



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CAMPUS FLORIANÓPOLIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Leandro Pellenz

Prospecção de compósitos com óxido de grafeno aplicado na adsorção de fármacos

Florianópolis
2023

Leandro Pellenz

Prospecção de compósitos com óxido de grafeno aplicado na adsorção de fármacos

Tese submetida ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Adriano da Silva
Coorientador: Prof. Dr. Antônio Augusto Ulson de Souza
Coorientador: Prof. Dr. Fernando Henrique Borba

Florianópolis

2023

FICHA CATALOGRÁFICA

Pellenz, Leandro

Prospecção de compósitos com óxido de grafeno aplicado na adsorção de fármacos / Leandro Pellenz ; orientador, Adriano da Silva, coorientador, Antônio Augusto Ulson do Souza, coorientador, Fernando Henrique Borba, 2023.

103 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia Química. 2. adsorção. 3. eletrofiliação. 4. fármacos. 5. antibióticos. I. da Silva, Adriano. II. Ulson do Souza, Antônio Augusto. III. Borba, Fernando Henrique IV. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. V. Título.

Leandro Pellenz

Prospecção de compósitos com óxido de grafeno aplicado na adsorção de fármacos

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 26 de julho de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Sergio Yesid Gomez Gonzalez, Dr.

Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Florianópolis

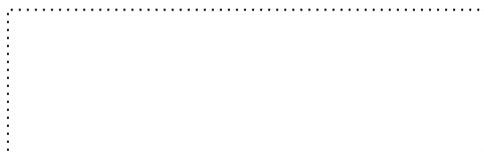
Prof. Carlos Rafael Silva de Oliveira, Dr.

Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina – Campus Blumenau

Luciana Prazeres Mazur, Dra.

Instituição: Universidade Estadual de Campinas

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.



Coordenação do Programa de Pós-Graduação



Prof. Adriano da Silva, Dr.

Orientador

Florianópolis, 2023.

AGRADECIMENTOS

À minha companheira Malú pelo amor e apoio dados em todos os momentos.

Aos meus pais, Eliseu e Vera pelo grande suporte dado e por sempre me incentivarem.

À dona Sandra e ao Paulo por todo o carinho e apoio dados.

Ao meu orientador, Adriano da Silva pelos valiosos ensinamentos, conselhos, incentivo e suporte dados.

Aos meus coorientadores Antônio Augusto Ulson de Sousa e Fernando Henrique Borba pelo apoio.

Aos meus amigos Afonso, Wagner, Diego, Vanessa, Neto, Gabriel, Douglas, Carlos, Guilherme e Luana pela grande parceria e amizade.

Ao Afonso Henrique da Silva Júnior, à Luciana Prazeres Mazur e ao Carlos Rafael Silva de Oliveira por contribuírem para o desenvolvimento desta tese.

Ao LABSIN/LABMASSA-UFSC, central de análises do EQA-UFSC, LCME-UFSC e LABMAT-UFSC e BIOMAT-UNICAMP por disponibilizarem suas infraestruturas para a condução da pesquisa.

Ao o PósENQ/UFSC e seus professores pelos ensinamentos e pela oportunidade de cursar este doutorado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

Aos servidores da UFSC, em especial ao Leandro Guarezi Nandi, ao Edevilson Silva e à Eliziane Freitas Müller pelo suporte prestado.

Aos membros da banca de defesa pela disponibilidade em avaliar e contribuir com este trabalho.

A todos que contribuíram para o desenvolvimento desta tese.

RESUMO

Os fármacos são um grupo de contaminantes emergentes que tem despertado crescente atenção da comunidade científica nas últimas décadas. E neste grupo, os antibióticos se destacam como uma classe de fármacos amplamente utilizada, com aplicação no tratamento de diversos tipos de infecções humanas e animais. Não obstante sua fundamental importância para a medicina moderna, resíduos de antibióticos acabam tendo como destino final os corpos hídricos, podendo causar diversos impactos negativos, com destaque para o desenvolvimento e proliferação de resistência microbiana a estes compostos. Uma das alternativas para a remoção de fármacos de águas contaminadas são os processos de adsorção. A adsorção é um mecanismo de separação de poluentes que vem sendo estudado e aplicado ao longo de várias décadas na purificação de água. Em razão disso, pesquisadores buscam constantemente aprimorar e desenvolver materiais com maiores capacidades de adsorção, bem como outras propriedades favoráveis ao processo. Neste contexto, o grafeno se apresenta como um material promissor devido a sua elevada área superficial e grande quantidade de grupos funcionais em sua superfície, proporcionando um número elevado de sítios de adsorção. Seu potencial como adsorvente já é bastante conhecido, entretanto, ainda existem algumas limitações que precisam ser contornadas a fim de possibilitar sua aplicação em escalas maiores. Entre essas limitações, está a sua forma em pó com granulometria extremamente pequena, na escala nanométrica até poucos micrômetros, o que dificulta sua separação de um meio aquoso bem como a construção de sistemas de leito de adsorção. Uma das alternativas para superar esta limitação é a imobilização das partículas de grafeno em um material sólido de granulometria maior ou estruturas porosas. Por isso, o presente trabalho visa caracterizar e estudar o óxido de grafeno suportado carvão ativado e em microfibras de biopolímeros porosa produzidas por eletrofiação e seu potencial como adsorvente de fármacos presentes em água contaminada.

Palavras-chave: Antibióticos. Tetraciclina. Ciprofloxacina. Adsorvente. Tratamento de água. Remoção de poluentes.

ABSTRACT

Pharmaceuticals are a group of emerging contaminants that have attracted increasing attention from the scientific community in recent decades. Within this group, antibiotics stand out as a widely used class of pharmaceuticals, with applications in treating several types of human and animal infections. Despite its fundamental importance for modern medicine, antibiotic residues end up having water bodies as their final destination, which can cause several negative impacts, emphasizing the development and proliferation of microbial resistance to these compounds. One of the alternatives for removing pharmaceuticals from polluted water is the adsorption process. Adsorption is a pollutant separation mechanism that has been studied and applied for several decades in water purification. Therefore, researchers constantly seek to improve and develop new materials with higher adsorption capacities and other properties favorable to the process. In this context, graphene stands out as a promising material due to its high surface area and many functional groups on its surface, which provide a high amount of adsorption sites. Its potential as an adsorbent is already well known. However, some limitations that need to be overcome to allow its application on larger scales. Among these limitations is its powder form with extremely small granulometry, which makes it difficult to separate it from an aqueous medium, and the construction of adsorption bed systems. One of the alternatives to overcome this limitation is the immobilization of graphene particles in a solid material of larger granulometry or in porous structures. Therefore, the present work aims to characterize and study graphene oxide supported on activated carbon and biopolymer microfibers produced by electrospinning and its potential as an adsorbent of drugs present in contaminated water.

Keywords: Antibiotics. Tetracycline. Ciprofloxacin. Adsorbent. Water treatment. Pollutant removal.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Molécula da CIP..... | 22 |
| Figura 2. Diagrama de especiação da CIP..... | 23 |
| Figura 3. Molécula da TC..... | 24 |
| Figura 4. Diagrama de especiação da TC..... | 24 |
| Figura 5. Número de publicações por ano de 2000 a 2021 utilizado as palavras-chave “adsorption” e “pharmaceuticals” na base de dados Scopus..... | 25 |
| Figura 6. Fotografia dos filmes poliméricos de microfibras..... | 43 |
| Figura 7. Fotografia de um frasco Erlenmeyer preparado com o compósito PBS/PLA/OG para um ensaio de adsorção (esquerda), e incubadora shaker durante o ensaio (direita)..... | 46 |
| Figura 8. Espectro FTIR de amostras de OG, CA e CA-OG..... | 49 |
| Figura 9. Imagem de MEV-FEG de CA (A) e CA-OG (B) em magnificação de 4.000 vezes..... | 51 |
| Figura 10. Ensaio cinéticos de adsorção em pH 7, temperatura 20 °C, dosagem de 0,05 g L ⁻¹ do adsorvente CA-OG em soluções de 30 mg L ⁻¹ dos antibióticos CIP e TC..... | 54 |
| Figura 11. Testes de capacidade de adsorção no equilíbrio em uma solução de 30 mg L ⁻¹ dos antibióticos variando o pH com temperatura 20 °C..... | 56 |
| Figura 12. Testes de capacidade de adsorção no equilíbrio em uma solução de 30 mg L ⁻¹ dos antibióticos a temperatura com pH 7..... | 57 |
| Figura 13. Ensaio de avaliação da capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) em função da concentração inicial (C_e) (isotermas) dos antibióticos CIP e TC nas condições de pH 7 e temperatura 20 °C..... | 59 |
| Figura 14. Espectro FTIR de microfibras PBS/PLA, PBS/PLA/OG e das microfibras PBS/PLA/OG após adsorção dos fármacos CIP e TC..... | 61 |
| Figura 15. Potencial zeta das microfibras PBS/PLA e PBS/PLA/OG..... | 63 |
| Figura 16. Fotografia de gotas em contato com as microfibras PBS/PLA e PBS/PLA/OG..... | 65 |
| Figura 17. Perfil de resistência a tração em função do alongamento das microfibras PBS/PLA e PBS/PLA/OG..... | 66 |
| Figura 18. Imagem de MEV das microfibras PBS/PLA com magnificações de 1k, 5k 10k, 20k, 30k e 50k vezes..... | 67 |
| Figura 19. Imagem de MEV das microfibras PBS/PLA/OG com magnificações de de 1k, 5k 10k, 20k, 30k e 50k vezes..... | 68 |
| Figura 20. Análises de EDS dos filmes poliméricos..... | 69 |

| | |
|---|----|
| Figura 21. Ensaio cinético de adsorção em pH 7, temperatura 20 °C, dosagem de 1 g L ⁻¹ do compósito PBS/PLA/OG em soluções de 30 mg L ⁻¹ dos antibióticos CIP e TC. | 73 |
| Figura 22. Testes de capacidade de adsorção no equilíbrio variando o pH em uma solução de 30 mg L ⁻¹ dos fármacos, 1 g L ⁻¹ do compósito PBS/PLA/OG e com temperatura fixa de 20 °C. | 75 |
| Figura 23. Testes de capacidade de adsorção no equilíbrio em uma solução de 30 mg L ⁻¹ dos antibióticos a temperatura com pH 7. | 76 |
| Figura 24. Isotermas de adsorção dos antibióticos CIP e TC pelo compósito PBS/PLA/OG nas condições de pH 7, temperatura 20 °C e 1 g L ⁻¹ de adsorvente, variando a concentração inicial dos fármacos. | 78 |
| Figura 25. Ensaio de dessorção dos fármacos CIP e TC no compósito PBS/PLA/OG. | 80 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Classes de antibióticos e seus mecanismos de ação. | 20 |
| Tabela 2. Aplicações de fibras eletrofiadas contendo grafeno em processos de adsorção. | 33 |
| Tabela 3. Composição elementar do OG utilizado na síntese. | 38 |
| Tabela 4. Informações do sobre os antibióticos utilizados como adsorvatos. | 39 |
| Tabela 5. Lista de equipamentos utilizados. | 39 |
| Tabela 6. Propriedades superficiais e de poros dos adsorventes CA e CA-OG. | 52 |
| Tabela 7. Ensaios de adsorção no equilíbrio comparando as capacidades de adsorção de CA e CA-OG. | 53 |
| Tabela 8. Parâmetros dos modelos das isotermas de adsorção. | 58 |
| Tabela 9. Propriedades das soluções poliméricas, medidas a 25 °C. | 60 |
| Tabela 10. Ângulo de contato das microfibras de PBS/PLA e PBS/PLA/OG. | 64 |
| Tabela 11. Diâmetro médio das fibras. | 69 |
| Tabela 12. Propriedades superficiais e de poros dos adsorventes PBS/PLA e PBS/PLA/OG. | 70 |
| Tabela 13. Ensaios de adsorção no equilíbrio comparando as capacidades de adsorção dos adsorventes PBS/PLA e PBS/PLA/OG. | 71 |
| Tabela 14. Parâmetros dos modelos das isotermas de adsorção. | 77 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BET – Brunauer-Emmett-Teller

BIOMAT – Laboratório de Materiais e Biotecnologia

BJH – Barrett-Joyner-Halenda

C_e – Concentração de equilíbrio

CA – Carvão ativado

CIP – Ciprofloxacina

CS – Quitosana

DMSO – Dimetil sulfóxido

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva

EQA – Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

FEQ – Faculdade de Engenharia Química

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

HSDM – Modelo de difusão superficial homogênea

K_F – Fator de capacidade da isoterma de Freundlich

K_L – Constante de afinidade do adsorvato com a monocamada (isoterma de Langmuir)

K_S – Constante de afinidade da isoterma de Sips

LABMAT – Laboratório de Materiais

LABSIN-LABMASSA – Laboratórios de Simulação Numérica de Sistemas Químicos e de Transferência de Massa

LCME – Laboratório Central de Microscopia Eletrônica

MEV – Microscópio eletrônico de varredura

MEV-FEG – Microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo

OG – Óxido de grafeno

OGR – Óxido de grafeno reduzido

PAN – Poliacrilonitrila

PANCMA – Poli(acrilonitrila-co-anidrido maleico)

PBS – Poli(butileno succinato)

PLA – Poli(ácido láctico)

PU – Poliuretano

PVA – Álcool polivinílico

PVDF – Fluoreto de polivinilideno

PZC – Ponto de carga zero

q_e – Capacidade de adsorção no equilíbrio

$q_{m\acute{a}x}$ – Capacidade máxima de adsorção

R^2 – Coeficiente de correlação

T – Temperatura

TC – Tetraciclina

TEOS – Tetraetil ortosilicato

UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina

UNICAMP – Universidade de Campinas

UV-vis – Ultravioleta-visível

ζ – Potencial zeta

SUMÁRIO

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 15 |
| 1.1 | OBJETIVOS | 17 |
| 1.1.1 | Objetivo Geral..... | 17 |
| 1.1.2 | Objetivos Específicos | 17 |
| 2 | FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA..... | 19 |
| 2.1 | FÁRMACOS NO MEIO AMBIENTE..... | 19 |
| 2.1.1 | Antibióticos..... | 19 |
| 2.1.1.1 | <i>CIP.....</i> | 22 |
| 2.1.1.2 | <i>TC</i> | 23 |
| 2.1.2 | Remoção de fármacos por processos de adsorção | 24 |
| 2.2 | GRAFENO COMO ADSORVENTE..... | 25 |
| 2.2.1 | Síntese de grafeno | 26 |
| 2.2.1.1 | <i>Métodos bottom-up.....</i> | 26 |
| 2.2.1.2 | <i>Métodos top-down</i> | 28 |
| 2.2.2 | Funcionalização de grafeno | 30 |
| 2.2.2.1 | <i>Artigo de revisão: Funcionalização de grafeno com grupos nitrogenados para purificação de água via adsorção.</i> | 31 |
| 2.2.3 | Imobilização de grafeno | 31 |
| 2.2.3.1 | <i>Incorporação de grafeno em fibras eletrofiadas</i> | 32 |
| 2.2.3.2 | <i>Imobilização de grafeno em CA</i> | 33 |
| 2.3 | ADSORÇÃO | 34 |
| 2.3.1 | Parâmetros influentes..... | 34 |
| 2.3.2 | Isotermas de adsorção | 35 |
| 2.3.3 | Artigo de revisão: Um guia completo para caracterização de materiais adsorventes..... | 36 |
| 3 | METODOLOGIA..... | 37 |
| 3.1 | MATERIAIS UTILIZADOS..... | 37 |

| | | |
|---------|---|-----------|
| 3.1.1 | Adsorvatos | 38 |
| 3.2 | EQUIPAMENTOS | 39 |
| 3.3 | SÍNTESE DE CA-OG | 40 |
| 3.4 | SÍNTESE DAS MICROFIBRAS POLIMÉRICAS | 41 |
| 3.4.1 | Preparação de soluções poliméricas | 42 |
| 3.4.2 | Medição de viscosidade e tensão superficial | 42 |
| 3.4.3 | Eletrofiação das microfibras | 42 |
| 3.5 | CARACTERIZAÇÃO | 43 |
| 3.5.1 | FTIR | 43 |
| 3.5.2 | Potencial zeta | 44 |
| 3.5.3 | Ângulo de contato | 44 |
| 3.5.4 | Resistência a tração | 44 |
| 3.5.5 | MEV | 44 |
| 3.5.6 | Análises de área superficial e porosidade | 45 |
| 3.6 | ENSAIOS DE ADSORÇÃO | 45 |
| 3.6.1 | Determinações analíticas | 46 |
| 3.6.2 | Estudo dos parâmetros influentes no processo de adsorção | 46 |
| 3.6.3 | Ensaio cinéticos e isotermas de adsorção | 47 |
| 3.6.4 | Avaliação do reuso do adsorvente | 47 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 48 |
| 4.1 | IMPREGNAÇÃO DE OG EM CA | 48 |
| 4.1.1 | Caracterização | 48 |
| 4.1.1.1 | <i>Análise de FTIR</i> | 48 |
| 4.1.1.2 | <i>Análise de MEV-FEG</i> | 50 |
| 4.1.1.3 | <i>Área superficial e porosidade</i> | 51 |
| 4.1.2 | Ensaio de adsorção | 52 |
| 4.1.2.1 | <i>Testes preliminares</i> | 52 |

| | | |
|--------------|--|-----------|
| 4.1.2.2 | <i>Testes cinéticos</i> | 53 |
| 4.1.2.3 | <i>Estudo dos parâmetros influentes</i> | 55 |
| 4.1.2.3.1 | Influência do pH | 55 |
| 4.1.2.3.2 | Influência da temperatura | 56 |
| 4.1.2.4 | <i>Isotermas de adsorção</i> | 57 |
| 4.2 | INCORPORAÇÃO DE OG EM MICROFIBRAS POLIMÉRICAS..... | 60 |
| 4.2.1 | Caracterização | 60 |
| 4.2.1.1 | <i>Viscosidade e tensão superficial das soluções poliméricas</i> | 60 |
| 4.2.1.2 | <i>Análise de FTIR</i> | 60 |
| 4.2.1.3 | <i>Potencial Zeta</i> | 62 |
| 4.2.1.4 | <i>Ângulo de contato</i> | 64 |
| 4.2.1.5 | <i>Resistência a tração</i> | 65 |
| 4.2.1.6 | <i>MEV-EDS</i> | 67 |
| 4.2.1.7 | <i>Área superficial e porosidade</i> | 70 |
| 4.2.2 | Ensaio de adsorção | 70 |
| 4.2.2.1 | <i>Testes preliminares</i> | 71 |
| 4.2.2.2 | <i>Testes cinéticos</i> | 72 |
| 4.2.2.3 | <i>Estudo dos parâmetros influentes</i> | 74 |
| 4.2.2.3.1 | Influência do pH | 74 |
| 4.2.2.3.2 | Influência da temperatura | 75 |
| 4.2.2.4 | <i>Isotermas de adsorção</i> | 76 |
| 4.2.2.5 | <i>Ensaio de reuso do adsorvente</i> | 79 |
| 5 | CONCLUSÕES | 82 |
| | REFERÊNCIAS | 84 |

1 INTRODUÇÃO

O tratamento de águas e efluentes é um tópico de pesquisa de fundamental e crescente importância devido ao constante surgimento de novos compostos contaminantes com potenciais efeitos tóxicos sobre o meio ambiente e a saúde humana (SHAHID *et al.*, 2021; TEODOSIU *et al.*, 2018). Estes novos contaminantes, em muitos casos, ainda não são regulados e monitorados pela legislação e seus efeitos nocivos ainda são parcialmente desconhecidos, sendo denominados contaminantes emergentes (TAHERAN *et al.*, 2018). Os contaminantes emergentes englobam uma ampla variedade de compostos de diversas classes, incluindo produtos de cuidado pessoal, fármacos, hormônios, pesticidas, surfactantes, plastificantes, retardantes de chama, entre outros, sendo que muitos deles não são completamente removidos por processos convencionais de tratamento (WILKINSON *et al.*, 2017). Entre estes contaminantes, os fármacos são uma das classes de maior relevância, devido à grande variedade de compostos existentes, constante desenvolvimento de novas moléculas e o amplo consumo destes produtos pela sociedade atual (KHASAWNEH; PALANIANDY, 2021). Dentro da classe dos fármacos os antibióticos são um grupo muito importante, pois são amplamente utilizados em humanos e animais no combate de doenças de origem microbiana, tendo ao longo da história representado enormes avanços para a medicina (MANGLA *et al.*, 2022). No entanto, devido a vários fatores, parte destes compostos acaba contaminando o meio ambiente, sendo detectados em efluentes domésticos e industriais, ecossistemas aquáticos e inclusive em águas destinadas ao consumo humano (KHASAWNEH; PALANIANDY, 2021; REIS *et al.*, 2019). A presença de antibióticos no meio ambiente pode causar vários impactos negativos, dentre os quais, o mais preocupante é o desenvolvimento e proliferação de genes de resistência a antibióticos nos microrganismos (LARSSON; FLACH, 2022).

Entre as diversas técnicas de purificação de água existentes, adsorção é um dos métodos mais versáteis devido a sua simplicidade operacional, baixo custo e ampla gama de aplicações. Adsorção é um processo físico-químico em que os poluentes alvo ficam retidos na superfície ou poros de um sólido, sendo assim separados da fase líquida ou gasosa (BINNIE; KIMBER; THOMAS, 2017). Ao longo da história, diversos materiais tem sido utilizados como adsorventes, incluindo carvão ativado (CA), zeólitas, argilas (kaolinita, bentonita), biomassa, estruturas orgânicas metálicas, nanocompósitos a base de carbono (grafeno e nanotubos), estruturas poliméricas (biopolímeros, fibras sintéticas, geopolímeros, hidrogéis, aerogéis), óxidos metálicos, entre outros (CHOI, S.; DRESE; JONES, 2009; HAN *et al.*, 2021; JUN *et al.*, 2021; KYZAS; FU; MATIS, 2013; WANG, Li *et al.*, 2020). Na busca pelo aumento de

eficiência de adsorção e aperfeiçoamento do processo o desenvolvimento de novos adsorventes tem sido um tópico de grande interesse de pesquisadores. Neste contexto, materiais a base de grafeno tem mostrado grande potencial (CHOI, J. W. *et al.*, 2020; PARK, W. K. *et al.*, 2016; SWEETMAN *et al.*, 2017).

Entretanto, a utilização estruturas de grafeno, tais como óxido de grafeno (OG), óxido de grafeno reduzido (OGR) ou OG funcionalizado com grupos nitrogenados ou sulfurados, embora resulte em grande capacidade de adsorção para diversos tipos de contaminantes de água, ainda apresenta algumas limitações em relação à sua aplicabilidade em escala real. Isso ocorre principalmente devido ao seu diâmetro de partícula que é extremamente pequeno, impondo dificuldades de separação do meio e também limitações para o seu uso em sistemas de leito fixo (KONG *et al.*, 2021; YAP *et al.*, 2021). Entre as alternativas para contornar estes problemas podem ser elencadas (i) a produção de compósitos magnéticos, que permitam a separação utilizando um ímã; (ii) a impregnação de grafeno em materiais de granulometria maior, permitindo a sua aplicação em sistemas de leito fixo; e (iii) a imobilização de grafeno em materiais porosos por meio de síntese.

Uma das formas de imobilização de grafeno em estruturas porosas é a sua impregnação em CA, que já é um adsorvente amplamente conhecido e utilizado. A combinação destes dois materiais normalmente é obtida por um tratamento térmico tem demonstrado um potencial interessante na produção de adsorventes para a remoção de contaminantes de água (ABDELHAMID *et al.*, 2019; JANUÁRIO *et al.*, 2022). Outra alternativa é a incorporação de grafeno em microfibras poliméricas produzidas por eletrofição. A técnica de eletrofição consiste em um processo em que um pequeno fluxo de um líquido saindo de uma agulha metálica é eletrificado, gerando um jato, que é seguido por estiramento e alongamento para geração de fibras (LIU, Q. *et al.*, 2020). A incorporação de grafeno nas fibras produzidas por eletrofição pode ser realizada de duas maneiras: (i) pré-processamento, com mistura do grafeno com a solução a ser eletrofiada; e (ii) pós-processamento, com imobilização do grafeno por métodos físicos ou químicos (AL-DHAHEBI; GOPINATH; SAHEED, 2020). O uso de microfibras eletrofiadas contendo grafeno como adsorvente em descontaminação de água tem sido estudado nos últimos anos, devido a sinergia entre estes materiais, aliando a alta capacidade de adsorção do grafeno e as propriedades físicas favoráveis das fibras. Entretanto, ainda existem diversas lacunas na literatura acerca do tema, tais como potenciais aplicações para remoção diversas classes de poluentes, o uso de diferentes tipos de materiais (polímeros) na síntese e a estabilidade do material durante o processo de adsorção e em ciclos de reuso. Na abordagem dos materiais utilizados, um fator importante do ponto de vista ambiental é a biodegradabilidade

das fibras. Neste contexto, o uso de biopolímeros é favorável, pois estes materiais tendem a ser mais facilmente biodegradados no ambiente (GALIANO *et al.*, 2018). Por isso, o presente trabalho objetiva caracterizar e estudar de forma inovadora um adsorvente produzido pela impregnação de grafeno em CA e a aplicação de microfibras de biopolímeros produzidas por eletrofiação, com inserção de grafeno na fase de pré-processamento, na adsorção de dois fármacos importantes, os antibióticos ciprofloxacina (CIP) e tetraciclina (TC).

1.1 OBJETIVOS

Nas seções abaixo estão descritos o objetivo geral e os objetivos específicos desta tese.

1.1.1 Objetivo Geral

Caracterizar e avaliar a capacidade de adsorção de fármacos de CA decorado com OG (CA-OG) e de microfibras de biopolímeros produzidas por eletrofiação contendo OG imobilizado em sua estrutura.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Conhecer as propriedades físico-químicas e mecânicas de um adsorvente produzido pela impregnação de OG em CA através de reação de silanização;
- Conhecer as propriedades físico-químicas e mecânicas de microfibras preparadas por eletrofiação utilizando os biopolímeros poli(butileno succinato) (PBS) e poli(ácido láctico) (PLA), e OG em sua composição (PBS/PLA/OG);
- Avaliar o efeito da impregnação de OG em CA nas propriedades físico-químicas e mecânicas do material;
- Avaliar o efeito da incorporação de OG em microfibras PBS/PLA nas propriedades físico-químicas e mecânicas do material;
- Avaliar o efeito da impregnação de OG em CA na capacidade de adsorção dos fármacos CIP e TC;
- Avaliar o efeito da incorporação de OG em microfibras PBS/PLA na capacidade de adsorção dos fármacos CIP e TC;

- Estudar o comportamento cinético e de equilíbrio da matriz sintética contendo os fármacos CIP e TC pelo adsorvente CA-OG;
- Estudar o comportamento cinético e de equilíbrio da matriz sintética contendo os fármacos CIP e TC pelo compósito PBS/PLA/OG;
- Estudar a influência dos parâmetros pH e temperatura no processo de adsorção de CIP e TC pelo adsorvente CA-OG;
- Estudar a influência dos parâmetros pH e temperatura no processo de adsorção de CIP e TC pelo compósito PBS/PLA/OG;
- Avaliar a capacidade de eluição afim de verificar a estabilidade e possibilidade de reuso da do compósito PBS/PLA/OG na adsorção de CIP e TC;

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção será apresentada uma fundamentação teórica do tema de pesquisa iniciando com uma abordagem sobre fármacos como contaminantes ambientais, com foco na classe dos antibióticos e mais especificamente nos compostos CIP e TC. Na sequência será abordada a utilização de grafeno como adsorvente, suas principais rotas de sínteses, bem como sua funcionalização e suporte em outros materiais. Por fim, será apresentado também um embasamento teórico acerca do tema adsorção, abordando os parâmetros influentes, isotermas de adsorção e caracterização de adsorventes.

2.1 FÁRMACOS NO MEIO AMBIENTE

Os fármacos são um componente imprescindível da medicina moderna e o seu desenvolvimento na indústria farmacêutica tem produzido uma grande quantidade de compostos para as mais diversas aplicações, trazendo enormes benefícios a saúde e qualidade de vida humana. Por outro lado, os fármacos também são uma das classes mais relevantes de contaminantes emergentes, que vem sendo cada vez mais detectados em recursos hídricos, como águas superficiais, subterrâneas e de abastecimento (AUS DER BEEK *et al.*, 2016). Embora a presença desses compostos em águas ainda não seja regulada e monitorada em muitos locais, autores vem reportando de maneira crescente sua detecção em amostras ambientais (CABAN; STEPNOWSKI, 2021). Os fármacos encontrados no meio ambiente são provenientes de esgotos domésticos, descartes ambientais inadequados, lixiviado de aterros sanitários, águas residuárias de instalações hospitalares e indústrias farmacêuticas, além de atividades agropecuárias que utilizam fármacos de uso veterinário (BAGNIS *et al.*, 2018). Os esgotos domésticos, que são a principal fonte de contaminação ambiental por fármacos, mesmo tratados podem ainda conter fármacos, visto que os processos de tratamento convencionais comumente aplicados, em muitos casos, não são efetivos para a remoção completa desses compostos (KHASAWNEH; PALANIANDY, 2021). Os efeitos da exposição constante à residuais de fármacos por seres humanos e animais ainda são em grande parte desconhecidos, no entanto, alguns autores reportam que ela pode causar problemas nos sistemas endócrino, reprodutivo e digestório de seres vivos (QUESADA *et al.*, 2019).

2.1.1 Antibióticos

Os antibióticos são uma classe de fármacos amplamente utilizada em todo o mundo e ao longo da história, estes medicamentos possibilitaram o tratamento de diversos tipos de infecções e o consequente salvamento de muitas vidas. Desde a descoberta do primeiro antibiótico, a penicilina em 1928, inúmeros tipos antibióticos vem sendo desenvolvidos e seu consumo está em constante crescimento (MANGLA *et al.*, 2022; SRIRAM *et al.*, 2021). Um estudo publicado por Klein e colaboradores apontou um crescimento global no consumo de antibióticos de 65% entre os anos de 2000 e 2015, passando de 21,1 para 34,8 bilhões de doses diárias (KLEIN *et al.*, 2018). Outro estudo, estimou que o consumo mundial de antibióticos no ano de 2018 foi de 40,1 bilhões de toneladas (BROWNE *et al.*, 2021). Além disso, pesquisadores estimam que a quantidade de antibióticos utilizada na agropecuária seja significativamente maior que quantidade utilizada em humanos, atingindo um consumo de 93.309 toneladas em 2017, com estimativas de chegar a 104.079 toneladas até 2030 (TISEO *et al.*, 2020).

