

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MIKAELE LORRANY SIQUEIRA SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE HIDROCARVÕES FUNCIONALIZADOS COM ÓXIDO
DE GRAFENO PARA A REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM
NITRATO**

Maceió-AL
2024

MIKAELE LORRANY SIQUEIRA SANTOS

**DESENVOLVIMENTO DE HIDROCARVÕES FUNCIONALIZADOS COM ÓXIDO
DE GRAFENO PARA A REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS CONTAMINADAS COM
NITRATO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em Engenharia
Química da Universidade Federal de Alagoas,
como requisito para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Leonardo Mendonça
Tenório de Magalhães Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. José Leandro da Silva
Duarte

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

S237d Santos, Mikaele Lorrany Siqueira.

Desenvolvimento de hidrocarvões funcionalizados com óxido de grafeno para a remediação de águas contaminadas com nitrato / Mikaele Lorrany Siqueira Santos. – 2024.

78 f. : il. color.

Orientador: Leonardo Mendonça Tenório de Magalhães Oliveira.

Co-orientador: José Leandro da Silva Duarte.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2024.

Bibliografia: f. 65-78.

1. Carbonização hidrotérmica. 2. Nanocompósitos (Materiais). 3. Cana-de-Açúcar. 4. Adsorção. 5. Poluentes emergentes. I. Título.

CDU: 66.0

Mikaele Lorrany Siqueira Santos

**DESENVOLVIMENTO DE HIDROCARVÕES FUNCIONALIZADOS
COM ÓXIDO DE GRAFENO PARA A REMEDIAÇÃO DE ÁGUAS
CONTAMINADAS COM NITRATO**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Alagoas,
como requisito para a obtenção do
Título de Mestre em Engenharia
Química.

Aprovada em: Maceió, 16 de agosto de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Leonardo Mendonça Tenório de Magalhães Oliveira (Orientador -
PPGEQ/UFAL)

Prof. Dr. José Leandro da Silva Duarte (Coorientador - UCMADRID)

Prof^a. Dr^a. Carmem Lucia de Paiva e Silva Zanta (PPGEQ/UFAL)

Prof. Dr. Júlio Cosme Santos da Silva (IQBUFAL)

Prof. Dr. Vanderson Barbosa Bernardo (IQB/UFAL)

Dedico esta dissertação às famílias Siqueira e Santos que tiveram seus sonhos interrompidos pela falta de oportunidades e condições da época.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001 e Companhia de Saneamento de Alagoas.

E, também expressar minha mais profunda gratidão ao Laboratório de Materiais para Remediação Ambiental (LABMARE) por me receber em seus quadros. Sua confiança e apoio são inestimáveis para mim. Estender meus sinceros agradecimentos ao Grupo de Óptica e Nanoscopia. Sua assistência nas caracterizações e disponibilidade foram fundamentais para o progresso deste trabalho. Agradeço por compartilharem seu tempo, conhecimento e recursos. A contribuição foi inestimável e estou verdadeiramente grato por todos os apoios. Obrigada!

E, finalmente agradeço, à minha família: Aos meus pais, que sempre me apoiaram em todos os momentos. O meu irmão Nikael Santos por ser meu irmão. E, ao Alisson Galindo, meu marido, pelo constante incentivo e preocupação com que sempre acompanhou esta dissertação. Agradeço ainda a paciência e amor demonstrados nos meus momentos piores.

Epígrafe

“O tempo passado e o tempo futuro,
O que poderia ter sido e o que foi,
Convergem para um só fim, que é sempre
presente” (SILVA, J. F. D. G. E., 2003, p. 5).

RESUMO

A contaminação por nitrato em águas subterrâneas e superficiais, causada pelo uso excessivo de fertilizantes, descarte inadequado de resíduos e entre outros é um problema ambiental sério. Concentrações de nitrato acima de 10 mg.L^{-1} podem formar compostos tóxicos, como nitrito e nitrosaminas, representando riscos à saúde. Métodos tradicionais de remoção são restritos, induzindo à busca por alternativas como novos materiais para processos de adsorção. O hidrocarvão, um material poroso rico em carbono, é amplamente utilizado na adsorção de poluentes, mas sua eficiência para remoção de ânions, como o nitrato, é limitada devido à carga negativa da superfície em certos pH. O óxido de grafeno, com suas propriedades superiores e grupos funcionais ativos, surge como um reforço. Ao combiná-lo com o hidrocarvão, obtém-se um compósito, em que o hidrocarvão atua como matriz lignocelulósica de suporte. Desse modo, esse trabalho objetivou o desenvolvimento de compósitos de hidrocarvão funcionalizados com óxido de grafeno, derivados da biomassa de cana-de-açúcar, visando aprimorar a capacidade de adsorção de nitrato em águas contaminadas. A síntese dos materiais foi realizada a partir da palha (cana-de-açúcar) utilizando processos térmicos e químicos para garantir uma estrutura porosa e funcional. Para a síntese dos Óxidos de Grafeno, foram empregadas duas rotas: via óxido de ferro (OG- Fe_3O_4) e a outra utilizando ferroceno (OG- $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$). Além disso, quatro rotas de síntese foram adotadas para os compósitos, incluindo a via hidrotermal ((HC/OG- Fe_3O_4 I) e (HC/OG- $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ I)) e a via de heterojunção ((HC/OG- Fe_3O_4 II) e (HC/OG- $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ II)). Após a síntese, os materiais foram caracterizados morfologicamente e funcionalmente. Foi possível confirmar a eficácia dos compósitos OG- $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ para remoção de nitrato. A caracterização estrutural por DRX mostrou o padrão de óxido de grafeno com uma distância interplanar de 0,70 nm em torno de 11° , enquanto a FTIR identificou grupos oxigenados funcionais como -OH e -COOH, essenciais para a adsorção. Com ponto de carga zero em pH 5,6, o hidrocarvão apresentou carga positiva em pH ácido, favorecendo interações eletrostáticas com nitrato. A análise de MEV revelou cavidades e porosidades, enquanto a estabilidade térmica foi favorecida pela alta proporção de carbono e a cinética seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem, com adsorção rápida entre 15 a 40 minutos. Em pH 4, os compósitos removeram até 72% do nitrato, enquanto em pH neutro mantiveram 67%, indicando seu potencial para aplicações industriais sem necessidade de ajustes ácidos. O estudo detalhou também a sinergia entre interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio, auxiliando na captura dos íons nitrato. O desempenho robusto em pH neutro, aliado à rápida cinética de adsorção, posiciona o compósito HC/OG- $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ como uma alternativa prática e eficiente em

tratamento de água, podendo reduzir custos e simplificar etapas sem comprometer a eficiência na remoção de nitrato.

Palavras-chave: Carbonização hidrotérmica; compósitos; Cana-de-Açúcar; adsorção;

ABSTRACT

Nitrate contamination in groundwater and surface water, caused by excessive fertilizer use, improper waste disposal, and other sources, is a serious environmental problem. Nitrate concentrations above 10 mg.L^{-1} can form toxic compounds, such as nitrite and nitrosamines, posing health risks. Traditional removal methods are limited, leading to the search for alternatives, such as new materials for adsorption processes. Hydrochar, a porous carbon-rich material, is widely used for pollutant adsorption, but its efficiency for anion removal, such as nitrate, is limited due to its negative surface charge at certain pH levels. Graphene oxide, with its superior properties and active functional groups, emerges as an enhancer. Combining it with hydrochar results in a composite where hydrochar acts as a lignocellulosic support matrix. Thus, this work aimed to develop graphene oxide-functionalized hydrochar composites derived from sugarcane biomass to improve nitrate adsorption capacity in contaminated water. The synthesis of the materials was carried out from sugarcane straw using thermal and chemical processes to ensure a porous and functional structure. For the synthesis of Graphene Oxides, two routes were employed: via iron oxide (OG- Fe_3O_4) and using ferrocene (OG- $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$). Furthermore, four synthesis routes were adopted for the composites, including the hydrothermal route ((HC/OG- Fe_3O_4 I) and (HC/OG- $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ I)) and the heterojunction route ((HC/OG- Fe_3O_4 II) and (HC/OG- $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ II)). After synthesis, the materials were characterized morphologically and functionally. The effectiveness of OG- $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ composites for nitrate removal was confirmed. Structural characterization by XRD showed the graphene oxide pattern with an interplanar distance of 0.70 nm around 11° , while FTIR identified oxygenated functional groups such as -OH and -COOH, essential for adsorption. With a point of zero charge at pH 5.6, hydrochar exhibited a positive charge in acidic pH, favoring electrostatic interactions with nitrate. SEM analysis revealed cavities and porosities, while thermal stability was enhanced by the high carbon content, and the adsorption kinetics followed the pseudo-second-order model, with rapid adsorption between 15 to 40 minutes. At pH 4, the composites removed up to 72% of nitrate, while at neutral pH, they maintained 67%, indicating potential for industrial applications without acidic adjustments. The study also detailed the synergy between electrostatic interactions and hydrogen bonds, aiding in nitrate ion capture. The robust performance at neutral pH, combined with rapid adsorption kinetics, positions the HC/OG- $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ composite as a practical and efficient alternative for water treatment,

potentially reducing costs and simplifying processes without compromising nitrate removal efficiency.

Keywords: *Hydrothermal carbonization; composites; Sugarcane biomass; adsorption;*

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Processo de adsorção recorrente ao carvão ativado.	19
Figura 2: Estimativas de plantio de cana-de-açúcar no Nordeste	24
Figura 3: Estrutura molecular do óxido de grafeno, evidenciando a presença de grupos funcionais que influenciam suas propriedades químicas.	26
Figura 4: As principais etapas da síntese do hidrocarvão calcinado.	29
Figura 5: As principais etapas da Síntese do Óxido de Grafeno com Óxido de Ferro (III)	29
Figura 6: As principais etapas da Síntese do Óxido de Grafeno com Ferroceno	30
Figura 7: pH _{pcz} dos hidrocarvões calcinado	38
Figura 8: Termogravimétrica (TG/DTG) das amostras de palha (A) e hidrocarvão calcinado (B)	39
Figura 9: DRX do OG-Fe ₃ O ₄ puro e os compósitos I e II (A) e OG-Fe(C ₅ H ₅) ₂ puro e os compósitos I e II (B)	40
Figura 10: FTIR da (A) Hidrocarvão Calcinado, OG-Fe ₃ O ₄ e os compósitos I e II e (B) OG-Fe(C ₅ H ₅) ₂ , HC/OG-Fe(C ₅ H ₅) ₂ I e HC/OG-Fe(C ₅ H ₅) ₂ II.	43
Figura 11: As imagens das matérias-primas A) Hidrocarvão e B) Hidrocarvão Calcinado (HC)	45
Figura 12: (A) OG-Fe ₃ O ₄ , (B) HC/OG-Fe ₃ O ₄ I, (C) HC/OG-Fe ₃ O ₄ II, (D) OG-Fe(C ₅ H ₅) ₂ , (E) HC/OG-Fe(C ₅ H ₅) ₂ I e (F) HC/OG-Fe(C ₅ H ₅) ₂ II	46
Figura 13: MEV da matéria-prima: A) palha (1000x), B) palha (3000x) e os respectivos Hidrocarvões Calcinado: C) Hidrocarvão (1000x) e D) Hidrocarvão (3000x)	48
Figura 14: Eficiência de remoção em função do pH.	50
Figura 15: Capacidade adsortiva versus o tempo em minutos do compósito HC/OG-Fe ₃ O ₄ I em 30 mg.L ⁻¹ e 10 mg.L ⁻¹ .	53
Figura 16: Capacidade adsortiva versus o tempo em minutos dos compósitos (A) HC/OG-Fe(C ₅ H ₅) ₂ I e (B) HC/OG-Fe(C ₅ H ₅) ₂ II em 10 mg.L ⁻¹ e capacidade adsortiva dos compósitos (C) HC/OG-Fe(C ₅ H ₅) ₂ I e (D) HC/OG-Fe(C ₅ H ₅) ₂ II em 30 mg.L ⁻¹ .	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Informações sobre os reagentes utilizados na síntese dos OG e na adsorção.	28
Tabela 2: Informações do certificado de análise do “NITRATO DE SODIO PA 500G”.	34
Tabela 3: Rendimento das sínteses envolvidas no processo.	36
Tabela 4: Resultados derivados da análise de difração de raios X, incluindo distância interplanar, parâmetros de rede (a) e dimensão do cristalito.	42
Tabela 5: Parâmetros cinéticos da adsorção do nitrato no compósito HC/OG-Fe ₃ O ₄ I	54
Tabela 6: Comparações de estudos adsorptivos para remoção de nitrato.	57
Tabela 7: Parâmetros cinéticos da adsorção do nitrato no compósito HC/OG-Fe(C ₅ H ₅) ₂ I	59
Tabela 8: Parâmetros cinéticos da adsorção do nitrato no compósito HC/OG-Fe(C ₅ H ₅) ₂ II	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS	Absorbância
ARE	Erro Médio Relativo
BET	BET Brunauer, Emmet e Teller
DRX	Difração de Raios-X
FT-IR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
OG	Óxido de grafeno
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH _{pcz}	Potencial de carga zero
TGA	Análise Termogravimétrica
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
HTC	Hidrocarbonização
UV	Ultravioleta
HC	Hidrocarvão
ATR	Reflectância Total Atenuada

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	17
2.1 Geral	17
2.2 Específicos	17
3. REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1 CONTAMINAÇÃO DE NITRATO	18
3.2 ADSORÇÃO	19
3.3 BIOMASSA	23
3.4 HIDROCARVÃO	24
3.5 ÓXIDO DE GRAFENO	25
4 METODOLOGIA	28
4.1 Reagentes Utilizados	28
4.2 Preparação da biomassa	28
4.3 Síntese do Hidrocarvão Calcinado (HC)	28
4.4 Síntese do óxido de grafeno com catalisador de Óxido de Ferro (OG-Fe ₃ O ₄)	29
4.5 Síntese do óxido de grafeno com Ferroceno (OG-Fe(C ₅ H ₅) ₂)	30
4.6 Funcionalização – Síntese dos compósitos	30
4.7 Caracterização	31
4.8 Adsorção	33
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1. Rendimento da síntese	36
5.2 pH ponto de carga zero	37
5.3 Termogravimetria (TG)	38
5.4 Difração de raios-X (DRX)	39
5.6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	43
5.7 Microscopia Óptica	45
5.8 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	47
5.9 Ensaio de Adsorção	49
5.10 Ensaio de Cinética	53
6. CONCLUSÃO	62
REFERÊNCIAS	64

1 INTRODUÇÃO

Um dos problemas ambientais mais dispendiosos, prevalentes e desafiadores é o aumento da poluição por nutrientes, que é produzida também por concentrações excessivas de íons nitrato (NO_3^-) que lixiviam nas águas subterrâneas e superficiais devido à utilização excessiva de fertilizantes, descarte inadequado de resíduos e outras fontes de contaminação (PATEL, 2022).

O nitrato foi identificado como um dos contaminantes subterrâneos mais comuns por consequência da sua alta solubilidade em água. Embora o nitrato em si não seja prejudicial à saúde em concentrações menores que $10 \text{ mg.L}^{-1} \text{ NO}_3^-$, suas reações podem produzir substâncias tóxicas, como o nitrito e nitrosaminas, que representam um risco para a saúde humana (NOGUEIRA, 2010; OLIVEIRA, 2023).

A remoção dos íons NO_3^- da água é mais difícil devido às características estáveis e altamente solúveis, em que dificulta sua precipitação ou adsorção no solo. Isso significa que as técnicas de tratamento de efluentes convencionais, como a coagulação e degradação microbiológica, não são eficazes quando aplicadas diretamente no solo (METCALF, 2016).

A desnitrificação, nano filtração, troca iônica e osmose inversa são algumas das tecnologias que são usualmente utilizadas. No entanto, essas tecnologias geralmente têm desvantagens, como um alto custo, a liberação indesejada de carga orgânica e a baixa seletividade para o nitrato. Como resultados, alternativas eficientes e acessíveis são necessárias, levando à exploração dos processos de adsorção (LENTZ, 2023).

A adsorção, um fenômeno de separação amplamente estudado, opera através da transferência de massa. Nesse processo, um composto adsorvato presente em um líquido adere a um adsorvente sólido, estabelecendo ligações sustentadas por interações físicas ou químicas (NASCIMENTO, 2020). A adsorção é uma técnica importante para o tratamento de águas contaminadas e é usada na indústria para separar e purificar efluentes de substâncias químicas, oferecendo um meio eficaz para lidar com efluentes complexos (DOMINGOS, 2020).

A utilização de resíduos agroindustriais, como palha de cana-de-açúcar, emerge como uma alternativa promissora para esse objetivo, especialmente devido à sua abundância na Região Nordeste do Brasil. Segundo informações do Sindicato da Indústria do Alcool no Estado de Alagoas, durante a safra 2022/2023, foi processado um total de 20.623.308 toneladas de cana (MELO, 2022).

A técnica de carbonização hidrotérmica (*HTC*, na sigla em inglês) demonstra grande potencial para aperfeiçoar essas biomassas, resultando em uma transformação em um material de maior densidade energética, estabilidade aprimorada, teor de umidade reduzido e

versatilidade ampliada. Esse processo envolve o tratamento da biomassa em um ambiente aquoso, a temperaturas entre 180 a 700 °C, com o objetivo de gerar um composto conhecido como hidrocarvão (POERSCHMANN *et al.*, 2015).

O hidrocarvão é um sólido rico em carbono, estrutura porosa e alta superfície específica, oferecendo uma ampla área de contato com o meio em que está inserido, o que permite a captura e adsorção eficaz de várias substâncias encontradas na água contaminada (VIEIRA, 2023).

Além de o hidrocarvão consistir nesta estrutura porosa, caracteriza-se também como uma matriz lignocelulósica. Embora o hidrocarvão seja um adsorvente versátil para diversos poluentes, sua eficácia na remoção de ânions, como os íons nitrato, é limitada. A superfície do hidrocarvão pode se tornar carregada negativamente em determinados níveis de pH, o que provoca a repulsão dos ânions e diminui a eficiência da adsorção (YARAGAL, 2023).

Devido às restrições na utilização do hidrocarvão como adsorvente de ânions, a abordagem de compósitos se torna ainda mais relevante. A síntese de compósitos oferece a oportunidade de construir um adsorvente mais diversificado, aproveitando as vantagens distintas de cada componente (MARTINS, 2021).

Isso motiva a busca por melhorias nas características de adsorção desse material em forma de compósito, ampliando o foco das pesquisas para aperfeiçoar sua utilização eficaz no tratamento de águas contaminadas por nitrato, preenchendo assim uma lacuna no conhecimento científico atual (HARO, 2011; AZEVEDO, 2021).

Para aprimorar as características de hidrocarvão, diversos materiais podem ser escolhidos como por exemplo hidróxido duplo lamelar, zeolitas, óxido de grafeno e entre outros, levando em consideração sua futura aplicação na forma de compósito.

O grafeno, um alótropo bidimensional do carbono, ganhou popularidade na vida diária devido à sua alta mobilidade eletrônica e resistência mecânica. O óxido de grafeno (OG), um derivado do grafeno, é um nanomateriais de carbono composto por uma única camada de átomos de carbono dispostos em uma rede hexagonal (BARROS *et al.*, 2020). O óxido de grafeno é uma forma oxigenada do grafeno, apresentando características semelhantes, mas com grupos funcionais como carboxilas e hidroxilas incorporados durante a oxidação (ALMEIDA *et al.*, 2019).

No contexto atual, o óxido de grafeno se destaca como um material promissor para reforço em matrizes lignocelulósicas. Nos últimos anos, ele tem atraído atenção significativa por suas notáveis propriedades mecânicas, térmicas e elétricas (MURALI, 2022). Um compósito é essencialmente uma combinação de pelo menos duas fases distintas: a matriz e o

reforço (IBRAHIM, 1991). Neste caso, a matriz é de origem lignocelulósica, enquanto o reforço é formado pelo óxido de grafeno. Essa combinação possui aplicações variadas, evidenciando a diversidade de usos desse material.

Portanto, uma estratégia para aprimorar ainda mais a adsorção de poluentes é incorporar esses materiais aos hidrocarvões. A robusta estrutura dos hidrocarvões permitem que o óxido de grafeno mantenha sua integridade, tornando esse método altamente eficaz e estável nas regenerações (TAKEHIRA, 2017).

Considerando o que foi exposto, esse trabalho objetivou produzir e avaliar compósitos baseados em hidrocarvão funcionalizados com o óxido de grafeno na remediação de águas contaminados com nitrato. Através dessa combinação, objetivou-se aumentar a capacidade de adsorção do hidrocarvão para reduzir a concentração de nitrato em águas destinadas ao consumo humano.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Sintetizar e caracterizar compósitos de hidrocarvão à base de biomassa de cana-de-açúcar, com partículas de óxido de grafeno, visando sua aplicação como adsorventes para remoção de nitrato em águas contaminadas.

