons. Através do EDS, é possível identificar os elementos químicos presentes no óxido de grafeno funcionalizado, fornecendo informações sobre a sua composição elementar.

**Figura 6** – Espectroscopia de Raios-X por Dispersão de Energia (EDS) para as amostras de OG-SH.



Fonte: AUTOR (2024).

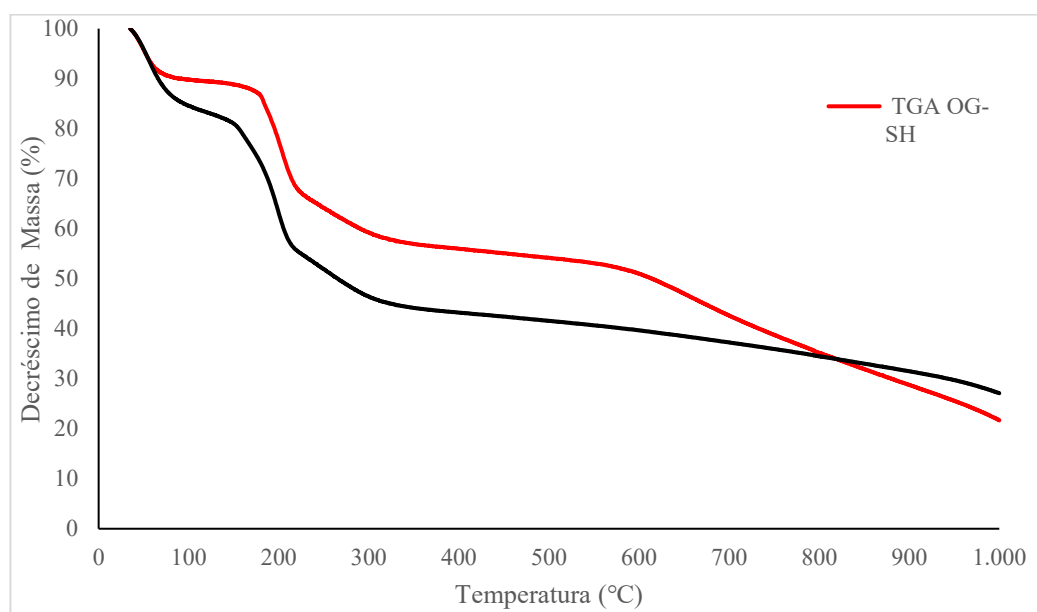
#### 4.1.3 Análise termogravimétrica (TGA)

O óxido de grafeno (OG), em sua forma não funcionalizada, exibe um perfil térmico bem definido quando analisado por termogravimetria (TGA), observou-se que a amostra de OG apresentou uma redução de massa de 15% na faixa de 35 °C a 100 °C, indicando presença de umidade. O OG-SH exibiu apenas 10% de perda nessa mesma faixa (Figura 7), sugerindo menor retenção de água e possível caráter hidrofóbico decorrente da funcionalização.

A etapa principal de decomposição térmica ocorreu entre aproximadamente 180 °C e 350 °C, com temperatura máxima de degradação para ambas as amostras. Esse evento pode ser correlacionado à decomposição de grupos oxigenados presentes na estrutura do óxido de grafeno, como carboxilas, epóxidos e hidroxilas, os quais são conhecidos por promover instabilidade térmica. As curvas TGA de materiais grafiticos obtidos pelo método de Hummers modificado geralmente evidenciam perdas significativas de massa entre 200 °C e 450 °C, atribuídas à oxidação promovida pelos grupos funcionais incorporados (ARAÚJO et al., 2018; HUMMERS; OFFEMAN, 1958).

Contudo, a análise comparativa das massas residuais a 1000 °C evidenciou um comportamento distinto: o OG apresentou 27,1% de resíduo, enquanto o OG-SH obteve 21,7%. A redução na massa residual da amostra funcionalizada sugere que a introdução de grupos sulfidril ( $-SH$ ) reduziu a fração carbonácea resistente à decomposição térmica, possivelmente em decorrência de alterações nas ligações covalentes e na estrutura reticulada do grafeno funcionalizado. Esse efeito já foi relatado na literatura para sistemas contendo enxofre funcionalizado, que apresentam decomposição em menores temperaturas devido à menor energia de ligação C-S em comparação com C-C ou C-O. (MUÑOZ et al., 2018; SHEN et al., 2010; YANG et al., 2009).

**Figura 7** – Análise Termogravimétrica para a amostra de OG e OG-SH.



Fonte: AUTOR (2025).

#### 4.1.4 Microporosimetria (BET) e Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

Após duas tentativas em laboratórios distintos, não foi possível a realização da análise da área superficial do OG-SH através da microporosimetria pois o material é muito “leve” e ficou impregnado nas paredes do equipamento (Figura 8), comprometendo o processo de aferição da quantidade de gás adsorvida.

**Figura 8** – Óxido de grafeno tio funcionalizado impregnado nas paredes do equipamento para realização da microporosimetria.



Fonte: AUTOR (2024).

Como alternativa para avaliar as dimensões das partículas do material sintetizado e seu respectivo precursor, foi realizada a análise de espalhamento dinâmico de luz, onde foi observado que após o processo de funcionalização houve um incremento no tamanho das partículas (Figuras 10 e 11), uma vez que passaram de uma distribuição de 10  $\mu\text{m}$  para aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ . Este evento pode ter ocorrido devido ao processo de secagem em estufa, ocasionando o empilhamento do material, conforme Figura 9. Área de superfície específica e outras propriedades texturais também foram obtidas por DLS, e o OG-SH apresentou a maior área de superfície específica em suspensão aquosa, cerca de  $62,03 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . A amostra de OG mostrou área de superfície específica de  $16,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Para processos

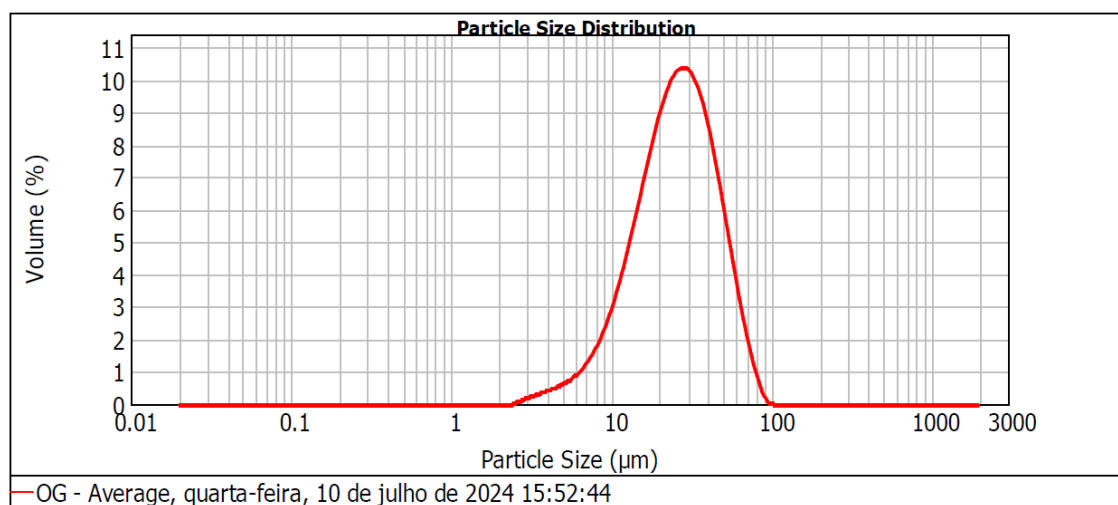
adsorptivos conduzidos em meio aquoso, é seguro afirmar que a técnica DLS é mais representativa do que o BET, a literatura mostra que, para acessar completamente a área de superfície dos nanomateriais de grafeno, é necessário operar sob concentrações muito baixas e que para a realização do BET é necessária a secagem do material, alterando suas características enquanto em meio aquoso (ZHOU *et al.*, 2015).

**Figura 9** – Óxido de grafeno tio funcionalizado OG-SH



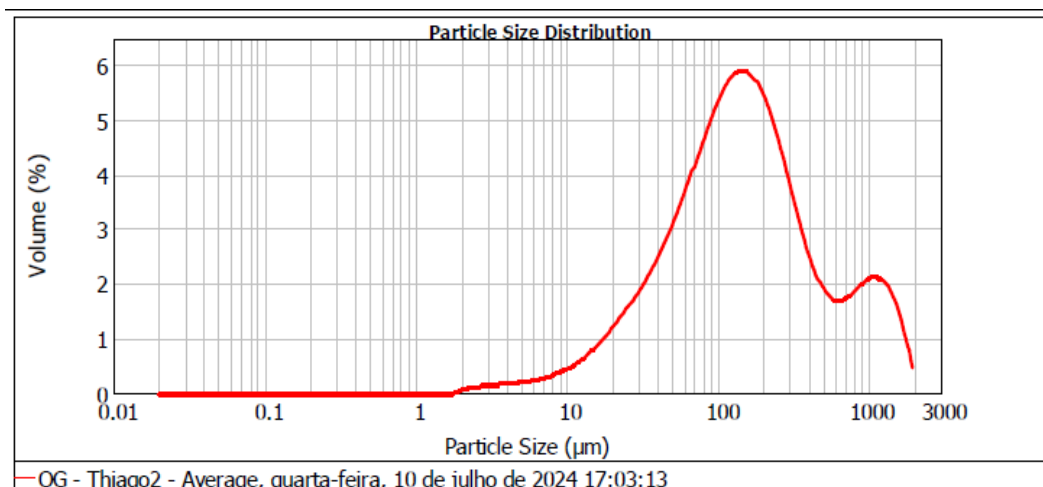
Fonte: AUTOR (2024).

**Figura 10** – Espelhamento dinâmico de luz Óxido de grafeno OG



Fonte: AUTOR (2024).

**Figura 11** – Espelhamento dinâmico de luz Óxido de grafeno tio funcionalizado OG-SH



Fonte: AUTOR (2024).

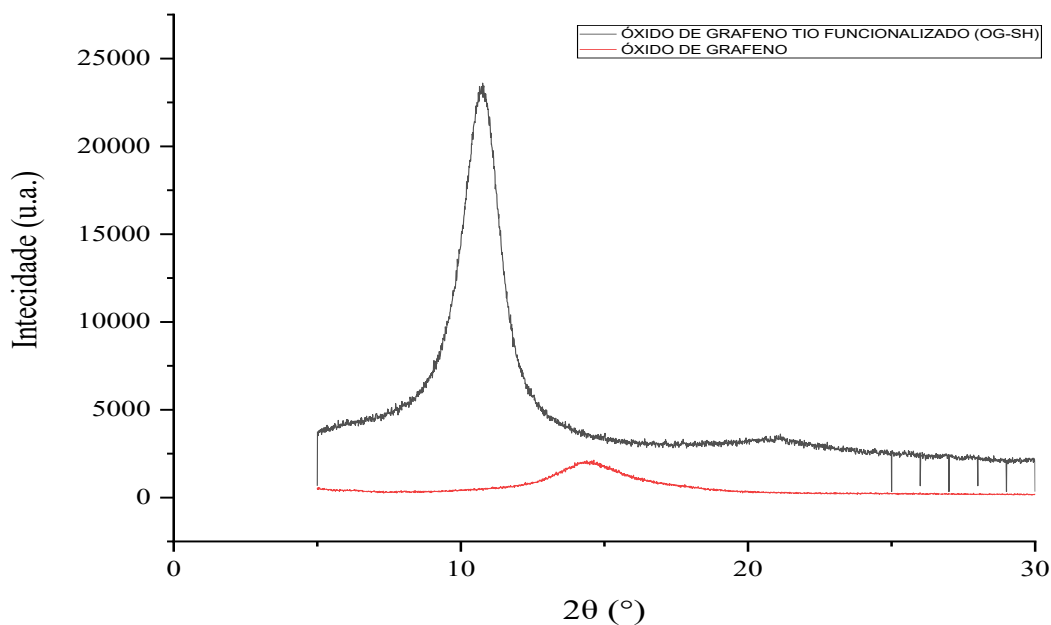
#### 4.1.5 Difração por Raio X (DRX)

A técnica de difração de raios-X (DRX) é amplamente utilizada para investigar a estrutura cristalina de materiais, analisando os padrões de difração resultantes da interação dos raios-X com os planos cristalinos. Em estudos envolvendo óxido de grafeno e OG-SH, observaram-se que os picos de difração aparecem deslocados para valores menores de  $2\theta$  em relação ao grafite natural, indicando um aumento na distância interplanar devido à presença dos grupos funcionais gerados durante o processo de transformação. (SWAIN, 2014).

