



ADSORÇÃO DE FLUORANTENO POR COMPÓSITO DE QUITOSANA MAGNÉTICA E ÓXIDO DE GRAFENO (mCS/GO)

Palavras-Chave: Adsorção, Água Produzida, Hidrocarboneto Policíclico, Nanomateriais

Autores(as):

Danilo Patrício Nascimento – FEQ UNICAMP

MSc. Marina Barbosa de Farias – FEQ UNICAMP

Prof.^a Dr.^a Melissa Gurgel Adeodato Vieira – FEQ UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Um dos grandes desafios para se reduzir o impacto ambiental na indústria petroquímica é o tratamento dos efluentes provenientes do processo de extração do petróleo, como a água produzida (AP). A AP é um subproduto tóxico que representa o maior efluente líquido desse setor. Atualmente, esse efluente é descartado sem o devido tratamento, colocando em risco todo o meio ambiente ao redor do poço de exploração do petróleo devido às suas características complexas e poluidoras (Beyer et al., 2020). Dentre os principais agentes contaminantes da AP, estão os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA).

O fluoranteno (FLT) é um hidrocarboneto com quatro anéis aromáticos que pode ser visto como a fusão do naftaleno com o benzeno. Sua nomenclatura se origina da fluorescência advinda da molécula quando exposta a luz UV. Por ser um poluente perigoso e de potencial cancerígeno, efluentes contaminados com fluoranteno demandam atenção e processos de tratamento adequados antes de sua disposição (Mukhopadhyay et al., 2020).

Dentre os métodos de remediação de meios aquosos, a adsorção é um dos processos que tem se destacado devido à suas vantagens de seletividade, baixo custo, capacidade de reutilização do adsorvente, adaptabilidade a diferentes tipos processos e sua eficiência em baixas concentrações (Nasuhoglu et al., 2012). O óxido de grafeno (OG) é um dos adsorventes avançados mais promissores na remoção de contaminantes de meios aquosos devido à sua grande área superficial e sua composição de carbono que facilita a adsorção (Chen e Huang, 2020). Mesmo sendo um ótimo adsorvente, o óxido de grafeno possui algumas limitações, que podem ser superadas pela adição de polímeros, como a quitosana. A quitosana (CS) é um polímero natural e versátil que possui um bom potencial adsorvente, floculante e coagulante e que, portanto, pode ser aplicado no tratamento de efluentes de forma eficiente (PAL et al., 2020). Ao se combinar a quitosana com o OG, portanto, consegue-se aumentar de forma considerável a eficiência da adsorção do fluoranteno (Neves et al., 2020). Outra interessante funcionalização desse material é a adição nanopartículas de ferro com o objetivo de implementar a separação magnética visando facilitar a recuperação desse material adsorvente após o processo de tratamento do efluente.

A legislação brasileira ainda é branda em relação ao correto descarte e tratamento da água produzida, porém o tratamento adequado de efluentes industriais torna-se cada vez mais necessário (Zhang, 2013). Assim, esse trabalho visa avaliar a eficiência de adsorção de fluoranteno presente em águas

residuais de processos petroquímicos por nanocompósitos adsorventes magnéticos de óxido de grafeno e quitosana.

METODOLOGIA:

Inicialmente, foi realizada a síntese das nanopartículas magnéticas de ferro e, em seguida, sua incorporação ao óxido de grafeno e quitosana para formar o compósito que será utilizado como adsorvente (mCS/GO), seguindo a metodologia de Silva et al. (2013). Seguidamente, foi feita também a validação do método para a determinação do fluoranteno no espectrofotômetro UV-Vis (Shimadzu/UV-1900, Japan).