2.2 Específicos

- ✓ Sintetizar o compósito Óxido de Grafeno/Hidrocarvão (HC/OG);
- ✓ Analisar a morfologia e a funcionalização dos precursores e compósitos sintetizados, abordando suas propriedades estruturais, químicas e térmicas, e compreender como essas características influenciam o processo de adsorção de nitrato;
- ✓ Avaliar a capacidade adsortiva do compósito desenvolvido em diferentes meios aquosos com variações de pH;
- ✓ Estudar a taxa de remoção dos materiais.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 CONTAMINAÇÃO DE NITRATO

Existem diferentes etapas no tratamento de efluentes industriais, sendo o tratamento preliminar, tratamento primário (físico-químico), tratamento secundário (biológico) e, em alguns casos, o tratamento terciário. O tratamento preliminar tem como objetivo remover materiais grosseiros e abrasivos que podem prejudicar equipamentos. O tratamento físico-químico consiste em coagulação/floculação e sedimentação primária, onde produtos químicos são adicionados para formar agregados que podem ser removidos por sedimentação ou filtração. O tratamento biológico visa a degradação da matéria orgânica e é geralmente realizado em condições aeróbias, utilizando o sistema de lodos ativados. O tratamento terciário envolve a remoção de poluentes específicos para aumentar a eficiência do processo (PICCIN, 2013; ZEBROWSKI, 2022).

Embora os processos biológicos e físico-químicos sejam eficientes na remoção de matéria orgânica, a complementação desses tratamentos é necessária para remover componentes específicos como por exemplo os íons altamente solúveis e dispersáveis em efluentes. O tratamento terciário é importante para remover substâncias solúveis em baixas concentrações. A adsorção é uma técnica comumente utilizada nesse estágio de tratamento devido à sua eficácia na remoção de poluentes e altas capacidades de retenção (GUTTERRES, MELLA, *et al.* 2015).

O nitrogênio é um dos principais contaminantes encontrados em efluentes residuais (ZOPPAS *et al.*, 2016). Sua presença em água ou solo ocorre em diferentes formas e estados de oxidação, incluindo a amônia (NH_3), o íon amônio (NH_4^+), o gás nitrogênio (N_2), o íon nitrito (NO_2^-) e o íon nitrato (NO_3^-) (JENKINS, 2008). Dentre essas formas, o nitrato é a forma mais oxidada do nitrogênio e pode ser encontrado em efluentes tratados por sistemas secundários, resultado de processos de nitrificação baseados em transformações biológicas (METCALF, 2016).

A contaminação da água de um poço por nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) representa um sério desafio para a saúde pública e o meio ambiente. Esses poluentes podem ter origem em diversas fontes, incluindo atividades agrícolas, descarga de águas residuais, processos industriais e ciclagem natural de nitrogênio (SPALDING *et al.*, 1993).

A exposição a níveis elevados de nitrito e nitrato na água potável pode ser prejudicial à saúde humana. O nitrato pode ser convertido em nitrito no corpo, o que pode levar à metemoglobinemia ou "síndrome do bebê azul", especialmente perigosa para bebês. Além

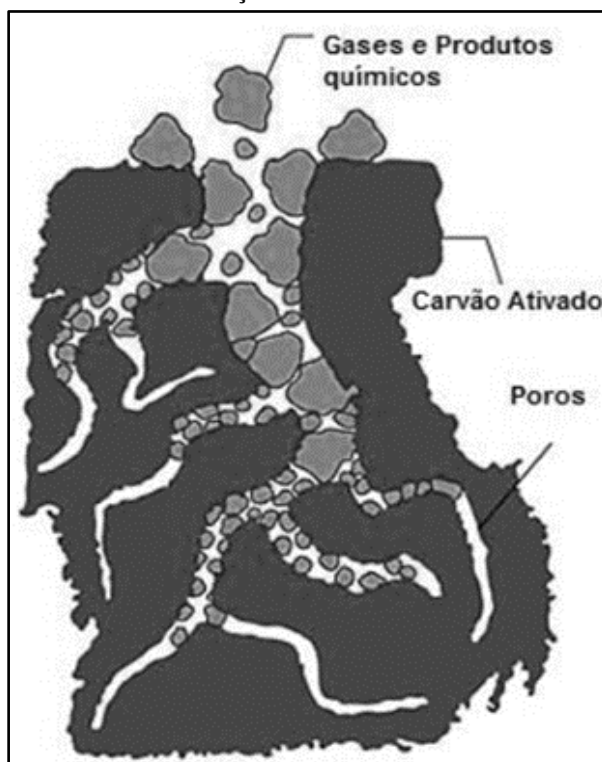
disso, a reação do nitrito com certos compostos pode formar nitrosaminas, conhecidas por serem cancerígenas (SALES, 2023).

Para garantir a segurança da água do poço, são essenciais o monitoramento regular e a regulação dos níveis de nitrato. As normas e diretrizes regulamentares, como os limites máximos de contaminantes, são fundamentais para proteger a saúde pública. O Ministério da Saúde e Organização Mundial da Saúde recomendam a concentração máxima de nitrato em água potável de $10 \text{ mg.L}^{-1} \text{ NO}_3^-$. Quanto às medidas de tratamento, nesse contexto, a adsorção emerge como uma alternativa viável para a remoção de nitrato e outros contaminantes persistentes presentes na água, por meio da operação de transferência de massa (DA SILVA, 2023).

3.2 ADSORÇÃO

A adsorção é um processo em que um material soluto é removido de uma fase fluida e acumulado na superfície de uma fase sólida como representado pela Figura 2. Pode ocorrer em diferentes interfaces, como gás-sólido, líquido-sólido ou sólido-líquido. O soluto a ser adsorvido é chamado de adsorvato. O material onde ocorre a adsorção é chamado de adsorvente (MCCABE, SMITH, 1993).

Figura 1: Processo de adsorção recorrente ao carvão ativado.



Fonte: Ribas (2016)

Existem dois tipos principais de adsorção com base na natureza das forças envolvidas: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). Em sólidos porosos e seus compósitos, as forças predominantes são físicas, ligações químicas e interações eletrostáticas. (DABROWSKI, 2001).

As propriedades do adsorvente podem influenciar a eficácia do processo de adsorção, incluindo área específica, tamanho e distribuição dos poros, tamanho de partícula e distribuição granulométrica. Adsorventes com área específica maior têm maior capacidade de adsorção, pois oferecem mais sítios de interação. Poros com diâmetro adequado em relação ao tamanho molecular do adsorvato também contribuem para uma adsorção eficiente. A propriedade granulométrica do adsorvente deve ser escolhida considerando fatores técnicos e econômicos (PONTES NETO, 2016).

A quantidade adsorvida é favorecida pela área de superfície do sólido, tornando os adsorventes essenciais para os processos adsorptivo em diferentes aplicações, como controle da poluição, purificação de gases e tratamento de efluentes. Existem três mecanismos distintos que descrevem o processo adsorptivo: o cinético, onde o tempo de reação está relacionado com diferentes difusividades das espécies adsorvidas nos poros do material; o de equilíbrio, que considera a concentração e temperatura como fatores determinantes; e o termodinâmico, que está relacionado à região porosa do adsorvente e entre outras propriedades (SOUZA, 2022).

3.2.1 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção é um estudo essencial para entender a velocidade e os fatores que influenciam o processo de adsorção em sistemas sólido-líquido ou sólido-gás. Ela permite avaliar as condições experimentais que influenciam o tempo necessário para atingir o equilíbrio e a velocidade com que as moléculas do adsorvato são adsorvidas pelo material adsorvente.

Existem vários modelos cinéticos comumente utilizados para descrever o processo de adsorção: o modelo de pseudo-primeira ordem (PPO) e o modelo de pseudo-segunda ordem (PSO) e entre outros. O modelo de pseudo-primeira ordem é baseado na suposição de que a taxa de variação da adsorção em relação ao tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio e a quantidade adsorvida em um determinado tempo (YANG, 2014). A equação deste modelo é representada pela Equação 1:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (1)$$

Contudo, para desenvolver a equação há necessidade de isolar as variáveis, integração bilateral e para determinar o valor de constante integração uma condição inicial aplicada que estabeleça o valor de q_t em um determinado tempo t . Em muitos casos, a condição inicial é $t=0$ (início do processo) e $q_t=0$ (nenhum adsorvato adsorvido). A taxa de adsorção, no modelo de pseudo-primeira ordem, é diretamente proporcional à quantidade de adsorvato que ainda pode ser adsorvida na superfície do adsorvente (diferença entre q_e e q_t). Em outras palavras, a taxa de adsorção diminui e a quantidade de adsorvato adsorvida aumenta com o tempo. E, a Equação (2) final para o modelo de pseudo-primeira ordem é:

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (2)$$

Onde:

q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida no tempo (mg.g^{-1})

q_e é a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio (mg.g^{-1});

k_1 é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1});

t é o tempo de adsorção (min).

O modelo de pseudo-segunda ordem, por sua vez, considera que a velocidade de adsorção é diretamente proporcional ao quadrado da capacidade de adsorção e que ocorrem duas etapas no processo adsorptivo: difusão externa e difusão entre os poros do material adsorvente (SANTOS, 2023). A equação deste modelo é dada pela Equação 3:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Todavia, para desenvolver a equação há necessidade de isolar as variáveis, integração bilateral e para determinar o valor de constante integração uma condição inicial aplicada que estabeleça o valor de q_t em um determinado tempo t . Em muitos casos, a condição inicial é $t=0$ (início do processo) e $q_t=0$ (nenhum adsorvato adsorvido), invertendo a equação, encontrando o denominador comum, simplificação e isolando q_t . O modelo de pseudo segunda ordem explica um processo de adsorção em que a taxa de adsorção é diretamente proporcional ao produto da quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio (q_e) e o tempo de adsorção (t), dividido pela soma de 1 e pelo produto das constantes de velocidade k_2 , q_e e t . Em outras palavras, o produto de q_e e t influencia a taxa de adsorção, não apenas q_e ou t . Isso indica que

as interações mais complexas entre o adsorvato e a superfície do adsorvente podem ocorrer durante a adsorção. E, a Equação 4 para o modelo de pseudo-segunda ordem é:

$$qt = \frac{k_2 qe^2 t}{1 + k_2 qe t} \quad (4)$$

Onde:

k_2 é a constante de velocidade da adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$);

qe e qt é a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio e no tempo t , respectivamente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

t é o tempo de adsorção (min.).

Há um último modelo amplamente usado para compreensão das etapas do processo adsorptivo, e é o Modelo de Weber e Morris: A difusão intrapartícula é um processo que ocorre em adsorventes com uma superfície de elevada porosidade, permitindo que o adsorvato penetre no interior desses poros. O modelo de difusão intrapartícula, conhecido como equação de Weber-Morris (Equação 5), descreve esse processo (MIRANDA, 2010).

$$qt = kit \frac{1}{2} + c \quad (5)$$

Os parâmetros dessa equação são os seguintes: qt é a quantidade adsorvida no tempo ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$);

ki é a constante de velocidade de difusão intrapartícula ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$);

t é o tempo (min);

C ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é uma constante que fornece informações sobre a espessura da camada limite.

Esses modelos permitem estimar a capacidade de adsorção de equilíbrio diretamente a partir dos dados experimentais e são úteis para prever as etapas que controlam a velocidade de adsorção em diferentes sistemas.

3.2.2 Equilíbrio de Adsorção

A isoterma de adsorção é uma relação entre a quantidade adsorvida (qe) e a concentração de equilíbrio (Ce) no sistema adsorvente-adsorvato (ADAMSON & GAST, 1967). Essa relação (Equação 6) é fundamental para descrever a capacidade do adsorvente em remover a espécie do soluto presente na solução. O equilíbrio entre as moléculas de adsorvato e adsorvente é atingido quando não ocorre mais adsorção.

$$qe = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (6)$$

Os parâmetros dessa equação são os seguintes: q_e é capacidade de adsorção do adsorvente (mg.g^{-1});

C_0 e C_e : Concentração inicial do soluto e concentração de equilíbrio do soluto na solução após adsorção, respectivamente (mg.L^{-1});

m : Massa do adsorvente (g);

V : Volume da solução (L).

3.3 BIOMASSA

A biomassa lignocelulósica é uma importante fonte de energia renovável, composta principalmente por celulose, hemicelulose e lignina, além de cinzas e extrativos em menor quantidade. Ela pode ser utilizada para produção de calor, eletricidade, combustível e outros produtos químicos. Diversos resíduos agrícolas, florestais e agroindustriais podem ser aproveitados, como o bagaço e a palha da cana-de-açúcar, resíduos de madeira processada e resíduos de papel (CARVALHO, 2005; SANTOS *et al.*, 2012).

Sendo assim, a cana-de-açúcar é uma cultura de grande importância no Brasil, sendo uma das principais matérias-primas para a produção de etanol. Seus colmos são utilizados para a produção de açúcar e etanol, enquanto a palha da cana-de-açúcar, composta por celulose, hemicelulose e lignina, vem sendo cada vez mais utilizada como combustível em caldeiras e na produção de etanol de segunda geração (SANTOS *et al.*, 2012; WANG *et al.*, 2017).

A composição da cana-de-açúcar varia de acordo com diferentes fatores, como variedade, solo, clima e época da safra. O Brasil ocupa uma posição de destaque como um dos maiores produtores mundiais de cana-de-açúcar, representando uma parcela significativa da economia nacional. Com uma produção estimada em cerca de 630.710,9 mil toneladas no biênio 2020/2021, de acordo com o Conselho Nacional de Abastecimento (CONAB), esse cultivo é uma importante opção no mercado de biocombustíveis, especialmente devido ao seu potencial de conversão em etanol (NASCIMENTO, 2023).

Entre os estados que compõem a Região Nordeste do Brasil, Alagoas se destaca como o maior produtor de cana-de-açúcar, apresentando a maior área total plantada nas safras de 2019 e 2020/2021, conforme indicado na Figura 1. Para a safra 2020/2021, estima-se uma produção de aproximadamente 17,5 milhões de toneladas de cana-de-açúcar no estado (CONAB, 2020).

Figura 2: Estimativas de plantio de cana-de-açúcar no Nordeste

REGIÃO/UF	Área de mudas (em mil ha)			Área de plantio (em mil ha)			Área colhida (em mil ha)			Área total (em mil ha)		
	Safra 2019/20	Safra 2020/21	VAR. %	Safra 2019/20	Safra 2020/21	VAR. %	Safra 2019/20	Safra 2020/21	VAR. %	Safra 2019/20	Safra 2020/21	VAR. %
NORDESTE	15,1	16,5	9,4	82,6	86,9	5,3	844,4	857,6	1,6	942,0	961,0	2,0
MA	1,3	0,7	(46,2)	6,1	4,0	(35,3)	34,1	34,9	2,4	41,5	39,6	(4,7)
PI	0,7	0,7	(3,9)	3,1	3,4	10,0	19,2	20,1	4,5	23,0	24,1	5,0
RN	0,9	2,3	151,4	5,0	7,3	47,3	55,2	57,9	4,9	61,1	67,6	10,6
PB	1,3	1,4	2,0	10,5	9,5	(9,8)	122,8	123,1	0,2	134,7	133,9	(0,6)
PE	2,9	3,1	4,7	15,9	17,0	6,9	237,3	231,1	(2,6)	256,1	251,1	(1,9)
AL	5,6	4,7	(15,7)	27,2	28,1	3,1	292,0	300,8	3,0	324,9	333,6	2,7
SE	1,1	1,4	24,8	5,9	7,6	29,0	36,7	38,7	5,4	43,7	47,6	9,1
BA	1,2	2,3	92,9	8,9	10,2	14,0	47,0	51,0	8,5	57,1	63,4	11,1

Fonte: CONAB, 2020

De acordo com Pereira, Couto e Santa Anna (2008), a palha da cana-de-açúcar possui um grande potencial como fonte de energia, podendo ser utilizada na geração de energia e na produção de etanol celulósico. Com a implementação das normas estabelecidas pela Lei nº 11.241, de 19 de setembro de 2002, que determina a redução gradual da queima da cana-de-açúcar, o Artigo 1.º da referida legislação enfatiza a proibição do uso do fogo como método para facilitar o corte da cana-de-açúcar. Essa lei visa promover práticas mais sustentáveis e minimizar os impactos ambientais associados à queima da cultura. Um importante marco legislativo e ambiental, pois a não queima da lavoura, minimizou um problema ambiental e possibilitou a utilização da palha em outras atividades.

3.4 HIDROCARVÃO

A síntese de hidrocarvões ocorre através da decomposição termoquímica de biomassa na ausência ou em condições limitadas de oxigênio, resultando em materiais com alto teor de carbono. A pressão é crucial nessa decomposição, porque melhora a eficiência do processo e permite que a biomassa coalife em temperaturas mais baixas, em comparação com a pressão atmosférica. E, envolve o uso de temperaturas entre 170 a 700°C, simulando o processo natural de coalificação, mas em um tempo muito mais curto (HITZL, 2018). A síntese é realizada em um recipiente fechado (autoclave) utilizando água como solvente (LU, FLORA e BERGE, 2014; TERIBELE, 2023).

Esse processo pode ser aperfeiçoado controlando vários parâmetros, como temperatura, pressão, tempo de residência e características da matéria-prima. As condições ideais para a produção de hidrocarvão dependem das propriedades específicas da biomassa utilizada e da aplicação pretendida do hidrocarvão (TERIBELE, 2023).

O resultado da carbonização hidrotérmica é a formação de três frações: sólida (hidrocarvão), gás e líquido (líquidos condensáveis ou óleos) (MÉNDEZ *et al.*, 2018). O hidrocarvão possui diversas aplicações em diferentes segmentos, como sendo utilizado como biossorvente para remover produtos tóxicos e contaminantes emergentes da água e solo, além de servir como suporte para foto catalisadores (TITIRICI *et al.*, 2020).

O mecanismo de adsorção do hidrocarvão dos contaminantes é baseado em interações físicas e químicas entre os grupos funcionais de superfície do hidrocarvão e os contaminantes do solo ou da água. As propriedades físicas do hidrocarvão, como sua área superficial, porosidade e distribuição do tamanho dos poros, desempenham um papel crítico na determinação de sua capacidade de adsorção. As propriedades químicas do hidrocarvão, como seus grupos funcionais de superfície, pH e estado de oxidação, também influenciam seu comportamento de adsorção (TERIBELE, 2023).

A avaliação do desempenho do hidrocarvão foi conduzida por Chen *et al.* (2021), que investigaram sua eficiência na remoção de poluentes orgânicos de águas residuais. Eles relataram altas taxas de remoção e enfatizaram o potencial do hidrocarvão como uma alternativa sustentável aos métodos tradicionais. Wang e Zhang (2022) examinaram a regeneração e reutilização do hidrocarvão, propondo várias técnicas, como tratamento térmico e regeneração química. Eles discutiram as implicações econômicas e ambientais da regeneração, fornecendo informações sobre a utilização sustentável do hidrocarvão.

A aplicação de hidrocarvão em solo contaminado pode efetivamente reduzir a biodisponibilidade e a toxicidade dos contaminantes, melhorando assim a qualidade do solo e das águas subterrâneas. Chen *et al.* (2016), revisaram a aplicação do hidrocarvão na remediação do solo e depararam que o hidrocarvão pode melhorar significativamente as propriedades físicas, químicas, biológicas do solo e reduzir a lixiviação de poluentes no meio ambiente. Também, o hidrocarvão pode aumentar a absorção de nutrientes pelas plantas, bem como sequestrar carbono no solo, contribuindo para a mitigação das mudanças climáticas (NUNES, 2022).

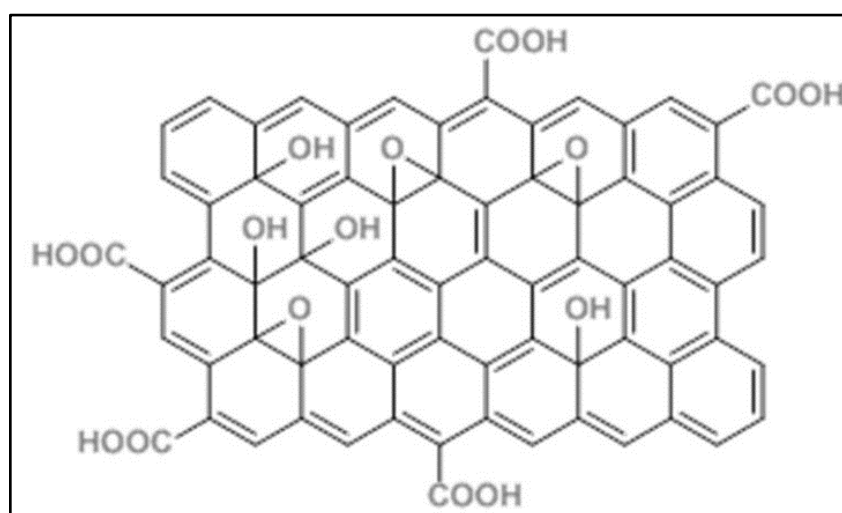
3.5 ÓXIDO DE GRAFENO

Atualmente, a obtenção da sua forma oxidada como um precursor é um dos métodos com maior potencial para produzir grafeno em larga escala. Este método transforma o grafite de forma química em óxido de grafite, que pode ser esfoliado por meio de ultrassom em água, resultando em óxido de grafeno. O aumento do espaço entre as camadas mostra a ruptura da estrutura, de acordo com pesquisas de Hontoria-Lucas *et al.* (2020). Esse espaço é

aproximadamente 0,3 nm para o grafite e mais de 0,65 nm para as camadas de óxido de grafeno (BARROS, 2022).

