ESTUDO DA ADSORÇÃO DE IBUPROFENO EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO ÓXIDO DE GRAFENO COMO ADSORVENTE

Ana Carolina Sestito Guerra[1], Murilo Barbosa de Andrade[2], Tássia Rhuna Tonial dos Santos[3] e Rosângela Bergamasco[4]

[1]Mestre, Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – UEM. anacarolina_guerra@hotmail.com
[2]Mestre, Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – UEM. mubandrade@hotmail.com
[3]Doutora, Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – UEM. tassia_tonial@hotmail.com
[4]Professora, Pesquisadora, Doutora, Departamento de Engenharia Química da Universidade Estadual de Maringá – UEM. ro.bergamasco@hotmail.com

RESUMO

O ibuprofeno trata-se de um micropoluente emergente orgânico que vem causando preocupações por apresentar-se em quantidades elevadas em ambientes aquáticos naturais, tornando importante seu estudo de remoção. O presente estudo objetivou estudar a adsorção de ibuprofeno (IBF) em óxido de grafeno (GO) sendo obtido pelo método de Hummers modificado, caracterizado morfologicamente e utilizado em ensaios de adsorção em batelada. Os parâmetros avaliados foram, pH, dosagem de adsorvente e tempo de equilíbrio. A cinética de adsorção foi investigada e ajustadas aos modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, sendo o modelo de pseudossegunda ordem que melhor representou a adsorção de IBF em GO em temperatura ambiente (25 °C). Os resultados dos ensaios de adsorção demostraram que 4 horas foi tempo suficiente para que ocorresse o equilíbrio da adsorção do IBF, atingindo uma remoção de 81,35 % na temperatura de 25 ºC possibilitando uma capacidade máxima de adsorção de 8,35 mg g^{-1}.

PALAVRAS-CHAVE: capacidade de remoção; fármaco; material a base de carbono.

1 INTRODUÇÃO

Estudos demonstram que contaminantes emergentes e recalcitrantes, estão sendo relacionados a potenciais problemas de poluição da água (Smith, 2009; Bahamon *et al.*, 2017). Estes contaminantes emergentes, são constantemente gerados como subprodutos da população, possuem baixa biodegradabilidade e pouco conhecimento sobre os impactos causados na saúde humana e no meio ambiente (Hernando *et al.*, 2006; Nuzhdin *et al.*, 2007; Bahamon *et al.*, 2017).

Os micropoluentes emergentes orgânicos (como compostos farmacêuticos, bem como seus metabólitos e subprodutos tóxicos) vem causando preocupação nos pesquisadores, por representarem uma fração excessiva desses contaminantes emergentes em ambientes aquáticos naturais (Kümmerer, 2009; Chakraborty *et al.*, 2018).

Nas últimas décadas estudos mostram que as drogas farmacêuticas, vendidas tanto com prescrição quanto sem receita, podem acabar em corpos hídricos através da excreção humana como produtos do metabolismo ou despejo indiscriminado de medicamentos não utilizados (Bound e Voulvoulis, 2005; Banerjee *et al.*, 2016). Em particular, os anti-inflamatórios não esteróides (AINEs) estão entre os grupos de fármacos mais comuns detectados em águas superficiais e subterrâneas em todo o mundo, causando efeitos nocivos ao meio ambiente e saúde humana (Bolong *et al.*, 2009; Ziylan e Ince, 2011; Ondarts *et al.*, 2018).

O ácido 2-(4-isobutilfenil) propanoico popularmente conhecido como ibuprofeno (IBF) é um dos AINEs mais consumidos em todo o mundo que é identificado em quantidade razoável como efluente em várias estações de tratamento de esgoto e de águas residuais (Guedidi *et al.*, 2013; Luo *et al.*, 2014). O IBF está entre os 5 fármacos mais consumidos no Reino Unido (Banerjee *et al.*, 2016). Este micropoluente pode ser detectado em concentrações baixíssimas, ng L^{-1} à mg L^{-1} (Miège *et al.*, 2008; Jakimska *et al.*, 2014; Banerjee *et al.*, 2016). Os grupos hidroxílicos e carboxílicos são metabolitos da degradação

do IBF em soluções aquosas, eles são considerados como subprodutos toxico possuindo efeito indesejável no sistema nervoso central humano e também têm um efeito cumulativo a alterações do ecossistema aquático (Chakraborty *et al.*, 2018).

