

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

ROBERTA SOFIA DE ALCÂNTARA LOSSO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO NA
ADSORÇÃO DE ANTIBIÓTICOS EM MEIO AQUOSO**

MEDIANEIRA

2022

ROBERTA SOFIA DE ALCÂNTARA LOSSO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO NA
ADSORÇÃO DE ANTIBIÓTICOS EM MEIO AQUOSO**

**Synthesis, characterization and application of graphene oxide in the
adsorption of antibiotics in aqueous media**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Licenciada em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Prof. Dr. Ismael Laurindo Costa Junior
Coorientador(a): Prof.^a Dra. Renata Mello Giona

MEDIANEIRA

2022



Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

ROBERTA SOFIA DE ALCÂNTARA LOSSO

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE ÓXIDO DE GRAFENO NA
ADSORÇÃO DE ANTIBIÓTICOS EM MEIO AQUOSO**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Licenciada em Química – Licenciatura da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 23/junho/2022

Ismael Laurindo Costa Junior
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Renata Mello Giona
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Eduardo Borges Lied
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Ana Caroline Reis Meira
Mestrado
Universidade Federal de Santa Catarina

**MEDIANEIRA
2022**

Dedico este trabalho à minha família, aos meus amigos, aos meus professores e a todos que de alguma forma me auxiliaram nessa trajetória.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família, principalmente aos meus pais, Salete e Jair, por todo o amor, carinho, apoio, conselhos, paciência, incentivo, por tudo que fizeram e por sempre desejarem o melhor para mim.

Agradeço em especial meu irmão Guilherme, por toda a ajuda, por colocar a "mão na massa" comigo, me auxiliando nas análises e na lavagem de vidrarias, por todo o apoio, amor, carinho, paciência, por me acalmar, pela compreensão e incentivo.

Agradeço as amigas que fiz durante esse período, Ariany, Gabriela, Jaini e Nájila por estarem comigo em todos os momentos, pelo apoio, por dividirem comigo minhas alegrias e frustrações, pelos conselhos, pelo aprendizado, por todos as risadas, desde o começo ao fim da graduação. Gratidão a Maria Angélica e ao Ivan, por me ouvirem e me aconselharem, por me ajudarem nas análises e por todos os momentos de descontração.

Agradeço aos meus amigos Leonardo, Mateus, Gustavo, Ana e Wesley, que sempre estiveram do meu lado, me apoiando ao longo dessa jornada, compreendendo minha ausência e me incentivando em todos os momentos, gratidão pela amizade de tanto tempo e por todos os momentos.

Um agradecimento especial a meu orientador Prof. Dr. Ismael Laurindo Costa Junior, por me ajudar a desenvolver este trabalho, pela confiança, por toda a paciência e dedicação, por sempre me incentivar a ir além, pela compreensão e por me tranquilizar sempre que fiquei ansiosa achando que não iria dar certo.

Agradeço a minha co-orientadora Prof.^a Dr^a Renata Mello Giona pelo auxílio, disponibilidade e compreensão durante este trabalho e também durante os anos de curso.

Agradeço ao Prof. Dr. Eduardo Borges Lied pela intermediação na realização das análises de DRX e MEV.

Agradeço a todos os professores que atuaram na minha graduação por todos os ensinamentos, paciência e dedicação.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná campus Medianeira pela estrutura fundamental para a realização desse trabalho.

Enfim, gratidão a todos os que por algum motivo contribuíram para a minha formação e para a realização desta pesquisa.

“Don't let anyone rob you of your imagination, your creativity, or your curiosity. It's your place in the world; it's your life. Go on and do all you can with it, and make it the life you want to live”.

(Mae Jemison).

RESUMO

A incidência de poluentes emergentes no meio ambiente se tornou cada vez mais frequente e, pela incerteza dos efeitos adversos a longo prazo, essas substâncias ainda não foram regulamentadas pelos órgãos de controle ambiental. Pelo fato das estações de tratamento de esgoto (ETEs) não removerem esses poluentes de forma eficaz, vários estudos têm sido realizados buscando métodos alternativos, de baixo custo e que apresentam uma melhor eficácia. Dessa forma, este trabalho teve por objetivo avaliar o potencial adsorptivo do óxido de grafeno (OG) na remoção dos fármacos Tetraciclina (TCT) e Sulfacloropiridazina (SCP) em solução aquosa. O OG foi obtido a partir da oxidação do grafite comercial empregando o método de Hummers adaptado. A caracterização do material adsorvente foi realizada por meio de Infravermelho (FTIR), difração de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ponto de carga zero (PCZ). Para fins de comparação, foram testados o OG preparado e grafite comercial. A capacidade de adsorção dos materiais foi determinada submetendo-os ao contato com os antibióticos tetraciclina (TCT) e sulfacloropiridazina (SCP) em solução aquosa. Para isso, foram avaliados os efeitos da massa do adsorvente, o pH inicial da solução, a concentração dos fármacos, a temperatura e o tempo de contato. Os dados de equilíbrio foram avaliados pelos modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin. A cinética de adsorção foi estudada por meio dos modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de Elovich. Os dados experimentais da TCT e SCP em contato com o OG tiveram bons ajustes ao modelo de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente, apresentando K_1 de $0,06 \text{ g mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ e K_2 de $0,07$ a $0,10 \text{ g mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Os resultados mostraram que o modelo de isoterma que melhor se ajustou ao processo de adsorção foi o de Redlich-Peterson para ambos os fármacos. A capacidade máxima de adsorção, considerando o modelo de Langmuir foi de $59,5 \text{ mg g}^{-1}$ para a TCT e $33,6 \text{ mg g}^{-1}$ para a SCP a 45°C . Conclui-se que o óxido de grafeno sintetizado demonstrou potencial favorável para a remoção de ambos os fármacos em meio aquoso.

Palavras-chave: poluentes emergentes; fármacos; nanomateriais; sulfacloropiridazina; tetraciclina

ABSTRACT

The incidence of emerging pollutants in the environment has become increasingly frequent. Due to the uncertainty of long-term adverse effects, environmental control bodies have not yet regulated these substances. Because sewage treatment plants (STPs) do not remove these pollutants effectively, several studies have been carried out looking for alternative, low-cost, more effective methods. Thus, this work aimed to evaluate the adsorptive potential of graphene oxide (GO) in the removal of the drugs Tetracycline (TCT) and Sulfachloropyridazine (SCP) in an aqueous solution. The GO was obtained from the oxidation of commercial graphite using the adapted Hummers method. The characterization of the adsorbent material was performed using Infrared (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM) and zero charge point (PCZ). For comparison purposes, prepared OG and commercial graphite were tested. The adsorption capacity of the materials was determined by subjecting them to contact with the antibiotics tetracycline (TCT) and sulfachloropyridazine (SCP) in an aqueous solution. For this, the effects of the adsorbent mass, the initial pH of the solution, the concentration of the drugs, the temperature and the contact time were evaluated. Equilibrium data were evaluated by the Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson and Temkin isotherm models. The adsorption kinetics was studied using pseudo-first-order, pseudo-second-order and Elovich models. The experimental data of TCT and SCP in contact with the GO had good fits to the pseudo-first order and pseudo-second order models, respectively, presenting K_1 of $0.06 \text{ g mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ and K_2 of 0.07 to $0.10 \text{ g mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. The results showed that the isotherm model that best fitted the adsorption process was the Redlich-Peterson model for both drugs. Considering the Langmuir model, the maximum adsorption capacity was 59.5 mg g^{-1} for TCT and 33.6 mg g^{-1} for SCP at 45°C . It is concluded that the synthesized graphene oxide showed a favorable potential for the removal of both drugs in an aqueous medium.

Keywords: emerging pollutants; drugs; nanomaterials; sulfachloropyridazine; tetracycline

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Rotas de exposição ambiental dos fármacos.....	19
Figura 2 - Estrutura da tetraciclina e seus pKas (a) e especiação em função do pH (b).....	21
Figura 3 - Estrutura da Sulfanilamida.....	22
Figura 4 - Estrutura da Sulfaclopiridazina (a) e especiação em função do pH (b).....	23
Figura 5 - Estrutura do grafeno (a) e empilhamento das folhas de grafeno no grafite (b).....	25
Figura 6 - Estrutura do Óxido de grafeno em 2D (a) e em 3D (b)	26
Figura 7 – Diagrama da realização da síntese do óxido de grafeno	31
Figura 8 - Diagrama da realização da análise do Ponto de Carga Zero.....	33
Figura 9 - Diagrama da realização dos padrões, soluções e determinações analíticas dos fármacos.....	34
Figura 10 - Diagrama da realização dos ensaios para o estudo das variáveis que afetam o processo	35
Figura 11 - Diagrama da realização do ensaio de Equilíbrio de Adsorção.....	37
Figura 12 - Diagrama da realização do ensaio de Cinética de Adsorção	38
Figura 13 - Etapas da síntese do Óxido de grafeno e estruturas químicas dos produtos obtidos durante o processo.....	40
Figura 14 - Espectro infravermelho para o grafite (a) e para o óxido de Grafeno (b).....	41
Figura 15 - Espectros de difração de raios X (DRX) de grafite (a) e óxido de grafeno sintetizado (b).....	42
Figura 16 - Análise termogravimétrica do grafite (a) e do óxido de grafeno (b)	43
Figura 17 - Micrografia do grafite comercial com aproximação de 2.50x (a) e a 40x (b) e do óxido de grafeno com aproximação de 2.50x (c) e 40x (d)	44
Figura 18 - Ponto de carga zero para o grafite e para o Óxido de Grafeno.....	45
Figura 19 - Espectro de absorção UV-vis para a TCT (a) e SCP (b), pH 7 e concentração de 0,5 a 20 mg L ⁻¹	46
Figura 20 - Curva de calibração na faixa de 0,5 a 20 mg L ⁻¹ para TCT e SCP em pH 7	47
Figura 21 – Quantidade adsorvida e Variação da eficiência de remoção da TCT em OG e grafite (a,b) e SCP em OG e grafite (c,d) em função da massa ([TCT e SCP] = 15 mg L ⁻¹ ; pH=7; T=25°C; 12h; 175 rpm)	48
Figura 22 - Quantidade adsorvida e Variação da eficiência de remoção da TCT em OG e grafite (a,b) e SCP em OG e grafite (c,d) em função do pH ([TCT e SCP] = 15 mg L ⁻¹ ; m=0,01g; T=25°C; 12h; 175 rpm).....	49
Figura 23 - Quantidade adsorvida e Variação da eficiência de remoção da TCT (a.b) e SCP (c,d) por OG e grafite em função da concentração (pH=7; m=0,01g; T=25°C; 12h; 175 rpm).....	51
Figura 24 - Variação da eficiência de remoção da TCT (a,b) e SCP (c,d) por OG e grafite em função da temperatura ([TCT e SCP]=15 mg L ⁻¹ ; m=0,01g; pH=7; 12h; 175 rpm).....	52
Figura 25 - Quantidade adsorvida e Variação da eficiência de remoção da TCT em OG (a, c) e grafite (b, d) em função do tempo ([TCT]=15 mg L ⁻¹ ; m=0,01g; pH=7; T=25°C; 175 rpm).....	54

Figura 26 - Quantidade adsorvida e Variação da eficiência de remoção da SCP em OG (a, c) e grafite (b, d) em função do tempo ([SCP]=15 mg L ⁻¹ ; m=0,01g; pH=7; T=25°C; 175 rpm)	55
Figura 27 - Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio nas isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin para adsorção da TCT em OG (a,c,e) e grafite (b,d,f) nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C	56
Figura 28 - Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio nas isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin para adsorção da SCP em OG (a,c,e) e grafite (b,d,f) nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C	58
Figura 29 - Espectros UV-vis da adsorção da TCT (a,b) e SCP (c,d) em OG e grafite ao longo do tempo de 720 min a 25°C	61
Figura 30 - Espectros UV-vis da adsorção da TCT (a,b) e SCP (c,d) em OG e grafite ao longo do tempo de 720 min a 35°C	62
Figura 31 - Espectros UV-vis da adsorção da TCT (a,b) e SCP (c,d) em OG e grafite ao longo do tempo de 720 min a 45°C	62
Figura 32 - Modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção da TCT em OG (a, c, e) e grafite (b, d, f) nas temperaturas de 25,35 e 45°C.....	63
Figura 33 - Modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção da SCP em OG (a, c, e) e grafite (b, d, f) nas temperaturas de 25, 35 e 45°C.....	66
Quadro 1 - Modelos de Isotermas de equilíbrio utilizados na adsorção da TCT e SCP por grafite e OG.....	29
Quadro 2 - Modelos cinéticos utilizados na adsorção da TCT e SCP por grafite e OG.....	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características de adsorção de antibióticos por Óxido de grafeno..	27
Tabela 2 - Parâmetros dos modelos matemáticos das Isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich para a adsorção da TCT em OG e grafite.....	57
Tabela 3 - Parâmetros dos modelos matemáticos das Isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Temkin e Dubinin-Radushkevich para a adsorção da SCP em OG e grafite	59
Tabela 4 - Parâmetros cinéticos de adsorção da TCT utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelo de Elovich em OG e grafite	64
Tabela 5 - Parâmetros cinéticos da adsorção da SCP utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelo de Elovich em OG e grafite	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DRX	Difração de Raios X
ETEs	Estações de tratamento de esgoto
FTIR	Espectroscopia no infravermelho
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
nm	Nanômetros
OG	Óxido de grafeno
PCZ	Ponto de carga zero
Rpm	Rotações por minuto
SCP	Sulfacloropiridazina
TCT	Tetraciclina
TGA	Análise Termogravimétrica
UV-vis	Ultravioleta Visível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	15
2.1	Objetivo geral	15
2.2	Objetivos específicos	15
3	REFERENCIAL TEÓRICO	16
3.1	Poluentes emergentes	16
3.1.1	Fármacos residuais no meio ambiente	17
3.1.2	Antibióticos como poluentes	17
3.1.2.1	Tetraciclina	20
3.1.2.2	Sulfacloropiridazina	21
3.2	Nanomateriais a base de carbono	23
3.2.1	Grafeno e óxido de grafeno	24
3.3	ADSORÇÃO	27
3.4	Isotermas de adsorção	28
3.5	Cinética de adsorção	29
4	METODOLOGIA	31
4.1	Síntese do óxido de grafeno	31
4.2	Caracterização do óxido de grafeno (OG)	32
4.3	Ponto de carga zero (PCZ)	33
4.4	Padrões, soluções e Determinações analíticas dos fármacos	34
4.5	Ensaio de adsorção e estudo das variáveis que afetam o processo 34	
4.6	Equilíbrio de adsorção	37
4.7	Cinética de adsorção	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	Síntese do óxido de grafeno	39
5.2	Caracterização do óxido de grafeno	40
5.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	40
5.2.2	Difração de raios X (DRX)	42
5.2.3	Análise termogravimétrica (TGA)	43
5.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	44
5.3	Determinação do ponto de carga zero	45
5.4	Determinações analíticas e caracterização dos antibióticos	46

5.5	Variáveis que afetam o processo de adsorção no óxido de grafeno	47
5.5.1	Efeito da quantidade de adsorvente	47
5.5.2	Efeito do pH da solução	49
5.5.3	Efeito da concentração dos fármacos	50
5.5.4	Efeito da temperatura na adsorção	52
5.5.5	Efeito do tempo de contato.....	53
5.6	Isoterma de adsorção	56
5.7	Cinética de Adsorção.....	61
6	CONCLUSÃO	69
	REFERÊNCIAS.....	70

1 INTRODUÇÃO

A preocupação com o meio ambiente e com a qualidade de vida tem sido uma pauta cada vez mais recorrente nos últimos tempos. Com o rápido crescimento de grandes cidades e o desenvolvimento acelerado de indústrias, houve um aumento considerável na produção de resíduos, principalmente os industriais. Esses fatores, somados a precariedade dos serviços de saneamento básico, tem contribuído muito para o aumento de poluentes, diminuindo a qualidade do meio ambiente, principalmente dos recursos hídricos.

Diversas substâncias utilizadas diariamente se tornam de alto risco para o ecossistema, como agrotóxicos, fármacos, produtos de higiene pessoal, protetores solares, adoçantes artificiais, micro plásticos entre outros, todos estes considerados poluentes emergentes.

Os poluentes ou contaminantes emergentes são aqueles que não tem nenhuma regulamentação dos órgãos de controle ambiental, mas que podem vir a ter uma regulamentação futura, dependendo de seus efeitos potenciais a saúde humana e sua ocorrência no meio ambiente. Muitos desses contaminantes não precisam ficar muito tempo em contato com o ecossistema para causar efeitos prejudiciais, visto que todos eles são lançados constantemente na natureza.

Os antibióticos são poluentes do tipo fármaco, desenvolvidos para serem persistentes, mantendo suas propriedades químicas. São amplamente utilizados de forma terapêutica, na prevenção de doenças e no enriquecimento de alimentos para animais. Esse tipo de medicamento não é totalmente metabolizado pelo organismo humano e mesmo em baixas concentrações ($\mu\text{g/L}$ ou ng/L), ainda consegue causar desequilíbrio no meio ambiente.

Tradicionalmente, existem diversos métodos para o tratamento de águas residuais, como coagulação, floculação, biodegradação, etc. Entretanto, alguns materiais oferecem resistência a esses métodos, podendo não ser removidos de forma efetiva, como é o caso dos antibióticos. Dessa forma, alguns métodos alternativos podem auxiliar na remoção destes microcontaminantes.

O uso do método de adsorção tem ganhado cada vez mais espaço no tratamento de efluentes por ser eficaz e ter um bom custo/benefício. Existem diversos

tipos de materiais que podem ser utilizados como adsorventes como por exemplo a sílica em gel, a caulinita, as nanopartículas entre outros.

Dentre os materiais nano e micro estruturados, o óxido de grafeno tem alcançado destaque por ser um adsorvente promissor e de alta eficácia, apresentando propriedades mais desejáveis e robustas quando comparado a outros materiais, além de boas interações com outros compostos em função de sua área superficial maior.

Nesse sentido, a proposição do uso de óxido de grafeno como adsorvente para poluentes emergentes como os antibióticos coloca-se como uma estratégia relevante tendo em vista suas potencialidades e a natureza dos compostos alvos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o potencial do óxido de grafeno na remoção dos antibióticos tetraciclina (TCT) e sulfacloropiridazina (SCP) em meio aquoso.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar o óxido de grafeno a partir do grafite comercial obtido pelo método de Hummers;
- Avaliar a aplicação do óxido de grafeno e do grafite comercial para adsorção dos antibióticos tetraciclina e sulfacloropiridazina em meio aquoso;
- Avaliar o efeito das variáveis massa de adsorvente, pH do meio, concentração dos antibióticos, temperatura e tempo sobre a adsorção em óxido de grafeno e grafite comercial;
- Estudar a cinética e o equilíbrio de adsorção envolvidos na remoção de antibióticos tetraciclina e sulfacloropiridazina por óxido de grafeno e grafite comercial.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Poluentes emergentes

Os poluentes emergentes são compostos encontrados com frequência em diferentes compartimentos ambientais, sendo mais presentes no solo, ar e na água, podendo ser de origem antrópica ou de origem natural, que represente algum risco ao ecossistema.

Esses compostos não são regulamentados e, devido a isso, não estão incluídos nos programas de monitoramento de rotina, porém dependendo das análises sobre ecotoxicidade, seus efeitos na saúde, dados de monitoramento relativos à ocorrência, bioacumulação etc., podem se tornar candidatos a uma regulamentação futura (PETROVIC; BARCELÓ, 2006; RAIMUNDO, 2011). Analisando esses componentes e o risco à exposição, pode-se antecipar e reduzir os danos a futuras gerações (MONTAGNER; VIDAL; ACAYABA, 2017).

Esses contaminantes não são apenas substâncias novas, se referindo também a compostos que já eram conhecidos, mas que não se tinha muita noção dos efeitos adversos para o meio ambiente, tendo potencial para causar impactos a médio e longo prazo na saúde humana (DEBLONDE; COSSU-LEGUILLE; HARTEMANN, 2011; SOUZA, 2011).

Por meio da urbanização acelerada e do rápido processo de industrialização em grandes cidades, notou-se um aumento na produção de resíduos, como é o caso dos microcontaminantes (MELO et al., 2009). No Brasil, a precariedade dos serviços de saneamento básico tem favorecido ainda mais este tipo de problema, visto que metade dos esgotos gerados (49%) não recebem tratamento (BRASIL, 2021).

Dessa forma, se torna cada vez mais frequente a presença de substâncias consideradas contaminantes emergentes em águas residuais, como é o caso dos fármacos, agrotóxicos, produtos de higiene pessoal (dentre eles fragrâncias, repelentes e protetores solares), hormônios, drogas ilícitas, adoçantes artificiais (como a sucralose), microplásticos, percloratos, dioxinas entre outros (RICHARDSON; TERNES, 2017; SOUZA, 2011).

Pelo fato das estações de tratamento de esgoto (ETEs) serem desenvolvidas para remover compostos como nitrogênio, fosfato, patógenos, material particulado,

íons metálicos e demanda bioquímica de oxigênio, os poluentes emergentes acabam não sendo removidos com eficácia (ZORITA; MÅRTENSSON; MATHIASSEN, 2009).

3.1.1 Fármacos residuais no meio ambiente

Um número significativo de compostos farmacêuticos de diferentes tipos é consumido anualmente em todo o mundo. São substâncias utilizadas de forma terapêutica e na prevenção de doenças, podendo ser manipulados em inalações e aplicações na pele, de forma oral e em injeções e infusões (TAMBOSI, 2008; TAMBOSI et al., 2010). Entre esses medicamentos, estão presentes analgésicos, reguladores de lipídios do sangue, antibióticos, antidepressivos, antipiréticos, anticoncepcionais, hormônios, esteroides, quimioterápicos, anti-inflamatórios, contrastes de raios-x, entre outros (BARCELÓ, 2003; TAMBOSI, 2008).

Os fármacos provocam efeitos adversos para o ecossistema aquático e são considerados de potencial risco pelo fato de causarem desregulação endócrina (hormonal) e graves efeitos colaterais, visto que originalmente são desenvolvidos para causarem efeitos biológicos específicos (SIM; LEE; OH, 2010). Esses medicamentos são metabolizados pelo fígado ou rim (IKEHATA; NAGHASHKAR; EL-DIN, 2006), fazendo com que a contaminação no meio ambiente se dê por meio da excreção na urina e nas fezes, indo parar nas estações de tratamento de esgoto, onde são tratados juntamente com outros constituintes (SANTOS et al., 2010). Na maioria dos casos, a ocorrência desses fármacos no meio ambiente provém de esgotos domésticos e industriais que não recebem o devido tratamento.

Souza (2011) cita as diferentes maneiras que podem ocorrer a contaminação ambiental, como o lançamento de esgoto doméstico no oceano, infiltração do esgoto e efluentes em águas subterrâneas e presença de efluentes domésticos e industriais em águas superficiais. O esterco e o lodo de esgoto que são utilizados para adubo também ajudam a propagar esses compostos no meio ambiente, assim como o descarte inadequado de lixo hospitalar, que acabam sendo escoados e acumulados no solo.

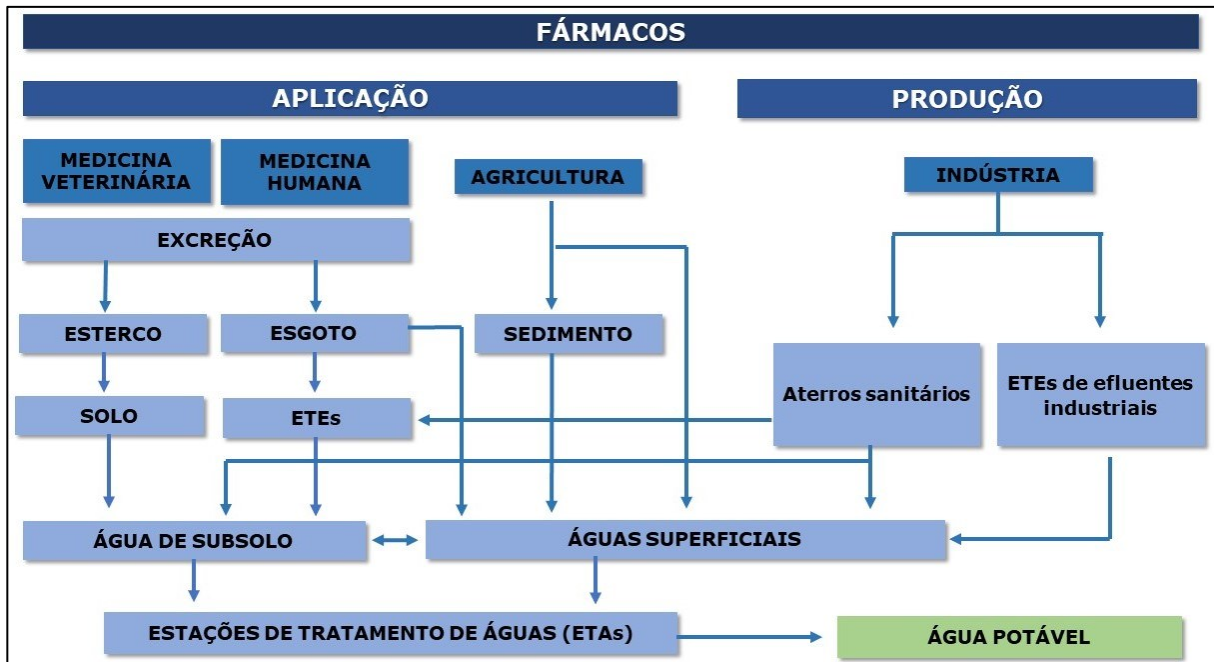
3.1.2 Antibióticos como poluentes

Os antibióticos estão entre os fármacos que são encontrados com frequência nas estações de tratamento de esgoto e, conseqüentemente no meio ambiente. Estes medicamentos podem ser derivados de alguns microrganismos ou podem ser sintéticos (IKEHATA; NAGHASHKAR; EL-DIN, 2006). De acordo com Guimarães (GUIMARÃES et al., 2010), os antibióticos de origem natural e seus derivados semissintéticos são classificados em β -lactâmicos como penicilinas, cefalosporinas, carbapeninas, oxapeninas e monobactamas; tetraciclina, cloranfenicol, rifamicinas, peptídicos cíclicos como glicopeptídeos e lipodepsipeptídeos, entre outros. Os de origem sintética são sulfonamidas, fluoroquinolonas e oxazolidinonas.