No caso do grafite natural utilizado como matéria-prima, o pico de difração referente ao plano cristalino é observado em torno de  $2\theta$  aproximadamente igual a  $26^\circ$ . Os valores de  $2\theta$  correspondentes aos picos de difração do óxido de grafeno e OG-SH são ilustrados na Figura 12. Verificou-se que, com o processo de funcionalização, ocorreu uma redução nos valores de  $2\theta$  do óxido de grafeno, o que indicando um intercalamento de grupos funcionais maiores entre os planos basais, o que provoca uma diminuição do  $2\theta$ . Esse comportamento também é observado quando se compara o difratograma do OG com o grafite, há uma redução do  $2\theta$  de  $25^\circ$  para  $10 - 13^\circ$ . Isso ocorre porque os planos do grafite passam a ser preenchidos com grupos funcionais oxigenados, além da fragilização de forças de Van der Waals e  $\pi-\pi$ , resultado da forte reação de oxidação do grafite

Esse fenômeno ocorre porque quanto maior a distância interplanar, menor será o ângulo de difração.

**Figura 12** – Difrátogramas de Raios-X para as amostras de óxido de grafeno e óxido de grafeno tio funcionalizado



Fonte: AUTOR (2024).

#### 4.1.6 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma ferramenta amplamente utilizada para investigar alterações estruturais em materiais à base de carbono, como o óxido de grafeno (OG). Os espectros Raman analisados mostram variações significativas entre o OG não funcionalizado e o OG funcionalizado com enxofre (OG-SH), especialmente nas bandas D e G, que são indicativas da desordem e da ordem estrutural do material, respectivamente (ARAUJO; TERRONES; DRESSELHAUS, 2012).

No espectro do OG não funcionalizado, observa-se a banda D em  $\sim 1356 \text{ cm}^{-1}$  com intensidade moderada ( $\sim 1100$  u.a.) e a banda G em  $\sim 1597 \text{ cm}^{-1}$ , também com intensidade similar. Esses valores são característicos de materiais grafiticos oxidados com baixa quantidade de defeitos, o que indica que a estrutura do grafeno está relativamente preservada, embora enriquecida por grupos oxigenados provenientes do processo de oxidação (PARK; RUOFF, 2009).

Em contraste, o espectro Raman do OG-SH apresenta uma banda D em  $\sim 1339 \text{ cm}^{-1}$  com intensidade significativamente maior ( $\sim 6800$  u.a.), enquanto a banda G está localizada em  $\sim 1589 \text{ cm}^{-1}$  com intensidade inferior ( $\sim 6250$  u.a.). Esse aumento da razão ID/IG indica um

maior grau de desordem estrutural, atribuído à introdução de grupos sulfurados, como tiol (–SH), sulfonato (–SO<sub>3</sub>H) ou ligações C–S covalentes (GEORGAKILAS et al., 2012; PINHEIRO-GARCÍA; SEMETEY, 2023).

Do ponto de vista funcional, essas alterações espectroscópicas indicam que a funcionalização com enxofre promoveu a criação de sítios ativos na estrutura do OG. Segundo Huang et al. (2024), a introdução de grupos sulfurados favorece a interação com compostos orgânicos polares — como o furfural — por meio de ligações de hidrogênio e interações ácido–base, ampliando o potencial de adsorção seletiva do material.

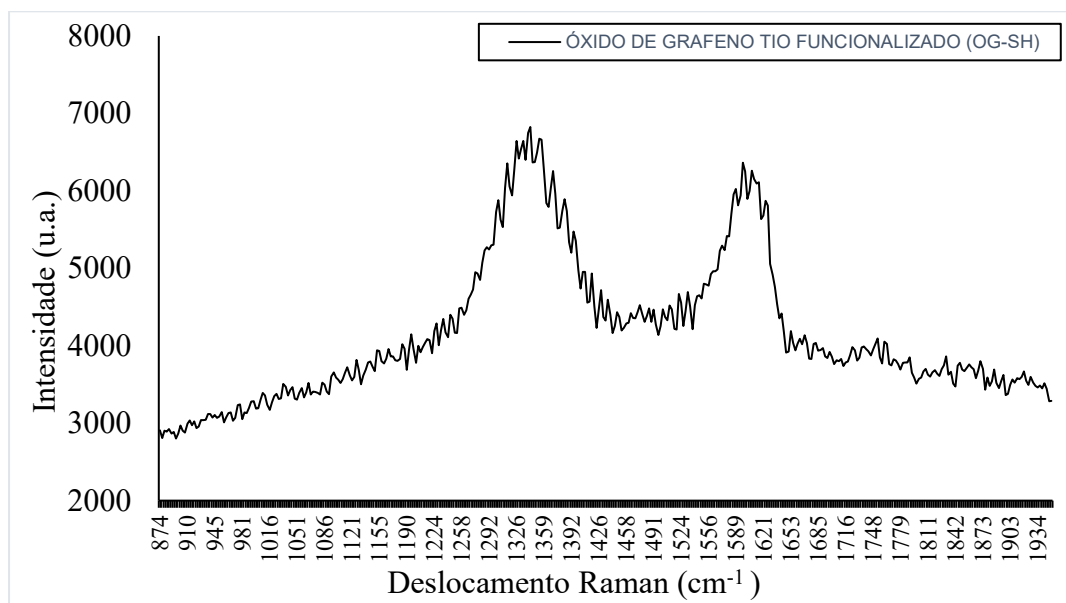
Modificações químicas, como oxidação/funcionalização, podem causar danos severos à superfície desses materiais, introduzindo defeitos, como ácidos carboxílicos residuais, epóxidos, grupos amino e férricos, que podem desestabilizar a estrutura da rede (ARAUJO; TERRONES; DRESSELHAUS, 2012). A amplitude e a alta intensidade do pico de defeito D (pequeno no pó de grafite precursor) nessas amostras confirmam essa hipótese (GHISLANDI et al., 2015).

Adicionalmente, observa-se um aumento na taxa ID/IG de 1,00 para 1,09 após a funcionalização do OG (Tabela 1). Isso indica uma diminuição no domínio do carbono sp<sup>2</sup> com a introdução de sítios de defeito sp<sup>3</sup>, que estão relacionados a novos modos vibracionais Raman. Além disso, o aumento na razão ID/IG indica uma maior desordem sp<sup>3</sup> no domínio grafítico ligado (KHURANA et al., 2018). Morfologicamente, a intensidade da razão ID/IG pode descrever o grau de desordem proveniente de ondulações, defeitos nas bordas e quiralidades, impurezas carregadas, presença de limites de domínio, entre outros (YOU et al., 2008).

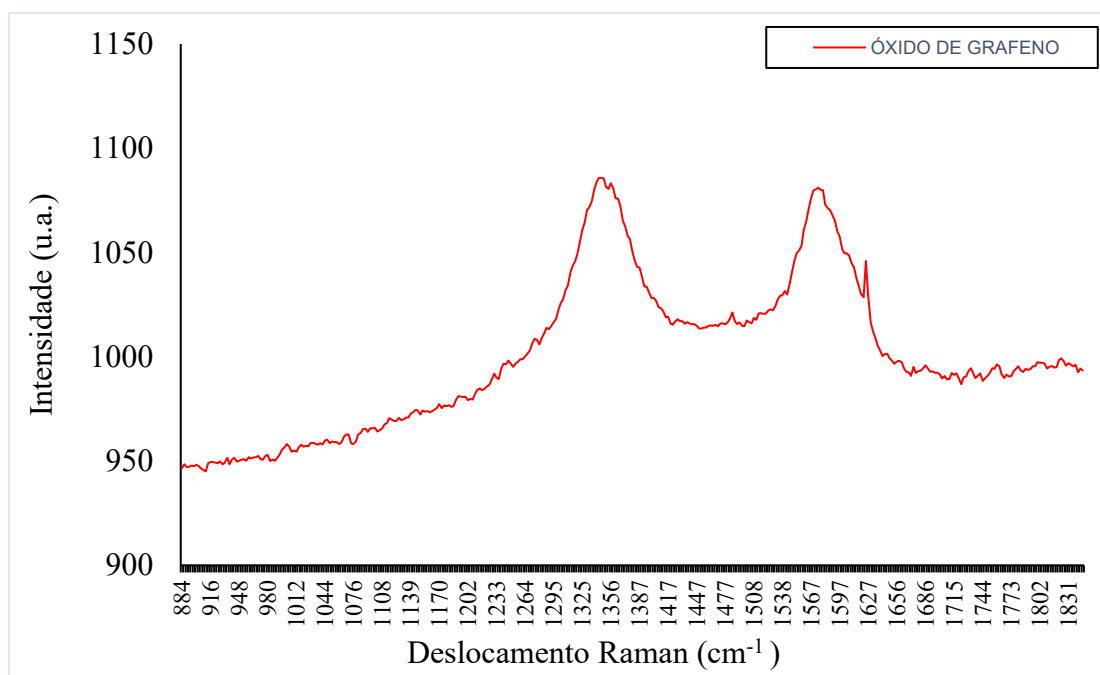
**Tabela 1** - Parâmetros D, G e ID/IG óxido de grafeno OG e Óxido de Grafeno Tio funcionalizado OG-SH.

|                        | OG                     | OG-SH                  |
|------------------------|------------------------|------------------------|
| Posição da banda D     | ~1356 cm <sup>-1</sup> | ~1339 cm <sup>-1</sup> |
| Posição da banda G     | ~1597 cm <sup>-1</sup> | ~1589 cm <sup>-1</sup> |
| Intensidade da banda D | ~1100 u.a.             | ~6800u.a.              |
| Intensidade da banda G | ~1100 u.a.             | ~6250 u.a.             |
| Razão ID/IG            | ~1,0                   | ~1,09                  |

Fonte: AUTOR (2024).

**Figura 13** – Espectros Raman de Óxido de grafeno tio funcionalizado

Fonte: AUTOR (2024).

**Figura 14** – Espectros Raman Óxido de grafeno

Fonte: AUTOR (2024).

## 4.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

Neste item são apresentados, discutidos, interpretados e modelados os resultados dos experimentos de adsorção.

### 4.2.1 Estudo de Massa do Adsorvente

A finalidade deste estudo foi de determinar a massa ideal do adsorvente ativado a ser utilizada para a remoção do contaminante. Esse ensaio não foi realizado para o óxido de grafeno não ativado, pois no teste preliminar foi observado que o mesmo não é capaz de adsorver o furfural. Foi utilizada a Equação 1 para o cálculo da capacidade adsortiva e a Equação 2 para o cálculo da porcentagem de remoção. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2** - Resultados do estudo de massa do óxido de grafeno tio funcionalizado OG-SH.

V = 0,025 L; 250 rpm; t = 1 h; C<sub>o</sub> = 100 mg.L<sup>-1</sup>

| Massa (g) | Remoção (%) | q (10 <sup>-3</sup> mg.g <sup>-1</sup> ) |
|-----------|-------------|------------------------------------------|
| 0,005     | 21          | 105                                      |
| 0,01      | 51          | 127,5                                    |
| 0,04      | 55          | 34,37                                    |
| 0,07      | 48          | 17,14                                    |

Fonte: AUTOR (2024).

Verifica-se que foi obtida uma maior remoção do contaminante com a massa de 0,04g, porém a capacidade adsortiva foi bastante reduzida. Fazendo uma comparação entre a adsorção utilizado a massa de 0,01g com o restante das opções, pode-se constatar que mesmo não apresentando o maior percentual de remoção, sua utilização é justificável quando observada a capacidade adsorvida. Dessa forma, na etapa seguinte do trabalho foi utilizado 0,01g do OG-SH.

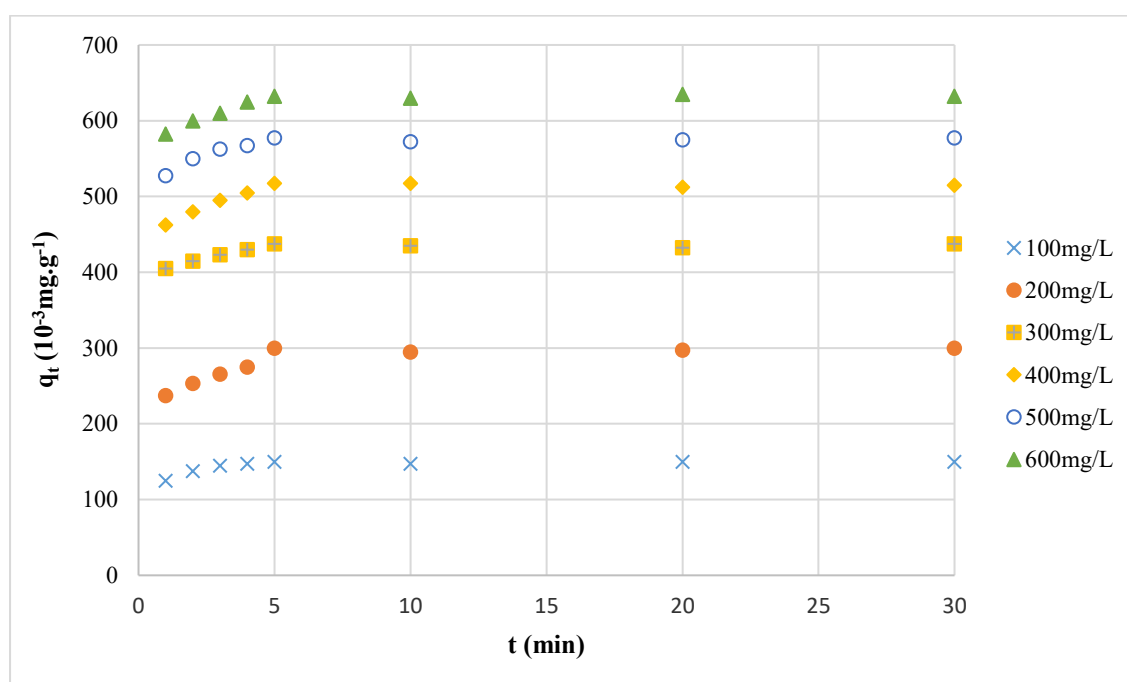
### 4.2.2 Cinética de Adsorção

No estudo sobre adsorção, foi realizada uma análise cinética para investigar o aumento da concentração do contaminante na superfície do adsorvente ao longo do tempo. Ao tratar efluentes em batelada, é importante compreender a cinética de adsorção, pois ela afeta a eficiência do processo. Isso nos permite determinar a velocidade (diferença entre a taxa líquida

de adsorção e dessorção) e o tempo necessário para atingir o equilíbrio. Consequentemente, é essencial desenvolver modelos que descrevam o comportamento desse processo.