Sendo assim, surge a necessidade de eliminação desse micropoluente farmacêutico presente nas águas superficiais, visando a minimização do seu impacto ambiental. A remoção de diferentes contaminantes nos últimos anos através do processo de adsorção, revelou-se um método eficiente comercialmente para utilização em instalações de tratamento de água convencionais (Liu *et al.*, 2012; Banerjee *et al.*, 2016). Diferentes matérias como argilas, polímeros porosos hidrofóbicos e materiais à base de carbono vem sendo utilizados para remoção de forma seletiva de poluentes orgânicos e inorgânicos da água (Banerjee *et al.*, 2016).

Dentre os materiais, os que são à base de carbono têm atraído gradualmente a atenção no campo da tecnologia de tratamento de água devido a sua abundância e elevada área superficial (Vu *et al.*, 2017). Um material que, desde a descoberta, vem ocupando posição de destaque internacionalmente devido as suas promissoras aplicações é o grafeno (Allen *et al.*, 2009). Suas excelentes propriedades químicas, mecânicas, ópticas e eletrônicas tem atraído grande interesse de pesquisa para suas potenciais aplicações (Geim, 2009) e motivado grandes esforços para síntese, caracterização e obtenção de materiais de alto rendimento derivados de grafeno (Allen *et al.*, 2009).

O óxido de grafeno (GO) possui uma estrutura bidimensional (2D) de espessura atômica única e excelentes propriedades mecânicas, térmicas e eléctricas (Teker *et al.*, 1997). GO tem uma estrutura em camadas estendidas com grupos hidrófilos, polares, tais como -OH, -COOH, grupos epóxi e que pode ser obtida a partir de suas camadas (Lingamdinne *et al.*, 2016). Também tem sido usado para a erradicação de bactérias (Hu *et al.*, 2010; Park *et al.*, 2010). Os grupos funcionais da superfície do GO podem ser utilizadas como locais de ancoragem para a ligação com contaminantes, tornando-se um material com potencial e um adsorvente ideal (Wang *et al.*, 2015).

Diante do exposto o objetivo o presente trabalho tem como objetivo realizar o estudo da capacidade de adsorção do GO para a remoção de um IBF de solução aquosa, realizar um estudo da influência de parâmetros como pH da solução contaminante e massa de adsorvente além de avaliar a cinética de adsorção do IBF em função da temperatura de trabalho.

2 METODOLOGIA

2.1 SÍNTESE DO ADSORVENTE (GO)

A síntese do GO foi realizada utilizando-se o método de Hummers modificado (Kovtyukhova *et al.*, 1999) que é divido em pré-oxidação e oxidação do grafite.

2.1.1 Preparação de Solução de Ibuprofeno

O IBF foi adquirido da Prati Donaduzzi e utilizado como recebido. Este composto possui baixa solubilidade em água, porém possui alta solubilidade em quase todos os solventes orgânicos (Banerjee *et al.*, 2016). Preparou-se uma solução padrão (10 mg L^{-1}) de IBF dissolvendo a quantidade pesada de IBF em pó em solução de metanol a 10 % e levou para agitação (Banerjee *et al.*, 2016).

2.1.2 Métodos de Análise para Quantificação dos Contaminantes

Uma curva de calibração do IBF foi construída na faixa de concentração de 1-50 mg L^{-1} preparada em frascos volumétricos. A quantificação do IBF foi realizada a uma

absorbância de 221 nm em espectrofotômetro de UV-visível (HACH DR 5000). Cada alíquota de amostra coletada foi filtrada com membrana de 0,45 µm, para determinação da concentração residual ou de equilíbrio (Ce) por meio de leitura no espectrofotômetro de UV-visível.

2.1.3 Caracterizações

A morfologia das amostras foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (MET), com um microscópio JEOL JEM-1400 de 120 kV. As amostras foram depositadas em porta amostras de Cu recobertos com filme de carbono (CF200-Cu, EMS). Para a análise por microscopia eletrônica de varredura, as amostras foram coladas com fita de carbono de dupla face sobre um suporte de alumínio, recobertos com uma fina camada de ouro e paládio e visualizados em um microscópio eletrônico de varredura (QUANTA 250 FEI) a uma tensão de aceleração de 15kV.