O estudo de equilíbrio foi realizado nos valores de dosagem de adsorvente de 0,2 mg/mL e pH 6, variando a concentração inicial da solução de FLT. Os testes foram realizados sob agitação constante por 100 minutos, para garantir que o equilíbrio foi alcançado. As curvas isotérmicas foram determinadas para os valores de 25, 35, 45 e 50 °C. Após o processo, o adsorvente foi separado magneticamente e a concentração residual avaliada utilizando espectrofotometria UV-Vis no comprimento de onda de 236 nm. A capacidade de adsorção e porcentagem de remoção foram determinadas pelas Equações 1 e 2. Os modelos de equilíbrio de Langmuir (1918), Freundlich (1906), Dubinin-Radushkevich (1947) e Sips (1948) para ajustar os dados experimentais. A análise termodinâmica, essencial para compreender o comportamento da adsorção, foi feita avaliando a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), a variação de entropia (ΔS°) e a variação de entalpia (ΔH°). A partir desses valores, pode-se avaliar a afinidade termodinâmica do sistema e obter uma dimensão da capacidade de interação entre as substâncias presentes no processo de adsorção. A variação do calor isostérico da adsorção (ΔH_{Iso}) em uma superfície limitada também foi calculada para avaliar a superfície do adsorvente, sua porosidade e uniformidade. Para isso, o ΔH_{Iso} foi determinado pela equação de Clausius-Clapeyron (Clausius, 1850).

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

$$\%Rem = \frac{100 \cdot (C_0 - C_f)}{C_0} \quad (2)$$

Onde: C_0 é a concentração inicial da solução; C_f é a concentração residual final; m é a massa da solução; e V é o volume da solução.

Para avaliar a potencial reutilização do adsorvente, ciclos de adsorção/dessorção foram conduzidos seguindo a metodologia adaptada delineada por Chen et al. (2020) e Song et al. (2021). Para tanto, a eluição do FLT adsorvido foi realizada pela adição de 3 mL de etanol. O sistema foi então submetido a 5 minutos de tratamento ultrassônico, seguido da adição de 5 mL de água deionizada para ressuspender o adsorvente. Outra rodada de tratamento ultrassônico por 1 minuto foi realizada antes de reutilizar o adsorvente em experimentos de adsorção subsequentes. Todos os experimentos de adsorção-dessorção foram conduzidos a uma temperatura constante de 25 °C.

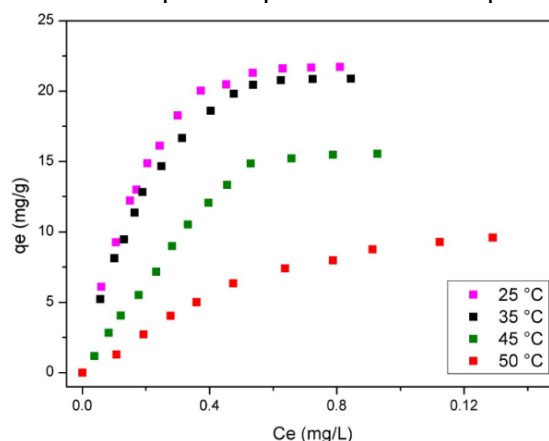
Foi realizado também um projeto simplificado em batelada utilizando o modelo de equilíbrio que proporcionou a representação mais precisa dos dados empíricos. O modelo foi usado para projetar as quantidades de massa de adsorvente e volume de solução necessários para remover 20%, 40%, 60% e 90% de FLT a uma concentração inicial de 10 mmol/L. O estudo tem como objetivo projetar a massa de adsorvente que seria utilizada para grandes volumes de águas residuais a serem tratadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Para investigar o comportamento de equilíbrio (Figura 1) de adsorção do FLT no mCS/GO, os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Dubinin-Radushkevich (DR) foram aplicados aos dados experimentais. A capacidade máxima de adsorção do FLT pelo mCS/GO, segundo o modelo de Langmuir, foi de 18,94 mg/g. Porém, dentre os modelos avaliados, o modelo Sips apresentou o melhor ajuste,

indicando que a adsorção de FLT ocorre provavelmente em monocamada com interações entre as moléculas adsorvidas (Kinniburgh, 1986). Esse modelo geralmente é usado para descrever a adsorção em sistemas heterogêneos, onde a superfície de adsorção possui sítios com diferentes afinidades pelo soluto. O modelo Sips é particularmente útil para descrever sistemas onde a concentração de soluto na solução é alta, o que pode levar à saturação da superfície de adsorção (H.N. Tran et al, 2016).