A cinética de adsorção do furfural foi investigada em várias concentrações do adsorvato (100, 200, 300, 400, 500 e 600 mg.L<sup>-1</sup>), utilizando óxido de grafeno funcionalizado como adsorvente. Na Figura 15, pode-se observar a cinética, na qual foi constatado que a adsorção ocorreu de forma mais rápida nos primeiros 5 minutos e, em seguida, alcançou o equilíbrio.

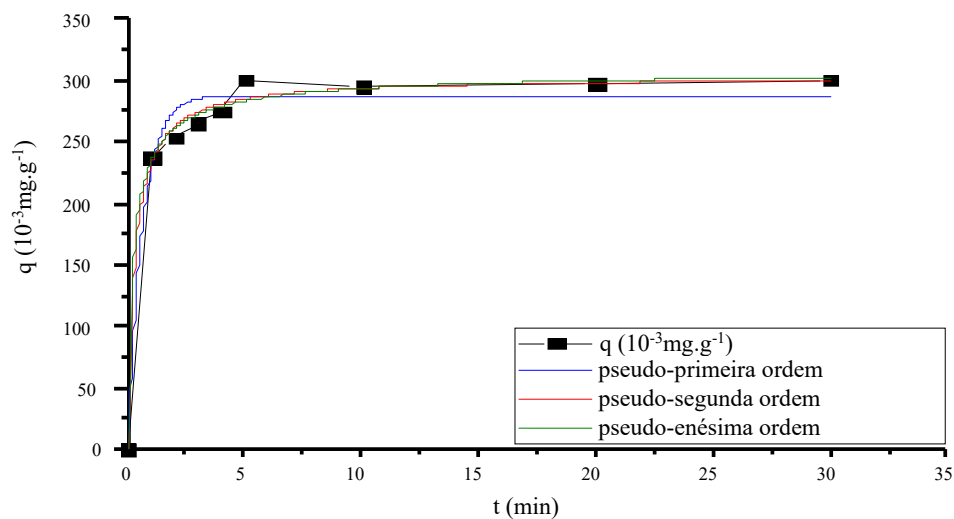
**Figura 15** – Cinética da adsorção do furfural em diferentes concentrações no óxido de grafeno funcionalizado (OG-SH). Temperatura – 25°C, pH – 7,0.



Fonte: AUTOR (2024).

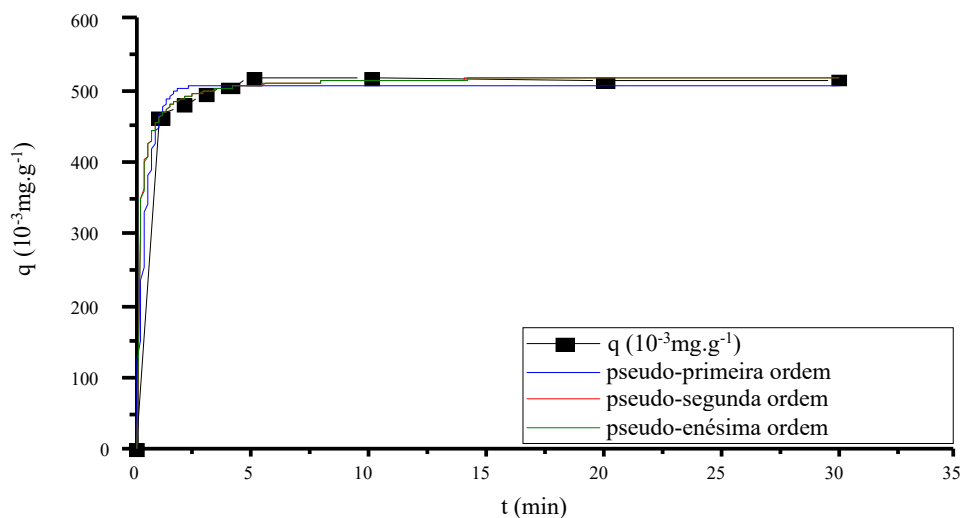
Vários modelos cinéticos são usados para examinar os mecanismos de controle do processo de adsorção, como possíveis reações químicas (quimissorção), controle de difusão e transferência de massa. No entanto, os modelos mais utilizados são pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, representados pelas Equações 05 e 06. Portanto, os dados experimentais estão relacionados à forma não linear do modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (RUSSO et. al., 2015) e pseudo-enésima ordem segundo TSENG et al., 2014. Como várias cinéticas foram realizadas em diferentes concentrações (100, 200, 300, 400, 500 e 600 mg.L<sup>-1</sup>), as curvas com concentrações de 200, 400 e 600 mg.L<sup>-1</sup> foram escolhidas para a avaliação anterior dos referidos modelos (Fig. 7, 8 e 9).

**Figura 16** – Aplicação dos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e pseudo-enésima ordem, para a cinética da adsorção do furfural com concentração de 200  $\text{mg.L}^{-1}$  no óxido de grafeno tio funcionalizado. Temperatura – 25°C, pH – 7,0.



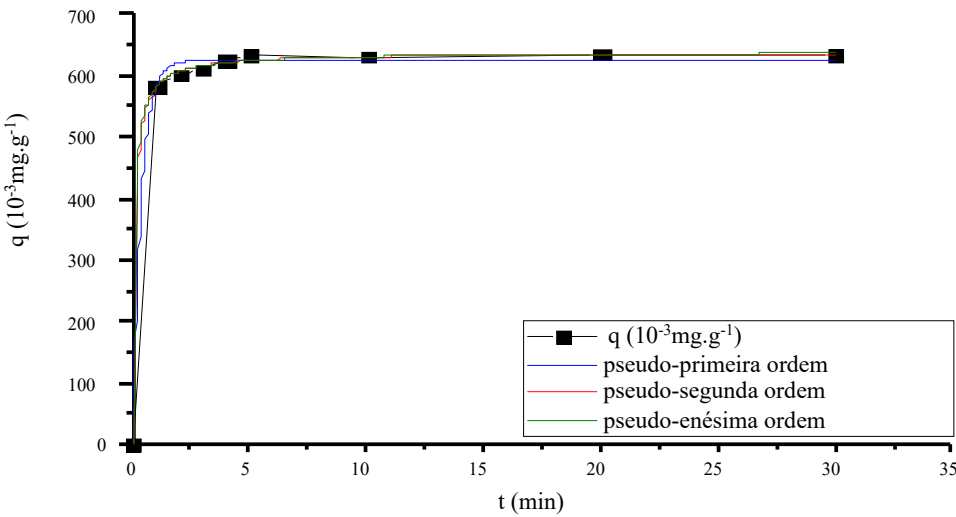
Fonte: AUTOR (2024).

**Figura 17** – Aplicação dos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e pseudo-enésima ordem, para a cinética da adsorção do furfural com concentração de 400  $\text{mg.L}^{-1}$  no óxido de grafeno tio funcionalizado. Temperatura – 25°C, pH – 7,0.



Fonte: AUTOR (2024).

**Figura 18** – Aplicação dos modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e pseudo-enésima ordem, para a cinética da adsorção do furfural com concentração de 600 mg.L<sup>-1</sup> no óxido de grafeno tio funcionalizado. Temperatura – 25°C, pH – 7,0.



Fonte: AUTOR (2024).

**Tabela 3** - Parâmetros cinéticos da adsorção do furfural no óxido de grafeno tio funcionalizado.

| Conc.<br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | q <sub>e exp</sub><br>(mg.g <sup>-1</sup> ) | Pseudo- Primeira Ordem                                        |                                        |                | Pseudo- Segunda Ordem                                         |                                                                            |                | Pseudo-Enésima Ordem                                          |                                                                                 |      |                |
|--------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|------|----------------|
|                                |                                             | q <sub>e calc</sub><br>(10 <sup>-3</sup> mg.g <sup>-1</sup> ) | k <sub>1</sub><br>(min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | q <sub>e calc</sub><br>(10 <sup>-3</sup> mg.g <sup>-1</sup> ) | k <sub>2</sub><br>(10 <sup>3</sup> g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | q <sub>e calc</sub><br>(10 <sup>-3</sup> mg.g <sup>-1</sup> ) | kn<br>(10 <sup>3</sup> g <sup>n-1</sup> .mg <sup>1-n</sup> .min <sup>-1</sup> ) | n    | R <sup>2</sup> |
| 200                            | 300                                         | 287,76                                                        | 1,53                                   | 0,9786         | 302,77                                                        | 0,01055                                                                    | 0,9937         | 310,42                                                        | 0,00114                                                                         | 2,44 | 0,9942         |
| 400                            | 518                                         | 507,49                                                        | 2,32                                   | 0,9957         | 520,24                                                        | 0,00146                                                                    | 0,9989         | 519,88                                                        | 0,01643                                                                         | 1,97 | 0,9989         |
| 600                            | 633                                         | 624,53                                                        | 2,62                                   | 0,9973         | 636,93                                                        | 0,01575                                                                    | 0,9995         | 639,03                                                        | 0,00775                                                                         | 2,14 | 0,9995         |

Fonte: AUTOR (2024).

Com base nos resultados apresentados na Tabela 3, constatou-se que o coeficiente de correlação R<sup>2</sup> para os modelos de pseudo-segunda ordem e pseudo-enésima ordem foram bastante próximos, com uma pequena divergência na terceira casa decimal para a concentração de 200 mg.L<sup>-1</sup>. Essa proximidade sugere que ambos os modelos são capazes de descrever adequadamente a cinética de adsorção em estudo. No entanto, para determinar qual modelo é o mais apropriado, é necessário realizar uma análise adicional.

Para avaliar a qualidade do ajuste de cada modelo aos dados experimentais, foi empregado o teste estatístico qui-quadrado ( $\chi^2$ ). O qui-quadrado é uma medida estatística utilizada para comparar a diferença entre os valores observados e os valores esperados, assumindo uma distribuição específica dos dados. Nesse contexto, o qui-quadrado permite determinar o grau de concordância entre o modelo teórico e os dados experimentais. Os valores obtidos estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4** - Parâmetros cinéticos da adsorção do furfural no óxido de grafeno tio funcionalizado, incluindo o qui-quadrado  $X^2$ .

| Conc.<br>(mg.L <sup>-1</sup> ) | Q <sub>e exp</sub><br>(mg.g <sup>-1</sup> ) | Pseudo- Segunda Ordem                                         |                                                                            |                |                | Pseudo-Enésima Ordem                                          |                                                                                             |      |                |                |
|--------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------|----------------|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|------|----------------|----------------|
|                                |                                             | Q <sub>e calc</sub><br>(10 <sup>-3</sup> mg.g <sup>-1</sup> ) | k <sub>2</sub><br>(10 <sup>3</sup> g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | X <sup>2</sup> | Q <sub>e calc</sub><br>(10 <sup>-3</sup> mg.g <sup>-1</sup> ) | k <sub>n</sub><br>(10 <sup>3</sup> g <sup>n-1</sup> .mg <sup>1-n</sup> .min <sup>-1</sup> ) | n    | R <sup>2</sup> | X <sup>2</sup> |
| 200                            | 300                                         | 302,77                                                        | 0,01055                                                                    | 0,9937         | 65,35          | 310,42                                                        | 0,00114                                                                                     | 2,44 | 0,9942         | 70,46          |
| 400                            | 518                                         | 520,24                                                        | 0,00146                                                                    | 0,9989         | 34,7           | 519,88                                                        | 0,01643                                                                                     | 1,97 | 0,9989         | 40,44          |
| 600                            | 633                                         | 636,93                                                        | 0,01575                                                                    | 0,9995         | 25,93          | 639,03                                                        | 0,00775                                                                                     | 2,14 | 0,9995         | 29,39          |

Fonte: AUTOR (2024).