Esses medicamentos são muito utilizados na terapia humana e veterinária, sendo essenciais na defesa contra bactérias e fungos patógenos, inibindo ou eliminando seu crescimento, além de serem empregados para prevenir doenças e promover crescimento de animais, como gado, aves entre outros (NGQWALA; MUCHESA, 2020; RICHARDSON; TERNES, 2017).

O uso excessivo e inadequado dos antibióticos contribuí para a presença de resíduos no meio ambiente, visto que esse tipo de fármaco não é totalmente metabolizado por humanos e animais, muitas vezes sendo excretado por meio das fezes e da urina (CHEE-SANFORD et al., 2009). Com base em suas propriedades biológicas e físico-químicas, podem persistir por longos períodos no meio ambiente, mesmo que sejam detectados em baixas concentrações (NGQWALA; MUCHESA, 2020). Pode-se observar na Figura 1 as principais rotas de exposição ambiental de fármacos residuais.

Figura 1 - Rotas de exposição ambiental dos fármacos



Fonte: Adaptado de SANTOS et al. (2010)

Pelo fato de esses medicamentos não serem totalmente removidos pelos métodos de tratamento de água tradicionais, alguns microrganismos podem gerar uma resistência ao medicamento, fazendo com que as bactérias não apenas mudem seu material genético, mas também troquem material genético com outras bactérias (BOWER; DAESCHEL, 1999).

A presença desse tipo de fármacos em fontes de água potável representa um grande problema ambiental devido aos efeitos desconhecidos para saúde e seus potenciais efeitos ao meio ambiente. Uma pesquisa realizada pela Organização Mundial da Saúde (OMS) com apoio do governo britânico estima que 700.000 pessoas morrem de infecções resistentes a cada ano e até 2050 podem ser 10 milhões de vidas por ano. Os pesquisadores reforçam que, se não forem encontradas soluções para retardar o aumento da resistência bacteriana, muitos antibióticos perderão sua eficácia, de forma que alguns procedimentos médicos importantes como cirurgias intestinais, tratamentos como quimioterapia, cesáreas entre outros, podem se tornar perigosos se realizados (O'NEILL, 2019).

Quando essas bactérias se tornam resistentes, são capazes de causar infecções que não podem ser tratadas com antibióticos usuais. Esse é um dos motivos

pelo qual é necessário minimizar ou eliminar esses fármacos das várias esferas do meio ambiente (ANDERSSON, 2003).

3.1.2.1 Tetraciclina

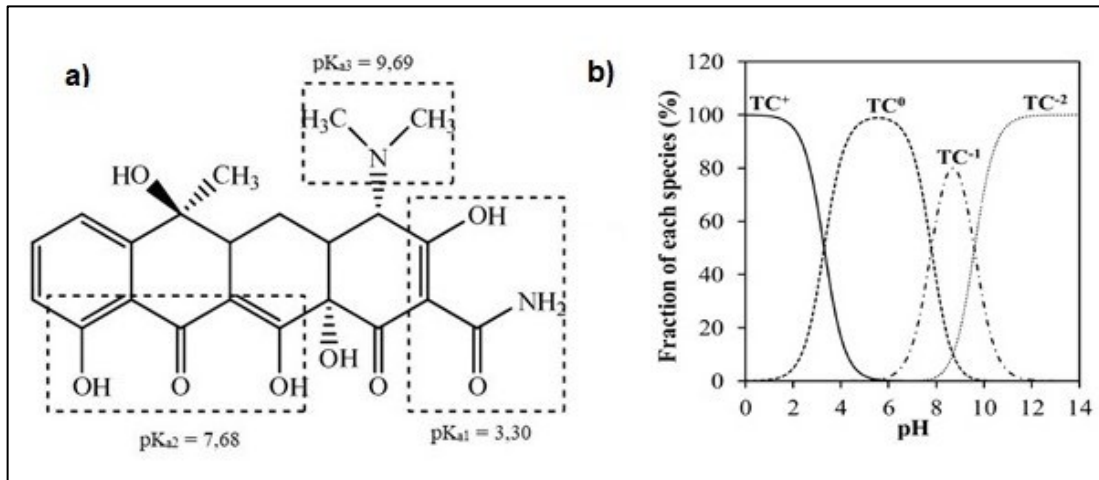
As tetraciclinas são um tipo de antibiótico que tem sido amplamente utilizado na medicina devido a seu baixo custo, baixa toxicidade, alta eficácia e amplo espectro de atividade, agindo contra uma vasta gama de bactérias, gram-positivas e gram-negativas, bem como clamídia, riquetsias e parasitas protozoários. Os tipos de tetraciclina mais utilizados, considerados principais, são o cloridrato de tetraciclina, a oxitetraciclina, clortetraciclina e doxiciclina (DAGHRIR; DROGUI, 2013; PEREIRA-MAIA et al., 2010; XU et al., 2021).

Também conhecida como cloridrato de tetraciclina, a tetraciclina (TCT) consiste em um pó cristalino amarelo, inodoro, ligeiramente solúvel em água e insolúvel em solventes orgânicos. É estável no ar, porém tem característica levemente higroscópica, podendo absorver a umidade. A estrutura da TCT pode ser observada na Figura 2 (a), possui fórmula química $C_{22}H_{24}N_2O_8$ e massa molecular 444,435 g/mol (DAI et al., 2019; O'NEILL, 2013).

Sua estrutura consiste em quatro anéis, contendo o grupo dimetilamino ($N(CH_3)_2$), grupo acilamino ($CONH_2$), grupo hidroxila fenólica ($C-OH$), um grupo cetona ($C=O$) e um sistema de ligação dupla conjugada. Assim como os demais antibióticos de sua família, a tetraciclina desempenha um papel importante e apresenta muitas vantagens, podendo ser sintetizada com grande pureza (DAI et al., 2019).

A TCT contém grupos tricarbonilamida, dicetona fenólica e dimetilamima, possuindo três constantes de dissociação ácida, com pKas de 3,3, 7,68 e 9,69 que são atribuídos a cada grupo respectivamente. É considerada um composto anfótero por possuir propriedades tanto ácidas como básicas, existindo como uma espécie catiônica, zwitteriônica e aniônica (Figura 2 (a) e (b)) (GU et al., 2007; ŞANLI; ŞANLI; ALSANCAK, 2009).

Figura 2 - Estrutura da tetraciclina e seus pKas (a) e especiação em função do pH (b)

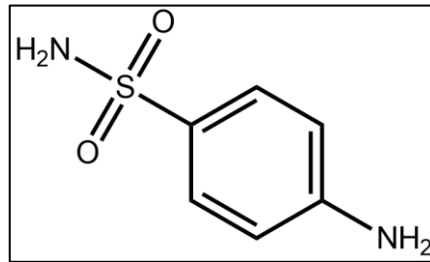


Fonte: Adaptado de CONDE-CID et al. (2020); GU et al. (2007)

As tetraciclina já foram o segundo grupo de antibióticos mais utilizados na medicina humana e veterinária, porém devido ao aumento da resistência bacteriana a esse fármaco, seu uso tem diminuído. Cerca de 60 a 80% das tetraciclina consumidas são eliminadas pelas fezes e urina, fazendo com que sejam encontrados em águas subterrâneas, potável, águas residuais e entre outros, resultando em altos níveis no ambiente aquático, mesmo que em baixas concentrações (ADDAMO et al., 2005; XU et al., 2021).

3.1.2.2 Sulfacloropiridazina

As sulfonamidas, também conhecidas como sulfas, são uma classe de antibióticos que fazem parte das primeiras substâncias que foram introduzidas contra bactérias gram-positivas e gram-negativas. Todas elas apresentam a mesma estrutura básica, derivada da sulfanilamida (Figura 3) e, com a adição e modificação de diferentes tipos de radicais, tornou-se possível a obtenção de vários derivados sulfonamídicos (TAVARES, 2014).

Figura 3 - Estrutura da Sulfanilamida

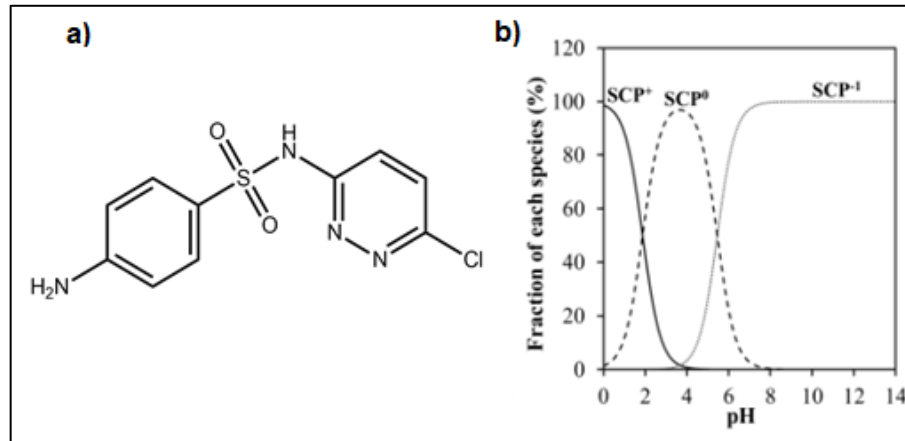
Fonte: Autoria própria (2022)

As sulfas apresentam mecanismos de ação semelhantes, interrompendo a incorporação do ácido fólico, nutriente essencial para a síntese de proteínas e ácido nucleico das bactérias, tendo, portanto, um efeito bacteriostático, limitando o crescimento bacteriano (ELSAYED; PRASHER, 2014; TAVARES, 2014).

A sulfaclopiridazina (SCP) é um tipo de sulfonamida de amplo espectro, de coloração amarela, ligeiramente solúvel em água, utilizada contra bactérias gram-positivas e gram-negativas, comumente usada como agente antibacteriano para gado, avicultura, no alimento de animais e também para saúde humana. São fármacos de custo relativamente baixo e de alta eficácia (CONDE-CID et al., 2019; ELSAYED; PRASHER, 2014; TAVARES, 2014).

Sua estrutura pode ser observada na Figura 4 (a), possui fórmula química $C_{10}H_9ClN_4O_2S$, massa molecular de 284.72 g/mol, pKa de 1.87–5.45 e, assim como os demais antibióticos de sua família, é considerada uma molécula anfótera, existindo como uma espécie catiônica, zwitteriônica e aniônica, dependendo do pH do meio (Figura 4(b)) (BABIC et al., 2007; CONDE-CID et al., 2020).

Figura 4 - Estrutura da Sulfaclopiridazina (a) e especiação em função do pH (b)



Fonte: Autoria própria (2022); CONDE-CID et al. (2020)

Devido a seu amplo consumo e alta mobilidade, a sulfaclopiridazina é encontrada com frequência no solo e na água, pelo fato de não ser completamente absorvida, sendo excretada nas fezes e na urina dos animais. Isso faz com que esse fármaco persista no meio ambiente, trazendo preocupação para a saúde humana e para o ecossistema, podendo causar a morte de microrganismos benéficos e também efeitos prejudiciais em peixes e outros organismos aquáticos (CONDE-CID et al., 2019; HUNTER; SHANER, 2011; MARTUCCI et al., 2013).

Além disso, a exposição ambiental pode gerar um aumento de microrganismos resistentes a SCP, fazendo com que este antibiótico se torne menos eficaz e provocando uma bioacumulação em vários organismos da cadeia alimentar (DIRANY et al., 2012; TAO et al., 2020).

3.2 Nanomateriais a base de carbono

Os nanomateriais são definidos como materiais que têm dimensões externas em nanoescala (1-100 nm) ou com estrutura interna ou de superfície em nanoescala. São caracterizados por propriedades físicas e químicas únicas, e, devido a essas características, o uso de nanomateriais teve um crescimento significativo, visto que têm diversas aplicações em campos diferentes, incluindo o eletrônico, farmacêutico, cosmético, na biomedicina, entre outros (BUZEA; PACHECO, 2017a; PASCHOALINO; MARCONE; JARDIM, 2010; YANG et al., 2019).

Dentre as propriedades dos nanomateriais, estão uma grande área superficial, com sítios ativos para interação com diferentes espécies, além de remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos e facilidade de modificação físico-química (MADIMA et al., 2020; THANGAVEL; VENUGOPAL, 2014; YANG et al., 2019). Com o crescimento da nanotecnologia, surgiram diversos tipos de nanomateriais metálicos e também à base de carbono, com foco inicial na aplicação da indústria eletrônica, no entanto, estes oferecem diversas aplicações (SMITH; RODRIGUES, 2015).

Os nanocompostos a base de carbono tem se tornado cada vez mais relevantes na remediação de efluentes pelo fato de serem excelentes adsorventes, com propriedades únicas como alta reatividade, alta estabilidade térmica e química, vasta disponibilidade, baixo custo, baixa densidade, resistência em condições básicas e ácidas etc., além de serem capazes de remover poluentes orgânicos e metais em soluções aquosas, que apresentam alta capacidade e seletividade nestas soluções (MADADRANG et al., 2012; MADIMA et al., 2020).

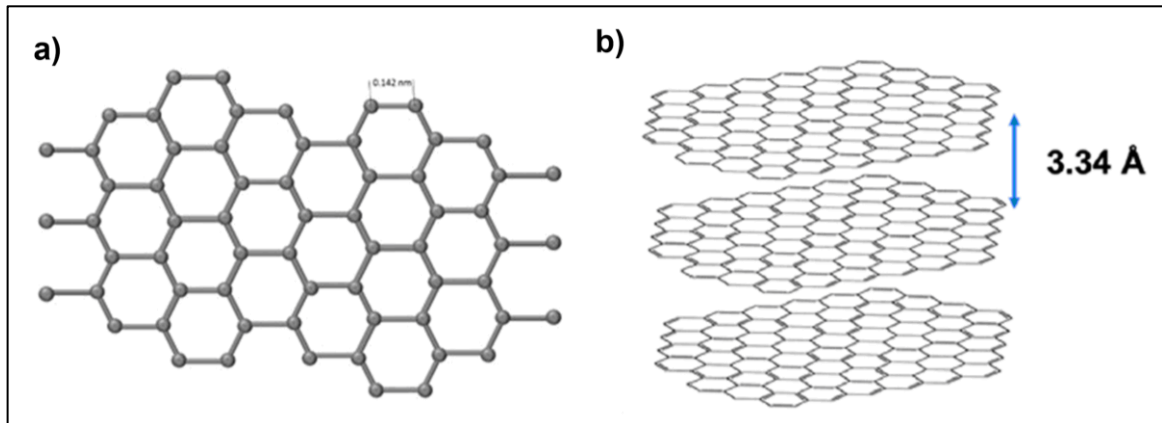
Esses materiais podem ser funcionalizados com grupos -OH e -COOH por meio de métodos de oxidação, fazendo com que fiquem altamente dispersíveis em água quando comparados a forma não funcionalizada, levando a um aumento de superfície e conseqüentemente melhor exposição aos contaminantes. Dessa forma é possível modificar a superfície dos nanomateriais a fim de maximizar as interações entre o adsorvente e o adsorvato, dependendo das propriedades químicas do contaminante (SMITH; RODRIGUES, 2015).

Existem várias formas alotrópicas de carbono, como grafite, fulerenos, nanotubos de carbono, grafeno, etc. Com essas morfologias variáveis e propriedades únicas, os nanomateriais à base de carbono se tornaram um material muito promissor para o tratamento de águas residuais, recebendo grande atenção no campo de proteção ambiental (JAYARAMAN et al., 2018; MADIMA et al., 2020).

3.2.1 Grafeno e óxido de grafeno

O grafeno é um material que apresenta uma monocamada bidimensional (2D) composta por átomos de carbono sp^2 hibridizados, que acontece na intercalação de compostos de grafite. A forma como esses carbonos estão ligados entre si forma uma estrutura hexagonal que lembra um favo de mel (Figura 5 (a)).

Figura 5 - Estrutura do grafeno (a) e empilhamento das folhas de grafeno no grafite (b)



Fonte: KUMAR; PATTAMMATTEL (2017); PHIRI; GANE; MALONEY (2017)

O grafite é feito de camadas de grafeno empilhadas a uma distância intercamada de 3,34 Å com ligação carbono-carbono com comprimento de 0,142 nm (Figura 5 (b)). (KUMAR; PATTAMMATTEL, 2017; LEE et al., 2019; SHAN et al., 2017; TAKAI; TSUJIMURA; INAGAKI, 2019).

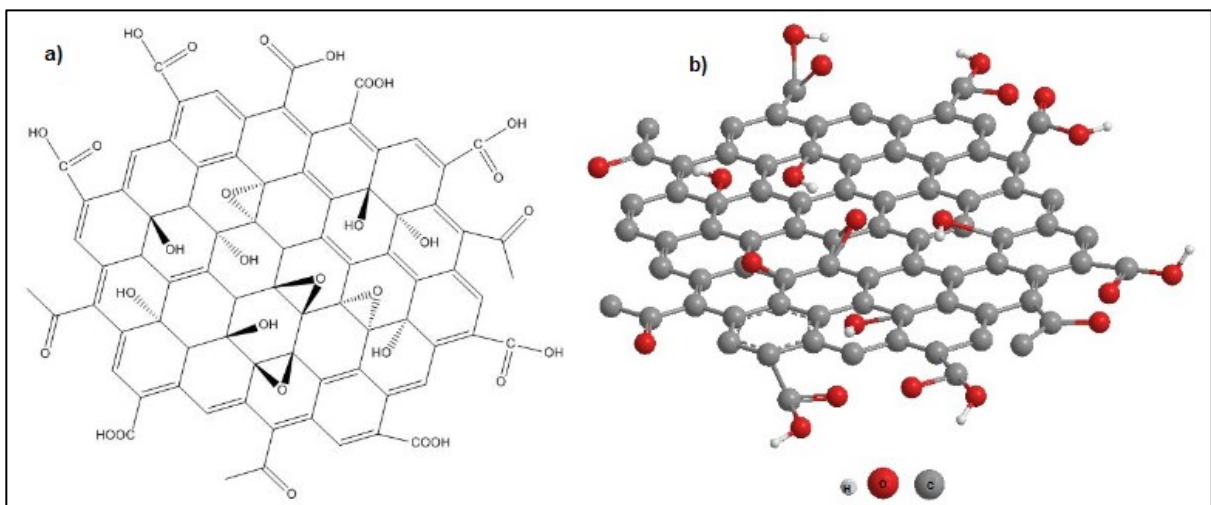
O grafeno tem ligações σ fortes ao longo do plano, que funcionam como uma espinha rígida na estrutura hexagonal, proporcionando dureza ao material. As ligações entre carbonos adjacentes e a deslocalização dos elétrons (ligações π) ao longo da rede controlam a interação entre as diferentes camadas de grafeno e também as interações com outros compostos (CHOI et al., 2007; KUMAR; PATTAMMATTEL, 2017). Devido a essas características, como alta resistência, condutividade elétrica, peso leve e natureza elástica, o grafeno tem estado cada vez mais em evidência em vários campos de pesquisa (KUMAR; PATTAMMATTEL, 2017; MBAYACHI et al., 2021).

O óxido de grafeno (OG) pode ser preparado a partir do grafeno, por meio de uma forte oxidação do grafite, normalmente realizada pelo método de Hummers que, em comparação a outros métodos, é mais seguro e econômico. O método desenvolvido por Hummers utiliza uma mistura de permanganato de potássio (KMnO_4) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) para a oxidação, substituindo o clorato de potássio (KClO_3) no método apresentado por Staudenmeir-Hoffman-Hamdi (BERA et al., 2018; KUMAR; PATTAMMATTEL, 2017).

A superfície do óxido de grafeno tem uma variedade de grupos hidroxila ($-\text{OH}$), carboxila ($-\text{COOH}$), carbonila ($\text{C}=\text{O}$) e epóxido, favorecendo interações com

estruturas orgânicas, bem como os antibióticos (Figura 6 (a) e (b)). Os grupos hidroxila e epóxido ficam dispostos no plano basal e os grupos carboxílicos nas bordas. Os grupos oxigenados abundantes e com elétrons π conjugados deslocalizados na superfície do OG o tornam extremamente hidrofílico e com uma densidade de carga muito alta, fazendo com que o composto promissor na área de adsorção (BANERJEE et al., 2015; LEE et al., 2019; ROSTAMIAN; BEHNEJAD, 2018; SMITH et al., 2019).

Figura 6 - Estrutura do Óxido de grafeno em 2D (a) e em 3D (b)



Fonte: LI et al., 2019

De acordo com Li et al. (2019), as principais interações dos antibióticos com grafeno e seus nanomateriais são interações π - π , pontes de hidrogênio e interação eletrostática. A característica hidrofílica presente no óxido de grafeno faz com que esse reaja facilmente com antibióticos que contenham grupos -OH, -COOH, -NH₂ por meio de pontes de hidrogênio.

As interações eletrostáticas também influenciam na adsorção dos antibióticos pois, dependendo da carga superficial dos adsorventes e adsorvatos, poderá ocorrer atração eletrostática ou repulsão (LI et al., 2019).

As características do óxido de grafeno como seus grupos funcionais, alta capacidade de adsorção, grande área superficial, facilidade de preparo, baixo custo e fácil disponibilidade estão contribuindo para que esteja em ascensão, sendo considerado promissor na remediação de poluentes ambientais (BERA et al., 2018; GAO et al., 2012).

Com essas características, o óxido de grafeno tem sido usado como adsorvente para remover diversos antibióticos de soluções aquosas, como pode-se observar na Tabela 1. Além desses fármacos, o OG também foi utilizado para a remoção de corantes não biodegradáveis, bisfenol, metais pesados entre outros, apresentando uma ótima capacidade de remoção e rápidas taxas de adsorção (FAKHRI, 2017; THANGAVEL; VENUGOPAL, 2014).

Tabela 1 - Características de adsorção de antibióticos por Óxido de grafeno

Quantidade de adsorvente	Tipo de fármaco	Capacidade máxima de adsorção	Modelo isotérmico	Referência
0,015 g.L ⁻¹	Trimetroprima	204,08 mg g ⁻¹	Freundlich	(ÇALIŞKAN SALIHI et al., 2020)
0,015 g.L ⁻¹	Isoniazida	13,89 mg g ⁻¹	Langmuir	
0,0100 g.L ⁻¹	Ciprofloxacina	173,4 mg g ⁻¹	Toth	(ROSTAMIAN; BEHNEJAD, 2018)
0,0100 g.L ⁻¹	Doxiciclina	131,8542 mg g ⁻¹	Toth	
0,0100 g.L ⁻¹	Tetraciclina	96,975 mg g ⁻¹	Hill	
0,5 g.L ⁻¹	Cloridrato de doxorubicina	1428,57 mg g ⁻¹	Langmuir	(WU et al., 2013)
0,1 g.L ⁻¹	Ciprofloxacina	379 mg g ⁻¹	Freundlich	(CHEN; GAO; LI, 2015)
0,1 g.L ⁻¹	Sulfametoxazol	240 mg g ⁻¹	Langmuir-Freundlich	
0,04 g.L ⁻¹	Levofloxacina	256,6 mg g ⁻¹	Langmuir	(DONG et al., 2016)
0,181 g.L ⁻¹	Tetraciclina	313 mg g ⁻¹	Langmuir-Temkin	(GAO et al., 2012)
0,05 g.L ⁻¹	Ciprofloxacina	18,65 mg g ⁻¹	Langmuir	(YADAV et al., 2018)
0,05 g.L ⁻¹	Norfloxacina	24,93 mg g ⁻¹	Langmuir	
0,05 g.L ⁻¹	Ofloxacina	40,65 mg g ⁻¹	Langmuir	

Fonte: Autoria própria (2022)

3.3 ADSORÇÃO

A adsorção é um método que vem se tornando cada vez mais popular pelo fato de remover contaminantes que oferecem resistência ou que não são removidos por métodos tradicionais (como coagulação, floculação, biodegradação entre outros). É considerado um processo flexível e com alta capacidade de remoção (BANERJEE et al., 2015; GHORBANI; SEYEDIN; AGHAMOHAMMADHASSAN, 2020; NASCIMENTO et al., 2014).

Essa técnica consiste em duas interfaces sendo uma o adsorvente, material sólido, e outra o adsorvato que são as substâncias que se aderem ao sólido. O contato entre os dois faz com que as moléculas interajam com a superfície do adsorvente, aderindo aos sítios ativos disponíveis (SOLIMAN; MOUSTAFA, 2020).

Para que a adsorção aconteça de forma eficaz, deve-se levar em conta fatores como a área superficial do adsorvente, sua carga superficial, propriedades como tamanho do poro, densidade, grupos funcionais que possam estar presentes na estrutura, entre outros, polaridade do adsorvato, tamanho da molécula, concentração do adsorvato e também fatores como a temperatura do sistema e pH do meio (EWECHAROEN et al., 2009; GHORBANI; SEYEDIN; AGHAMOHAMMADHASSAN, 2020; NASCIMENTO et al., 2014).

As interações que acontecem na adsorção podem ocorrer de dois jeitos diferentes: a fisissorção e a quimissorção. A fisissorção é caracterizada por interações fracas, atribuídas as forças de Van der Waals (dipolo-dipolo, forças de dispersão e forças de indução) que ocorrem entre o adsorvente e o adsorvato, ou seja, quando as forças intermoleculares de atração entre as moléculas são maiores que as forças intramoleculares. É um processo reversível, visto que as ligações químicas do adsorvato não sofrem alterações. Já na quimissorção, a interação entre o adsorvente e o adsorvato se dá por meio da formação de uma ligação química (complexação, troca iônica, quelação ou coordenação), fazendo com que esse processo seja irreversível (GHORBANI; SEYEDIN; AGHAMOHAMMADHASSAN, 2020; NASCIMENTO et al., 2014).

Vários materiais podem ser adsorventes, tendo origem mineral, orgânica ou biológica, como carvões ativados, argilas, resíduos agrícolas, materiais poliméricos entre outros. Os nano adsorventes possuem propriedades físico-químicas excelentes, possuindo alta capacidade de remover contaminantes, com grande potencial para a redução de poluentes do ar e água residuais (CRINI, 2005; OSAGIE et al., 2021).