Antibióticos podem ser classificados por seu espectro de ação, mecanismo de ação, origem e grupo químico. Antibióticos de amplo espectro possuem um efeito mais potente e são utilizados no combate a uma grande variedade de infecções, enquanto antibióticos de espectro estreito são normalmente aplicados para grupos de microrganismos mais específicos. Esses fármacos podem ser de origem natural ou sintética e tem como base vários grupos químicos, como as penicilinas, tetraciclina, quinolonas, entre outros. Seu mecanismo de ação também varia, podendo ser a inibição de síntese da parede celular, de proteínas ou de DNA (BAYAN; PUSTOVAYA; VOLKOVA, 2021). A Tabela 1 apresenta uma classificação dos principais antibióticos existentes por grupo químico e mecanismo de ação.

Tabela 1. Classes de antibióticos e seus mecanismos de ação.

(continua)

| Grupo químico | Exemplos | Mecanismo de ação |
|----------------------|---|------------------------------------|
| Penicilinas | penicilina, amoxicilina, ampicilina, oxacilina, benzilpenicilina, azlocilina, cloxacilina | |
| Carbapenemas | imipenem, meropenem | Inibem a síntese da parede celular |
| Monobactamas | aztreonam | |
| Cefalosporinas | cefalexina, cefdinir, cefazolina, cefamandol, cefotaxima, ceftriaxona, cefoperazone | |

(conclusão)

| Grupo químico | Exemplos | Mecanismo de ação |
|----------------------|--|-------------------------------|
| Macrólidos | azitromicina, eritromicina, josamicina, tilosina, claritromicina | |
| Aminoglicosídeos | neomicina, amicacina, sisomicina, gentamicina, canamicina, estreptomicina, tobramicina | Inibem a síntese de proteínas |
| Tetraciclinas | tetraciclina, doxiciclina, oxitetraciclina, metaciclina, clortetraciclina | |
| Anfenicois | cloranfenicol, tianfenicol, florfenicol | |
| Quinolonas | ciprofloxacina, levofloxacina, moxifloxacina, esparfloxacina, ácido oxolínico, enrofloxacina, danofloxacino, marbofloxacina, difloxacina | Inibem a síntese do DNA |
| Ansamicinas | rifamicinas, rifaximina, rifampicina | |

Fonte: Adaptado de (ANSES, 2018; BAYAN; PUSTOVAYA; VOLKOVA, 2021; CDC, 2022).

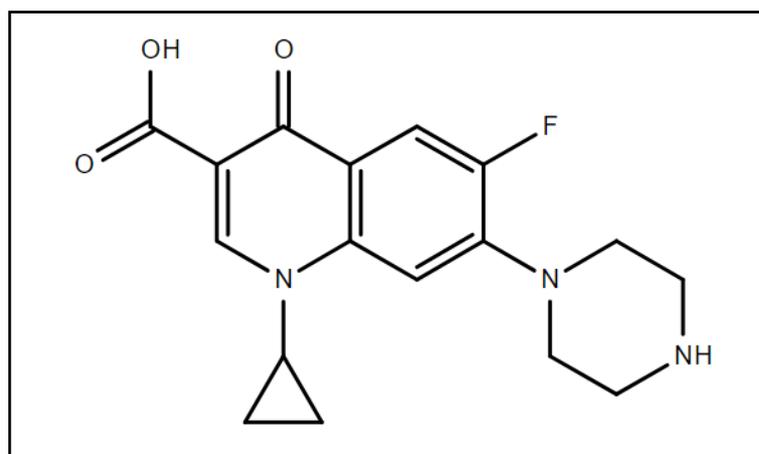
Quando consumidos, apenas uma pequena parcela dos antibióticos é metabolizada pelo organismo e o restante é excretado. Somando-se a isso as limitações dos sistemas de tratamento de esgotos e águas residuárias, além de outros tipos de descartes inadequados de resíduos de antibióticos, em última instância vários destes compostos acabam contaminando o meio ambiente (ZHU, T. *et al.*, 2021). Um dos principais efeitos negativos da presença de antibióticos no meio ambiente, é a formação de genes resistentes a antibióticos em bactérias, que são passados para as próximas gerações bem como horizontalmente, por transferência de genes entre microrganismos, provocando o crescimento de comunidades bacterianas resistentes a esses medicamentos, e conseqüentemente, problemas futuros no tratamento de infecções bacterianas (LARSSON; FLACH, 2022; ZHU, T. *et al.*, 2021). Inclusive, resistência de microrganismos a antibióticos é considerada um desafio de saúde global, sendo que a poluição do meio ambiente por antibióticos de origem antrópica é tida como o principal fator de agravamento deste problema (LARSSON; FLACH, 2022).

2.1.1.1 CIP

A CIP é um composto do grupo das quinolonas, também classificada como fluoroquinolona, que atua como antibiótico de amplo espectro, sendo aplicada para o tratamento de uma grande variedade de infecções, principalmente aquelas causadas por bactérias Gram-negativas. Entre as aplicações da CIP estão doenças e infecções do trato urinário, gastrointestinal, reprodutivo, respiratório e outras (DAVIS; MARKHAM; BALFOUR, 1996; IGBOASOYI; OFFOR; EGEOLU, 2018). Um estudo realizado em hospitais de 53 países apontou que as fluoroquinolonas, englobando a CIP, são o segundo grupo de antibióticos mais utilizado, representando 12,8% das prescrições (VERSPORTEN *et al.*, 2018). Como consequência disso, a presença de CIP vem sendo constantemente detectada em diversas matrizes aquosas, incluindo mananciais superficiais, águas subterrâneas, sistemas marinhos, esgotos domésticos não tratados e tratados e efluentes hospitalares não tratados e tratados (KELLY; BROOKS, 2018).

A Figura 1 apresenta a molécula da CIP, que é composta por heterociclos contendo nitrogênio, o que caracteriza as quinolonas.

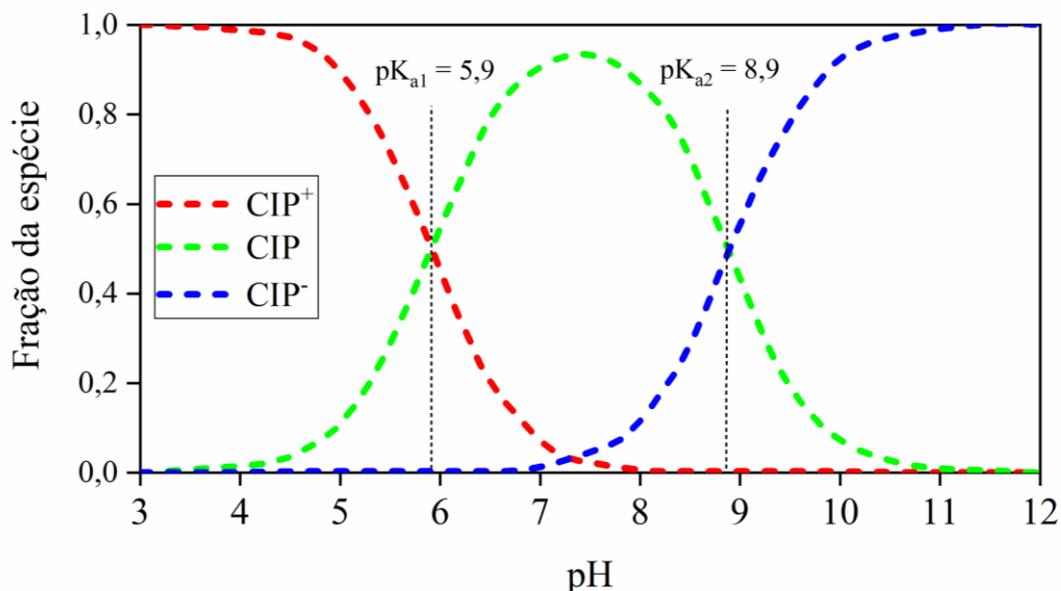
Figura 1. Molécula da CIP.



Fonte: elaborado pelo autor.

A CIP dissolvida em água pode se apresentar nas formas catiônica (CIP^+), zwitteriônica (anfótero) (CIP) e aniônica (CIP^-), com valores de pK_a de aproximadamente 5,9 e 8,9, para os grupos ácido carboxílico e amina da piperazina, respectivamente (ROCA JALIL; BASCHINI; SAPAG, 2015).

Figura 2. Diagrama de especiação da CIP.



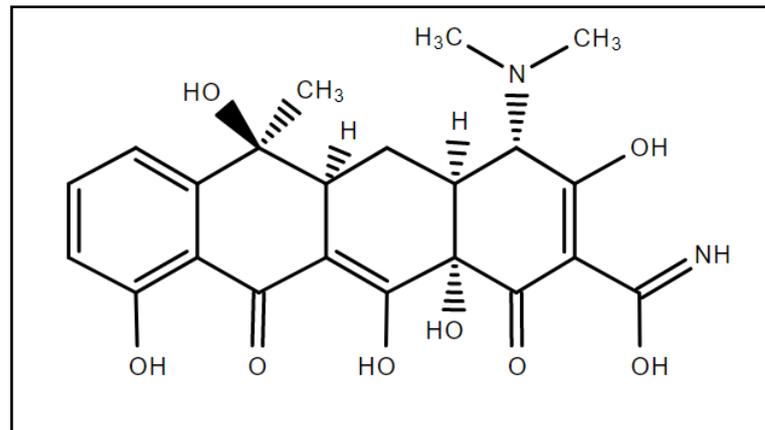
Fonte: elaborado pelo autor.

2.1.1.2 TC

Devido a seu amplo espectro de ação e baixo custo, o grupo das tetraciclina é amplamente utilizados na agropecuária, tanto na medicina veterinária como em aditivos alimentares, além de possuírem algumas aplicações na medicina humana (XU *et al.*, 2021). Na medicina veterinária as tetraciclina estão entre os antibióticos mais vendidos do mundo para uso em bovinos, suínos e aves e suas aplicações incluem infecções do trato urinário, respiratório, gastrointestinal, cutâneas, entre outras (DAGHRIR; DROGUI, 2013; TISEO *et al.*, 2020). Na medicina humana a TC ainda é prescrita para alguns tipos específicos de infecção, porém seu uso tem declinado nas últimas décadas devido ao crescimento da resistência microbiana a esses antibióticos (RUSU; BUTA, 2021). O amplo uso da TC na agropecuária faz com que ela seja detectada principalmente em águas residuárias de atividades pecuárias, rios, lagos, águas marinhas de áreas costeiras, águas subterrâneas e em algumas amostras de águas de abastecimento (DAGHRIR; DROGUI, 2013; XU *et al.*, 2021).

A TC, assim como os demais compostos da classe das tetraciclina, é caracterizada por possuir quatro anéis de hidrocarbonetos, e no caso específico da TC, grupos metil, hidroxila, um sistema ceto-enol e uma carboxilamida (Figura 3) (CHOPRA; ROBERTS, 2001).

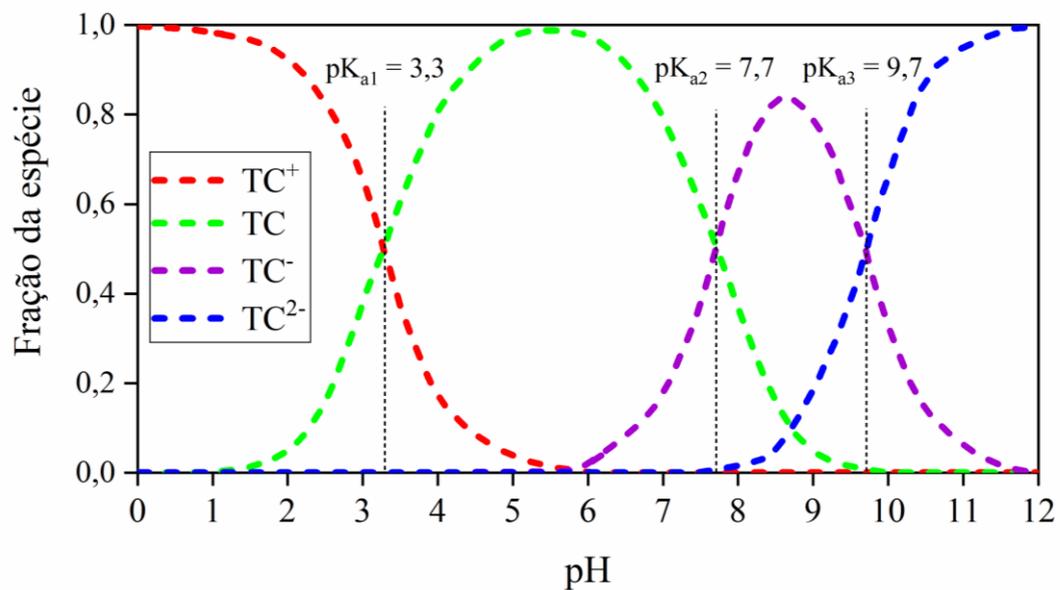
Figura 3. Molécula da TC.



Fonte: elaborado pelo autor.

A TC é ionizável, podendo ser encontrada na forma catiônica (TC^+), zwitteriônica (anfótera) (TC), e em duas formas aniônicas (TC^- e TC^{2-}), com valores de pK_a de aproximadamente 3,3; 7,7 e 9,97, conforme apresentado na Figura 4 (ZHAO *et al.*, 2011).

Figura 4. Diagrama de especiação da TC.



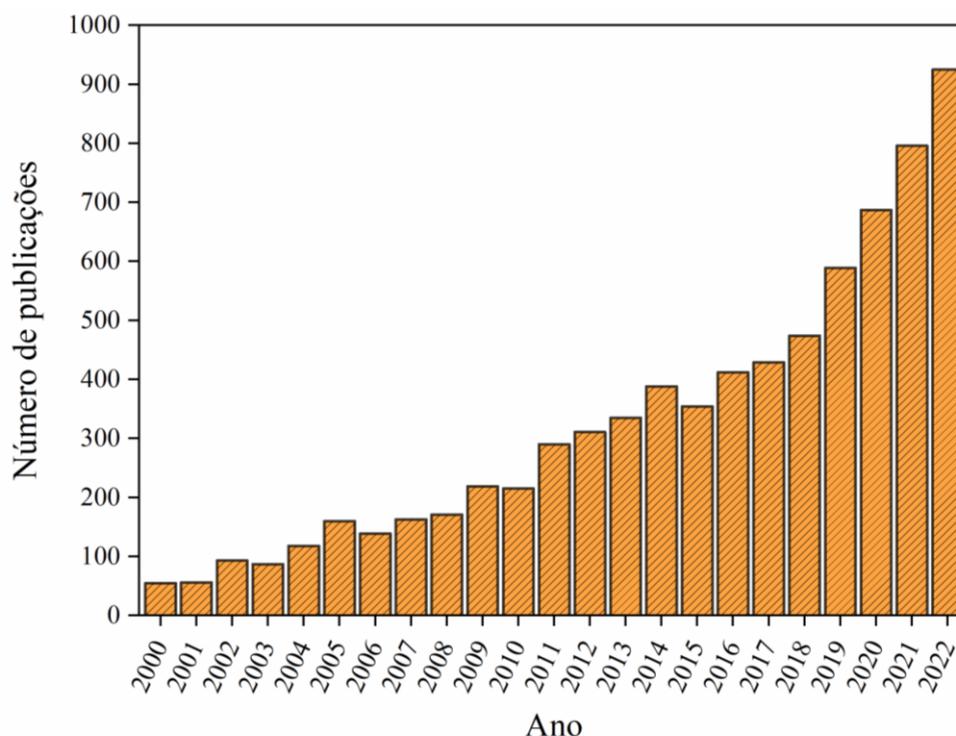
Fonte: elaborado pelo autor.

2.1.2 Remoção de fármacos por processos de adsorção

Os processos mais amplamente aplicados para o tratamento de efluentes e águas de abastecimento, que incluem degradação biológica e processos físico-químicos convencionais

de separação, não são capazes de remover na totalidade alguns poluentes em solução, inclusive fármacos. Neste contexto, a adsorção pode ser uma alternativa de tratamento complementar devido a seu baixo custo e versatilidade (QUESADA *et al.*, 2019). De acordo com a literatura, de modo geral, processos de adsorção são bastante eficientes na remoção de fármacos (PAL; AHAMED; PAL, 2022; ZHANG, X. *et al.*, 2016) e devido a isso, o número de publicações sobre o assunto tem crescido substancialmente nas últimas décadas, conforme apresentado na Figura 5.

Figura 5. Número de publicações por ano de 2000 a 2021 utilizado as palavras-chave “adsorption” e “pharmaceuticals” na base de dados Scopus.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os principais mecanismos de adsorção de fármacos são interações hidrofóbicas, interações eletrostáticas e interações π - π , sendo que uma variedade de materiais adsorventes pode ser utilizada, incluindo CA, óxido de grafeno, estruturas orgânicas metálicas, nanocompósitos, argilas, sílica, polímeros, entre outros (AKHTAR; AMIN; SHAHZAD, 2016; PAL; AHAMED; PAL, 2022).

2.2 GRAFENO COMO ADSORVENTE

Grafeno é um alótropo de carbono composto por monocamadas de átomos de carbono, em estruturas do tipo colmeia (hexagonais), ligados covalentemente dentro da camada e por forças de van der Waals entre camadas (GEIM; NOVOSELOV, 2007; LEE *et al.*, 2019; MEYER *et al.*, 2007). Suas principais propriedades físico-químicas incluem elevada área superficial, condutividade elétrica, condutividade térmica, resistência, flexibilidade e transparência. Tais propriedades tornam o grafeno um material atrativo para diversas aplicações, que vão desde entrega controlada de drogas (*drug delivery*), sensores, armazenamento de hidrogênio, armazenamento de energia, produção de energia fotovoltaica, produção de polímeros, materiais semicondutores, catálise até a purificação de água via adsorção (MALIYEKKAL *et al.*, 2013; REN; RONG; YU, 2018). A qualidade do grafeno pode ser medida pelo seu número de camadas, podendo ser monocamada (1 camada), de poucas camadas (até 5 camadas), multicamadas (5 – 10 camadas) e nanoplacas de grafeno (mais de 10 camadas); e também pelo seu grau de oxidação, podendo ser grafeno puro (0,8 – 5% de oxigênio), óxido de grafeno reduzido (OGR) (17,5 – 31,3% de oxigênio) e OG (10,4 – 54,4% de oxigênio). O tipo de grafeno obtido depende do método de síntese, sendo que os grafenos com menor número de camadas e menor teor de oxigênio são mais complexos e caros de serem obtidos (ERSAN *et al.*, 2017; KUMAR, V. *et al.*, 2021). Em aplicações como adsorvente o OG é o mais utilizado devido a seu menor custo de produção, potencial para produção em larga escala e grande disponibilidade de grupos funcionais em sua superfície, tais como hidroxila e epóxi, grupos carboxílicos, cetonas e aldeídos (GAO, W. *et al.*, 2011; KYZAS; DELIYANNI; MATIS, 2014; SWEETMAN *et al.*, 2017; YANG, K. *et al.*, 2018). Estes grupos funcionais proporcionam sites de adsorção e também conferem ao OG grande aptidão para modificações químicas (funcionalização) com grupos a base de nitrogênio ou enxofre, ou ainda metais, grupos mistos e dopantes (KONG *et al.*, 2021; YAP *et al.*, 2021).

2.2.1 Síntese de grafeno

Desde a descoberta do grafeno e suas propriedades únicas para diversas aplicações, vários métodos de síntese foram desenvolvidos. Estes métodos podem ser divididos em duas rotas de síntese principais, baseadas na (i) construção (bottom-up) de lâminas de grafeno, ou na (ii) destruição (top-down) de uma estrutura em grafeno (EDWARDS; COLEMAN, 2013).

2.2.1.1 Métodos bottom-up

Os métodos *bottom-up* consistem no crescimento de filmes de grafeno em um substrato a partir de precursores de tamanho atômico, e incluem crescimento epitaxial (HUANG *et al.*, 2014), deposição química em fase vapor (CVD) (JACOBBERGER *et al.*, 2015), síntese em fase gasosa sem substrato (DATO *et al.*, 2008), template (WANG, Lei *et al.*, 2010), crescimento epitaxial (HUANG *et al.*, 2014), e síntese orgânica (SINGH *et al.*, 2011). Embora estes métodos produzam um grafeno com pureza maior e poucos defeitos, o seu custo e complexidade são normalmente elevados. (EDWARDS; COLEMAN, 2013; PEI; CHENG, 2012).

O método de CVD é baseado na pirólise em alta temperatura (650 - 1000 °C) de gases de carbono tais como metano, acetileno, etileno e hexano, produzindo átomos livres de carbono e hidrogênio, que posteriormente formam filmes de grafeno em substratos de metais de transição (Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu and Au), ou em substratos como vidro, silício, quartzo, óxido de silício, safira e nitreto de boro (CHEN, X.; WU; LIU, 2016; EDWARDS; COLEMAN, 2013). Embora o método CVD forneça grafeno puro de alta qualidade, ele é considerado caro e relativamente complexo para a produção em larga escala devido as altas temperaturas demandadas no processo e as etapas de purificação necessárias para a remoção dos resíduos do catalizador (LEE *et al.*, 2019).

A síntese em fase gasosa sem substrato é considerada uma variação aprimorada do método CVD, pois não requer um substrato. O processo envolve a transferência de uma mistura vaporizada de etanol ou éter dimetílico e argônio para um plasma gerado por micro-ondas, sob condições atmosféricas. Ao entrar em contato com a região do plasma gotículas vaporizam formando grafeno (DATO *et al.*, 2008; DATO; FRENKLACH, 2010). Em comparação com o método CVD, o método de síntese em fase gasosa sem substrato é considerado melhor, pois produz grafeno de alta qualidade a partir de precursores de menor custo (DATO *et al.*, 2009).

O método template é outra modificação do método CVD, utilizando metais ou óxidos unidimensionais, ou ainda templates poliméricos para o crescimento lâminas de grafeno. Fitas de ZnS (WEI *et al.*, 2009), sílica (YANG, Y. *et al.*, 2015; ZHANG, W. *et al.*, 2009), ZnO (HE *et al.*, 2017), MgO (CHANG *et al.*, 2016) e nitreto de carbono (YANG, W. *et al.*, 2018) são alguns dos substratos utilizados. A principal vantagem deste método é o potencial de modificação do grafeno de acordo com a aplicação desejada, escolhendo o template e as condições de operação (LEE *et al.*, 2019).

O método de crescimento epitaxial consiste na decomposição térmica de carbeto de silício (SiC) em altas temperaturas (> 1400 °C). Carboneto de silício é composto por átomos de carbono arranjados em estruturas hexagonais, intercalados com átomos de silício. As altas temperaturas do processo sublimam o silício, deixando excesso de átomos de carbono, que se

reorganizam para formar camadas grafiticas (MISHRA *et al.*, 2016). O número de camadas de carbono produzidas pelo crescimento epitaxial depende muito da temperatura e da pressão do processo (GUPTA, B. *et al.*, 2014). As desvantagens deste método estão relacionadas ao custo de energia e do carvão de silício para produção em larga escala, e à baixa qualidade do grafeno produzido para alguns fins (MISHRA *et al.*, 2016).

A síntese orgânica é um método baseado em reações entre hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e outras moléculas de cadeia alifática (CHOI, W.; LEE, 2011). Embora este método tenha potencial para produção em larga escala, o tamanho limitado dos HPAs que podem ser aplicados pode ser uma desvantagem, devido à diminuição de sua solubilidade para pesos moleculares maiores, bem como reações colaterais indesejadas (ALLEN; TUNG; KANER, 2010). Além disso, os HPAs possuem uma estrutura intermediária entre as fases molecular e micromolecular, que pode ser substituída por cadeias alifáticas para contornar o problema da solubilidade (ZHENG; KIM, 2015).

2.2.1.2 Métodos top-down

Os métodos top-down incluem exfoliação oxidativa/redução (CHUA; PUMERA, 2014), exfoliação mecânica (YI; SHEN, 2015), descarga em arco (VEKSELMAN *et al.*, 2017), e descompactação de nanotubos de carbono (KOSYNKIN *et al.*, 2009). Estes métodos visam superar as forças de van de Waals e dissociar os precursores carbonáceos em lâminas de grafeno de uma ou mais camadas (LEE *et al.*, 2019).

Exfoliação oxidativa/redução é o método mais utilizado para produção de OG e sua primeira aplicação segura foi apresentada por Hummers em 1958 (HUMMERS; OFFEMAN, 1958). O método promove a oxidação de grafite em óxido de grafite utilizando uma mistura de ácido sulfúrico (H_2SO_4), nitrato de sódio ($NaNO_3$) e permanganato de potássio ($KMnO_4$). A oxidação do grafite causa um aumento na distância entre as camadas de carbono, enfraquecendo as forças de van der Waals entre elas. Isso torna o grafite altamente hidrofílico devido à presença de grupos óxidos na estrutura. O uso de sonicação e um solvente, como água, etilenoglicol, N,N-dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidona ou tetrahydrofurano promove a esfoliação, produzindo OG disperso na solução (PAREDES *et al.*, 2008; YOON *et al.*, 2015). Todo o processo requer menos de duas horas para ser concluído em temperaturas abaixo de 100 °C, apresentando portanto condições favoráveis para produção de OG em maior escala (CHUA; PUMERA, 2014; HUMMERS; OFFEMAN, 1958). Diversas melhorias no método Hummers foram desenvolvidas nos últimos anos, visando melhorar sua relação custo/benefício e

segurança ambiental. Chen e colaboradores propuseram um método que substitui o NaNO_3 por maiores concentrações de H_2SO_4 e KMnO_4 tornando-o mais ambientalmente adequado pela eliminando a produção de gases tóxicos $\text{NO}_2/\text{N}_2\text{O}_4$, bem como íons Na^+ e NO_3 (CHEN, J. *et al.*, 2013). O mesmo grupo de pesquisa também investigou o uso de grafite com tamanhos de flocos pequenos (3 - 20 μm), para aumentar o rendimento e eliminar a necessidade de centrifugação na etapa de purificação (CHEN, J. *et al.*, 2015). Além disso, melhorias no método de Hummers sem a utilização de NaNO_3 foram desenvolvidas por meio da substituição parcial de KMnO_4 por K_2FeO_4 e um controle na quantidade de H_2SO_4 , o que levou a uma redução no consumo de reagentes (YU *et al.*, 2016).

A exfoliação mecânica consiste em superar as forças de van der Waals que mantêm as camadas de grafite unidas, aplicando forças mecânicas normais ou de cisalhamento. As principais técnicas de esfoliação mecânica disponíveis são clivagem micromecânica, sonicação, moagem de bolas e fluidodinâmica (YI; SHEN, 2015). A clivagem micromecânica foi o primeiro método mecânico desenvolvido para a síntese de grafeno e consiste no uso de uma fita adesiva em grafite pirolítico altamente ordenado para descascar camadas de sua superfície até que uma única camada de grafeno permaneça (NOVOSELOV *et al.*, 2005). Esta técnica pode produzir grandes camadas de grafeno de alta qualidade, no entanto, demanda grande quantidade de mão de obra e tem pouco potencial de ganho de escala (DRESSELHAUS; ARAUJO, 2010). A sonicação, também conhecida como esfoliação em fase líquida, foi desenvolvida com o objetivo de permitir a produção de grafeno em larga escala. Esta técnica promove a esfoliação do grafite em fase líquida por sonicação em solventes como N-metilpirrolidona e N,N-dimetilformamida, seguido de centrifugação (HERNANDEZ *et al.*, 2008). Embora este método tenha uma operação muito simples, ainda precisa de melhorias para aumentar seu rendimento, que ainda é relativamente baixo (ARAO *et al.*, 2016; CIESIELSKI; SAMORÌ, 2014; ZHUO *et al.*, 2018). A moagem de bolas envolve a aplicação de forças normais e de cisalhamento, bem como a fragmentação em grafite através da colisão de bolas rígidas. Esta técnica tem grande potencial de aumento de escala e pode ser auxiliada por esfoliantes líquidos (moagem de bolas úmida) ou sais inorgânicos (moagem de bolas seca), além de outros compostos para funcionalização do grafeno (YI; SHEN, 2015). A fluidodinâmica tem condições de operação semelhantes à sonicação com a distinção de usar vórtice, pressão ou agitação do fluido como forças de esfoliação (YI; SHEN, 2016). O mecanismo de esfoliação desta técnica baseia-se principalmente na colisão partícula-partícula, sendo considerada uma melhoria da sonicação com potencial para aplicação em larga escala (YI; SHEN; ZHU, 2014).

A descarga de arco é um processo que consiste na aplicação de uma corrente elétrica entre um precursor de carbono (ânodo) e um cátodo de grafite, dentro de um meio líquido ou gasoso, sob condições de pressão controlada. Esta técnica, que é normalmente aplicada para a produção de nanomateriais de carbono como fulereno e nanotubos de carbono (CNT) (KYESMEN; ONOJA; AMAH, 2016; VEKSELMAN *et al.*, 2017), gera plasma de alta temperatura (3727 – 5727 °C) que leva à sublimação do precursor, formando grafeno de poucas camadas (ARORA; SHARMA, 2014). A alta quantidade de energia envolvida no processo e a necessidade de controle de precisão ainda são os principais desafios para o escalonamento do processo (LEE *et al.*, 2019).