A análise comparativa dos modelos de pseudo-segunda ordem e pseudo-enésima ordem revelou que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou valores de qui-quadrado menores em relação ao modelo de pseudo-enésima ordem. Essa constatação indica que o modelo de pseudo-segunda ordem é mais adequado para descrever a cinética de adsorção do furfural no OG-SH.

Essa preferência pelo modelo de pseudo-segunda ordem é coerente com um mecanismo em que a etapa determinante da velocidade de adsorção é de natureza física. A adsorção física envolve interações fracas, como forças de van der Waals e interações dipolo-dipolo, e é considerada a etapa dominante no processo de adsorção do furfural no OG-SH. Essa interpretação está em consonância com estudos anteriores, como o trabalho de Nascimento *et al.* 2020 que também apresentou predominância da adsorção física em sistemas similares.

Dessa forma, o modelo de pseudo-segunda ordem se mostra como uma ferramenta adequada para descrever a cinética de adsorção do furfural no OG-SH, fornecendo uma compreensão mais precisa e confiável do processo de adsorção física envolvido. Essa escolha do modelo é suportada por evidências experimentais e pela consistência dos resultados obtidos.

### 4.2.3 Isotermas de adsorção

Para avaliar a capacidade adsorptiva de um material sólido são desenvolvidas isotermas de adsorção, a partir da relação entre a quantidade adsorvida ( $q_e$ ) e a concentração de equilíbrio ( $C_e$ ). A Figura 19 representa a isoterma do óxido de grafeno tio funcionalizado OG-SH.

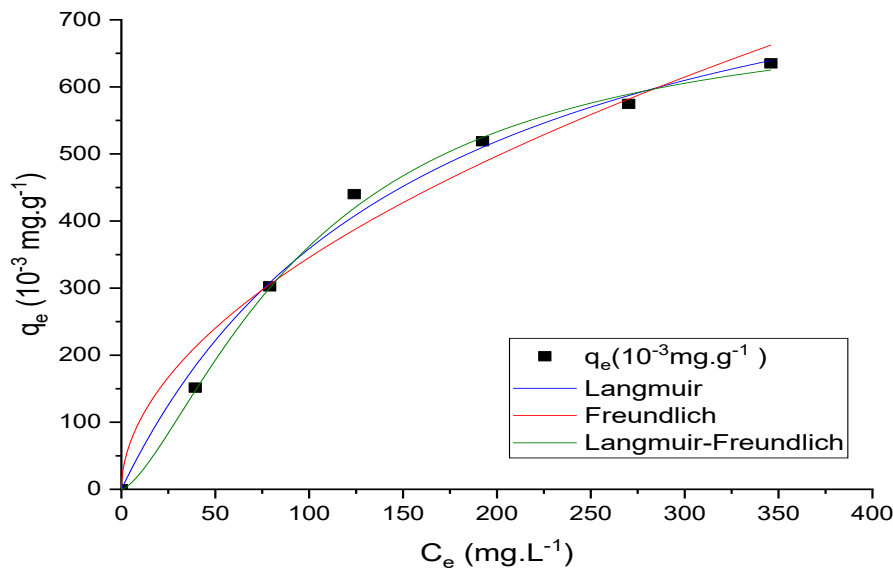
A análise dos pontos experimentais em relação às curvas obtidas a partir das isotermas revela características importantes sobre o mecanismo do processo de adsorção. Uma das isotermas amplamente utilizadas é a isoterma de Langmuir, representada pela Equação 6. Esse modelo considera que a superfície do sólido é coberta por uma grande quantidade de sítios de adsorção, sendo que cada sítio pode ser ocupado por uma molécula adsorvida. Todos os sítios são equivalentes, e não há interações entre as moléculas adsorvidas ou com outros sítios. A adsorção é considerada completa quando todos os sítios disponíveis estão ocupados, formando uma monocamada de adsorvato.

Em alguns casos, o sistema segue a isoterma de Freundlich, representada pela Equação 7. Nesse modelo, a adsorção ocorre com a formação de múltiplas camadas, conhecidas como multicamadas, em vez de apenas uma monocamada. No modelo proposto por Freundlich, ocorre a adsorção do componente em sítios ativos de diferentes graus de energia (RUTHVEN, 2001) e consequentemente, diferentes níveis de interação adsorvente-adsorvato. O grau de heterogeneidade do processo adsorptivo é representado matematicamente pelo fator de heterogeneidade ( $n$ ) no modelo de Freundlich.

Existem situações em que a junção dos dois modelos, conhecida como Isoterma de Langmuir-Freundlich, é mais apropriada. Essa combinação permite abranger as nuances dos dois modelos em uma única equação, representada pela Equação 8.

A escolha entre os modelos de Langmuir, Freundlich ou Langmuir-Freundlich depende das características do sistema em estudo, como a natureza da adsorção, a quantidade de adsorvente disponível e a interação entre as moléculas adsorvidas. A convergência dos pontos experimentais com as curvas das isotermas fornece informações valiosas para a compreensão do mecanismo adsorptivo e auxilia na determinação do modelo mais apropriado para descrever o processo de adsorção em questão.

**Figura 19** – Isotermas de adsorção do furfural no óxido de grafeno tio funcionalizado, modelo Langmuir-Freundlich. Temperatura – 25°C, pH – 7,0.



Fonte: AUTOR (2025).

O modelo utilizado que se ajustou para representar o comportamento da adsorção do furfural no OG-SH foi o de Langmuir-Freundlich. Na Tabela 5, pode-se observar os parâmetros encontrados após comparação com a curva. Para os modelos de Langmuir e Freundlich os pontos convergiram, porém os modelos não se ajustaram tão bem quanto o de Langmuir - Freundlich.

**Tabela 5** - Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção do furfural no OG-SH.

| Modelo Langmuir                                        |                                 |        | Modelo Freundlich                                     |       |        | Modelo Langmuir-Freundlich                             |          |       |        |
|--------------------------------------------------------|---------------------------------|--------|-------------------------------------------------------|-------|--------|--------------------------------------------------------|----------|-------|--------|
| $q_{\text{max calc}}$<br>( $10^{-3}\text{mg.g}^{-1}$ ) | $K_L$<br>( $\text{L.mg}^{-1}$ ) | $R^2$  | $K_F$<br>( $\text{mg.g}^{-1}$ )( $\text{mg.L}^{-1}$ ) | N     | $R^2$  | $q_{\text{max calc}}$<br>( $10^{-3}\text{mg.g}^{-1}$ ) | $K_{LF}$ | N     | $R^2$  |
| 937,78                                                 | 0,0062                          | 0,9926 | 0,0309                                                | 1,907 | 0,9746 | 718,55                                                 | 0,00125  | 1,464 | 0,9979 |

Fonte: AUTOR (2025).

A isoterma de Langmuir-Freundlich é empregada em casos em que a superfície do adsorvente é heterogênea, o que possibilita a formação de múltiplas camadas durante o processo de adsorção. Essa forma de adsorção é considerada reversível, o que significa que as moléculas

adsorvidas podem ser facilmente liberadas da superfície do sólido. Conforme apontado por Piccin (2011), de acordo com a isoterma de Langmuir-Freundlich, a quantidade de adsorvato na superfície do sólido é diretamente proporcional à concentração do adsorvato. Essa relação demonstra a capacidade do adsorvente em adsorver o adsorvato e está relacionada às características da superfície do sólido e às interações entre as moléculas adsorvidas.

A Tabela 6 resume a comparação das capacidades máximas de adsorção do furfural utilizando outros tipos de adsorventes.

**Tabela 6** – Resumo das capacidades de adsorção de materiais para a remoção de furfural em soluções aquosas.

| Matéria-prima                          | $S_{BET}$<br>( $m^2 g^{-1}$ ) | $q_{máx}$<br>( $mg g^{-1}$ ) | $t_{eq}$ (min) | Referência                        |
|----------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|----------------|-----------------------------------|
| Óxido de grafeno                       | 23,02                         | 0,0                          | 240            | Presente estudo                   |
| Óxido de grafeno tio funcionalizado    | -                             | 0,637                        | 5              | Presente estudo                   |
| Carvão de bambu tratado termicamente   |                               | 253,16                       | -              | Li, Y. et al. 2014                |
| Biomassa torrificada                   | 1,47                          | 52                           | 50             | Doddapaneni, T.R.K.C. et al. 2018 |
| Carvão ativado de grau comercial       | 171,05                        | 0,053                        | 360            | Sahu, A.K. et al. 2008            |
| Carvão Ativado                         | -                             | 161,349                      | 25             | Leili, M. et al. 2015             |
| Biocarvão ativado do endocarpo do açaí | 491,9                         | 48,018                       | 90             | Nascimento, B. <i>et al.</i> 2020 |
| Carvões modificados sulfurizados       | 1004                          | 91,29                        | 1440           | Fang, K. 2021                     |
| Carvões modificados sulfurizados       | 922                           | 79,33                        | 1440           | Fang, K. 2021                     |

Fonte: AUTOR (2025)

Conforme constatado, a capacidade de adsorção do óxido de grafeno tio funcionalizado apresenta um valor muito aquém quando comparado aos demais adsorventes reportados, vale salientar que o tempo de equilíbrio representa uma vantagem do seu uso. Fica constatado que fazendo o processo de funcionalização o óxido de grafeno apresentou uma singela propriedade adsortiva, a qual provavelmente surgiu devido a presença de grupos funcionais tios em sua superfície.

#### 4.2.4 Termodinâmica de Adsorção

Parâmetros termodinâmicos foram obtidos para a adsorção de furfural em OG-SH e foram calculados de acordo com o intercepto do eixo das ordenadas e o coeficiente angular da linha obtida de  $\ln(K)$  versus  $1/T$  (Figura 20), que obedece a equação de van't Hoff (Equação 10).

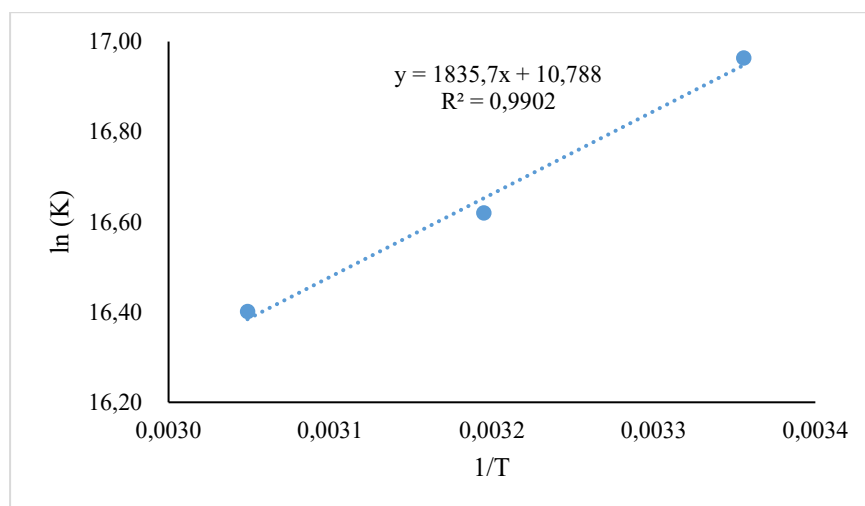
A entalpia de adsorção ( $\Delta H$ ) foi determinada como  $-15,22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , indicando que a adsorção é exotérmica, com liberação de energia durante o processo. Isso sugere que as interações entre o adsorvente (OG-SH) e o adsorvato (furfural) são mais favoráveis nas fases adsorvidas. Por sua vez, a entropia de adsorção ( $\Delta S$ ) foi calculada como  $+0,09 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , o que revela um aumento na desordem do sistema durante a adsorção. Esse fenômeno é resultado do aumento da liberdade de movimento das moléculas de furfural no OG-SH, contribuindo para , um aumento na entropia (GHOSH *et al.*, 2022)

A energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) foi obtida como  $-11,74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , evidenciando que a adsorção ocorre de maneira espontânea nas condições estudadas. A energia livre negativa indica que o processo de adsorção do furfural pelo OG-SH é termodinamicamente favorável. Em resumo, os parâmetros termodinâmicos indicam que a adsorção do furfural pelo OG-SH é exotérmica, promove aumento na desordem do sistema e ocorre de forma espontânea. (LI *et al.*, 2019)

Além disso, o valor negativo de  $\Delta H^\circ$  sugere um comportamento de fisissorção, caracterizado por forças interativas de baixa intensidade durante a adsorção. Essas forças são tipicamente inferiores a 3 vezes o calor de vaporização do solvente (RUTHVEN, 2001). Portanto, a adsorção do furfural pelo OG-SH é governada por interações fracas entre as moléculas de furfural e o adsorvente, o que reforça a natureza favorável e espontânea desse processo.