O óxido de grafeno é esfoliado e disperso em uma variedade de solventes polares, como a água, graças aos grupos funcionais de oxigênio (Figura 3). A aplicação de oxidantes de alta potência produz folhas de óxido de grafeno que apresentam uma variedade de grupos funcionais contendo oxigênio, além de imperfeições estruturais. A presença de grupos funcionais de oxigênio nas folhas do óxido de grafeno faz uma mudança na hibridização do carbono, passando de uma configuração sp^2 para uma configuração sp^3 (SARANYA, 2023).

Figura 3: Estrutura molecular do óxido de grafeno, evidenciando a presença de grupos funcionais que influenciam suas propriedades químicas.



Fonte: CAHYANA, 2019

A síntese do óxido de grafite foi realizada por Brodie em 1859 em um marco pioneiro. Neste experimento, o clorato de potássio ($KClO_3$) foi introduzido à grafite imerso em ácido nítrico altamente concentrado (HNO_3), que serviu como agente de intercalação. O produto resultante não se dissolvia em soluções salinas ou ácidas, mas se dissolvia em água e soluções alcalinas. No entanto, era uma tarefa difícil limpar esse produto (ZUNITA, 2020; SPRICIGO, 2023).

Devido às peculiaridades de sua estrutura e às inúmeras propriedades que possui, que incluem áreas físicas, químicas, entre outras, o grafeno e seus materiais associados têm despertado grande interesse nos últimos tempos (GONÇALVES, 2023). O grafeno é o "material mais fino" que mantém estabilidade em sua forma livre e é formado por uma rede hexagonal bidimensional de átomos de carbono conectados por ligações sp^2 (PINTO, 2019). O grafeno tem características eletrônicas notáveis, elevada condutividade térmica, ampla área superficial e características mecânicas incomuns. Isso o torna um candidato promissor para

melhorar a estrutura de materiais compósitos e para uma variedade de outras aplicações (SEGUNDO, 2016).

O óxido de grafeno tem sido amplamente estudado como um material promissor para a remoção de contaminantes em água, incluindo metais pesados (ARAÚJO, 2019). Isso se deve a várias propriedades únicas do OG, como sua alta área superficial, que permite uma grande capacidade de adsorção. Além disso, o OG possui grupos funcionais oxigenados em sua superfície, que podem interagir seletivamente com íons metálicos e facilitar sua remoção (ALMEIDA, 2015; BARROS, 2022).

Vários autores têm contribuído para o desenvolvimento de compósitos de óxido de grafeno. O Albers (2016), desenvolveu projeto com foco na síntese e caracterização de compósitos de grafeno/nanopartículas (FePt, Fe₃O₄) pelo método poliol modificado. Também, Valera (2020) também explorou estratégias de síntese e de redução do óxido de grafeno e sua incorporação em compostos de EPDM para aplicação de filmes. Os compósitos de óxido de grafeno têm sido utilizados em diversas áreas. Por exemplo, eles têm sido incorporados em polímeros para descontaminação de águas (ALBERS, 2016; GOMES, 2021).

4 METODOLOGIA

4.1 Reagentes Utilizados

As soluções foram preparadas utilizando água destilada e os reagentes em sua forma sólida, conforme recebidos. Na Tabela 1, encontram-se detalhes adicionais sobre os reagentes utilizados.

Tabela 1: Informações sobre os reagentes utilizados na síntese dos OG e na adsorção.

Reagente	Fórmula Molecular	Função	Composição	Fabricante
Óxido de Ferro (III)	Fe ₃ O ₄	Direcionador de forma	98% Fe ₃ O ₄	Sigma-Aldrich
Nitrato de Sódio	NaNO ₃	Adsorvato	0,001% Cl, 0,003% SO ₄ , 3 mg.L ⁻¹ Fe	Cinética
Ferroceno	Fe(C ₅ H ₅) ₂	Fonte de Carbono	98% Fe(C ₅ H ₅) ₂	Sigma-Aldrich

Fonte: Autora, 2024

4.2 Preparação da biomassa

Para a obtenção da biomassa, foi escolhida a cana-de-açúcar da espécie *Saccharum officinarum*, variedade RB99395, uma matéria-prima abundante na região de Alagoas. Um quilograma da palha foi seco em estufa SP Labor, modelo SP-100/26, a uma temperatura de 100 ± 1°C até alcançar massa constante. Em seguida, a biomassa foi moída em um moinho de martelo e triturada. E, posteriormente, foi armazenada em frascos de vidro.

4.3 Síntese do Hidrocarvão Calcinado (HC)

Foram utilizados 10 g de biomassa com auxílio de balança Shimadzu modelo ATX224 e adicionados 50 mL água em béquer de 150 mL após a essa etapa, agitação durante 30 minutos, o material foi transferido para um reator hidrotérmico (Figura 4) de que será levado estufa a 200 °C durante 24 horas. De acordo com o estudo de 2016 de Liu, Yu e Guo, a escolha de 200°C para o processo foi feita para manter a estrutura mais íntegra da celulose. Em seguida, foram realizadas lavagens do hidrocarvão com água destilada a 80°C, em sistema de filtração a vácuo até que a água residual não apresentasse coloração. Na etapa de ativação, os hidrocarvões resultantes foram distribuídos em cadinhos e colocado na mufla marca SOLAB modelo SP-

1200 á 300°C por 2 horas, por fim, o material foi macerado transferido para os recipientes adequados, etiquetados e armazenados.

Figura 4: As principais etapas da síntese do hidrocarvão calcinado.



Fonte: Autora, 2024

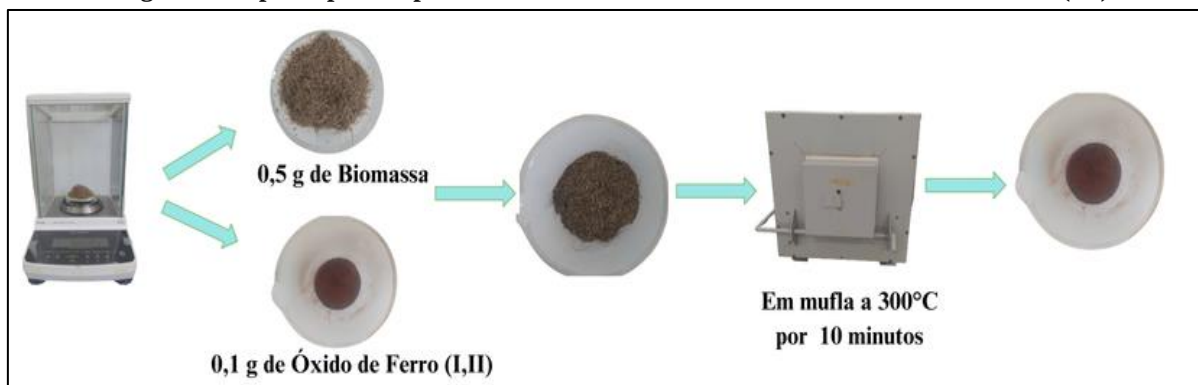
Sendo que, para o cálculo de rendimento foi obtido conforme a Equação 7.

$$\text{Rendimento (\%)} = \frac{\text{Massa Inicial (g)}}{\text{Massa Final (g)}} \times 100 \quad (7)$$

4.4 Síntese do óxido de grafeno com catalisador de Óxido de Ferro (OG-Fe₃O₄)

A palha de cana-de-açúcar *palha* previamente preparada foi triturada, moída mais uma vez para produzir pó e peneirado em partículas inferiores a 0,250 mm. Cerca de 5 g de pó de palha de cana moído misturado com 1 g de Óxido de Ferro (III), partículas inferiores a 5 µm, foram colocados em um cadinho e colocados diretamente em um forno mufla a 300 °C por 10 minutos. A seguir, o sólido preto produzido foi coletado à temperatura ambiente (Figura 5).

Figura 5: As principais etapas da Síntese do Óxido de Grafeno com Óxido de Ferro (III)

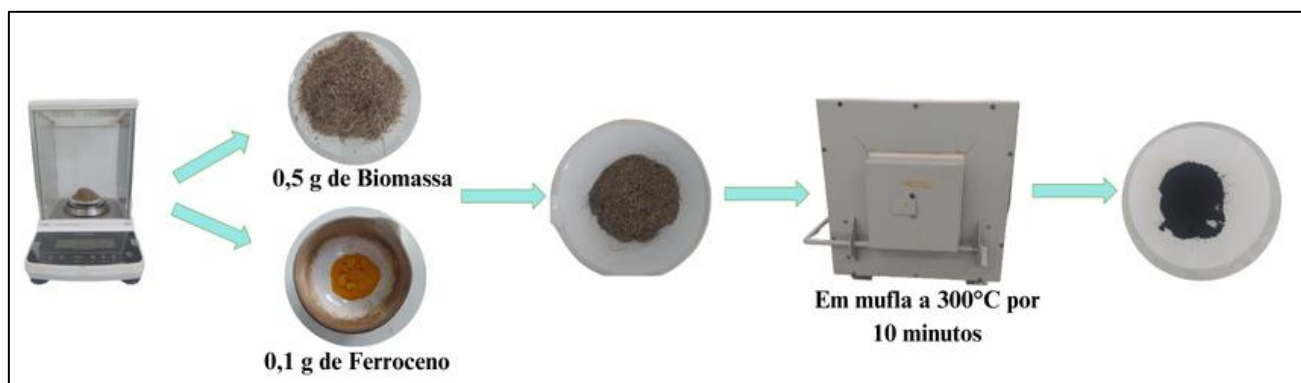


Fonte: Autora, 2024

4.5 Síntese do óxido de grafeno com Ferroceno ($\text{OG-Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$)

Análogo ao processo anterior, cerca de 5 g de pó de palha de cana moído misturado com 1 g de Ferroceno foi colocado em um cadinho e colocados diretamente em um forno mufla a 300 °C por 10 minutos sob condições atmosféricas. A seguir, o sólido preto produzido foi coletado à temperatura ambiente.

Figura 6: As principais etapas da Síntese do Óxido de Grafeno com Ferroceno



Fonte: Autora, 2024

4.6 Funcionalização – Síntese dos compósitos

4.6.1 Síntese Hidrotermal ($\text{HC/OG-Fe}_3\text{O}_4$ I) e ($\text{HC/OG-Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ I)

Nessa mistura, ocorreu uma co-carbonização hidrotérmica, acrescentou-se 2,5 g de biomassa, 2,5 g do Óxido de Grafeno via óxido de ferro ($\text{OG-Fe}_3\text{O}_4$) ou Ferroceno ($\text{OG-Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) e 37,5 mL de água destilada, mantendo o sistema em agitação durante 30 minutos, e após a essa etapa, o material foi transferido para um reator autoclave na estufa a 200 °C durante 24 horas, com metodologia adaptada (MORENO-PÉREZ *et al.*, 2021). Em seguida, foram realizadas lavagens dos compósitos com água destilada a 80 °C, em sistema de filtração a vácuo até que a água residual não apresentasse coloração. Na etapa de ativação, dos

compósitos resultantes foram distribuídos em cadinhos e colocados na mufla marca SOLAB modelo SP-1200 a 300 °C por 2 horas.

4.6.2 Síntese Heterojunção (HC/OG-Fe₃O₄ II) e (HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ II)

Este método foi adaptado por WANG, 2022; esse sistema sólido foi realizado utilizando os materiais previamente sintetizados, tanto o Óxido de Grafeno (OG-Fe₃O₄ ou OG-Fe(C₅H₅)₂) quanto o hidrocarvão puro. Foram utilizados 2,5 gramas de hidrocarvão calcinado para 2,5 gramas de OG que foram impregnados em um almofariz com um pistilo. Esse processo de esmagamento e separação foi repetido várias vezes para obter um pó fino e peneirados até atingir diâmetro médio inferior a 0,5 mm.

4.7 Caracterização

Os materiais foram inicialmente caracterizados por difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia óptica (M.O.), visando determinar a estrutura formada, o grau de cristalinidade e a presença de óxido de grafeno. Com base nos resultados obtidos nessas análises, as amostras que demonstraram os melhores desempenhos em termos de formação de óxido de grafeno foram selecionadas para prosseguir com os estudos subsequentes.

4.7.1 pH de carga zero (pHpzc)

Para a determinação do pH de carga zero foi utilizado o método descrito por MIYAH *et al.*, 2018: Foi preparada inicialmente uma solução de NaCl 0,01M. Foram reservados 11 erlenmeyer contendo 50 mL da solução preparada, que teve seu pH ajustado para 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 e 12, através da adição de HCl 0,1M ou NaOH 0,1M. Foram adicionados 0,05 gramas do material adsorvente às soluções com o pH devidamente ajustado. Esta mistura foi mantida sob agitação na mesa agitadora SL-180/DT por 24 horas a 150 rotações por minuto numa temperatura de 30°C e por fim teve o pH final medido com a utilização de um pHmetro. Este procedimento foi repetido para os materiais sintetizados (ROUAHNA *et al.*, 2020).

4.7.2 Difração de raios-X (DRX)

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização e Microscopia de Materiais, no Instituto de Física, utilizando um Difratorômetro de raios-X do modelo XRD 6000 Shimadzu. As amostras foram adicionadas na forma de pó e analisadas na faixa de 10 a 90°

com intervalo de $0,02^\circ(2\theta)$, velocidade angular de 2°min^{-1} , utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ com fonte de raios-x, onde este corresponde ao comprimento de onda de $0,15406 \text{ \AA}$, utilizando uma voltagem de 40kV e corrente de 30 mA . As fendas utilizadas de divergência e espalhamento foram de 1° e a de recepção de $0,30 \text{ mm}$.

Os parâmetros de rede das células unitárias foram calculados usando a análise de picos e a lei de Bragg, representada pela Equação 7:

$$nr \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (8)$$

Em que,

nr = Ordem de reflexão do pico;

λ = Comprimento de onda dos raios-X utilizado;

d_{hkl} = Espaçamento basal para o pico correspondente às posições cristalográficas dos índices de Miller

θ = Ângulo de Bragg determinado pelo pico da amostra.

A distância entre as camadas é representada pela célula de parâmetro "a", cujo valor é dado por $a=2 \cdot d_{(001)}$. Dentro dos limites de erro experimental, esse parâmetro permanece inalterado.

O tamanho do cristalito foi calculado usando a equação de Debye-Scherrer, que é representada pela Equação 8:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (9)$$

Conforme demonstrado por LOBO-SÁNCHEZ (2018) e CIOCARLAN (2018) na equação acima, "D" representa o tamanho médio do grão, "k" é um fator de forma com valor de 0,9, " λ " representa o comprimento de onda dos raios-X de $\text{CuK}\alpha$ ($0,15428 \text{ nm}$), " β " é a largura total na metade da intensidade máxima (FWHM) da reflexão em radianos e " θ " representa o ângulo de difração de Bragg.

4.7.3 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de FTIR foi realizada em um espectrofotômetro PRESTIGE 21 Shimadzu com acessório de reflectância difusa no modo transmitância, onde a faixa espectral foi de 4000 a 400 cm^{-1} em resolução de 4 cm^{-1} pela metodologia de amostragem *Attenuated Total Reflectance* (ATR), que dispensa preparação prévia específica.

4.7.4 Termogravimetria (TG)

O procedimento foi realizado no Laboratório de Síntese de Catalisadores (LSCat). A análise termogravimétrica foi realizada no equipamento da marca Shimadzu, modelo DTG-60H. Os ensaios foram realizados em atmosfera de N_2 , com massa de 15 a 20 mg, fluxo de 20 mL.min⁻¹. O intervalo de temperatura foi de 0 a 900 °C em razão de aquecimento de 20 °C.min⁻¹. A razão foi determinada após corridas e análises dos resultados em aquecimento de 10°C.min⁻¹, 15 °C.min⁻¹ e 20 °C.min⁻¹.

4.7.5 Microscopia Óptica (M.O.)

As microscopias ópticas foram elaboradas a partir de amostras hidrocarbões e os compósitos, com massa entre 1 a 10 mg, aplicados em lâmina e fechados sob lamínula e observados em microscópio óptico modelo DI-136B, magnificada em 40 e 100 vezes.

4.7.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Utilizou-se um microscópio SSX-550 Superscan Shimadzu para analisar o hidrocarbão calcinado (HC). Como as amostras têm características não condutoras, ela foi submetida a um processo de revestimento com ouro por seis minutos, com uma corrente de 10 mA. Para essa metalização, foi empregado o equipamento Sanyu Elétron modelo Quick Coater SC-701, permitindo a detecção de elétrons secundários com aumentos de 300 a 5000 vezes e uma voltagem de 10 kV.

4.8 Adsorção

4.8.1 Ensaios de afinidade

Primeiramente, uma solução matriz de nitrato de sódio foi preparada na concentração de 1000 mg.L⁻¹ e, em seguida, diluída para a obtenção das demais soluções. Para avaliar o comportamento do material adsorvente na remoção do nitrato de sódio, foi realizado um teste de afinidade com um ajuste de pH em 4, 7 e 10; inicialmente, pesou-se 0,1 g do adsorvente, que foi colocado em contato com 30 mL da solução estoque a partir da solução matriz contendo 10 mg.L⁻¹ de nitrato. A escolha dessa concentração foi fundamentada em diretrizes da Organização Mundial da Saúde (OMS), que considera que níveis de 10 mg.L⁻¹ de nitrato em água potável são impróprios para consumo humano. Em seguida, colocou-se a solução para agitar em uma mesa agitadora SL-180/DT por 24 horas, na rotação de 150 rpm. Após esse período, colocaram-

se as soluções para centrifugar por 25 minutos com 3500 rpm.min.⁻¹ para que ocorresse a separação. Com as fases sólida e líquida separadas, fez-se a diluição das amostras numa proporção de 1:10.

Tabela 2: Informações do certificado de análise do “NITRATO DE SÓDIO PA 500G”.

Nome	Fórmula Molecular	Teor	pH (5% Em H ₂ O)	Solubilidade na água (gL ⁻¹)	Dimensão (nm)	$\lambda_{\max}$ (nm)	Massa Molar (gmol ⁻¹)
Nitrato de sódio	NaNO ₃	98,3 %	8,56	895	507,5	220	84,99

Fonte: Êxodo

A determinação da concentração de nitrato foi realizada por espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta (Shimadzu, modelo UV-Vis 1280), utilizando o comprimento de onda de 220 nm. Assim, considera-se que, no comprimento de onda de 220 nm, a absorbância reflete a presença do nitrato e de impurezas, e que, no comprimento de onda de 275 nm, a absorbância ocorre pela presença somente de impurezas. Assim, o primeiro passo é subtrair da absorbância no comprimento de onda de 220 nm, o dobro da absorbância em 275 nm conforme a Equação 10 (TEIXEIRA, 2017).

$$\text{Absorbância líquida} = A_{220 \text{ nm}} - (2 \times A_{275 \text{ nm}}) \quad (10)$$

4.8.2 Cinética de Adsorção

A cinética de adsorção do nitrato na molécula de Nitrato de Sódio nas amostras de HC/OG-Fe₃O₄ I, HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I e HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ II, as composições HC/OG-Fe₃O₄ I, HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I e HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ II combinam hidrocarvão e óxido de grafeno com diferentes fontes de ferro. O primeiro é produzido hidrotermalmente com óxido de ferro (III), enquanto os dois últimos utilizam ferroceno, sendo um hidrotermal e o outro em heterojunções, oferecendo propriedades únicas. Foi examinada, utilizando 0,2 g de adsorvente e 50 mL de solução aquosa de nitrato de 10 mg.L⁻¹ e 30 mg.L⁻¹, em pH inferior a 4.

Os experimentos foram conduzidos na mesa agitadora a 150 rotações por minuto, à temperatura 30°C e variando o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato. Sendo assim, foram retiradas alíquotas da solução aquosa em diferentes tempos: 1, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 180, 240 minutos para a construção da curva cinética, até a obtenção do equilíbrio dinâmico,

que é determinado quando a taxa de adsorção e dessorção ocorre de tal forma que a concentração do adsorvato da fase líquida não altera com o aumento do tempo de contato.

As alíquotas coletadas foram centrifugadas de modo que nenhum sólido estivesse presente e, após uma diluição de 1:10 tiveram suas absorbâncias lidas. Os dados obtidos foram ajustados através dos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem apresentados nas Equações 1 e 3, respectivamente, no sentido de descrever o comportamento da curva cinética de adsorção.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Rendimento da síntese

Na Tabela 3 estão dispostos os valores de rendimento das sínteses dos materiais, ressaltando-se que o processo das sínteses foi repetido por 4 vezes para atingir o resultado demonstrado.

Tabela 3: Rendimento das sínteses envolvidas no processo.