CNTs de parede simples ou múltipla podem ser descompactados pela quebra longitudinal ou axial das ligações C–C criando fitas de carbono (DIMIEV *et al.*, 2018). A quebra pode ser conseguida por (i) agentes oxidantes fortes, normalmente H₂SO₄ e KMnO₄ (KOSYNKIN *et al.*, 2009), (ii) intercalação redutiva, com metais alcalinos como lítio e potássio ou haloalcanos (CANO-MÁRQUEZ *et al.*, 2009; GENORIO *et al.*, 2012; KOSYNKIN *et al.*, 2011), gravura plasmática (THOMAS *et al.*, 2017; VALENTINI, 2011), processo eletroquímico (JOHN *et al.*, 2014; SHINDE *et al.*, 2011; ZEHTAB YAZDI; ROBERTS; SUNDARARAJ, 2016), (v) laser (KUMAR, P.; YAMIJALA; PATI, 2016; SANTIAGO *et al.*, 2016), e (vi) irradiação de micro-ondas (VADAHANAMBI *et al.*, 2013). Apesar das várias técnicas desenvolvidas para descompactar CNTs em folhas de grafeno, o custo dos precursores e reagentes ainda é relativamente alto, tornando este método caro (LEE *et al.*, 2019).

2.2.2 Funcionalização de grafeno

A utilização de grafeno puro ou OG como adsorvente na purificação de água possui algumas limitações. As lâminas de grafeno podem se agregar formando camadas, reduzindo a área superficial global do adsorvente e conseqüentemente, diminuindo sua capacidade de adsorção. Além disso, os grupos funcionais presentes na superfície do grafeno podem não ser suficientes para a obtenção de altas taxas de adsorção, além de que alguns grupos funcionais contendo oxigênio presentes no OG não são estáveis em ligações coordenadas com poluentes (HU, Liang *et al.*, 2016; XING *et al.*, 2015). Assim, diversos autores tem estudado a melhoria na capacidade de adsorção de grafeno através da funcionalização com grupos adicionais, tais como hidróxi (–OH) (CHEN, M.-L. *et al.*, 2015; VU *et al.*, 2017), ácido carboxílico (–COOH) (FANG *et al.*, 2017; WHITE *et al.*, 2018), amida (–CONH₂) (CHOI, J. W. *et al.*, 2020; SALEH; SARI; TUZEN, 2017), tiol (–SH) (CUI *et al.*, 2015; ZHANG, H. *et al.*, 2018) e amina (–NH₂)

(VU *et al.*, 2017; WANJERI *et al.*, 2018). Estas modificações são obtidas utilizando precursores que incluem compostos poliméricos, agentes quelantes e complexantes, entre outros (SHERLALA *et al.*, 2018). A funcionalização de grafeno também pode ser feita com compostos metálicos incluindo $ZrCl_4$ (MARIN *et al.*, 2016), $MnFe_2O_4$ (MARIN *et al.*, 2019; YAMAGUCHI; BERGAMASCO; HAMOUDI, 2016), $Mg(OH)_2$ (LIU, M. *et al.*, 2015), $AgNO_3$ (SEN GUPTA, S. *et al.*, 2015) e Fe_3O_4 (LIU, Y. *et al.*, 2018; PARK, W. K. *et al.*, 2016).

O enxerto de grupos funcionais ou compostos contendo grupos funcionais na superfície do grafeno pode ocorrer por meio de vários mecanismos, normalmente via interações não covalentes, tais como forças de van der Waals, interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio e empilhamento π - π . Por outro lado, interações covalentes são mais desejáveis devido a sua alta estabilidade, porém mais difíceis de serem obtidas, devido à falta de grupos funcionais para a conjugação na superfície do grafeno (JI *et al.*, 2016). No entanto, OG produzido por esfoliação oxidativa/redução apresenta grupos funcionais de oxigênio na sua superfície que permite modificações covalentes (YOUSEFI *et al.*, 2013).

A aplicação de grafeno funcionalizado em purificação de água via adsorção tem recebido cada vez mais atenção de pesquisadores nas últimas décadas na remoção de diversos tipos de poluentes, incluindo metais pesados (SHERLALA *et al.*, 2018), fármacos (KHAN *et al.*, 2017), produtos de higiene pessoal (DELHIRAJA *et al.*, 2019), corantes (KYZAS *et al.*, 2018), pesticidas (ARIS *et al.*, 2020), entre outros.

2.2.2.1 Artigo de revisão: *Funcionalização de grafeno com grupos nitrogenados para purificação de água via adsorção.*

Um artigo de revisão intitulado **Functionalization of graphene with nitrogen-based groups for water purification via adsorption: a review** foi publicado na revista Journal of Water Process Engineering. O artigo aborda os principais métodos de funcionalização aplicados, caracterizações utilizadas, aplicações recentes na remoção de compostos orgânicos e inorgânicos, mecanismos de adsorção, parâmetros influentes e perspectivas para estudos futuros.

O artigo pode ser acessado pelo link: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102873>

2.2.3 Imobilização de grafeno

Apesar da grande capacidade de adsorção do grafeno demonstrada em diversos estudos em escala laboratorial, sua utilização na forma de pó ainda representa uma das principais limitações para aplicações em escalas maiores. O grafeno em pó apresenta granulometria extremamente pequena, com partículas que variam da ordem de nanômetros a poucos micrômetros, o que dificulta o seu manuseio e separação em sistemas fluidos (WANG, S. *et al.*, 2018). Para contornar este problema, uma alternativa que vem sendo investigada é a imobilização de grafeno em diversos materiais, tais como polímeros, aerogéis, hidrogéis e materiais carbonáceos sólidos, tanto pela impregnação na superfície como pela síntese de estruturas contendo grafeno (KONG *et al.*, 2021; WENG *et al.*, 2021). Outra estratégia para a separação do grafeno consiste na adição de nanopartículas magnéticas a sua estrutura, como óxidos de ferro, que permitem a realização de separação magnética utilizando ímãs (MOLAEI, 2021).

2.2.3.1 Incorporação de grafeno em fibras eletrofiadas

Eletrofiação é uma técnica versátil de produção de estruturas porosas a partir de fibras de diversas matrizes e com diversos diâmetros (nanométrico a micrométrico). Fibras produzidas por eletrofiação podem ser utilizadas em uma ampla gama de aplicações, incluindo filtração, adsorção, materiais têxteis, sensores, cosméticos, medicina, embalagem de alimentos e armazenamento de energia (AHMED; LALIA; HASHAIKEH, 2015; AL-DHAHEBI; GOPINATH; SAHEED, 2020; LI, Y. *et al.*, 2021). O processo consiste em uma solução polimérica inserida em uma seringa, sendo empurrada lentamente para fora através de uma agulha metálica. A agulha é eletrificada por uma fonte de alta tensão e o fluxo de solução, no momento que sai da agulha, sofre evaporação dos solventes e alongamento, formando fibras que são depositadas sobre uma superfície metálica posicionada a uma distância determinada (LI, Y. *et al.*, 2021). A eletrofiação é um campo com grande potencial para pesquisas, uma vez que diversos polímeros podem ser utilizados como matéria prima e um grande número de parâmetros influencia as características das fibras produzidas. Estes parâmetros estão relacionados à solução (concentração, viscosidade, tensão superficial, condutividade, constante dielétrica e volatilidade do solvente; ao processo (potencial eletrostático, tensão elétrica, forma do campo eletrostático, taxa de alimentação e diâmetro do orifício), e à atmosfera (temperatura, umidade, fluxo atmosférico local, composição atmosférica e pressão) (STRANGER; TUCKER; STAIGER, 2005).

A produção de fibras eletrofiadas contendo grafeno se apresenta como uma alternativa promissora para a descontaminação de águas por processo de adsorção. O grafeno pode ser inserido tanto na fase de pré-processamento, ou seja, misturado à solução polimérica da eletrofição, ou na fase de pós-processamento, sendo impregnado em etapa posterior à eletrofição. A Tabela 2 apresenta uma lista de aplicações recentes de fibras poliméricas eletrofiadas contendo grafeno em processos de adsorção.

Tabela 2. Aplicações de fibras eletrofiadas contendo grafeno em processos de adsorção.

| Polímeros | Forma de inserção do grafeno | Contaminantes removidos | Referência |
|--|--|---|------------------------------------|
| Fluoreto de polivinilideno (PVDF) | Pós-processamento (deposição ultrassônica) | Azul de metileno | (MA <i>et al.</i> , 2019) |
| Poliuretano (PU) | Pré-processamento | Azul de metileno e Rodamina B | (SUNDARAN <i>et al.</i> , 2019) |
| PVDF | Pré-processamento | TC | (PARK, J.-A. <i>et al.</i> , 2018) |
| Quitosana (CS) | Pré-processamento | Cu(II), Pb(II) e Cr(IV) | (NAJAFABADI <i>et al.</i> , 2015) |
| Álcool polivinílico (PVA) | Pré-processamento | Cu(II) e Cd(II) | (TAN <i>et al.</i> , 2016) |
| Poliacrilonitrila (PAN) | Pré-processamento | Óleos e solventes orgânicos | (LIN, Y.-Z. <i>et al.</i> , 2019) |
| PAN | Pré-processamento | As(V) | (TRIPATHY; HOTA, 2020) |
| Poli(acrilonitrila-co-anidrido maleico) (PAN/MA) | Pré-processamento | Verde malaquita e leuco-verde malaquita | (DU <i>et al.</i> , 2020) |
| PAN | Pré-processamento | Benzeno e butanona | (GUO <i>et al.</i> , 2016) |
| PAN | Pré-processamento | Cr(VI) | (FENG; YUAN; WANG, 2020) |

Fonte: elaborado pelo autor.

2.2.3.2 Imobilização de grafeno em CA

Outra alternativa de imobilização de grafeno é a sua impregnação em CA. CA tem sido um adsorvente amplamente utilizado ao longo de várias décadas para a purificação de água devido a sua alta área superficial, estrutura porosa e baixo custo (HEIDARINEJAD *et al.*, 2020). Neste contexto, alguns pesquisadores tem buscado aliar as promissoras propriedades do grafeno com o já conhecido potencial do CA buscando maximizar sua capacidade de adsorção. Pesquisas reportadas na literatura relatam a impregnação de grafeno em CA por silanização, em que moléculas de silano fazem o elo de ligação entre os materiais (ABD-ELHAMID *et al.*, 2019), e utilizando tratamento térmico em solução aquosa até evaporação da fase líquida (JANUÁRIO *et al.*, 2022; MARIN *et al.*, 2019; WERNKE *et al.*, 2021).

2.3 ADSORÇÃO

Adsorção é um processo de transferência de massa de compostos presentes em um fluido (líquido ou gasoso), denominados adsorvatos, para a superfície de um sólido, denominado adsorvente, em que a força motriz é a diferença de concentração de adsorvato no fluido e na superfície do adsorvente (WORCH, 2012). Desde a sua descoberta, a mais de um século, os processos de adsorção vem sendo utilizados para diversas finalidades, tais como purificação de combustíveis (IMTIAZ *et al.*, 2022; STÄHELIN *et al.*, 2018), recuperação de nutrientes (WU, H.; VANEECKHAUTE, 2022), purificação de ar (CHAI *et al.*, 2022), detecção de compostos químicos (JIN *et al.*, 2022), remoção de humidade (LUO *et al.*, 2022), conversão de energia solar (DA SILVA; FREEMAN, 2019), tratamento de água (DOTTO; MCKAY, 2020) e tratamento de efluentes (RASHID *et al.*, 2021).

A adsorção pode ocorrer por fenômenos físicos (fisissorção) ou químicos (quimissorção), sendo estes últimos irreversíveis. A adsorção física ocorre por interações mais fracas como forças de van der Waals ou forças eletrostáticas, em que não ocorre o compartilhamento ou transferência de elétrons, podendo resultar na formação de mono ou multicamadas e com possibilidade de dessorção para reuso dos adsorventes. A adsorção química, por sua vez, não oferece possibilidade de dessorção, ocorre pela formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do adsorvente, com formação apenas de monocamada, podendo haver inclusive dissociação das espécies envolvidas (SCHMAL; PINTO, 2021).

2.3.1 Parâmetros influentes

Os processos de adsorção são significativamente influenciados por algumas propriedades do adsorvente e do adsorvato. Parâmetros como a área superficial, porosidade e grupos funcionais presentes nos adsorventes são considerados de grande relevância. Em relação aos adsorvatos, a estrutura, carga e tamanho da molécula podem influenciar o processo de adsorção (HENDRICKS, 2016; YAP *et al.*, 2021).

Além disso, os parâmetros do meio em que ocorre a adsorção também possuem grande influência no processo, e em alguns casos, podem ser controlados. O pH é um dos parâmetros mais relevantes, pois afeta a especiação dos íons em solução, reações de complexação, carga superficial dos adsorventes, além de alterar os sítios de ligação de adsorventes e adsorvatos (MALARVIZHI; HO, 2010). A carga superficial dos adsorventes e dos adsorvatos é importante pois promove atração ou repulsão eletrostática das espécies iônicas presentes no meio (WANG, S. *et al.*, 2018). Já o aumento de temperatura do meio favorece reações endotérmicas de adsorção, aumenta a solubilidade de algumas moléculas e aumenta a taxa de difusividade de massa no meio, enquanto a diminuição de temperatura favorece reações exotérmicas (LIU, X. *et al.*, 2019). Além disso a força iônica também pode influenciar o processo afetando as interações eletrostáticas entre adsorvente e adsorvato além de os íons em solução competirem com os adsorvatos pelos sítios de adsorção (LIU, X. *et al.*, 2019; PENG *et al.*, 2017).

2.3.2 Isotermas de adsorção

Embora normalmente a literatura forneça dados de capacidade máxima de adsorção ($q_{\text{máx}}$) dos adsorventes, em aplicações em escala real esse valor normalmente não é atingido. Isso acontece, pois fenomenologicamente falando, para o par sólido-fluido, a capacidade de adsorção de um material depende da concentração de equilíbrio no sistema (C_e) e da temperatura. Ou seja, a uma temperatura constante, a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) de um adsorvente aumenta em função do aumento da concentração de adsorvato no meio ou da redução da massa de adsorvente, até o ponto em que o adsorvente atinge a saturação. A q_e pode ser obtida experimentalmente, em sistemas batelada no equilíbrio, pela divisão da massa de adsorvato adsorvida pela massa de adsorvente utilizada. A q_e também pode ser predita de forma aproximada por modelos empíricos ou baseados em hipóteses teóricas (AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017; FOO; HAMEED, 2010; WORCH, 2012).

Um dos modelos mais simples e mais utilizados na literatura é o modelo de Langmuir. Este modelo assume que o adsorvente tem um número finito de sítios de adsorção, que cada sítio só pode adsorver uma molécula do adsorvato, que todos os sítios são idênticos de mesma

energia ou entalpia de adsorção, que a adsorção ocorre de forma independente das espécies adsorvidas em sítios vizinhos e que as taxas de adsorção e dessorção são iguais no equilíbrio. O modelo de isoterma de Langmuir é representado pela Equação 1, em que onde q_{\max} é a capacidade máxima de retenção do adsorvente (mg g^{-1}) e K_L é a constante de afinidade do adsorvato com a monocamada ou constante de Langmuir (L mg^{-1}) e C_e é a concentração no equilíbrio (mg L^{-1}) (FOO; HAMEED, 2010; SCHMAL; PINTO, 2021).

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Eq. 1})$$

O modelo de Freundlich também é frequentemente utilizado e descreve adsorção não ideal, reversível e em multicamadas em superfícies heterogêneas, com os sítios possuindo diferentes energias de adsorção. De acordo com esse modelo a adsorção ocorre primeiro nos sítios com energia maior, podendo ser aplicado em sistemas heterogêneos. O modelo de Freundlich é representado pela Equação 2, em que K_F é o fator de capacidade da isoterma ou constante de Freundlich ($(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) e $1/n$ é a intensidade de adsorção (FOO; HAMEED, 2010).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 2})$$

Outro modelo utilizado para representar isotermas de adsorção é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich, denominado modelo de Sips. Este modelo prediz a adsorção em superfícies heterogêneas e evita limitações relacionados a concentrações elevadas de adsorvato que normalmente são associadas ao modelo de Freundlich. O modelo de Sips é representado pela Equação 3, em que K_S (L mg^{-1}) é constante de afinidade e n é o fator de heterogeneidade (AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017).

$$q_e = \frac{q_{\max} (K_S C_e)^n}{1 + (K_S C_e)^n} \quad (\text{Eq. 3})$$

2.3.3 Artigo de revisão: Um guia completo para caracterização de materiais adsorventes

A caracterização de adsorventes, especialmente quando novos materiais são propostos, é de fundamental importância para entender sua performance, conhecer os possíveis

mecanismos de adsorção, estudar sua estabilidade e fornecer informações para possíveis aplicações ou modificações. Por isso, ao longo deste trabalho, foi elaborado um artigo intitulado: **A comprehensive guide for characterization of adsorbent materials**, que foi publicado na revista *Separation and Purification Technology*. O artigo aborda uma variedade de técnicas de caracterização química, física e térmica de adsorventes que são comumente utilizadas, apresentando uma breve fundamentação de cada técnica, com uma representação esquemática, além de discutir os possíveis resultados e sua importância nos processos de adsorção.

O artigo completo pode ser acessado pelo link:
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122435>

3 METODOLOGIA

Na seção a seguir é apresentada a metodologia utilizada na parte experimental da presente tese, incluindo os materiais, reagentes e equipamentos utilizados; síntese do material adsorvente; caracterização; ensaios de adsorção; e determinações analíticas.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os principais materiais utilizados no trabalho incluem CA, tetraetil ortosilicato (TEOS) (98% - Sygma Aldrich), HCl (37% P.A. - Neon), OG, os biopolímeros PBS e PLA, os solventes clorofórmio e dimetil sulfóxido (DMSO), e os adsorvatos TC e CIP, além de reagentes complementares ao processo de síntese, caracterização e ensaios de adsorção.

Foi utilizado CA comercial Norit[®] GAC 300 (M-2238) fornecido pela empresa Cabot Corporation. O CA foi fornecido O OG utilizado foi fornecido pela empresa BoomaTech. As informações de composição do OG disponibilizadas pela empresa são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Composição elementar do OG utilizado na síntese.

| Análise elementar | |
|--------------------------|---------------|
| Carbono | 58 – 66 % |
| Oxigênio | 40,7 – 27,9 % |
| Hidrogênio | 1 – 2,8 % |
| Nitrogênio | 0 – 1,9 % |
| Enxofre | 0,3 – 1,4 % |

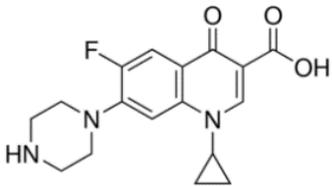
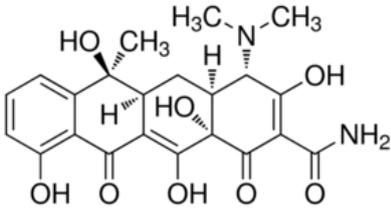
Fonte: BoomaTech – Ficha de dados técnicos de óxido de grafeno.

Os polímeros PBS e PLA foram fornecidos por PTT MCC Biochem e NatureWorks, respectivamente. As massas específicas de PBS e PLA são de 1,26 e 1,24 g cm⁻³ e os pontos de fusão são de 115 e 210 °C, respectivamente. Clorofórmio e DMSO usados para preparar as soluções de síntese do adsorvente foram fornecidos por J. T. Baker e Synth, respectivamente

3.1.1 Adsorvatos

Os adsorvatos utilizados são fármacos antibióticos de dois grupos, CIP, do grupo das quinolonas, e TC, do grupo das tetraciclinas (Tabela 4). A CIP foi fornecida pela empresa Prati-Donaduzzi e a TC foi pela empresa Sygma Aldrich, ambas em pó.

Tabela 4. Informações do sobre os antibióticos utilizados como adsorvatos.

| Composto | Fórmula química | Massa molar (g.mol ⁻¹) | Estrutura química |
|----------------|--|------------------------------------|---|
| Ciprofloxacina | C ₁₇ H ₁₈ FN ₃ O ₃ | 331.34 |  |
| Tetraciclina | C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈ | 444.43 |  |

Fonte: elaborado pelo autor.

3.2 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos laboratoriais utilizados no desenvolvimento da pesquisa experimental são listados na Tabela 5.

Tabela 5. Lista de equipamentos utilizados.

| (continua) | | | |
|--|----------------------|-----------|----------------------------|
| Equipamento | Marca | Modelo | Local |
| Banho termostático | Quimis | Dubnof | LABMASSA |
| Banho ultrassônico | Unique | USC 1800A | LABMASSA |
| Espectrômetro de infravermelho (FTIR) | Agilent Technologies | Cary 660 | Central de análises do EQA |
| Analisador eletrocinético | Anton-Paar | SurPASS 2 | Central de análises do EQA |
| Microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) | JEOL | JSM-6701F | LCME - UFSC |

(conclusão)

| Equipamento | Marca | Modelo | Local |
|--|--------------------------|---------------|-------------------------------------|
| Microscópio eletrônico de varredura (MEV) | Tescan | Vega 3 | LABMAT – Engenharia Mecânica - UFSC |
| Detector de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) | Oxford Instruments | INCAx-act | LABMAT – Engenharia Mecânica - UFSC |
| Texturômetro | Stable Micro Systems | TA.HD.plus | Central de análises do EQA |
| Goniômetro | Rame-Hart | 250 | Central de análises do EQA |
| Analizador de adsorção de gás | Quantachrome Instruments | Autosorb-1 | Central de análises do EQA |
| Espectrofotômetro UV-vis | Femto | Cirrus 80 | LABMASSA |
| Incubadora com agitação orbital | Tecnal | TE-424 | LABMASSA |
| pHmetro | Quimis | Q-400M2 | LABMASSA |
| Agitador magnético | Dist | DI-03 | LABMASSA |
| Estufa com circulação de ar | Marconi | MA035 | LABMASSA |
| Reômetro | Haake | RheoStress 1 | BIOMAT - UNICAMP |
| Tensiômetro | Kruss | K6 | BIOMAT - UNICAMP |

Fonte: elaborado pelo autor.

3.3 SÍNTESE DE CA-OG

O processo de síntese do adsorvente iniciou com o peneiramento do CA comercial em conjunto de peneiras, mantendo apenas grânulos com diâmetro entre 0,85 e 1,00 mm. Na sequência foi realizada a impregnação de OG na superfície do CA por reação de silanização, a partir de metodologias adaptadas da literatura (ABD-ELHAMID *et al.*, 2019; DE OLIVEIRA

et al., 2021). A silanização é baseada na funcionalização do substrato (CA) com silanos, que atuarão como agentes ligantes para a impregnação de outro material (OG). Para o procedimento foi preparada uma solução com 270 mL de água destilada e 30 mL de etanol, 0,4 mL de tetraetil ortosilicato (TEOS) (98% - Sygma Aldrich) e 1 g de CA. Esta solução foi mantida em um frasco de aço inoxidável selado, aquecida a temperatura de ~ 100 °C sob agitação em um banho termostático e mantida nestas condições por 60 min. Nesta etapa, ocorre a hidrólise controlada do TEOS e a consequente funcionalização do CA com grupos silano. Na etapa seguinte, após o resfriamento da mistura, foram adicionados 0,15 mL de HCl (37% P.A. - Neon) e 0,1 g de OG, este último, previamente sonicado por 10 minutos em banho ultrassônico para desagregação das lâminas de grafeno. O HCl é adicionado com o objetivo de promover a hidrólise dos sítios de silano não hidrolisados, deixando-os disponíveis para a ancoragem de OG. A mistura foi então novamente aquecida a temperatura de ~ 100 °C e mantida sob agitação por 90 min. Ao final desta etapa, e após o resfriamento do material CA-OG, este foi separado com o auxílio de uma peneira, lavado com água destilada e secado em estufa em temperatura de 60 °C por 24 h.

Adicionalmente, foi avaliado um método do hidrotérmico de síntese adaptado de metodologias descritas na literatura (JANUÁRIO *et al.*, 2022; WERNKE *et al.*, 2021). Este método consistiu no preparo de uma suspensão contendo 0,1 g de OG dispersos em 10 mL de água destilada. A suspensão foi sonicada por 10 minutos e então foi adicionado 1 g de CA. A mistura foi então aquecida, sob agitação até 100 °C, e mantida nesta condição até a evaporação completa da água. O adsorvente foi então seco em estufa por 24 horas a 100 °C, e na sequência o material foi tratado termicamente em forno mufla a 400 °C por 2 horas, com rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Após o resfriamento, o CA-OG foi lavado com água destilada e secado em estufa em temperatura de 60 °C por 24 h. Entretanto, o CA-OG produzido por este método não apresentou significativo aumento na capacidade de adsorção nas condições testadas, e por isso, optou-se em não realizar ensaios futuros de adsorção com este material.

3.4 SÍNTESE DAS MICROFIBRAS POLIMÉRICAS

As microfibras foram sintetizadas por processo de eletrofiação a partir dos biopolímeros PBS e PLA, com e sem incorporação de OG, a fim de verificar a influência da presença de grafeno material para fins de uso como adsorvente.

3.4.1 Preparação de soluções poliméricas

As soluções de PBS/PLA e do compósito PBS/PLA/OG foram preparados da seguinte forma. A solução PBS/PLA 15 % (p/v) (88,9/11,1) foi preparada dissolvendo individualmente os polímeros em clorofórmio a 50 °C por 20 h. Em seguida, as soluções foram misturadas e agitadas a 50 °C por 20 h. Depois disso, o DMSO foi adicionado à solução e mantido sob agitação magnética a 50 °C por mais 4 h (COOPER; MOHANTY; MISRA, 2018). Para a preparação do compósito contendo grafeno (PBS/PLA/OG) 15 % (p/v) (80/10/10), foi feita pela dissolução de cada polímero em clorofórmio a 50 °C por 20 h, enquanto OG foi disperso em clorofórmio em um agitador magnético a 50 °C por 20 h, seguido de sonicação em banho ultrassônico por 30 min. Em seguida, as soluções e suspensões foram misturadas e agitadas por 20 h. Na sequência, o DMSO foi adicionado à solução e mantido sob agitação magnética a 50 °C por mais 4 h e mantido em banho ultrassônico por 30 min.

3.4.2 Medição de viscosidade e tensão superficial

A viscosidade da solução e do compósito foi medida com um reômetro a 25 °C, a uma velocidade de 10 rpm, durante 20 s (mantendo um torque máximo de 90%). Foi utilizado um sistema sensor de medição com rotor cilíndrico e pote com diâmetros de 3,2 mm e 16 mm, respectivamente (spindle SC4-18). A tensão superficial foi medida pelo método do anel em um Tensiômetro K6 Kruss.

3.4.3 Eletrofiação das microfibras

As microfibras adsorventes foram preparadas por processo de eletrofiação. Para isso, as soluções poliméricas foram preparadas por dissolução em solvente apropriado, e em seguida transferidas para uma seringa plástica de 20 mL provida de agulha reta de aço inoxidável (diâmetro interno 0,8 mm), que foi colocada no dispositivo de eletrofiação. Os parâmetros operacionais do processo de eletrofiação foram os seguintes: vazão de injeção (Q) de 4 mL/h, distância ponta da agulha ao coletor (D) de 15 cm e tensão (V) de 20 kV. O coletor consistiu em uma placa retangular de cobre coberta com papel alumínio. O volume de solução para cada experimento foi fixado em 3 mL. Os experimentos de eletrofiação foram realizados em condições ambiente (temperatura de 25 a 30 °C e umidade de 45 a 55%). Todas as soluções foram sonicadas em banho ultrassônico por 10 minutos antes do processo de eletrofiação. Após

a eletrofição, as microfibras foram secas por 24 horas à temperatura ambiente e então, removidas da folha de alumínio e armazenadas em dessecador. As microfibras foram preparadas no Laboratório de Materiais e Biotecnologia (BIOMAT) da FEQ – UNICAMP. Na Figura 6 é apresentada uma fotografia dos filmes poliméricos de microfibras produzidos, em que é possível verificar visualmente uma diferença de cor entre a PBS/PLA/OG e a PBS/PLA.

Figura 6. Fotografia dos filmes poliméricos de microfibras.



Fonte: elaborado pelo autor.

3.5 CARACTERIZAÇÃO

As seções abaixo apresentam as metodologias de caracterização química, morfológica, de área superficial e de porosidade dos materiais adsorventes utilizados no trabalho.

3.5.1 FTIR

A caracterização química dos adsorventes foi realizada por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) a fim de identificar os possíveis grupos funcionais presentes no material. Para a análises nos adsorventes CA e CA-OG as amostras foram maceradas e então preparadas em pastilhas de KBr. As leituras de FTIR foram realizadas no espectrômetro de infravermelho, na faixa de número de onda de 650 a 4000 cm^{-1} , da Central

de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos (EQA) da UFSC.

3.5.2 Potencial zeta

O potencial zeta foi das microfibras poliméricas (PBS/PLA e PBS/PLA/OG) determinado em equipamento de análise de carga de superfície sólida (Anton-Paar SurPASS 2) disponibilizado pela Central de Análises de EQA – UFSC. O potencial zeta permite identificar a carga superficial de materiais sólidos ao longo de uma ampla faixa de pH e inferir sobre possíveis interações com espécies químicas presentes no meio.

3.5.3 Ângulo de contato

As medições do ângulo de contato das microfibras poliméricas (PBS/PLA e PBS/PLA/OG) foram realizadas em um goniômetro, pelo método da gota sésil. Para o procedimento uma gota sésil de água ultrapura foi depositada lenta e firmemente sobre as amostras das microfibras utilizando uma seringa. O valor do ângulo de contato foi obtido pela média de 10 medições realizadas em 3 gotas em pontos diferentes da amostra, totalizando 30 medições. As medições foram realizadas imediatamente após a colocação da gota e em temperatura ambiente.

3.5.4 Resistência a tração

Os testes de resistência a tração das microfibras poliméricas (PBS/PLA e PBS/PLA/OG) foram realizados em um texturômetro conforme metodologia previamente descrita na literatura (ARTIFON *et al.*, 2019). Para os testes foram utilizados pedaços retangulares do material (2 cm × 8 cm), sendo sua espessura medida por um micrômetro para o cálculo da área transversal (área de tensão). Os testes foram realizados em triplicata utilizando filmes poliméricos de microfibras sem imperfeições aparentes.