3.4 Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção pode ser definida como o estado de equilíbrio entre o adsorvato e o adsorvente a uma dada temperatura no processo de adsorção. Com as isotermas, é possível analisar a capacidade de adsorção, além de indicar a distribuição das moléculas durante o processo (KYZAS; DELIYANNI; MATIS, 2014; MCCABE; SMITH; HARRIOTT, 1993; YANG et al., 2019).

Normalmente as isotermas são estabelecidas quando a concentração da interface entra em equilíbrio com a concentração do adsorvato existente na solução (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020). A partir dos dados obtêm-se informações significativas

sobre as propriedades de superfície e também sobre as afinidades do adsorvente (KYZAS; DELIYANNI; MATIS, 2014).

De acordo com alguns autores (GAO et al., 2012; NASCIMENTO et al., 2014; WU et al., 2013; YADAV et al., 2018), os modelos de isotermas mais utilizados na adsorção de antibióticos e poluentes emergentes são as de Langmuir e Freundlich pelo fato de apresentarem apenas dois parâmetros, fazendo com que seja mais fácil de utilizá-las na forma linear, descrever o comportamento dos dados experimentais e também por prever a capacidade máxima de adsorção do material utilizado, no caso do modelo de Langmuir. As equações utilizadas neste trabalho estão apresentadas no Quadro 1.

Quadro 1 - Modelos de Isotermas de equilíbrio utilizados na adsorção da TCT e SCP por grafite e OG

Isoterma	Equação	Parâmetros
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	K_F : constante de Freundlich – Capacidade de adsorção ($L g^{-1}$); q_e : quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio ($mg g^{-1}$); C_e : concentração de equilíbrio em solução ($mg L^{-1}$); $1/n$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície.
Langmuir	$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} C_e}{1 + K_L C_e}$	K_L : constante de Langmuir - relacionada com a interação do adsorvato/adsorvente ($L mg^{-1}$); $q_{m\acute{a}x}$: capacidade máxima de adsorção ($mg g^{-1}$); q_e = quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio ($mg g^{-1}$).
Temkin	$q_e = B \ln(K C_e)$	q_e : quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio ($mg g^{-1}$); K : constante de equilíbrio de ligação ($L mg^{-1}$); B : constante de Temkin relacionada ao calor de sorção; C_e : concentração do adsorvato em solução no equilíbrio ($mg L^{-1}$).
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + \alpha_{RP} C_e^\beta}$	K_{RP} , α_{RP} e β : parâmetros da isoterma de Redlich-Peterson; C_e : concentração do adsorvato em solução, no equilíbrio ($mg L^{-1}$).

Fonte: Adaptado de FIL et al. (2013); NASCIMENTO et al. (2014)

3.5 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção consiste na relação entre a taxa de remoção do adsorvato no adsorvente (qt) e o tempo de contato, podendo ser descritas graficamente por equações matemáticas. O estudo da cinética é um aspecto importante para estudar o comportamento, eficiência e viabilidade de adsorção.

De acordo com alguns autores (NASCIMENTO et al., 2014; SIMONIN, 2016; YADAV et al., 2018; YANG et al., 2019), dentre os vários ajustes cinéticos disponíveis, os mais utilizados na adsorção de antibióticos e poluentes emergentes são os de

pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. As equações utilizadas neste trabalho estão apresentadas no Quadro 2.

Quadro 2 - Modelos cinéticos utilizados na adsorção da TCT e SCP por grafite e OG

Modelo Cinético	Equação	Parâmetros
Pseudo-primeira Ordem	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	q_e = quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}); q_t = quantidade de adsorvato adsorvido no tempo t (mg g^{-1}); t = tempo em min; k_1 = constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).
Pseudo-segunda Ordem	$q_t = \frac{k_2 t}{1 + k_2 t}$	q_e = quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1}); q_t = quantidade de adsorvato adsorvido no tempo t (mg g^{-1}); t = tempo em min; k_2 = constante da taxa de adsorção do modelo de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$	q_t = quantidade de adsorvato adsorvido no tempo t (mg g^{-1}); t = tempo em min; α = taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$); β é a constante de dessorção (mg g^{-1}).

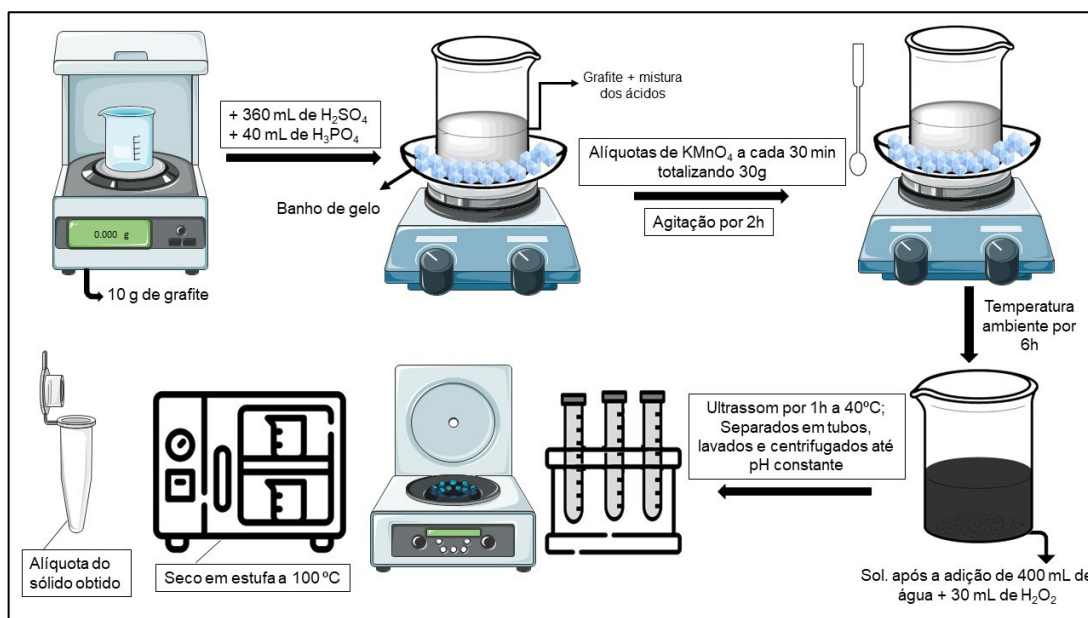
Fonte: Adaptado de FIL et al. (2013); NASCIMENTO et al. (2014)

4 METODOLOGIA

4.1 Síntese do óxido de grafeno

A síntese para a obtenção do óxido de grafeno, como esquematizado na Figura 7, foi realizada por meio da metodologia apresentada por Hummers (HUMMERS; OFFEMAN, 1958) utilizando o método modificado.

Figura 7 – Diagrama da realização da síntese do óxido de grafeno



Fonte: Autoria própria (2022)

Para a realização da síntese, pesou-se cerca de 10 g de grafite (<20 μm , Sigma Aldrich®) e em seguida adicionou-se 360 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4 , Moderna®), e 40 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4 , Moderna®), deixando a mistura em agitação por 2 h em banho de gelo. Durante esse período de tempo, foram acrescentadas alíquotas de permanganato de potássio ($KMnO_4$, Moderna®) a cada 30 min, totalizando 30g, e após a adição final, deixou-se a solução em temperatura ambiente por 6 h. Após isso, adicionou-se cuidadosamente 400 mL de água destilada e 30 mL de peróxido de hidrogênio 35% (H_2O_2 , Dinâmica®) e deixou-se em agitação por mais 15 min. Por fim, a solução foi levada ao ultrassom (Elmasonic P 60H) por 1h a 40°C, 80W e 37 Hz e em seguida lavada e centrifugada (Centrífuga ITR, modelo simplex II) até pH constante e posteriormente, seco em estufa a 100°C e armazenado

em recipiente adequado. Reservou-se em tubos Eppendorf® uma alíquota do sólido obtido na síntese, assim como uma alíquota do grafite comercial a fim de comparar os produtos finais.

4.2 Caracterização do óxido de grafeno (OG)

A caracterização do óxido de grafeno obtido na síntese se deu por meio de espectroscopia no infravermelho (FTIR), utilizando um espectrofotômetro FTIR da *Perkin Elmer* modelo *Frontier*, na faixa de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram preparadas a partir de misturas de KBr moído, com uma pequena quantidade do sólido (abaixo de 1% em massa em relação a massa total da pastilha) e os espectros foram selecionados com uma resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 32 varreduras.

Realizou-se também as medidas de difração de raios X (DRX) para o sólido obtido e para o grafite comercial. Os auto-orientadores foram colocados em amostras de vidro neutro e as medições foram realizadas no modo de reflexão usando um Difratômetro Empyrean $\text{K}\alpha\text{Cu}$ ($\lambda=1,542 \text{ \AA}$), que opera de 2 a 50 graus, com um tempo de permanência de 2 min.

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas no equipamento *Perkin Elmer* STA 6000, com aproximadamente 8 mg da amostra, colocadas em um platino aberto e pré-aquecido a 100°C durante 5 min. As medidas foram realizadas em atmosfera de nitrogênio a uma taxa de fluxo de 20 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e taxa de aquecimento de 20°C por min^{-1} até 900 °C.

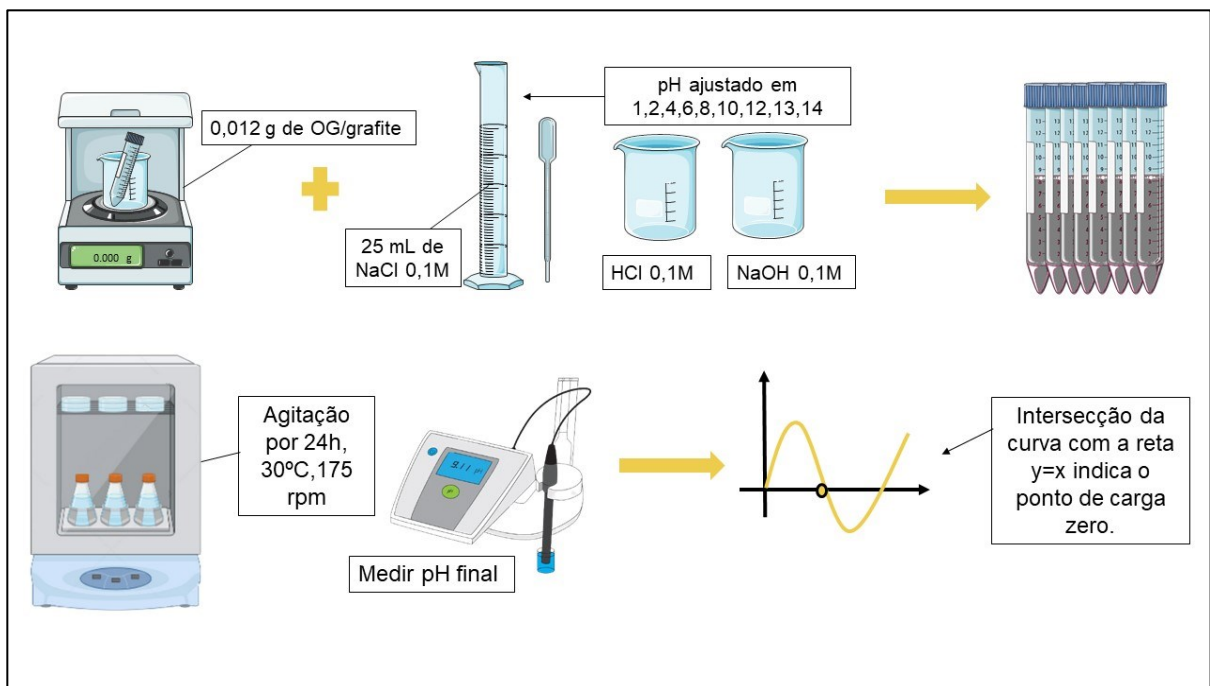
As medidas em MEV ocorreram em Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss EVO-MA10 com detector de elétrons secundários (para alto e baixo vácuo), detector de elétrons retroespalhados, detector de raios X (para EDS/EDX) e detector para STEM. As amostras em pó foram depositadas sob uma fita de cobre dupla-face e recobertas com ouro (metalização) para análise.

4.3 Ponto de carga zero (PCZ)

Com o intuito de definir a faixa de pH mais favorável ao processo de adsorção, determinou-se o valor de pH por meio da análise do Ponto de Carga Zero (pH_{pcz}) do sólido obtido na síntese, como mostra o esquema apresentado na Figura 8. Foram adicionadas 0,012g do óxido de grafeno obtido em 25 mL de uma solução de cloreto de sódio 0,1 M (NaCl, Isofar[®]) sob diferentes condições de pH (1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 13 e 14), que foram ajustados com solução de ácido clorídrico 0,1 M (HCl Moderna[®]) para os valores na faixa ácida e hidróxido de sódio 0,1 M (NaOH, Merck[®]) para os valores na faixa básica. O pHmetro utilizado para as determinações foi o Even, modelo PHS-3E.

Para atingir a condição de equilíbrio, as soluções foram levadas a agitação por 24h em incubadora shaker (modelo SL 221 – SOLAB) a 30°C e 175 rpm. A leitura do pH final foi realizada com os valores obtidos, expressos em um gráfico de variação do pH inicial em função do pH final, sendo a intersecção da curva com a reta $y=x$ indicando o ponto de carga zero (ČEROVIĆ et al., 2007).

Figura 8 - Diagrama da realização da análise do Ponto de Carga Zero



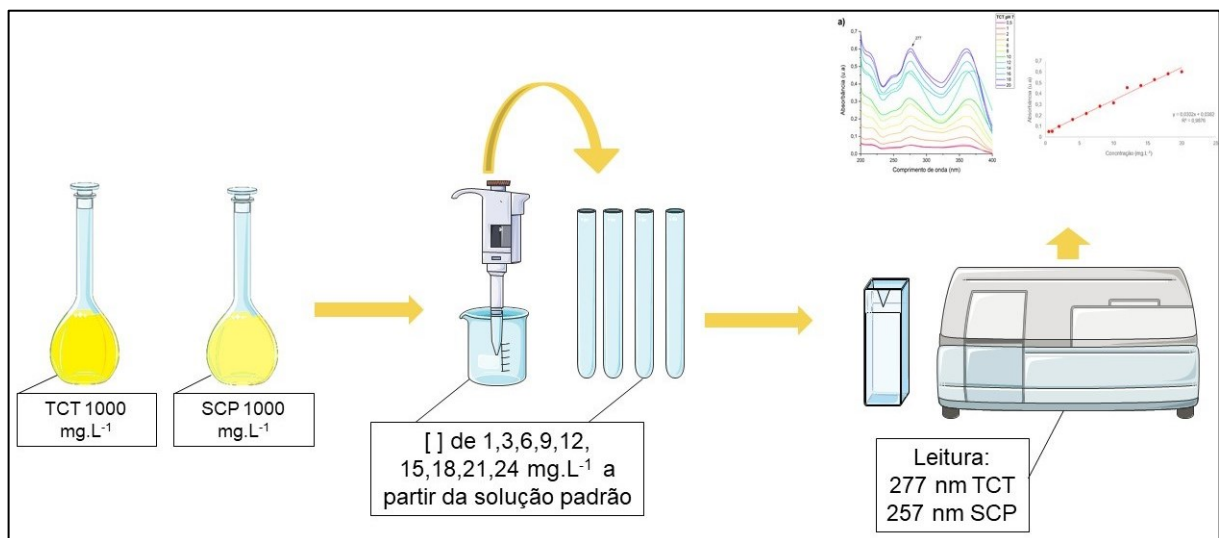
Fonte: Autoria própria (2022)

4.4 Padrões, soluções e Determinações analíticas dos fármacos

As medidas de determinação dos antibióticos foram realizadas com soluções a partir dos fármacos Tetraciclina (TCT) e Sulfacloropiridazina (SCP), na forma de padrão analítico (Sigma-Aldrich). As soluções estoque foram preparadas com concentração de 1000 mg L^{-1} , dissolvendo-se a TCT em água e a SCP em água acidificada com $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ (apenas para solubilizar o composto), como pode ser observado no Esquema apresenta na Figura 9. Posteriormente, a partir das soluções estoque, foram preparadas as soluções nas concentrações de trabalho.

A curva de calibração foi construída por meio da leitura da absorbância das soluções de cada antibiótico, com duplicatas de soluções com concentrações conhecidas de 1, 3, 6, 9, 12, 15, 18, 21 e 24 mg L^{-1} , utilizando espectrofotômetro de absorção molecular UV-Vis de varredura de feixe simples (PerkinElmer™ LAMBDA XLS), no intervalo de 200 a 400 nm, com resolução de 2 nm, e cubetas de quartzo com caminho óptico de 1 cm.

Figura 9 - Diagrama da realização dos padrões, soluções e determinações analíticas dos fármacos



Fonte: Autoria própria (2022)

4.5 Ensaios de adsorção e estudo das variáveis que afetam o processo

Os ensaios de adsorção foram realizados pelo método de bateladas em tubos tipo Falcon de 50 mL sob agitação, com monitoramento dos analitos TCT e SCP na

fase aquosa em ensaios individuais e em duplicata experimental. A partir dos valores obtidos para a concentração, calculou-se as quantidades de analitos adsorvidos utilizando a Equação 1, e a porcentagem de remoção pela Equação 2.

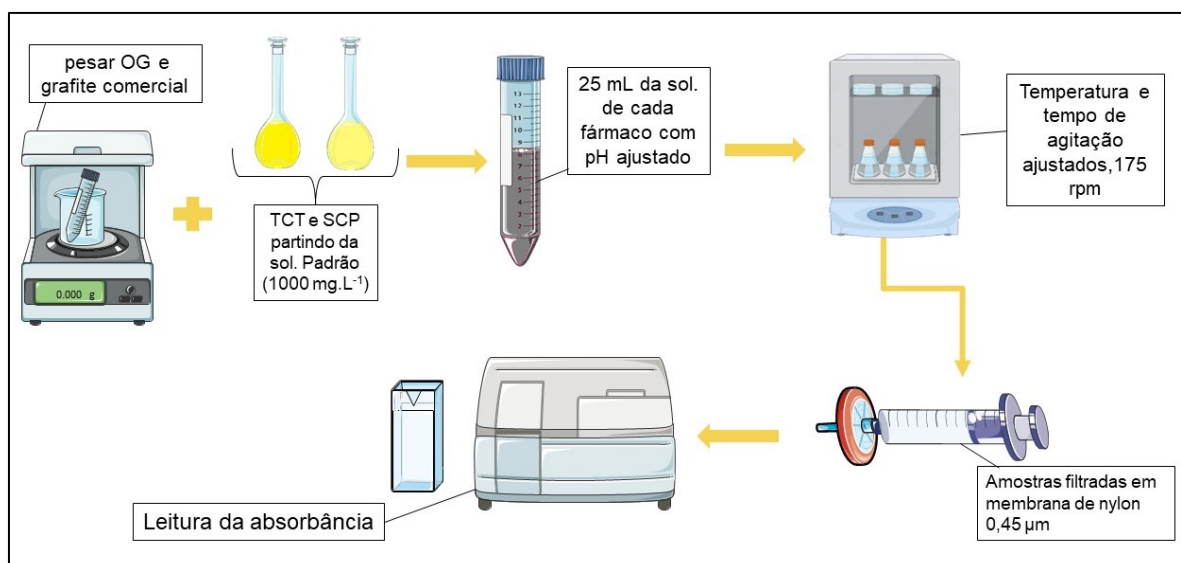
$$Q_{eq} = \frac{(C_i - C_e)}{m} * V \quad (1)$$

$$\% rem = \frac{(C_i - C_e)}{C_0} * 100 \quad (2)$$

Em que Q_{eq} é a quantidade de fármaco adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}), m é a massa do adsorvente (g), C_i é a concentração inicial de cada fármaco na solução (mg L^{-1}), C_e é a concentração de cada fármaco na solução em equilíbrio (mg L^{-1}) e V o volume da solução (L).

Realizou-se o estudo das variáveis que afetam o processo de adsorção, visto que o pH da solução, a quantidade de adsorvente, a concentração inicial do adsorvato, o tempo de contato e a área superficial são fatores que determinam a eficiência na remoção dos contaminantes por esse fenômeno. Todas as análises foram feitas de forma semelhante, como pode ser observado na Figura 10.

Figura 10 - Diagrama da realização dos ensaios para o estudo das variáveis que afetam o processo



Fonte: Autoria própria (2022)

Para avaliar o efeito da massa do adsorvente, realizaram-se as análises em duplicata utilizando-se uma solução com concentração de 15 mg L^{-1} de cada antibiótico obtida por diluição da solução estoque de 1000 mg L^{-1} . Foram adicionados 25 mL da solução 15 mg L^{-1} em tubo Falcon e analisada a influência das diferentes quantidades de massa de grafite comercial e do óxido de grafeno (0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01; 0,0125; 0,015; 0,0175; 0,02 g) o pH foi mantido em 7, a temperatura em 25°C e o tempo de contato foi de 12h.

Para estudo do efeito do pH, seguiu-se um procedimento similar, usando novamente solução de 15 mg L^{-1} dos analitos a temperatura de 25°C , tempo de 12 h e nessa etapa a massa de adsorvente usada correspondeu a 0,01 g. Foram testados valores de pH de 1, 3, 5, 7, 9, 11 e 13 ajustados na solução de trabalho.

Na avaliação do efeito da concentração do adsorvato, fixou-se o pH da solução em 7, a temperatura em 25°C , o tempo em 12h e a massa de adsorvente em 0,01 g. A partir disso, foram adicionados 25 mL de cada solução com as concentrações ajustadas em 1; 3; 6; 9; 12; 15; 18; 21 e 24 mg L^{-1} obtidas por diluição da solução estoque de 1000 mg L^{-1} .

Na verificação do efeito da temperatura, fixou-se o pH da solução em 7, a concentração das soluções de TCT e SCP em 15 mg L^{-1} , o tempo em 12 h e a massa de grafite e de óxido de grafeno em 0,01 g. Os tubos contendo 25 mL da solução de cada antibiótico foram submetidos a temperaturas de 20; 25; 30; 35; 40 e 45°C .

Por fim, investigou-se o tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente, fixando o pH da solução em 7, a concentração para cada analito em 15 mg L^{-1} , a massa de grafite e de óxido de grafeno em 0,01 g e a temperatura em 25°C . Foram investigados os tempos de 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120 min e 3, 4, 6, 8, 12 e 24 h.

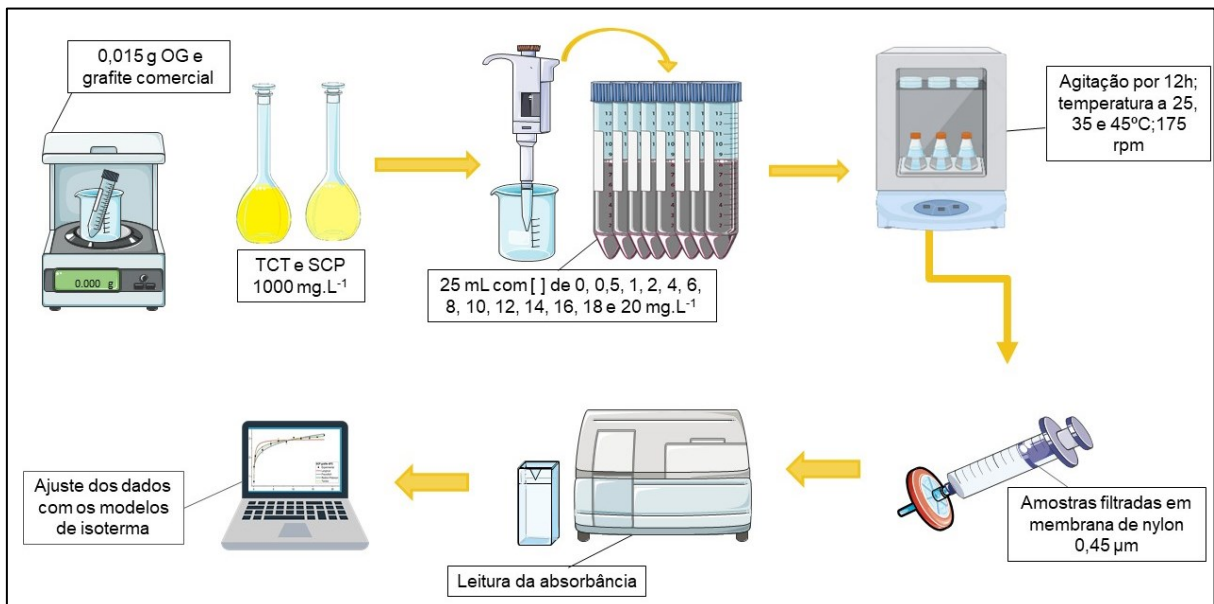
Em todos os procedimentos, as soluções foram levadas a incubadora shaker, submetidas a agitação a 175 rpm e retiradas nos tempos correspondentes. Após a condução dos testes, as amostras foram filtradas em membranas de nylon $0,45 \mu\text{m}$ e realizou-se as leituras de absorbância a fim de determinar as concentrações finais de TCT e SCP remanescentes na fase aquosa.

4.6 Equilíbrio de adsorção

O estudo do equilíbrio de adsorção foi realizado por meio das isotermas de adsorção, em ensaios experimentais em duplicata, nas melhores condições verificadas no estudo das variáveis para massa de OG e de pH obtidos, como pode ser observado na Figura 11. Para a condução dos ensaios, adicionou-se uma massa de 0,015 g de cada um dos sólidos em 25 mL de solução de cada um dos fármacos (TCT e SCP) em pH 7 e diferentes concentrações iniciais, sendo elas: 0, 0,5, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18 e 20 mg L⁻¹.

Manteve-se as amostras em agitação constante por 12h a 175 rpm, em temperaturas de 25,35 e 45°C. As soluções foram filtradas em membranas de nylon 0,45 µm e determinadas as concentrações em equilíbrio na fase aquosa. A quantidade adsorvida foi calculada pela Equação 1. Os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin, já descritos no item 3.4, foram utilizados nos ajustes dos dados experimentais obtidos, utilizando o *Software Origin® Graphing & Analysis*.