Material	Rendimento (%)
OG-Fe(C ₅ H ₅) ₂	70,97 ±0.94
HC/OG-Fe(C ₅ H ₅) ₂ I	69,86 ±0.80
HC/OG-Fe(C ₅ H ₅) ₂ II	80,21 ±0.95
OG-Fe ₃ O ₄	60,97 ±0.91
HC/OG-Fe ₃ O ₄ I	79,86 ±0.90
HC/OG-Fe ₃ O ₄ II	75,34 ±0.94
HC	79,35 ±0.81

Fonte: Autora, 2024

O rendimento do hidrocarvão da palha obteve, 79,35%, é importante destacar que o rendimento do processo não é exclusivamente determinado pela etapa de síntese. Ele também é influenciado pelas operações posteriores, como a lavagem, secagem e armazenamento do material resultante. Todas essas fases têm um papel significativo na obtenção de um rendimento final eficiente (VITHANAGE et al., 2020).

O OG-Fe₃O₄, quando sintetizado sozinho, resultou em um rendimento de 60,97 %. O rendimento pode ser influenciado por vários fatores, incluindo o método de síntese, as condições de reação (como temperatura e tempo), a pureza dos reagentes e as lavagens etapas posteriores. O material composto por HC/OG-Fe₃O₄ I obteve um rendimento de 79,86 %, em que a síntese envolveu uma co-carbonização hidrotérmica, por isso o rendimento decaiu por apresentar outra etapa no reator hidrotermal formando subprodutos indesejáveis. E, também uma lavagem extra no final da segunda carbonização. Quando o OG-Fe₃O₄, foi combinado com o Hidrocarvão II, o rendimento aumentou significativamente para 75,34% por ser feito integralmente manual, sem haver necessidade de recolocar no reator.

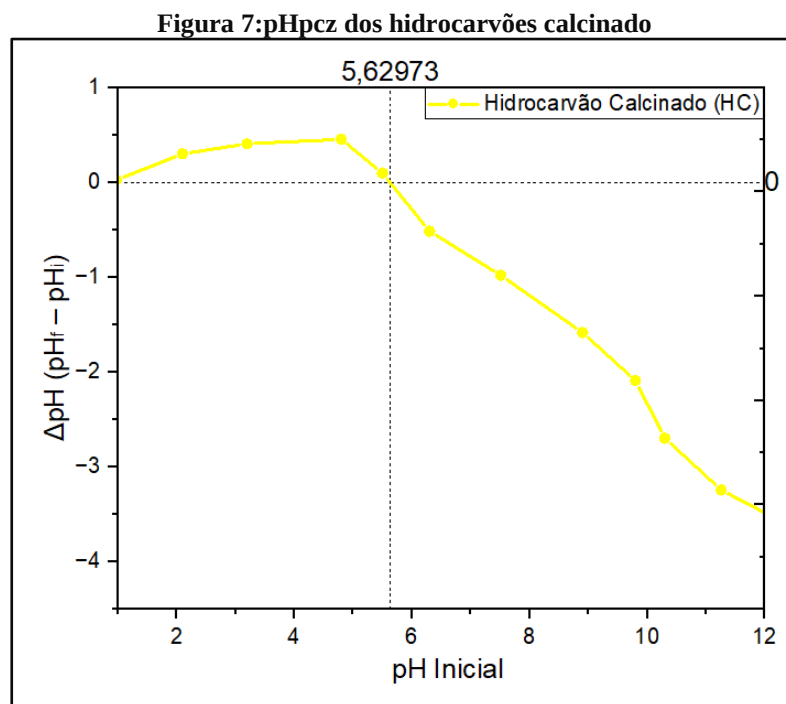
Contudo, o HC/OG-Fe(C₅H₅)₂) I alcançou 69,86% que sofreu a co-carbonização hidrotérmica a 200°C pode resultar em um rendimento mais baixo devido a vários fatores. Quando o material passa por duas etapas de carbonização na temperatura limite do reator, o processo de degradação e solubilização da biomassa é acelerado pelas reações hidrotermais. Isso resulta em um rendimento sólido final mais baixo. À medida que a temperatura da reação hidrotermal aumenta, a água no estado subcrítico intensifica a dissolução de compostos orgânicos da biomassa. Isso leva a uma queda no rendimento do compósito devido ao aumento da decomposição da estrutura lignocelulósica durante a carbonização secundária (SANTOS *et. al*,2016).

Esses resultados indicam que a combinação de OG-Fe(C₅H₅)₂ obteve 70,97% com diferentes tipos de hidrocarvões, HC/OG-Fe(C₅H₅)₂) I e II, pode influenciar significativamente o rendimento da síntese. Sendo que, envolve a utilização de materiais previamente sintetizados ao considerar a viabilidade de escalar este processo, a base é a cana-de-açúcar nos dois processos, e são facilmente acessíveis e podem ser obtidos a um baixo custo.

No entanto, é importante notar que no HC/OG-Fe(C₅H₅)₂) II, 80,21%, o rendimento possa ser alto quando o processo é realizado manualmente, porém pode haver desafios na tentativa de automatizar o processo ou aumentar a escala de produção e a formação de finos durante o tratamento. Além disso, o rendimento pode variar quando o processo é escalado.

5.2 pH ponto de carga zero

O valor do pH_{pcz} foi obtido a partir do gráfico de ΔpH (pH_f – pH_i) em função de pH_i, sendo o valor relacionado ao potencial de carga zero, o ponto onde a curva intercepta o eixo x. O resultado do pH_{pcz} para hidrocarvão calcinado na Figura 7;



Fonte: Autora, 2024

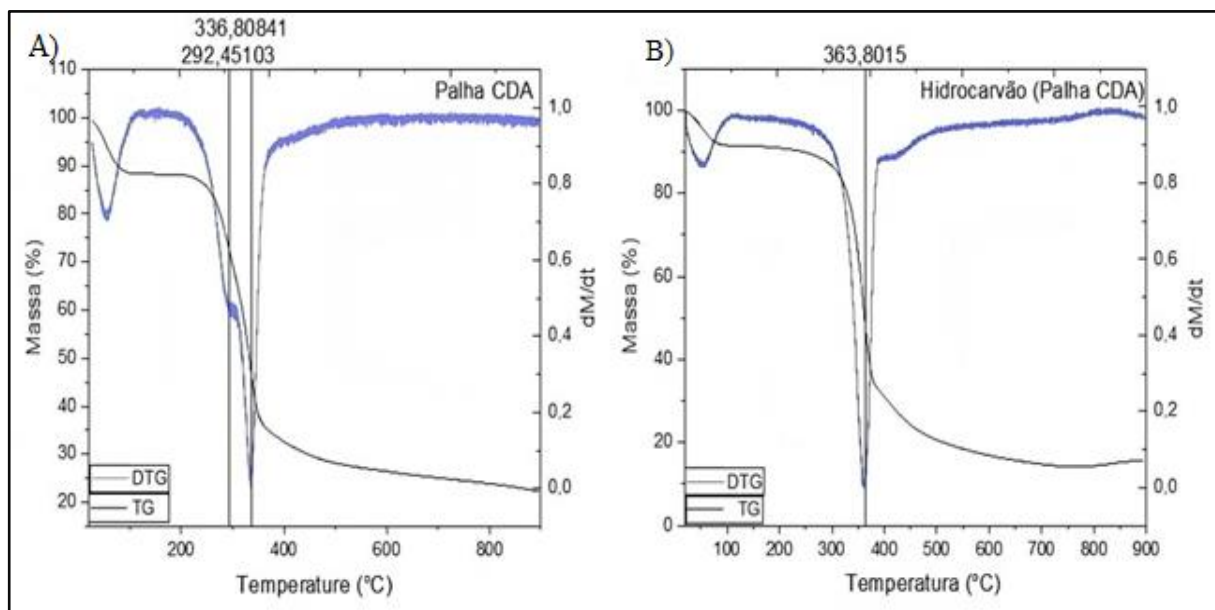
O pH_{PCZ} do hidrocarvão feito da palha da cana-de-açúcar ocorre em pH 5,6, como foi há uma predominância de grupos ácidos. Isso significa que, em um meio com pH igual a 5,6, a superfície do hidrocarvão fica eletricamente neutra, sem possuir uma carga líquida positiva ou negativa.

De acordo com Agra (2021), o ponto de carga zero (PCZ) do hidrocarvão produzido a partir da palha da cana-de-açúcar em seu projeto foi de pH 5,19, que significa que a sua superfície tem carga líquida igual a zero nesse valor de pH, próximo ao hidrocarvão calcinado no pH 5,6. Abaixo do valor do pH_{PCZ}, a carga superficial do material torna-se positiva, enquanto acima desse valor ela se torna negativa. Outrossim, quando o pH é inferior a 5,7 a superfície do material adquire uma carga positiva, isso pode levar a uma maior afinidade por íons ou moléculas carregadas negativamente (ânions) na solução, tornando o material mais propenso a adsorver essas espécies como por exemplo os íons nitrato (NO₃⁻).

5.3 Termogravimetria (TG)

A Figura 8 representa as curvas de TGA para diferentes amostras, incluindo palha e o hidrocarvão calcinado. Os eventos de decomposição apresentados podem indicar que a hemicelulose e celulose se decompõem juntas.

Figura 8: Termogravimétrica (TG/DTG) das amostras de palha (A) e hidrocarvão calcinado (B)



Fonte: Autora, 2024

Comparando os resultados de termogravimetria (TG) estágios de decomposição atribuídos à umidade, hemicelulose, celulose: Santos *et al.* (2011) sugere que a perda de massa a uma temperatura de cerca de 100°C, onde a palha de cana-de-açúcar perde cerca de 10,9% de sua massa, pode ser atribuída principalmente à perda de água livre ou umidade da amostra. Essa perda de água ocorre principalmente devido à evaporação da água presente nos poros e nas superfícies da amostra quando esta é aquecida.

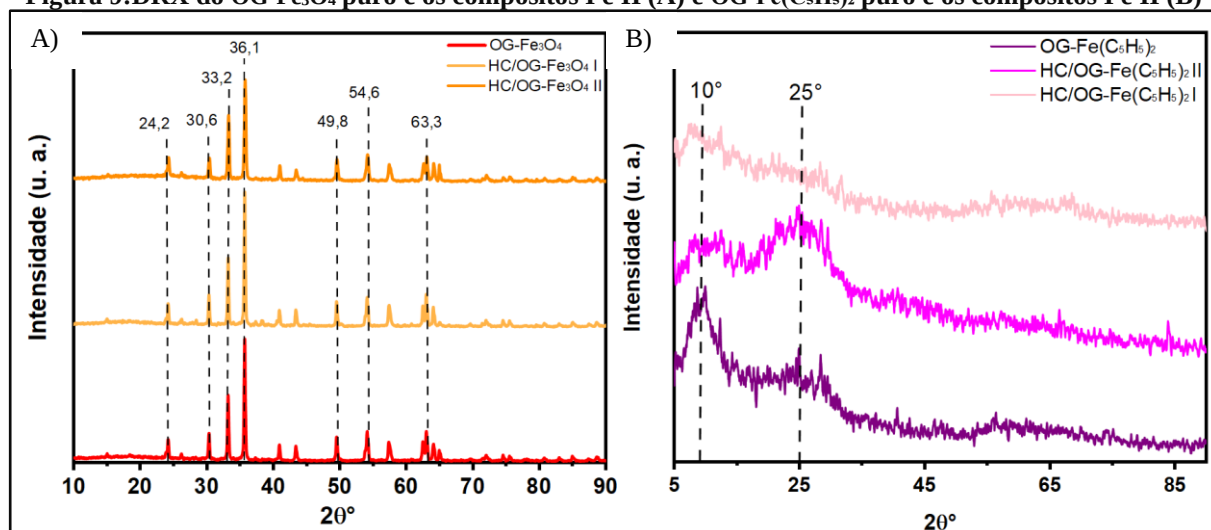
Além disso, também em outros perfis térmicos das amostras de palha de cana de açúcar: Cruz (2015) observar as temperaturas de pico para a decomposição da hemicelulose a cerca de 350°C. Houve também um "ombro" em torno de 300 °C, com perda de massa nas proximidades de 27,4%. Afirmaram que a palha de cana de açúcar apresenta um elevado teor de hemicelulose com perda de massa nessas proximidades com 28,9%, neste estágio.

O terceiro estágio de decomposição foi atribuído à celulose e ocorreu entre 300°C e 325°C (Cruz, 2015; Ponte *et al.*, 2019). Ramajo-Escalera *et al.* (2006) relataram que a hemicelulose e a celulose se decompõem juntas no mesmo estágio, o que pode explicar o evento térmico entre 250°C e 350°C observado por Ponte *et al.* (2019) com perda de massa igual 44,7%.

5.4 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas ilustram as alterações na estrutura cristalina dos materiais após a produção dos compósitos, oferecendo informações valiosas para entender as mudanças estruturais que acontecem durante as sínteses, conforme demonstrado na Figura 9.

Figura 9: DRX do OG-Fe₃O₄ puro e os compósitos I e II (A) e OG-Fe(C₅H₅)₂ puro e os compósitos I e II (B)



Fonte: Autora, 2024

A análise de DRX dos três materiais em (A), OG-Fe₃O₄ puro e os compósitos HC/OG-Fe₃O₄ I e HC/OG-Fe₃O₄ II, revelam que estes apresentam padrões muito semelhantes, com pequenas variações porque ambos são obtidos da palha da cana-de-açúcar. Isso indica que a síntese realizada com o óxido de ferro resultou bem pouco na formação de óxido de grafeno. A ausência de picos característicos de OG é evidenciada pela falta de um pico em torno de $2\theta=11^\circ$. Esses resultados sugerem que, apesar de o óxido de ferro representar apenas 16% da massa dos compósitos, ele domina os difratogramas, ofuscando qualquer sinal de OG que poderia ter se formado. Isso pode ser explicado pelo fato de que o óxido de ferro cristalino gera picos de difração intensos, mesmo em quantidades relativamente pequenas, enquanto o óxido de grafeno, caso estivesse presente, provavelmente seria amorfo ou mal cristalizado, resultando em picos ausentes.

Em vez disso, os difratogramas mostram picos fortes e bem definidos para o óxido de ferro III em $2\theta=36,1^\circ$ e $63,3^\circ$ correspondentes aos índices cristalográficos (311) e (440), confirmando a predominância do Fe₃O₄. Evidenciando que o Óxido de Ferro revestiu adequadamente a superfície do hidrocarvão nos compósitos. Todos os padrões exibiram picos intensos e nítidos em aproximadamente $2\theta=26,2^\circ$, bem como outros picos de intensidade relativamente fraca em torno de $2\theta=54,61^\circ$. E, mostra também picos para magnetita em $2\theta=49,7^\circ$, com índices de (110).

A presença de hidrocarvão nas amostras HC/OG-Fe₃O₄ atenua a intensidade dos picos, o que pode ser explicado pela natureza amorfa do carbono. Além disso, o pico observado em $2\theta = 24,2^\circ$ pode estar relacionado a fases inorgânicas, que são comuns no hidrocarvão, derivados da cana-de-açúcar. Esse pico pode indicar a presença de componentes oriundos da biomassa que permanecem após o processo de síntese.

Contudo, o difratograma do OG-Fe(C₅H₅)₂ apresenta o pico observado em torno de $2\theta = 10^\circ$ pode ser atribuído à presença de óxido de grafeno (OG), o que está alinhado com estudos que indicam a presença de camadas de grafeno empilhadas de forma desordenada. Segundo o LESIAK et al. (2021), no caso de OG, é anunciado nos padrões que o pico característico do grafite a $2\theta = 26^\circ$ (referente ao plano (002)) desapareça ou diminua significativamente, dando lugar a um novo pico em torno da região de $2\theta = 11^\circ$, plano (001), devido ao aumento da distância interplanar causada pela introdução de grupos oxigenados entre as camadas de grafeno. E, os materiais baseados em carbono com estrutura funcionalizada, como o óxido de grafeno, tendem a apresentar picos de difração em baixos ângulos devido à desordem estrutural (Wang et al., 2022). A inclusão do ferroceno (Fe(C₅H₅)₂) pode impactar diretamente a estrutura do grafeno, estabilizando e modificando o grau de organização, em que foi refletido na difração.

O pico em torno de $2\theta = 25^\circ$ observado no difratograma do HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ II pode ser atribuído à presença de fases inorgânicas ou grafite residual. Essas fases tendem a se preservar durante o processo de heterojunção, o que resulta em uma menor oxidação dessas estruturas, como evidenciado pela intensidade mais elevada do pico em comparação com o HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I. Na síntese por co-carbonização, o ambiente de reação pode ser menos propício para a formação de estruturas inorgânicas bem-organizadas, o que explica a menor intensidade deste pico na amostra HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I.

Além das fases inorgânicas, a presença de óxido de grafeno nos compósitos HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ também é evidente. O óxido de grafeno, com sua estrutura lamelar e grupos funcionais oxigenados, contribui para o comportamento amorfo observado nos difratogramas. O pico em torno de $2\theta = 11^\circ$, observado em ambos os compósitos, pode ser associado a este, sugerido que a metodologia de síntese impacta diretamente na organização do óxido de grafeno nos compósitos. E, os picos amorfos observados podem ser atribuídos ao fato de a síntese utilizar biomassa da cana-de-açúcar, resulta em compósitos com estrutura amorfa ou semicristalina, devido à natureza complexa e heterogênea da biomassa.

O plano (001) referente a $2\theta = 11^\circ$, para o óxido de grafeno é uma das características principais (JCPDS card #75-2078) e está diretamente relacionada à presença de grupos funcionais oxigenados, como epóxidos, hidroxilas e carboxilas, que se inserem entre as

camadas de grafeno. Esses grupos aumentam o espaçamento interlamelar devido à introdução de oxigênio, expandindo a distância basal em comparação ao grafeno puro. A Tabela 4 apresenta os parâmetros de rede a , bem como o tamanho médio dos cristalitos, e uma análise dos espaçamentos basais correspondentes às reflexões d_{001} em relação OG-Fe(C₅H₅)₂, HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I e HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ II.

Tabela 4: Resultados derivados da análise de difração de raios X, incluindo distância interplanar, parâmetros de rede (a) e dimensão do cristalito.

Nomenclatura	Espaçamento Interplanar (Å)	Parâmetro de Rede (Å)	D (nm)
	$d_{(001)}$	a	
OG-Fe(C ₅ H ₅) ₂	7,87	15,75	0,70
HC/OG-Fe(C ₅ H ₅) ₂ I	7,86	15,73	0,70
HC/OG-Fe(C ₅ H ₅) ₂ II	7,39	14,78	0,70

Fonte: Autora, 2024

Os resultados obtidos sobre o espaçamento interplanar nas amostras que apresentaram o plano (001) revelam valores que variam entre 7,39 Å e 7,87 Å para diferentes amostras, como OG-Fe(C₅H₅)₂ e seus compósitos. Contudo, o espaçamento interplanar do grafeno puro é cerca de 0,34 nm (ou 3,4 Å), enquanto o óxido de grafeno apresenta um espaçamento que pode variar entre 0,7 nm e valores superiores, dependendo do nível de oxidação (BARROS et al., 2022). O aumento no espaçamento basal indica a presença de grupos funcionais oxigenados intercalados entre as camadas de grafeno. O tamanho do cristalito (D) permanece constante em 0,70 nm, indicando uma uniformidade nas características estruturais das amostras em relação ao seu tamanho. Em um estudo sobre a produção e caracterização do óxido de grafeno, os autores indicam que o espaçamento basal pode variar entre aproximadamente 6 Å e 10 Å, dependendo do grau de oxidação e dos grupos funcionais presentes (CAMARGOS, 2017).

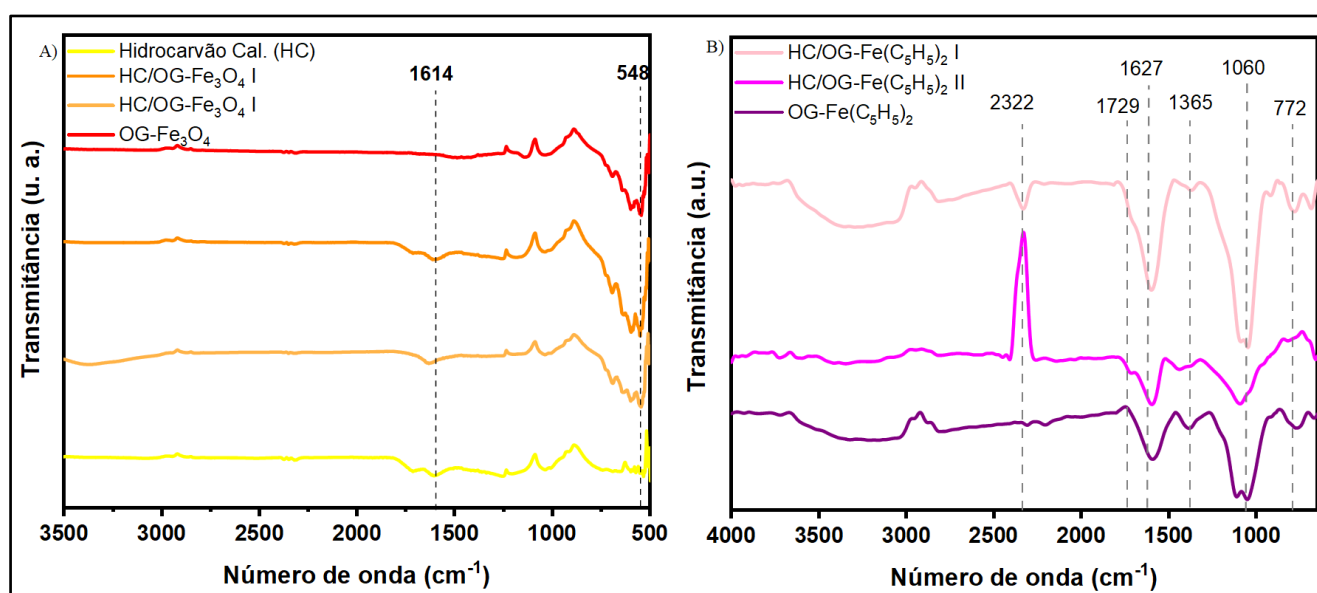
O Palei em 2020 obteve em sua pesquisa com OG um forte pico de difração em torno de $2\theta = 11,80^\circ$, com um espaçamento de 0,74 nm, e está diretamente associada ao processo de oxidação e esfoliação das camadas de grafite. Esse espaçamento interplanar mais amplo, em comparação com o grafite puro, ocorre devido à inserção de grupos funcionais oxigenados (hidroxila, epóxi e carboxila) que se ligam à estrutura de carbono durante a oxidação. Esses grupos funcionais interrompem as interações de van der Waals entre as camadas adjacentes, promovendo a separação das folhas de grafeno e facilitando a intercalação de moléculas de

oxigênio. Em comparação com o espaçamento de 0,70 nm, desta pesquisa a ampliação para indica um nível menos pronunciado de oxidação e menor grau de esfoliação.