Figura 1. Curvas de equilíbrio para diferentes temperaturas.



Com base nos dados do equilíbrio foram determinados os parâmetros termodinâmicos (Tabela 1). Observou-se que o processo adsorptivo apresentou espontaneidade ($\Delta G < 0$) e alta afinidade pelo adsorbato ($\Delta S > 0$). O valor negativo de ΔH indicou um processo exotérmico, sugerindo que a adsorção foi predominantemente governada pelo mecanismo de fisissorção (Ho et al, 1999). Esta descoberta foi ainda corroborada pelo melhor ajuste dos dados de equilíbrio ao modelo Sips.

Tabela 1. Parâmetros termodinâmicos

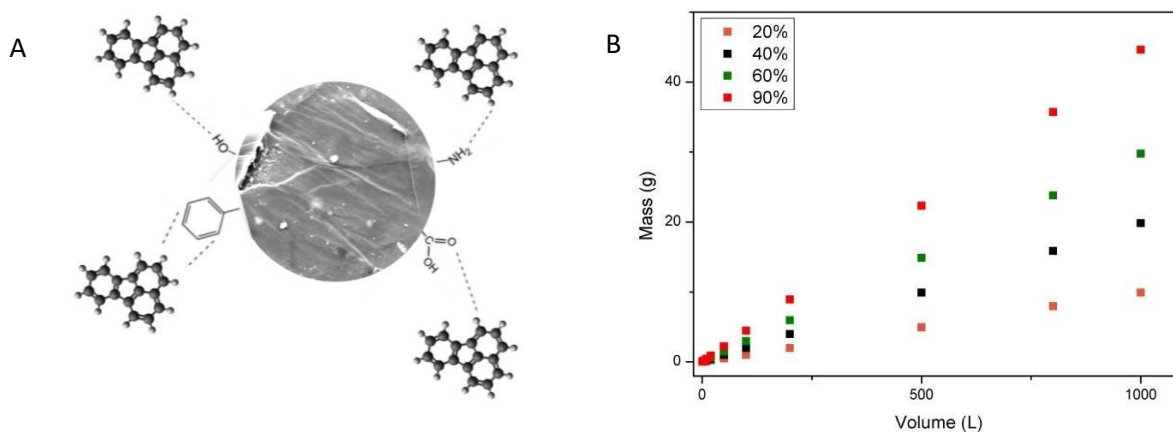
Parâmetro	Temperatura	
ΔG (kJ/mol)	25 °C	-1792.00
	35 °C	-1818.90
	45 °C	-1834.75
	50 °C	-1859.30
ΔH (kJ)		-119.06
ΔS (kJ/K)		0.324

O principal mecanismo de adsorção do FLT no mCS/GO se deve às interações π - π (Figura 2.A), que é um tipo de interação não covalente entre os sistemas aromáticos do adsorvente e do adsorbato. Essa interação resulta na formação de estruturas empilhadas, que podem levar à adsorção de moléculas em uma superfície (Guo et al., 2012). Além das interações π - π , outro tipo de interação não covalente que possivelmente influenciou o comportamento de adsorção foi a interação hidrofóbica. A interação hidrofóbica é um mecanismo entre grupos apolares que ocorre em soluções aquosas. Esses grupos apolares tendem a se agrupar, excluindo moléculas de água da área ao redor dos grupos apolares e resultando em uma elevação da entropia do sistema, o que impulsiona a interação (Zhao et al, 2016).

Para avaliar a estabilidade e eficiência do mCS/GO, foram realizados ciclos de adsorção/dessorção utilizando o etanol como eluente. A partir do terceiro ciclo, a dessorção tornou-se menos significativa (cerca de 37%) e a adsorção neste ponto passa a ter um desempenho baixo (cerca de 54%). Outros ciclos foram realizados, mas a baixa dessorção apresentada indica que o adsorvente é viável por até 3 ciclos. Vale ressaltar que o primeiro e segundo ciclos apresentaram adsorção em torno de 73% e 64%, respectivamente. As dessorções foram de aproximadamente 65% e 64%, respectivamente.