Figura 11 - Diagrama da realização do ensaio de Equilíbrio de Adsorção



Fonte: Autoria própria (2022)

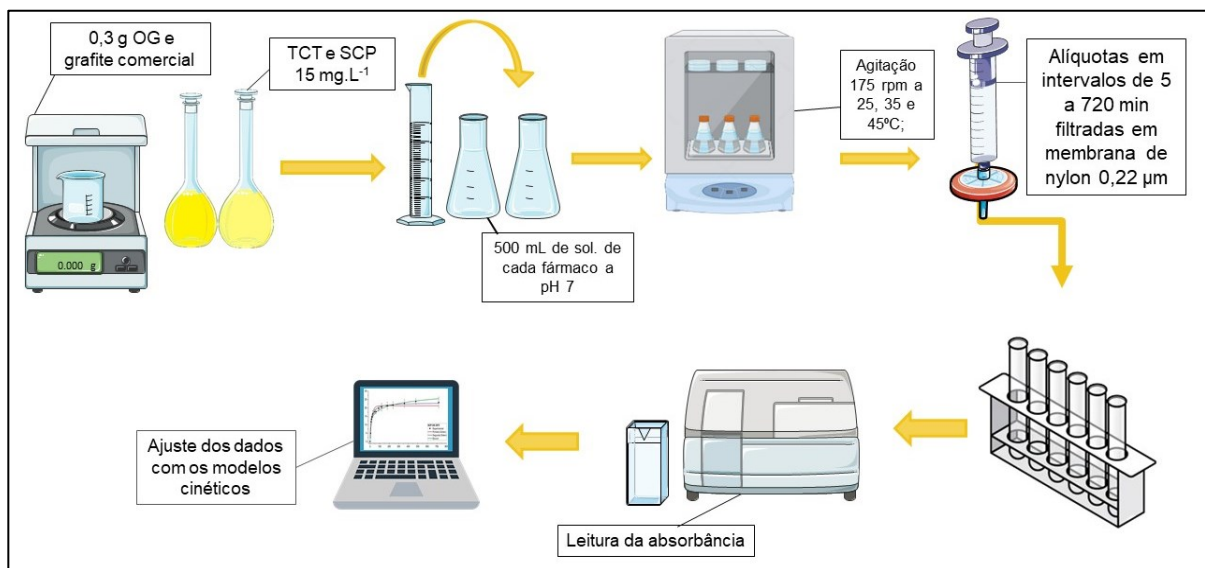
4.7 Cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção ocorreu em duplicatas experimentais, utilizando soluções de TCT e SCP com concentrações iniciais de 15 mg L^{-1} , nas condições de massa de óxido de grafeno e de grafite e de pH obtidas a partir do estudo do efeito das variáveis, como pode ser observado na Figura 12. Para a condução dos ensaios, adicionou-se uma massa de 0,3 g de cada um dos sólidos em 500 mL de solução de cada fármaco (mantendo-se assim a proporção de 0,01 g para 25 mL) em pH 7, com agitação constante por 12 h a 175 rpm em temperaturas de 25, 35 e 45°C .

Coletaram-se alíquotas da fase aquosa em intervalos de tempo de 0, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 360, 480, 720 min. As soluções foram filtradas em membranas de nylon $0,22 \mu\text{m}$ e determinadas as concentrações em equilíbrio na fase aquosa. A quantidade adsorvida foi calculada pela Equação 1.

Para avaliação dos dados cinéticos foram utilizados os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelo de Elovich já descritos no item 3.5 a fim de avaliar o decaimento da concentração de TCT e SCP ao longo do ensaio.

Figura 12 - Diagrama da realização do ensaio de Cinética de Adsorção



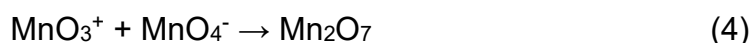
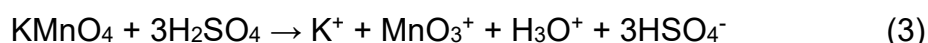
Fonte: Autoria própria (2022)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese do óxido de grafeno

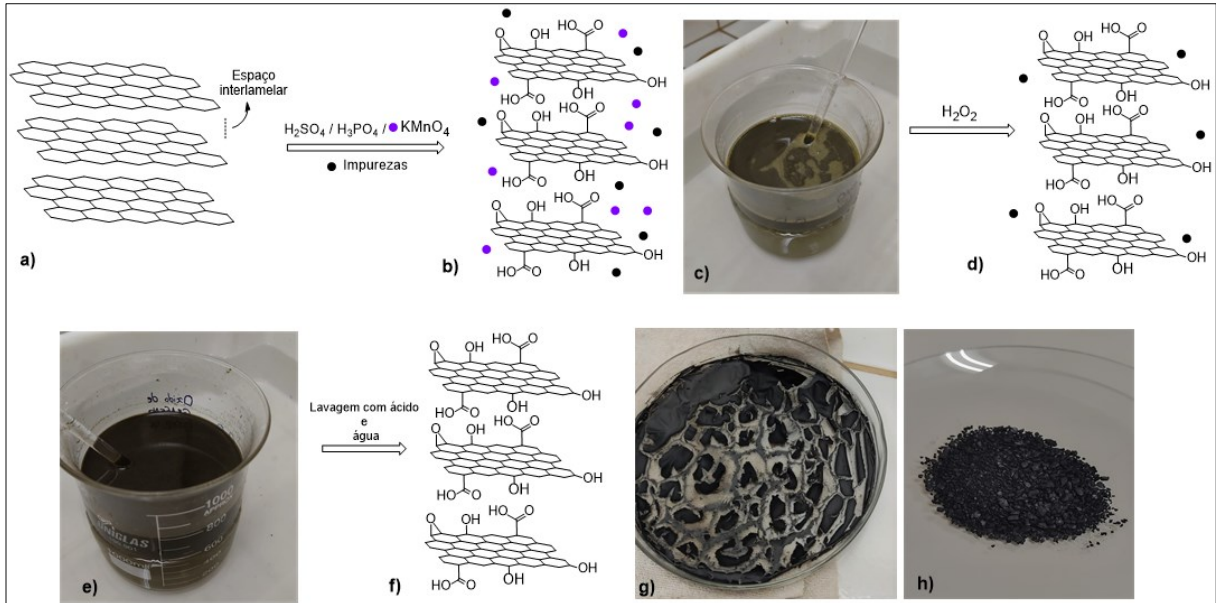
Para a obtenção do óxido de grafeno, utilizou-se o método de Hummers modificado. Adicionou-se ácido sulfúrico e ácido fosfórico concentrado juntamente com o permanganato de potássio a massa de grafite em pó para que houvesse a oxidação. Quando o grafite é oxidado a óxido de grafite, o espaçamento entre as lamelas é aumentado (Figura 13 (a)).

O permanganato de potássio é utilizado na síntese a fim de introduzir grupos funcionais na estrutura do óxido de grafeno (Figura 13 (b)). No decorrer da oxidação, o MnO_4^- é convertido em sua forma ativa Mn_2O_7 , fazendo com que a coloração da suspensão passe de preto para verde escuro (Figura 13 (c)), devido a formação do agente oxidante MnO_3^+ (Equação 3 e 4).



Com a suspensão em aquecimento, adicionou-se água na solução para separar as camadas de grafeno e em seguida adicionou-se Peróxido de Hidrogênio (H_2O_2) com o intuito de reduzir o permanganato que restou na solução (Figura 13 (d)) e com isso foi possível observar uma mudança na coloração de verde escuro para marrom (Figura 13 (e)). O óxido de grafeno, após a sonicação, ficou com coloração marrom escura, e, após as lavagens e centrifugação a fim de remover as impurezas restantes (Figura 13 (f)), o produto foi seco em estufa e desagregado (Figura 13 (g) e (h)).

Figura 13 - Etapas da síntese do Óxido de grafeno e estruturas químicas dos produtos obtidos durante o processo



Fonte: Autoria própria (2022)

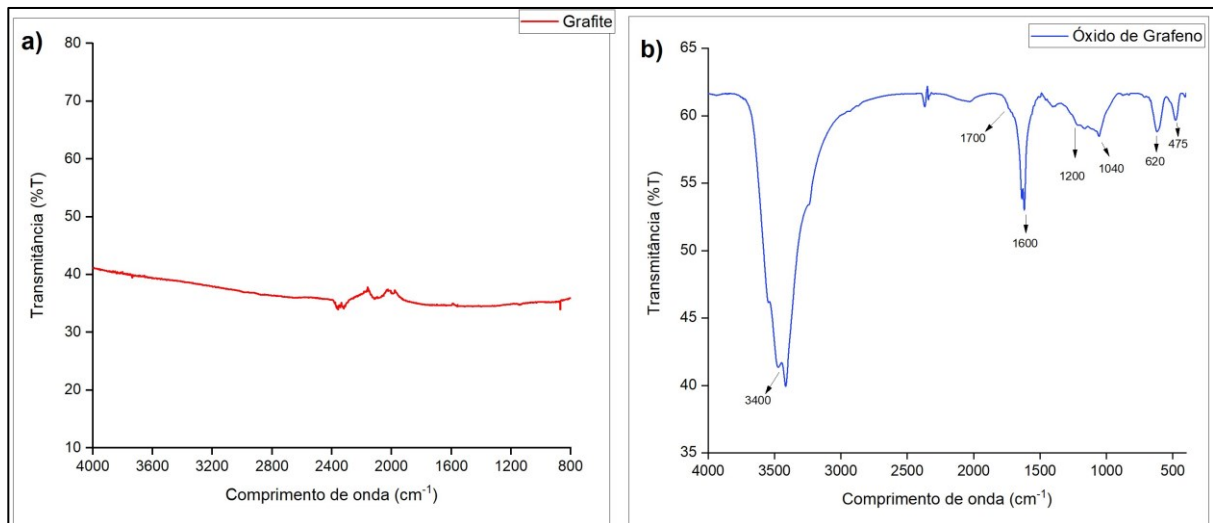
5.2 Caracterização do óxido de grafeno

5.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A fim de verificar os grupos funcionais presentes no grafite usado como precursor e no óxido de grafeno sintetizado, empregou-se a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Os espectros obtidos para cada composto são apresentados na Figura 14 (a) e (b);

A Figura 14 (a) corresponde ao grafite comercial, que foi utilizado como precursor para a produção do óxido de grafeno. Não foram observadas bandas significativas no espectro pelo fato desse composto conter apenas ligações simples carbono-carbono, resultando em bandas de baixa intensidade.

Figura 14 - Espectro infravermelho para o grafite (a) e para o óxido de Grafeno (b)



Fonte: Autoria própria (2022)

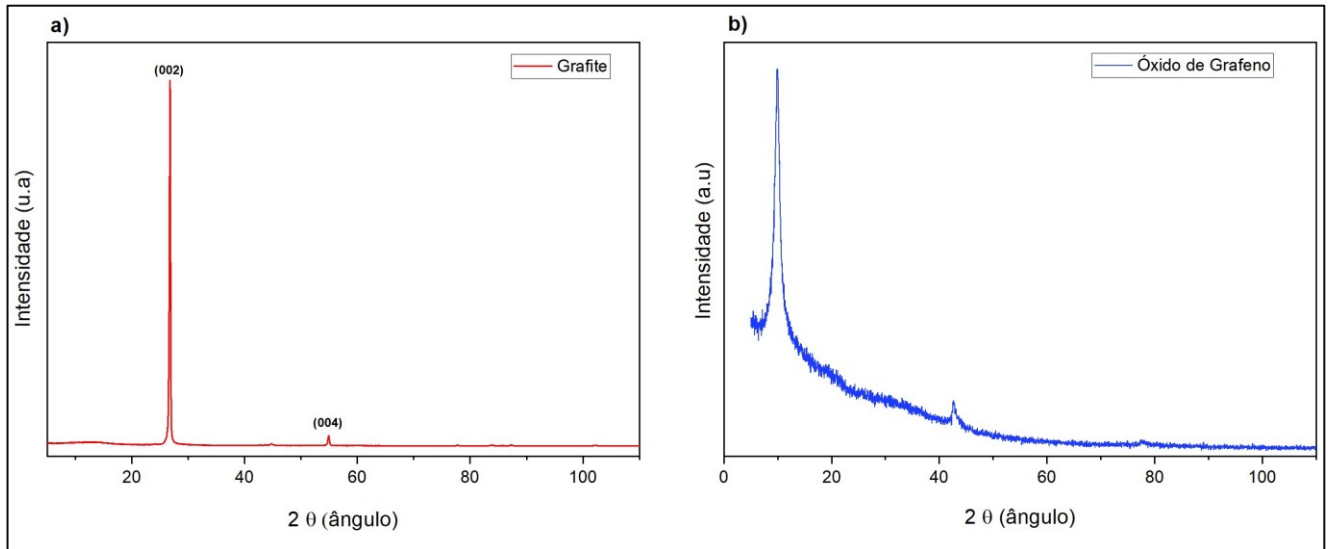
A Figura 14 (b) corresponde ao espectro do óxido de grafeno sintetizado. Observa-se uma banda larga em 3400 cm^{-1} que pode ser atribuída a presença do grupo OH na superfície do material. A banda que aparece por volta de 1700 cm^{-1} pode ser referente ao estiramento dos grupos carbonila (C=O) de ácidos carboxílicos, que tem bandas características ocorrendo em $1730\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$ (PAVIA et al., 2012), a banda que aparece em 1600 cm^{-1} pode ser atribuída ao grupo carboxílico (COOH). A banda que ocorre em 1200 cm^{-1} pode estar associada as ligações C-OH e a banda que aparece em 1040 cm^{-1} corresponde ao estiramento das ligações C-O-C associadas aos grupos epóxi, que tem bandas características na região de $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (PAVIA et al., 2012).

Resultados similares foram obtidos para a caracterização do OG por ÇALIŞKAN SALIHI et al. (2020), CHEN; GAO; LI (2015), GAO et al.(2012), LEE et al. (2019) e YADAV et al. (2018), onde podem ser observadas as bandas na faixa de $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ para o grupo OH, $\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ para a carbonila, $1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ para o grupo carboxílico e $\sim 1040\text{ cm}^{-1}$ para os grupos epóxi. Para o grafite, BERA et al. (2018), GALPAYA et al. (2014) e RUIZ et al. (2019) obtiveram resultados similares, não havendo bandas significativas, indicando estrutura inerte. Dessa forma, os trabalhos citados corroboram com os resultados que foram obtidos na pesquisa.

5.2.2 Difração de raios X (DRX)

Na Figura 15 são apresentados os difratogramas de raios X para o óxido de grafeno sintetizado e para o grafite comercial.

Figura 15 - Espectros de difração de raios X (DRX) de grafite (a) e óxido de grafeno sintetizado (b)



Fonte: Autoria própria (2022)

A Figura 15 (a) apresenta os padrões de DRX para o grafite e para o óxido de grafeno obtido na síntese. Observa-se que o grafite exibe um pico de maior intensidade em $2\theta = 26,7^\circ$ e um pico de menor intensidade em $2\theta = 54,8^\circ$, que correspondem aos planos (002) e (004) respectivamente, característicos da estrutura do material, correspondendo com os dados do Centro Internacional de Dados de Difração (ICDD nº 004-041-1487).

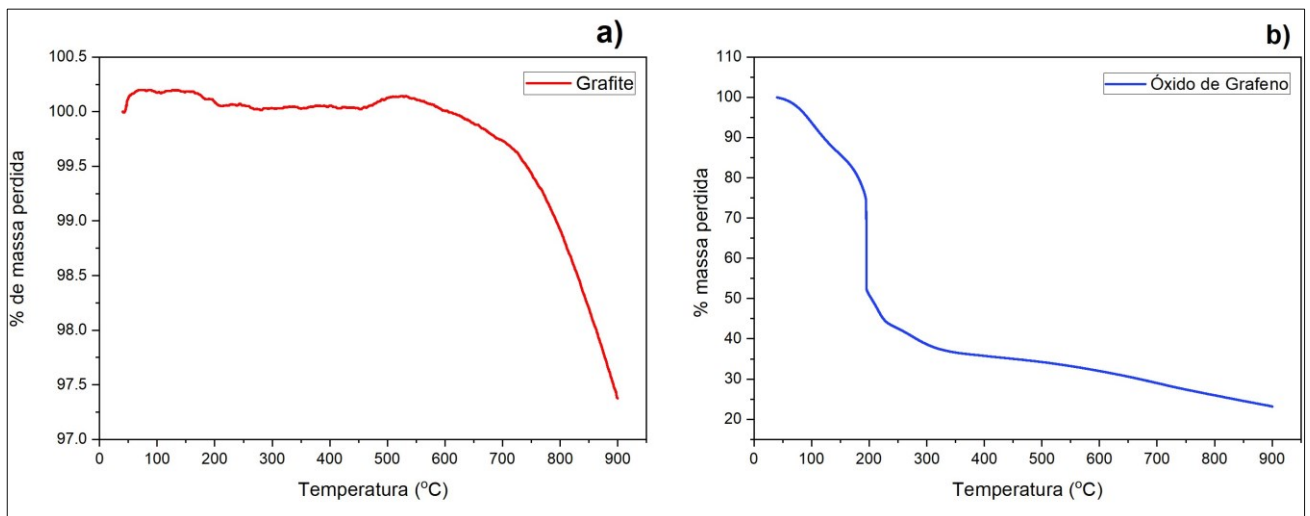
É possível notar que, após a oxidação do grafite para a obtenção do óxido de grafeno, o pico característico do grafite (002) desaparece e dois novos picos aparecem, de maior intensidade em $2\theta = 9,9^\circ$ e um pico de menor intensidade em $2\theta = 42,6^\circ$, correspondendo a oxidação do grafite (Figura 15 (b)). De acordo com estudos prévios, (AIN et al., 2019; BARATHI et al., 2014; RANJAN et al., 2018; SHEN et al., 2019), o espaçamento entre camadas do grafite é de $3,37 \text{ \AA}$ e após sua oxidação, com o novo pico em torno de 9° , houve uma distância intercamada de $\sim 9,10 \text{ \AA}$, o que confirma a expansão e esfoliação das camadas de grafite e, conseqüentemente, a síntese bem sucedida.

5.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

Na análise termogravimétrica do grafite (Figura 16 (a)) nota-se que o grafite comercial não se decompõe até 500 °C, perdendo cerca de 97,3% da sua massa a 900°C, confirmando sua alta estabilidade térmica.

Já para a análise termogravimétrica do óxido de grafeno (Figura 16 (b)), observa-se que houve uma queda na porcentagem em relação a massa de OG de 99,8% a 41,4°C para 84,16% a 161,04°C, isso se deve a eliminação de moléculas de água que estavam adsorvidas na amostra. Além disso, notou-se uma diminuição na porcentagem de 74,5% a 194,4°C para 36,24% a 368,54°C referente a decomposição dos grupos de oxigênio utilizados na oxidação. Por fim, atingiu-se o percentual de 23,2% a 898,5°C, correspondente a combustão e degradação final do material, resultando em um total de 76,80% de decomposição do óxido de grafeno.

Figura 16 - Análise termogravimétrica do grafite (a) e do óxido de grafeno (b)



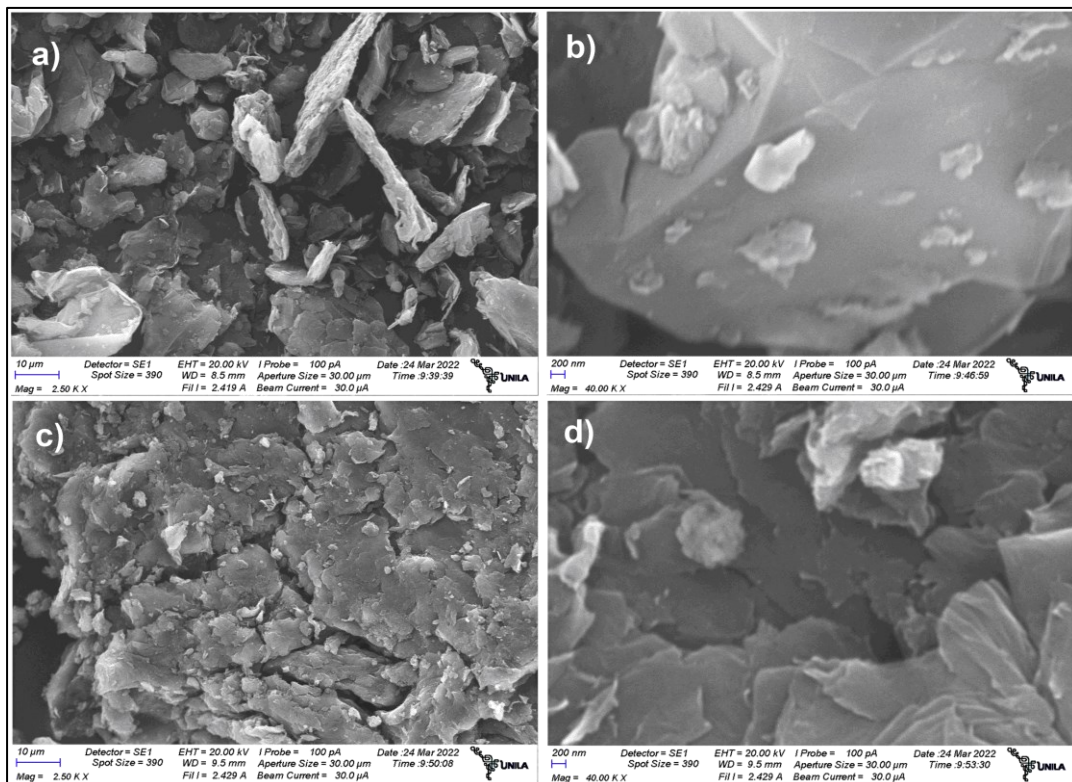
Fonte: Autoria própria (2022)

Resultados semelhantes aos obtidos foram observados por FATHY et al. (2016), KARAKOTI et al. (2020), SHARMA et al. (2013) e SHEN et al. (2019), apresentando três perdas distintas significativas para o OG e uma estabilidade do grafite até ~500-600°C.

5.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica que fornece informações sobre a topografia e composição das superfícies de diversos materiais, comumente aplicada em diferentes tipos de materiais de carbono a fim compreender suas microtexturas (HENNING; ADHIKARI, 2017; YOSHIDA; KABURAGI; HISHIYAMA, 2016). Portanto empregou-se a MEV com o intuito de observar a estrutura e morfologia do grafite e do óxido de grafeno.

Figura 17 - Micrografia do grafite comercial com aproximação de 2.50x (a) e a 40x (b) e do óxido de grafeno com aproximação de 2.50x (c) e 40x (d)



Fonte: Autoria própria (2022)

Observando a morfologia do grafite (Figura 17 (a) e (b)) é possível notar um aspecto de placas finas com uma superfície mais lisa, compacta e homogênea, com bordas regulares, confirmando a estrutura lamelar característica do grafite.

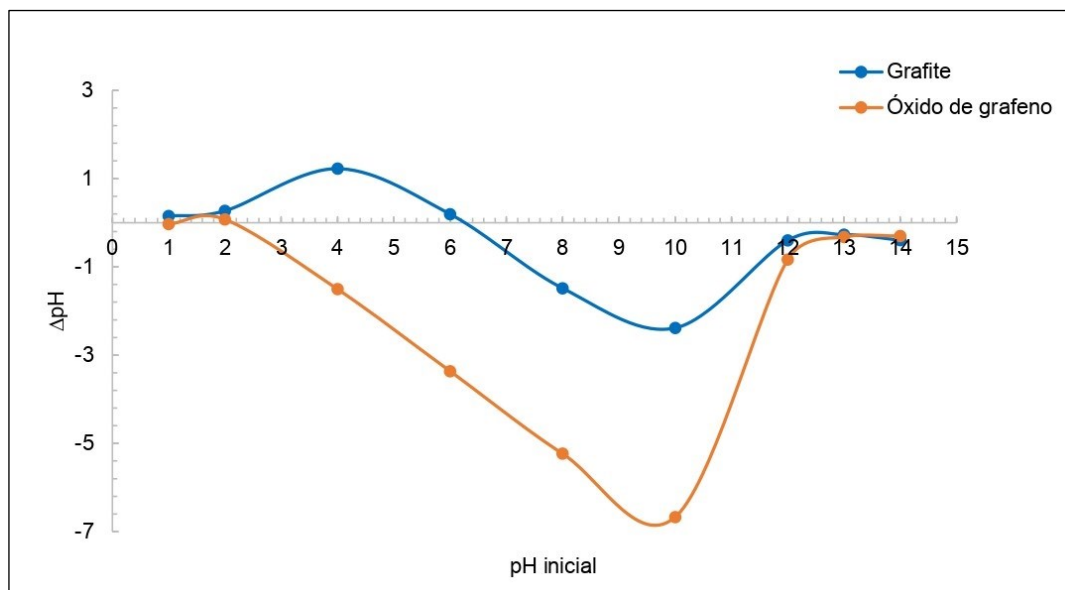
Quando o grafite é oxidado sua morfologia se altera, como pode ser observado na Figura 17 (c) e (d), que correspondem ao óxido de grafeno. É possível observar uma superfície mais irregular, com um aspecto mais escamado e heterogêneo que se assemelha a folhas amassadas/superpostas, o que indica o

espaçamento das lamelas visto que, com a entrada dos grupos de oxigênio (hidroxilas, epóxis, ácido carboxílico, etc.), ocorre a esfoliação das folhas de grafeno. Morfologias similares aos resultados obtidos foram observadas por KIGOZI et al. (2020), NAJAFI et al. (2015), OLIVEIRA et al. (2018) e SIBURIAN et al. (2018).

5.3 Determinação do ponto de carga zero

Os valores do ponto de carga zero são utilizados para presumir a carga superficial do adsorvente em função do pH. A Figura 18 apresenta os valores de pH_{PCZ} para o grafite, de aproximadamente 6,25, e para o óxido de grafeno obtido na síntese, valores em torno de 2,2.

Figura 18 - Ponto de carga zero para o grafite e para o Óxido de Grafeno



Fonte: Autoria própria (2022)

Abaixo dos valores de pH_{PCZ} , o sólido apresenta uma carga superficial positiva, favorecendo a adsorção de ânions e, acima deste valor, a superfície está carregada negativamente, favorecendo a adsorção de cátions.

Portanto, os resultados indicam que, para a forma aniônica dos fármacos, tanto da TCT quanto da SCP, o grafite puro em pH próximo a 6,25 terá mais eficiência de remoção e o óxido de grafeno, em pH próximo a 2,2.