As faixas de energia associadas às interações entre o adsorvente e o adsorvato variam de acordo com a natureza dessas interações. As ligações covalentes apresentam as maiores energias, situando-se entre  $200$  e  $460 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Seguem-se as forças eletrostáticas, com energias entre  $6$  e  $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , as ligações de hidrogênio, com valores entre  $4$  e  $13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , e, por fim, as forças de Van der Waals, com energias entre  $2$  e  $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (SCHEUFELE *et al.*, 2016).

**Figura 20** – Gráfico de  $\ln(K)$  versus  $1/T$  para a adsorção de furfural por óxido de grafeno tio funcionalizado; adsorção realizada sob 298K, 313K e 328K;



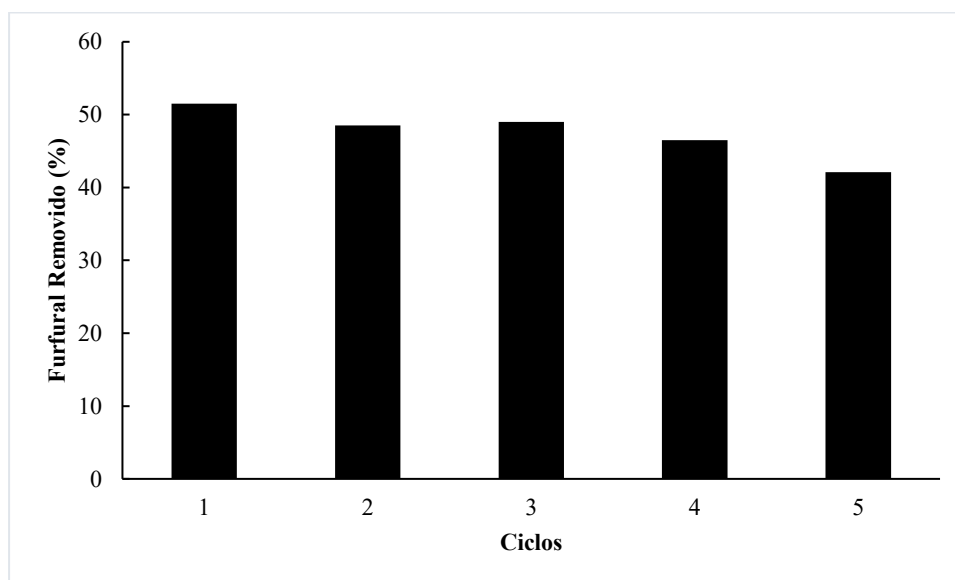
Fonte: AUTOR (2025)

#### 4.2.5 Regeneração do adsorvente

Os experimentos de regeneração para a adsorção de furfural utilizando OG-SH indicaram que o adsorvente conseguiu manter a eficiência de remoção após cinco ciclos, como ilustrado na Figura 21. Esses resultados são consistentes com a avaliação termodinâmica da adsorção do contaminante neste sorvente, que revelou uma entalpia de adsorção ( $\Delta H^\circ$ ) de  $-15,22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . As energias de baixa intensidade observadas sugerem interações fracas entre o adsorvente e o adsorvato, incluindo interações eletrostáticas, empilhamento  $\pi$ - $\pi$  e forças de van der Waals (SCHEUFELLE *et al.*, 2016).

Segundo CHEN *et al.*, 2016, os adsorventes que passam por processos de fisissorção, com baixa energia de adsorção, são facilmente regeneráveis, pois suas ligações interativas podem ser rompidas com uma quantidade relativamente pequena de energia. Assim, a dessorção do adsorvato em solvente a altas temperaturas podem ser suficiente para regenerar o adsorvente, considerando que o processo é inverso ao da adsorção.

**Figura 21** – Percentual de remoção do furfural no processo de reciclagem do óxido de grafeno tio funcionalizado;



Fonte: AUTOR (2024).

## 5 CONCLUSÕES

Com a realização deste estudo, foi possível investigar o desempenho do óxido de grafeno sem funcionalização e do óxido de grafeno tio funcionalizado OG-SH na adsorção de furfural. Para compreender o comportamento da adsorção, foi realizado um estudo cinético e de equilíbrio. Observou-se inicialmente que o óxido de grafeno sem funcionalização não apresentou capacidade de adsorver o furfural.

O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais para a adsorção de furfural no óxido de grafeno tio funcionalizado foi o modelo pseudo-segunda ordem, indicando uma adsorção em multicamada, sendo aplicável tanto em sistemas homogêneos quanto heterogêneos mencionados na literatura. O OG-SH demonstrou uma eficiência de remoção do furfural superior a 40% após cinco ciclos de regeneração para as condições estudadas. Quanto à capacidade de adsorção, de acordo com o modelo, o OG-SH apresentou uma capacidade máxima de  $636,9 \cdot 10^{-3} \text{ mg.g}^{-1}$ . Através da avaliação termodinâmica adsorvente, verificou-se que o processo de fisissorção é o responsável pela adsorção do OG-SH no furfural.

Através da caracterização dos materiais (óxido de grafeno e OG-SH), foi possível observar que foi obtido êxito com relação a produção do óxido de grafeno e sua funcionalização com enxofre, uma vez, que todos os resultados alcançados quando comparados a literatura, atestam as propriedades físico-químicas esperadas.

Os resultados obtidos, neste trabalho, demonstram que a utilização do OG e do OG-SH como uma alternativa para remoção do contaminante furfural do meio aquoso, apresentou uma baixa capacidade adsorptiva quando comparado com outros adsorventes já estudados. Em estudos futuros, outros fatores podem ser avaliados para melhorar a eficiência de adsorção destes adsorventes frente ao furfural.

## REFERÊNCIAS

- ABALOS, D.; VEJARANO, R.; MORATA, A.; GONZÁLEZ, C.; SUÁREZ-LEPE, J. A. The use of furfural as a metabolic inhibitor for reducing the alcohol content of model wines. *Eur. Food Res. Technol.*, v. 232(4), p. 663-669, 2011. DOI: 10.1007/s00217-011-143.
- AGÊNCIA EUROPEIA DE SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS – ECHA. Summary Risk Assessment Report: 2-Furaldehyde (Furfural). Helsinki: ECHA, 2008. <https://echa.europa.eu/documents/10162/ed4e7680-4100-4411-be19-74c19bbc4ce0>.
- AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A. U.; LIM, J. E.; ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN, D.; VITHANAGE, M.; LEE, S. S.; OK, Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*, v. 99, p. 19–33. 2014.
- ALAM, N. S.; KUMAR, L.; SHARMA, N. Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO). *Graphene*, v.6, p. 1-18, 2017
- ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. *Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2024* Rio de Janeiro: ANP, 2024.
- ARAKAKI, A. H.; SOUZA VANDENBERGHE, L. P. D.; SOCCOL, V. T.; MASAKI, R.; ROSA FILHO, E. F. D.; GREGÓRIO, A.; SOCCOL, C. R. Optimization of biomass production with copper bioaccumulation by yeasts in submerged fermentation. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, v. 54(5), p. 1027-1034. 2011.
- ARAUJO, C. M. B.; ASSIS FILHO, R. B.; BAPTISTTELLA, A.M.S.; NASCIMENTO, G. F. O.; COSTA, G. R. B.; CARVALHO, M. N.; GHISLANDI, M. G.; DA MOTTA SOBRINHO, M. A. Systematic study of graphene oxide production using factorial design techniques and its application to the adsorptive removal of methylene blue dye in aqueous medium. *Materials Research Express*, v. 5, n. 65042, 2018.
- ASSIS FILHO, R. B.; ARAÚJO, C. M. B.; BAPTISTTELLA, A. M. S.; BATISTA, E. B.; BARATA, R. A.; GHISLANDI, M. G.; DA MOTTA SOBRINHO, M. A. Environmentally friendly route for graphene oxide production via electrochemical synthesis focused on the adsorptive removal of dyes from water. *Environmental Technology*, v. 41 (21), p. 2771–2782, 2019.
- ARAUJO, P. T.; TERRONES, M.; DRESSELHAUS, M. S. Defects and impurities in graphene-like materials. *Materials Today*, v. 15 (3), p. 98–109, 2012.
- BALARAK, D., MOSTAFAPOUR, F., AZARPIRA, H., & JOGHATAEI, A. Mechanisms and equilibrium studies of sorption of metronidazole using graphene oxide. *Journal of Pharmaceutical Research International*, v. 19(4), p. 1-9, 2017.
- BANERJEE, N., BHATNAGAR, R., & VISWANATHAN, L. Inhibition of Glycolysis by Furfural in *Saccharomyces cerevisiae*. *European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 11(3), p. 226-228, 1981.
- BARBOSA, S.L., FREITAS, M.D.S., DOS SANTOS, W.T., NELSON, D.L., KLEIN, S.I., CLOSOSKI, G.C. WENTZ, A.P. Dehydration of d-fructose to 5-hydroxymethyl-2-furfural in DMSO using a hydrophilic sulfonated silica catalyst in a process promoted by microwave irradiation, *Sci. Rep.* 11 (1) (2021) 1–5.

- BEHARA, S.; ARORA, R.; NANDHAGOPAL, N.; KUMAR, S. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 36, p. 91-106, 2014.
- BOYER, L. J.; VEGA, J. L.; KLASSON, K. T.; CLAUSEN, E. C.; GADDY, J. L. The Effects of furfural on ethanol production by *saccharomyces cerevisiae* in batch culture. *Biomass and Bioenergy*, v. 3, n. 1, p. 41-48, 1992.
- BRASIL. *Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998*. Dispõe sobre sanções penais e administrativas derivadas de condutas lesivas ao meio ambiente. *Diário Oficial da União*: seção 1, Brasília, DF, ano 136, n. 30, p. 1–5, 13 fev. 1998.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011*. Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes. *Diário Oficial da União*: seção 1, Brasília, DF, ano 148, n. 93, p. 89–93, 16 maio 2011.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., & TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, v. 60(2), p. 309-319, 1938.
- CAMARGOS, J. S. F., DE OLIVEIRA SEMMER, A., DA SILVA S. N. “Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese”, *The Journal of Engineering and Exact Sciences*, v. 3(8), p. 1118-1130, 2017.
- CHANDRAN, G., MURUGANANDAM, L., BISWAS, R., ET AL. A review on adsorption of heavy metals from wastewater using carbon nanotube and graphene-based nanomaterials. *Environmental Science and Pollution Research* 30 (2023) 110010–110046. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-30192-6>
- CHEN, L.; LI, Y.; HU, S.; SUN, J.; DU, Q.; YANG, X.; JI, Q.; WANG, Z.; WANG, D.; XIA, Y. Removal of methylene blue from water by cellulose/graphene oxide fibres. *Journal of Experimental Nanoscience*, v. 11 (14), p. 1156–1170, 2016.
- CHEN, Y., WANG, W., ZHANG, Y., & LU, J. Furfural: A promising bio-renewable platform chemical for the future. *Chemosphere*, v. 253, n. 126699, 2020.
- CHEN, Y., CHEN, Y., CHEN, P., & CHEN, W.. Adsorption of organic pollutants in water using graphene-based materials: a review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 377, p. 87-109, 2019.
- COMISSÃO EUROPEIA. Scientific Committee on Health and Environmental Risks – SCHER. Opinion on the Risk Assessment Report on 2-Furaldehyde, Environmental Part. Brussels, 2008. [https://ec.europa.eu/health/ph\\_risk/committees/04\\_scher/docs/scher\\_o\\_075.pdf](https://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/04_scher/docs/scher_o_075.pdf).
- COONEY, DAVID.O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Boca Raton, FL: Editora CRC Press, 1998. 208p.
- CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. *Progress in Polymer Science*, v. 30, p. 38-70, 2005.
- CUNHA, J.T.; ROMANÍ, A.; COSTA, C.E.; SÁ-CORREIA, I.; DOMINGUES, L. Molecular and physiological basis of *Saccharomyces cerevisiae* tolerance to adverse lignocellulose-based process conditions. *Applied Microbiology and Biotechnology*, v. 103(1), p. 159-175. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-9478>. 2019.
- DA SILVA, N.V.M., LADEIRA, A.C.Q., FURTADO, C.A. The use of carboxylated graphene oxides and related materials for the adsorption of metals and dyes: A review. *Journal of Molecular Liquids* 413 (2024) 126001. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.126001>