O estudo de batelada simplificado (Figura 2.B) estimou as capacidades de remoção do mCS/GO analisando a massa de adsorvente necessária em função do aumento do volume a ser tratado, utilizando uma solução com concentração fixa de 10 mmol/L. O projeto foi realizado utilizando o modelo Sips, que melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio. Foi observado que são necessárias pequenas massas de adsorvente para tratar quantidades significativas de volume de águas residuais. Por exemplo, para remover 90% do FLT presente em 1000 L (10 mmol/L), são necessários cerca de 40 g de mCS/GO. Isso sugere que o material tem bom potencial para serem usados em aplicações industriais.

Figura 2. A) Possíveis mecanismos de adsorção do FLT no mCS/GO; B) Estudo em batelada simplificado.



CONCLUSÕES:

Os resultados deste estudo destacam o potencial do compósito mCS/GO como um material promissor para remoção de poluentes orgânicos de efluentes. O modelo Sips forneceu o melhor ajuste para os dados experimentais de equilíbrio, indicando que a adsorção de FLT ocorre em monocamadas com interações entre as moléculas adsorvidas. Foi observado que a fisissorção e as interações π - π são os principais mecanismos de adsorção do FLT. O adsorvente exibiu eficiência promissora na adsorção de FLT e demonstrou viabilidade de reuso por até três ciclos. Esses resultados se alinham com estudos anteriores que relataram alta eficiência de adsorção, mas desempenho de dessorção limitado para outros materiais adsorventes. Dessa forma, o adsorvente proposto mostra-se uma opção viável para a remoção de FLT de soluções aquosas. No geral, este estudo fornece informações abrangentes e dados experimentais, contribuindo para o avanço do conhecimento neste campo e abrindo caminho para pesquisas futuras sobre este importante tópico.

AGRADECIMENTOS:

Os autores gostariam de agradecer o apoio financeiro recebido de várias fontes de financiamento. Especificamente, para o financiamento fornecido pelo Programa de Formação de Recursos Humanos para o Setor de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH-ANP) sob o número 29, o Conselho Nacional de Pesquisas (CNPq) sob as bolsas n° 308046/2019-6, n° 141469/2018-8 e n° 311419/2022-4, a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) com os subsídios n° 2020/16004-9 e n° 2019/07822-2, e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) sob Código Financeiro 001.

REFERÊNCIAS:

- [1] Beyer, J., Goksøyr, A., Hjermmann, D.O., Klungsøyr, J., 2020. Environmental effects of offshore produced water discharges: a review focused on the Norwegian continental shelf. *Mar. Environ. Res.* 162, 105–155. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2020.105155>.
- [2] Mukhopadhyay, S., Dutta, R., Das, P., 2020. A critical review on plant biomonitors for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in air through solvent extraction techniques. *Chemosphere* 251, 126441. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126441>.
- [3] Nasuhoglu, D., Rodayan, A., Berk, D., Yargeau, V., 2012. Removal of the antibiotic levofloxacin (LEVO) in water by ozonation and TiO₂ photocatalysis. *Chem. Eng. J.* 189–190, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.016>.
- [4] Chen, W.H., Huang, J.R., 2020. Adsorption of organic including pharmaceutical and inorganic contaminants in water toward graphene-based materials. In: Maldonado, A.J.H., Blaney, L. (Eds.), *Contaminants of Emerging Concern in Water and Wastewater*. Elsevier Inc, pp. 93–113.
- [5] Neves, T. de Figueiredo, N. Barticiotto Dalarme, P.M.M. da Silva, R. Landers, C. Siqueira Franco Picone, P. Prediger, Novel magnetic chitosan/quaternary ammonium salt graphene oxide composite applied to dye removal, *J. Environ. Chem. Eng.* 8 (2020), 103820, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103820>.
- [6] Mumit, M.A., T.K. Pal, M.A. Alam, M.A.A.A.A. Islam, S. Paul, M.C. Sheikh, DFT studies on vibrational and electronic spectra, HOMO–LUMO, MEP, HOMA, NBO and molecular docking analysis of benzyl-3-N-2,4,5-trimethoxyphenylmethylene)hydrazinecarbodithioate, *J. Mol. Struct.* 1220 (2020), 128715, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128715>.
- [7] Cremasco MA. 2015. *Fundamentos de Transferência de massa*. 3a edição. São Paulo: Edgard Blucher.
- [8] Dubinin MM, Radushkevich LV. 1947. Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proc. Acad. Sci. Phys. Chem. Sect. USSR* 55, 331–333.
- [9] Freundlich HMF. 1906. Over the adsorption in solution. *Urnal Phys. Chem.* 57, 385–471.
- [10] Ghosal D, Ghosh S, Dutta TK, Ahn Y. 2016. Current state of knowledge in microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Front. Microbiol.* 7, 1369. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.01369>.
- [11] Langmuir I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361–1403.
- [12] Nasuhoglu D, Rodayan A, Berk D, Yargeau V. 2012. Removal of the antibiotic levofloxacin (LEVO) in water by ozonation and TiO₂ photocatalysis. *Chem. Eng. J.* 189–190, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.02.016>.
- [13] Queiroz RN. 2021. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from wastewater using graphene-based nanomaterials synthesized by conventional chemistry and green synthesis: A critical review. *Journal of Hazardous Materials*. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126904>.
- [14] Ruiz DAP, Avila GD, Suesca CA, Delgado ADG, Herrera A. 2020. Ionic cross-linking fabrication of chitosan-based beads modified with FeO and TiO₂ nanoparticles: adsorption mechanism toward naphthalene removal in seawater from Cartagena bay area. *ACS Omega* 5, 26463–26475. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02984>.
- [15] Sharma A, Siddiqi ZM, Pathania D. 2017. Adsorption of polyaromatic pollutants from water system using carbon/ZnFe₂O₄ nanocomposite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic mechanism. *Journal of Molecular Liquids*, 240, pp. 361–371. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.083>.
- [16] Lagergren S. 1898. Zur theorie Der Sogenannten adsorption geloster stoffe, in: *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens*.
- [17] Sips R. 1948. “On the structure of a catalyst surface”, *The Journal of Chemical Physics*. v. 16, pp. 490–495.
- [18] Song T, Tian W, Qiao K, Zhao J, Chu M, Du Z, Wang L, Xie W. 2021. Adsorption behaviors of polycyclic aromatic hydrocarbons and oxygen derivatives in wastewater on N-doped reduced graphene oxide, *Sep. Purif. Technol.* 254, 117565. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117565>.
- [19] Silva VAJ, Andrade PL, Silva MPC, Bustamante AD, Valladares L, Aguiar JA. 2013. Synthesis and characterization of Fe₃O₄ nanoparticles coated with fucan polysaccharides, *J. Magn. Mater.* 343 138–143. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.04.062>.
- [20] Weber W, Morris J. 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanit. Eng. Div.* 8931–60.
- [21] Yang X, Cai H, Bao M, Yu J, Lu J, Li Y. 2018. Insight into the highly efficient degradation of PAHs in water over graphene oxide/Ag₃PO₄ composites under visible light irradiation. *Chem. Eng. J.* 334, 355–376. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.104>.
- [22] Ho YS, McKay G. 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents, *Process Saf. Environ. Prot.* 76 332–340. <https://doi.org/10.1205/095758298529696>.
- [23] Clausius, R. (1850). "Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen" [On the motive power of heat and the laws which can be deduced therefrom regarding the theory of heat]. *Annalen der Physik* (in German). 155 (4): 500–524. doi:10.1002/andp.18501550403.
- [24] Ho YS, G. McKay, 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34, 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- [25] Zhao B, Y. Ji, F. Wang, H. Lei, Z. Gu, Adsorption of tetracycline onto alumina: experimental research and molecular dynamics simulation, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 5174–5182, <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1004595>.