Acima de 6,25 o grafite puro adsorve a forma catiônica da TCT e da SCP, com valores de pH de 0 a 4 e 0 a 6 respectivamente. Abaixo de 6,25, ocorre a adsorção da

forma aniônica destes fármacos, em torno de 4 a 14 para a SCP e de 8 a 14 para a TCT.

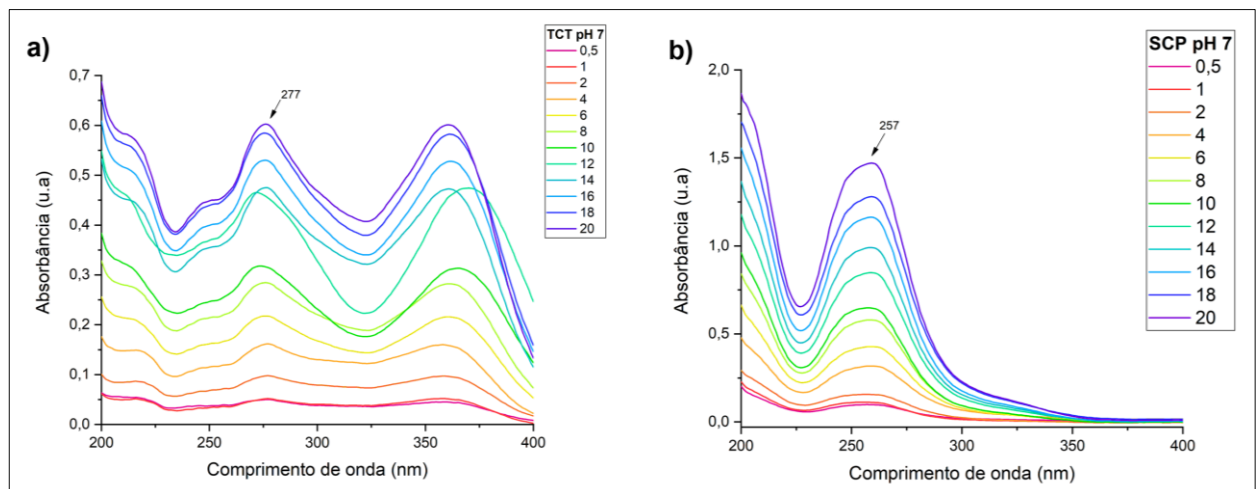
Já para o Óxido de grafeno, acima de 2,2 espera-se que ocorra a adsorção da forma catiônica da TCT e SCP, com valores entre 0 a 4 e 0 a 6 respectivamente. Abaixo de 2,2, tem-se a adsorção da forma aniônica dos fármacos, em torno de 4 a 14 para a SCP e 8 a 14 para a TCT.

Resultados de pH_{PCZ} semelhantes foram observados por Araújo (2018), com valores de aproximadamente 2,01 e 2,38 para as sínteses de OG realizadas; Fraga et.al (2020) observou valores baixos de PCZ para o OG, de aproximadamente 2,43 e FANTINEL (2020) obteve um pH_{PCZ} com valor de 2,81, resultados esses que corroboram com os obtidos neste estudo.

5.4 Determinações analíticas e caracterização dos antibióticos

O comportamento dos espectros de absorção UV-vis para a TCT e SCP na concentração de 0,5 a 20 mg L⁻¹ e pH 7 mostram que a TCT tem duas bandas principais, porém a que está localizada na faixa de 277 nm se mostra mais aguda em todas as concentrações, sendo portanto a escolhida para a realização dos ensaios. A SCP tem a banda principal bem definida em 257 nm, como pode ser visto nas Figuras 19 (a) e (b), respectivamente.

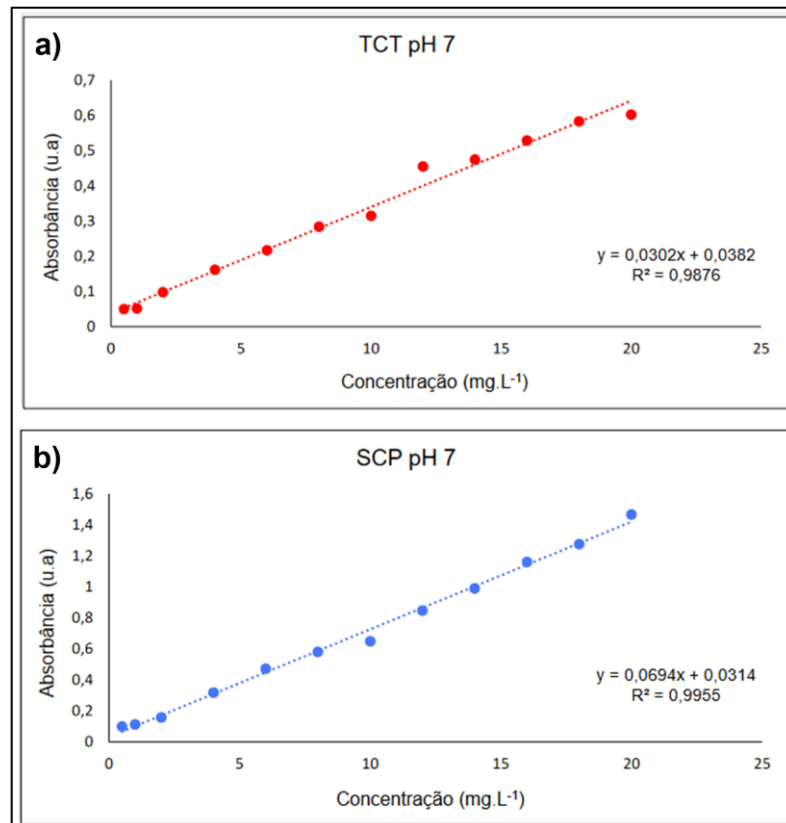
Figura 19 - Espectro de absorção UV-vis para a TCT (a) e SCP (b), pH 7 e concentração de 0,5 a 20 mg L⁻¹



Fonte: Autoria própria (2022)

A curva de calibração foi preparada para ambos os fármacos em pH 7, com as concentrações de 0,5 a 20 mg L⁻¹ e estão representadas nas Figuras 20 (a) e (b) para a TCT e SCP respectivamente. Observa-se que as regressões lineares apresentam coeficiente de correlação próximo de 1, ou seja, tais correlações são adequadas para quantificar a concentração das amostras pela absorbância apresentada.

Figura 20 - Curva de calibração na faixa de 0,5 a 20 mg L⁻¹ para TCT e SCP em pH 7



Fonte: Autoria própria (2022)

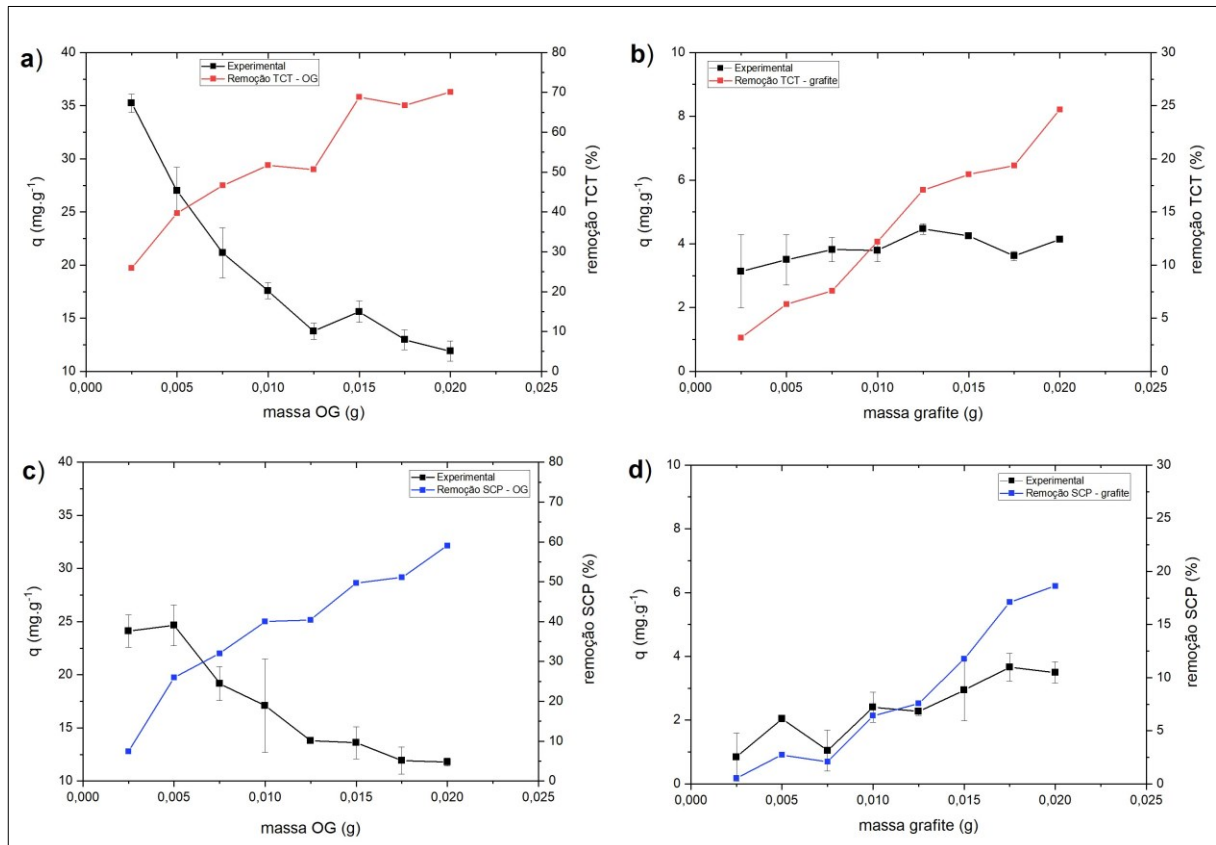
5.5 Variáveis que afetam o processo de adsorção no óxido de grafeno

5.5.1 Efeito da quantidade de adsorvente

Os resultados, apresentados na Figura 21 (a) e (b) mostraram que a eficiência de remoção da TCT foi de 11,9 mg em 0,02 g de óxido de grafeno, correspondendo a uma remoção de 70% e 4,13 mg em 0,02 g de grafite, com remoção de 24%.

Para a SCP, observou-se uma remoção de 11,8 mg em 0,02 g de óxido de grafeno, correspondendo a uma remoção de 59% e 3,5 mg em 0,02 g de grafite, correspondendo a uma remoção de 18,6% Figura 21 (c) e (d).

Figura 21 – Quantidade adsorvida e Variação da eficiência de remoção da TCT em OG e grafite (a,b) e SCP em OG e grafite (c,d) em função da massa ([TCT e SCP] = 15 mg L⁻¹; pH=7; T=25°C; 12h; 175 rpm)



(- Eficiência de remoção de TCT; - Eficiência de remoção SCP)

Fonte: Autoria própria (2022)

Com base nos resultados obtidos, observa-se que o óxido de grafeno foi o material que removeu os fármacos de forma mais eficaz, o que pode estar relacionado a grande área superficial que é característica desse material.

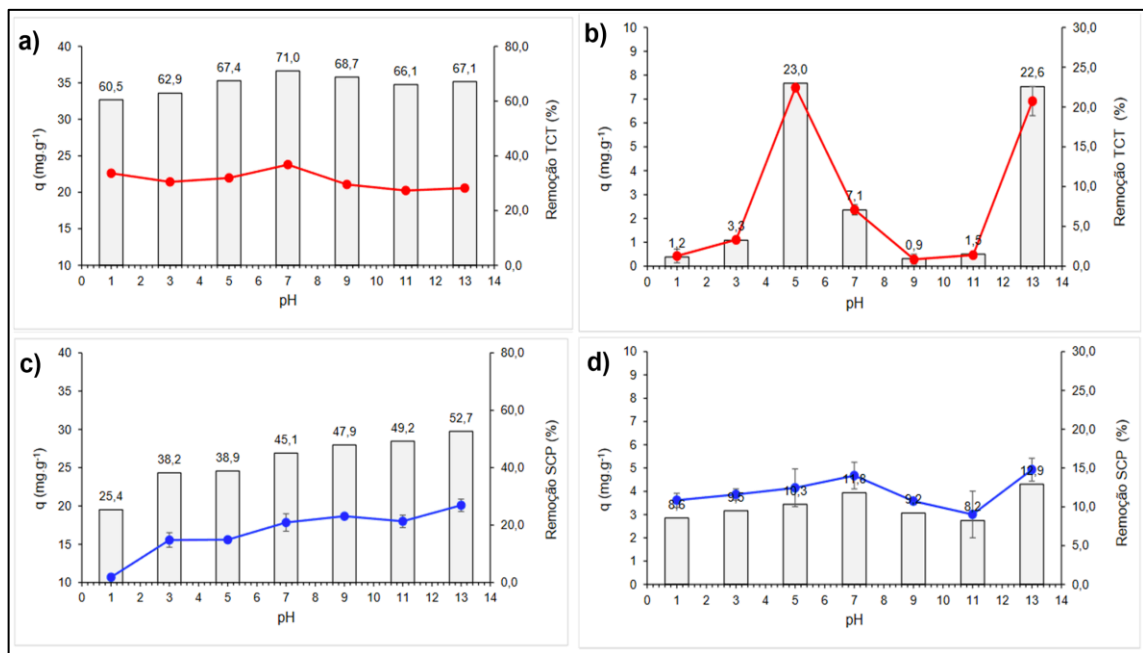
Também é possível notar que, quando há um aumento da massa do adsorvente, o processo de adsorção é favorecido, visto que a área superficial disponível é maior e, conseqüentemente, há mais sítios ativos disponíveis, aumentando a interação com os fármacos (KOLLURU et al., 2021).

Considerando a faixa de massa de adsorvente considerou-se adequado um valor entre 0,01 e 0,015g.

5.5.2 Efeito do pH da solução

O pH da solução é outro fator importante no processo de adsorção pois pode alterar a carga tanto dos adsorventes quanto dos adsorvatos. Os resultados da análise do efeito do pH da solução estão representados na Figura 22.

Figura 22 - Quantidade adsorvida e Variação da eficiência de remoção da TCT em OG e grafite (a,b) e SCP em OG e grafite (c,d) em função do pH ([TCT e SCP] = 15 mg L⁻¹; m=0,01g; T=25°C; 12h; 175 rpm



(- quantidade de TCT adsorvida; - quantidade de SCP adsorvida)

Fonte: Autoria própria (2022)

Na Figura 22 (a) foi possível observar que a melhor remoção da TCT em contato com o OG se deu em pH 7, sendo removidos cerca de 23,7 mg g⁻¹, representando 71% de remoção. Já para o grafite (Figura 22 (b)), observou-se uma melhor remoção com o pH em torno de 5, removendo cerca de 7,4 mg g⁻¹, representando uma remoção de 23%.

Para a SCP em contato com o OG, observou-se uma melhor remoção com o pH em torno de 13, removendo cerca de 52,7% do fármaco, em torno de 20,08 mg g⁻¹ (Figura 22 (c)). Para o grafite em contato com a SCP, a melhor taxa de remoção foi em pH 13, removendo cerca de 12,9%, em torno de 4,9 mg g⁻¹ (Figura 22 (d)).

Os resultados obtidos podem ser relacionados ao pHP_{CZ} e também a especiação dos pHs de cada fármaco. O óxido de grafeno remove a forma negativa,

tanto da SCP quanto da TCT, pois abaixo de seu valor de pH_{PCZ} (2,2), sua carga superficial é positiva e, de acordo com a especiação dos antibióticos, na faixa de pH apresentada em cada resultado, ambos os fármacos apresentam carga negativa. O grafite remove a TCT em sua forma positiva e a SCP em sua forma negativa, também de acordo com o pH_{PCZ} (6,2) e com a especiação dos antibióticos pelo pH.

De acordo com Li (2019), quando a superfície dos nanocompostos a base de grafeno é carregada positivamente as ligações aniônicas são favorecidas devido à interação eletrostática. Quando a superfície é carregada negativamente, normalmente em faixas de pH mais altas, os íons de antibióticos catiônicos são adsorvidos de forma mais eficaz, corroborando então com os resultados obtidos. O pH 7 foi definido como o valor mais adequado, considerando a neutralidade e a eficiência observada para a TCT.

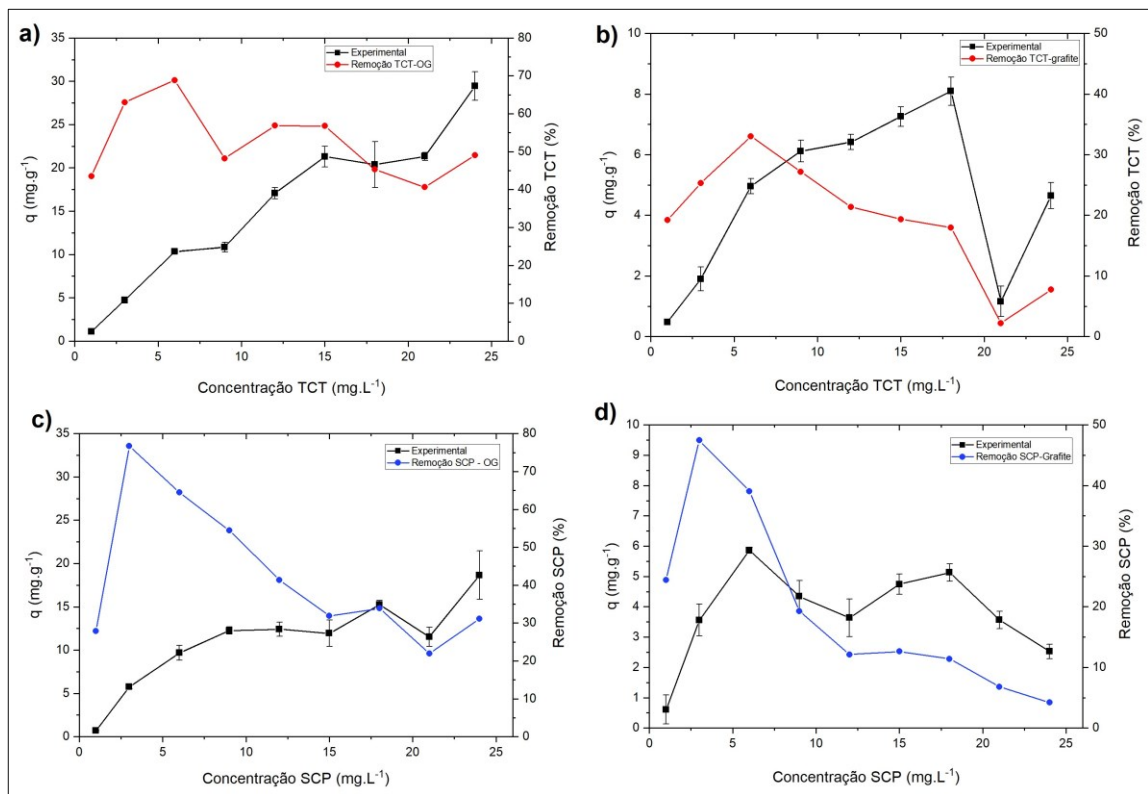
5.5.3 Efeito da concentração dos fármacos

A quantidade de TCT adsorvida no equilíbrio cresceu à medida que a concentração foi aumentada, comportamento que também pode ser observado na adsorção da SCP. Entretanto, a eficiência de remoção de ambos os fármacos diminuiu a medida que a concentração de cada antibiótico foi aumentada.

Essa característica pode estar relacionada a diminuição de locais de adsorção que estão disponíveis, visto que a quantidade de antibiótico aumenta, mas os sítios ativos para a interação não (SINGLA; GOEL; SINGHAL, 2016).

Pode-se notar na Figura 23 (a) que a remoção da TCT pelo OG tem um decaimento mais leve do que quando comparado a remoção da mesma pelo grafite (Figura 23 (b)), em que se observa um decaimento mais expressivo na remoção. O máximo de eficiência de remoção foi atingido em $10,3 \text{ mg g}^{-1}$, removendo cerca de 68,9% da TCT em contato com o OG na concentração de 6 mg L^{-1} e para a TCT em contato com o grafite, cerca de $4,95 \text{ mg g}^{-1}$ com remoção de 33% na concentração de 9 mg L^{-1} .

Figura 23 - Quantidade adsorvida e Variação da eficiência de remoção da TCT (a,b) e SCP (c,d) por OG e grafite em função da concentração (pH=7; m=0,01g; T=25°C; 12h; 175 rpm)



(- Eficiência de remoção de TCT; - Eficiência de remoção SCP)

Fonte: Autoria própria (2022)

As Figuras 23 (c) e (d) apresentam a remoção da SCP em OG e grafite, respectivamente. Diferentemente dos gráficos da TCT, nota-se que para a SCP os percentuais de remoção diminuem drasticamente conforme há o aumento da concentração. O máximo de eficiência de remoção para a SCP em contato com o OG foi atingido em 5,75 mg g⁻¹ com porcentagem de 76,7%. Já para o grafite, obteve-se o máximo em 3,55 mg g⁻¹ com remoção de 47,5%, ambos com o fármaco na concentração de 6 mg L⁻¹.

É possível notar que a remoção por OG é maior e mais eficaz quando comparado ao grafite, isso pode ser relacionado a grande área superficial e aos diversos grupos funcionais que estão presentes na superfície do adsorvente sintetizado, fazendo com que haja mais sítios ativos e interações com o adsorvato.

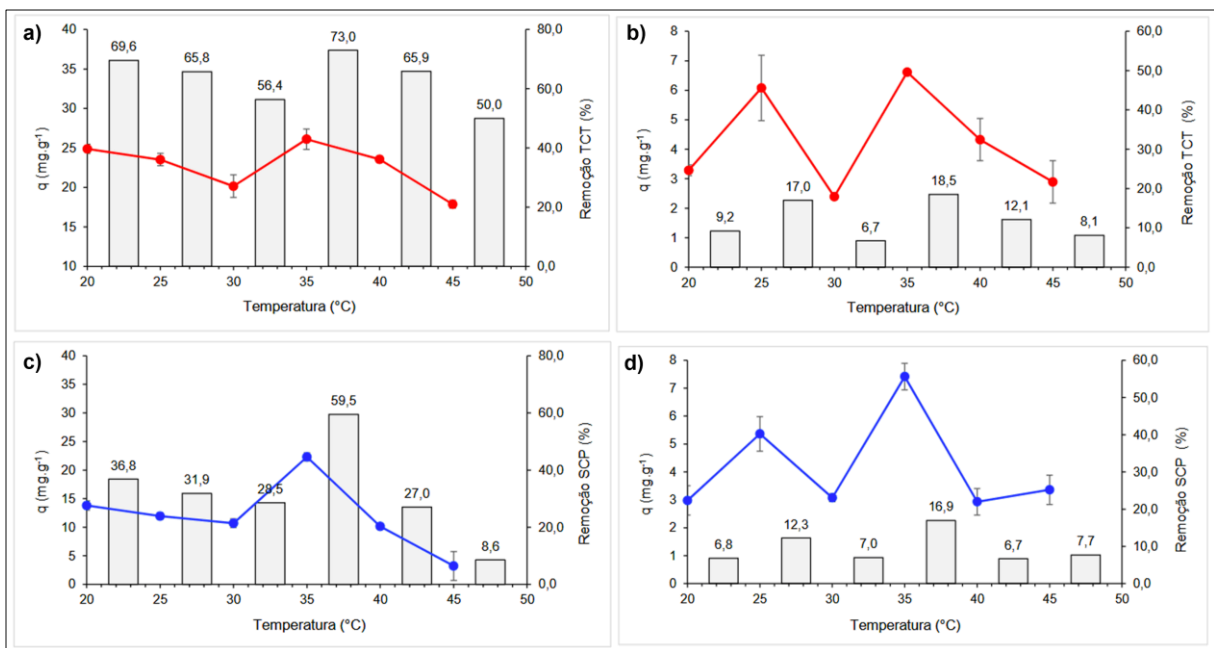
Admitiu-se a faixa entre 10 e 15 mg L⁻¹ como adequadas para o estudo cinético e de equilíbrio de adsorção para a TCT e SCP.

5.5.4 Efeito da temperatura na adsorção

Nos processos de adsorção, a temperatura afeta principalmente a constante de velocidade. Portanto, o aumento da temperatura leva a mudanças na capacidade de adsorção, pelo fato de haver um aumento na energia cinética e mobilidade das espécies adsorventes (NASCIMENTO et al., 2014).

O efeito da temperatura na capacidade de adsorção da TCT pelo OG e grafite é mostrado na Figura 24 (a) e (b), respectivamente. Os resultados indicam que o máximo de eficiência de remoção foi atingido com a temperatura da solução a 35°C, removendo cerca de 73% (25,1 mg g⁻¹) da TCT em contato com o OG e 18,5% (6,61 mg g⁻¹) em contato com o grafite.

Figura 24 - Variação da eficiência de remoção da TCT (a,b) e SCP (c,d) por OG e grafite em função da temperatura ([TCT e SCP]=15 mg L⁻¹; m=0,01g; pH=7; 12h; 175 rpm



(- Eficiência de remoção de TCT; - Eficiência de remoção SCP)

Fonte: Autoria própria (2022)

Para a SCP, Figura 24 (c) e (d), foi possível observar o mesmo perfil de temperatura, com resultados indicando um máximo de eficiência de remoção com a solução a 35°C, removendo cerca de 59,5% (22,3 mg g⁻¹) da SCP em contato com o OG e 16,9% (7,41 mg g⁻¹) em contato com o grafite.

Notou-se que, com o aumento da temperatura para 45°C, houve um decréscimo na capacidade de remoção, caindo para 50% (17,8 mg g⁻¹) e 8,1% (2,89 mg g⁻¹) para a TCT em contato com o OG e grafite, respectivamente. A mesma característica foi observada para a SCP em contato com o OG e grafite, com a porcentagem de remoção caindo a 8,6% (3,21 mg g⁻¹) e 7,7% (3,35 mg g⁻¹) respectivamente.

Com base nos resultados, sugere-se que a interação entre as moléculas do adsorvato e adsorvente sejam fracas (forças de Van der Waals e/ou interações eletrostáticas), existindo a possibilidade de um processo de dessorção e indicando um processo reversível, o que explica a redução da quantidade adsorvida a altas temperaturas.