2.1.4 Ensaios de Adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados em erlenmeyers de 50 mL, submetidos à agitação em mesa agitadora (Shaker) a 150 rpm, por intervalos de tempo predeterminados (15 min a 24 horas). Foram realizados testes preliminares para a avaliação da eficiência dos adsorventes, utilizando a massa de adsorvente de 10 mg, concentração inicial das soluções foram de 10 ppm, temperatura de 25 ºC e concentração dos adsorventes 1 g L^{-1}.

Em seguida, foram realizados testes para avaliação dos efeitos provocados pelas variações dos parâmetros de processo, como: tempo de contato do adsorvente com a solução, concentração do adsorvente e pH da solução.

A capacidade de adsorção e o percentual adsorvido foram determinados respectivamente por meio da Equação (1) e Equação (2):

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)\,V}{m_{ads}} \tag{1}$$

$$\%\,adsorvida = \frac{(C_i - C_t)}{C_i}100 \tag{2}$$

em que q_t é a quantidade de fármaco adsorvida por grama de adsorvente no tempo t (mg g^{-1}), C_i e C_t correspondem às concentrações iniciais e no tempo t dos contaminantes na solução (mg L^{-1}), respectivamente; V é o volume da solução (L) e m_{ads} é a massa de adsorvente utilizada (g). Os ensaios foram efetuados em duplicata para a concentração inicial de 10 mg L^{-1} para IBF.

3 DESENVOLVIMENTO

Para avaliar a morfologia do material GO foram utilizadas técnicas MET e MEV e os respectivos resultados são apresentados na Figura 1. Na Figura 1 (a) pode-se observar as folhas de grafeno com dobras e ranhuras, características típica das mesmas (Kim e Park, 2012; Yola *et al.*, 2016; Santos *et al.*, 2017). Na Figura 1 (b) é possível verificar o espaçamento entre as camadas de carbono no grafeno (Li *et al.*, 2018; Wolk *et al.*, 2018), comprovando que ocorreu uma boa oxidação entre as camadas de grafite (Made Joni *et al.*, 2018).

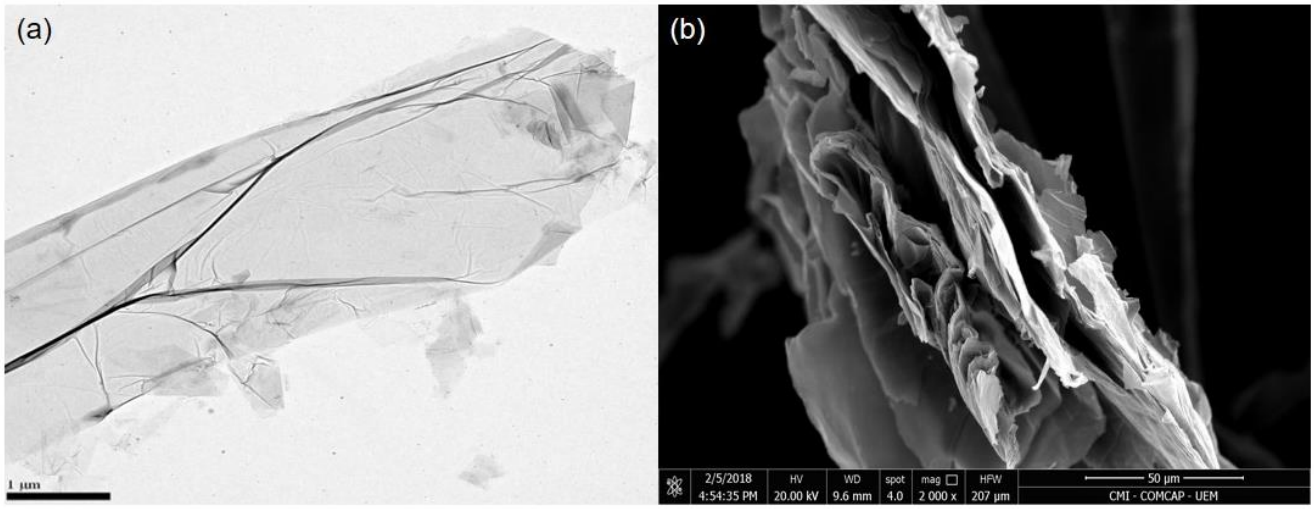

Figura 1: Micrografias obtidas por MET e MEV para o óxido de grafeno.
Fonte: Autor