3.5.5 MEV

As análises morfológicas do CA e CA-OG foram realizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) a fim de verificar diferenças na

superfície destes materiais. A preparação das amostras para as análises consistiu em completa secagem dos materiais em estufa, fixação em fitas de carbono dupla face e recobrimento com uma fina camada de ouro, seguindo o procedimento padrão para o equipamento utilizado.

As análises morfológicas das microfibras poliméricas (PBS/PLA e PBS/PLA/OG) foram realizadas por meio de microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva (MEV-EDS) a fim de analisar a morfologia e distribuição elementar nos filmes poliméricos de microfibras produzidas, com e sem incorporação de OG, e também após os processos de adsorção dos fármacos. Estas análises foram realizadas em equipamento do LABMAT – Engenharia Mecânica/UFSC. A preparação das amostras para as análises consistiu em completa secagem dos materiais em estufa, fixação em fitas de carbono dupla face e recobrimento com uma fina camada de ouro. O cálculo do diâmetro médio das fibras foi realizado através da medição de 100 fibras em imagens de MEV utilizando o software ImageJ.

3.5.6 Análises de área superficial e porosidade

As análises de área superficial e porosidade dos adsorventes foram realizadas em equipamento automático de fisissorção, por meio de isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio líquido a 77 K, com temperatura de degaseificação de 150 °C para CA e CA-OG; e 60 °C para as microfibras poliméricas. Utilizando os dados de adsorção, foram estimadas a área superficial específica pelo método de BRUNAUER; EMMETT; TELLER (1938) (BET), e a distribuição de tamanho de poro através do método de BARRETT; JOYNER; HALENDA, (1951) (BJH). Estas análises foram realizadas na Central de Análises do EQA - UFSC.

3.6 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os ensaios de adsorção e respectivas determinações analíticas foram conduzidos no LABMASSA - UFSC. Para os adsorventes CA e CA-OG os ensaios foram realizados em batelada utilizando 250 mL das soluções sintéticas com concentrações conhecidas dos antibióticos CIP ou TC em balões Erlenmeyer, com 0,05 g L⁻¹ de adsorvente.

Os ensaios com as microfibras poliméricas (PBS/PLA e PBS/PLA/OG) foram realizados em batelada utilizando 50 mL das soluções sintéticas com concentrações conhecidas dos antibióticos CIP ou TC em frascos erlenmeyer, com 1 g L⁻¹ de adsorvente. Para facilitar a dispersão na solução, os filmes poliméricos de microfibras foram cortados em pedaços retangulares de aproximadamente 5 x 5 mm.

Todos os ensaios foram realizados em triplicata sob agitação orbital constante de 150 rpm em incubadora shaker, e na ausência de luz, a fim de evitar influência de fotodegradação no processo (Figura 7). O ajuste inicial de pH foi realizado para os valores estudados utilizando soluções de HCl e NaOH. A temperatura foi ajustada usando o sistema de aquecimento e controle de temperatura do próprio equipamento.

Figura 7. Fotografia de um frasco Erlenmeyer preparado com o compósito PBS/PLA/OG para um ensaio de adsorção (esquerda), e incubadora shaker durante o ensaio (direita).



Fonte: elaborado pelo autor.

3.6.1 Determinações analíticas

A determinação das concentrações dos antibióticos em solução foi realizada por espectrofotometria UV-vis através da construção de curvas de calibração. As curvas de calibração foram construídas em espectrofotômetro UV-vis, com adsorção nos comprimentos de onda de 275 nm para CIP e 357 nm para TC, conforme descrito na literatura (BUENO *et al.*, 2018; GAO, Y. *et al.*, 2012). As curvas de calibração foram construídas nos valores de pH naturais das soluções, 5,2 para CIP e 5,7 para TC. Para as determinações analíticas subsequentes foi realizado um ajuste de pH prévio das soluções para estes valores.

3.6.2 Estudo dos parâmetros influentes no processo de adsorção

O pH é um parâmetro frequentemente estudado por sua conhecida relevância nos processos de adsorção. Por isso, foram realizados ensaios para verificar a capacidade de

adsorção do adsorvente CA-OG e do compósito PBS/PLA/OG em pH ácido (4), neutro (7) e alcalino (10), o que é comum na literatura em estudos de adsorção (JANUÁRIO *et al.*, 2022; MOHAMED *et al.*, 2022). Da mesma forma, foi estudada a influência da temperatura com valores de 20, 40 e 60 °C para CA-OG; e 20, 35 e 50 °C para o compósito PBS/PLA/OG.

3.6.3 Ensaios cinéticos e isotermas de adsorção

Para a determinação do tempo de equilíbrio, bem como das isotermas de adsorção foram realizados ensaios de adsorção com controle de temperatura. Este sistema garante um bom contato entre as fases e uma boa condição de isothermicidade no sistema. Estes ensaios foram realizados em condições próximas às condições ambientais (pH 7 e temperatura de 20 °C).

Para a realização do estudo cinético com o adsorvente CA-OG foram utilizados erlenmeyers de 500 mL contendo 250 mL das soluções de fármacos com concentração inicial de 30 mg L⁻¹ e dosagem de 0,05 g L⁻¹ do adsorvente. Para o estudo cinético com o compósito PBS/PLA/OG foram utilizados erlenmeyers de 125 mL contendo 50 mL das soluções de fármacos com concentração inicial de 30 mg L⁻¹ e dosagem de 1 g L⁻¹ do adsorvente.

Para os estudos de isotermas de adsorção, manteve-se as dosagens de adsorvente e variou-se a concentração inicial de fármacos, de 0 à 80 mg L⁻¹ para os testes com CA-OG e de 0 à 90 mg L⁻¹ os testes com PBS/PLA/OG. Os erlenmeyers permaneceram sob agitação de 150 rpm durante 24 horas, a fim de garantir o equilíbrio do sistema.

3.6.4 Avaliação do reuso do adsorvente

O reuso das microfibras PBS/PLA/OG foi avaliado através de dessorção por eluição do adsorvente saturado em soluções de HCl (0,1 e 0,3 M), NaOH (0,1 e 0,3 M) e água destilada. Os ensaios de saturação para reuso foram realizados em pH 7, temperatura de 20 °C, concentração de 30 mg L⁻¹ dos fármacos, dosagem de adsorvente de 1 g L⁻¹ e com agitação de 150 rpm durante 20 h. A dessorção pelas soluções eluentes também foi realizada com dosagem de adsorvente de 1 g L⁻¹, temperatura de 20 °C e com agitação de 200 rpm durante 6 h.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são apresentados os resultados e discussões desenvolvidos na parte experimental da presente tese de doutorado divididos em tópicos principais. O primeiro aborda a impregnação de OG em CA e o segundo aborda a incorporação de OG nas microfibras poliméricas PBS/PLA.

4.1 IMPREGNAÇÃO DE OG EM CA

Neste tópico são abordados os resultados da impregnação de OG em CA.

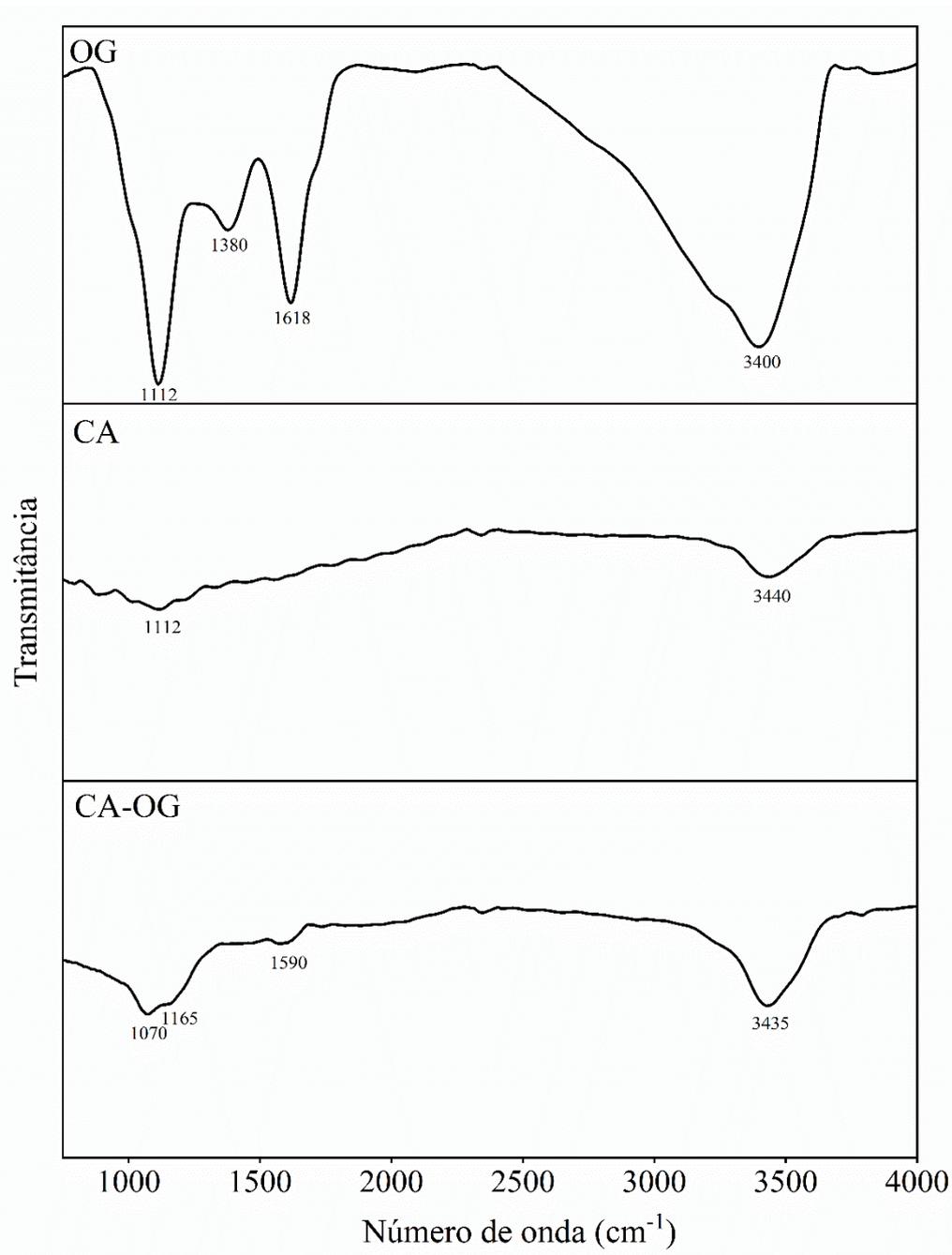
4.1.1 Caracterização

Foram realizadas a caracterização química, morfológica/topográfica e de área superficial e de porosidade do CA e do material CA-OG, sendo os resultados apresentados a seguir.

4.1.1.1 *Análise de FTIR*

As análises de FTIR são baseadas em vibrações de alongamento e flexão químicas causadas por radiação na região do infravermelho na amostra. Diferentes ligações químicas absorvem radiação em frequências específicas da região do infravermelho, permitindo sua identificação (GRIFFITHS; DE HASETH, 2007). A Figura 8 apresenta os espectros FTIR em termos de transmitância para OG, CA e para CA-OG.

Figura 8. Espectro FTIR de amostras de OG, CA e CA-OG.



Fonte: elaborado pelo autor.

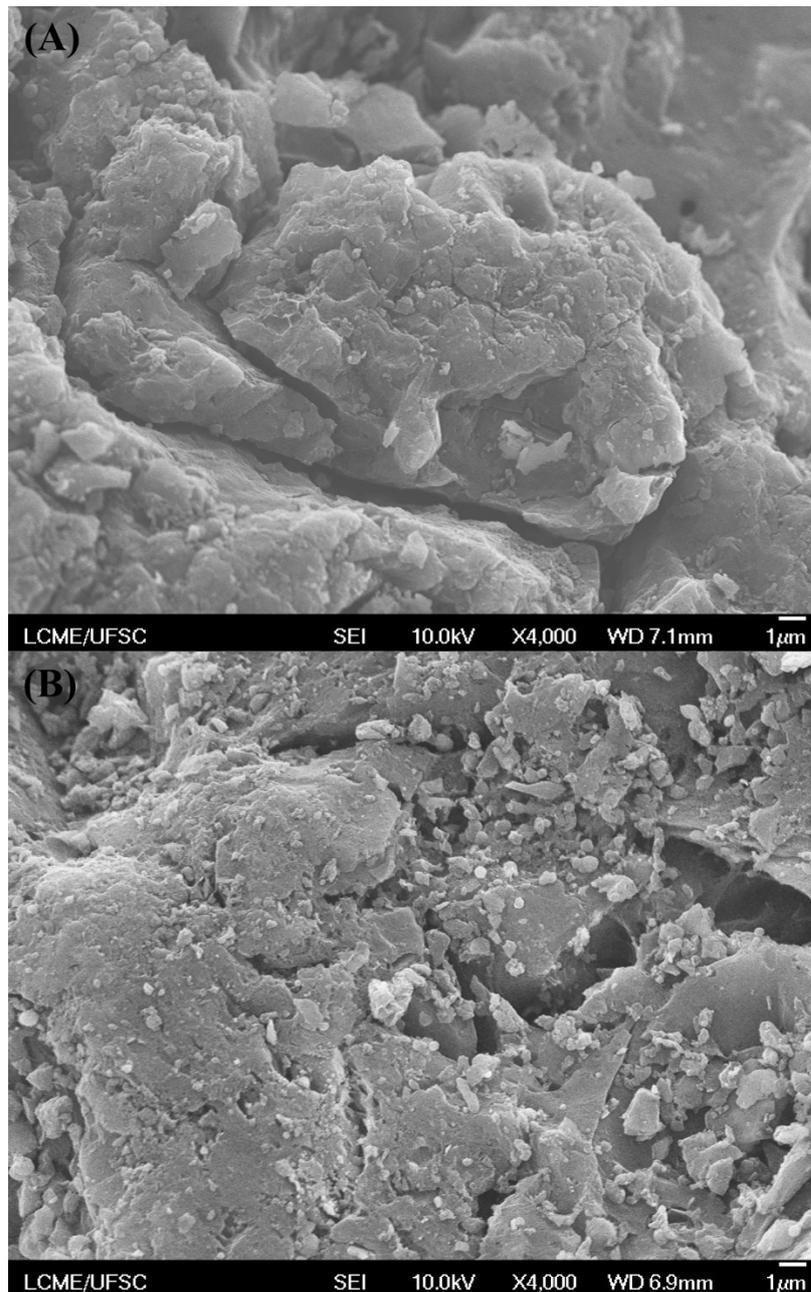
Para o OG é possível observar picos de absorvância de em 1112, 1380, 1618, 3400 cm⁻¹, sendo estes possivelmente relacionados a vibrações nas ligações C–O (alongamento), C–OH (flexão), C=C (alongamento) e O–H (flexão), respectivamente. Os espectros FTIR de amostras de OG podem variar significativamente de acordo com seu método de síntese, mas picos nas regiões de ~1100, ~1630 e entre 3000 e 3500 cm⁻¹ são frequentemente reportados na literatura para amostras de OG (FANIYI *et al.*, 2019; MAHMOUD *et al.*, 2022; OSSONON;

BÉLANGER, 2017). O espectro FTIR do CA não apresenta picos tão bem definidos mas é possível observar alguns sinais da absorbância maior em 1112 e 3440 cm^{-1} , possivelmente associados a C–O (alongamento) e O–H (flexão), respectivamente (SHAFEEYAN *et al.*, 2010). No CA-OG são observados picos em 1070 com um “ombro” em 1165 cm^{-1} , possivelmente associados a ligações C–O e podendo ter sido influenciados também pelas ligações dos grupos silano (BOURGEAT-LAMI; TISSOT; LEFEBVRE, 2002). Observa-se também um pico em 3435 cm^{-1} , correspondente a ligação O–H (SHAFEEYAN *et al.*, 2010). Quando se compara o CA não decorado com o CA-OG, é possível visualizar um aumento na intensidade dos picos nas regiões próximas de 1100 e 3440 cm^{-1} , além do surgimento de um pequeno pico em 1590 cm^{-1} , coincidindo com picos bastante evidentes presentes no OG nesta região. Isso sugere que a impregnação de OG na superfície de CA foi bem sucedida. Ademais, outros autores também reportaram a existência de tais picos no espectro FTIR para amostras de OG-AC, corroborando este resultado (ABD-ELHAMID *et al.*, 2019; JANUÁRIO *et al.*, 2022).

4.1.1.2 Análise de MEV-FEG

A análise de MEV-FEG foi realizada a fim de verificar a topografia do adsorvente, bem como alterações na topografia do CA após a impregnação de grafeno. A Figura 9a mostra um CA com uma topografia irregular com rachaduras em sua estrutura o que tende a aumentar sua área superficial e, conseqüentemente, favorecer sua aplicação como adsorvente (HEIDARINEJAD *et al.*, 2020). O CA-OG (Figura 9b), por sua vez, além da estrutura do carvão, apresenta diversas estruturas aparentemente impregnadas em sua superfície, com distribuição não uniforme, muitas delas em formato laminar e outras em formato de lâminas retorcidas/aglomeradas e aglomeradas indicado a síntese foi capaz decorar a superfície do CA com fragmentos de OG.

Figura 9. Imagem de MEV-FEG de CA (A) e CA-OG (B) em magnificação de 4.000 vezes.



Fonte: elaborado pelo autor.

4.1.1.3 Área superficial e porosidade

Comumente, adsorventes baseados em carvões ativados apresentam alta porosidade e consequentemente, grande área superficial, o que favorece sua performance em processos de adsorção (ÇEÇEN; AKTAS, 2011). Da mesma forma, devido a sua estrutura em forma de camadas laminares, grafeno também apresenta uma área superficial específica bastante elevada (KONG *et al.*, 2021). A impregnação de OG em CA realizada nesta pesquisa não promoveu

alterações substanciais na área superficial, volume e diâmetro de poros do CA, conforme apresentado na Tabela 7. Em relação a área superficial, isso pode ter ocorrido pois, de acordo com a literatura, o OG apresenta área superficial de magnitudes similares aos valores de área superficial do CA utilizado neste trabalho (CHEN, L. *et al.*, 2020; ZHANG, S. *et al.*, 2020; ZHU, Y. *et al.*, 2010).

Tabela 6. Propriedades superficiais e de poros dos adsorventes CA e CA-OG.

| Parâmetro | Adsorvente | | Variação |
|---|------------|--------|----------|
| | CA | CA-OG | |
| Área superficial BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | 984,6 | 964,1 | -2,1% |
| Volume total de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | 0,5758 | 0,5691 | -1,2% |
| Diâmetro médio de poros (nm) | 2,339 | 2,361 | -0,9% |

Fonte: elaborado pelo autor.

Na literatura, tanto CA quando OG apresentam uma grande variabilidade nos parâmetros de área superficial e porosidade, que estão associados principalmente ao método/condições de síntese e matérias primas utilizadas (DEMIRAL; SAMDAN; DEMIRAL, 2021; HU, Z.; SRINIVASAN, 2001; YAP *et al.*, 2021).

4.1.2 Ensaio de adsorção

Foram realizados ensaios de adsorção em sistema batelada a fim de verificar a capacidade de adsorção do CA-OG, bem como avaliar a cinética do processo, parâmetros influentes e isotermas de adsorção, conforme resultados apresentados a seguir.

4.1.2.1 Testes preliminares

Foram realizados testes preliminares a fim de verificar se a impregnação de OG em CA aumenta a sua capacidade de adsorção. Os resultados dos ensaios, realizados em condições de pH 7, temperatura 20 °C, concentração de antibióticos de 30 mg L^{-1} e dosagem de adsorvente de 0,05 g L^{-1} , são apresentados na Tabela 8.

Tabela 7. Ensaio de adsorção no equilíbrio comparando as capacidades de adsorção de CA e CA-OG.

| Antibiótico | q_{eq} dos adsorventes ($mg\ g^{-1}$) | | ANOVA |
|-------------|---|------------------|----------|
| | CA | CA-OG | valor-p |
| CIP | $55,99 \pm 1,92$ | $64,75 \pm 1,46$ | 0,003273 |
| TC | $39,39 \pm 1,48$ | $44,85 \pm 1,29$ | 0,004929 |

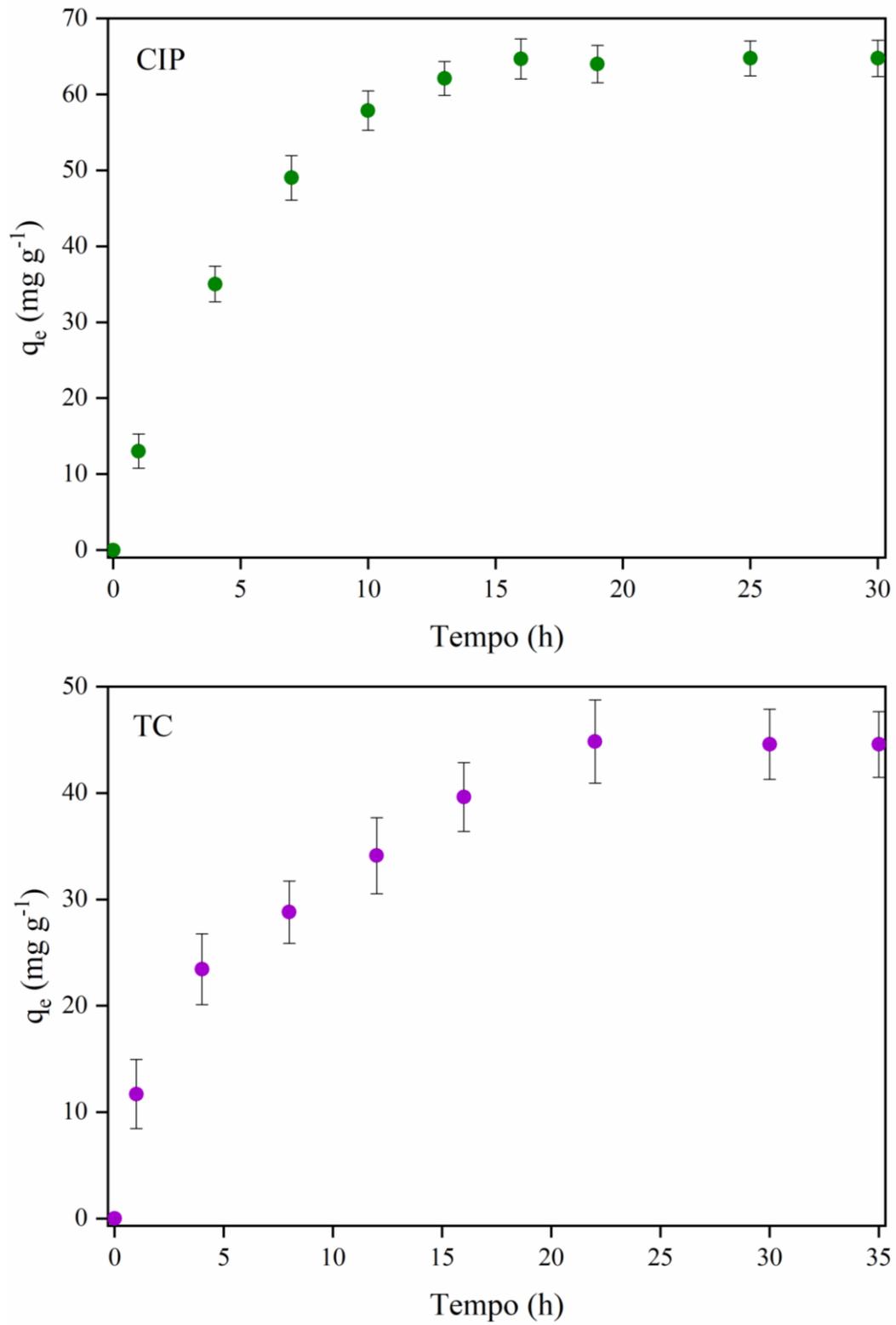
Fonte: elaborado pelo autor.

Constatou-se que o CA-OG apresenta uma capacidade de adsorção 15,6% e 13,9% maior, para CIP e TC, respectivamente, nas condições experimentais testadas. A análise de variância (ANOVA) foi realizada para verificar se existe diferença significativa entre as médias dos ensaios (triplicata). Os valores-p obtidos ($p < 0,01$) em ambas análises indicaram que, tanto para adsorção de CIP quanto para adsorção de TC, existe uma diferença significativa entre as capacidades de adsorção no equilíbrio entre CA-OG e CA, dentro de um intervalo de confiança de 99%.

4.1.2.2 Testes cinéticos

Foram realizados testes cinéticos a fim de observar a performance de adsorção de CA-OG ao longo do tempo e para obter o tempo de saturação do adsorvente. Os dados experimentais indicam que, nas condições estudadas, a partir de 16 horas para CIP e 22 horas para TC, aproximadamente, a cinética do processo atinge um platô (Figura 10). Ou seja, a partir destes tempos o adsorvente atinge a saturação, ponto em que as taxa de dessorção e dessorção são iguais.

Figura 10. Ensaio cinéticos de adsorção em pH 7, temperatura 20 °C, dosagem de 0,05 g L⁻¹ do adsorvente CA-OG em soluções de 30 mg L⁻¹ dos antibióticos CIP e TC.



Fonte: elaborado pelo autor.

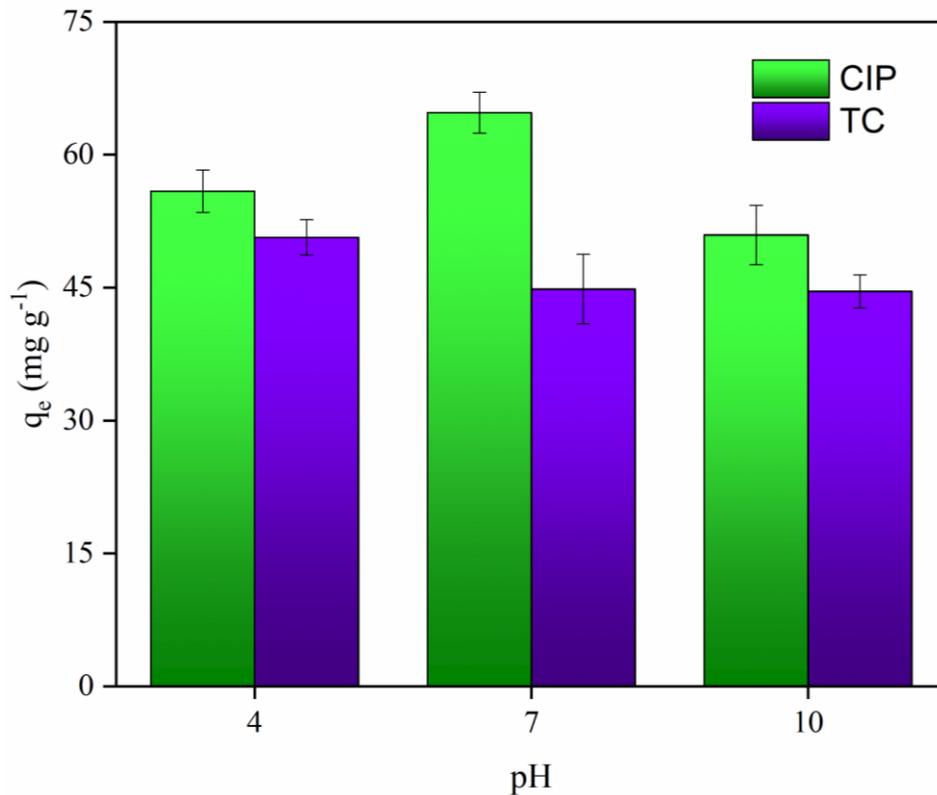
4.1.2.3 Estudo dos parâmetros influentes

Diversos fatores podem influenciar a eficiência do processo de adsorção, tais como as propriedades do adsorvente, a dosagem de adsorvente utilizada e a concentração de adsorvato no meio. Em relação especificamente ao meio em que o processo ocorre, o pH, a temperatura e a força iônica são frequentemente estudados por serem relevantes (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

4.1.2.3.1 Influência do pH

Nos ensaios de adsorção variando o pH da solução observa-se uma performance ligeiramente melhor do adsorvente em pH neutro (7) para CIP e em pH ácido (4) para TC (Figura 11). Estes resultados podem estar relacionados a interações eletrostáticas de atração/repulsão entre a superfície do adsorvente e os antibióticos (WANG, S. *et al.*, 2018). Conforme os diagramas de especiação em pH 7 a CIP encontra-se predominantemente sem carga na solução (Figura 2) e em pH 4, melhor valor para adsorção da TC, este antibiótico encontra-se em maior parte sem carga e, em parcela menor, com carga positiva (Figura 4). Pesquisadores que utilizaram CA decorado com OG pra adsorção dos fármacos reportaram eficiência mais elevada em valores de pH próximos de 6 e 4, para os fármacos cloroquina e dipirona, respectivamente (JANUÁRIO *et al.*, 2022). Além disso, o pH da solução pode estar relacionado com a disponibilidade de sítios de ligação no adsorvente (MALARVIZHI; HO, 2010). Outro estudo utilizando OG funcionalizado com $MnFe_2O_4$ impregnado em CA identificou uma maior capacidade de adsorção do pesticida glifosato na faixa de pH entre 2,29 e 6,14, este último valor sendo o PZC do adsorvente (MARIN *et al.*, 2019). Já para adsorção de Urânio (VI), pesquisadores reportaram o pico de capacidade de adsorção de CA-OG em pH 5.3 (CHEN, S. *et al.*, 2013). Em estudos de adsorção de corantes utilizando CA-OG foi reportada baixa influência do pH na adsorção de violeta de metila e um favorecimento do processo em pH alcalino para azul de metileno (ABD-ELHAMID *et al.*, 2019).