Para as etapas posteriores de cinética e equilíbrio de adsorção foram admitidas as temperaturas de 25, 35 e 45°C.

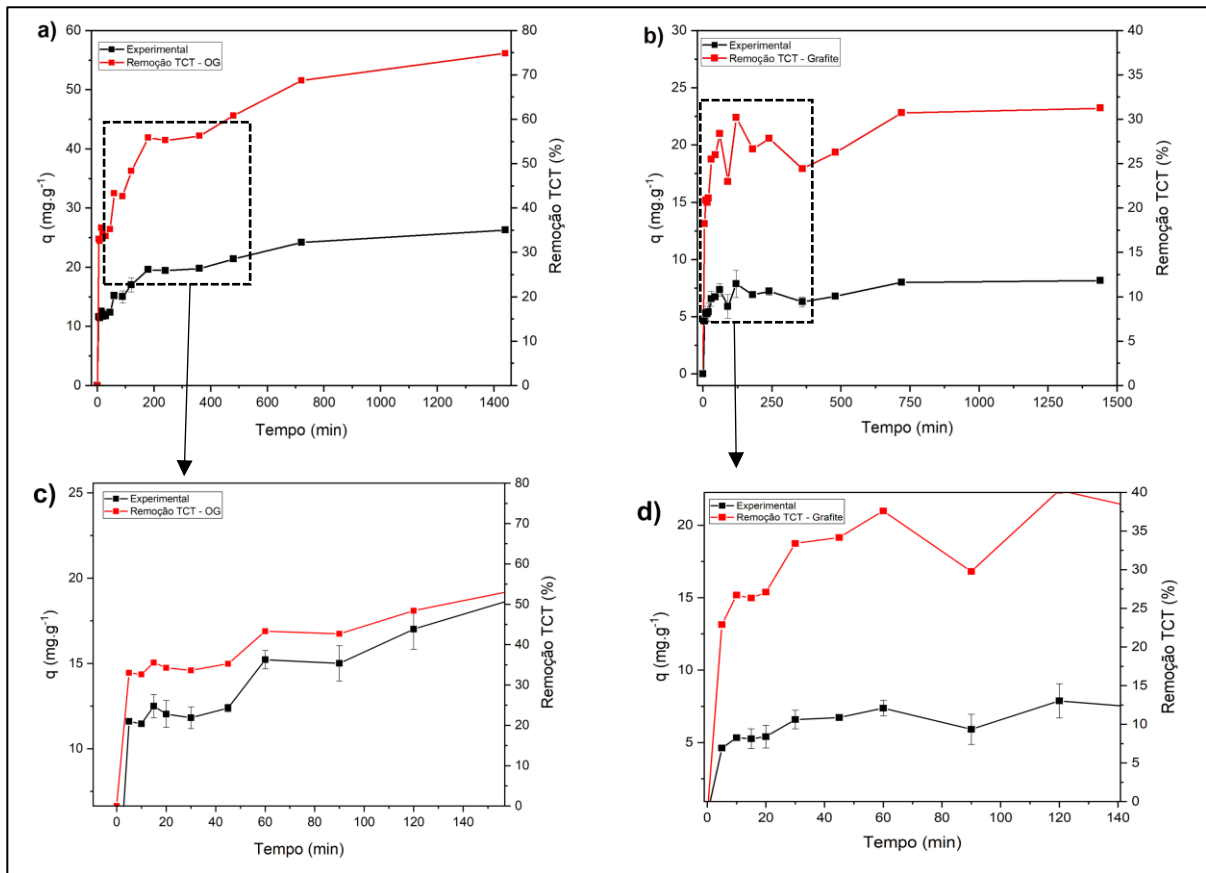
5.5.5 Efeito do tempo de contato

A Figura 25 apresenta o efeito do tempo de contato para a TCT em contato com o OG e com o grafite, respectivamente.

Foi possível observar que a remoção da TCT em contato com o OG (Figura 25 (a) e (c)) não variou muito nos primeiros 45 minutos, removendo de 32 a 35% do fármaco em solução, cerca de 11 a 12 mg g⁻¹. A partir de 90 minutos foi possível observar um aumento gradual na porcentagem de remoção e conseqüentemente um aumento na quantidade de TCT adsorvida, variando de 15 mg.g⁻¹ (42,7%) no tempo de 90 minutos a 26,5 mg g⁻¹ (74,9%) em 24 horas, sendo este o tempo com o máximo de adsorção.

Notou-se que, para a TCT em contato com o grafite (Figura 25 (b) e (d)), a partir de 30 minutos já não houve uma grande variação na quantidade de TCT adsorvida, variando de 6,6 mg g⁻¹ (18,7%) a 8,16 mg g⁻¹ (23,2%) em 24 horas, sendo este o tempo em que houve o máximo de adsorção. Pode-se observar que no tempo de 90 minutos houve uma queda na quantidade adsorvida e também na porcentagem de remoção (5,90 mg g⁻¹, 16,8%) fato que pode ser relacionado a uma possível dessorção.

Figura 25 - Quantidade adsorvida e Variação da eficiência de remoção da TCT em OG (a, c) e grafite (b, d) em função do tempo ([TCT]=15 mg L⁻¹; m=0,01g; pH=7; T=25°C; 175 rpm)



(- Eficiência de remoção de TCT; - Eficiência de remoção SCP)

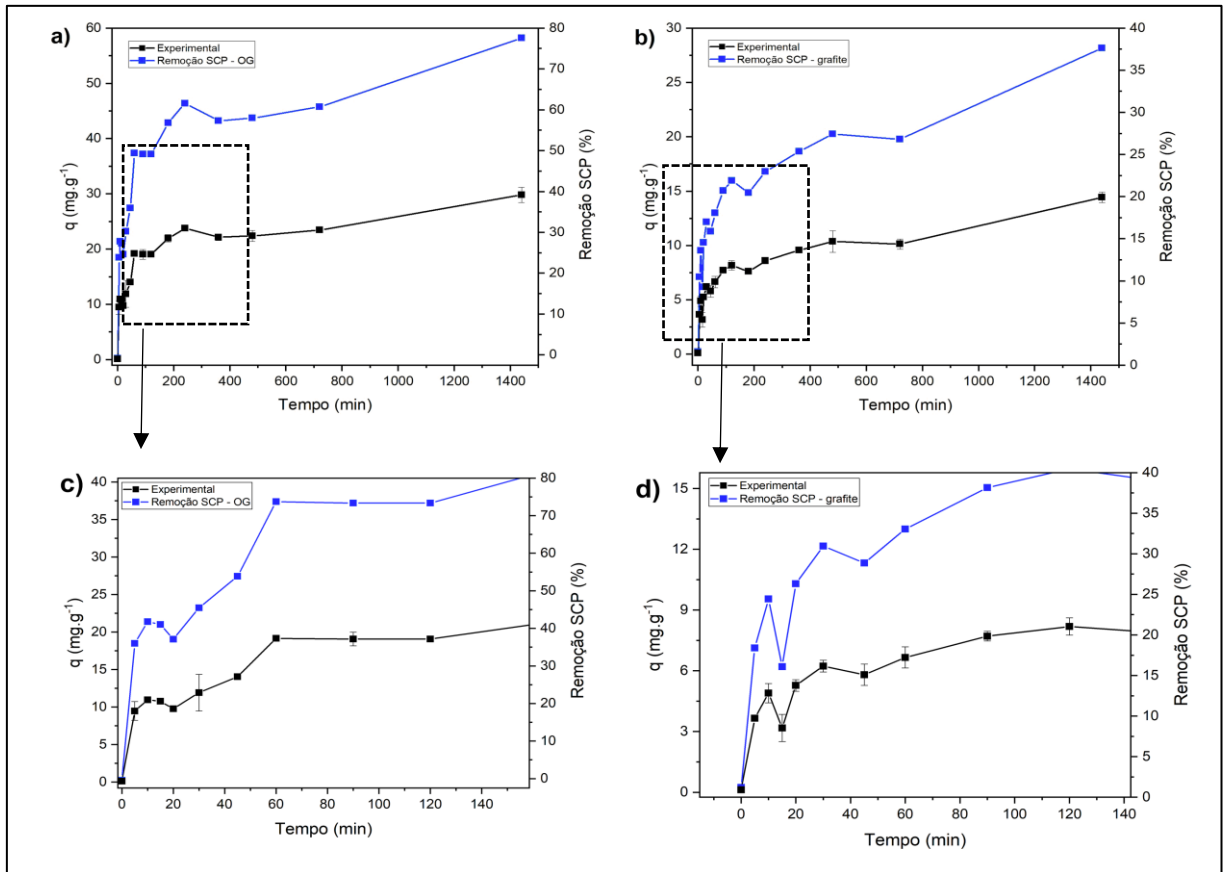
Fonte: Autoria própria (2022)

Analisou-se também o efeito do tempo de contato da SCP em óxido de grafeno e grafite, como pode ser observado na Figura 26 (a) e (b), respectivamente. Não houve uma variação significativa na quantidade de SCP adsorvida nos primeiros 30 minutos (Figura 26 (a, c), variando de 9 a 11 mg g⁻¹ (18 a 23%). De 60 a 120 minutos, a quantidade de SCP se manteve constante em 19 mg g⁻¹, cerca de 37% de remoção. A partir de 240 minutos observou-se um aumento gradual na porcentagem e quantidade de remoção, variando de 24,1 mg g⁻¹ (46,4%) a 29,8 mg g⁻¹ (58,2%) no tempo de 24 horas, sendo este o máximo de adsorção.

Para a SCP em contato com o grafite pode se observar um rápido crescimento na quantidade adsorvida nos primeiros 120 minutos (Figura 26 (b, d), de 3,6 mg g⁻¹ (7,1%) em 5 minutos a 8,18 mg g⁻¹ (16%) em 120 minutos. Após esse período, observa-se que a capacidade de adsorção tem uma lenta e quase constante variação,

partindo de $8,6 \text{ mg g}^{-1}$ (16,8%) a 240 minutos, até o máximo de adsorção atingido em 24 horas, de $14,4 \text{ mg g}^{-1}$, cerca de 28,2%.

Figura 26 - Quantidade adsorvida e Variação da eficiência de remoção da SCP em OG (a, c) e grafite (b, d) em função do tempo ([SCP]= 15 mg L^{-1} ; $m=0,01\text{g}$; $\text{pH}=7$; $T=25^\circ\text{C}$; 175 rpm)



(- Eficiência de remoção de TCT; - Eficiência de remoção SCP)

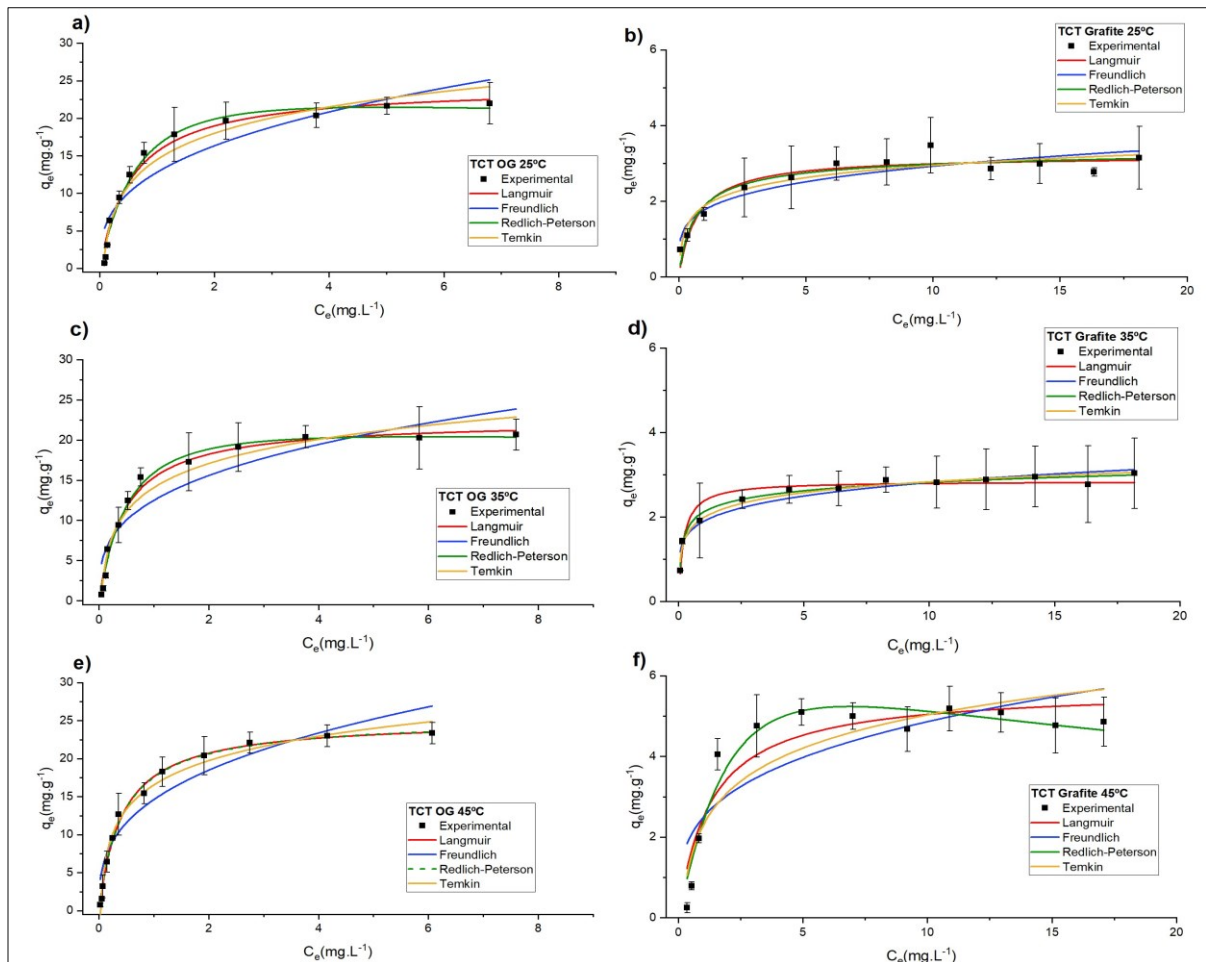
Fonte: Autoria própria (2022)

Analisando o efeito do tempo de contato observou-se que, com o aumento do tempo houve também um aumento da eficiência de remoção e isso se deve ao fato de que há mais tempo de interação entre o adsorvato e os sítios ativos do adsorvente. Também foi possível constatar que a eficiência de remoção acontece de forma rápida no contato inicial e vai aumentando lentamente, isso porque há uma maior quantidade de sítios vagos na superfície do adsorvente que, com o passar do tempo, vão sendo ocupados. Assim, considerou-se o tempo de equilíbrio de 720 min (12h) para os estudos posteriores.

5.6 Isoterma de adsorção

Os modelos de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin foram ajustados aos dados experimentais nas temperaturas de 25, 35 e 45°C conforme as Figuras 27 e 28 referentes a remoção da TCT e SCP em OG e grafite, respectivamente.

Figura 27 - Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio nas isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin para adsorção da TCT em OG (a,c,e) e grafite (b,d,f) nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C



Fonte: Autoria própria (2022)

As Tabelas 2 e 3 apresentam os parâmetros das isotermas para a TCT e a SCP, respectivamente, indicando qual modelo melhor se ajustou aos dados experimentais. Para isso, observou-se os valores de coeficiente de determinação (R^2), quanto mais próximo de 1,0 for o valor do coeficiente, mais satisfatório serão os resultados a cada modelo.

Observando os gráficos referentes a TCT (Figura 27), foi possível identificar que os modelos de Redlich-Peterson e Langmuir se ajustaram de forma mais favorável aos dados obtidos no experimento.

Tabela 2 - Parâmetros dos modelos matemáticos das Isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin para a adsorção da TCT em OG e grafite

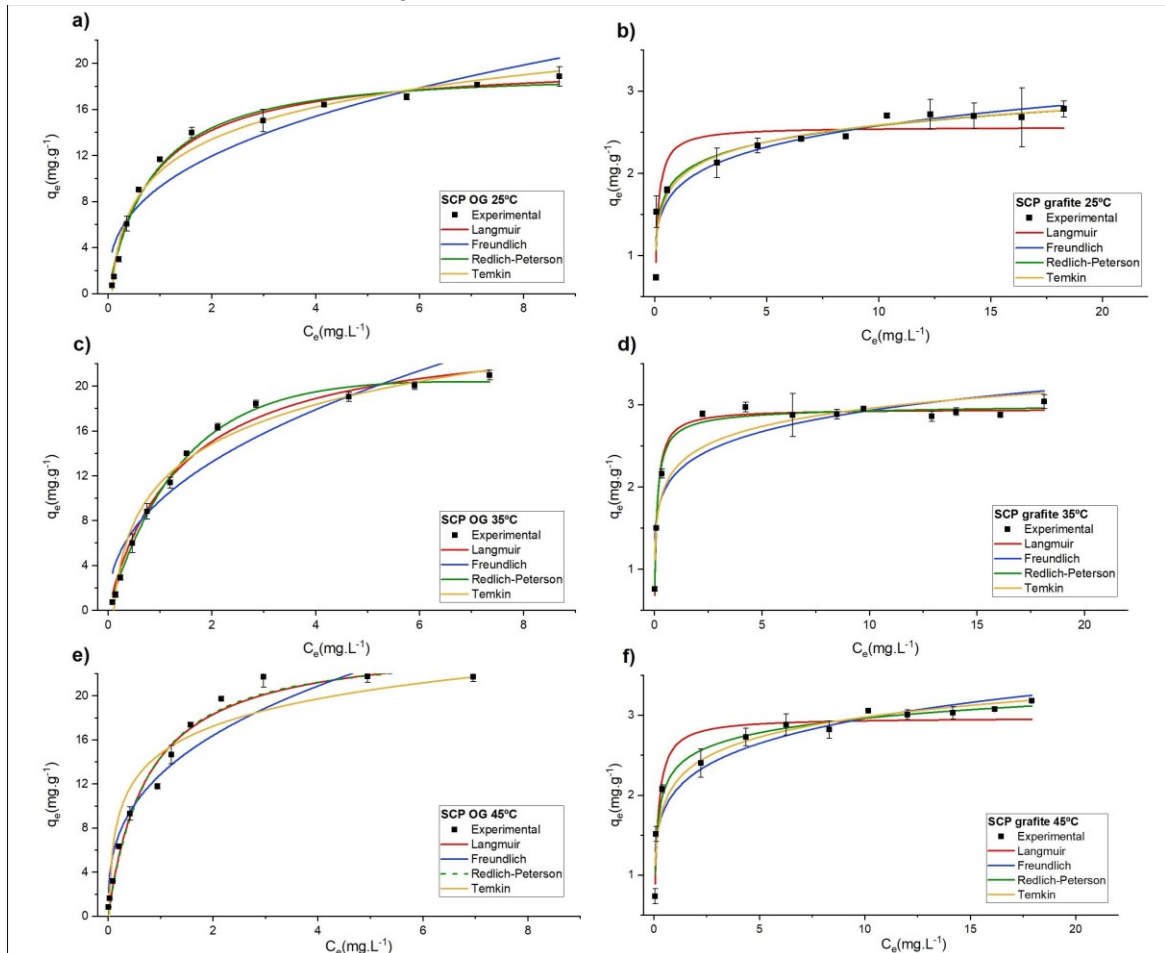
Modelo/Parâmetro	Óxido de grafeno			Grafite			
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg.g^{-1})	43,11($\pm 5,0$)	48,50($\pm 4,7$)	59,56($\pm 3,6$)	4,38($\pm 1,0$)	14,22($\pm 2,9$)	4,44($\pm 1,1$)
	K_L (L.mg^{-1})	1,77 ($\pm 0,2$)	2,15($\pm 0,2$)	2,37($\pm 0,1$)	1,37($\pm 0,3$)	4,99($\pm 1,0$)	0,78($\pm 0,2$)
	R^2	0,97	0,98	0,99	0,90	0,92	0,87
Freundlich	K_F (L.mg^{-1})	12,8 ($\pm 1,0$)	12,50($\pm 0,9$)	14,62($\pm 0,8$)	1,76($\pm 0,1$)	1,89($\pm 0,08$)	2,49($\pm 0,4$)
	n	2,84 ($\pm 0,4$)	3,14($\pm 0,5$)	2,95($\pm 0,3$)	4,56($\pm 0,7$)	5,80($\pm 0,6$)	3,44($\pm 0,9$)
	R^2	0,84	0,85	0,90	0,85	0,92	0,67
Redlich-Peterson	K_{RP} (L.mg^{-1})	35,1 ($\pm 5,1$)	40,97($\pm 5,3$)	60,88($\pm 6,8$)	5,46($\pm 2,6$)	26,20($\pm 6,5$)	2,88($\pm 0,5$)
	α_{RP} (L.mg^{-1})	1,14 ($\pm 0,3$)	1,57($\pm 0,3$)	2,463($\pm 0,4$)	1,92($\pm 1,2$)	11,37($\pm 3,3$)	0,20($\pm 0,1$)
	β	1,13 ($\pm 0,08$)	1,0($\pm 0,05$)	0,99($\pm 0,03$)	0,95($\pm 0,08$)	0,90($\pm 0,02$)	1,35($\pm 0,1$)
	R^2	0,97	0,98	0,99	0,89	0,97	0,93
Temkin	B (J.mol^{-1})	5,06 ($\pm 0,2$)	26,21($\pm 5,1$)	36,23($\pm 4,6$)	54,5($\pm 30,6$)	213,1($\pm 80,8$)	6,91($\pm 3,5$)
	K (L.mg^{-1})	17,51 ($\pm 2,9$)	4,3($\pm 0,2$)	4,61($\pm 0,1$)	0,46($\pm 0,04$)	0,36($\pm 0,02$)	1,18($\pm 0,1$)
	R^2	0,96	0,96	0,98	0,89	0,96	0,80

Fonte: Autoria própria (2022)

Como pode ser observado na Tabela 2, para a TCT em contato com o OG, os modelos que melhor descreveram os dados experimentais foram os de Redlich-Peterson e Langmuir, apresentando R^2 de 0,97, 0,98 e 0,99 nas temperaturas de 25,35 e 45°C respectivamente. Para a TCT em contato com o grafite, o modelo que melhor se ajustou foi o de Redlich-Peterson, com R^2 de 0,89, 0,97 e 0,93 a 25, 35 e 45°C, respectivamente. O modelo de Langmuir também teve um ajuste significativo, apresentando coeficientes de determinação de 0,90, 0,92 e 0,87 a 25,35 e 45°C respectivamente.

Observando os gráficos referentes a SCP (Figura 28), foi possível identificar que os modelos de Redlich-Peterson e Langmuir se ajustaram de forma mais favorável aos dados obtidos no experimento.

Figura 28 - Ajuste dos dados experimentais de equilíbrio nas isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin para adsorção da SCP em OG (a,c,e) e grafite (b,d,f) nas temperaturas de 25°C, 35°C e 45°C



Fonte: Autoria própria (2022)

Como pode ser observado na Tabela 3, para a SCP em contato com o OG, o modelo que descreveu os dados experimentais de forma mais adequada foi o de Redlich-Peterson, com R^2 de 0,98, 0,99, 0,97 a 25, 35 e 45°C respectivamente. Para a SCP em contato com o grafite, o modelo que melhor se ajustou também foi o de Redlich-Peterson, apresentando coeficientes de determinação de 0,92; 0,98, 0,96 a 25,35 e 45°C respectivamente.

O modelo de Langmuir também obteve ajuste significativo, apresentando coeficientes de determinação de 0,98 para a SCP em contato com o óxido de grafeno, nas três temperaturas e para a SCP em contato com o grafite, R^2 de 0,83, 0,98 e 0,92 a 25,35 e 45°C, respectivamente.

Tabela 3 - Parâmetros dos modelos matemáticos das Isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Temkin para a adsorção da SCP em OG e grafite

Modelo/Parâmetro	Óxido de grafeno			Grafite			
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	
Langmuir	$q_{\text{máx}}$ (mg.g^{-1})	23,89($\pm 2,0$)	18,42($\pm 1,4$)	33,60($\pm 3,8$)	24,13($\pm 6,8$)	30,86($\pm 2,6$)	21,49($\pm 4,2$)
	K_L (L.mg^{-1})	1,18($\pm 0,1$)	0,72($\pm 0,07$)	1,33($\pm 0,20$)	9,41($\pm 2,7$)	10,47($\pm 0,9$)	7,23($\pm 1,4$)
	R^2	0,98	0,98	0,98	0,83	0,98	0,92
Freundlich	K_F (L.mg^{-1})	9,26($\pm 0,7$)	9,76($\pm 0,8$)	12,85($\pm 0,7$)	1,81($\pm 0,07$)	2,15($\pm 0,1$)	2,04($\pm 0,09$)
	n	2,73($\pm 0,3$)	2,29($\pm 0,2$)	2,85($\pm 0,3$)	6,54($\pm 0,7$)	7,56($\pm 1,3$)	6,21($\pm 0,7$)
	R^2	0,90	0,91	0,92	0,91	0,81	0,90
Redlich-Peterson	K_{RP} (L.mg^{-1})	22,35($\pm 3,3$)	13,95($\pm 1,0$)	31,34($\pm 7,0$)	62,54($\pm 43,8$)	33,47($\pm 4,1$)	35,52($\pm 10,8$)
	α_{RP} (L.mg^{-1})	1,02($\pm 0,3$)	0,32($\pm 0,07$)	1,17($\pm 0,4$)	31,17($\pm 23,9$)	11,68($\pm 1,7$)	14,32($\pm 5,1$)
	β	1,03($\pm 0,07$)	1,26($\pm 0,08$)	1,02($\pm 0,09$)	0,88($\pm 0,03$)	0,98($\pm 0,01$)	0,91($\pm 0,02$)
	R^2	0,98	0,99	0,97	0,92	0,98	0,96
Temkin	B (J.mol^{-1})	13,84($\pm 1,5$)	9,30($\pm 1,2$)	61,64($\pm 25,5$)	650,18($\pm 439,0$)	1180,26($\pm 1026,1$)	383,71($\pm 202,9$)
	K (mg.L^{-1})	4,03($\pm 0,1$)	5,07($\pm 0,2$)	3,57($\pm 0,3$)	0,29($\pm 0,02$)	0,314($\pm 0,03$)	0,36($\pm 0,02$)
	R^2	0,98	0,97	0,89	0,92	0,89	0,94

Fonte: Autoria própria (2022)

A isoterma de Redlich-Peterson pode ser utilizada em uma ampla faixa de concentrações e se ajusta a sistemas homogêneos e heterogêneos (NASCIMENTO et al., 2014). Este modelo engloba características dos modelos de Freundlich e de Langmuir. Quando o coeficiente β tende a 1, o modelo se aproxima a isoterma de Langmuir e quando β tende a 0, se aproxima da isoterma de Freundlich. Com base nisso e observando a Tabela 2, nota-se que os valores de β não só se aproximam a 1 como em algumas temperaturas este valor é alcançado, assim como na Tabela 3, onde observa-se que em todas as temperaturas da SCP em contato com o OG o valor de β se iguala a 1, o que indica uma maior aproximação com o modelo de Langmuir.