A adsorção do IBF em função da dosagem do adsorvente GO é apresentada na Figura 2. A eficiência de remoção do contaminante apresentou melhora com o aumento da dosagem do adsorvente. A porcentagem de remoção de IBF em 24 h variou de 57 a 82 % com um aumento na concentração de adsorvente de 0,5 a 2 g L^{-1}. Isso ocorre devido ao aumento da área superficial disponível atribuída ao aumento da massa de adsorvente, aumentando assim o número de locais de adsorção ativos (Nunes *et al.*, 2009). Como pode ser observado a quantidade de IBF adsorvido por unidade de massa de adsorvente (q_e) diminuiu com o aumento da massa de adsorvente, assim como reduz a área superficial efetiva e consequentemente a razão adsorvato/adsorvente (Franca *et al.*, 2010). Considerando-se que para 1 g L^{-1} de adsorvente não ocorre aumento significativo da porcentagem de remoção, os experimentos foram realizados utilizando-se uma dosagem do adsorvente de 1 g L^{-1}.

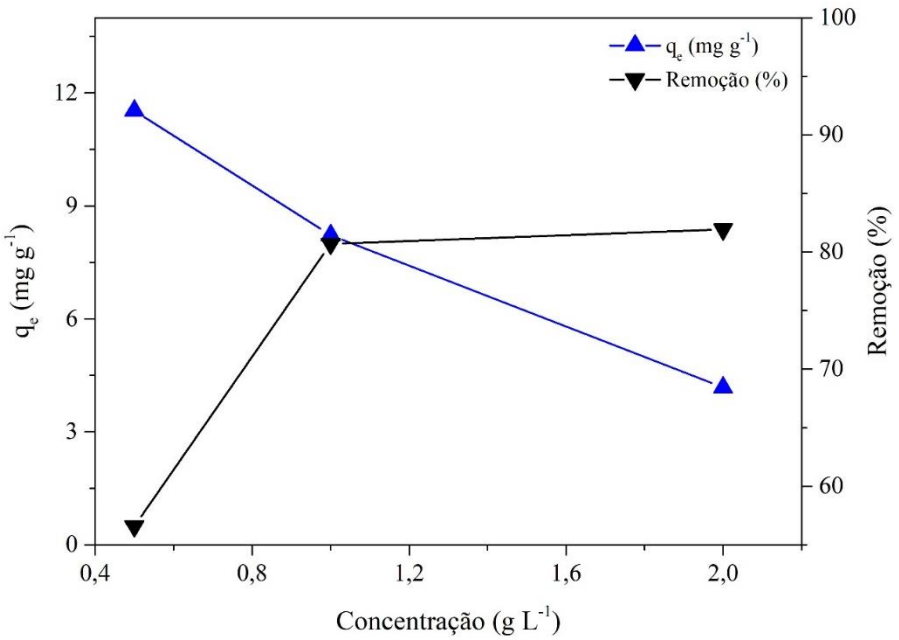

Figura 2: Avaliação da dosagem do adsorvente GO para remoção do IBF

O pH é um dos parâmetros mais importantes de controle do processo de adsorção. A Figura 3 apresenta o efeito do pH na adsorção do IBF em GO sendo possível observar que a remoção do IBF em GO é favorecida em pH 10 apresentando-se menos eficiente em

pHs mais ácidos e neutros, no entanto a diferença no percentual de remoção e na capacidade de adsorção fornecida pela dosagem de ácidos ou bases para ajuste de pH não é significativa de forma que a utilização de reagentes não é justificável. Dessa forma, torna-se desnecessário o ajuste do pH da solução para os processos de adsorção, visto que o pH natural da solução de IBF é 5,2.