5.5 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

Na Figura 10, apresentamos espectros FTIR-ATR que ilustram as diferenças na estrutura química entre o Hidrocarvão Calcinado, OG-Fe₃O₄ puro e os compósitos HC/OG-Fe₃O₄ I e HC/OG-Fe₃O₄ II.

Figura 10: FTIR da (A) Hidrocarvão Calcinado, OG-Fe₃O₄ e os compósitos I e II e (B) OG-Fe(C₅H₅)₂, HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I e HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ II.



Fonte: Autora, 2024

Ao analisar os espectros FTIR, observa-se picos notáveis em torno de 548 cm⁻¹ e 514 cm⁻¹ que são atribuídos às estiramento das ligações Fe-O em óxidos de ferro no sítio tetraédricos. Esses picos confirmam a presença de óxidos de ferro, como a hematita (Fe₂O₃). Esse material contém uma quantidade significativa de óxido de ferro (Fe₂O₃), e o material inicialmente denominado como óxido de grafeno sintetizado via óxido de ferro (OG-Fe₃O₄) pode ser mais apropriadamente para refletir a maior porcentagem de óxido de ferro na composição dos compósitos (STUART, 2004). Também é possível observar uma absorção característica da ligação Fe-O em 1614 cm⁻¹ (EL-DIB et al., 2020).

Contudo, as bandas de absorção no espectro infravermelho do OG-Fe(C₅H₅)₂ em torno de 1730 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento da ligação C=O, comum em grupos carboxílicos e cetonas, enquanto a banda na região 1050 cm⁻¹ está relacionada ao estiramento C-O de álcoois

e ácidos carboxílicos, evidenciando a funcionalização do material (SILVA et al., 2022). A banda na região de 772 cm^{-1} está associada a vibrações de anéis aromáticos e pode indicar a presença de grupos aromáticos na estrutura do OG-Fe(C₅H₅)₂ presentes principalmente na biomassa da cana-de-açúcar. Essa região é importante porque sugere que, apesar da oxidação, o material mantém uma certa quantidade de estrutura aromática, o que pode influenciar suas propriedades elétricas e mecânicas (OLIVEIRA et al., 2018).

Por sua vez, a banda na região de 1365 cm^{-1} está relacionada ao estiramento da ligação C-O, associado a grupos epóxidos e fenólicos. Este pico é crucial para entender a funcionalização do óxido de grafeno, uma vez que os grupos oxigenados introduzidos durante o processo de oxidação afetam diretamente as propriedades químicas e físicas do material. A presença desses grupos oxigenados não apenas melhora a solubilidade do OG em solventes polares, mas também aumenta sua reatividade, tornando-o um candidato promissor para aplicações em adsorção (SILVA et al., 2022). Uma banda larga em 3400 cm^{-1} foi atribuída à vibração de alongamento O-H para compósito HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I e OG-Fe(C₅H₅)₂.

Além disso, a região em 1620 cm^{-1} é geralmente atribuída ao estiramento C=C, característico de estruturas aromáticas ou conjugadas. Essa banda é um indicativo da preservação de ligações duplas entre carbonos (ALMEIDA et al., 2019). Modificações químicas na lignina podem levar a mudanças nas intensidades como é visto nos HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I e HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ II. E, é sensível às mudanças na estrutura desta, especialmente as bandas relacionadas aos grupos aromáticos presentes nesse material, que estão geralmente na região de 1600 cm^{-1} . Essa faixa é conhecida como "região de impressão digital" da lignina, pois apresenta várias bandas intensas e distintas associadas aos anéis aromáticos (LIN, 1992). Alterações químicas na lignina podem ser detectadas, proporcionando informações sobre as reações químicas que ocorrem durante a carbonização hidrotérmica.

Usando uma banda situada em 1600 cm^{-1} , ligada às vibrações C=C da estrutura do anel aromático (SEVILLA et al., 2011; ROMÁN et al., 2012), observou-se que a banda 1600 cm^{-1} , ligadas à lignina, sofreram um aumento de intensidade durante o processo de hidrocarbonização observada no HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I, mantendo a ideia de que a matéria-prima se aromatiza durante o tratamento hidrotérmico (GALLIFUOCO et al., 2017).

A ausência de intensidade nas bandas em 772 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} , ligadas aos anéis aromáticos, na amostra HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ II indica que a estrutura aromática pode ter sido alterada ou reduzida durante o processo de heterojunção. A interação com o óxido de grafeno no processo de heterojunção supõem que modificar as estruturas aromáticas do hidrocarvão, resultando em mudanças eletrônicas e estruturais que afetam as vibrações características dos

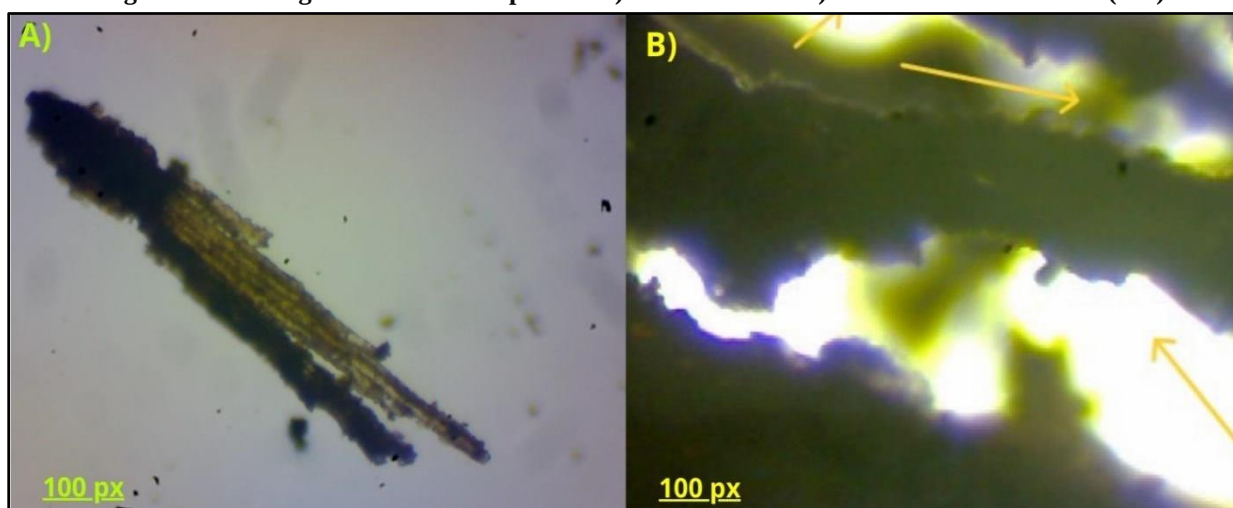
anéis aromáticos, diminuindo a intensidade das bandas de 772 cm^{-1} (vibrações fora do plano) e 1600 cm^{-1} (vibrações $\text{C}=\text{C}$) no FTIR. Além disso, durante a formação da heterojunções com óxido de grafeno, podem ocorrer reações de redução parcial ou modificação química dessas estruturas aromáticas, o que leva a uma deslocalização das ligações π dos anéis aromáticos, reduzindo ou apagando a intensidade das bandas relacionadas a essas estruturas.

Os grupos funcionais dos compósitos de óxido de grafeno que interagem com nitrato são fundamentais para entender os mecanismos de adsorção desse contaminante em soluções aquosas. Os principais grupos que promovem essa interação incluem os grupos hidroxila ($-\text{OH}$), carboxila ($-\text{COOH}$), epóxi ($-\text{O}-$) e quinona. Os grupos hidroxila, altamente polarizados, podem formar ligações de hidrogênio com os íons nitrato, aumentando a afinidade por esses íons e os grupos carboxila são reativos e podem participar de interações eletrostáticas com os nitratos e por final os grupos epóxi também atuam como sítios de adsorção, permitindo a formação de ligações covalentes ou interações eletrostáticas com os nitratos. Essa compreensão é apoiada por estudos que demonstram como a presença desses grupos influencia o desempenho dos compósitos na adsorção de nitrato, destacando sua importância na eficácia dos processos de purificação da água (BERNARD *et al.*, 2013; KAKOI *et al.*, 2016).

5.6 Microscopia Óptica

Com objetivo de estudar os perfis morfológicos dos materiais, inicialmente foram registradas imagens que são apresentadas na Figura 11.

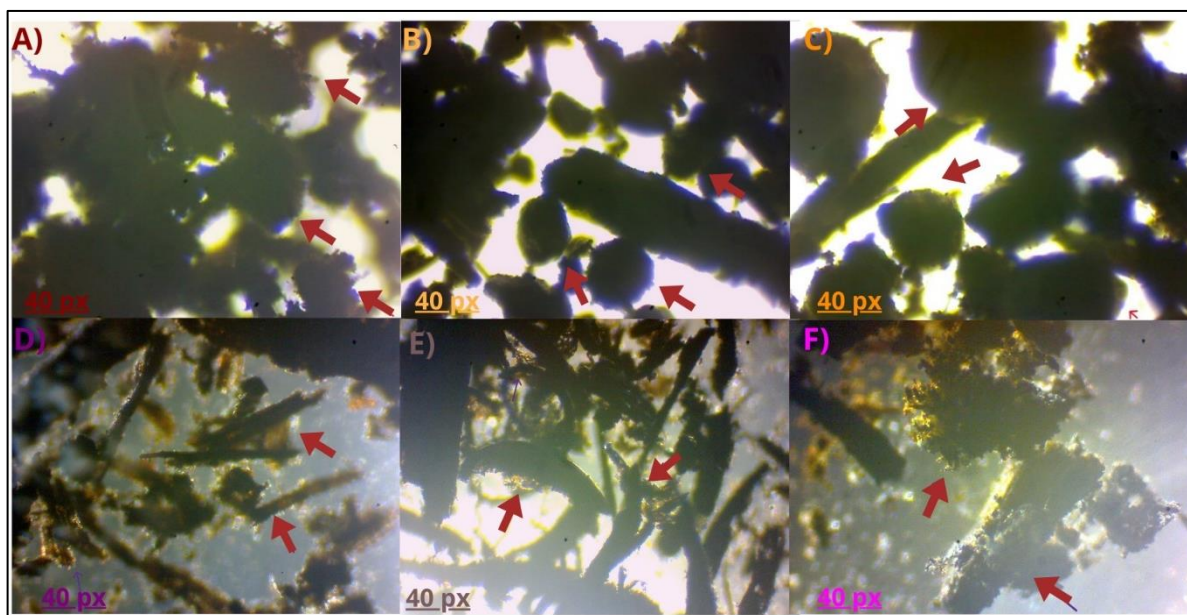
Figura 11: As imagens das matérias-primas A) Hidrocarvão e B) Hidrocarvão Calcinado (HC)



Fonte: Autora, 2024

A visualização microscópica do hidrocarvão (A) obtido a partir da palha de cana-de-açúcar, antes da calcinação, apresentou uma morfologia mais intrincada. O processo hidrotermal tornou as fibras mais frágeis, resultando em uma superfície com vários espaços e uma área superficial aumentada. O hidrocarvão calcinado (B), também obtido da cana-de-açúcar, exibe fibras da palha com um formato irregular, apresentando um grau ainda maior de aleatoriedade estrutural em seu esqueleto. E, essas estruturas irregulares e descamação da fibra, podem ser o resultado do processo de calcinação, que geralmente altera a estrutura física do material. Também, apresentam aumento de sua área superficial com possível melhora de sua capacidade de adsorção. Por consequência, a aplicação desse hidrocarvão ativado adicionando o Óxido de Ferro I ou Óxido de Grafeno em sua superfície, torna a estrutura dos compósitos, visualizada na Figura 12, mais atrativa para uso como adsorventes.

Figura 12: (A) OG-Fe₃O₄, (B) HC/OG-Fe₃O₄ I, (C) HC/OG-Fe₃O₄ II, (D) OG-Fe(C₅H₅)₂, (E) HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I e (F) HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ II



Fonte: Autora, 2024

A caracterização do óxido de grafeno obtido da palha de cana-de-açúcar via ferroceno OG-Fe(C₅H₅)₂ - D através de análise de microscopia óptica revelou que o material apresenta uma morfologia irregular também com superfícies porosas. Sendo uma forma modificada do grafeno, que é uma camada única de átomos de carbono organizados em uma estrutura hexagonal, mas com estudos que demonstram que a calcinação pode causar deformações na estrutura e morfologia de vários tipos de materiais, como por exemplo, aluminas sintetizadas (COSTA, 2014).

Com estas características, o compósito (E) HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I que sofreu o processo hidrotérmico duas vezes, teve várias fragmentações nas fibras da palha, resultando em uma estrutura mais frágil e com uma área superficial aumentada devido aos espaços formados. Como também foi observado na pesquisa Fregolente *et. al.* (2021), que descreveu as mesmas características para o hidrocarvão de subprodutos da indústria da cana-de-açúcar em que avaliou do seu potencial uso como condicionador de solo pela germinação e crescimento do milho.

Após o processo de tratamento hidrotérmico e manual na síntese dos compostos, a cadeia lignocelulósica adquire poucas camadas e uma textura áspera, sugerindo uma modificação e ampliação da área superficial das fibras, como discutido por Qi *et al.* (2009). A funcionalização adicional com óxido de grafeno potencializa essa capacidade, tornando os compósitos promissores para a remediação de águas contaminadas com nitrato.

Essas características podem ser benéficas para aplicações em remediação ambiental de NO_3^- . A área superficial é uma característica importante para muitas aplicações de hidrocarvão, pois pode aumentar o contato entre as moléculas. Já, o compósito de (F) HC/OG-Fe(C₃H₅)₂ II indicou que o óxido de grafeno se integrou ainda mais pelo processo de maceração formando uma sinergia entre as duas matérias-primas.

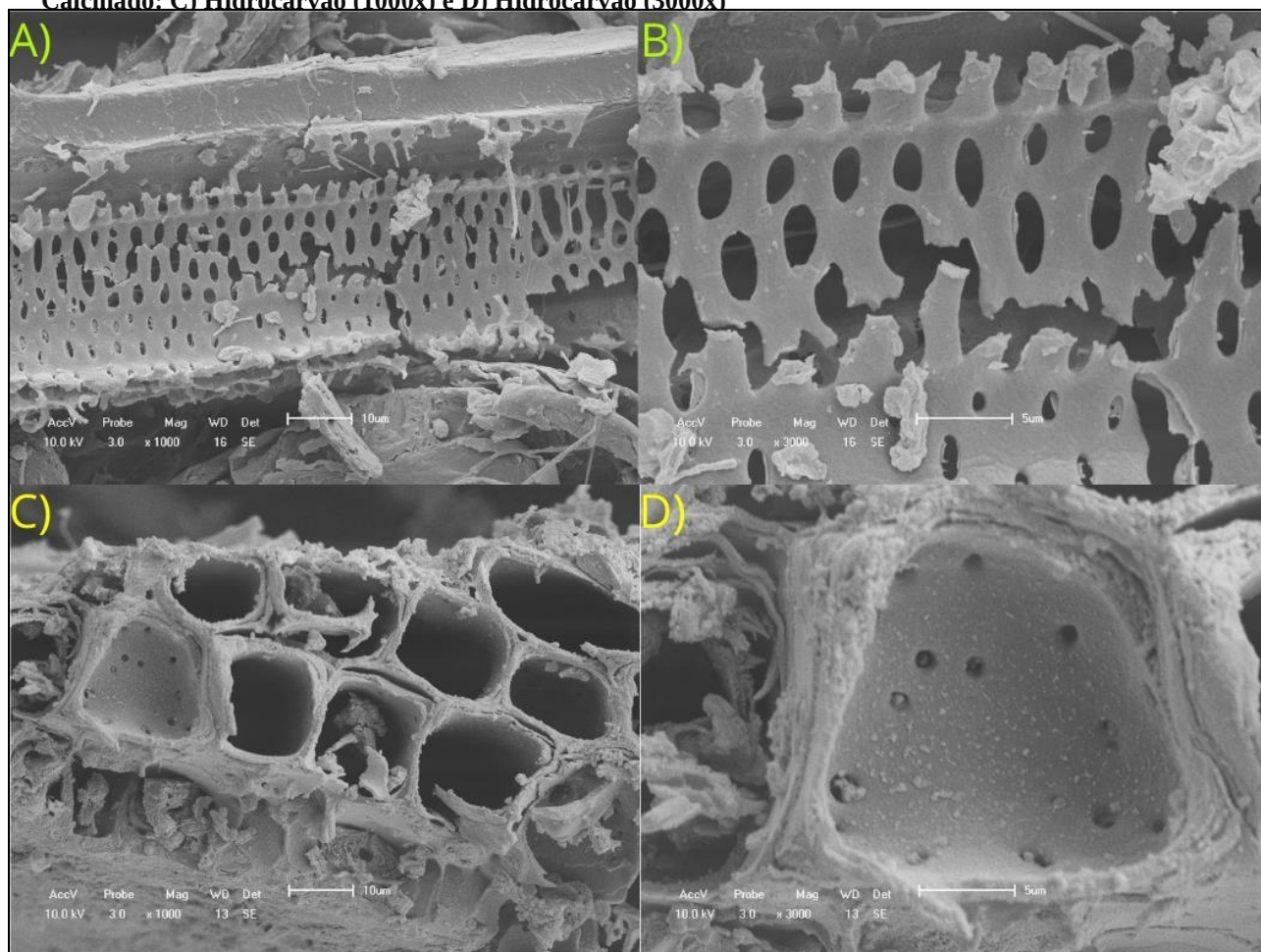
As análises de microscopia óptica dos compósitos revelam que as folhas de óxido de grafeno estão distribuídas na superfície das fibras do hidrocarvão, apresentando diversos espaços entre elas. A identificação de espaços nas fibras é importante e agrega mais valor ao adsorvente, o que é um importante fator para a determinação de eficiência do adsorvente.

As imagens capturadas revelaram os perfis morfológicos distintos entre o OG-Fe₃O₄, e o hidrocarvão. O hidrocarvão exibe fibras não íntegras, evidenciando notável falta de mais resistência, enquanto o OG-Fe₃O₄ revelou uma estrutura parcialmente amorfa e redonda. As micrografias para o HC/OG-Fe₃O₄ I descrevem várias estruturas de redondas de partículas, não são homogêneas, apresentando alguns pedaços maiores e outros menores, o precursor foi submetido às etapas de centrifugação e lavagens que podem ter danificados estas camadas heterogêneas. Essas características também foram observadas nos compósitos correspondentes, destacando-se que o processo manual (HC/OG-Fe₃O₄ II) apresentou fibras e partículas dispersas.

5.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura foi usada para fazer uma análise mais detalhada da morfologia do hidrocarvão calcinado e da matéria-prima a palha da cana-de-açúcar, como mostrado na Figura 13;

Figura 13:MEV da matéria-prima: A) palha (1000x), B) palha (3000x) e os respectivos Hidrocarvões Calcinado: C) Hidrocarvão (1000x) e D) Hidrocarvão (3000x)



Fonte: Autora, 2024

Na Figura 13, é evidente que o hidrocarvão tem uma superfície com espaços intersticiais. Esta característica é semelhante àquela observada por Preeyanit et al. (2019) em seu estudo que utilizou bagaço de cana como matéria-prima para a produção de um hidrocarvão destinado à remoção de azul de metileno de águas contaminadas. Outra pesquisa, como Farahin *et al.* em 2021, descobrir características semelhantes em imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para hidrocarvões derivados do bagaço da cana. Foi constatado que no hidrocarvão derivado do bagaço da cana-de-açúcar, os espaços intersticiais foram gerados pelo processo de carbonização.