O modelo de isoterma de Langmuir é baseado na suposição de que existe um número definido de sítios a serem ocupados e que cada sítio comporta apenas uma molécula adsorvida, ocorrendo em monocamada com a mesma energia em toda a superfície (NASCIMENTO et al., 2014). A capacidade máxima de adsorção para a TCT em contato com o OG e com o grafite, considerando o modelo de Langmuir, foi de 59,5 mg g^{-1} a 45°C e 14,2 mg g^{-1} a 35°C, respectivamente. Para a SCP, obteve-se um $q_{\text{máx}}$ de 33,6 mg g^{-1} a 45°C e 30,8 mg g^{-1} a 35 °C em contato com o OG e grafite, respectivamente, confirmando que essas temperaturas favorecem o processo.

Em relação ao modelo de Freundlich, os valores obtidos para n foram maiores do que 1 na adsorção de ambos os fármacos, apresentando uma afinidade favorável do adsorvato pela superfície do adsorvente.

Gao et al. (2012) realizou o estudo da adsorção da TCT com o OG em forma de dispersão ($0,544 \text{ mg mL}^{-1}$, pH 3.6) utilizando as isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin, obtendo o melhor ajuste com o modelo de Langmuir, com capacidade de adsorção de 313 mg g^{-1} . O modelo de Temkin também obteve um ajuste satisfatório e para a isoterma de Freundlich, observou-se uma constante de $41,6 \text{ L mg}^{-1}$ e n de 2,3.

Ghadim et al. (2013) também realizou o estudo da adsorção da TCT com o OG (20 mg L^{-1} , pH 3.6), utilizando as isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich, obtendo o melhor ajuste com o modelo de Langmuir em todas as condições propostas no estudo, com capacidade máxima de adsorção de $322,4$, $101,87$ e $73,53 \text{ mg g}^{-1}$ a 24 , 29 e 34°C , respectivamente.

Para o estudo da adsorção da TCT, Rostamian e Behnejad (2018) utilizaram $0,0100 \text{ g}$ de OG e as isotermas de Kolbe-Corriga, Redlich-Peterson, Sips, Hill e Toth, obtendo o melhor ajuste com o modelo de isoterma de Hill, apresentando capacidade máxima de $96,97 \text{ mg g}^{-1}$. A isoterma de Redlich-Peterson apresentou β de $1,2$ a $1,4$, sugerindo que os resultados se aproximam do modelo de Langmuir.

Os valores máximos de adsorção obtidos foram superiores, entretanto, existem diferenças nas condições experimentais como pH, temperatura e quantidade de adsorvente havendo variação da superfície efetiva do óxido de grafeno.

Não foram encontrados estudos que utilizaram o OG para a remoção da SCP porém, Conde-Cid et al. (2021) analisou três bioadsorventes (casca de pinus, “cinza de carvalho” e casca de mexilhão) para a remoção da SCP, obtendo um melhor resultado com a casca de pinus, com capacidade de adsorção de $870 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$ de SCP com concentração de $50 \text{ } \mu\text{M}$.

Liu et al. (2018) utilizou o bioadsorvente feito de *Eichhornia crassipes*, também conhecida como aguapé e obteve capacidades máximas de adsorção de $226,757 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ (15°C), $182,815 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ (30°C) e $163,132 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ (45°C) em pH 3.

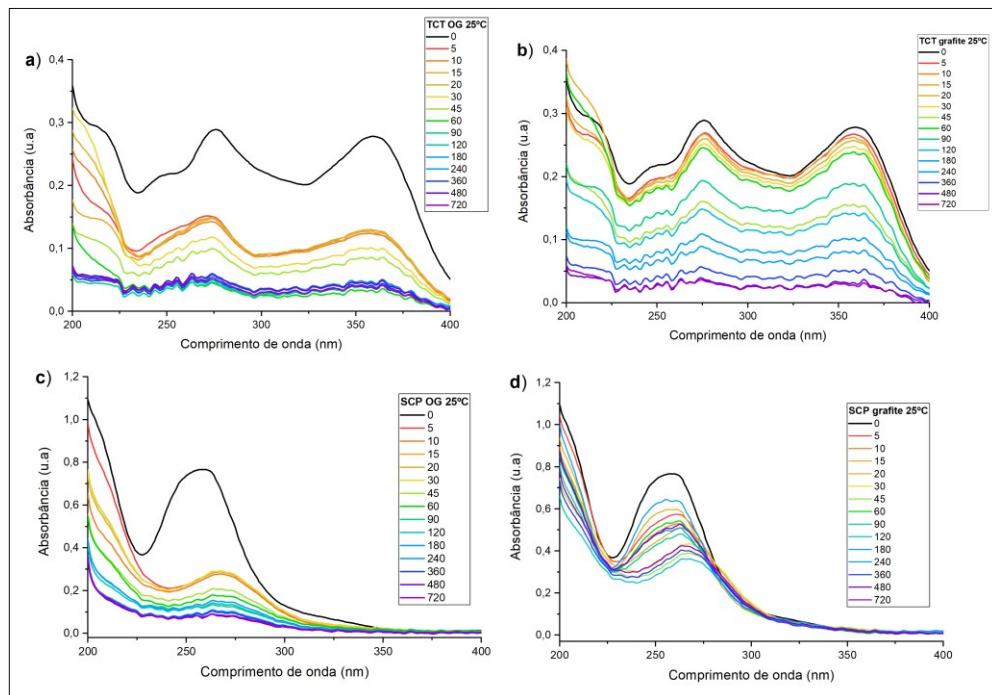
De acordo com Minale et al. (2020), a falta de grupos funcionais e a agregação das folhas de grafeno faz com que seus compósitos raramente sejam utilizados para adsorção, além de ser quimicamente inerte e com superfície hidrofóbica.

5.7 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção foi avaliada nos tempos de 5 a 720 min, em três faixas de temperatura diferentes sendo elas a 25°C (Figura 29), a 35°C (Figura 30) e a 45°C (Figura 31).

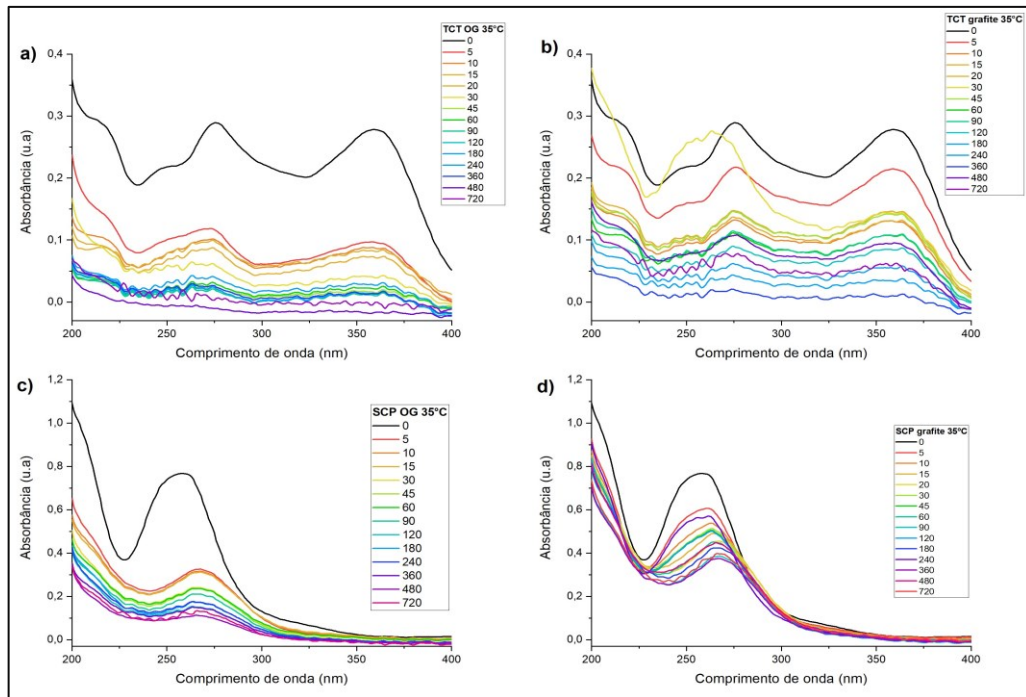
Verificando os espectros é possível observar a redução de intensidade da banda característica dos fármacos, nota-se também que tanto as bandas da TCT quanto da SCP têm uma maior diminuição em contato com o OG quando comparado ao grafite, indicando uma ótima remoção pelo adsorvente sintetizado.

Figura 29 - Espectros UV-vis da adsorção da TCT (a,b) e SCP (c,d) em OG e grafite ao longo do tempo de 720 min a 25°C



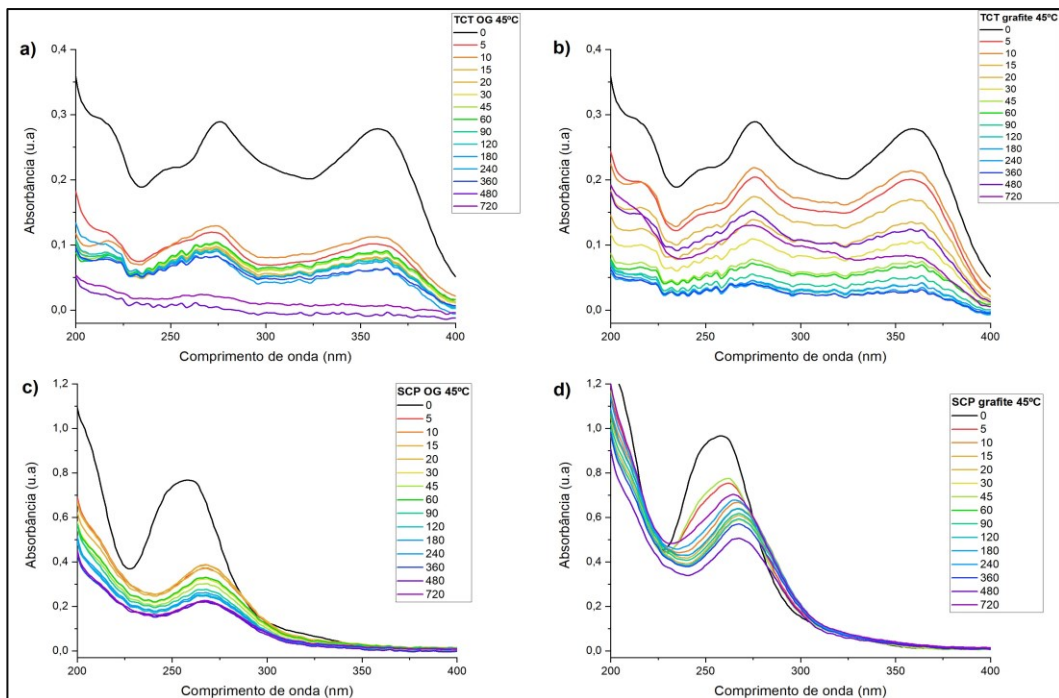
Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 30 - Espectros UV-vis da adsorção da TCT (a,b) e SCP (c,d) em OG e grafite ao longo do tempo de 720 min a 35°C



Fonte: Autoria própria (2022)

Figura 31 - Espectros UV-vis da adsorção da TCT (a,b) e SCP (c,d) em OG e grafite ao longo do tempo de 720 min a 45°C



Fonte: Autoria própria (2022)

Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich foram ajustados aos dados experimentais obtidos e estão representados nas

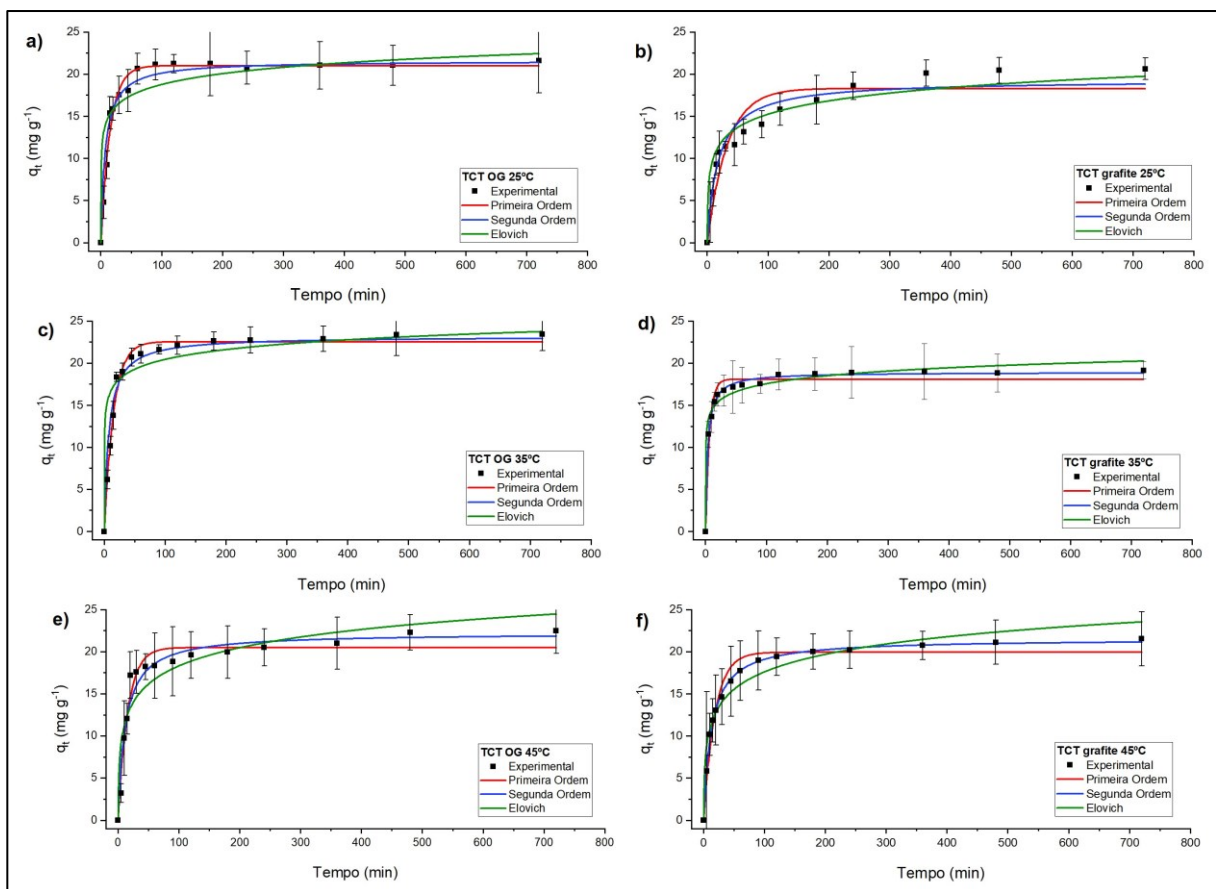
Figuras 32 e 33, referentes a TCT e SCP em contato com o óxido de grafeno e grafite, respectivamente.

Corroborando com a análise das figuras, nas Tabelas 4 e 5 são apresentados os parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e Elovich, obtidos para a adsorção da TCT e SCP, respectivamente, utilizando OG e grafite.

Analisando a Figura 32 (a, c, e), nota-se que o modelo que melhor se ajustou a TCT em contato com o óxido de grafeno foi o modelo de pseudo-primeira ordem, representado pela linha vermelha, nas três faixas de temperatura utilizadas no ensaio.

Para a TCT em contato com o grafite (Figura 32 (b, d, f)), o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais nas três faixas de temperatura utilizadas, representado pela linha tracejada azul.

Figura 32 - Modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção da TCT em OG (a, c, e) e grafite (b, d, f) nas temperaturas de 25,35 e 45°C



Fonte: Autoria própria (2022)

Como pode ser observado na Tabela 4, o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos na adsorção da TCT em contato com o óxido de grafeno foi o de pseudo-primeira ordem, apresentando coeficientes de determinação de 0,98 a 25 e 35°C e 0,95 a 45°C.

Já para a TCT em contato com o grafite, o melhor ajuste cinético foi o de pseudo-segunda ordem, apresentando valores de R^2 de 0,95 a 25°C e 0,99 a 35 e 45°C.

Tabela 4 - Parâmetros cinéticos de adsorção da TCT utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelo de Elovich em OG e grafite

Modelo/Parâmetro	Óxido de grafeno			Grafite			
	25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C	
Pseudo-primeira ordem	q_e (mg.g ⁻¹)	20,99(±0,3)	22,53(±0,2)	20,48(±0,5)	18,28(±0,8)	18,08(±0,3)	19,92(±0,4)
	K_1 (min ⁻¹)	0,06(±0,004)	0,06(±0,003)	0,06(±0,006)	0,03(±0,005)	0,156(±0,01)	0,05(±0,004)
	R^2	0,98	0,98	0,95	0,89	0,96	0,96
Pseudo-segunda ordem	q_e (mg.g ⁻¹)	21,57(±0,02)	23,16(±0,02)	22,20(±0,6)	19,28(±0,03)	18,90(±0,1)	21,51(±0,1)
	K_2 (min ⁻¹)	0,13(±0,002)	0,13(±0,002)	0,085(±0,001)	0,05(±0,008)	0,28(±0,01)	0,078(±0,002)
	R^2	0,93	0,93	0,95	0,95	0,99	0,99
Elovich	α (mg.g ⁻¹ min ⁻¹)	469,04(±6,0)	3461,37(±1280,8)	11,06(±8,0)	18,34(±2,5)	5390,26(±7299,6)	10,54(±4,4)
	B (mg.g ⁻¹)	0,54(±0,01)	0,59(±0,01)	0,32(±0,04)	0,43(±0,009)	0,73(±0,08)	0,33(±0,02)
	R^2	0,80	0,59	0,87	0,72	0,96	0,95

Fonte: autoria própria (2022)

Os valores de q_e para a TCT em contato com o OG e com grafite não possuem uma variação ampla, porém o modelo de pseudo-segunda ordem se apresenta levemente melhor em ambos os casos, com valores variando de 21 a 23 mg g⁻¹ para o OG e 18 a 21 mg g⁻¹ para o grafite. Comparando o óxido de grafeno com o grafite, pode-se observar que o OG em geral tem valores de K_1 e K_2 superiores aos obtidos com o grafite, removendo a TCT de forma mais rápida.

O tempo de estabilização para a quantidade de TCT adsorvida em contato com o OG, nas 3 temperaturas, ocorre a partir de 90 minutos até o tempo final de 12h, variando de 21,2 a 21,6 mg g⁻¹; 22,1 a 23,4 mg g⁻¹ e 19,6 a 22,5 mg g⁻¹ para cada temperatura, respectivamente. Para TCT em contato com o grafite, observou-se uma variação no tempo de estabilização em cada temperatura, sendo a 35°C a que ocorreu em menor tempo, variando de 18,7 a 19,1 mg g⁻¹ de 120 min a 12h. Para a temperatura de 25°C, observou-se um tempo de 360 min, variando de 20,1 a 20,6 mg g⁻¹ e para a

temperatura de 35°C, observou-se um tempo e 180 min, variando de 20,0 a 21,5 mg g⁻¹.

O modelo de pseudo-primeira ordem sugere que a adsorção é física, ou seja, esse tipo de adsorção é rápido e reversível, decorrendo da ação de forças de atração intermoleculares fracas como forças de Van der Waals entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas, o que corrobora com os resultados discutidos nas variáveis de temperatura.

Já o modelo de pseudo-segunda ordem sugere que a adsorção é química, envolvendo troca ou partilha de elétrons, porém nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato.

Nota-se que para a TCT em contato com o OG, não houve um ajuste satisfatório com o modelo de Elovich, que apresentou fatores de correlação de 0,80; 0,59 e 0,87 a 25,35 e 45°C respectivamente, o que corrobora com a suposição de que a fissorção é o fenômeno dominante. Já para a TCT em contato com o grafite, nota-se que o modelo de Elovich se ajustou de forma mais satisfatória, com fatores de correlação de 0,72; 0,96 e 0,95, corroborando com a suposição de que a quimissorção é o fenômeno dominante.

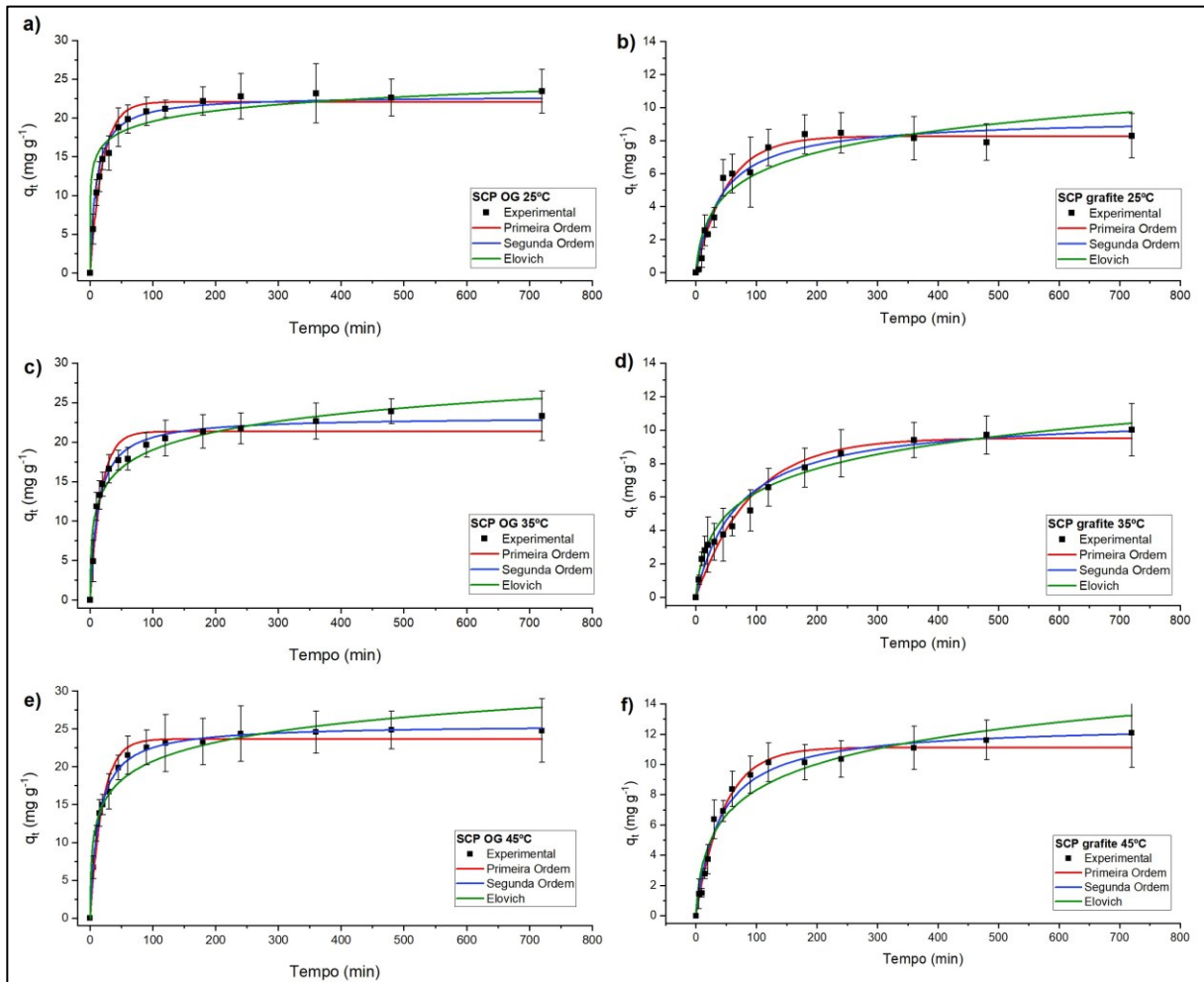
No estudo realizado por Gao (2012), o melhor ajuste cinético para a remoção de TCT foi o modelo de pseudo-segunda ordem, apresentando constante de velocidade de sorção (K_2) de 0,065 mg g⁻¹ h⁻¹.

Gadhim (2013) observou que o melhor modelo cinético para a remoção de TCT que se ajustou também foi o de pseudo-segunda ordem, com equilíbrio alcançado em 15 minutos, K_2 de 0,5362 g mg min⁻¹ e q_e = 411,76 mg g⁻¹ a 45°C.

Para Rostmian (2018), o modelo cinético que melhor se ajustou a remoção da TCT também foi o de pseudo-segunda ordem, com q_e de 32,3 mg g⁻¹ e K_2 de 0,0013.

Para a SCP, tanto em contato com o OG (Figura 33 (a,c,e)) quanto com o grafite (Figura 33 (b,d,f)), o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que se ajustou de forma mais satisfatória, representado pela linha tracejada azul, nas três faixas de temperatura utilizadas no ensaio.

Figura 33 - Modelos cinéticos de Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem e Elovich para adsorção da SCP em OG (a, c, e) e grafite (b, d, f) nas temperaturas de 25, 35 e 45°C



Fonte: Autoria própria (2022)

Como pode ser observado na Tabela 5, o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais obtidos na adsorção da SCP em contato com o óxido de grafeno e com o grafite foi o de pseudo-segunda ordem. Para o óxido de grafeno, obteve-se valores de R^2 de 0,93, 0,98 e 0,99 a 25, 35 e 45 °C respectivamente e, para o grafite, os valores de coeficiente de determinação foram de 0,95 a 25 °C e 0,98 a 35 e 45 °C. O modelo de pseudo-primeira ordem também apresentou ajuste satisfatório.