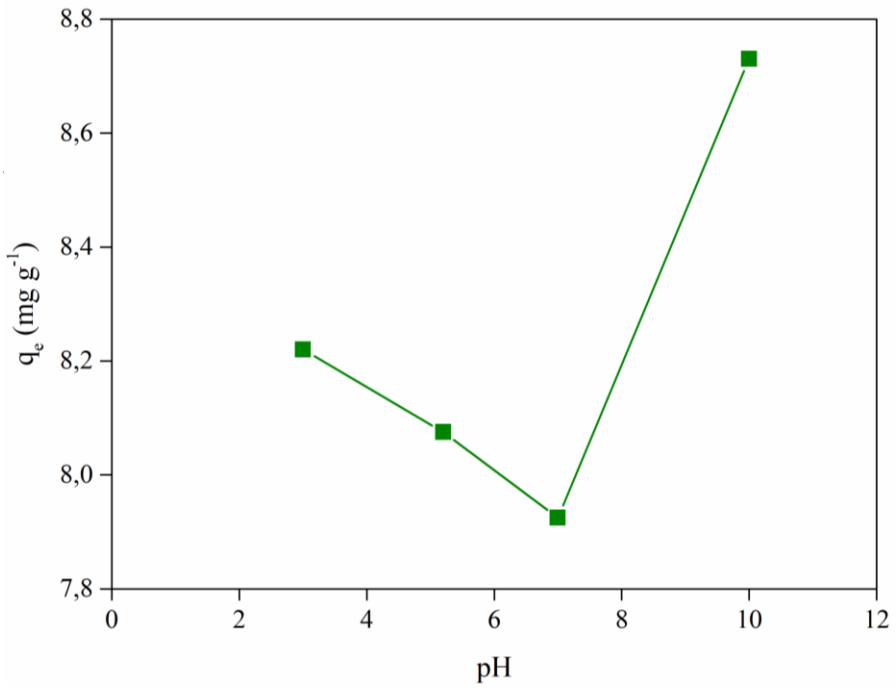

Figura 3: Avaliação do efeito do pH para adsorção do IBF em GO

Os mecanismos controladores da adsorção de IBF em GO foram verificados pelo ajuste dos modelos cinéticos, para os dados de adsorção a temperatura de 25 ºC e 45 ºC. Baseado nos valores do coeficiente de correlação (R^2) e dos valores de q_e pode-se determinar qual o melhor modelo. Os parâmetros obtidos são apresentados na Tabela 1 e o juste dos modelos aos dados de adsorção são apresentados na Figura 4.

Tabela 1: Resultados de parâmetros cinéticos e ajustes aos modelos estudados para IBF a 25ºC e 45ºC

Modelos	**Concentração inicial de IBF (mg L^{-1})**	
	10	
	25 ºC	**45 ºC**
$q_{e\ experimental}$ (mg g $^{-1}$)	8,135	4,640
Pseudoprimeira Ordem		
K_1 (min^{-1})	0,021	0,013
$q_{e\ calculado}$ (mg g $^{-1}$)	7,922	4,743
R^2	0,958	0,987
Pseudossegunda Ordem		
K_2 (g mg^{-1} min^{-1})	0,003	0,002
$q_{e\ calculado}$ (mg g $^{-1}$)	8,809	5,480
R^2	0,978	0,957

Fonte: Autor

Conforme os dados analisados na Tabela 1 à 25 °C e Figura 4 (a) o modelo de pseudoprimeira ordem não apresenta uma boa convergência para o adsorvente/adsorvato, o valor de R^2 para este modelo não corresponde ao melhor valor obtido para o processo de

adsorção estudado. Portanto, sugere-se que o processo de adsorção do IBF em GO apresenta melhor ajuste pela equação de pseudossegunda ordem (R^2 = 0,978) caracterizando um fenômeno de adsorção do tipo de quimissorção (Taoufik *et al.*, 2019). Comportamento semelhante foi observado no trabalho de Bhadra *et al.* (2017) para a remoção de IBF em material derivado de carbono.