Figura 11. Testes de capacidade de adsorção no equilíbrio em uma solução de 30 mg L^{-1} dos antibióticos variando o pH com temperatura $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

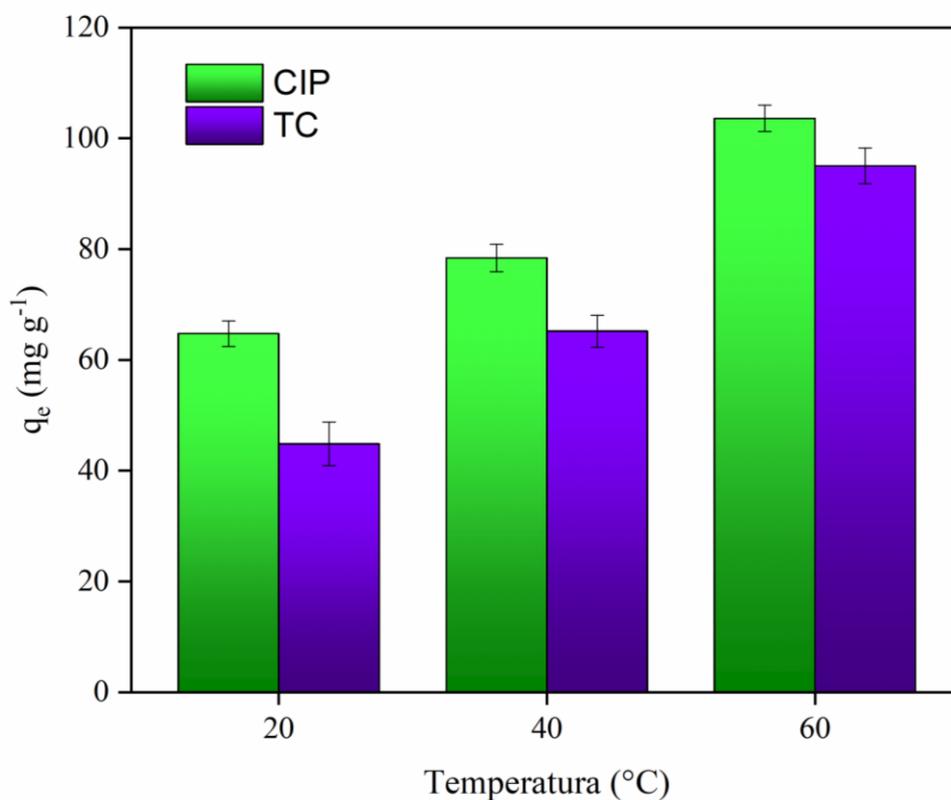


Fonte: elaborado pelo autor.

4.1.2.3.2 Influência da temperatura

Por aumentar a taxa de difusividade do adsorvente, tanto no meio fluido quanto nos poros do adsorvente, o aumento da temperatura frequentemente favorece os processos de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Isso pode ser verificado nos testes realizados em temperaturas 20, 40 e 60, em que para ambos os antibióticos ocorreu um aumento substancial da capacidade de adsorção do CA-OG (Figura 12). Outros trabalhos disponíveis na literatura também identificaram uma influência positiva do aumento da temperatura na capacidade de adsorção de materiais de CA-OG (ABD-ELHAMID *et al.*, 2019; CHEN, S. *et al.*, 2013; JANUÁRIO *et al.*, 2022).

Figura 12. Testes de capacidade de adsorção no equilíbrio em uma solução de 30 mg L^{-1} dos antibióticos a temperatura com pH 7.



Fonte: elaborado pelo autor.

4.1.2.4 Isotermas de adsorção

Para ambos os antibióticos o modelo de isoterma de Langmuir apresentou melhor ajuste em comparação com o modelo de Freundlich, com coeficientes de correlação de 0,99216 e 0,99770 para CIP e TC, respectivamente (Figura 13). O melhor ajuste do modelo de Langmuir sugere que a adsorção dos antibióticos estudados ocorre de maneira homogênea e em monocamada, sem interações entre moléculas dos fármacos (FOO; HAMEED, 2010). Nas condições avaliadas (temperatura 20°C e pH 7) o modelo de Langmuir estima uma capacidade de adsorção máxima do CA-OG de $69,30 \text{ mg g}^{-1}$ para CIP e $64,69 \text{ mg g}^{-1}$ para TC. Estes e demais parâmetros podem ser visualizados na Tabela 9.

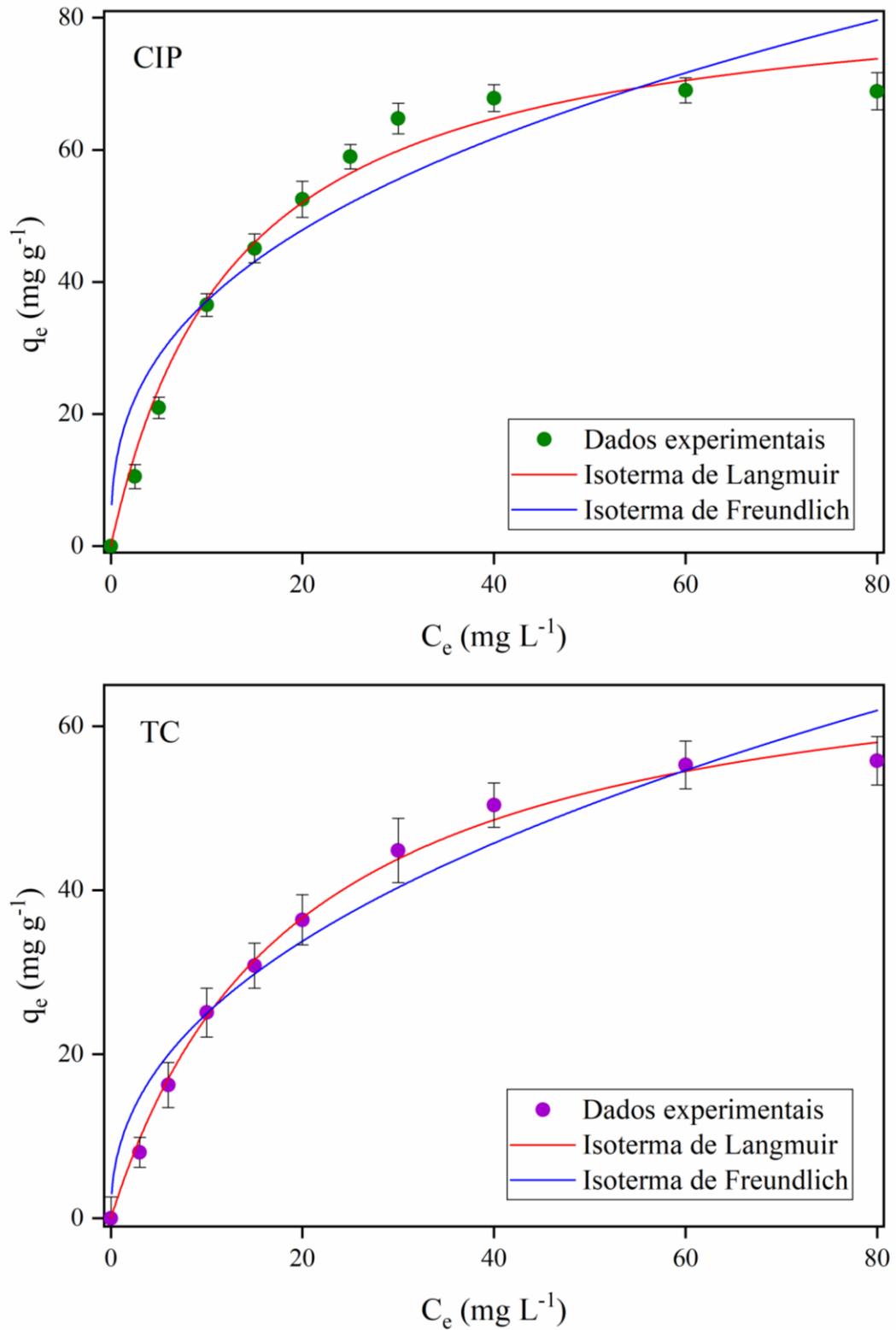
Tabela 8. Parâmetros dos modelos das isotermas de adsorção.

| Modelo | Parâmetros | CIP | TC |
|-------------------|--|-----------------------------|----------|
| Langmuir | $q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹) | 69,30 | 64,59 |
| | $q_{\text{eq}} = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_{\text{eq}}}{1 + K_L C_{\text{eq}}}$ | K_L (L mg ⁻¹) | 0,46533 |
| | R^2 | 0,99216 | 0,99770 |
| Freundlich | K_F (mg g ⁻¹) | 21,01633 | 12,34218 |
| | $q_{\text{eq}} = K_F C_{\text{eq}}^{1/n}$ | n | 2,84627 |
| | R^2 | 0,88464 | 0,84207 |

Fonte: elaborado pelo autor.

Em estudo sob condições semelhantes ao presente, utilizando CA-OG como adsorvente, autores também obtiveram o melhor ajuste de isotermas pelo modelo de Langmuir com capacidades máximas de adsorção de 29,36 e 54.21 mg g⁻¹ para adsorção dos fármacos cloroquina e dipirona, respectivamente (JANUÁRIO *et al.*, 2022). Ademais, outros estudos utilizando diferentes variações de CA-OG também reportaram que a modelo de Langmuir se ajustou bem aos dados experimentais das isotermas de adsorção de corantes (ABD-ELHAMID *et al.*, 2019), fármacos e produtos de cuidado pessoal (DELHIRAJA *et al.*, 2019; WERNKE *et al.*, 2021), herbicidas (MARIN *et al.*, 2019), e metais (CHEN, S. *et al.*, 2013).

Figura 13. Ensaio de avaliação da capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) em função da concentração inicial (C_e) (isotermas) dos antibióticos CIP e TC nas condições de pH 7 e temperatura 20 °C.



Fonte: Autor (2023).

4.2 INCORPORAÇÃO DE OG EM MICROFIBRAS POLIMÉRICAS

Neste tópico são abordados os resultados de caracterização e estudos adsorção de OG incorporado em PBS/PLA.

4.2.1 Caracterização

Foram realizadas a caracterização química, morfológica, mecânica e de área superficial e porosidade das microfibras poliméricas, sendo os resultados apresentados a seguir.

4.2.1.1 Viscosidade e tensão superficial das soluções poliméricas

Os resultados das medições de viscosidade e tensão superficial das dispersões de PBS/PLA e PBS/PLA/OG são apresentados na Tabela 9. Observou-se um leve aumento na viscosidade (6,2%) e na tensão superficial (5,3%) a partir da incorporação de OG à solução.

Tabela 9. Propriedades das soluções poliméricas, medidas a 25 °C.

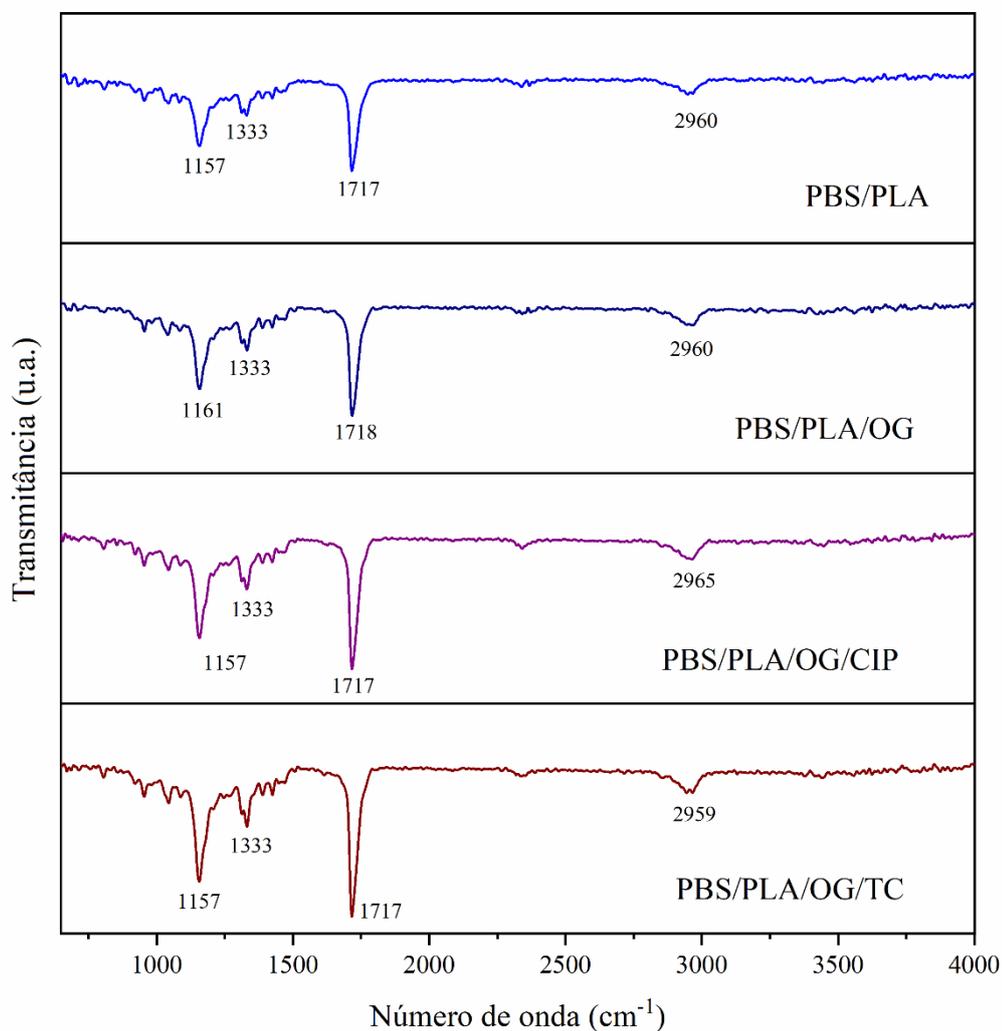
| Amostra | Viscosidade de dispersão (cP) | Tensão superficial da dispersão (mN m ⁻¹) |
|------------|----------------------------------|--|
| PBS/ PLA | 131 ± 2 | 38 ± 1 |
| PBS/PLA/OG | 139.1 ± 0.2 | 40 ± 1 |

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.1.2 Análise de FTIR

As análises de FTIR são baseadas em vibrações de alongamento e flexão químicas causadas por radiação na região do infravermelho na amostra. Diferentes ligações químicas absorvem radiação em frequências específicas da região do infravermelho, permitindo sua identificação (GRIFFITHS; DE HASETH, 2007). A Figura 14 apresenta os espectros FTIR em termos de transmitância para das microfibras sem grafeno, e com grafeno, antes e após o processo de adsorção dos fármacos.

Figura 14. Espectro FTIR de microfibras PBS/PLA, PBS/PLA/OG e das microfibras PBS/PLA/OG após adsorção dos fármacos CIP e TC.



Fonte: elaborado pelo autor.

Todas as amostras apresentaram bandas fortes de absorção em 1157 e 1717 cm⁻¹. O pico em 1157 cm⁻¹ está possivelmente associado às vibrações de alongamento assimétrico dos grupos C–O, e o pico em 1717 cm⁻¹ pode estar relacionado à vibrações de alongamento das ligações C=O dos grupos éster (ABUDULA *et al.*, 2019; DOMÍNGUEZ-ROBLES *et al.*, 2020; KRISHNAMACHARI *et al.*, 2009). Também foi verificada uma banda próxima de 1333 cm⁻¹ e uma banda larga e fraca próxima de 2960 cm⁻¹, que pode estar relacionadas a vibrações de deformação de C–H em CH₂, e a vibrações de alongamento de ligações C–H (DOMÍNGUEZ-ROBLES *et al.*, 2020; KRISHNAMACHARI *et al.*, 2009; NARAYANA *et al.*, 2023; WU, X. *et al.*, 2022). Não foram observadas alterações significativas no espectro infravermelho a partir

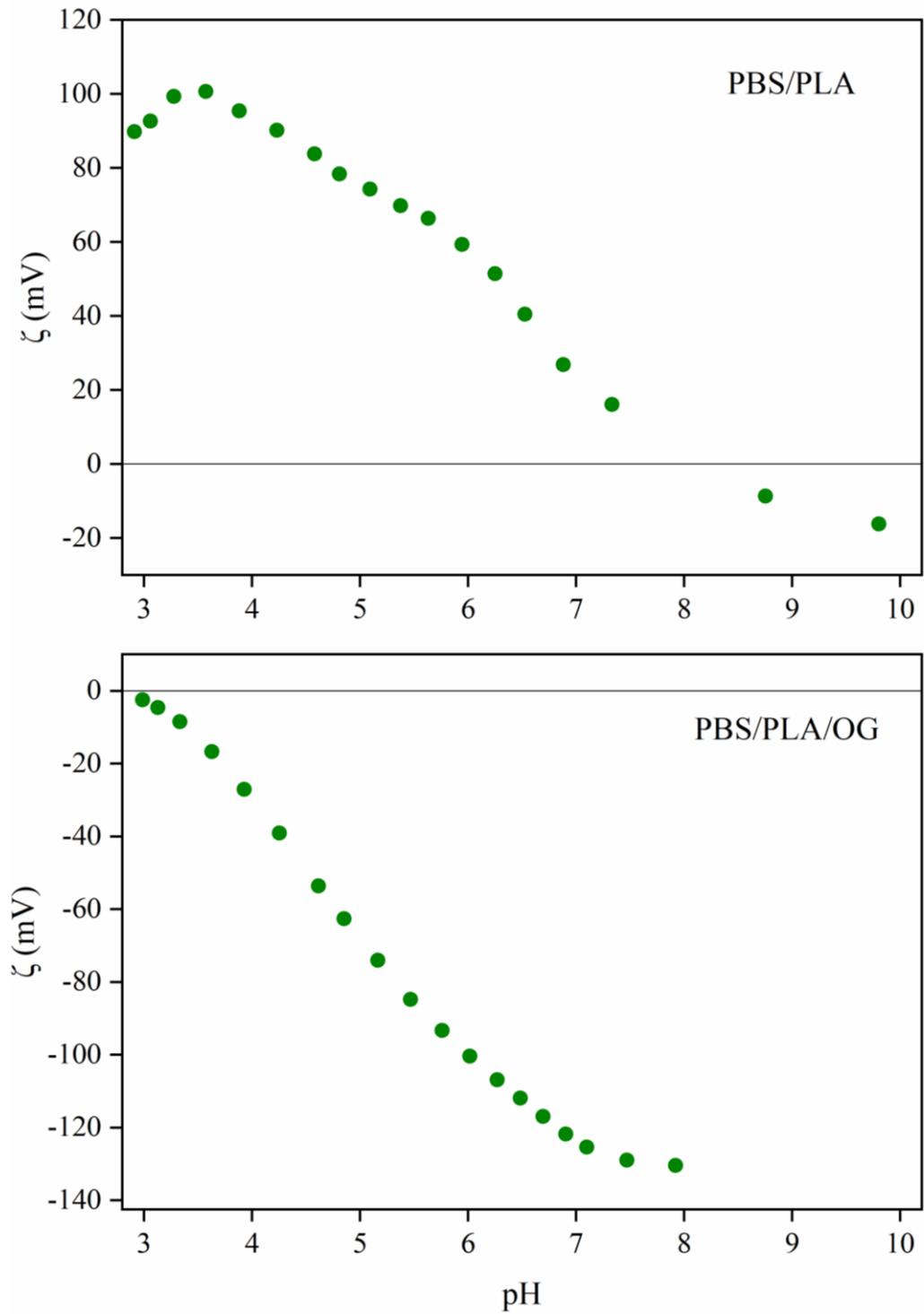
da inserção de OG e pela adsorção dos fármacos. Isso pode estar relacionado à dosagem relativamente baixas destes componentes em relação à massa total das microfibras polimérica.

4.2.1.3 Potencial Zeta

A análise potencial zeta (ζ) da blenda PBS/PLA apontou um ponto isoelétrico (carga zero) no valor de pH 8,22. Para valores superiores a superfície do filme polimérico fica negativamente carregada e para valores inferiores o filme fica com carga positiva. A incorporação de OG às microfibras promoveu uma mudança significativa no perfil de potencial zeta em função do pH. Os ensaios com o compósito PBS/PLA/OG indicaram que a superfície das microfibras fica negativamente carregada em praticamente toda a faixa de pH, se estabilizando em um valor mínimo de aproximadamente -130 mV em pH 8. O ponto de isoelétrico não foi atingido nesta análise, mas os dados sugerem que este se encontra algum valor de pH menor que 3 (Figura 15).

O potencial zeta de materiais adsorventes pode influenciar sua afinidade com espécies presentes em solução (interações eletrostáticas), o que pode afetar a capacidade de adsorção (HUNTER, 2013). O potencial zeta do OG depende do seu grau de oxidação, entretanto, de acordo com a literatura, seu ponto isoelétrico normalmente é atingido em condições ácidas (KRISHNAMOORTHY *et al.*, 2013; LI, D. *et al.*, 2008; RAMESHA *et al.*, 2011). Este comportamento também é reportado por pesquisadores em fibras eletrofiadas contendo grafeno (FENG; YUAN; WANG, 2020; TRIPATHY; HOTA, 2020).

Figura 15. Potencial zeta das microfibras PBS/PLA e PBS/PLA/OG.



Fonte: elaborado pelo autor.

4.2.1.4 Ângulo de contato

O ângulo de contato está relacionado com a hidrofiliicidade e, conseqüentemente, com a molhabilidade do material. É um parâmetro importante no estudo de filmes poliméricos, especialmente aqueles destinados à processos de filtração, para a prevenção do *fouling*. Para alguns autores, materiais com ângulo de contato inferior a 90° são considerados molháveis e materiais com ângulo de contato superior a 90° são considerados não molháveis (HUHTAMÄKI *et al.*, 2018).

As o filme de microfibras PBS/PLA apresentou um ângulo de contato médio de 129,72°, podendo ser considerada relativamente hidrofóbica. A incorporação de OG não alterou significativamente o ângulo e contato do material. O compósito PBS/PLA/OG apresentou um ângulo de contato médio de 130,6° (Tabela 10). De acordo com pesquisadores, uma das alternativas para aumentar a molhabilidade é o aumento do tamanho de poros através de modificação nos parâmetros da síntese, o que reduziria pressão de entrada de líquido nas estruturas de fibras (YIN; JEONG; TONG, 2020).

Tabela 10. Ângulo de contato das microfibras de PBS/PLA e PBS/PLA/OG.

| Amostra | Ângulo de contato (°) | | |
|------------|-----------------------|---------------|---------------|
| | Gota 1 | Gota 2 | Gota 3 |
| PBS/PLA | 129,25 ± 0,02 | 134,73 ± 0,03 | 125,19 ± 0,13 |
| PBS/PLA/OG | 131,84 ± 0,04 | 130,67 ± 0,04 | 129,26 ± 0,09 |

Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 16 exibe fotografias de uma das gotas de água utilizadas para a medição do ângulo de contato de cada um dos materiais.

Figura 16. Fotografia de gotas em contato com as microfibras PBS/PLA e PBS/PLA/OG.

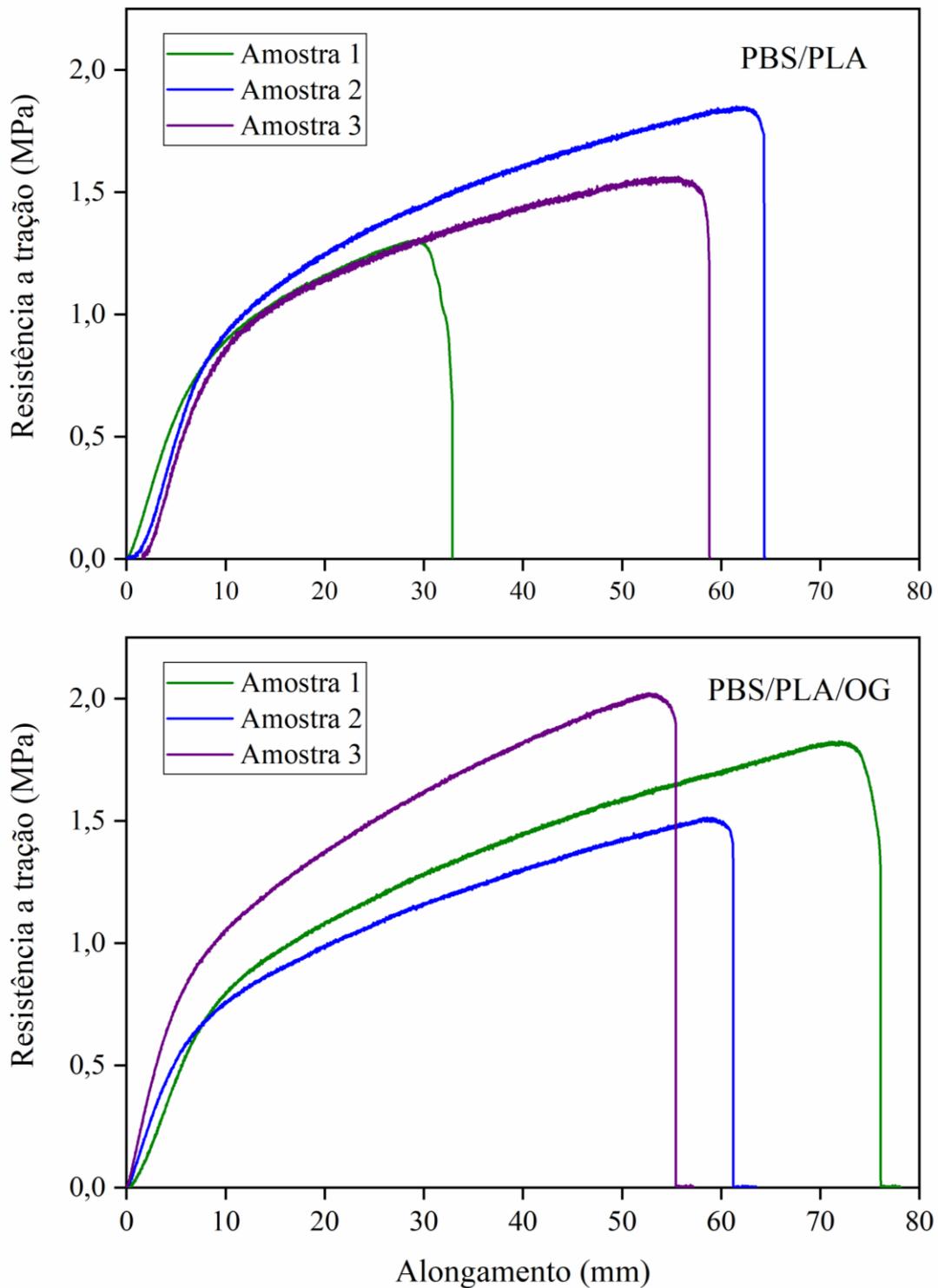


Fonte: elaborado pelo autor.

4.2.1.5 Resistência a tração

Os ensaios de resistência a tração apresentaram os perfis de alongamento em função da força exibidos na Figura 17. Em uma média de 3 ensaios com as microfibras PBS/PLA, foi obtido um valor máximo de resistência a tração de $1,574 \pm 0,223$ MPa em um alongamento de ruptura de $48,896 \pm 13,918$ mm. As o compósito PBS/PLA/OG apresentou valores médios mais elevados de resistência a tração e alongamento de ruptura, entretanto devido aos desvios padrão, não é possível afirmar que essa variação é significativa. Foi obtido um valor máximo de resistência a tração de $1,786 \pm 0,209$ MPa em um alongamento de ruptura de $61,073 \pm 8,016$ mm para o compósito PBS/PLA/OG. É possível verificar uma variação relativamente elevada entre as amostras do mesmo material. Isso pode ser explicado pelo fato de que no processo de eletrofiação a deposição das fibras não ocorre de maneira uniforme ao longo da placa coletora, gerando uma variabilidade na espessura dos filmes de microfibras.

Figura 17. Perfil de resistência a tração em função do alongamento das microfibras PBS/PLA e PBS/PLA/OG.



Fonte: elaborado pelo autor.

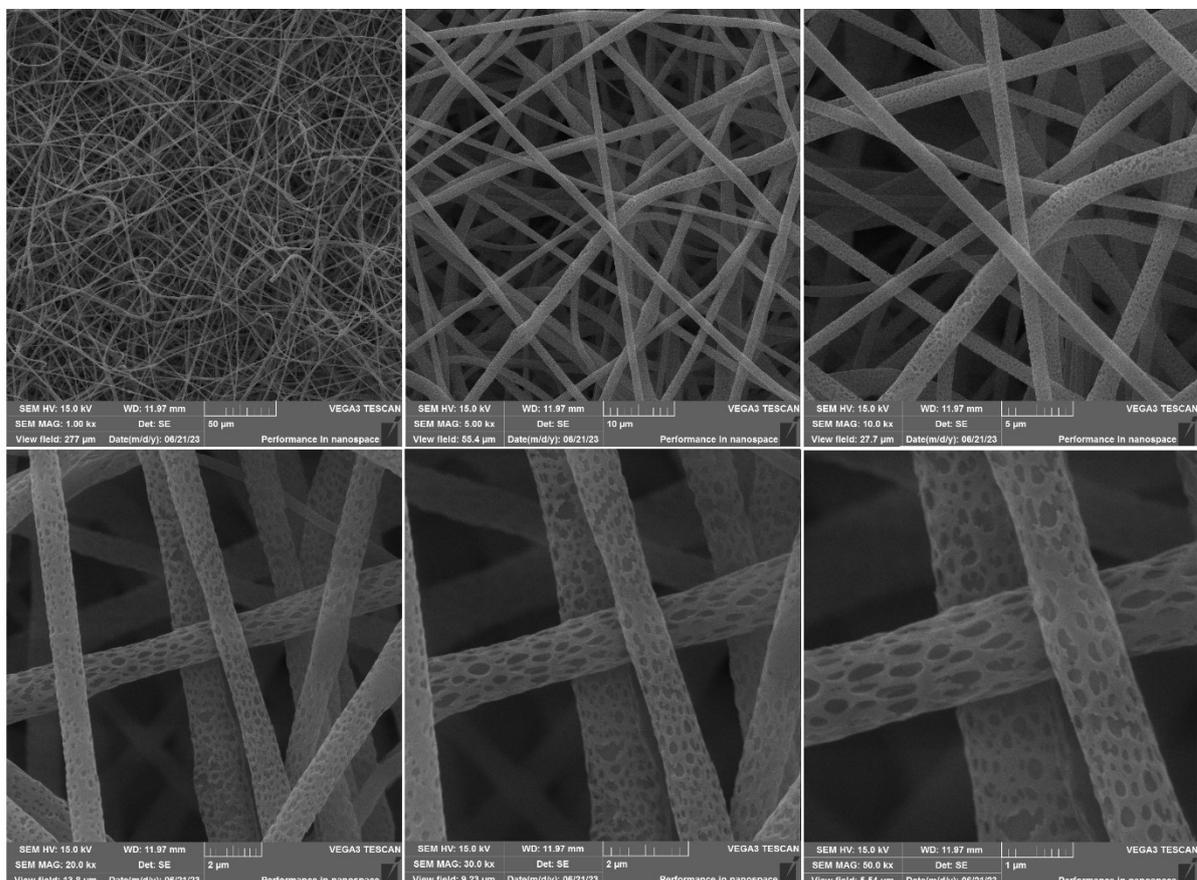
Os valores de resistência a tração obtidos são similares a outros filmes poliméricos de fibras de PBS/PLA descritas na literatura (ABUDULA *et al.*, 2019; STOYANOVA *et al.*,

2014). De acordo com alguns pesquisadores, a inserção de grafeno aumenta a resistência a tração dos filmes poliméricos gerados mas reduz o alongamento máximo até a ruptura (SUNDARAN *et al.*, 2019; TRIPATHY; HOTA, 2020).