- DEHGHANZAD, B.; MOHAMMADI, M.; GHORBANI, M.; GHORBANI, F.; GHORBANI, M.; GHORBANI, H. Synthesis and characterization of graphene and functionalized graphene via chemical and thermal treatment methods. *RSC Advances*, Cambridge, v. 6, n. 5, p. 19954–19962, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5RA19954A>.
- DENG, F.; AITA, G. M. Detoxification of dilute ammonia pretreated energy cane bagasse enzymatic hydrolysate by soluble polyelectrolyte flocculants. *Industrial Crops and Products*, v. 112, p. 681-690, 2018.
- DEVENDRA L. P.; PANDEY A. Adsorptive detoxification of fermentation inhibitors in acid pretreated liquor using functionalized polymer designed by molecular simulation. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, v. 40, n. 11, p. 1657-1667, 2017.
- DÖVBEREINER, J.W. Ueber die medicinische und chemische Anwendung und die vortheilhail Darstellung der Ameisensäure. *Annalen der Pharmacie*, 1832
- DO NASCIMENTO, RONALDO FERREIRA., DE LIMA, ARI CLECIUS ALVES., VIDAL, CARLA BASTOS., MELO, DIEGO DE QUADROS., RAULINO, GISELLE SANTIAGO CABRAL. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. E-book. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256p. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/10267>.
- DODDAPANENI, T. R. K. C.; JAIN, R.; PRAVEENKUMAR, R.; RINTALA, J.; ROMAR, H.; KONTTINEN, J. Adsorption of furfural from torrefaction condensate using torrefied biomass, *Chemical Engineering Journal*, v. 334, p. 558-568, 2018.
- DREYER, D. R.; PARK, S.; CHRISTOPHER W. BIELAWSKI, C. W.; RUOFF, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews*, v. 39, p. 228-240, 2010.
- EL HADDAD, M.; REGTI, A.; LAAMARI, R.; SLIMANI, R.; MAMOUNI, R.; ANTRI, S.; LAZAR, S. Calcined mussel shells as a new and eco-friendly to remove textile dyes from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 45, p. 533–540, 2014.
- ENGLERT, J. M.; DOTZER, C.; YANG, G.; SCHMID, M.; PAPP, C.; J. GOTTFRIED, M.; HANS-PETER STEINRÜCK, H.-P.; SPIECKER, E.; HAUKE, F.; HIRSCH, A. Covalent bulk functionalization of graphene. *Nature Chemistry*, v. 3, p. 279–286, 2011.
- FANG, K.; YANG, R. A comparison on the efficiency of raw activated carbon, oxidized, and sulfurized adsorbents for furfural adsorption. *Alexandria Engineering Journal*, v. 60, p. 1241–1248. 2021.
- FARHADIAN, M., SOLTANI, S., DAVARI, N. Using Rice Bran Adsorbent for Furfural Removal from Contaminated Water Compared with Activated Carbon. *Journal of Water and Wastewater Science and Engineering*, v. 5, p. 57-63. 2020.
- FARIAS, A. R.; PANIGATTI, M. C.; VULLO, D. L. Furfural biodegradation in a moving bed biofilm reactor using native bacteria and agroforestry waste as supports. *Processes*, Basel, v. 13, n. 5, p. 1337, 2025. DOI: 10.3390/pr13051337.
- FERRARI, A. C.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, v. 61, n. 20, p. 14095–14107, 2000. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095.
- FERRARO, J. R. AND NAKAMOTO, K. *Introductory Raman Spectroscopy. 2<sup>nd</sup> Edition*, p. 154-161, Academic Press, 2003.

- FOO, K. Y.; LEE, L. K.; HAMEED, B. H. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium modelling. *Environmental Chemistry Letters*, v. 18, n. 2, p. 461-475, 2020.
- FRAGA, T. J. M.; SOUZA, Z. S. B.; FRAGA, D. M. S. M.; CARVALHO, M. N.; FREIRE, E. M. P. L.; GHISLANDI, M. G.; DA MOTTA SOBRINHO, M. A. Comparative approach towards the adsorption of Reactive Black 5 and Methylene Blue by n-layer graphene oxide and its amino-functionalized derivative. *Adsorption*, v. 26, p. 283–301, 2019a.
- FRAGA, T. J. M.; CARVALHO, M. N.; GHISLANDI, M. G.; DA MOTTA SOBRINHO, M. A. Functionalized graphene-based materials as innovative adsorbents of organic pollutants: a concise overview. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 36, p. 1 – 31, 2019b.
- GARCÍA, A. I. P.; VALSERRO, M. H.; ANTOLÍNEZ, R. D.; SÁNCHEZ, M. E.; COCA, M. Enzymatic hydrolysis and detoxification of lignocellulosic biomass are not always necessary for ABE fermentation: The case of *Panicum Virgatum*. *Biomass and Bioenergy*, v. 116, p.131-139, 2018a.
- GARCÍA, I. C.; GONZÁLEZ, C.S.O.; RAMÍREZ, A. A.; LÓPEZ, J. L. R.; BRAR, S. K.; ARRIAGA, S. Nanostructured complex of reduced graphene oxide adorned with magnetite as an adsorbent for inhibitor compounds in wood hydrolysates, *Microporous and Mesoporous Materials*, Volume 310, 2021.
- GEORGAKILAS, V.; TSIKRIKONIS, G.; BOURLINOS, A. B.; GANGELOV, D.; ZBORIL, R.; KIM, N.; PAVLIK, J.; KANELLOPOULOS, N. K. Functionalization of graphene: covalent and non-covalent approaches, derivatives and applications. *Chemical Reviews*, Washington, v. 112, n. 11, p. 6156–6214, 2012. <https://doi.org/10.1021/cr3000412>.
- GEORGAKILAS, V.; TIWARI, J. N.; KEMP, K. C.; PERMAN, J. A.; BOURLINOS, A. B.; KIM, K. S.; ZBORIL, R. Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications. *Chemical Reviews*, v. 116 (9), p.5464–5519, 2016.
- GONG, Y.; PING, Y.; LI, D. Y.; LUO, C.; RUAN, X.; FU, Q.; PAN, C. Preparation of high-quality graphene via electrochemical exfoliation & spark plasma sintering and its applications. *Applied Surface Science*. v. 397, p. 213–219. 2017.
- GONÇALVES, M. G.; COSTA, V. O.; MARTINEZ, A. H. G.; RÉGNIER, B. M.; GOMES, G. C. B.; ZARBIN, A. J. G.; ORTH, E. S. Functionalization of graphene oxide via epoxide groups: a comprehensive review. *Frontiers in Carbon*, Lausanne, v. 3, p. 1–20, 2024. <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/frcrb.2024.1393077/full>.
- GONZÁLEZ, C.; PARIENTE, M. I.; MOLINA, R.; MASA, M. O.; ESPINA, L. G.; MELERO, J. A.; MARTÍNEZ, F. *Study of highly furfural-containing refinery wastewater streams using a conventional homogeneous Fenton process*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 1, p. 104894, 2021. ISSN 2213-3437. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104894>.
- GHISLANDI, M.; TKALYA, E.; ALEKSEEV, A.; KONING, C.; DE WITH, G. Electrical conductive behavior of polymer composites prepared with aqueous graphene dispersions. *Applied Materials Today*, v. 1, p. 88-94, 2015.
- GHOSH, S., MISHRA, A. K., & DALAI, A. K. Graphene-based nanocomposites for removal of contaminants from wastewater: A review. *Chemical Engineering Journal*, 393, 124788, 2020.
- GHOSH, S.; FALYOUNA O.; MALLOUM A.; OTHMANI A.; BORNMAN C.; BEDAIR H.; ONYEAKA H.; AL-SHARIFY Z. T.; JACOB A. O.; MIRI T.; OSAGIE C.; AHMADI S. A

- general review on the use of advance oxidation and adsorption processes for the removal of furfural from industrial effluents. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 331, 2022. [doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111638](https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111638)
- HASUNUMA, T.; ISMAIL, K. S. K.; NAMBU, Y.; KONDO, A. Co-expression of TAL 1 and ADH1 in recombinant xylose-fermenting *Saccharomyces cerevisiae* improves ethanol Production from lignocellulosic hydrolysis in the presence of furfural. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, v.117, p.165-169, 2014.
- HEER, D.; SAUER, U. Identification of furfural as a key toxin in lignocellulosic hydrolysates and evolution of a tolerant yeast strain. *Microbial Biotechnology*, 1(6), 497-506. [doi:10.1111/j.1751-7915.2008.](https://doi.org/10.1111/j.1751-7915.2008.)
- HSIEH, CHIEN-YU; CHANG, HUAN-TSUNG; TSAI, CHIA-LIANG. Applications of Transmission Electron Microscopy in Nanotechnology. *Micromachines*, 10(10), 675, 2019.
- HUA, D. R., WU, Y. L., LIU, Y. F., CHEN, Y., YANG, M. D., LU, X. N., LI, J. Preparation of furfural and reaction kinetics of xylose dehydration to furfural in high-temperature water. *Petroleum Science*, v.13, p.167-172. 2016.
- HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 80 (6), p. 1339–1339, 1958.
- HUONG, L. M.; TRUNG, T. Q.; TUAN, T. T.; VIET, N. Q.; DAT, N. M.; NGHIEM, D. G.; THINH, D. B.; TINH, N. T.; OANH, D. T. Y.; PHUONG, N. T.; NAM, H. M.; PHONG, M. T.; HIEU, N. H. Surface functionalization of graphene oxide by sulfonation method to catalyze the synthesis of furfural. *Biomass Conversion and Biorefinery*, Cham, v. 14, p. 147–157, 2024. <https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-021-02272-5>.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. *Normas Analíticas: Métodos físico-químicos para análise de alimentos*.4 ed. São Paulo: IMESP, p.427-428, 2008.
- INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, QUALIDADE E TECNOLOGIA – (INMETRO). DOC-CGCRE-008: Orientação sobre validação de Métodos de Ensaio Químicos: Ver 03, 2010.
- JAMSHIDI, K., AHMAD PANAH, H., SOBHAN ARDAKANI, S. ET AL. Effective Removal of Anthracene from Seawater Samples Using a Thermo-Sensitive Polymer Based on Magnetic Graphene Oxide: Fabrication and Characterization. *Water, Air and Soil Pollution* 234 (2023) 700. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06703-z>
- JENKINS, R., & SNYDER, R. L. Introduction to X-ray Powder Diffractometry. John Wiley & Sons.1996.
- GHAZY, R.N, SHAKIR, I.K (2018). Furfural Removal from Refinery Wastewater by Adsorption on Commercial Activated Carbon. *Journal of Petroleum Research and Studies*, 1(2), 200-210. 2022. <https://doi.org/10.52716/jprs.v12i4.726>
- KELM, M. A. P.; SILVA JÚNIOR, M. J.; BARROS HOLANDA, S. H.; ARAUJO, C. M. B.; ASSIS FILHO, R. B.; JAGUARIBE E. F.; DOS SANTOS, D. R.; DA MOTTA SOBRINHO, M. A. Removal of azo dye from water via adsorption on biochar produced by the gasification of wood wastes. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, p. 28558–28573, 2019.
- KHAN, M. A., AHMAD, S., ALI, R., ALSHEHRI, S. M., & ALHOKBANY, N. Synthesis, characterization, and thermal stability of graphene oxide functionalized with carboxyl and hydroxyl groups. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 136(2), 827-835, 2019.

- KHURANA, I.; SHAW, A.K.; BHARTIA; KHURANA, J.M.; RAI, P.K. Batch and dynamic adsorption of Eriochrome Black T from water on magnetic graphene oxide: Experimental and theoretical studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, p. 468–477, 2018.
- KIM, KYUNG-YONG; CHOI, SANGHEE; KIM, YEONHEE; KIM, HYUN-WOO; JEONG, SUN-HEE; LEE, CHULHEE; CHAE, YOUNG-SEOK. Structural Analysis of Biogenic Nanoparticles Using Transmission Electron Microscopy. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 30(9), 1239-1245, 2020.
- KLUG, H. P., & ALEXANDER, L. E. X-ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials (2nd ed.). *John Wiley & Sons*.1974.
- KUMAR, V., MONDAL, M. K., GANESAN, P., & GUPTA, V. K. Kinetics and thermodynamics of adsorption. *In Adsorption Processes for Water Treatment and Purification* (pp. 37-64). Elsevier. 2018.
- KUMAR, V., SINGH, R. K., YADAV, S. K. Furfural: A renewable platform chemical from lignocellulosic biomass. *Journal of Cleaner Production*, 312, 127853, 2021.
- KRISHNAMOORTHY, K.; MOHAN, R.; KIM, S.-J. Graphene oxide as a photocatalytic material. *Applied Physics Letter*, v. 98, n. 244101, 2011.
- LALSARE, A. D.; KHAN, T. S.; LEONARD, B.; VUKMANOVICH, R.; TAVAZOHI, P.; LI, L.; HU, J. Graphene-Supported Fe/Ni,  $\beta$ -Mo<sub>2</sub>C Nanoparticles: Experimental and DFT Integrated Approach to Catalyst Development for Synergistic Hydrogen Production through Lignin-Rich Biomass Reforming and Reduced Shale Gas Flaring. *ACS Catalysis*, v. 11 (1), p. 364–382, 2021.
- LEILI, M.; ASGARI, G.; ESKANDARI, A.A.; BORZOEI, L.; RAMAVANDI, B. The study of furfural removal from aqueous solutions using activated carbon and bentonite modified with cetyltrimethylammonium bromide (CTAB), a cationic surfactant, Iran. J. *Health Environment*. 8 (3) (2015).
- LEILI, M.; MOUSSAVI, G.; NADDAFI, K. Removal of furfural from wastewater using integrated catalytic ozonation and biological approaches. *Avicenna Journal of Environmental Health Engineering*, Tehran, v. 1, n. 1, p. e120, 2014. <https://ajehe.com/en/articles/120>.
- LI, C.; HU, J.; ZHANG, Q.; WU, L.; & ZHU, J. Furfural as a platform chemical in the production of value-added chemicals. *Chemical Engineering Science*, 226, 115857, 2020.
- LI, Q., Li, Y., Li, X., Li, X., Li, Y., Li, H., Jiang, W. Kinetic and thermodynamic studies of malachite green adsorption onto modified watermelon rind. *Journal of Cleaner Production*, 259, 120802, 2020.
- LI, S., YANG, Y., SHAN, H., ZHAO, J., WANG, Z., CAI, D., TAN, T. Ultrafast and ultrahigh adsorption of furfural from aqueous solution via covalent organic framework-300, *Separation and Purification Technology*, 220 (2019) 283–292.
- LI, Z.; KATSUMI, T.; INUI, T.; IMAIZUMI, S; Woods Charred at Low Temperatures and Their Modification for the Adsorption of Cr(VI) Ions from Aqueous Solution. *Adsorption Science & Technology*, 28, 419-435. 2010.
- LI, Y.; SHAO, J.; WANG, X.; DENG, Y.; YANG, H.; CHEN, H. Characterization of modified biochars derived from bamboo pyrolysis and their utilization for target component (furfural) adsorption, *Energy Fuel*. 28 (8) (2014) 5119–5127.