Tabela 5 - Parâmetros cinéticos da adsorção da SCP utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelo de Elovich em OG e grafite

Modelo/Parâmetro		Óxido de grafeno			Grafite		
		25°C	35°C	45°C	25°C	35°C	45°C
Pseudo-primeira ordem	q_e (mg.g ⁻¹)	22,07(±0,3)	21,33(±0,5)	23,65(±0,4)	8,26(±0,2)	9,51(±0,4)	11,11(±0,2)
	K_1 (min ⁻¹)	0,05(±0,003)	0,05(±0,006)	0,051(±0,003)	0,01(±0,001)	0,01(±0,001)	0,02(±0,001)
	R^2	0,97	0,94	0,97	0,97	0,94	0,98
Pseudo-segunda ordem	q_e (mg.g ⁻¹)	22,83(±0,02)	23,17(±0,4)	25,52(±0,1)	9,36(±0,4)	10,87(±0,02)	12,64(±0,3)
	K_2 (min ⁻¹)	0,10(±0,001)	0,07(±0,007)	0,074(±0,002)	0,02(±0,004)	0,01(±0,001)	0,02(±0,002)
	R^2	0,93	0,98	0,99	0,95	0,98	0,98
Elovich	α (mg.g ⁻¹ min ⁻¹)	418,13(±111,0)	10,45(±4,5)	11,18(±5,2)	0,40(±0,1)	0,37(±0,01)	0,63(±0,1)
	B (mg.g ⁻¹)	0,50(±0,01)	0,30(±0,02)	0,27(±0,02)	0,51(±0,07)	0,46(±0,05)	0,39(±0,04)
	R^2	0,61	0,94	0,93	0,89	0,92	0,93

Fonte: Autoria própria (2022)

Em relação aos valores de q_e observou-se grande diferença entre o óxido de grafeno e o grafite na remoção da SCP, sendo possível constatar que o óxido de grafeno adsorveu o fármaco de forma mais eficiente. Comparando os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, observou-se que o de pseudo-segunda ordem se apresenta levemente melhor, com valores de q_e variando de 22 a 25 mg g⁻¹ para o OG. Os valores de K_1 e K_2 obtidos com a SCP em contato com o óxido de grafeno são superiores aos valores obtidos com o fármaco em contato com o grafite, fazendo com que o OG seja o adsorvente que removeu a SCP de forma mais rápida. Para a SCP, tanto em contato com o OG quanto em contato com o grafite, nota-se que o modelo de Elovich também se ajusta de forma satisfatória, sugerindo-se que a quimissorção seja o fenômeno dominante.

Observou-se uma variação no tempo de estabilização para a quantidade adsorvida de SCP em contato com o OG em cada temperatura, sendo a 45°C a que ocorreu em menor tempo, variando de 24,3 a 24,8 mg g⁻¹ de 240 a 720 min. Para a temperatura de 25 e 35°C, observou-se um tempo de 180 a 720 min, variando de 22,2 a 23,5 mg g⁻¹ e 21,4 a 23,3 mg g⁻¹, para cada temperatura, respectivamente.

Para a SCP em contato com o grafite também observou-se uma variação no tempo de estabilização em cada temperatura, sendo a 45°C a que ocorreu em menor tempo, variando de 10,1 a 12,1 mg g⁻¹ de 120 a 720 min. Para a temperatura de 25°C,

observou-se um tempo de 180 a 720 min, variando de 8,4 a 8,3 mg g⁻¹. A 35°C, observou-se um tempo de 240 a 720 min, variando de 8,6 a 10,0 mg g⁻¹.

Não foram encontrados estudos com a SCP sendo adsorvida pelo OG porém, na pesquisa realizada por Liu (2018), utilizando o biossorvente de *Eichhornia crassipes* para a remoção da SCP, o modelo cinético que melhor se ajustou foi o de pseudo-segunda ordem com K₂ de 0,2 mg µg⁻¹ min⁻¹ e q_e = 187,8 µg g⁻¹.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi realizado a síntese do óxido de grafeno a partir do método de Hummers adaptado. Com base nas caracterizações realizadas, como FTIR, DRX e TGA, foi possível constatar a obtenção do óxido de grafeno por meio da síntese.

Nos estudos de adsorção, utilizou-se os fármacos TCT e SCP e foi possível observar que cada parâmetro individual (massa, tempo, temperatura, pH e concentração) influenciam a adsorção. Os resultados se mostraram satisfatórios visto que em 90 minutos o óxido de grafeno já havia removido 42,7% da TCT e em 24h removeu 74,9%. O grafite removeu 18,7% em 30 min e em 24h removeu 23,2%. Em 240 minutos, o óxido de grafeno removeu 46,4% de SCP e em 24h removeu 58,2%, já o grafite removeu 16,8% da SCP em 240 min e 28,2% em 24h. Com isso, observa-se que o óxido de grafeno obteve resultados muito satisfatórios em comparação ao grafite, mesmo em pouco tempo de contato com o poluente.

No estudo das isotermas de adsorção, os modelos que se ajustaram de forma mais satisfatória aos fármacos em contato com o óxido de grafeno foram o de Redlich-Peterson e Langmuir, com β tendendo a 1, se aproximando da isoterma de Langmuir em ambos os casos. As capacidades máximas de adsorção, segundo o modelo de Langmuir, foram de $59,5 \text{ mg g}^{-1}$ a 45°C para a TCT e $33,6 \text{ mg g}^{-1}$ a 45°C para a SCP.

O ajuste cinético indica que o processo de adsorção da TCT em contato com o OG segue o mecanismo de pseudo-primeira ordem com K_1 de $0,06 \text{ g mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ e para a SCP em contato com o OG, o modelo de pseudo-segunda ordem com K_2 de $0,07$ a $0,10 \text{ g mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$. O processo de adsorção da TCT em contato com o grafite segue o mecanismo de pseudo-segunda ordem, com K_2 de $0,05$ a $0,2 \text{ g mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$. Para a SCP em contato com o grafite, o modelo de pseudo-segunda ordem ajustou-se de forma satisfatória, com K_2 de $0,01$ a $0,02 \text{ g mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$. Pode-se observar que o OG em geral tem valores de K_1 e K_2 superiores aos obtidos com o grafite, removendo ambos os fármacos de forma mais rápida.

De forma geral, os resultados desta pesquisa indicam que o óxido de grafeno possui bom potencial na remoção dos fármacos TCT e SCP, necessitando de pouca quantidade de massa de adsorvente, afirmando a aplicabilidade da técnica de adsorção em solução aquosa.

REFERÊNCIAS

- ADDAMO, M. et al. Removal of drugs in aqueous systems by photoassisted degradation. **Journal of Applied Electrochemistry** **2005** **35:7**, v. 35, n. 7, p. 765–774, jul. 2005.
- AIN, Q. T. et al. The systemic effect of PEG-nGO-induced oxidative stress in vivo in a rodent model. **Beilstein journal of nanotechnology**, v. 10, p. 901–911, 2019.
- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122383, 5 jul. 2020.
- ANDERSSON, D. I. Persistence of antibiotic resistant bacteria. **Current Opinion in Microbiology**, v. 6, n. 5, p. 452–456, 1 out. 2003.
- ARAÚJO, C. M. B. DE. **Estudo da produção e aplicação de óxidos de grafite e grafeno para remoção de contaminantes em meio aquoso**. Pernambuco: Universidade Federal de Pernambuco, 2018.
- BABIĆ, S. et al. Determination of pKa values of active pharmaceutical ingredients. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 26, n. 11, p. 1043–1061, 1 dez. 2007.
- BANERJEE, P. et al. Optimization and modelling of synthetic azo dye wastewater treatment using Graphene oxide nanoplatelets: Characterization toxicity evaluation and optimization using Artificial Neural Network. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 119, p. 47–57, 1 set. 2015.
- BARATHI, M. et al. Graphene oxide–aluminium oxyhydroxide interaction and its application for the effective adsorption of fluoride. **RSC Advances**, v. 4, n. 96, p. 53711–53721, 22 out. 2014.
- BARCELÓ, D. Emerging pollutants in water analysis. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 10, 2003.
- BERA, M. et al. Facile One-Pot Synthesis of Graphene Oxide by Sonication Assisted Mechanochemical Approach and Its Surface Chemistry. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 18, n. 2, p. 902–912, 29 set. 2018.
- BOWER, C. K.; DAESCHEL, M. A. Resistance responses of microorganisms in food environments. **International Journal of Food Microbiology**, v. 50, n. 1–2, p. 33–44, 15 set. 1999.
- BRASIL, T. **Instituto Trata Brasil lança o Ranking do Saneamento 2021** -. Disponível em: <<http://www.tratabrasil.org.br/blog/2021/03/23/55-milhoes-de-brasileiros-sem-agua-tratada-e-quase-22-milhoes-sem-esgotos-nas-100-maiores-cidades-segundo-novo-ranking-do-saneamento/>>. Acesso em: 7 jul. 2021.
- BUZEA, C.; PACHECO, I. Nanomaterial and Nanoparticle: Origin and Activity. p. 71–112, 2017.

ÇALIŞKAN SALIHI, E. et al. Graphene oxide as a new generation adsorbent for the removal of antibiotics from waters. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1717533>, v. 56, n. 3, p. 453–461, 2020.

ČEROVIĆ, L. S. et al. Point of zero charge of different carbides. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 297, n. 1–3, p. 1–6, 5 abr. 2007.

CHEE-SANFORD, J. C. et al. Fate and Transport of Antibiotic Residues and Antibiotic Resistance Genes following Land Application of Manure Waste. **Journal of Environmental Quality**, v. 38, n. 3, p. 1086–1108, maio 2009.

CHEN, H.; GAO, B.; LI, H. Removal of sulfamethoxazole and ciprofloxacin from aqueous solutions by graphene oxide. **Journal of hazardous materials**, v. 282, p. 201–207, 3 jan. 2015.

CHOI, K. J. et al. Determination of antibiotic compounds in water by on-line SPE-LC/MSD. **Chemosphere**, v. 66, n. 6, p. 977–984, 1 jan. 2007.

CONDE-CID, M. et al. Experimental data and modeling for sulfachloropyridazine and sulfamethazine adsorption/desorption on agricultural acid soils. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 288, p. 109601, 1 nov. 2019.

CONDE-CID, M. et al. Tetracycline and Sulfonamide Antibiotics in Soils: Presence, Fate and Environmental Risks. **Processes 2020, Vol. 8, Page 1479**, v. 8, n. 11, p. 1479, 17 nov. 2020.

CONDE-CID, M. et al. Sulfadiazine, sulfamethazine and sulfachloropyridazine removal using three different porous materials: Pine bark, “oak ash” and mussel shell. **Environmental Research**, v. 195, p. 110814, 1 abr. 2021.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, v. 30, n. 1, p. 38–70, 1 jan. 2005.

DAGHRIR, R.; DROGUI, P. Tetracycline antibiotics in the environment: a review. **Environmental Chemistry Letters 2013 11:3**, v. 11, n. 3, p. 209–227, 1 mar. 2013.
DAI, Y. et al. A review on pollution situation and treatment methods of tetracycline in groundwater. <https://doi.org/10.1080/01496395.2019.1577445>, v. 55, n. 5, p. 1005–1021, 23 mar. 2019.

DEBLONDE, T.; COSSU-LEGUILLÉ, C.; HARTEMANN, P. Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 214, n. 6, p. 442–448, 1 nov. 2011.

DIRANY, A. et al. Electrochemical treatment of the antibiotic sulfachloropyridazine: Kinetics, reaction pathways, and toxicity evolution. **Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 7, p. 4074–4082, 3 abr. 2012.

DONG, S. et al. Graphene oxide as filter media to remove levofloxacin and lead from aqueous solution. **Chemosphere**, v. 150, p. 759–764, 1 maio 2016.

ELSAYED, E. M.; PRASHER, S. O. Sorption/desorption behavior of oxytetracycline and sulfachloropyridazine in the soil water surfactant system. **Environmental science and pollution research international**, v. 21, n. 5, p. 3339–3350, mar. 2014.

EWECHAROEN, A. et al. Nickel adsorption by sodium polyacrylate-grafted activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1–3, p. 335–339, 15 nov. 2009.

FAKHRI, A. Adsorption characteristics of graphene oxide as a solid adsorbent for aniline removal from aqueous solutions: Kinetics, thermodynamics and mechanism studies. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 21, p. S52–S57, 2017.

FANTINEL, L.A. **Avaliação do uso de adsorventes a base de óxido de grafeno e celulose para a remoção de íons cromo hexavalente de soluções aquosas**. 100f. 2021. Dissertação (Mestrado). Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2021. Disponível em: <<https://repositorio.ucs.br/11338/8860>>.

FATHY, M. et al. Absorption of calcium ions on oxidized graphene sheets and study its dynamic behavior by kinetic and isothermal models. **Applied Nanoscience (Switzerland)**, v. 6, n. 8, p. 1105–1117, 1 nov. 2016.

FIL, B. A. et al. Removal of cationic dye (basic red 18) from aqueous solution using natural Turkish clay. **Global Nest Journal**, v. 15, n. 4, p. 529–541, 2013.

Fraga, T.J.M et al. Emprego do óxido de grafeno sintetizado com diferentes tempos de oxidação como adsorvente do corante azul de metileno. In: XIC SILUBESA, 2020, Recife. Anais Eletrônicos [...] Recife: **ABES**, 2020. Disponível em: <<https://abesnacional.com.br/XP/XP-EasyArtigos/Site/Uploads/Evento46/TrabalhosCompletoPDF/II-056.pdf>>

GALPAYA, D. et al. Preparation of graphene oxide/epoxy nanocomposites with significantly improved mechanical properties. **Journal of Applied Physics**, v. 116, n. 5, p. 053518, 5 ago. 2014.

GAO, Y. et al. Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 368, n. 1, p. 540–546, 15 fev. 2012.

GHADIM, E. E. et al. Adsorption Properties of Tetracycline onto Graphene Oxide: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. **PLOS ONE**, v. 8, n. 11, p. e79254, 26 nov. 2013.

GHORBANI, M.; SEYEDIN, O.; AGHAMOHAMMADHASSAN, M. Adsorptive removal of lead (II) ion from water and wastewater media using carbon-based nanomaterials as unique sorbents: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 254, p. 109814, 15 jan. 2020.

GROZDANOV, A. et al. Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater Using Bio- and Nanosorbents. **Springer Water**, p. 239–244, 2018.

GU, C. et al. Complexation of the antibiotic tetracycline with humic acid. **Chemosphere**, v. 66, n. 8, p. 1494–1501, 1 jan. 2007.

GUIMARÃES, D. O. et al. ANTIBIÓTICOS: IMPORTÂNCIA TERAPÊUTICA E PERSPECTIVAS PARA A DESCOBERTA E DESENVOLVIMENTO DE NOVOS AGENTES. **Quim. Nova**, v. 33, n. 3, p. 667–679, 2010.

HENNING, S.; ADHIKARI, R. Scanning Electron Microscopy, ESEM, and X-ray Microanalysis. **Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization**, p. 1–30, 1 jan. 2017.

HUMMERS, W. S.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, n. 6, p. 1339–1339, 1 mar. 1958.

HUNTER, W. J.; SHANER, D. L. Studies on removing sulfachloropyridazine from groundwater with microbial bioreactors. **Current Microbiology**, v. 62, n. 5, p. 1560–1564, maio 2011.

IKEHATA, K.; NAGHASHKAR, N. J.; EL-DIN, M. G. Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review. <https://doi.org/10.1080/01919510600985937>, v. 28, n. 6, p. 353–414, 1 dez. 2006.

JAYARAMAN, T. et al. Recent development on carbon based heterostructures for their applications in energy and environment: A review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 64, p. 16–59, 25 ago. 2018.

KARAKOTI, M. et al. Binder-free reduced graphene oxide as electrode material for efficient supercapacitor with aqueous and polymer electrolytes: <https://doi.org/10.1177/0954008320905659>, v. 32, n. 2, p. 175–182, 10 mar. 2020.

KIGOZI, M. et al. Synthesis and characterization of graphene oxide from locally mined graphite flakes and its supercapacitor applications. **Results in Materials**, v. 7, p. 100113, 1 set. 2020.

KOLLURU, S. S. et al. Heavy metal removal from wastewater using nanomaterials-process and engineering aspects. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 150, p. 323–355, 1 jun. 2021.

KUMAR, C. V.; PATTAMMATTEL, A. Discovery of graphene and beyond. **Introduction to Graphene**, p. 1–15, 1 jan. 2017.

KYZAS, G. Z.; DELIYANNI, E. A.; MATIS, K. A. Graphene oxide and its application as an adsorbent for wastewater treatment. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 89, n. 2, p. 196–205, 1 fev. 2014.

LEE, X. J. et al. Review on graphene and its derivatives: Synthesis methods and potential industrial implementation. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 98, p. 163–180, 1 maio 2019.

LI, M. FANG et al. Graphene and graphene-based nanocomposites used for antibiotics removal in water treatment: A review. **Chemosphere**, v. 226, p. 360–380, 1 jul. 2019.

LIU, L. et al. Adsorption dynamics and mechanism of aqueous sulfachloropyridazine and analogues using the root powder of recyclable long-root *Eichhornia crassipes*. **Chemosphere**, v. 196, p. 409–417, 1 abr. 2018.

MADADRANG, C. J. et al. Adsorption Behavior of EDTA-Graphene Oxide for Pb (II) Removal. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 4, n. 3, p. 1186–1193, 28 mar. 2012.

MADIMA, N. et al. Carbon-based nanomaterials for remediation of organic and inorganic pollutants from wastewater. A review. **Environmental Chemistry Letters** **2020 18:4**, v. 18, n. 4, p. 1169–1191, 15 abr. 2020.

MARTUCCI, A. et al. Adsorption and reaction of sulfachloropyridazine sulfonamide antibiotic on a high silica mordenite: A structural and spectroscopic combined study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 170, p. 274–286, 1 abr. 2013.

MBAYACHI, V. B. et al. Graphene synthesis, characterization and its applications: A review. **Results in Chemistry**, v. 3, p. 100163, 2021.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5. ed. New York: McGraw-hill, 1993.

MELO, S. A. S. et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, v. 32, n. 1, p. 188–197, 2009.

MINALE, M. et al. Application of graphene-based materials for removal of tetracyclines using adsorption and photocatalytic-degradation: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 276, p. 111310, 15 dez. 2020.

MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: Cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **Química Nova**, v. 40, p. 1094–1110, 1 set. 2017.

NAJAFI, F. et al. Thermodynamics of the adsorption of nickel ions from aqueous phase using graphene oxide and glycine functionalized graphene oxide. **Journal of Molecular Liquids**, v. 208, p. 106–113, 1 ago. 2015.

NASCIMENTO, R. F. DO et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2ª ed ed. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014a.

NGQWALA, N. P.; MUCHESA, P. Occurrence of pharmaceuticals in aquatic environments: A review and potential impacts in South Africa. **South African Journal of Science**, v. 116, n. 7–8, p. 1–7, 1 ago. 2020.

OLIVEIRA, A. E. F. et al. Thermally reduced graphene oxide: synthesis, studies and characterization. **Journal of Materials Science**, v. 53, n. 17, p. 12005–12015, 1 set. 2018.

O'NEILL, J. **Tackling drug-resistant infections globally: final report and recommendations: the review on antimicrobial resistance; 2016** [Available from: <https://amr-review.org/Publications.html>]. [s.l: s.n.]. Disponível em: <[https://amr-review.org/sites/default/files/160518_Final paper_with cover.pdf](https://amr-review.org/sites/default/files/160518_Final%20paper_with%20cover.pdf)>. Acesso em: 27 jul. 2021.

O'NEILL, M. J. **The Merck Index: An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals**. 15 ed ed. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2013.
OSAGIE, C. et al. Dyes adsorption from aqueous media through the nanotechnology: A review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 14, p. 2195–2218, 1 set. 2021.

PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P. S.; JARDIM, W. F. OS NANOMATERIAIS E A QUESTÃO AMBIENTAL. **Quim. Nova**, v. 33, n. 2, p. 421–430, 2010.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução a Espectroscopia**. 4 ed ed. São Paulo: Cengage Learning, 2012.

PEREIRA-MAIA, E. C. et al. Tetracyclines and glycylicyclines: An overview. **Quimica Nova**, v. 33, n. 3, p. 700–706, 2010.

PETROVIC, M.; BARCELÓ, D. Liquid chromatography-mass spectrometry in the analysis of emerging environmental contaminants. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 385, n. 3, p. 422–424, 2006.

RAIMUNDO, C. C. M. 1981-. Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais = sazonalidade, remoção e atividade estrogênica. 2011.

RANJAN, P. et al. A Low-Cost Non-explosive Synthesis of Graphene Oxide for Scalable Applications. **Scientific Reports 2018 8:1**, v. 8, n. 1, p. 1–13, 13 ago. 2018.

RICHARDSON, S. D.; TERNES, T. A. Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. **Analytical Chemistry**, v. 90, n. 1, p. 398–428, 2 jan. 2017.

ROSTAMIAN, R.; BEHNEJAD, H. A comprehensive adsorption study and modeling of antibiotics as a pharmaceutical waste by graphene oxide nanosheets. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 147, p. 117–123, 1 jan. 2018.

RUIZ, S. et al. Antimicrobial Films Based on Nanocomposites of Chitosan/Poly(vinyl alcohol)/Graphene Oxide for Biomedical Applications. **Biomolecules 2019, Vol. 9, Page 109**, v. 9, n. 3, p. 109, 18 mar. 2019.

ŞANLI, S.; ŞANLI, N.; ALSANCAK, G. Determination of Protonation Constants of Some Tetracycline Antibiotics by Potentiometry and LC Methods in Water and Acetonitrile-Water Binary Mixtures. **J. Braz. Chem. Soc**, v. 20, n. 5, p. 939–946, 2009.

SANTOS, L. H. M. L. M. et al. Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 45–95, 15 mar. 2010.

SHAN, S. J. et al. A Mini-review of Carbonaceous Nanomaterials for Removal of Contaminants from Wastewater. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 68, n. 1, p. 012003, 1 maio 2017.

SHARMA, P. et al. Synthesis, characterization and catalytic application of Au NPs-reduced graphene oxide composites material: an eco-friendly approach. **Catalysis Communications**, v. 40, p. 139–144, 5 out. 2013.

SHEN, L. et al. Analysis of Chemical Structure of Reduced Graphite Oxide Synthesized in Different Reduction Atmospheres. **ChemistrySelect**, v. 4, n. 5, p. 1745–1752, 7 fev. 2019.

SIBURIAN, R. et al. New route to synthesise of graphene nano sheets. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 34, n. 1, p. 182–187, 2018.

SIMONIN, J. P. On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics. **Chemical Engineering Journal**, v. 300, p. 254–263, 15 set. 2016.

SIM, W. J.; LEE, J. W.; OH, J. E. Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 5, p. 1938–1947, 1 maio 2010.

SINGLA, P.; GOEL, N.; SINGHAL, S. Affinity of boron nitride nanomaterials towards antibiotics established by exhaustive experimental and theoretical investigations. **Chemical Engineering Journal**, v. 299, p. 403–414, 1 set. 2016.

SMITH, A. T. et al. Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites. **Nano Materials Science**, v. 1, n. 1, p. 31–47, 1 mar. 2019.

SMITH, S. C.; RODRIGUES, D. F. Carbon-based nanomaterials for removal of chemical and biological contaminants from water: A review of mechanisms and applications. **Carbon**, v. 91, p. 122–143, 1 set. 2015.

SOLIMAN, N. K.; MOUSTAFA, A. F. Industrial solid waste for heavy metals adsorption features and challenges; a review. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 5, p. 10235–10253, 1 set. 2020.

SOUZA, N. C. **Avaliação de micropoluentes emergentes em esgotos e águas superficiais**. 183 f. 2011. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado em Engenharia Civil)–Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

TAKAI, K.; TSUJIMURA, S.; INAGAKI, M. Graphene: Preparations, properties, applications, and prospects. **Graphene: Preparations, Properties, Applications, and Prospects**, p. 1–620, 2 out. 2019.

TAMBOSI, J. L. **Remoção de fármacos e avaliação de seus produtos de degradação através de tecnologias avançadas de tratamento**. 2008. 141 f. 2008. Tese de Doutorado. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/90956/262420.pdf>>.

TAMBOSI, J. L. et al. Recent research data on the removal of pharmaceuticals from sewage treatment plants (stp). **Quim. Nova**, v. 33, n. 2, p. 411–420, 2010.

TAO, X. et al. In-situ construction of Co(OH)₂ nanoparticles decorated urchin-like WO₃ for highly efficient degradation of sulfachloropyridazine via peroxymonosulfate activation: Intermediates and DFT calculation. **Chemical Engineering Journal**, v. 395, p. 125186, 1 set. 2020.

TAVARES, W. **Antibióticos e Quimioterápicos Para o Clínico**. 3^a ed ed. [s.l.] Atheneu, 2014.

THANGAVEL, S.; VENUGOPAL, G. Understanding the adsorption property of graphene-oxide with different degrees of oxidation levels. **Powder Technology**, v. 257, p. 141–148, 1 maio 2014.

WU, S. et al. Adsorption Properties of Doxorubicin Hydrochloride onto Graphene Oxide: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies. **Materials**, v. 6, n. 5, p. 2026, 2013.

XU, L. et al. Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: A review. **Science of The Total Environment**, v. 753, p. 141975, 20 jan. 2021.

YADAV, S. et al. Removal of fluoroquinolone from aqueous solution using graphene oxide: experimental and computational elucidation. **Environmental science and pollution research international**, v. 25, n. 3, p. 2942–2957, 1 jan. 2018.

YANG, J. et al. Nanomaterials for the Removal of Heavy Metals from Wastewater. **Nanomaterials 2019, Vol. 9, Page 424**, v. 9, n. 3, p. 424, 12 mar. 2019.

YOSHIDA, A.; KABURAGI, Y.; HISHIYAMA, Y. Scanning Electron Microscopy. **Materials Science and Engineering of Carbon**, p. 71–93, 1 jan. 2016.

ZORITA, S.; MÅRTENSSON, L.; MATHIASSEN, L. Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden. **Science of The Total Environment**, v. 407, n. 8, p. 2760–2770, 1 abr. 2009.