4.2.1.6 MEV-EDS

A análise morfológica das microfibras poliméricas realizada por MEV demonstrou que elas são compostas por fibras micrométricas de diâmetros variados. Observou-se um diâmetro médio de fibras de 1,334 μm para as microfibras PBS/PLA e 1,213 μm para as microfibras PBS/PLA/OG (Tabela 11). Além da leve redução no diâmetro médio de fibras, as imagens de MEV sugerem uma redução nos espaços entre as fibras pela inserção de GO na solução de síntese (Figuras 18 e 19). Essa redução no espaço entre as fibras pode explicar a redução no diâmetro médio de poros e volume de poros dos filmes poliméricos de microfibras pela adição de GO constatadas nas análises de porosidade (Tabela 12).

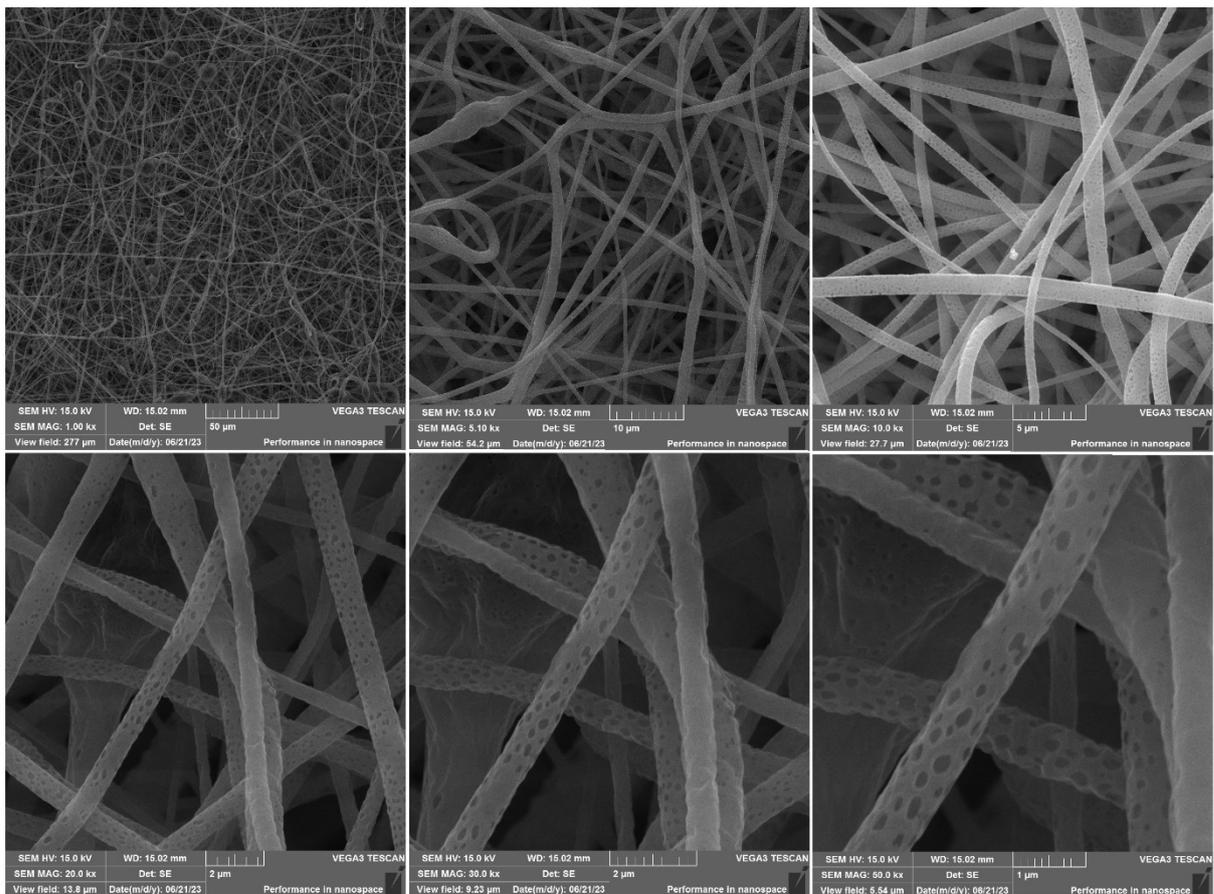
Figura 18. Imagem de MEV das microfibras PBS/PLA com magnificações de 1k, 5k 10k, 20k, 30k e 50k vezes.



Fonte: elaborado pelo autor.

É possível observar também, na Figura 19 (magnificação de 1k vezes), que a inserção de OG aumentou a quantidade de imperfeições nas fibras, formando aglomerados/nódulos, o que não é observado nas microfibras PBS/PLA (Figura 18). Este comportamento também foi reportado por outros pesquisadores e é atribuído a inserção de OG nas soluções de eletrofição de fibras (FENG; YUAN; WANG, 2020). Em ambos os filmes poliméricos é possível constatar uma quantidade substancial de poros nas fibras (Figuras 18 e 19). Esta característica pode estar relacionada a solventes de alta volatilidade, como o clorofórmio utilizado na síntese, que volatiliza rapidamente durante o processo de eletrofição, formando poros nas fibras (CAO *et al.*, 2022).

Figura 19. Imagem de MEV das microfibras PBS/PLA/OG com magnificações de de 1k, 5k 10k, 20k, 30k e 50k vezes.



Fonte: elaborado pelo autor.

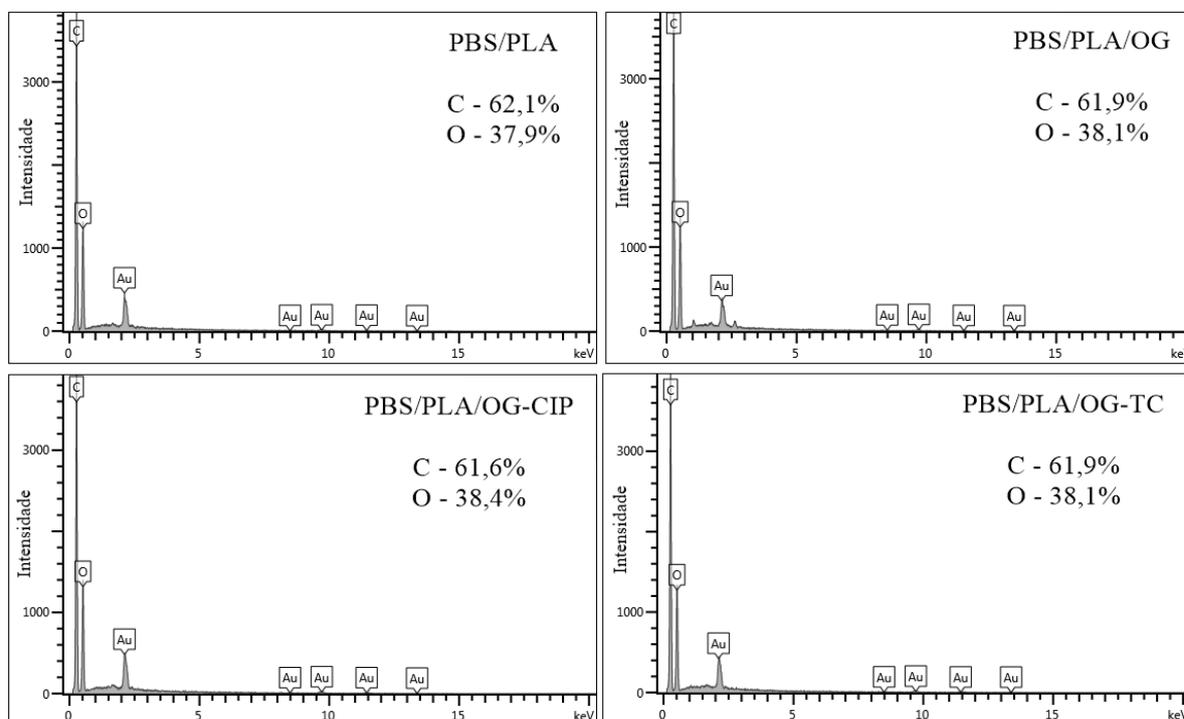
Tabela 11. Diâmetro médio das fibras.

| Microfibras | Diâmetro médio (μm) |
|-------------|----------------------------------|
| PBS/PLA | $1,334 \pm 0,276$ |
| PBS/PLA/OG | $1,213 \pm 0,229$ |

Fonte: elaborado pelo autor.

A análise elementar de EDS realizada indicaram que o compósito PBS/PLA/OG é essencialmente composto de carbono e oxigênio, 61,9% e 38,1% respectivamente (Figura 20). Isso pode ser explicado pois tanto os polímeros PBS e PLA, como o OG, são compostos basicamente destes dois elementos. O compósito PBS/PLA/OG saturado com os fármacos CIP e TC também foi analisado. Entretanto, o elemento nitrogênio, presente na TC e CIP, e o elemento flúor, presente na CIP, não foram detectados, possivelmente devido ao seu baixo teor nas amostras. É importante ressaltar os picos relativos ao ouro apresentados nos resultados foram desconsiderados pois este elemento é utilizado para recobrir a amostra na preparação para a análise (Figura 20).

Figura 20. Análises de EDS dos filmes poliméricos.



Fonte: elaborado pelo autor.

4.2.1.7 Área superficial e porosidade

Foi realizado um comparativo de área superficial (método BET) e porosidade (método BJH) entre os filmes poliméricos PBS/PLA e PBS/PLA/OG. Embora não tenha ocorrido grande variação na área superficial (-6,9%), observou-se uma significativa redução no diâmetro médio de poros (49,8%), assim como no volume total de poros (-51,6%), pela adição de OG à solução polimérica (Tabela 12).

Tabela 12. Propriedades superficiais e de poros dos adsorventes PBS/PLA e PBS/PLA/OG.

| Parâmetro | Adsorvente | | Variação |
|---|------------|------------|----------|
| | PBS/PLA | PBS/PLA/OG | |
| Área superficial BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | 8,773 | 8,167 | -6,9% |
| Volume total de poros ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | 0,031 | 0,015 | -51,6% |
| Diâmetro médio de poros (nm) | 14,18 | 7,125 | -49,8% |

Fonte: elaborado pelo autor.

Resultados similares, de redução de área superficial e porosidade a partir da inserção de OG na fase de pré-processamento, já foram reportados na literatura para fibras produzidas por processo de eletrofiação (GUO *et al.*, 2016; PARK, J.-A. *et al.*, 2018). Sugere-se que a presença de OG afetou a síntese, diminuindo a porosidade dos filmes poliméricos, entretanto a alta área superficial deste material em geral pode ter compensado parcialmente esta diferença, fazendo com que a área superficial não fosse impactada na mesma proporção. De modo geral, a área superficial e porosidade e dos filmes poliméricos produzidas por eletrofiação pode variar significativamente, dependendo de vários fatores, como as condições operacionais do processo, solventes e polímeros utilizados, além dos materiais adicionados à solução (DU *et al.*, 2020; FENG; YUAN; WANG, 2020; GUO *et al.*, 2016; PARK, J.-A. *et al.*, 2018).

4.2.2 Ensaios de adsorção

Foram realizados ensaios de adsorção em sistema batelada a fim de verificar a capacidade de adsorção do compósito PBS/PLA/OG, bem como avaliar a cinética do processo, parâmetros influentes e isothermas de adsorção, conforme resultados apresentados a seguir.

4.2.2.1 Testes preliminares

Foram realizados testes preliminares a fim de verificar se a adição de OG às microfibras PBS/PLA aumenta a sua capacidade de adsorção. Os resultados dos ensaios, realizados em condições de pH 7, temperatura 20 °C, concentração de antibióticos de 30 mg L⁻¹ e dosagem de adsorvente de 1 g L⁻¹, são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Ensaios de adsorção no equilíbrio comparando as capacidades de adsorção dos adsorventes PBS/PLA e PBS/PLA/OG.

| Antibiótico | q _e dos adsorventes (mg g ⁻¹) | | |
|-------------|--|--------------|---------------|
| | PBS/PLA | PBS/PLA/OG | OG |
| CIP | 2,59 ± 0,73 | 16,31 ± 0,61 | 213,61 ± 2,17 |
| TC | 0,34 ± 0,12 | 8,11 ± 0,35 | 157,71 ± 3,25 |

Fonte: elaborado pelo autor.

Constatou-se que as microfibras de PBS/PLA apresentou uma capacidade de adsorção relativamente baixa, 2,59 e 0,34 mg g⁻¹ para CIP e TC, respectivamente. A inserção de OG na solução (PBS/PLA/OG) aumentou substancialmente estes valores, 16,31 e 8,11 mg g⁻¹ para CIP e TC, respectivamente. Este comportamento pode ser explicado devido à alta área superficial e já conhecida capacidade de adsorção de OG para uma serie de contaminantes de água, incluindo os fármacos CIP e TC (CARMALIN SOPHIA *et al.*, 2016; KHAN *et al.*, 2017). O resultados também corroboram os dados obtidos por outros pesquisadores, que observaram aumento na capacidade de adsorção de contaminantes de água pela inserção de grafeno em fibras eletrofiadas (DU *et al.*, 2020; MA *et al.*, 2019; NAJAFABADI *et al.*, 2015; PARK, J.-A. *et al.*, 2018; TRIPATHY; HOTA, 2020). Foi realizado também um ensaio de adsorção, nas mesmas condições, utilizando apenas o OG na proporção presente nas microfibras (0,1 g L⁻¹). Neste ensaio obteve-se uma capacidade de adsorção para o OG de 213,31 e 157,71 mg g⁻¹ para CIP e TC, respectivamente. Outros pesquisadores que investigaram a adsorção antibióticos diretamente em OG (não suportado) obtiveram capacidades de adsorção máximas de 379 mg g⁻¹ para CIP (CHEN, H.; GAO; LI, 2015) e 313 a 323 mg g⁻¹ para TC (GAO, Y. *et al.*, 2012; GHADIM *et al.*, 2013). Considerando que a composição da solução utilizada para produzir o compósito PBS/PLA/OG possui 10% de OG, e que parte dos grupos funcionais OG podem não

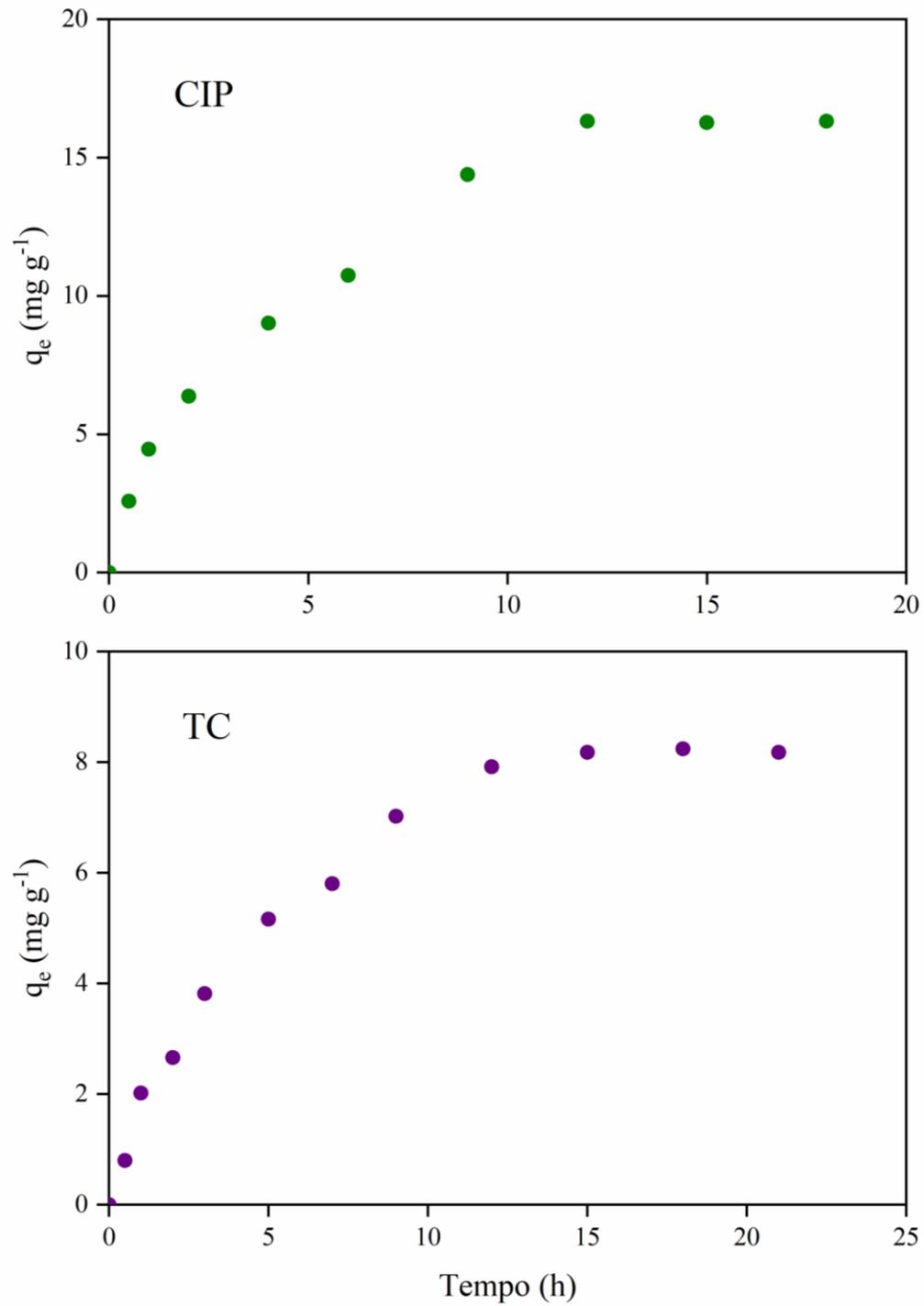
estar disponíveis para adsorção dentro das fibras do filme polimérico, a capacidade de adsorção observada nos testes preliminares, bem como os valores máximos de adsorção preditos pelos modelos de isoterma de Langmuir ($CIP = 22,57 \text{ mg g}^{-1}$; $TC = 15,73 \text{ mg g}^{-1}$) (Tabela 14), são comparáveis aos obtidos para o OG neste trabalho e aos reportados na literatura.

4.2.2.2 Testes cinéticos

Foram realizados testes cinéticos a fim de observar a performance de adsorção do compósito PBS/PLA/OG ao longo do tempo e para obter o tempo de saturação do adsorvente. Os dados experimentais indicam que, nas condições estudadas, a partir de 12 horas para CIP e 15 horas para TC, aproximadamente, a cinética do processo atinge um platô (Figura 21). Ou seja, a partir destes tempos o adsorvente atinge a saturação, ponto em que as taxa de dessorção e dessorção são iguais.

De acordo com a literatura, o tempo até o atingimento do equilíbrio de adsorção em fibras eletrofiadas contendo grafeno varia em uma ampla faixa, para diferentes materiais e adsorbatos, desde tempos inferiores a 1 hora até tempos superiores a 10 horas (FENG; YUAN; WANG, 2020; MA *et al.*, 2019; NAJAFABADI *et al.*, 2015; SUNDARAN *et al.*, 2019; TAN *et al.*, 2016). Além disso, pesquisas indicam que uma maior molhabilidade do material pode aumentar sua capacidade de adsorção, além de acelerar a cinética do processo (ALDHAWI; BINSHARFAN; ABDULHAMID, 2023).

Figura 21. Ensaio cinéticos de adsorção em pH 7, temperatura 20 °C, dosagem de 1 g L⁻¹ do compósito PBS/PLA/OG em soluções de 30 mg L⁻¹ dos antibióticos CIP e TC.



Fonte: elaborado pelo autor.

4.2.2.3 Estudo dos parâmetros influentes

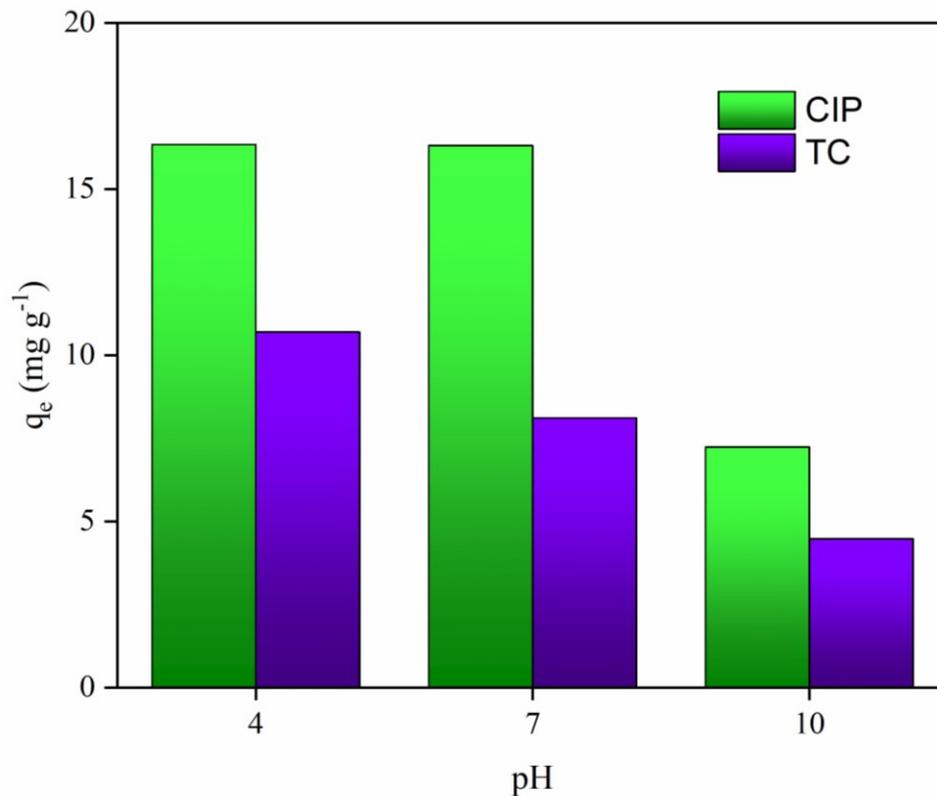
Diversos fatores podem influenciar a eficiência do processo de adsorção, tais como as propriedades do adsorvente, a dosagem de adsorvente utilizada e a concentração de adsorvato no meio. Em relação especificamente ao meio em que o processo ocorre, o pH e a temperatura são frequentemente estudados por serem considerados relevantes (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

4.2.2.3.1 Influência do pH

Nos ensaios de adsorção variando o pH da solução observou-se uma performance melhor do compósito PBS/PLA/OG em pH ácido (4) para adsorção de TC e em pH ácido (4) e neutro (7) para adsorção de CIP (Figura 22). Dentro das condições as maiores capacidades de adsorção no equilíbrio foram observadas em pH 4, 16,34 e 10,70 mg L⁻¹, para CIP e TC, respectivamente.

A queda na capacidade de adsorção em valores de pH alcalinos pode ser explicada pela repulsão eletrostática entre o filme polimérico, que tem sua superfície negativamente carregada (Figura 15) e as espécies dos fármacos presentes em solução que passam a ser predominantemente negativamente carregadas a em valores de pH maiores que 8,9 para CIP e 7,7 para TC (Figuras 2 e 4). Por outro lado, para valores de pH inferiores a esses valores ocorre uma predominância de espécies neutras dos fármacos e para valores inferiores a 5,9 para CIP e 3,3 para TC, ocorre uma predominância de espécies negativas (Figuras 2 e 4). E nestas condições, de acordo com análise de potencial zeta (Figura 15), o compósito PBS/PLA/OG continua positivamente carregado, o que pode promover atrações eletrostáticas e favorecer o processo de adsorção (HU, Lihua *et al.*, 2016). Além disso, outros estudos aplicando grafeno como adsorvente dos fármacos CIP e TC também apontam que uma performance melhor do adsorvente em valores de pH ácidos (GAO, Y. *et al.*, 2012; ZHU, X. *et al.*, 2015).

Figura 22. Testes de capacidade de adsorção no equilíbrio variando o pH em uma solução de 30 mg L^{-1} dos fármacos, 1 g L^{-1} do compósito PBS/PLA/OG e com temperatura fixa de $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

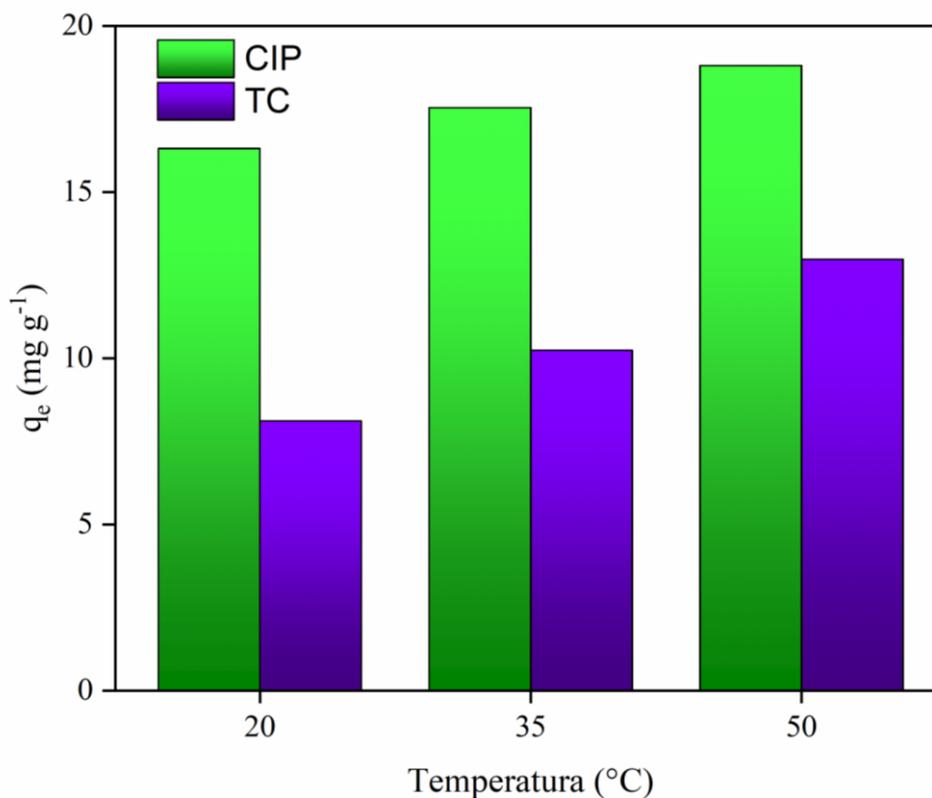


Fonte: elaborado pelo autor.

4.2.2.3.2 Influência da temperatura

Por aumentar a taxa de difusividade do adsorvente, tanto no meio fluido quanto nos poros do adsorvente, o aumento da temperatura frequentemente favorece os processos de adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2020). Isso pode ser verificado nos testes realizados em temperaturas 20, 35 e 50, em que para ambos os antibióticos ocorreu um aumento da capacidade de adsorção do compósito PBS/PLA/OG (Figura 23). Outros trabalhos disponíveis na literatura também identificaram uma influência positiva do aumento da temperatura na capacidade de adsorção fibras produzidas por eletrofiação contendo grafeno (DU *et al.*, 2020; NAJAFABADI *et al.*, 2015; PARK, J.-A. *et al.*, 2018; SUNDARAN *et al.*, 2019; TAN *et al.*, 2016).

Figura 23. Testes de capacidade de adsorção no equilíbrio em uma solução de 30 mg L^{-1} dos antibióticos a temperatura com pH 7.



Fonte: elaborado pelo autor.

4.2.2.4 Isotermas de adsorção

Nas condições avaliadas (temperatura 20°C e pH 7), ajustando os modelos de isoterma adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips, o modelo de Sips, que é uma combinação dos dois anteriores, apresentou melhor ajuste para a adsorção de ambos os fármacos, com coeficiente de determinação (R^2) de 0,99496 para CIP e 0,99410 para TC (Tabela 14). O modelo de Sips sugere adsorção em superfícies heterogêneas, sendo reduzido a isoterma de Freundlich em baixas concentrações de adsorvato. Já para altas concentrações este modelo prediz a adsorção de maneira homogênea e em monocamada descrita pelo modelo de Langmuir (AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017; FOO; HAMEED, 2010). Além disso, destaca-se que o modelo de Langmuir também apresentou um bom ajuste para a isoterma de adsorção de TC ($R^2 = 0,99405$) e o modelo de Freundlich se ajustou bem aos dados da isoterma de adsorção de CIP ($R^2 = 0,99067$) (Tabela 14).