- LI, Y.C.; WANG, X. H.; SHAO, J. A.; LI, P.; YANG, H. P.; CHEN, H. P. Utilization of pyrolytic char derived from bamboo chips for furfural removal: Kinetics, isotherm, and thermodynamics. *Energy sources, Part A Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, v. 38, p. 1520-1529, 2016. <https://doi.org/10.1080/15567036.2014.940093>
- LILLO-RÓDENAS, M. A.; CAZORLA-AMORÓS, D.; LINARES-SOLANO, A.; Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH An insight into the chemical activation mechanism. *Carbon*. 2003, 41, 267.
- LIMA, E. C.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.; ANASTOPOULOS, I. A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *Journal of Molecular Liquids*, v. 273, p. 425–434, 2019.
- LIU, P.; LIU, W. J.; JIANG, H.; CHEN, J. J.; LI, W. W.; YU, H. Q. Modification of bio-char derived from fast pyrolysis of biomass and its application in removal of tetracycline from aqueous solution. *Bioresource Technology*, 121, 235-240, 2012.
- LIU, Q.; ZHANG, C.; ZHANG, X.; LV, Y.; HUANG, Q.; LIU, Y.; & ZHANG, Y. Graphene-based nanocomposites for the removal of heavy metals and dyes from wastewater: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 404, 124009, 2021.
- LIU, Z.L.; SLININGER, P.J.; DIEN, B.S.; BERHOW, M.A.; KURTZMAN, C.P.; GORSICH, S.W. Enhanced Biotransformation of Furfural and Hydroxymethylfurfural by Newly Developed Ethanologenic Yeast Strains. *Biochemistry and Biotechnology*, 121-124, 451-460. 2005.
- MA, X., WANG, C., ZHANG, Y., HAN, R., LIU, Y., & JIANG, J. Graphene-based nanocomposites for water purification: A review. *Chemical Engineering Journal*, 382, 122966, 2020.
- MACHADO, G. , LEON, S. , SANTOS, F. , LOUREGA, R. , DULLIUS, J. , MOLLMANN, M. AND EICHLER, P. (2016) Literature Review on Furfural Production from Lignocellulosic Biomass. *Natural Resources*, 7, 115-129. doi: 10.4236/nr.2016.73012.
- MAFRA, M.R., IGARASHI-MAFRA, L., ZUIM, D.R., VASQUES, É.C., FERREIRA, M.A. Adsorption of remazol brilliant blue on an orange peel adsorbent. *Brazilian Journal Chemical Engineering*. 30, 657–665. 2013.
- MAHZOONIEH, S.; MIRGHAFARI, N.; SOLEIMANI, M. Efficiency of activated carbon prepared from mixed oily sludge and lignocellulosic waste for furfural adsorption from aqueous solutions, International Conference on Environmental Impacts of the Oil and Gas Industries: Kurdistan Region of Iraq as a Case Study (EIOGI), *Koya-Erbil*, pp. 48-53. 2017.
- MATEO, S., MOYA, A.J., HODAIFA, G., SÁNCHEZ, S., & CUEVAS, M. Valorization of olive endocarp from olive oil and table olive processing as a low-cost bioadsorbent for the removal of furfural from aqueous solutions. *Journal of Water Process Engineering*. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.102442>
- MAHZOONIEH, S.; MIRGHAFARI, N.; SOLEIMANI, M. "Efficiency of activated carbon prepared from mixed oily sludge and lignocellulosic waste for furfural adsorption from aqueous solutions," International Conference on Environmental Impacts of the Oil and Gas Industries: Kurdistan Region of Iraq as a Case Study (EIOGI), *Koya-Erbil*, 2017, pp. 48-53.

- MARTÍNEZ-PATINO, J. C.; RUIZ, E.; CARA, C.; ROMERO, I.; CASTRO, E. Advanced bioethanol production from olive tree biomass using different bioconversion schemes. *Biochemical Engineering Journal*, v.137, p.172-181, 2018.
- MAZLAN, N.A., LEWIS, A., BUTT, F.S. ET AL. Bimetallic reduced graphene oxide/zeolitic imidazolate framework hybrid aerogels for efficient heavy metals removal. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*. v.18, p. 89. 2024. <https://doi.org/10.1007/s11705-024-2442-0>
- MEHL, H.; MATOS, C.F.; NEIVA, E.G.C.; DOMINGUES, S.H.; ZARBIN, A.J.G. Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite. *Química Nova*, v. 37, p.1639-1645, 2014.
- McKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. Boca Raton, FL: Editora CRC Press, 1996. 208p.
- MIURA, M.; SUZULI, T.; AOYAMA, M. Detoxification of Japanese White birch wood hemicellulose hydrolysate with a carbonaceous sorbent prepared from birch wood hydrolysis residue. *Cellulose Chemistry and Technology*, v. 50, p. 265-268, 2016.
- MODIG. T.; LIDÉN. G.; TAHERZADEH. J.M. Inhibition effects of furfural on alcohol dehydrogenase, aldehyde dehydrogenase and pyruvate dehydrogenase. *Biochemical Journal*. 363, 769–776. 2002.
- MOHAMMED, S. M., AL EZZI, A. A. R., MAJDI, H. S., & SUKKAR, K. A. The Degradation of Furfural from Petroleum Refinery Wastewater Employing a Packed Bubble Column Reactor Using O<sub>3</sub> and a CuO Nanocatalyst. *Reactions*, 5(4), 883-899. 2024. <https://doi.org/10.3390/reactions5040047>
- MOHAN, D.; SARSWAT, A.; OK, Y. S.; PITTMAN, C. U. JR. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent—a critical review. *Bioresource Technology*. 160, 191–202. 2014.
- MONLAU, F.; SAMBUSITI, C.; ANTONIOU, N.; ZABANIOTOU, A.; SOLHY, A.; BARAKAT, A. Pyrochars from bioenergy residue as novel bio-adsorbents for lignocellulosic hydrolysate detoxification. *Bioresource Technology*, v. 187, p.379-386, 2015.
- MUÑOZ, P.A.R.; DE OLIVEIRA, C.F.P.; AMURIN, L.G.; RODRIGUEZ, C.L.C.; NAGAOKA, D.A.; TAVARES, M.I.B.; DOMINGUES, S.H.; ANDRADE, R.J.E.; FECHINE, G.J.M. novel improvement in processing of polymer nanocomposite based on 2D materials as fillers. *Express Polymer Letters*, v. 12, p. 930–945, 2018.
- NASCIMENTO, B.F ARAUJO, C. M. B.; DO NASCIMENTO, A. C.; SILVA, F. L. H.; MELO, D. J. N. JAGUARIBE, E. F.; CAVALCANTI J. V. F. L.; DA MOTTA SOBRINHO, M. A. Detoxification of sisal bagasse hydrolysate using activated carbon produced from the gasification of açai waste. *Journal of Hazardous Materials*, (2020).
- NETHRAVATHI, C., RAJAMATHI, C. R., & RAJAMATHI, M. Graphene-based nanocomposites for water purification: current status and future prospects. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(29), 14218-14241, 2020.
- OLIVEIRA, A. E. F. et al. Thermally reduced graphene oxide: synthesis, studies and characterization. *Journal of Materials Science*, v. 53, p. 12005 – 12015, 2018.
- PALA, Z.; ÇOLAK, Ü.; ÜNAL, M. Characterization of Thin Films by Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). *Materials Today: Proceedings*, v. 10, p. 70-76, 2019.

- PARAWIRA, W.; TEKERE, M. Biotechnological strategies to overcome inhibitors in lignocellulose hydrolysates for ethanol production: Review. *Informa Healthcare*, v. 31, n. 1, p.20-31, 2011.
- PARK, S.; RUOFF, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, v. 4, p. 217–224, 2009.
- PEI, S., ZHAO, J., DU, J., REN, W., CHENG, H. M. Direct reduction of graphene oxide films into highly conductive and flexible graphene films by hydrohalic acids. *Carbon*, 49(15), 5033-5041, 2011.
- PELETEIRO, S., RIVAS, S., ALONSO, J.L., SANTOS, V., PARAJO, J.C. Furfural production using ionic liquids: a review. *Bioresource Technology*. 202, 181–191. 2016.
- PICCIN, J. S.; DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption isotherms and thermochemical data of FD&C Red N° 40 binding by chitosan. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Rio de Janeiro, v. 28, n. 2, p. 295–304, 2011. DOI: 10.1590/S0104-66322011000200014.
- PILAP, W.; THANONKEO, S.; KLANRIT, P.; THANONKEO, P. The potential of multistress tolerant yeast, *Saccharomyces ludwigii*, for second-generation bioethanol production. *Scientific Reports*, 12(1), 22062. 2022. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-26686-x>.
- PINHEIRO-GARCÍA, A.; SEMETEV, V. The “How” and “Where” Behind the Functionalization of Graphene Oxide by Thiol-ene “Click” Chemistry. *Chemistry – A European Journal*, Weinheim, v. 29, n. 1, p. e202301604, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/chem.202301604>.
- PRESUMIDO, P. H.; PRIMO, A.; VILAR, V. J. P.; GARCIA, H. Large area continuous multilayer graphene membrane for water desalination. *Chemical Engineering Journal (in press)*, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127510>
- QASEM, K.M.A., KHAN, M.Y., AKMAL, S.A. Highly efficient iodine capture and selective adsorption and removal of cationic dyes by using a copper-based coordination polymer decorated over graphene oxide and carbon nanotubes. *Journal of Water Process Engineering* 69 (2025) 106569. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.106569>
- QIN, W.; ZHU, W.; MA, J.; YANG, Y.; TANG, B. Carbon fibers assisted 3D N-doped graphene aerogel on excellent adsorption capacity and mechanical property. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 608, n. 125602, 2021.
- QU, X., ZHANG, H., KONG, H. Chen, D., Yang, Z., Mäkilä, E., Salonen, J., Santos, H. A., Hai, M., Weitz, D. A. Porous Silicon Nanoparticles Conjugated Magnetite-Chitosan Graphene Oxide Nanoparticles for Effective Removal of Complex Pollutants. *Advanced Sustainable Systems* 8(7) (2024) 2300471. <https://doi.org/10.1002/adsu.202300471>
- RAHMAN, M.; PUDASAINEE, D.; RAJENDER GUPTA, R. Review on chemical upgrading of coal: Production processes, potential applications and recent developments. *Fuel Processing Technology*. 158. 35–56. 2017.
- RAHONDO, J. E.; CASTRO, M. A.; GONZÁLEZ, L. M. Caracterização de fenóis e furfural como inibidores de fermentação de méis de cinco usinas do Valle del Cauca – CO. *Uningá Reviews*, Maringá, v. 34, n. 1, p. 1–12, 2023. Disponível em: <https://revista.uninga.br/uningareviews/article/download/2522/2180/9830>.
- RANJAN, R.; THUST, S.; GOUNARIS, C. E.; WOO, M.; FLOUDAS, C. A.; KEITZ, M. V.; VALENTAS, K. J.; WEI, J.; TSAPATSIS, M. Adsorption of fermentation inhibitors from