O íon nitrato, que é um poluente emergente, possui um raio iônico de aproximadamente 2,40 Å a 2,64 Å (0,24 nm a 0,26 nm). De acordo com CHERIN em 1967, o nitrato de sódio possui os parâmetros de rede igual a =5.075 Å; b =5.075 Å e c= 17.07 Å com volume da célula =380.747 Å³. Com base nas informações fornecidas e nos valores dos parâmetros de rede, obtive uma análise comparativa das dimensões das células unitárias do nitrato de sódio

(NaNO_3) e das amostras em análise. As micrografias mostram que a escala de 10 μm e 5 μm indica que os poros são significativamente maiores que o íon nitrato. Esses poros grandes permitem a passagem fácil dos íons. A palha de cana-de-açúcar apresenta estruturas ordenadas com poros grandes. No entanto, a transformação em hidrocarvão resulta em uma estrutura desordenada com poros menores e uma maior área superficial, favorecendo a adsorção de nitrato.

As micrografias mostram características distintas na estrutura da palha em comparação com o seu respectivo hidrocarvão. As palhas não carbonizadas têm uma superfície compacta, uniforme, lisa, sem rachaduras e rígida. A cana-de-açúcar não carbonizada tem paredes celulares primárias, paredes celulares secundárias e lamela médias bem preservadas, demonstrando a arquitetura típica de paredes celulares extremamente compactas. A espessura e a rigidez da estrutura da cana-de-açúcar, particularmente nas paredes celulares secundárias, onde as microfibrilas de celulose estão dispostas em posição paralela, são muito importantes para a integridade da parede celular (LEITE, 2013).

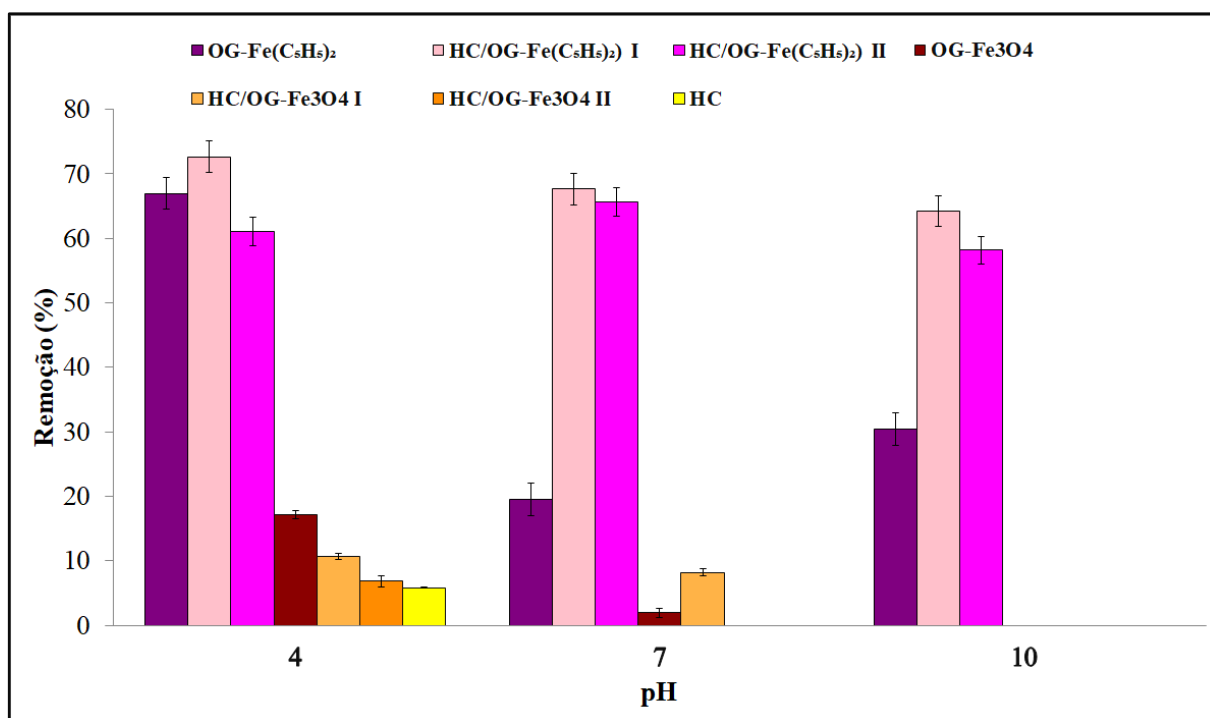
A estrutura do hidrocarvão calcinado cria uma superfície áspera com grandes poros e cavidades de tamanho irregular. Isso fornece uma ampla área de superfície para a fácil adsorção de moléculas. A morfologia desorganizada e a superfície rugosa da medula e da fibra são visíveis. Lascas de pequeno tamanho e desintegrações subsequentes foram reveladas por micrografias, o que levou a superfícies descontínuas irregulares com cavidades e vazios. Esta estrutura que contém numerosos poros, intensifica a retenção de substâncias e aumenta sua capacidade de adsorção.

A análise das imagens de MEV mostra que o hidrocarvão possui uma estrutura porosa e uma alta área superficial, características adequadas para complementar como matriz lignocelulósica em compósitos na aplicação de adsorção de íons nitrato. A funcionalização pode acrescentar ainda mais essa capacidade, proporcionando um material eficiente para a remediação de águas contaminadas.

5.8 Ensaio de Adsorção

No Figura 14 mostram as proporções de nitrato removido em porcentagens para os materiais: OG- Fe_3O_4 , (HC/OG- Fe_3O_4 I e HC/OG- Fe_3O_4 II), e OG- $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, (Óxido de HC/OG- $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ I e HC/OG- $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ II), o em vários níveis de pH (4, 7 e 10). Os valores mostram a eficiência na eliminação do nitrato, a variação nas porcentagens de remoção pode ser atribuída às interações distintas entre os materiais e o nitrato em várias condições de pH.

Figura 14: Eficiência de remoção em função do pH.



Fonte: Autora, 2024

A figura 14 ilustra a eficiência de remoção percentual de diferentes materiais sendo compostos e matéria-prima em soluções de diferentes valores de pH (4, 7 e 10). Os adsorventes utilizados foram OG-Fe(C₅H₅)₂, HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I, HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ II, OG-Fe₃O₄, óxido HC/OG-Fe₃O₄ I, HC/OG-Fe₃O₄ II e hidrocarvão (palha).

Os dados de remoção mostram que o OG-Fe₃O₄ teve 17,14% de eficiência de remoção de nitrato em ambientes ácidos (pH 4). Mas, nos ensaios de pH igual a 7, a eficiência da adsorção caiu para 1,93%. A remoção do nitrato foi mais eficiente em pH 4, registrando remoção maior de 10,62% em relação ao HC/OG-Fe₃O₄ I. Em pH 7, a eficácia diminuiu para 8,20%, e a remoção é quase nula em pH 10. Os resultados para o HC/OG-Fe₃O₄ II mostraram uma remoção em apenas uma condição testada, com uma remoção de 6,80%.

Os diferentes tipos de interações entre os materiais e o nitrato em diferentes condições de pH podem causar variações nos valores de percentual de remoção, pois há competição entre os íons nitrato em um meio alcalino e os íons OH⁻, que competem com o poluente nos mesmos sítios de adsorção (MACHIDA et al., 2021). Pode-se observar que os resultados obtidos nesta faixa foram ínfimos. O papel do pH é crucial, porque pode influenciar de tal maneira a reatividade com os poluentes e a composição real do adsorvente. Em condições ácidas, a superfície adsorvente apresenta próton e tem uma carga positiva maior. Por consequência das

interações eletrostáticas entre adsorventes e íons carregados negativos em a água, como o nitrato (SURIYARAJ, 2014).

Os resultados indicam que o composto OG-Fe(C₅H₅)₂ apresenta uma alta eficiência de remoção, alcançando cerca de 66,98% em pH 4 e aproximadamente 19,54% em pH 7. No entanto, a eficiência foi de cerca de 30,39% em pH 10. Essa queda na eficiência de adsorção em pH 7 pode ser explicada pelo fato de que a superfície do óxido de grafeno está próxima ao seu ponto de carga zero (pH_{pzc}). De acordo com Al-Shehri et al. (2023), em compósitos com óxido de grafeno, o pH_{pzc} foi determinado como igual a 7. Com menos carga disponível para atrair espécies adsorvidas, a interação eletrostática diminui, resultando na redução da adsorção. Por outro lado, em pH 10, observa-se um aumento na adsorção, pode ser explicado pela formação de complexos, a desprotonação dos grupos funcionais pode aumentar a disponibilidade de sítios de adsorção no óxido de grafeno, o que pode ajudar a melhorar a eficiência de remoção do nitrato, apesar de sua carga negativa.

Contaminantes aniônicos são propostos para serem adsorvidos em adsorventes através de adsorção específica e/ou inespecífica. A adsorção específica envolve reações de troca de ligantes (em que os ânions deslocam grupos OH da superfície). A adsorção inespecífica envolve as forças coulombianas (depende principalmente no PZC do adsorvente). A adsorção inespecífica indica que a capacidade de adsorção de nitrato de um adsorvente diminui em pH alto devido a cargas neutras ou negativas à superfície do adsorvente. No entanto, o resultado experimental mostra que a melhor adsorção de nitrato ocorre em pH 8,0, o que é muito superior ao PZC do grafeno (PZC do grafeno = 7). Isso significa que a adsorção ocorre mesmo que a superfície esteja eletricamente negativa. O fenômeno sugere que a adsorção de nitrato pelo grafeno é principalmente um processo específico (REYES et. al. 1973; GANESAN, 2013).

O mecanismo de adsorção de nitrato pelo OG-Fe(C₅H₅)₂ é, portanto, baseado em várias interações sinérgicas. Em meio ácido, a protonação dos grupos -OH e -COOH presentes na superfície do óxido de grafeno facilita uma atração eletrostática entre a superfície carregada positivamente e os íons de nitrato, confirmado pelo pH_{pzc}. Além disso, essas interações eletrostáticas são potencializadas pelas ligações de hidrogênio formadas entre as moléculas de água ao redor dos íons nitrato e os grupos funcionais oxigenados do compósito. As forças de Van der Waals contribuem adicionalmente, promovendo a atração entre as moléculas de nitrato e a superfície dos compósitos, que possui uma alta área superficial e poros, o que favorece a captura de contaminantes.

A remoção de nitrato na presença de óxido de grafeno puro foi avaliada no projeto de Motamedi, Talebi & Kassaei, 2014, e após 48h conseguiu remover apenas 7% do nitrato. A

fim de entender a eficiência de remoção através dos compósitos designados por Motamedi como Fe@r-GO, Ni@r-GO e no nanocompósitos Co@r-GO, com remoção de nitrato de 82, 76, e 75%, respectivamente, após 2,5 horas, o processo não especifica o pH em que essas remoções foram realizadas. A Tese de Xiaolu L. (2019), focada na utilização de nano materiais à base de grafeno para a remoção eficiente de íons metálicos pesados de soluções aquosas, destaca a importância da presença dos grupos funcionais oxigenados nesse processo.

O HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I também demonstrou alta eficiência de remoção, especialmente em pH 4 e 7, com valores próximos a 72,64% e 67,66%, respectivamente, o que indica uma melhor estabilidade de remoção em condições ácidas, despontando a reatividade esperada. Através dos dados do projeto do Khoshro, 2020 conforme a eficiência de remoção de nitrato entre o composto de ferro zero-valente nano estruturado com óxido de grafeno (nZVI/OG) e o HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I desta pesquisa, observa-se uma diferença pequena na resposta à variação de pH. No estudo com o nZVI/OG, a remoção de nitrato alcança 70% em pH 4, mas cai para 60% em pH 6, evidenciando uma sensibilidade à alcalinidade. O HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I apresenta uma eficiência de remoção significativamente em pH 4, com valores próximos de 72,64%, e ainda mantém uma remoção elevada em pH 7, atingindo 67,66%. Esses resultados indicam que o HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I possui uma melhor adaptação para ambientes com uma maior variação de pH, o que o torna mais versátil para aplicações em condições naturais de águas com pH variando, comparado ao nZVI/OG que demonstra maior dependência de ambientes ácidos para manter uma alta eficiência de remoção de nitrato.

O HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ II apresentou uma performance entre os materiais testados, com uma eficiência de remoção de cerca de 61,06% em pH 4, 65,67% em pH 7 e 58,16% em pH 10. Porém, apresentou muito finos na amostra final com a necessidade de várias etapas de separação via centrífuga. Os resultados em pH 7 para os compósitos de HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ são importantes, pois mostram que é possível remover nitrato de forma eficiente sem precisar acidificar a solução. Essa característica traz uma vantagem considerável para aplicações industriais e ambientais, já que pode reduzir custos e simplificar o processo. Operar em pH neutro significa menos uso de produtos químicos para ajuste de pH, o que corta despesas com materiais e operações. Além disso, evitar a acidificação simplifica o tratamento, reduzindo o consumo de energia e a necessidade de lidar com substâncias perigosas. Isso torna o uso de óxido de grafeno e seus compósitos com hidrocarvão uma opção prática e econômica para o tratamento de água, facilitando a aplicação em larga escala.

A adição de hidrocarvão parece melhorar a capacidade de adsorção e estabilidade do material em diferentes condições de pH, possivelmente devido à sinergia entre os grupos

funcionais presentes no óxido de grafeno e no hidrocarvão. No projeto de Sabzoi *et al.* (2015), ambos discutem a eficiência dos hidrocarvões derivados da biomassa como adsorventes, mencionando a presença de grupos funcionais que podem interagir favoravelmente com contaminantes. O hidrocarvão derivado da palha de cana-de-açúcar demonstrou uma eficácia de remoção de nitrato em torno de 5,83%. Outrossim, o pH de ponto de carga zero igual a 5,6, em pH igual a 4 a superfície do material adquire uma carga positiva, isso pode levar a uma maior afinidade por íons nitrato.

Essas decorrências são consistentes com a bibliografia, que sugere que o hidrocarvão sozinho tem uma competência limitada de adsorção, mas pode ser melhorado quando combinado com outros materiais, como óxidos metálicos ou grafeno. O hidrocarvão puro obteve em aproximadamente 5,83% de remoção quando funcionalizados com o OG-Fe(C₅H₅)₂ em reação hidrotermal obteve uma alta eficiência de remoção, em pH 4, com valor próximo a 73%.

A funcionalização do hidrocarvão com óxido de grafeno, como demonstrado no uso do compósito OG-Fe(C₅H₅)₂, resulta em uma melhoria significativa na eficiência de remoção. O HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I também apresentou alta eficiência de remoção, especialmente em pH 4 e 7, com valores próximos a 72,64% e 67,66%, respectivamente. Essa melhoria pode ser explicada pela sinergia entre os grupos funcionais do óxido de grafeno e do hidrocarvão, que potencializam as interações eletrostáticas e químicas com os contaminantes presentes na solução. Sendo que, a funcionalização não apenas aumenta a capacidade adsorptiva, mas também contribui para a estabilidade do material em diferentes condições de pH. A presença dos grupos funcionais no hidrocarvão e no óxido de grafeno permite que o sistema se adapte melhor às variações do meio aquoso, resultando em um desempenho superior na remoção de nitrato. É fundamental destacar o desempenho em pH 7, onde a eficiência de 67,66% é particularmente relevante. Em aplicações de tratamento de água para consumo, operar em pH neutro é uma vantagem crucial, pois evita a necessidade de ajustes de pH, simplificando o processo e reduzindo custos.

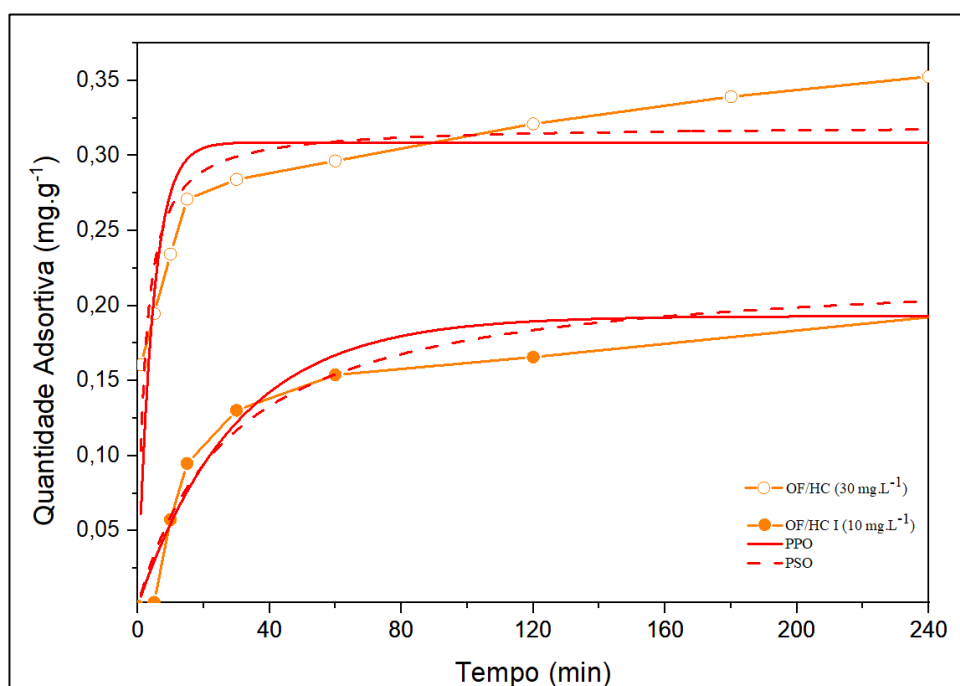
A possibilidade de realizar a adsorção eficiente em pH neutro significa menos etapas de tratamento químico e menor consumo de reagentes, tornando o processo mais econômico e ambientalmente sustentável. Além disso, essa capacidade de manter um desempenho elevado em pH neutro torna o compósito HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ uma solução prática e de fácil aplicação em projeto industrial. A presença dos grupos funcionais do óxido de grafeno e do hidrocarvão potencializa as interações eletrostáticas e químicas com os contaminantes e contribui para a estabilidade do material em diferentes condições de pH, permitindo que o sistema se adapte

melhor às variações do meio aquoso. Portanto, o destaque da eficiência em pH neutro, com remoções na faixa de 65-70%, deve ser amplamente enfatizado como um diferencial que favorece sua aplicação direta em sistemas de tratamento de água potável.

5.9 Ensaios de Cinética

A cinética de adsorção do nitrato na molécula de Nitrato de Sódio nas amostras de HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I , HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ II e HC/OG-Fe₃O₄ I para a construção da curva cinética, até a obtenção do equilíbrio dinâmico. A escolha das amostras é justificada porque permite avaliar como sua composição em forma de compósitos influencia a adsorção. Analisar a cinética de adsorção ajuda a identificar se o desempenho está limitado pela disponibilidade de sítios ativos. Os dados obtidos foram ajustados através dos modelos matemáticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda apresentados nas Figura 15.

Figura 15: Capacidade adsortiva versus o tempo em minutos do compósito HC/OG-Fe₃O₄ I em 30 mg.L⁻¹ e 10 mg.L⁻¹.



Fonte: Autora, 2024

Os gráficos apresentados mostram a capacidade adsorptiva ao longo do tempo para diferentes materiais, hidrocarvão combinado com óxido de ferro (HC/OG-Fe₃O₄ I). Os dados indicam a performance dos adsorventes em ajustes de modelos cinéticos Pseudo-primeira ordem (PPO) e Pseudo-segunda ordem (PSO).

Com os dados da Figura 15, observa-se que o HC/OG-Fe₃O₄ I apresentou um tempo de equilíbrio de 40 minutos, ou seja, a partir desse tempo não há alterações significativas na

quantidade adsorvida. Para avaliar qual destes modelos cinéticos se ajusta a esse composto, a Tabela 5 foi gerada que se encontram dispostos os parâmetros referentes aos ajustes dos modelos e seus erros médios relativos.