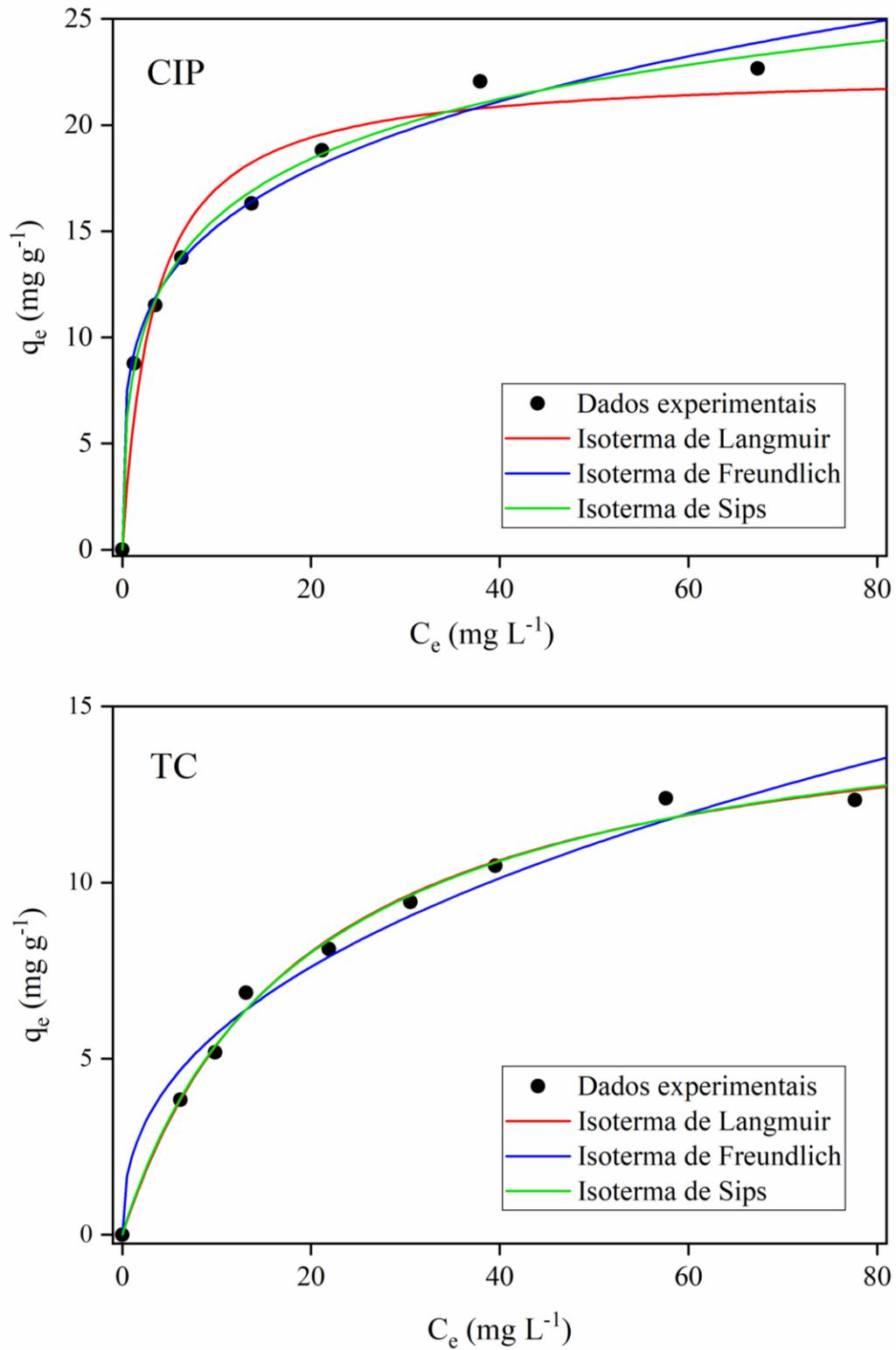
Tabela 14. Parâmetros dos modelos das isotermas de adsorção.

| Modelo | Parâmetros | CIP | TC |
|---|--|-----------------|----------------|
| Langmuir $q_e = \frac{q_{\text{máx}} K_L C_e}{1 + K_L C_e}$ | $q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹) | 22,574 ± 1,230 | 15,727 ± 0,535 |
| | K_L (L mg ⁻¹) | 0,306 ± 0,075 | 0,052 ± 0,005 |
| | R^2 | 0,96359 | 0,99405 |
| Freundlich $q_e = K_F C_e^{1/n}$ | K_F (mg g ⁻¹) | 8,833 ± 0,466 | 2,209 ± 0,296 |
| | n | 4,233 ± 0,289 | 2,423 ± 0,212 |
| | R^2 | 0,99067 | 0,97901 |
| Sips $q_e = \frac{q_{\text{máx}} (K_S C_e)^n}{1 + (K_S C_e)^n}$ | $q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹) | 38,451 ± 11,041 | 16,098 ± 1,862 |
| | K_{LF} (L mg ⁻¹) | 0,041 ± 0,058 | 0,049 ± 0,014 |
| | n | 0,423 ± 0,096 | 0,966 ± 0,150 |
| | R^2 | 0,99496 | 0,99410 |

Fonte: elaborado pelo autor.

Nas condições avaliadas (temperatura 20 °C e pH 7) o modelo de Langmuir estima uma capacidade de adsorção máxima do compósito PBS/PLA/OG de 22,57 e 15,73 mg g⁻¹ para CIP e TC, respectivamente (Tabela 14). Na Figura 24 são apresentados os dados experimentais e valores preditos pelos modelos para as isotermas de adsorção.

Figura 24. Isotermas de adsorção dos antibióticos CIP e TC pelo composto PBS/PLA/OG nas condições de pH 7, temperatura 20 °C e 1 g L⁻¹ de adsorvente, variando a concentração inicial dos fármacos.



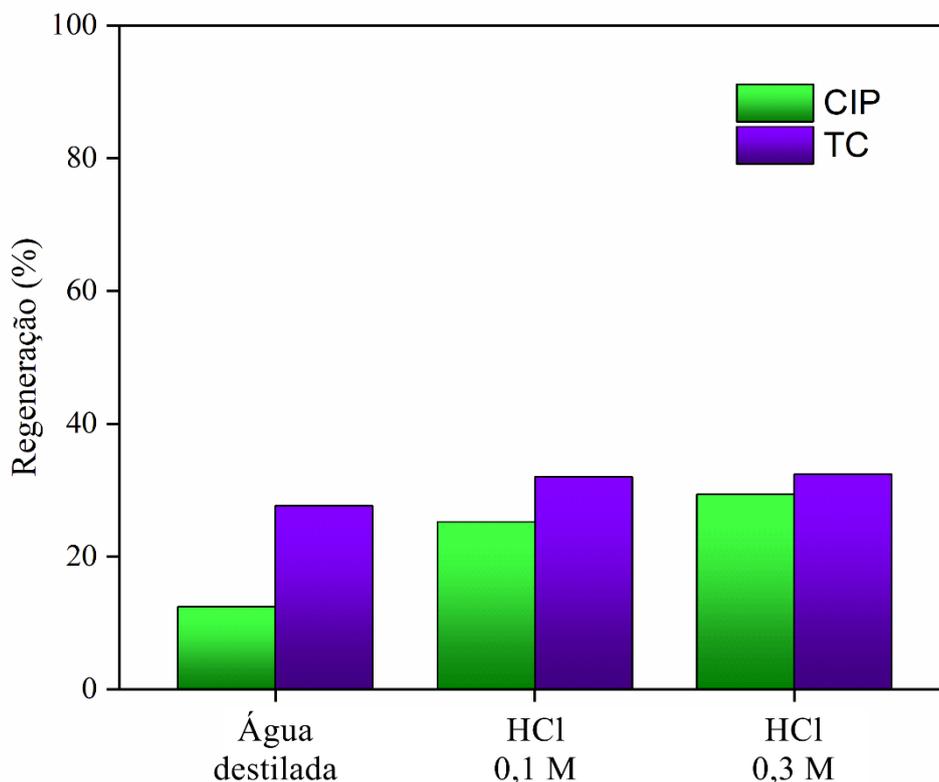
Fonte: elaborado pelo autor.

Outros trabalhos publicados na literatura sobre o uso de fibras eletrofiadas contendo grafeno como adsorventes obtiveram resultados distintos acerca do melhor modelo para descrever as isotermas de adsorção. Ma e colaboradores observaram um ajuste ligeiramente melhor do modelo de Freundlich para adsorção do corante azul de metileno em um compósito eletrofiado de PVDF/OG (MA *et al.*, 2019). Por outro lado, Sundaran e colaboradores obtiveram um melhor ajuste para o modelo de Langmuir para adsorção dos corantes azul de metileno e rodamina B em fibras eletrofiadas de PU/OG (SUNDARAN *et al.*, 2019). Tan e colaboradores verificaram um melhor ajuste do modelo de Langmuir para a adsorção dos metais Cu(II) e Cd(II) em um compósito eletrofiado de PVA/OG (TAN *et al.*, 2016). Já Najafabadi e colaboradores obtiveram um ajuste do modelo de isoterma de Redlich–Peterson, seguido pelo modelo de Langmuir, para adsorção de Pb(II), Cu(II) e Cr(VI) em fibras eletrofiadas de CS/OG (NAJAFABADI *et al.*, 2015), enquanto Feng e colaboradores observaram um melhor ajuste do modelo de Freundlich para adsorção de Cr(VI) em fibras eletrofiadas de PAN/OG (FENG; YUAN; WANG, 2020).

4.2.2.5 *Ensaio de reuso do adsorvente*

A regeneração para reuso de adsorventes saturados pode ser realizada de várias maneiras, incluindo lavagem/eluição em solventes, tratamento químico, eletroquímico e térmico (KULKARNI; KAWARE, 2014). Para estudar algumas possibilidades de regeneração e reuso do compósito PBS/PLA/OG após a saturação foi realizado processo de dessorção utilizando como agentes eluentes água destilada e soluções com diferentes dosagens de HCl e NaOH (0,1 e 0,3 M). As eluições utilizando soluções de NaOH, nas concentrações testadas, degradaram as microfibras e o teste de reuso não pôde ser avaliado para estas amostras. Os resultados das eluições utilizando água destilada e HCl são apresentados na Figura 25.

Figura 25. Ensaio de dessorção dos fármacos CIP e TC no compósito PBS/PLA/OG.



Fonte: elaborado pelo autor.

Nas condições testadas observou-se uma maior regeneração utilizando 0,3 M de HCl na eluição, resultando em 29,3 e 32,4% de recuperação da capacidade de adsorção para CIP e TC, respectivamente. É importante observar que utilizando 0,1 M de HCl a regeneração não foi significativamente inferior para ambos os fármacos e, utilizando água destilada, ainda foi possível obter uma regeneração de 27,6% para TC. Algumas das alternativas para melhorar a eficiência de regeneração dos filmes poliméricos podem ser o uso de diferentes concentrações bem como de diferentes agentes eluentes e solventes. Um estudo publicado por Lin e colaboradores testaram diversos ácidos (fórmico, acético e oxálico) diluídos em diferentes solventes (acetonitrila, metano e acetona) para regenerar OG magnético saturado com TC, porém obtiveram baixa eficiência de dessorção (LIN, Y.; XU; LI, 2013). Por outro lado, Li e colaboradores atingiram uma regeneração superior a 78% de um compósito de OG e Ácido Dietilenotriaminopentacético saturado com CIP e TC, em sistemas unitários e binário, após 4 ciclos de adsorção-dessorção utilizando solução de 0,01 M NaOH (LI, M. F. *et al.*, 2018). Wang e colaboradores conseguiram uma dessorção eficiente de CIP em um compósito de quitosana e OG magnético utilizando metanol, mantendo 80% da capacidade de adsorção após 3 ciclos

(WANG, F. *et al.*, 2016). Huang e colaboradores obtiveram regenerações de 22,7% para TC e 54,5 % para CIP utilizando solução de 0,05 M NaOH e 22,1% para TC e 50,6% para CIP utilizando solução de 0,05 M HCl em CA saturado.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, realizou-se a prospecção de materiais com grafeno imobilizado em sua estrutura para o uso como adsorvente para descontaminação de água contaminada com fármacos (CIP e TC). Foi feita a impregnação de OG em CA pelo método de silanização e a produção de filmes de microfibras biopoliméricas produzidos por eletrofiação com OG incorporado em sua estrutura (PBS/PLA/OG). Ambos os materiais foram caracterizados e estudados relação ao seu potencial de adsorção de CIP e TC de soluções sintéticas de água contaminada. A impregnação de OG em CA promoveu um leve aumento na capacidade de adsorção do material. Por outro lado, a incorporação de OG na blenda PBS/PLA promoveu um aumento substancial na capacidade de adsorção do material. Além disso, o compósito PBS/PLA/OG é um material inovador, pois até o presente momento, não existem trabalhos na literatura reportando a síntese e aplicação como adsorvente de microfibras poliméricas eletrofiadas com estes componentes. Destaca-se também que o uso de biopolímeros na síntese (PBS e PLA) favorece a biodegradação do material, tornando-o ambientalmente mais amigável. Por isso, entre os materiais testados, o compósito PBS/PLA/OG pode ser considerado o mais promissor para estudos futuros de aplicação como adsorvente.

As principais conclusões deste trabalho acerca do compósito PBS/PLA/OG foram:

- O uso de OG na síntese do compósito promoveu um aumento substancial na capacidade de adsorção dos fármacos CIP e TC. Este comportamento pode ser explicado pela disponibilização de um número maior de sítios de adsorção pelo OG presente nas microfibras.
- Os testes de ângulo de contato indicaram que o material possui um baixo grau de molhabilidade, o que pode ser um aspecto negativo para sua aplicação como adsorvente.
- A análise de potencial zeta indicou que o compósito PBS/PLA/OG tem sua superfície negativamente carregada em praticamente toda faixa de pH ($\text{pH} > 3$), que foi promovida pela adição do OG. Isso possivelmente influencia positivamente sua capacidade de adsorção dos fármacos CIP e TC em pH ácidos, próximos a 3, uma vez que nestas condições estes fármacos encontram-se predominantemente positivamente carregados em solução, gerando boa afinidade eletrostática com o filme polimérico.
- As análises de porosidade demonstraram uma redução da porosidade pela adição de OG nas microfibras.

- O diâmetro das fibras de PBS/PLA/OG é da ordem de poucos micrômetros, com um valor médio de 1,213 μm .
- Em relação as isotermas de adsorção, obteve-se um melhor ajuste do modelo de Sips para descrever a adsorção de ambos os fármacos.
- Os estudos de regeneração do compósito PBS/PLA/OG realizados neste trabalho, indicaram que soluções de NaOH podem degradar as microfibras e soluções de HCl (0,3 M) atingiram uma dessorção de 29,3 e 32,4% para CIP e TC, respectivamente.

Considerando que ainda não existem estudos publicados utilizando microfibras produzidas por eletrofiação da blenda PBS/PLA/OG e que este material demonstrou um bom potencial como adsorvente dos fármacos CIP e TC, existem diversas possibilidades de estudos futuros. Entre as alternativas é possível sugerir investigações sobre: (i) aumento da dosagem de grafeno nas microfibras a fim de aumentar sua capacidade de adsorção; (ii) modificações parâmetros de síntese a fim de aumentar a molhabilidade do material; (iii) testes avaliando a capacidade de adsorção de outras classes de contaminantes de água; (iv) testes de regeneração utilizando outros agentes eluentes a fim de buscar um maior potencial de reuso do material; entre outros.

REFERÊNCIAS

ABD-ELHAMID, A. I. *et al.* Evaluation of graphene oxide-activated carbon as effective composite adsorbent toward the removal of cationic dyes: Composite preparation, characterization and adsorption parameters. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 279, p. 530–539, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.162>

ABUDULA, Tuerdimaimaiti *et al.* Electrospun cellulose Nano fibril reinforced PLA/PBS composite scaffold for vascular tissue engineering. **Journal of Polymer Research**, [s. l.], v. 26, n. 5, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1772-y>

AHMED, Farah Ejaz; LALIA, Boor Singh; HASHAIKEH, Raed. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications. **Desalination**, [s. l.], v. 356, p. 15–30, 2015. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.09.033>

AKHTAR, Javaid; AMIN, Nor Aishah Saidina; SHAHZAD, Khurram. A review on removal of pharmaceuticals from water by adsorption. **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], v. 57, n. 27, p. 12842–12860, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1051121>

AL-DHAHEBI, Adel Mohammed; GOPINATH, Subash Chandra Bose; SAHEED, Mohamed Shuaib Mohamed. Graphene impregnated electrospun nanofiber sensing materials: a comprehensive overview on bridging laboratory set-up to industry. **Nano Convergence**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 27, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40580-020-00237-4>

ALDHAWI, Zainah A; BINSHARFAN, Ibtisam I; ABDULHAMID, Mahmoud A. Carboxyl-functionalized polyimides for efficient bisphenol A removal: Influence of wettability and porosity on adsorption capacity. **Chemosphere**, [s. l.], v. 313, p. 137347, 2023. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137347>

ALLEN, Matthew J.; TUNG, Vincent C.; KANER, Richard B. Honeycomb carbon: A review of graphene. **Chemical Reviews**, [s. l.], v. 110, n. 1, p. 132–145, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr900070d>

ANSES. **Methodology for revising the dosages of older antibiotics**. [S. l.: s. n.], 2018. Disponível em: <https://www.anses.fr/en/system/files/ANMV2014SA0080RaEN.pdf>

ARAO, Yoshihiko *et al.* Mass production of high-aspect-ratio few-layer-graphene by high-speed laminar flow. **Carbon**, [s. l.], v. 102, p. 330–338, 2016. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.046>

ARIS, Nor Izzati Fikrah *et al.* Superhydrophilic graphene oxide/electrospun cellulose nanofibre for efficient adsorption of organophosphorus pesticides from environmental samples. **Royal Society Open Science**, [s. l.], v. 7, n. 3, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rsos.192050>

ARORA, Neha; SHARMA, N N. Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. **Diamond and related materials**, [s. l.], v. 50, p. 135–150, 2014.

ARTIFON, W *et al.* Harsh environment resistant - antibacterial zinc oxide/Polyetherimide electrospun composite scaffolds. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 103, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109859>

AUS DER BEEK, Tim *et al.* Pharmaceuticals in the environment--Global occurrences and perspectives. **Environmental toxicology and chemistry**, United States, v. 35, n. 4, p. 823–835, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/etc.3339>

AYAWEI, Nimibofa; EBELEGI, Augustus Newton; WANKASI, Donbebe. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. **Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 2017, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>

BAGNIS, Simone *et al.* Processes of distribution of pharmaceuticals in surface freshwaters: implications for risk assessment. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], v. 16, n. 4, p. 1193–1216, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0742-7>

BARRETT, Elliott P; JOYNER, Leslie G; HALENDA, Paul P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>

BAYAN, E M; PUSTOVAYA, L E; VOLKOVA, M G. Recent advances in TiO₂-based materials for photocatalytic degradation of antibiotics in aqueous systems. **Environmental Technology & Innovation**, [s. l.], v. 24, p. 101822, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101822>

BINNIE, Chris; KIMBER, Martin; THOMAS, Hugh. Activated carbon adsorption. *In*: BASIC WATER TREATMENT. 6. ed. London: ICE Publishing, 2017. p. 147–155. Disponível em: <https://doi.org/10.1680/bwtse.63341.147>

BOURGEAT-LAMI, E; TISSOT, I; LEFEBVRE, F. Synthesis and Characterization of SiOH-Functionalized Polymer Latexes Using Methacryloxy Propyl Trimethoxysilane in Emulsion Polymerization. **Macromolecules**, [s. l.], v. 35, n. 16, p. 6185–6191, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ma012230j>

BROWNE, Annie J *et al.* Global antibiotic consumption and usage in humans, 2000–18: a spatial modelling study. **The Lancet Planetary Health**, [s. l.], v. 5, n. 12, p. e893–e904, 2021.

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P H; TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>

BUENO, Francine *et al.* Degradation of ciprofloxacin by the Electrochemical

Peroxidation process using stainless steel electrodes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 6, n. 2, p. 2855–2864, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.033>. Acesso em: 4 jul. 2019.

CABAN, Magda; STEPNOWSKI, Piotr. How to decrease pharmaceuticals in the environment? A review. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], v. 19, n. 4, p. 3115–3138, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-021-01194-y>

CANO-MÁRQUEZ, Abraham G *et al.* Ex-MWNTs: Graphene Sheets and Ribbons Produced by Lithium Intercalation and Exfoliation of Carbon Nanotubes. **Nano Letters**, [s. l.], v. 9, n. 4, p. 1527–1533, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nl803585s>

CAO, Xianyang *et al.* **Electrospun Porous Nanofibers: Pore−Forming Mechanisms and Applications for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Wastewater**. [S. l.: s. n.], 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym14193990>

CARMALIN SOPHIA, A. *et al.* Application of graphene based materials for adsorption of pharmaceutical traces from water and wastewater- a review. **Desalination and Water Treatment**, [s. l.], v. 57, n. 57, p. 27573–27586, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1172989>

CDC. **Antibiotic Resistance & Patient Safety Portal - Outpatient Antibiotic Prescription Data Antibiotic Class Definitions**. Atlanta, Georgia, USA: [s. n.], 2022. Disponível em: <https://arpsp.cdc.gov/resources/OAU-Antibiotic-Class-Definitions.pdf>. Acesso em: 22 ago. 2022.

ÇEÇEN, Ferhan; AKTAS, Özgür. **Activated carbon for water and wastewater treatment: integration of adsorption and biological treatment**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2011.

CHAI, Mengnan *et al.* Air Purification Using Polymer Fiber Filters. **Macromolecular Materials and Engineering**, [s. l.], v. 307, n. 3, p. 2100753, 2022. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/mame.202100753>

CHANG, Binbin *et al.* 2D graphene-like hierarchically porous carbon nanosheets from a nano-MgO template and ZnCl₂ activation: morphology, porosity and supercapacitance performance. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 75, p. 71360–71369, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C6RA10947K>

CHEN, Hao; GAO, Bin; LI, Hui. Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 282, p. 201–207, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.063>

CHEN, Ji *et al.* An improved Hummers method for eco-friendly synthesis of graphene oxide. **Carbon**, [s. l.], v. 64, n. 1, p. 225–229, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.055>

CHEN, Ji *et al.* High-yield preparation of graphene oxide from small graphite flakes via an improved Hummers method with a simple purification process. **Carbon**, [s. l.], v. 81, n. 1, p. 826–834, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.10.033>

CHEN, Lifu *et al.* Surface area measurements of graphene and graphene oxide samples: Dopamine adsorption as a complement or alternative to methylene blue? **Applied Materials Today**, [s. l.], v. 18, p. 100506, 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100506>

CHEN, Ming-Li *et al.* Akaganeite decorated graphene oxide composite for arsenic adsorption/removal and its preconcentration at ultra-trace level. **Chemosphere**, [s. l.], v. 130, p. 52–58, 2015. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.046>

CHEN, Shuiping *et al.* Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution using a novel graphene oxide-activated carbon felt composite. **Journal of Environmental Radioactivity**, [s. l.], v. 126, p. 253–258, 2013. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.09.002>

CHEN, Xin; WU, Bin; LIU, Yunqi. Direct preparation of high quality graphene on dielectric substrates. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 45, n. 8, p. 2057–2074, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5CS00542F>

CHOI, Jung Weon *et al.* Amine-functionalized graphene oxide/zinc hexacyanoferrate composites for cesium removal from aqueous solutions. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, [s. l.], v. 323, n. 2, p. 785–793, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10967-019-07002-w>

CHOI, Sunho; DRESE, Jeffrey H.; JONES, Christopher W. Adsorbent Materials for Carbon Dioxide Capture from Large Anthropogenic Point Sources. **ChemSusChem**, [s. l.], v. 2, n. 9, p. 796–854, 2009. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/cssc.200900036>

CHOI, Wonbong; LEE, Jo-won. **Graphene: synthesis and applications**. [S. l.]: CRC press, 2011.

CHOPRA, I; ROBERTS, M. Tetracycline antibiotics: mode of action, applications, molecular biology, and epidemiology of bacterial resistance. **Microbiology and molecular biology reviews : MMBR**, [s. l.], v. 65, n. 2, p. 232-60 ; second page, table of contents, 2001. Disponível em: <https://doi.org/10.1128/MMBR.65.2.232-260.2001>

CHUA, Chun Kiang; PUMERA, Martin. Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 43, n. 1, p. 291–312, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3cs60303b>

CIESIELSKI, Artur; SAMORÌ, Paolo. Graphene via sonication assisted liquid-phase exfoliation. **Chemical Society Reviews**, [s. l.], v. 43, n. 1, p. 381–398, 2014. Disponível em:

<https://doi.org/10.1039/c3cs60217f>

COOPER, Connor J; MOHANTY, Amar K; MISRA, Manjusri. Electrospinning Process and Structure Relationship of Biobased Poly(butylene succinate) for Nanoporous Fibers. **ACS Omega**, [s. l.], v. 3, n. 5, p. 5547–5557, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00332>

CUI, Limei *et al.* Removal of mercury and methylene blue from aqueous solution by xanthate functionalized magnetic graphene oxide: Sorption kinetic and uptake mechanism. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 439, p. 112–120, 2015. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.10.019>

DA SILVA, L; FREEMAN, H. Variation in hydrophobic chain length of co-adsorbents to improve dye-sensitized solar cell performance. **Physical Chemistry Chemical Physics**, [s. l.], v. 21, n. 30, p. 16771–16778, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c9cp02439e>

DAGHRIR, R; DROGUI, P. Tetracycline antibiotics in the environment: a review. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], v. 11, n. 3, p. 209–227, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-013-0404-8>

DATO, Albert *et al.* Clean and highly ordered graphene synthesized in the gas phase. **Chemical Communications**, [s. l.], n. 40, p. 6095–6097, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/B911395A>

DATO, Albert *et al.* Substrate-Free Gas-Phase Synthesis of Graphene Sheets. **Nano Letters**, [s. l.], v. 8, n. 7, p. 2012–2016, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nl8011566>

DATO, Albert; FRENKLACH, Michael. Substrate-free microwave synthesis of graphene: experimental conditions and hydrocarbon precursors. **New Journal of Physics**, [s. l.], v. 12, n. 12, p. 125013, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1367-2630/12/12/125013>

DAVIS, Rick; MARKHAM, Anthony; BALFOUR, Julia A. Ciprofloxacin. **Drugs**, [s. l.], v. 51, n. 6, p. 1019–1074, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.2165/00003495-199651060-00010>

DE OLIVEIRA, C R S *et al.* Functionalization of cellulosic fibers with a kaolinite-TiO₂ nano-hybrid composite via a solvothermal process for flame retardant applications. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 266, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118108>

DELHIRAJA, Krithika *et al.* Development of Highly Water Stable Graphene Oxide-Based Composites for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 58, n. 8, p. 2899–2913, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02668>

DEMIRAL, İlknur; SAMDAN, Canan; DEMIRAL, Hakan. Enrichment of the surface functional groups of activated carbon by modification method. **Surfaces and Interfaces**, [s. l.], v. 22, p. 100873, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100873>

DIMIEV, Ayrat M *et al.* Revisiting the Mechanism of Oxidative Unzipping of Multiwall Carbon Nanotubes to Graphene Nanoribbons. **ACS Nano**, [s. l.], v. 12, n. 4, p. 3985–3993, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b01617>

DOMÍNGUEZ-ROBLES, Juan *et al.* Lignin/poly(butylene succinate) composites with antioxidant and antibacterial properties for potential biomedical applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 145, p. 92–99, 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.146>

DOTTO, Guilherme L; MCKAY, Gordon. Current scenario and challenges in adsorption for water treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 8, n. 4, p. 103988, 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103988>

DRESSELHAUS, Mildred S; ARAUJO, Paulo T. Perspectives on the 2010 Nobel Prize in Physics for Graphene. **ACS Nano**, [s. l.], v. 4, n. 11, p. 6297–6302, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nn1029789>

DU, Fuyou *et al.* Electrospun reduced graphene oxide/TiO₂/poly(acrylonitrile-co-maleic acid) composite nanofibers for efficient adsorption and photocatalytic removal of malachite green and leucomalachite green. **Chemosphere**, [s. l.], v. 239, p. 124764, 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124764>

EDWARDS, Rebecca S.; COLEMAN, Karl S. Graphene synthesis: Relationship to applications. **Nanoscale**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 38–51, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c2nr32629a>

ERSAN, Gamze *et al.* Adsorption of organic contaminants by graphene nanosheets: A review. **Water Research**, [s. l.], v. 126, p. 385–398, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.08.010>

FANG, Qile *et al.* Hydroxyl-containing organic molecule induced self-assembly of porous graphene monoliths with high structural stability and recycle performance for heavy metal removal. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 308, p. 1001–1009, 2017. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.139>

FANIYI, I O *et al.* The comparative analyses of reduced graphene oxide (RGO) prepared via green, mild and chemical approaches. **SN Applied Sciences**, [s. l.], v. 1, n. 10, p. 1181, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1188-7>

FENG, Zhang-Qi; YUAN, Xu; WANG, Ting. Porous polyacrylonitrile/graphene oxide nanofibers designed for high efficient adsorption of chromium ions (VI) in aqueous

solution. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 392, p. 123730, 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123730>

FOO, K Y; HAMEED, B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>

GALIANO, Francesco *et al.* Advances in biopolymer-based membrane preparation and applications. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 564, p. 562–586, 2018. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.059>

GAO, Wei *et al.* Engineered graphite oxide materials for application in water purification. **ACS Applied Materials and Interfaces**, [s. l.], v. 3, n. 6, p. 1821–1826, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/am200300u>

GAO, Yuan *et al.* Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 368, n. 1, p. 540–546, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.11.015>. Acesso em: 14 abr. 2022.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, [s. l.], v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nmat1849>

GENORIO, Bostjan *et al.* In Situ Intercalation Replacement and Selective Functionalization of Graphene Nanoribbon Stacks. **ACS Nano**, [s. l.], v. 6, n. 5, p. 4231–4240, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nn300757t>

GHADIM, Ehsan Ezzatpour *et al.* Adsorption properties of tetracycline onto graphene oxide: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. **PLoS ONE**, [s. l.], v. 8, n. 11, p. 1–9, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0079254>

GRIFFITHS, Peter R; DE HASETH, James A. **Fourier transform infrared spectrometry**. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2007.