- lignocellulosic biomass hydrolyzates for improved ethanol yield and value-added product recovery. *Microporous Mesoporous Mater.* 122 (1), 143–148. 2009.
- RIBEIRO, P. R.; SILVA, M. R.; SANTOS, A. C. *Furfural – da biomassa ao laboratório de química orgânica*. *Química Nova*, São Paulo, v. 35, n. 5, p. 1004–1010, 2012. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/Vj7j8XxCNmVjXPt9sSjzcVj/>.
- ROUQUEROL, F., ROUQUEROL, J., SING, K.S.W., LLEWELLYN, P., MAURIN, G. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology, and Applications. *Springer Science & Business Media*. second edition. 2014.
- RUTHVEN, D. M. *Adsorption, Fundamentals*, in: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Hoboken-NJ: John Wiley & Sons, Inc. USA, p. 32. 2001. <https://doi.org/10.1002/0471238961.0104191518212008.a01.pub2>
- SAHU, A.K.; SRIVASTAVA, V.C.; MALL, I.D.; LATAYE, D.H. Adsorption of furfural from aqueous solution onto activated carbon: kinetic, equilibrium and thermodynamic study, *Separation Science Technology*. 43 (5) (2008) 1239–1259.
- SANTOS, L. M. A., SANTANA, S. A. A., SILVA, A. O. S., & RODRIGUES, M. G. F. Caracterização textural de zeólitas utilizando adsorção de N<sub>2</sub>. *Química Nova*, 32(3), 679–682, 2009.
- SAIPHANEENDRA B, SAXENA T, SINGH AS, MADRAS G, SRIVASTAVA C. Synergistic effect of co-existence of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles on graphene sheet for dye adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, p. 26–37, 2017.
- SAINSBURY, T.; PASSARELLI, M.; NAFTALY, M.; GNANIAH, S.; SPENCER, S. J.; POLLARD, A. J. Covalent carbene functionalization of graphene: toward chemical bandgap manipulation. *ACS Applied Material Interfaces*, v. 8 (7), p. 4870–4877, 2016.
- SCARDI, P., & LEONI, M. Fundamentals of Crystallography and Diffraction. Oxford University Press. (2020). Fundamentals of Crystallography and Diffraction. *Oxford University Press*. 2020.
- SCIENTIFIC COMMITTEE ON CONSUMER SAFETY – SCCS. Opinion on furfural. European Commission, Brussels, SCCS/1461/12, 2012. Disponível em: [https://ec.europa.eu/health/scientific\\_committees/consumer\\_safety/docs/sccs\\_o\\_083.pdf](https://ec.europa.eu/health/scientific_committees/consumer_safety/docs/sccs_o_083.pdf).
- SILVA, J.L.; RIBEIRO, A.B.; SOUZA, M.T.; SANTOS, F.P.; OLIVEIRA, R.A. Análise de ligas metálicas por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios X. *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 32, n. 1, p. 11–16, 2013.
- SCHEUFELE, F.B.; MÓDENES, A.N.; BORBA, C.E.; RIBEIRO, C.; ESPINOZA-QUIÑONES, F.R.; BERGAMASCO, R.; PEREIRA, N.C. Monolayer–multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*, v. 284, p. 1328–1341, 2016.
- SHEN, J.; SHI, M.; LI, N.; YAN, B.; MA, H.; HU, Y.; YE, M. Facile synthesis and application of ag-chemically converted graphene nanocomposite. *Nano Research*, v. 3, p. 339–349, 2010.
- SMITH, E. AND DENT, G. (Eds.). Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach. John Wiley & Sons, p. 1 – 21, 2005.

- SOBRERO, M. C.; RONCO, A. Ensayo de toxicidade aguda com sementes de lechusa *Lactuca sativa* L. In: ROMERO, P. R.; CANTÚ, A. M. (Eds). Ensayos toxicológicos para la evaluación de sustancias químicas en agua y suelo: la experiencia en México. 1. Ed. México: Instituto Nacional de Ecología, 2008. 414p.
- SRIVASTAVA, A., SHARMA, Y. C., & SINGH, P. Kinetics and thermodynamics of dye adsorption onto waste materials as adsorbents from aqueous solutions. *Water resources and industry*, 9, 1-24, 2015.
- SWAIN, K.A., BAHADUR, D. “Enhanced Stability of Reduced Graphene Oxide Colloid Using Cross-Linking Polymers”, *Journal Physical and Chemical*. C, v. 118, n. 18, pp. 9450-9457, Abr. 2014.
- TSENG, R.L., WU, P.H., WU, F.C., JUANG, R.S. A convenient method to determine kinetic parameters of adsorption processes by nonlinear regression of pseudon-th-order equation. *Chemical Engineering Journal*. 237, 153e161. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.013>. 2014.
- TANG, W., MA, T., WANG, Z., CUI, L., SUN, X., & HUANG, X. Tunable preparation of mesoporous SnO<sub>2</sub> hierarchical nanostructures for lithium-ion battery anodes. *Chemical Engineering Journal*, 426, 131513, 2021.
- THOMAS, J. M., MARSDEN, C. J., WALKER, S., WILSON, K., & ROURKE, J. P. The use of potassium thiocyanate as a nucleophilic source of sulfur for the covalent functionalization of graphene oxide. *Chemical Communications*, 50(80), 11812-11815, 2014.
- THOMAS, J. L., REED, R. B., & LOMBARDI, D. A. Preparation of Functionalized Graphene Oxide as a Sorbent for the Solid-Phase Extraction of Phenolic Compounds. *Journal of Chemical Education*, 91(11), 1923–1926, 2014.
- UNITED KINGDOM. *Health and Safety Executive – HSE*. Workplace exposure limits: furfural. London, 2022. <https://www.hse.gov.uk/pubns/wel/index.htm>.
- VAN THANH, D.; OANH, P. P.; HUONG, D. T. Ultrasonic-assisted cathodic electrochemical discharge for graphene synthesis. *Ultrason. Sonochem*. v. 34, p. 978–983. 2017.
- VENKATESHAIAH, A., PADIL, V. V. T., NAGALAKSHMAIAH, M., WACLAWEK, S., ČERNÍK, M., VARMA, R. S. Microscopic Techniques for the Analysis of Micro and Nanostructures of Biopolymers and Their Derivatives. *Polymers*, 12(3), 512. 2020. <https://doi.org/10.3390/polym12030512>
- YADAV, P., WARKAR, S.G., KUMAR, A. Development of graphene oxide-incorporated biopolymer-carboxymethyl tamarind kernel gum-based hydrogel as an effective adsorbent for the sequestration of dye pollutants. *Polymer Engineering and Science* 64(10) (2024) 4816-4833. <https://doi.org/10.1002/pen.26883>
- YANG, H.; LI, F.; SHAN, C.; HAN, D.; ZHANG, Q.; NIU, L.; IVASKA, A. Covalent functionalization of chemically converted graphene sheets via silane and its reinforcement. *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, p. 4632–4638, 2009.
- YANG, H., LI, W., LIU, Y., LI, Z., WU, D., SUN, Y., & LU, G. Q. A simple, low-cost and high-performance microwave-assisted KOH activation of coal-based activated carbon for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 392, 103-111, 2018.
- YANG, S. T.; CHEN, S.; CHANG, Y.; CAO, A.; LIU, Y.; WANG, H. Removal of methylene blue from aqueous solution by graphene oxide. *Journal of colloid and interface science*, v. 359, n. 1, p. 24-29, 2011.

- YAO, Y.; CAI, LU, F.; WEI, F.; WG, X.; WANG, S. Magnetic recoverable MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> graphene hybrid as heterogeneous catalysts of peroxymonosulfate activation for efficient degradation of aqueous organic pollutants. *Journal of Hazardous Materials*, v. 270, p. 61-70, 2014.
- YOU, Y.; NI, Z.; YU, T.; SHEN, Z. Edge chirality determination of graphene by Raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, v. 93, p. 163112, 2008.
- YOU, Y., MA, Y., NIA, Z.K., SU, Y., LEI, W., ZHAO, S., LI, J. Adsorption-solubilization controlled extraction of pyrene from surfactant solutions by graphene oxide. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 12(1) (2024) 111765. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111765>
- YOUSEFI, N.; LU, X.; ELIMELECH, M.; TUFENKJI, N. Environmental performance of graphene-based 3d macrostructures. *Nature Nanotechnology*, v. 14, p. 107–119, 2019.
- YOUSEF, R.; QIBLAWEY, H.; EL-NAAS, M.H. Adsorption as a Process for Produced Water Treatment: A Review. *Processes*, 8, 1657. <https://doi.org/10.3390/pr8121657>, 2020.
- YU, W.; LI, S.; YANG, H.; LUO, J. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: a review. *RSC Advances*, Cambridge, v. 10, n. 26, p. 15399–15415, 2020. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/ra/d0ra01068e>.
- WANG H, YUAN X, WU Y, HUANG H, PENG X, ZENG G, ZHONG H, LIANG J, REN M. Graphene-based materials: fabrication, characterization and application for the decontamination of wastewater and wastegas and hydrogen storage/generation. *Adv Colloid Interface Science*. v. 196. P.19-40. 2013.
- WANG, J.; WANG, X.; WANG, D.; & HUANG, Q. Furfural: A green solvent for the extraction of active components from natural products. *Journal of Cleaner Production*, 287, 125333, 2021.
- WANG, L., LI, X., LI, Z., LI, W., LI, H., & LI, A. Kinetics and thermodynamics studies of adsorption of Cr (VI) on graphene oxide/activated carbon composite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102858, 2019.
- WANG, S., CHI, H., CHEN, L., LI, W., LI, Y., LI, G., GE, X., Surface functionalization of graphene oxide with polymer brushes for improving thermal properties of the polymer matrix. *Advances in Polymer Technology*, [S. l.], v. 2021, Article ID 5591420, 11 p., 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/5591420>.
- WANG, S.; LI, X.; LIU, Y.; ZHANG, C.; TAN, X.; ZENG, G.; SONG, B.; JIANG, L. Nitrogen-containing amino compounds functionalized graphene oxide: Synthesis, characterization and application for the removal of pollutants from wastewater: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 342, p. 177–191, 2018.
- WANG, Y., SUN, X., LU, J., LIU, Z., & LIU, M. Green and facile synthesis of graphene oxide and its derivatives. *Journal of Materials Chemistry A*, 9(11), 6529-6550, 2021.
- WANG, X.; HUANG, S.; ZHU, L.; TIAN, X.; LI, S.; TANG, H. Correlation between the adsorption ability and reduction degree of graphene oxide and tuning of adsorption of phenolic compounds, *Carbon* N. Y. v. 69. P.101–112, 2014.
- WANG, X., ZHI, L., & MULLEN, K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Letters*, 8(1), 323-327, 2018.
- WANG, X.; LIU, S.; ZHAO, S.; WANG, M.; WU, S.; & YANG, Y. Synergistic adsorption of furfural and its derivatives over amino and hydroxyl groups decorated graphene oxide: Kinetics, thermodynamics and mechanism. *Journal of Molecular Liquids*, 326, 115192, 2021.

- WANG, X.; LIU, Z.; YE, X.; HU, K.; ZHONG, H.; YU, J.; JIN, M.; GUO, Z. A facile one-step approach to functionalized graphene oxide-based hydrogels used as effective adsorbents toward anionic dyes. *Applied Surface Sciences*, v. 308, p. 82–90, 2014.
- WANG, Z., LI, Y., LI, C., ZHANG, X., & ZHAI, T. Scalable Synthesis of Graphene Sheets with Controlled Thickness via Mechanical Delamination and Chemical Etching. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(24), 20411–20417, 2018.
- WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. Springer Science & Business Media, 2009. SINGH, A. K.; MAJUMDER, S. B.; NAGARAJAN, R. Thermodynamics of adsorption: Recent advances and future directions. *Chemical Engineering Journal*, v. 409, p. 127295, 2021.
- XU J, WANG L, ZHU Y. Decontamination of bisphenol A from aqueous solution by graphene adsorption. *Langmuir*. Jun 5;28(22):8418-25. 2012.
- XU, X., WANG, J., & WU, D. Graphene-based nanocomposites for the removal of pollutants from wastewater: A review. *Journal of Cleaner Production*, 319, 128829, 2021.
- ZHANG, J.; LIU, M.; ZHOU, L.; TAN, X.; TIAN, X.; & WANG, Q. Highly efficient removal of furfural from water by carbon nanotubes decorated graphene oxide. *Journal of Hazardous Materials*, 384, 121227, 2020.
- ZHANG. Y., HAN, B. EZEJI, T.C, (2012). Biotransformation of furfural and 5-hydroxymethyl furfural (HMF) by *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824 during butanol fermentation. *New Biotechnology*, 29(3), 345-351. doi: 10.1016/j.nbt.2011.09.001
- ZHAO, D.; GAO, X.; WU, C.; XIE, R.; FENG, S.; CHEN, C. Facile preparation of amino functionalized graphene oxide decorated with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for the adsorption of Cr (VI). *Applied Surface Science*, v. 384, p. 1–9, 2016.
- ZHOU, Z., FAN, Y., GUO, Y., HAN, Y., ZHAO, J., & SUN, S. Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of tetracycline onto graphene oxide. *Journal of Cleaner Production*, 279, 123809, 2021.
- ZHOU, Y.; APUL, O. G.; KARANFIL, T. Adsorption of halogenated aliphatic contaminants by graphene nanomaterials. *Water Research*, v. 79, p. 57-67, 2015.