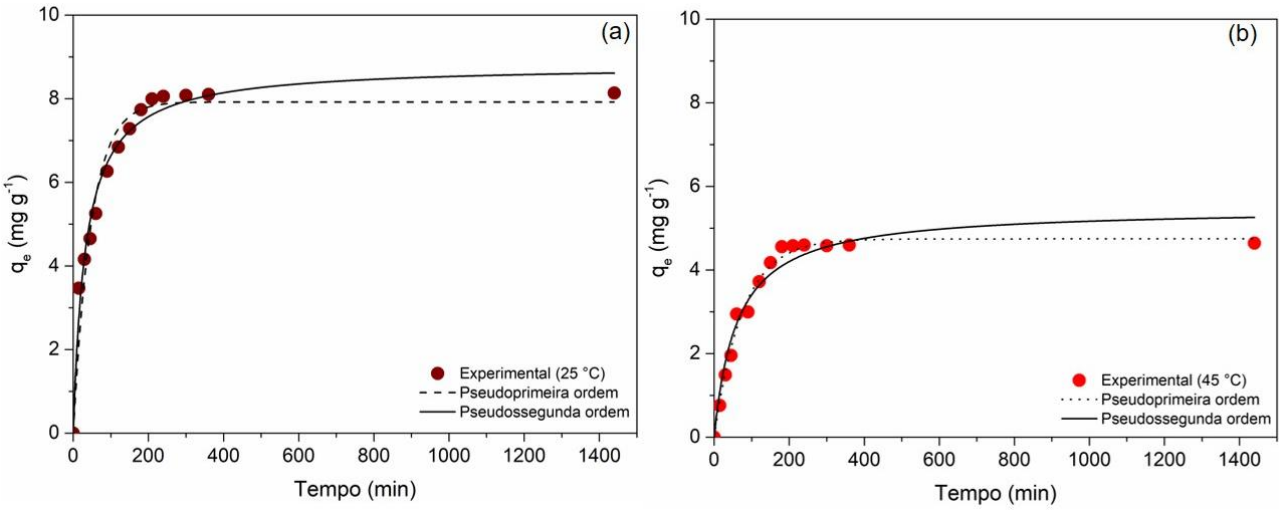

Figura 4: Ajustes cinéticos pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para adsorção de IBF em GO (a) à 25 °C e (b) à 45 °C

Já para os dados de adsorção à 45 °C (Tabela 1 e Figura 4 (b)) pode-se observar que o modelo de pseudossegunda ordem já não descreve satisfatoriamente os dados de equilíbrio. Na temperatura elevada o que se pôde observar foi uma mudança de comportamento da cinética de adsorção. À 45 °C o modelo que melhor se ajusta é o modelo de pseudoprimeira ordem com R^2 = 0,987 e um valor de q_e calculado que mais se aproxima ao experimental verificado nos ensaios. De forma similar Delgado *et al.* (2019) descrevem a adsorção de compostos farmacêuticos por adsorventes derivados de carbono melhor representadas pelo modelo de pseudoprimeira ordem.

Assim, pode-se dizer que com o aumento da temperatura há uma mudança no comportamento da adsorção. O modelo de pseudossegunda ordem assume que a taxa de adsorção é proporcional ao quadrado do número de sítios de adsorção disponíveis na superfície adsorvente. Em vez de interações físicas fracas, há formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície adsorvente (Raganati *et al.*, 2019). Portanto, geralmente usado para descrever o fenômeno de adsorção do tipo de quimissorção (Taoufik *et al.*, 2019).Geralmente, a adsorção de contaminantes orgânicos em materiais de carbono se encaixa no modelo de pseudossegunda ordem, que se baseia na suposição de que a etapa de limitação de taxa pode ser adsorção química envolvendo forças de valência através da partilha ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorvente (Lin *et al.*, 2017)

Já o modelo de pseudoprimeira ordem assume que a taxa de adsorção é proporcional ao número de sítios ativos livres disponíveis na superfície adsorvente. Este modelo é adequado para representar interações reversíveis entre adsorvente e adsorvato (Raganati *et al.*, 2019). Isso pode ser explicado considerando-se que o modelo de pseudoprimeira ordem é mais adequada para descrever processos de adsorção puramente físicos caracterizados por cobertura de superfície, ou seja, pode descrever com clareza processos de adsorção caracterizados por interações reversíveis entre o adsorvato e a superfície adsorvente, sem considerar a possibilidade de interações/ligações químicas entre as moléculas (Taoufik *et al.*, 2019).

Assim, o modelo cinético de segunda ordem é mais adequado para descrever puramente processos de quimissorção, isto é, aqueles caracterizados por fortes ligações

químicas entre as moléculas de adsorvato e a superfície adsorvente. Portanto, o modelo de pseudossegunda ordem falha na contabilização da ocorrência simultânea de quimissorção e fisissorção, como o verificado neste trabalho. Assim, justifica-se a mudança de comportamento e a adequação ao modelo de pseudoprimeira ordem em temperatura elevada.

Além disso, é claro a partir da análise dos parâmetros cinéticos relatados na Tabela 1 que, qualquer que seja o modelo cinético, a constante cinética (K_1 e K_2) diminui à medida que a temperatura é aumentada, ou seja, a taxa de adsorção não é favorecida em altas temperaturas (Tabela 1 e Figura 1) reduzindo a capacidade de adsorção de 8,13 mg g^{-1} à 25 °C para 4,64 mg g^{-1} à 45 °C. Mais especificamente, do ponto de vista termodinâmico, o IBF tem seu processo de adsorção afetado negativamente em altas temperaturas permitindo sugerir que trata-se de um processo exotérmico.