GUO, Zeyu *et al.* Electrospun graphene oxide/carbon composite nanofibers with well-developed mesoporous structure and their adsorption performance for benzene and butanone. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 306, p. 99–106, 2016. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.048>

GUPTA, B *et al.* Evolution of epitaxial graphene layers on 3C SiC/Si (111) as a function of annealing temperature in UHV. **Carbon**, [s. l.], v. 68, p. 563–572, 2014. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.11.035>

HAN, Bing *et al.* Adsorbent materials for ammonium and ammonia removal: A review. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 283, p. 124611, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124611>

HE, Xiaojun *et al.* ZnO template strategy for the synthesis of 3D interconnected graphene nanocapsules from coal tar pitch as supercapacitor electrode materials. **Journal of Power Sources**, [s. l.], v. 340, p. 183–191, 2017. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.073>

HEIDARINEJAD, Zoha *et al.* Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. **Environmental Chemistry Letters**, [s. l.], v. 18, n. 2, p. 393–415, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00955-0>

HENDRICKS, David. **Fundamentals of water treatment unit processes: physical, chemical, and biological**. [S. l.]: Crc Press, 2016.

HERNANDEZ, Yenny *et al.* High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite. **Nature Nanotechnology**, [s. l.], v. 3, n. 9, p. 563–568, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.215>

HU, Liang *et al.* Treatment of landfill leachate using immobilized Phanerochaete chrysosporium loaded with nitrogen-doped TiO₂ nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 301, p. 106–118, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2015.08.060>. Acesso em: 27 set. 2019.

HU, Lihua *et al.* Fabrication of hyperbranched polyamine functionalized graphene for high-efficiency removal of Pb (II) and methylene blue. **CHEMICAL ENGINEERING JOURNAL**, [s. l.], v. 287, p. 545–556, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.11.059>

HU, Zhonghua; SRINIVASAN, M P. Mesoporous high-surface-area activated carbon. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 43, n. 3, p. 267–275, 2001. Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(00\)00355-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1387-1811(00)00355-3)

HUANG, H *et al.* 1 - Epitaxial growth of graphene on silicon carbide (SiC). In: SKÁKALOVÁ, Viera; KAISER, Alan B B T - Graphene (org.). [S. l.]: Woodhead Publishing, 2014. p. 3–26. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1533/9780857099334.1.3>

HUHTAMÄKI, Tommi *et al.* Surface-wetting characterization using contact-angle measurements. **Nature Protocols**, [s. l.], v. 13, n. 7, p. 1521–1538, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41596-018-0003-z>

HUMMERS, William S.; OFFEMAN, Richard E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 80, n. 6, p. 1339, 1958. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja01539a017>

HUNTER, Robert J. **Zeta potential in colloid science: principles and applications**. [S. l.]: Academic press, 2013. v. 2

IGBOASOIYI, Arnold C; OFFOR, Amarachi C; EGEOLU, Amarachi P. Quality assessment of various brands of ciprofloxacin hydrochloride tablets sold in Uyo Metropolis.

Nigerian Journal of Pharmaceutical and Applied Science Research, [s. l.], v. 7, n. 2, p. 89–93, 2018.

IMTIAZ, Anika *et al.* **Challenges, Opportunities and Future Directions of Membrane Technology for Natural Gas Purification: A Critical Review**. [S. l.: s. n.], 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/membranes12070646>

JACOBBERGER, Robert M *et al.* Simple Graphene Synthesis via Chemical Vapor Deposition. **Journal of Chemical Education**, [s. l.], v. 92, n. 11, p. 1903–1907, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.5b00126>

JANUÁRIO, Eduarda Freitas Diogo *et al.* Application of activated carbon functionalized with graphene oxide for efficient removal of COVID-19 treatment-related pharmaceuticals from water. **Chemosphere**, [s. l.], v. 289, n. November 2021, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133213>

Ji, Xuqiang *et al.* Review of functionalization, structure and properties of graphene/polymer composite fibers. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [s. l.], v. 87, p. 29–45, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.04.011>

JIN, Qiu *et al.* Carbon nanotubes and graphene composites used in Cr(VI) detection techniques: A review. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 922, p. 166268, 2022. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166268>

JOHN, Robin *et al.* Sequential Electrochemical Unzipping of Single-Walled Carbon Nanotubes to Graphene Ribbons Revealed by in Situ Raman Spectroscopy and Imaging. **ACS Nano**, [s. l.], v. 8, n. 1, p. 234–242, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nn403289g>

JUN, Byung-Moon *et al.* Purification of uranium-contaminated radioactive water by adsorption: A review on adsorbent materials. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 278, p. 119675, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119675>

KELLY, Kaitlyn R; BROOKS, Bryan W. Chapter Three - Global Aquatic Hazard Assessment of Ciprofloxacin: Exceedances of Antibiotic Resistance Development and Ecotoxicological Thresholds. *In*: TEPLow, David B B T - Progress in Molecular Biology and Translational Science (org.). [S. l.]: Academic Press, 2018. v. 159, p. 59–77. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/bs.pmbts.2018.07.004>

KHAN, Ayub *et al.* The role of graphene oxide and graphene oxide-based nanomaterials in the removal of pharmaceuticals from aqueous media: a review. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 24, n. 9, p. 7938–7958, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8388-8>

KHASAWNEH, Omar Fawzi Suleiman; PALANIANDY, Pugeseshwary. Occurrence and removal of pharmaceuticals in wastewater treatment plants. **Process Safety and**

Environmental Protection, [s. l.], v. 150, p. 532–556, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2021.04.045>

KLEIN, Eili Y *et al.* Global increase and geographic convergence in antibiotic consumption between 2000 and 2015. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, [s. l.], v. 115, n. 15, p. E3463–E3470, 2018.

KONG, Qiaoping *et al.* Strategies to improve the adsorption properties of graphene-based adsorbent towards heavy metal ions and their compound pollutants: A review. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 415, p. 125690, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125690>

KOSYNKIN, Dmitry V *et al.* Highly Conductive Graphene Nanoribbons by Longitudinal Splitting of Carbon Nanotubes Using Potassium Vapor. **ACS Nano**, [s. l.], v. 5, n. 2, p. 968–974, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/nn102326c>

KOSYNKIN, Dmitry V *et al.* Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons. **Nature**, [s. l.], v. 458, n. 7240, p. 872–876, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nature07872>

KRISHNAMACHARI, Parakalan *et al.* Biodegradable Poly(Lactic Acid)/Clay Nanocomposites by Melt Intercalation: A Study of Morphological, Thermal, and Mechanical Properties. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, [s. l.], v. 14, n. 4, p. 336–350, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10236660902871843>

KRISHNAMOORTHY, Karthikeyan *et al.* The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. **Carbon**, [s. l.], v. 53, p. 38–49, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.013>

KULKARNI, Sunil; KAWARE, Jayant. Regeneration and Recovery in Adsorption- a Review. **International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology(IJISSET)**, [s. l.], v. 1, n. 8, p. 61–64, 2014.

KUMAR, Prashant; YAMIJALA, Sharma S R K C; PATI, Swapan K. Optical Unzipping of Carbon Nanotubes in Liquid Media. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 120, n. 30, p. 16985–16993, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02524>

KUMAR, Vineet *et al.* Estimation of Number of Graphene Layers Using Different Methods: A Focused Review. **Materials (Basel, Switzerland)**, [s. l.], v. 14, n. 16, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma14164590>

KYESMEN, Pannan Isa; ONOJA, Audu; AMAH, Alexander Nwabueze. Fullerenes synthesis by combined resistive heating and arc discharge techniques. **SpringerPlus**, [s. l.], v. 5, n. 1, p. 1–7, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40064-016-2994-7>

KYZAS, George Z. *et al.* Graphene composites as dye adsorbents: Review. **Chemical**

Engineering Research and Design, [s. l.], v. 129, p. 75–88, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.11.006>

KYZAS, George Z.; DELIYANNI, Eleni A.; MATIS, Kostas A. Graphene oxide and its application as an adsorbent for wastewater treatment. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, [s. l.], v. 89, n. 2, p. 196–205, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/jctb.4220>

KYZAS, George Z; FU, Jie; MATIS, Kostas A. **The Change from Past to Future for Adsorbent Materials in Treatment of Dyeing Wastewaters**. [S. l.: s. n.], 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma6115131>

LARSSON, D G Joakim; FLACH, Carl-Fredrik. Antibiotic resistance in the environment. **Nature Reviews Microbiology**, [s. l.], v. 20, n. 5, p. 257–269, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41579-021-00649-x>

LEE, Xin Jiat *et al.* Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 98, p. 163–180, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.10.028>

LI, Dan *et al.* Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. **Nature Nanotechnology**, [s. l.], v. 3, n. 2, p. 101–105, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.451>

LI, Mei Fang *et al.* Performance of magnetic graphene oxide/diethylenetriaminepentaacetic acid nanocomposite for the tetracycline and ciprofloxacin adsorption in single and binary systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 521, p. 150–159, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.03.003>

LI, Ya *et al.* Developments of Advanced Electrospinning Techniques: A Critical Review. **Advanced Materials Technologies**, [s. l.], v. 6, n. 11, p. 2100410, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/admt.202100410>

LIN, Ying-Zheng *et al.* Facile synthesis of electrospun carbon nanofiber/graphene oxide composite aerogels for high efficiency oils absorption. **Environment International**, [s. l.], v. 128, p. 37–45, 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.04.019>

LIN, Yuexin; XU, Shen; LI, Jia. Fast and highly efficient tetracyclines removal from environmental waters by graphene oxide functionalized magnetic particles. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 225, p. 679–685, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.104>

LIU, Mengdi *et al.* Synthesis and adsorption performance of Mg (OH)₂ hexagonal nanosheet – graphene oxide composites. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 332, p. 121–129, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.121>

LIU, Qin *et al.* Review: applications, effects and the prospects for electrospun nanofibrous mats in membrane separation. **Journal of Materials Science**, [s. l.], v. 55, n. 3, p. 893–924, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10853-019-04012-7>

LIU, Xiaolu *et al.* Graphene oxide-based materials for efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution: A review. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 252, p. 62–73, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.050>

LIU, Yan *et al.* A facile strategy for preparation of magnetic graphene oxide composites and their potential for environmental adsorption. **Ceramics International**, [s. l.], v. 44, n. 15, p. 18571–18577, 2018. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.081>

LUO, Fan *et al.* Solar-driven smart ceramic fiber-based monolithic adsorbent for autonomous indoor humidity control. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 450, p. 138241, 2022. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138241>

MA, Fang-fang *et al.* Ultrasonication-assisted deposition of graphene oxide on electrospun poly(vinylidene fluoride) membrane and the adsorption behavior. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 358, p. 1065–1073, 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.121>

MAHMOUD, Alaa El Din *et al.* Facile synthesis of reduced graphene oxide by Tecoma stans extracts for efficient removal of Ni (II) from water: batch experiments and response surface methodology. **Sustainable Environment Research**, [s. l.], v. 32, n. 1, p. 22, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s42834-022-00131-0>

MALARVIZHI, Ramakrishnan; HO, Yuh-Shan. The influence of pH and the structure of the dye molecules on adsorption isotherm modeling using activated carbon. **Desalination**, [s. l.], v. 264, n. 1, p. 97–101, 2010. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2010.07.010>

MALIYEKKAL, Shihabudheen M. *et al.* Graphene: A reusable substrate for unprecedented adsorption of pesticides. **Small**, [s. l.], v. 9, n. 2, p. 273–283, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/sml.201201125>

MANGLA, Divyanshi *et al.* Critical review on adsorptive removal of antibiotics: Present situation, challenges and future perspective. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 425, n. November 2021, p. 127946, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127946>

MARIN, Pricila *et al.* Synthesis, Characterization and Application of ZrCl₄-Graphene Composite Supported on Activated Carbon for Efficient Removal of Fluoride to Obtain Drinking Water. **Water, Air, and Soil Pollution**, [s. l.], v. 227, n. 12, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3188-1>

MARIN, Pricila *et al.* Synthesis and characterization of graphene oxide functionalized

with MnFe₂O₄ and supported on activated carbon for glyphosate adsorption in fixed bed column. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 123, p. 59–71, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2018.12.027>

MEYER, Jannik C. *et al.* The structure of suspended graphene sheets. **Nature**, [s. l.], v. 446, n. 7131, p. 60–63, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/nature05545>

MISHRA, Neeraj *et al.* Graphene growth on silicon carbide: A review. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, [s. l.], v. 213, n. 9, p. 2277–2289, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pssa.201600091>

MOHAMED, Fatma *et al.* Activated carbon derived from sugarcane and modified with natural zeolite for efficient adsorption of methylene blue dye: experimentally and theoretically approaches. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 12, n. 1, p. 18031, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-022-22421-8>

MOLAEI, Mohammad Jafar. Magnetic graphene, synthesis, and applications: A review. **Materials Science and Engineering: B**, [s. l.], v. 272, p. 115325, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115325>

NAJAFABADI, Hossein Hadi *et al.* Removal of Cu²⁺, Pb²⁺ and Cr⁶⁺ from aqueous solutions using a chitosan/graphene oxide composite nanofibrous adsorbent. **RSC Advances**, [s. l.], v. 5, n. 21, p. 16532–16539, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C5RA01500F>

NARAYANA, Sunesh *et al.* Comprehensive characterization of novel Borassus flabellifer flower biomass based microcrystalline cellulose reinforced with polylactic acid (PLA) biofilm for futuristic applications. **Biomass Conversion and Biorefinery**, [s. l.], 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04030-1>

NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. [s. l.], 2020.

NOVOSELOV, K S *et al.* Two-dimensional atomic crystals. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, [s. l.], v. 102, n. 30, p. 10451 LP – 10453, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102>

OSSONON, Benjamin Diby; BÉLANGER, Daniel. Synthesis and characterization of sulfophenyl-functionalized reduced graphene oxide sheets. **RSC Advances**, [s. l.], v. 7, n. 44, p. 27224–27234, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C6RA28311J>

PAL, S; AHAMED, Z; PAL, P. Removal of antibiotics and pharmaceutically active compounds from water Environment: Experiments towards industrial scale up. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 295, p. 121249, 2022. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.121249>

PAREDES, J I *et al.* Graphene oxide dispersions in organic solvents. **Langmuir**, [s. l.], v. 24, n. 19, p. 10560–10564, 2008.

PARK, Jeong-Ann *et al.* Blend-electrospun graphene oxide/Poly(vinylidene fluoride) nanofibrous membranes with high flux, tetracycline removal and anti-fouling properties. **Chemosphere**, [s. l.], v. 207, p. 347–356, 2018. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.05.096>

PARK, Won Kyu *et al.* Feasible water flow filter with facilely functionalized Fe₃O₄-non-oxidative graphene/CNT composites for arsenic removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 4, n. 3, p. 3246–3252, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.06.028>

PEI, Songfeng; CHENG, Hui-Ming. The reduction of graphene oxide. **Carbon**, [s. l.], v. 50, n. 9, p. 3210–3228, 2012. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>

PENG, Weijun *et al.* A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 230, p. 496–504, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.064>

QUESADA, Heloise Beatriz *et al.* Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. **Chemosphere**, [s. l.], v. 222, p. 766–780, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2019.02.009>

RAMESHA, G K *et al.* Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 361, n. 1, p. 270–277, 2011. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.05.050>

RASHID, Ruhma *et al.* A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 28, n. 8, p. 9050–9066, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-021-12395-x>

REIS, Eduarda O. *et al.* Occurrence, removal and seasonal variation of pharmaceuticals in Brazilian drinking water treatment plants. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 250, n. 2019, p. 773–781, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.04.102>

REN, Shuai; RONG, Ping; YU, Qi. Preparations, properties and applications of graphene in functional devices: A concise review. **Ceramics International**, [s. l.], v. 44, n. 11, p. 11940–11955, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.089>

ROCA JALIL, M Eugenia; BASCHINI, Miria; SAPAG, Karim. Influence of pH and antibiotic solubility on the removal of ciprofloxacin from aqueous media using montmorillonite. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 114, p. 69–76, 2015. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.010>

RUSU, Aura; BUTA, Emanuela Lorena. The development of third-generation tetracycline antibiotics and new perspectives. **Pharmaceutics**, [s. l.], v. 13, n. 12, p. 2085, 2021.

SALEH, Tawfik A.; SARI, Ahmet; TUZEN, Mustafa. Effective adsorption of antimony(III) from aqueous solutions by polyamide-graphene composite as a novel adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 307, p. 230–238, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.070>

SANTIAGO, Enrique Viguera *et al.* Optical properties of carbon nanostructures produced by laser irradiation on chemically modified multi-walled carbon nanotubes. **Optics & Laser Technology**, [s. l.], v. 84, p. 53–58, 2016. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2016.05.002>

SCHMAL, Martin; PINTO, José Carlos. **Chemical Reaction Engineering: Parameter Estimation, Exercises and Examples**. [S. l.]: CRC Press, 2021.

SEN GUPTA, Soujit *et al.* Simultaneous dehalogenation and removal of persistent halocarbon pesticides from water using graphene nanocomposites: A case study of lindane. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s. l.], v. 3, n. 6, p. 1155–1163, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00080>

SHAFEEYAN, Mohammad Saleh *et al.* A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, [s. l.], v. 89, n. 2, p. 143–151, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006>

SHAHID, Muhammad Kashif *et al.* Current advances in treatment technologies for removal of emerging contaminants from water – A critical review. **Coordination Chemistry Reviews**, [s. l.], v. 442, p. 213993, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213993>

SHERLALA, A. I.A. *et al.* A review of the applications of organo-functionalized magnetic graphene oxide nanocomposites for heavy metal adsorption. **Chemosphere**, [s. l.], v. 193, p. 1004–1017, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.11.093>

SHINDE, Dhanraj B *et al.* Electrochemical Unzipping of Multi-walled Carbon Nanotubes for Facile Synthesis of High-Quality Graphene Nanoribbons. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 133, n. 12, p. 4168–4171, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja1101739>

SINGH, Virendra *et al.* Graphene based materials: Past, present and future. **Progress in Materials Science**, [s. l.], v. 56, n. 8, p. 1178–1271, 2011. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.03.003>

SRIRAM, A *et al.* State of the world's antibiotics 2021: a global analysis of antimicrobial resistance and its drivers. Center for Disease Dynamics, Economics & Policy, Washington DC. www.cddep.org/blog/posts/the-state-of-the-worlds-antibiotics-report-in2021/ last accessed on 19 June 2021, [s. l.], 2021.

STÄHELIN, Paula Mariana *et al.* Benzene and toluene removal from synthetic automotive gasoline by mono and bicomponent adsorption process. **Fuel**, [s. l.], v. 231, p. 45–

52, 2018. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.169>

STOYANOVA, Nikoleta *et al.* Poly(l-lactide) and poly(butylene succinate) immiscible blends: From electrospinning to biologically active materials. **Materials Science and Engineering C**, [s. l.], v. 41, p. 119–126, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.04.043>

STRANGER, J; TUCKER, N; STAIGER, M. **Electrospinning Repra Review Report**. [S. l.]: Report, 2005.

SUNDARAN, Suja P *et al.* Multifunctional graphene oxide loaded nanofibrous membrane for removal of dyes and coliform from water. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 240, p. 494–503, 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.105>

SWEETMAN, Martin *et al.* Activated Carbon, Carbon Nanotubes and Graphene: Materials and Composites for Advanced Water Purification. **C**, [s. l.], v. 3, n. 4, p. 18, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/c3020018>

TAHERAN, Mehrdad *et al.* Emerging contaminants: Here today, there tomorrow! **Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management**, [s. l.], v. 10, p. 122–126, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ENMM.2018.05.010>

TAN, Ping *et al.* Adsorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by novel electrospun poly(vinyl alcohol)/graphene oxide nanofibers. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 83, p. 79641–79650, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C6RA18052C>

TEODOSIU, Carmen *et al.* Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 197, p. 1210–1221, 2018. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.247>

THOMAS, Rajesh *et al.* High density oxidative plasma unzipping of multiwall carbon nanotubes. **RSC Advances**, [s. l.], v. 7, n. 76, p. 48268–48274, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C7RA04318J>

TISEO, Katie *et al.* **Global Trends in Antimicrobial Use in Food Animals from 2017 to 2030**. [S. l.: s. n.], 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/antibiotics9120918>

TRIPATHY, Manamohan; HOTA, Garudadhvaj. Maghemite and Graphene Oxide Embedded Polyacrylonitrile Electrospun Nanofiber Matrix for Remediation of Arsenate Ions. **ACS Applied Polymer Materials**, [s. l.], v. 2, n. 2, p. 604–617, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00982>

VADAHANAMBI, Sridhar *et al.* An ionic liquid-assisted method for splitting carbon nanotubes to produce graphene nano-ribbons by microwave radiation. **Carbon**, [s. l.], v. 53, p. 391–398, 2013. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.11.029>

VALENTINI, L. Formation of unzipped carbon nanotubes by CF₄ plasma treatment. **Diamond and Related Materials**, [s. l.], v. 20, n. 3, p. 445–448, 2011. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.01.038>

VEKSELMAN, V *et al.* Complex structure of the carbon arc discharge for synthesis of nanotubes. **Plasma Sources Science and Technology**, [s. l.], v. 26, n. 6, p. 65019, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aa7158>

VERSPORTEN, Ann *et al.* Antimicrobial consumption and resistance in adult hospital inpatients in 53 countries: results of an internet-based global point prevalence survey. **The Lancet Global Health**, [s. l.], v. 6, n. 6, p. e619–e629, 2018. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S2214-109X\(18\)30186-4](https://doi.org/10.1016/S2214-109X(18)30186-4)

VU, Huong Chi *et al.* Magnetite graphene oxide encapsulated in alginate beads for enhanced adsorption of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions: Role of crosslinking metal cations in pH control. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 307, p. 220–229, 2017. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.058>

WANG, Fei *et al.* Removal of ciprofloxacin from aqueous solution by a magnetic chitosan grafted graphene oxide composite. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 222, p. 188–194, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.037>

WANG, Lei *et al.* Mass Production of Graphene via an in Situ Self-Generating Template Route and Its Promoted Activity as Electrocatalytic Support for Methanol Electrooxidation. **The Journal of Physical Chemistry C**, [s. l.], v. 114, n. 19, p. 8727–8733, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp911292p>

WANG, Li *et al.* Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: a review. **Nanoscale**, [s. l.], v. 12, n. 8, p. 4790–4815, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C9NR09274A>

WANG, Shengfan *et al.* Nitrogen-containing amino compounds functionalized graphene oxide: Synthesis, characterization and application for the removal of pollutants from wastewater: A review. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 342, p. 177–191, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.071>

WANJERI, V. W.O. *et al.* Isotherm and kinetic investigations on the adsorption of organophosphorus pesticides on graphene oxide based silica coated magnetic nanoparticles functionalized with 2-phenylethylamine. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 1333–1346, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.01.064>

WEI, Dacheng *et al.* Scalable Synthesis of Few-Layer Graphene Ribbons with Controlled Morphologies by a Template Method and Their Applications in Nanoelectromechanical Switches. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 131, n. 31, p. 11147–11154, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja903092k>

WENG, Dandan *et al.* Review on synthesis of three-dimensional graphene skeletons

and their absorption performance for oily wastewater. **Environmental Science and Pollution Research**, [s. l.], v. 28, n. 1, p. 16–34, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10971-1>

WERNKE, Gessica *et al.* Ag and CuO nanoparticles decorated on graphene oxide/activated carbon as a novel adsorbent for the removal of cephalexin from water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 627, n. May, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127203>

WHITE, Rachel L *et al.* Comparative studies on copper adsorption by graphene oxide and functionalized graphene oxide nanoparticles. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 85, p. 18–28, 2018. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.01.036>

WILKINSON, John *et al.* Occurrence, fate and transformation of emerging contaminants in water: An overarching review of the field. **Environmental Pollution**, [s. l.], v. 231, p. 954–970, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2017.08.032>

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment Fundamentals, Processes, and Modeling**. Berlin, Boston: Walter de Gruyter GmbH & Co, 2012. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1515/9783110240238>

WU, Haotian; VANEECKHAUTE, Céline. Nutrient recovery from wastewater: A review on the integrated Physicochemical technologies of ammonia stripping, adsorption and struvite precipitation. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 433, p. 133664, 2022. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.133664>

WU, Xujuan *et al.* Co-pyrolysis characteristics and flammability of polylactic acid and acrylonitrile-butadiene-styrene plastic blend using TG, temperature-dependent FTIR, Py-GC/MS and cone calorimeter analyses. **Fire Safety Journal**, [s. l.], v. 128, p. 103543, 2022. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2022.103543>

XING, Hai Tao *et al.* NH₂-rich polymer/graphene oxide use as a novel adsorbent for removal of Cu(II) from aqueous solution. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 263, p. 280–289, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.111>

XU, Longyao *et al.* Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: A review. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 753, p. 141975, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141975>

YAMAGUCHI, Natália Ueda; BERGAMASCO, Rosângela; HAMOUDI, Safia. Magnetic MnFe₂O₄ – graphene hybrid composite for efficient removal of glyphosate from water. [s. l.], v. 295, p. 391–402, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.051>

YANG, Kaijie *et al.* Application of graphene-based materials in water purification:

From the nanoscale to specific devices. **Environmental Science: Nano**, [s. l.], v. 5, n. 6, p. 1264–1297, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8en00194d>

YANG, Wang *et al.* Carbon nitride template-directed fabrication of nitrogen-rich porous graphene-like carbon for high performance supercapacitors. **Carbon**, [s. l.], v. 130, p. 325–332, 2018. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.01.032>

YANG, Yuxing *et al.* Bottom-up Fabrication of Graphene on Silicon/Silica Substrate via a Facile Soft-hard Template Approach. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 5, n. August, p. 1–7, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep13480>

YAP, Pei Lay *et al.* Graphene-Based Sorbents for Multipollutants Removal in Water: A Review of Recent Progress. **Advanced Functional Materials**, [s. l.], v. 31, n. 9, p. 2007356, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adfm.202007356>

YI, Min; SHEN, Zhigang. A review on mechanical exfoliation for the scalable production of graphene. **Journal of Materials Chemistry A**, [s. l.], v. 3, n. 22, p. 11700–11715, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5ta00252d>

YI, Min; SHEN, Zhigang. Fluid dynamics: An emerging route for the scalable production of graphene in the last five years. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 76, p. 72525–72536, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c6ra15269d>

YI, Min; SHEN, Zhigang; ZHU, Jinyang. A fluid dynamics route for producing graphene and its analogues. **Chinese Science Bulletin**, [s. l.], v. 59, n. 16, p. 1794–1799, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11434-014-0303-9>

YIN, Yiming; JEONG, Nohyeong; TONG, Tiezheng. The effects of membrane surface wettability on pore wetting and scaling reversibility associated with mineral scaling in membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 614, p. 118503, 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118503>

YOON, Gabin *et al.* Factors Affecting the Exfoliation of Graphite Intercalation Compounds for Graphene Synthesis. **Chemistry of Materials**, [s. l.], v. 27, n. 6, p. 2067–2073, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm504511b>

YOUSEFI, Nariman *et al.* Simultaneous in situ reduction, self-alignment and covalent bonding in graphene oxide/epoxy composites. **Carbon**, [s. l.], v. 59, p. 406–417, 2013. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.03.034>

YU, Huitao *et al.* High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method. **Scientific Reports**, [s. l.], v. 6, n. November, p. 1–7, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/srep36143>

ZEHTAB YAZDI, Alireza; ROBERTS, Edward P L; SUNDARARAJ, Uttandaraman. On the possibility of electrochemical unzipping of multiwalled carbon nanotubes to produce graphene nanoribbons. **Materials Research Bulletin**, [s. l.], v. 80, p. 243–248, 2016.

Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.04.001>

ZHANG, Hua *et al.* An ionic liquid functionalized graphene adsorbent with multiple adsorption mechanisms for pipette-tip solid-phase extraction of auxins in soybean sprouts. **Food Chemistry**, [s. l.], v. 265, p. 290–297, 2018. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.05.090>

ZHANG, Songdi *et al.* Measuring the specific surface area of monolayer graphene oxide in water. **Materials Letters**, [s. l.], v. 261, p. 127098, 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127098>

ZHANG, Weixia *et al.* A Strategy for Producing Pure Single-Layer Graphene Sheets Based on a Confined Self-Assembly Approach. **Angewandte Chemie International Edition**, [s. l.], v. 48, n. 32, p. 5864–5868, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/anie.200902365>

ZHANG, Xinbo *et al.* Performance evaluation of powdered activated carbon for removing 28 types of antibiotics from water. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 172, p. 193–200, 2016. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.02.038>

ZHAO, Yanping *et al.* Tetracycline adsorption on kaolinite: pH, metal cations and humic acid effects. **Ecotoxicology**, [s. l.], v. 20, n. 5, p. 1141–1147, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10646-011-0665-6>

ZHENG, Qingbin; KIM, Jang-Kyo. Synthesis, Structure, and Properties of Graphene and Graphene Oxide BT - Graphene for Transparent Conductors: Synthesis, Properties and Applications. In: ZHENG, Qingbin; KIM, Jang-Kyo (org.). New York, NY: Springer New York, 2015. p. 29–94. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2769-2_2

ZHU, Ting-ting *et al.* Insights into the fate and removal of antibiotics and antibiotic resistance genes using biological wastewater treatment technology. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 776, p. 145906, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145906>

ZHU, Xuan *et al.* Ciprofloxacin adsorption on graphene and granular activated carbon: kinetics, isotherms, and effects of solution chemistry. **Environmental Technology**, [s. l.], v. 36, n. 24, p. 3094–3102, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09593330.2015.1054316>

ZHU, Yanwu *et al.* Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. **Advanced Materials**, [s. l.], v. 22, n. 35, p. 3906–3924, 2010. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adma.201001068>

ZHUO, Hongmei *et al.* Sonication Exfoliation of Defect-Free Graphene in Aqueous Silk Nanofiber Solutions. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, [s. l.], v. 6, n. 9, p. 12261–12267, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02644>