Tabela 5: Parâmetros cinéticos da adsorção do nitrato no composto HC/OG-Fe₃O₄ I

HC/OG-Fe ₃ O ₄ I						
Pseudo-Primeira Ordem				Pseudo-Segunda Ordem		
Concentração (mg.L ⁻¹)	R ²	q _e teórico (mg. g ⁻¹)	Erro médio Relativo (%)	R ²	q _e teórico (mg.g ⁻¹)	Erro médio Relativo (%)
10	0,92988	0,19308	0,01509	0,94892	0,22685	0,01862
30	0,45782	0,30879	0,02028	0,74955	0,32022	0,01556

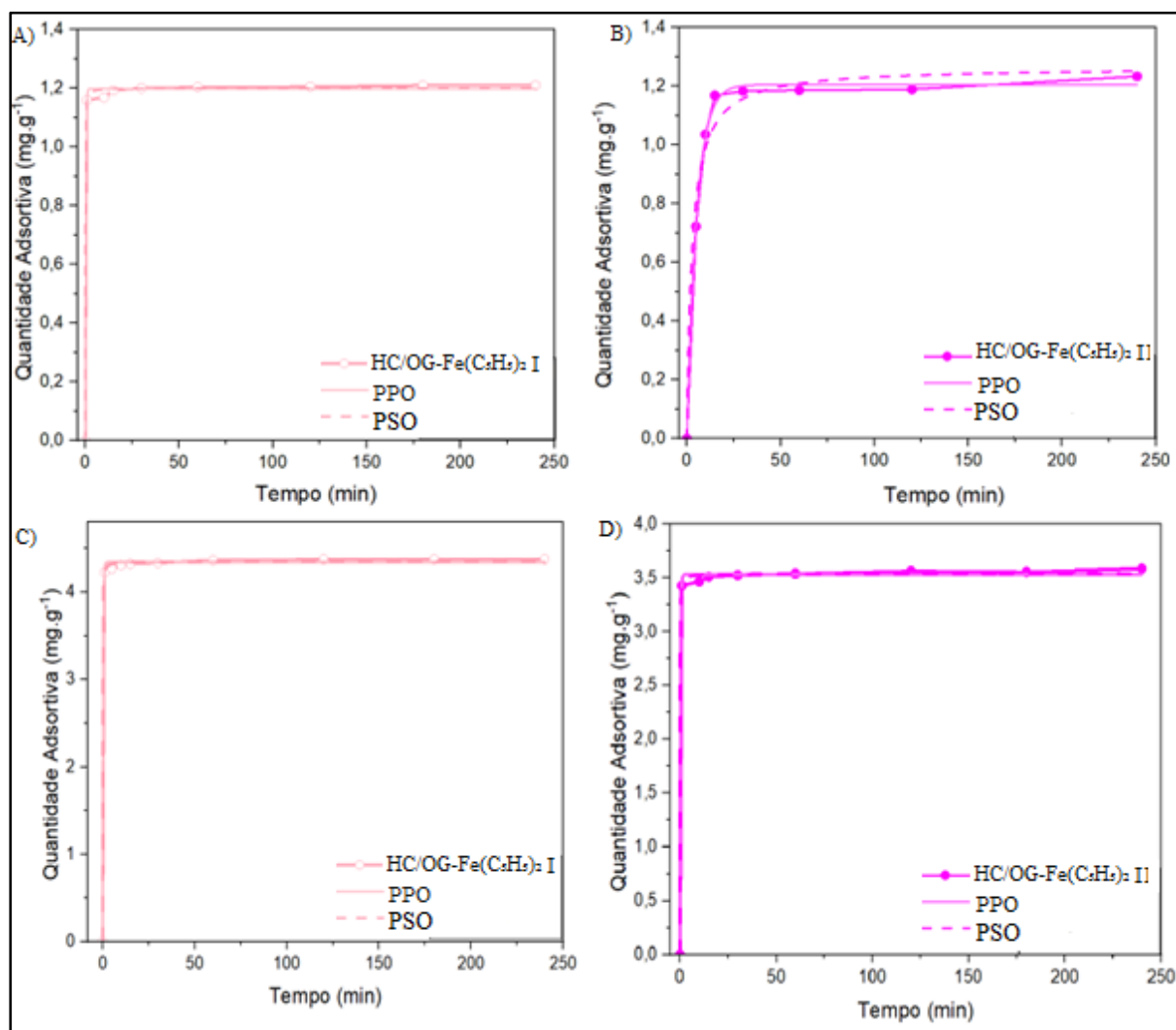
Fonte: Autora, 2024

Através da avaliação dos valores dos erros médios relativos e coeficientes de correlação (R²), foi possível observar qual modelo melhor se adequou aos dados experimentais. Para tanto, o valor de, implicando que o modelo que melhor se ajusta nas duas concentrações é o de pseudo-segunda ordem, outro fator, no qual corrobora com a escolha do modelo, é a relação q_e do teórico e q_e experimental, nas quais concebem valores semelhantes.

Contudo, para a concentração de 10 mg.L⁻¹, o modelo PSO se ajusta melhor aos dados, com um coeficiente de determinação R² de 0,94, indicando uma adequada precisão. A quantidade adsorvida teórica é 0,22685 mg.g⁻¹ próximo do valor experimental, e o erro médio relativo é baixo 0,01862, reforçando a adequação do modelo PSO. Para 30 mg/L, o modelo PSO também é superior, com de quantidade adsorvida teórica é 0,32022 mg.g⁻¹, mais próximo do valor experimental do que o PPO. Apesar disso, a precisão do ajuste é menor em concentrações mais altas, possivelmente devido a efeitos de saturação ou interações entre moléculas de nitrato que dificultam a adsorção.

Ao representar o mecanismo de interação de adsorvato e adsorvente, os modelos cinéticos válidos justapostos para acordar as melhores condições experimentais em função do tempo (DEBORD *et al.*, 2016). As curvas cinéticas experimentais de adsorção dos compostos HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I e HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ II, bem como os ajustes cinéticos, estão apresentados na Figura 16 a seguir:

Figura 16: Capacidade adsorptiva versus o tempo em minutos dos compostos (A) HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I e (B) HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ II em 10 mg.L⁻¹ e capacidade adsorptiva dos compostos (C) HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I e (D) HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ II em 30 mg.L⁻¹.



Fonte: Autora, 2024

Observando as curvas experimentais da Figura 16 nas soluções 10 mg.L^{-1} , constatou-se que o equilíbrio foi atingido em aproximadamente 15 min de contato para o $\text{HC/OG-Fe(C}_5\text{H}_5)_2$ I. Em 15 min foi alcançada cerca de 76% da capacidade máxima de adsorção, com valor de $1,19 \text{ mg.g}^{-1}$. Em 180 min cerca de 78% da capacidade máxima adsorptiva foi atingida. Observa-se uma curva bastante achatada em $\text{HC/OG-Fe(C}_5\text{H}_5)_2$ I (A), indicando uma adsorção com pouca variação ao longo do tempo, isso pode indicar que a capacidade de adsorção com o $\text{HC/OG-Fe(C}_5\text{H}_5)_2$ I é limitada ou que há uma saturação rápida das superfícies ativas em concentração de 10 mg.L^{-1} . A quantidade adsorvida é relativamente constante após os 15 minutos, sugerindo que o equilíbrio é alcançado rapidamente. Tais respostas estão no mesmo patamar de outros estudos referentes à remoção de NO_3^- .

Segundo Motamedi, Talebi e Kassaei (2014), no projeto de remoção de nitrato através dos nano compósitos Fe@r-GO , Ni@r-GO e Co@r-GO , a cinética de remoção de nitrato é determinada, em diferentes intervalos de tempo. Após 30 min, 47, 31 e 11% de nitrato são

removidos acima dos três nanocompósitos, respectivamente. As curvas se fundem com eliminações de nitrato de 82, 76, e 75%, respectivamente, após 2,5 h.

Logo, o HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ II (B) em 10 mg.L⁻¹ teve comportamento semelhante ao HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I também atingido o equilíbrio em aproximadamente 15 min de contato com a quantidade adsortiva 1,16 mg.g⁻¹, porque os compósitos são análogos, o que distingue é a metodologia de impregnação. A curva experimental é bem ajustada pelos modelos cinéticos PPO e PSO, o que sugere que ambos os modelos descrevem adequadamente o processo de adsorção. A maior inclinação inicial indica uma taxa de adsorção elevada no começo, o que pode ser lucrativo em processos que exigem remoção rápida de contaminantes.

Os compósitos apresentaram uma rápida taxa de adsorção nos primeiros instantes, em seguida, a taxa de adsorção foi permanecendo constante até alcançar o platô. Os resultados recomendam que, para ambos os compósitos, a difusão intrapartícula desempenha um papel expressivo na etapa final da adsorção. Os coeficientes de determinação para os ajustes indicam que a difusão intrapartícula pode ser um dos gargalos da adsorção, embora outros mecanismos possam estar envolvidos. No caso do HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I, o valor de R² foi 0,74832, enquanto para o HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ II foi 0,84660, sugerindo que a difusão intrapartícula explica melhor os dados do segundo compósito em soluções com concentração em 10 mg.L⁻¹.

Os dados experimentais indicam o modelo cinético que se ajusta de pseudo-segunda ordem para o HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I. Isso é evidenciado pelos altos valores de coeficiente de correlação e pelos baixos valores de erro médio relativo. Essa observação levanta a possibilidade de se utilizar o adsorvente em tempos significativamente menores que o tempo de equilíbrio sem comprometer substancialmente a eficiência do processo. Esses dados são essenciais para o dimensionamento e a otimização de processos de tratamento de água. A rápida cinética de adsorção, com remoção significativa de nitrato em intervalos de 15 a 40 minutos, permite considerar modos de operação mais eficientes e com menor tempo de residência, o que reduz custos operacionais.

Para a aplicação prática dos compósitos de HC/OG-Fe(C₅H₅)₂, sugiro que sejam utilizados em forma granular. Essa forma permite melhor controle do fluxo e facilita a manipulação e oferece maior estabilidade. A operação em coluna de leito fixo seria uma abordagem ideal, pois maximiza a área de contato e possibilita um fluxo contínuo de água contaminada, aumentando a eficiência do processo. Uma coluna permite que a água passe através do material adsorvente, garantindo um tempo de contato adequado para a adsorção efetiva do nitrato. Quanto ao tempo de contato, indico um intervalo inicial de 15 a 30 minutos para testes operacionais, com ajustes conforme a necessidade e a concentração de nitrato na

água. Esse tempo é suficiente para que o material atinja a maior parte de sua capacidade de adsorção, garantindo eficiência sem prolongar excessivamente o processo. A operação em coluna de leito fixo com material granular, sem a formação de partículas finas, é uma recomendação prática e eficaz, pois potencializa a remoção de nitrato e simplifica o tratamento. O uso de material granular assegura um fluxo uniforme de água através da coluna, evitando a formação de canais preferenciais que poderiam comprometer a eficiência da adsorção, ainda mais se o fluxo for ascendente. Além disso, a ausência de partículas finas minimiza a obstrução do sistema e reduz a necessidade de manutenção, tornando o processo mais robusto.

As curvas cinéticas experimentais de adsorção para 30 mg.L^{-1} dos compósitos HC/OG- $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ I (C) e HC/OG- $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ II (D), bem como os ajustes cinéticos, averiguou-se que o equilíbrio foi abordado em 40 min de contato para o HC/OG- $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ I, constituiu cerca de 92% da capacidade máxima de adsorção, com valor de $4,33 \text{ mg.g}^{-1}$. Em 180 min cerca de 92,96 % da capacidade máxima adsortiva foi atingida, com valor de $4,37 \text{ mg.g}^{-1}$. Pode ser conferida à grande disponibilidade de sítios ativos no início do processo. Além disso, a ausência de adsorvato na superfície do material adsorvente beneficia o mecanismo de transferência de massa.

A inclinação inicial das curvas de adsorção para os compósitos HC/OG- $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ I e II indicam uma taxa elevada de adsorção nos primeiros momentos, o equilíbrio foi alcançado em aproximadamente 40 minutos para ambos os compósitos a uma concentração inicial de 30 mg.L^{-1} , sendo que pode ser viável utilizar estes adsorventes em tempos significativamente menores que o tempo de equilíbrio sem comprometer substancialmente a eficiência do processo. A rápida abordagem do equilíbrio e a alta taxa inicial de adsorção indicam que os compósitos podem ser eficazes em aplicações práticas em que o tempo é um fator crítico.

Em seguida, o HC/OG- $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ II teve comportamento diferente ao HC/OG- $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ I em 30 mg.L^{-1} com quantidade adsortiva na faixa de $3,5 \text{ mg.g}^{-1}$, porém também atingido o equilíbrio em aproximadamente 40 min de contato com a quantidade adsortiva $3,53 \text{ mg.g}^{-1}$. Tais respostas estão no mesmo patamar de outros estudos referentes à remoção de Nitrato, conforme podem ser observados na Tabela 6.

Tabela 6: Comparações de estudos adsorptivos para remoção de nitrato.

Adsorvente	Concentração Inicial (mg.L ⁻¹)	Dosagem de Adsorvente (g)	Tempo de equilíbrio (min)	Qm(mg.g ⁻¹)	Taxa Média (mg.min ⁻¹)	Referência
Carvão Ativado Modificado Com Polianilina	25	0,1	30	2,26	0,007	Hu <i>et al.</i> , 2020
Ferro Zero-Valente Nanométrico via Manga	20	9,5	60	0,341	0,054	Abida; Van; Li, 2022
Carvão com Óxido de Zinco	20	30	15	0,5	1,000	Long; Arnal. 2024.
HDL-MgFe via hidrotermal	50	0,05	120	6,67	0,002	Silva, 2022.
Argilas montmorilonitas modificadas	20	5	120	8,64	0,360	Duarte, 2019.
HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I	10	0,2	10	1,19	0,023	Autora, 2024
HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ II	10	0,2	15	1,16	0,015	Autora, 2024
HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I	30	0,2	40	4,33	0,021	Autora, 2024
HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ II	30	0,2	40	3,5	0,017	Autora, 2024

Fonte: Autora, 2024

Ao comparar os diferentes adsorventes listados na Tabela 6, observa-se que o Carvão Ativado Modificado com Polianilina da pesquisa de Hu *et al.*, 2020 apresenta uma capacidade máxima de adsorção de 2,26 mg.g⁻¹ em 30 minutos, com taxa média 0,007 mg.min⁻¹ para uma concentração inicial de 25 mg.L⁻¹. Em comparação, o HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I e II atingem capacidades de 4,33 mg.g⁻¹ e 3,5 mg.g⁻¹, respectivamente, em 40 minutos para uma concentração inicial de 30 mg.L⁻¹ em parâmetros aproximados.

Destaca-se ainda o HDL-MgFe via hidrotermal (Silva, 2022), com a maior capacidade máxima de adsorção entre os estudos comparados, atingindo 6,67 mg.g⁻¹ em 120 minutos com taxa média 0,002 mg.min⁻¹ para uma concentração inicial de 50 mg.L⁻¹. Sendo que, na solução de nitrato, 30 mg.L⁻¹, constatar em 40 min de contato para o HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I, um valor de 4,33 mg.g⁻¹. Em 180 min, cerca de 4,37 mg.g⁻¹, diminuiu 20% a concentração inicial, em comparação ao HDL-MgFe. Sendo que, conjecture que no caso HDL-MgFe em 30 mg.L⁻¹ teria

também está diminuição, com o valor próximo ao obtido com HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I.

Em termos de taxa média de remoção, o HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I apresentou uma taxa de 0,02 mg.min⁻¹ para uma concentração inicial de 30 mg.L⁻¹, evidenciando uma performance eficiente e rápida quando comparado a outros adsorventes, como o HDL-MgFe via hidrotermal e o Carvão Ativado Modificado com Polianilina (Tabela 6). Essa taxa reflete uma remoção significativa de nitrato por minuto de contato, destacando o potencial do HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I para aplicações práticas, especialmente em processos que demandam alta velocidade de adsorção e menor tempo de contato. Comparado a outros materiais que apresentam tempos de equilíbrio mais longos, o HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I consegue alcançar uma remoção eficiente com um tempo de contato reduzido, o que o torna uma solução vantajosa para tratamentos rápidos e industrial.

A comparação dos resultados de adsorção entre a argila montmorilonita modificada do processo do Duarte, 2019, com HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I revela diferenças significativas em eficiência e características operacionais. A argila montmorilonita apresentou uma capacidade máxima de adsorção de 8,64 mg.g⁻¹ a uma concentração inicial de 20 mg.L⁻¹ e dosagem de 5 g, superando as formulações de HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I, que obteve 4,33 mg.g⁻¹ com uma concentração inicial de 30 mg.L⁻¹ e dosagem de 0,2 g. Apesar da maior capacidade de adsorção da argila, o compósito demonstra tempo de equilíbrio mais curto (40 minutos) em comparação aos 120 minutos da argila, indicando uma adsorção mais rápida, o que pode ser vantajoso para aplicações práticas. Além disso, enquanto a argila modificada pode exigir maior quantidade de material para atingir níveis semelhantes de eficiência, o HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I, foi mais rápido e com menor dosagem.

Os compósitos de HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ demonstram uma rápida taxa de adsorção inicial e são eficientes na remoção de nitrato, com desempenhos comparáveis a outros adsorventes de estudos anteriores, confirmando sua viabilidade para aplicações práticas em tratamento de água. Delineando os parâmetros cinéticos do compósito HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I apresentado na Tabela 7 para a concentração de nitrato em 10 mg.L⁻¹ e 30 mg.L⁻¹.

Tabela 7: Parâmetros cinéticos da adsorção do nitrato no compósito HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I

HC/OG-Fe(C ₅ H ₅) ₂ I						
Pseudo-Primeira Ordem				Pseudo-Segunda Ordem		
Concentração (mg.L ⁻¹)	R ²	q _e teórico (mg. g ⁻¹)	Erro médio Relativo (%)	R ²	q _e teórico	Erro médio Relativo (%)

(mg.g ⁻¹)						
10	0,99898	1,84072	0,00513	0,99919	1,20037	0,00477
30	0,99829	3,63505	0,34107	0,99957	4,35029	0,01073

Fonte: Autora, 2024

Os dados apresentados na Tabela 7 mostram que o HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I, para uma concentração de 10 mg.L⁻¹, o modelo de pseudo-segunda ordem se ajusta melhor aos dados experimentais, com um coeficiente de correlação (R²) de 0,99919 e um erro médio relativo de apenas 0,00477. O valor teórico de capacidade de adsorção (q_e) foi calculado em 1,20037 mg.g⁻¹. Para a concentração de 30 mg.L⁻¹, o R² para o PSO foi de 0,99957, com um q_e teórico de 4,35029 mg.g⁻¹ e um erro médio relativo de 0,01073. Para tanto, o valor de, implicando que o modelo que melhor se ajusta nas duas concentrações é o de pseudo-segunda ordem, envolvendo atração dos íons pelos grupos funcionais presentes nos compósitos, foi determinante para adsorção de nitrato pelos adsorventes.

Descrevendo os parâmetros cinéticos do compósito HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ II proporcionado na Tabela 8 para a concentração de nitrato em 10 mg.L⁻¹ e 30 mg.L⁻¹, análogo a análise do compósito I.

Tabela 8: Parâmetros cinéticos da adsorção do nitrato no compósito HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ II

HC/OG-Fe(C ₅ H ₅) ₂ II						
Concentração (mg.L ⁻¹)	Pseudo-Primeira Ordem			Pseudo-Segunda Ordem		
	R ²	q _e teórico (mg.g ⁻¹)	Erro médio Relativo (%)	R ²	q _e teórico (mg.g ⁻¹)	Erro médio Relativo (%)
10	0,95975	1,21359	0,04147	0,89937	1,30562	0,08234
30	0,99805	3,48408	0,35848	0,99924	3,53989	0,01271

Fonte: Autora, 2024

Na Tabela 8, os dados para o compósito HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ II mostram que, na concentração de 10 mg.L⁻¹, o modelo PSO também se ajusta melhor, com um R² de 0,89937 e um erro médio relativo de 0,08234. O q_e teórico foi de 1,30562 mg.g⁻¹. Para a concentração de 30 mg.L⁻¹, o R² foi elevado (0,99924), com um q_e teórico de 3,53989 mg.g⁻¹ e um erro

médio relativo reduzido (0,01271). Isso sugere que a adsorção no compósito II também é fortemente influenciada por interações químicas.

Diante disso, as moléculas de NO_3^- aderem-se a superfície dos adsorventes elencados, prioritariamente, por uma ligação química que aumenta com o número de grupos funcionais do material (KAKOI et al., 2016). O ajuste dos dados experimentais pelo modelo cinético PSO é comum em estudos envolvendo nanomateriais de grafite. Diversos autores têm encontrado o suporte dos dados experimentais utilizando esses modelos.

Os erros médios relativos baixos observados para ambos os compósitos indicam que os modelos cinéticos utilizados são adequados para descrever o processo de adsorção. A constante cinética associada ao modelo PSO reflete a velocidade da reação de adsorção; quanto maior for essa constante, mais rápida será a taxa de remoção do nitrato. Isso se deve ao fato de que no modelo PSO a taxa de adsorção é proporcional à quantidade disponível de sítios ativos no adsorvente e à quantidade adsorvida.

6. CONCLUSÃO

A análise de difração de raios X do OG-Fe(C₅H₅)₂ mostrou o padrão característico do óxido de grafeno, em torno da região de $2\theta = 11^\circ$ plano (001), devido ao aumento da distância interplanar causada pela introdução de grupos oxigenados entre as camadas de grafeno com o diâmetro do cristalito de 0,708 nm e a espectroscopia FTIR corroborou com a integração das fases nos compósitos, bem como a oxidação da estrutura gráfica. A FTIR identificou a presença de grupos funcionais oxigenados, como hidroxila (-OH) e carboxila (-COOH), na superfície do OG-Fe(C₅H₅)₂.

O ponto de carga zero do hidrocarvão foi determinado em pH 5,6, o que significa que em condições abaixo deste pH, a superfície do hidrocarvão possui uma carga positiva, favorecendo a atração de íons negativos, como o nitrato, por meio de interações eletrostáticas. O MEV revelou uma morfologia com cavidades, demonstrando a dispersão e a porosidade do hidrocarvão com a análise comparativa das dimensões das células unitárias do nitrato de sódio (NaNO₃) igual 380.747 Å³, e as micrografias mostram poros e cavidades são significativamente maiores que o íon nitrato, que são essenciais para o processo de adsorção.