4 CONCLUSÃO

Por meio das caracterizações do adsorvente pode-se confirmar que ocorreu a oxidação do grafite sendo possível observar espaçamento entre as camadas, verificou-se também que este possui estrutura rugosa com dobras característica do material sintetizado. Os resultados dos ensaios de adsorção demostraram que 4 horas foi tempo suficiente para que ocorresse o equilíbrio da adsorção do IBF, atingindo uma remoção de 81,35 % na temperatura de 25 ºC utilizando pH natural de 5,2 e concentração de adsorvente de 1 g L^{-1}, possibilitando uma capacidade máxima de adsorção de 8,35 mg g^{-1}. Os dados cinéticos obtiveram melhor ajuste para o modelo de pseudossegunda ordem na temperatura de 25 °C e melhor ajuste ao modelo de pseudoprimeira ordem na temperatura de 45 °C, o qual sugere que com o aumento de temperatura há também uma mudança de comportamento da adsorção passando de um processo predominantemente quimiossortivo para um processo fisissortivo, além de ter sido possível observar evidências de um comportamento exotérmico na adsorção de IBF por GO.

REFERÊNCIAS

ALLEN, M. J. *et al.* Chemically induced folding of single and bilayer graphene. **Chemical Communications**, n. 41, p. 6285-6287, 2009.

BAHAMON, D. *et al.* Computational study of ibuprofen removal from water by adsorption in realistic activated carbons. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 498, p. 323-334, 2017.

BANERJEE, P. *et al.* Application of graphene oxide nanoplatelets for adsorption of Ibuprofen from aqueous solutions: Evaluation of process kinetics and thermodynamics. **Process Safety and Environmental Protection,** v. 101, p. 45-53, 2016.

BHADRA, B. N. *et al.* Adsorptive removal of ibuprofen and diclofenac from water using metal-organic framework-derived porous carbon. **Chemical Engineering Journal,** v. 314, p. 50-58, 2017.

BOLONG, N. *et al.* A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination,** v. 239, n. 1-3, p. 229-246, 2009.

BOUND, J. P.; VOULVOULIS, N. Household disposal of pharmaceuticals as a pathway for aquatic contamination in the United Kingdom. **Environmental Health Perspectives,** v. 113, n. 12, p. 1705-1711, 2005.

CHAKRABORTY, P. *et al.* Mechanistic insight into sorptive elimination of ibuprofen employing bi-directional activated biochar from sugarcane bagasse: Performance evaluation and cost estimation. **Journal of Environmental Chemical Engineering,** v. 6, n. 4, p. 5287-5300, 2018.

DELGADO, N. *et al.* Pharmaceutical emerging pollutants removal from water using powdered activated carbon: Study of kinetics and adsorption equilibrium. **Journal of Environmental Management,** v. 236, p. 301-308, 2019.

FRANCA, A. S. *et al.* Microwave assisted thermal treatment of defective coffee beans press cake for the production of adsorbents. **Bioresource Technology,** v. 101, n. 3, p. 1068-1074, 2010.

GEIM, A. K. Graphene: status and prospects. **Science,** v. 324, n. 5934, p. 1530-1534, 2009.

GUEDIDI, H. *et al.* The effects of the surface oxidation of activated carbon, the solution pH and the temperature on adsorption of ibuprofen. **Carbon,** v. 54, p. 432-443, 2013.

HERNANDO, M. D. *et al.* Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. **Talanta,** v. 69, n. 2 SPEC. ISS., p. 334-342, 2006.

HU, W. *et al.* Graphene-Based Antibacterial Paper. **ACS Nano,** v. 4, n. 7, p. 4317-4323, 2010.

JAKIMSKA, A. *et al.* Elucidation of transformation pathway of ketoprofen, ibuprofen, and furosemide in surface water and their occurrence in the aqueous environment using UHPLC-QTOF-MS Euroanalysis XVII. **Analytical and Bioanalytical Chemistry,** v. 406, n. 15, p. 3667-3680, 2014.

KIM, K. S.; PARK, S. J. Electrochemical performance of graphene/carbon electrode contained well-balanced micro- and mesopores by activation-free method. **Electrochimica Acta,** v. 65, p. 50-56, 2012.

KOVTYUKHOVA, N. I. *et al.* Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations. **Chemistry of Materials,** v. 11, n. 3, p. 771-778, 1999.

KÜMMERER, K. Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I. **Chemosphere,** v. 75, n. 4, p. 417-434, 2009.