Os ensaios de adsorção revelaram que o pH da solução influencia substancialmente a eficiência de remoção de nitrato, com os compósitos HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I apresentando um desempenho notável, especialmente em meio ácido (pH 4), onde atingiu uma eficiência de remoção de até 72%. Esse comportamento é explicado pela protonação dos grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do óxido de grafeno e do hidrocarvão em pH ácido adquire um valor de carga positiva, o que que atraem os íons de nitrato por forças eletrostáticas.

Destacaram-se os dados obtidos em pH 7 para os compósitos de HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I e II com remoção de 67,66% e 65,67%, respectivamente, os quais sugerem que não é necessário acidificar o meio para remover o poluente, o que é uma vantagem significativa para a aplicação desses materiais em processos industriais. A cinética de adsorção foi de pseudo-segunda ordem, em que ocorre uma forte interação entre os íons de nitrato e os grupos funcionais da superfície dos adsorventes. A rápida taxa de adsorção, observada entre 15 e 40 minutos, indica que os compósitos HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ não apenas demonstram eficiência na remoção de nitrato, mas também oferecem um desempenho competitivo em relação a outros adsorventes descritos na literatura.

O mecanismo de adsorção de nitrato pelo HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ I e HC/OG-Fe(C₅H₅)₂ II é, portanto, baseado em várias interações sinérgicas. Em meio ácido, a protonação dos grupos -OH e -COOH presentes na superfície do óxido de grafeno e do hidrocarvão facilita uma atração

eletrostática entre a superfície carregada positivamente e os íons de nitrato, confirmado pelo pH_{pcz} . Além disso, essas interações eletrostáticas são potencializadas pelas ligações de hidrogênio formadas entre as moléculas de água ao redor dos íons nitrato e os grupos funcionais oxigenados do compósito. As forças de Van der Waals contribuem adicionalmente, promovendo a atração entre as moléculas de nitrato e a superfície dos compósitos, que possui uma alta área superficial e poros, o que favorece a captura de contaminantes.

6.1. PERSPECTIVAS

- ✓ Determinação dos parâmetros termodinâmicos envolvidos no processo adsorativo.
- ✓ Avaliação da possibilidade de reuso do compósito por meio de ciclos de adsorção/dessorção/adsorção ou adsorção/foto regeneração/adsorção.
- ✓ Avaliação da toxicidade do efluente tratado.
- ✓ Aprofundamento da análise morfológica dos materiais compósitos, com a necessidade de realizar Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- ✓ Avaliação da viabilidade econômica desses materiais em processos de remediação em água real.

REFERÊNCIAS

- ABIDA, O.; VAN DER GRAAF, F.; LI, L. Y. *Exploratory study of removing nutrients from aqueous environments employing a green synthesized nano zero-valent iron*. **Environmental Technology**, v. 43, n. 13, p. 2017-2032, 2022.
- AGRA, I. de M. *et al.* Síntese e caracterização de compósitos hidrocarvão/simonkolleite e seus precursores para aplicação na remoção adsorbtiva do antibiótico Rifampicina em solução aquosa. 2021.
- ALBERS, R. F. Síntese e caracterização de compósitos de grafeno/nanopartículas (FePt, Fe₃O₄) pelo método poliol modificado. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2016.
- ALMEIDA, A. F.; SANTOS, G. S.; BARICATTI, R. A. Síntese e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido para aplicação ambiental. **Revista Brasileira De Engenharia E Sustentabilidade**, v. 3, n. 1, p. 19-24, 2019.
- ALMEIDA, C. F. de et al. Produção de carvão ativado quimicamente a partir da palmácea *Mauritia flexuosa* e o estudo de suas propriedades adsorbtivas. 2015.
- ALSAWY, T. *et al.* A comprehensive review on the chemical regeneration of biochar adsorbent for sustainable wastewater treatment. **NPJ Clean Water**, v. 5, n. 1, p. 29, 2022.
- AL-SHEHRI, B. M. *et al.* Characterization of graphene oxide-ziziphus seeds and its application as a hazardous dye removal adsorbent. **Scientific Reports**, v. 13, n. 1, p. 1631, 2023.
- AMARAL, M. A. A. de S. Utilização de Membranas Poliméricas para Filtração em Processos de Tratamento de Água e Efluentes. 2023.
- APPUNNI, S.; RAJESH, M. P.; PRABHAKAR, S. Nitrate decontamination through functionalized chitosan in brackish water. **Carbohydrate Polymers**, v. 147, p. 525, 2016.
- ARAÚJO, C. M. B. de. Estudo da produção e aplicação de óxidos de grafite e grafeno para remoção de contaminantes em meio aquoso. 2019.

AZEVEDO, P. G. F. de *et al.* Aspectos ambientais relacionados à síntese, utilização e descarte do grafeno. **Revista Brasileira de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, v. 8, n. 19, p. 993-1007, 2021.

BARBOSA, D. L. Estudo do processo de sorção utilizando rejeito do beneficiamento do carvão e melhoria do processo de modificação do carvão ativado comercial para remoção de íons nitrato. 2015.

BARROS, P. J. R. et al. *Soybean hulls: Optimization of the pulping and bleaching processes and carboxymethyl cellulose synthesis*. **International journal of biological macromolecules**, v. 144, p. 208-218, 2020.

BARROS, A. ; OLIVEIRA, M.; LIMA, A. M.; PINHEIRO, W. A. Comparação de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido por DRX, MEV e espectroscopia Raman. In: Anais do 7º Congresso Brasileiro de Carbono, 2019, São Paulo. São Paulo: ABM, 2019. Disponível em: <https://abmproceedings.com.br/en/article/download-pdf/comparao-de-xido-de-grafeno-e-xido-de-grafeno-reduzido-por-drx-mev-e-espectroscopia-raman>. Acesso em: 02 nov. 2024.

CAMARGOS, J. S. F.; DE OLIVEIRA S., A.; DA SILVA, S. N. Características e aplicações do grafeno e do óxido de grafeno e as principais rotas para síntese. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 3, n. 8, p. 1118-1130, 2017.

CARVALHO, Y.; TAN, H. *Study on crystal structures of enzyme-hydrolyzed cellulosic materials by X-ray diffraction*. **Enzyme Microb Technol**, v. 36, n. 2, p. 314-317, 2005.

CHEN, Y. et al. Study on structure and photoluminescence of Tb-doped ZnAl-NO₃ layered double hydroxides prepared by co-precipitation. **Materials Chemistry and Physics**, v. 176, p. 24-31, 2016.

Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), 2018. Cana-de-açúcar, Safra 2017/2018. *Quarto Levantamento*, abril de 2018.

COSTA, M. et al. Avaliação do efeito da temperatura de calcinação nas características estruturais e morfológicas de aluminas sintetizadas pelo método Pechini. **Matéria Rio de Janeiro**, v. 19, p. 171-182, 2014.

CRUZ, G. 2015. *Physical-chemical characteristics of lignocellulosic biomasses and correlation between their emissions and residues generated under different atmospheric conditions in a Drop Tube Furnace (DTF)*. Engineering School of São Carlos, University of São Paulo.

DA SILVA, A. F. *et al.* Life cycle assessment of LDH-MgFe production for nitrate removal: impacts of synthesis methods. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 25, n. 1, p. 16, 2023.

DA SILVA, C. G.; FROLLINI, E. Fibras de bagaço de cana de açúcar queimadas e não queimadas em compósitos de matriz termorrígida. Anais. 2009.

DEBORD, J. *et al.* A modified Sips distribution for use in adsorption isotherms and in fractal kinetic studies. **RSC Advances**, p. 66266–66274. 2016.

NASCIMENTO T. V. *et al.* Potencial socioeconômico da substituição da plantação de cana-de-açúcar por eucalipto em áreas de encostas. *Contribuciones a las Ciencias Sociales*, v. 16, n. 7, p. 7004-7023, 2023.

DOMINGOS, I. S. *et al.* Análise da eficiência da diatomita no tratamento de fluido sintético oleoso, visando aplicação em água produzida em campos de petróleo. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 11, p. 89329-89339, 2020.

DOS REIS, T. M. C. *et al.* Nanocompósitos de óxido de grafeno e resina epóxi obtidos a partir de transferência de fase: estrutura e propriedades. 2022.

DOS SANTOS, J. V. de A. *et al.* Propriedades da cana-de-açúcar e qualidade da bebida brasileira caldo de cana. *Revista Principia-Divulgação Científica e Tecnológica do IFPB*, n. 56, p. 238-247, 2021.

DUARTE, I. J. M. *et al.* Avaliação do uso de argilas montmorilonitas modificadas na adsorção de nitrato em meio aquoso. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 24, n. 1, p. 21-31, 2019.

FAGNANI, H. M. C. *et al.* Influência do tempo na hidrocarbonização do bagaço de cana-de-açúcar. **Processos Químicos e Biotecnológicos** Volume, p. 24, 2019.

FREGOLENTE, L.G. *et al.* Hidrocarvão de subprodutos da indústria da cana-de-açúcar: avaliação do seu potencial uso como condicionador de solo pela germinação e crescimento do milho. **Química. Biologia. Tecnologia**. Agric. 8, 16, 2021.

FU, L. *et al.* *Applications of graphene and Its derivatives in the upstream oil and gas industry: a systematic review*. **Nanomaterials**, v. 10, n. 6, p. 1013, 2020.

GANESAN, P.; KAMARAJ, R.; VASUDEVAN, S. *Application of isotherm, kinetic and thermodynamic models for the adsorption of nitrate ions on graphene from aqueous solution*. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 44, n. 5, p. 808-814, 2013.

GOMES, D. F. *et al.* Membranas poliméricas modificadas com nanomateriais de grafeno para descontaminação/dessalinização de água. 2021.

GONÇALVES, F. L. Nanotecnologia e direito ambiental do trabalho: princípio da precaução em matéria labor-ambiental. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2023.

GUTTERRES, M.; MELLA, E. A. Tratamento de efluentes líquidos de um curtume utilizando um sistema anaeróbio de leito fluidizado. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 33, n. 2, p. 139-155, 2015.

HARO, N. K. Avaliação da remoção de íons nitrato utilizando carvão ativado modificado com diferentes reagentes como sólido sorvente. 2011.

HITZL, M. *et al.* *Making hydrochar suitable for agricultural soil: a thermal treatment to remove organic phytotoxic compounds*. **Journal of environmental chemical engineering**, v. 6, n. 6, p. 7029-7034, 2018.

HU, J.; WANG, C.; MA, J.; CHEN, M. *Spatial patterns, sources, and health risk assessments for nitrate and nitrite in groundwater from the Yangtze River Delta, China*, 2021.

HU, Q., LIU, H., ZHANG, Z., & XIE, Y. Nitrate removal from aqueous solution using polyaniline modified activated carbon: Optimization and characterization. *Journal of Molecular Liquids*, 2020.

IBRAHIM, I. A.; MOHAMED, F. A.; LAVERNIA, E. J. *Particulate reinforced metal matrix composites—a review*. **Journal of materials science**, v. 26, p. 1137-1156, 1991.

- IDREES, Q. T. A. et al. *Structural, Physical, and Mechanical Analysis of ZnO and TiO₂ Nanoparticle-Reinforced Self-Adhesive Coating Restorative Material*. *Materials*, v. 14, n. 24, p. 7507, 2021.
- JENKINS, D. et al. *Manual de tratamento de águas residuárias*. São Paulo: McGraw-Hill, 2008.
- KABI, T. R. *Adsorptive desulfurization of diesel fuel on unprocessed amarula (sclerocarya birrea) wastes or synthesized activated carbons from biomass wastes*. 2020. Tese de Doutorado.
- LEE, W.; YOON, S.; CHOE, J.K.; LEE, M.; CHOI, Y. *Anionic surfactant modification of activated carbon for enhancing adsorption of ammonium ion from aqueous solution*, **Science of The Total Environment**, 639: 1432-1439, 2018.
- LEITE, D. C. C. *Modificações da parede celular durante a formação de aerênquima em raízes de cana-de-açúcar*. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2013.
- LENTZ, L. B. *Avaliação do monitoramento do lixiviado e de águas subterrâneas, superficiais do aterro sanitário da Extrema/RS*. 2023.
- LESIAK, B., TRYKOWSKI, G., TÓTH, J. et al. *Chemical and structural properties of reduced graphene oxide—dependence on the reducing agent*. **J Mater Sci** 56, 3738–3754, 2021.
- LIU, F.; YU, R.; GUO, M. *Hydrothermal carbonization of forestry residues: influence of reaction temperature on holocellulose-derived hydrochar properties*. **Journal of Materials Science**, v. 52, p. 1736-1746, 2017.
- LONG, L.; ARNAL, P. *Supporting Oxides on Charcoal via Wet Impregnation for Nitrate Removal from Water*. 2024.
- MELO, F. S. et al. *Análise dos indicadores financeiros e econômicos de usinas açucareiras do estado de Alagoas-anos 2018 e 2019*. 2022.
- METCALF, L. E.; EDDY, H. P. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 5ª ed. New York: McGraw-Hill Education, 2016.

- MIRANDA, M. A. G. Estudo de adsorção dos íons cobre (II), cádmio (II), chumbo (II) e cromo (VI) em carvão ativado em pó, modificado ou não para fins de remoção de cor, odor e sabor. Universidade Estadual de Maringá, 2010
- MURALI, M. *et al.* Utilizing graphene oxide in cementitious composites: A systematic review. **Case Studies in Construction Materials**, v. 17, p. e01359, 2022.
- NASCIMENTO, R. F. *et al.* Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. 2020.
- NOGUEIRA, T. D. Efeitos agudos de efluentes líquidos industriais. 2010.
- NUNES, R. R.; REZENDE, M. O. de O. Tecnologias ambientais. 2022.
- OLIVEIRA, M.; POLETTO, M.; SEVERO, T. C. Caracterização do óxido de grafeno obtido por oxidação química do grafite. **Revista Interdisciplinar De Pesquisa Em Ciências Exatas E Engenharia**, v. 3, n. 6, p. 18-25, 2018.
- OLIVEIRA, R. M. de. Nitrato nas águas subterrâneas de Fortaleza: ocorrências, causas e riscos à saúde da população. 2023.
- PALEI, B. B.; DASH, T.; BISWAL, S. K. Reduced graphene oxide synthesis by dry planetary ball milling technique under hydrogen atmosphere. In: **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. IOP Publishing, p. 012158, 2020.
- PATEL, N. *et al.* Nitrate contamination in water resources, human health risks and its remediation through adsorption: a focused review. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-16, 2022. DOI: 10.1007/s11356-022-22377-2.
- PICCIN, J. S. Estudo da utilização de efluente tratado de indústria de abate e processamento de suínos para fertirrigação. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria, 2013.
- PICCIN, JS, CADAVAL, TRS, DE PINTO, LAA, DOTTO, GL. Isotermas de adsorção em fase líquida: experimental, modelagem e interpretações. Processos de adsorção para tratamento e purificação de água. **Springer, Cham**, 2017.
- PINTO, G. C. Óxido de grafeno magnético: uma estratégia para imobilização de lipases. 2019.

- POERSCHMANN, J. et al. *Hydrothermal carbonization of poly (vinyl chloride)*. **Chemosphere**, v. 119, p. 682-689, 2015. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2014.07.058.
- PONTE, M. R. et al. Blendas de bagaço de cana-de-açúcar, podas de mangueira e cajueiro: caracterização das propriedades e investigação de seus potenciais energéticos. **Matéria Rio de Janeiro**, 2019.
- PONTES NETO, J. G. Sistemas de liberação de olanzapina à base de hidróxidos duplo lamelares. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2016.
- REYES B. JL, ROBLEDO C. A, LOPEZ V. A, HERRERA U. R. *Fluoride* adsorption onto $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ and its effects on zeta potential at the alumina-aqueous electrolyte interface. **Separ Sci Technol** 2002;37:1973.
- SABZOI N., NATESAN S. J. K, JAYA. N. S., POOBALAN G., NABISAB M., SHAUKAT A. M. Síntese e caracterização de hidrochars produzidos pela carbonização hidrotérmica da casca do óleo de palma. Volume 93, Edição 11, p. 1916-1921. 11 2015.
- SADEK, Ramy et al. *Superior quality chemically reduced graphene oxide for high performance EMI shielding materials*. **RSC advances**, v. 12, n. 35, p. 22608-22622, 2022.
- SALES, T. O. Determinação de íons nitrito na água de onze lagoas da região metropolitana de Natal/RN no ano de 2023. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2023.
- SANTOS, D. T. *et al.* Biomassa lignocelulósica: Propriedades e aproveitamento energético. **Engenharia Ambiental**, v. 9, n. 3, p. 109-122, 2012.
- SANTOS, E. *et al.* Caracterização físico-química do bagaço de cana-de-açúcar após diversos pré-tratamentos visando melhorar o rendimento de hidrólise enzimática. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2023.
- SANTOS, R. A. A. et al. *Kinetic modeling of 2, 4-dichlorophenol adsorption on activated carbon prepared from shells of the Brazil nut*. **Environmental Science and Pollution Research, Science Of the Total Environment**, v. 709, p. 135895, 2020. Disponível em: <http://scienceofthetotalenvironment.com>. Acesso em: 1 set. 2023.

SANTOS, R. C. *et al.* Influência das propriedades químicas e da relação siringil/guaiacil da madeira de eucalipto na produção de carvão vegetal. **Ciência Florestal**, v. 26, p. 657-669, 2016.

SEGUNDO, J. E. D. V.; VILAR, E. O. Grafeno: Uma revisão sobre propriedades, mecanismos de produção e potenciais aplicações em sistemas energéticos. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 11, n. 2, p. 54-57, 2016.

SILVA, J. R.; PEREIRA, R.; SOARES, L. M. Incorporação de óxido de grafeno em argamassa: avaliação das propriedades mecânicas e físicas. **Revista Brasileira De Engenharia E Sustentabilidade**, v. 4, n. 2, p. 45-56, 2022.

SOUZA, A. P. R. de. Avaliação de impacto ambiental do processo de obtenção de compósito do tipo nanocarbonato de cálcio/lignina kraft a partir da captura de CO₂. 2022.

SPALDING, R. F.; EXNER, M. E. *Occurrence of nitrate in groundwater--a review*. **Journal of Environmental Quality**, v. 22, n. 3, p. 392-402, 1993.

SPRICIGO, A. M. et al. Estudos da Funcionalização do Grafeno e sua Estabilidade em Solventes Variados. 2023.

STUART, B. H.; *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons: Sydney, 2004.

TEIXEIRA, R. G. Utilização De Catodo Reciclado De Pilhas De Íon Lítio Na Adsorção Do Corante Azul De Metileno. v. 24, n. 2, p. 392-402, 2023

TERIBELE, T. *et al.* Evolução estrutural do hidrocarvão e cinética da decomposição da palha de milho no processamento hidrotérmico com H₂O quente comprimida. 2023.

VIEIRA, L. H. et al. Materiais carbonáceos sustentáveis em benefício da remediação ambiental e armazenamento de energia. 2023.

VITHANAGE, M., & SHYAMAN, S. *The Effect of Organizational Structure on Performance: An Empirical Study of Small and Medium Enterprises in Sri Lanka*. **International Journal of Multidisciplinary and Current Educational Research**, p. 345-353, 2020.

WANG, L. et al. *S-scheme heterojunction photocatalysts for CO₂ reduction*. **Matter**, v. 5, n. 12, p. 4187-4211, 2022.

WANG, X. et al. *Lignocellulosic biomass chemical composition and its relationships with thermochemical conversion process*. **Bioresources**, v. 12, n. 4, p. 8443-8468, 2017.

WEYER, P. J.; CERHAN, J. R.; KROSS, B. C.; HALLBERG, G. R.; KANTAMNENI, J.; BREUER, G. *Municipal drinking water nitrate level and cancer risk in older women: the Iowa Women's Health Study*. *Epidemiology*, v. 12, n. 3, p. 327-338, 2001.

XIAOLU L. R. M., XIANGXUE W., Y. YANK, *Graphene oxide-based materials for efficient removal of heavy metal ions from aqueous solution: A review*, **Environmental Pollution**, Volume 252, Part A, 2019

YANG, X. et al. *Adsorption of direct dyes from aqueous solutions by carbon nanotubes: determination of equilibrium, kinetics and thermodynamics*. **Journal of Colloid and Interface Science**, 429, 153-161, 2014.

YOUSSEF, A. M. et al. *Mechanical and antibacterial properties of novel high-performance chitosan/nanocomposite films*. **International Journal of Biological Macromolecules**, 76, 25-32, 2015.

ZEBROWSKI, J. G. C. *Avaliação da viabilidade de implantação de um sistema de tratamento e reaproveitamento de efluentes líquidos em residências*. 2022.

ZHIVULIN, V. E. et al. *Modification of the IR Spectra Shape in the 2000–2300 cm⁻¹ Absorption Band upon the Aging of a Chemically Dehydrofluorinated Poly (vinylidene fluoride) Film*. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, v. 14, p. 1144-1151, 2020.

ZOPPAS, L. G. et al. *The influence of aeration cycles and the alkalinity control on nitrogen removal from landfill leachate by a submerged MBR*. **Waste Management**, v. 49, p. 145-152, 2016.

ZUNITA, M. et al. *Membrana de óxido de grafeno (go) na remoção de metais pesados de águas residuais: uma revisão*. **Transações de Engenharia Química**, v. 82, p. 415-420, 2020.