LI, G. *et al.* Microstructure and mechanical performance of graphene reinforced cementitious composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing,** v. 114, p. 188-195, 2018.

LIN, L.; JIANG, W.; XU, P. Comparative study on pharmaceuticals adsorption in reclaimed water desalination concentrate using biochar: Impact of salts and organic matter. **Science of The Total Environment,** v. 601-602, p. 857-864, 2017.

LINGAMDINNE, L. P. *et al.* Adsorption removal of Co(II) from waste-water using graphene oxide. **Hydrometallurgy,** v. 165, Part 1, p. 90-96, 2016.

LIU, L. *et al.* Preparation and characterization of chitosan/graphene oxide composites for the adsorption of Au(III) and Pd(II). **Talanta,** v. 93, p. 350-357, 2012.

LUO, Y. *et al.* A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. **Science of the Total Environment,** v. 473-474, p. 619-641, 2014.

MADE JONI, I. *et al.* Augmentation of graphite purity from mineral resources and enhancing % graphitization using microwave irradiation: XRD and Raman studies. **Diamond and Related Materials,** v. 88, p. 129-136, 2018.

MIÈGE, C. *et al.* **Removal efficiency of pharmaceuticals and personal care products with varying wastewater treatment processes and operating conditions - Conception of a database and first results**. Water Science and Technology. 57**:** 49-56 p. 2008.

NUNES, A. A.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Activated carbons from waste biomass: An alternative use for biodiesel production solid residues. **Bioresource Technology,** v. 100, n. 5, p. 1786-1792, 2009.

NUZHDIN, A. L. *et al.* Enantioselective chromatographic resolution and one-pot synthesis of enantiomerically pure sulfoxides over a homochiral Zn-organic framework. **Journal of the American Chemical Society,** v. 129, n. 43, p. 12958-12959, 2007.

ONDARTS, M. *et al.* Improving the adsorption kinetics of ibuprofen on an activated carbon fabric through ultrasound irradiation: Simulation and experimental studies. **Chemical Engineering Journal,** v. 343, p. 163-172, 2018.

PARK, S. *et al.* Biocompatible, Robust Free-Standing Paper Composed of a TWEEN/Graphene Composite. **Advanced Materials,** v. 22, n. 15, p. 1736-1740, 2010.

RAGANATI, F. *et al.* Kinetic study and breakthrough analysis of the hybrid physical/chemical CO2 adsorption/desorption behavior of a magnetite-based sorbent. **Chemical Engineering Journal,** v. 372, p. 526-535, 2019.

SANTOS, T. R. T. *et al.* Development of α- and γ-Fe2O3 decorated graphene oxides for glyphosate removal from water. **Environmental Technology**, p. 1-20, 2017.

SMITH, S. W. Chiral toxicology: It's the same thing only different. **Toxicological Sciences,** v. 110, n. 1, p. 4-30, 2009.

TAOUFIK, N. *et al.* Improvement of the adsorption properties of an activated carbon coated by titanium dioxide for the removal of emerging contaminants. **Journal of Water Process Engineering,** v. 31, p. 100876, 2019.

TEKER, M.; SALTABAŞ, Ö.; İMAMOĞLU, M. Adsorption of cobalt by activated carbon from the rice hulls. **Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology,** v. 32, n. 8, p. 2077-2086, 1997.

VU, H. C. *et al.* Magnetite graphene oxide encapsulated in alginate beads for enhanced adsorption of Cr(VI) and As(V) from aqueous solutions: Role of crosslinking metal cations in pH control. **Chemical Engineering Journal,** v. 307, p. 220-229, 2017.

WANG, W. *et al.* Iron nanoparticles decoration onto three-dimensional graphene for rapid and efficient degradation of azo dye. **Journal of Hazardous Materials,** v. 299, p. 50-58, 2015.

WOLK, A. *et al.* Graphene oxide as flexibilizer for epoxy amine resins. **Progress in Organic Coatings,** v. 122, p. 280-289, 2018.

YOLA, M. L. *et al.* Direct-methanol Fuel Cell Based on Functionalized Graphene Oxide with Mono-metallic and Bi-metallic Nanoparticles: Electrochemical Performances of Nanomaterials for Methanol Oxidation. **Electroanalysis,** v. 28, n. 3, p. 570-579, 2016.

ZIYLAN, A.; INCE, N. H. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. **Journal of Hazardous Materials,** v. 187, n. 1-3, p. 24-36, 2011.