

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RODRIGO DE SOUZA ANTÔNIO

**ESTUDO DE ADSORÇÃO EM BATELADA PARA REMOÇÃO DOS
HERBICIDAS ATRAZINA E DIURON DE ÁGUA CONTAMINADA UTILIZANDO
ÓXIDO DE GRAFENO (OG) COMO MATERIAL ADSORVENTE**

Maringá – PR - Brasil

Março de 2019

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DE ADSORÇÃO EM BATELADA PARA REMOÇÃO DOS
HERBICIDAS ATRAZINA E DIURON DE ÁGUA CONTAMINADA UTILIZANDO
ÓXIDO DE GRAFENO (OG) COMO MATERIAL ADSORVENTE**

Rodrigo de Souza Antônio
Engenheiro Químico, UEM, 2016

Orientadora: Prof^a.Dr^a Angélica Marquetotti Salcedo Vieira
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Rosângela Bergamasco

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Maringá – PR – Brasil

Março de 2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

A635e Antônio, Rodrigo de Souza
Estudo de adsorção em batelada para remoção dos herbicidas Atrazina e Diuron de água contaminada utilizando óxido de grafeno (OG) como material adsorvente / Rodrigo de Souza Antônio. -- Maringá, 2019.
72 f. : il. color., figs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Angélica Marquetotti Salcedo Vieira.
Coorientadora: Profa. Dra. Rosângela Bergamasco.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

1. Óxido de grafeno (OG). 2. Adsorção. 3. Água contaminada. 4. Herbicidas - Remoção. 5. Atrazina. 6. Diuron. I. Vieira, Angélica Marquetotti Salcedo, orient. II. Bergamasco, Rosângela. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.


CDD 23.ed.660.2844

Elaine Cristina Soares Lira - CRB 1202/9

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

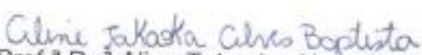
Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Rodrigo de Souza Antonio perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 21 de março de 2019.

COMISSÃO JULGADORA


Prof.^a Dr.^a Angélica Marquetotti Salcedo Vieira
Orientadora / Presidente


Prof.^a Dr.^a Rosângela Bergamasco
Coorientadora


Prof.^a Dr.^a Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante
Membro


Prof.^a Dr.^a Aline Takaoka Alves Baptista
Membro

Os meus pais, Pedro e Áurea, pelo amor e apoio.

À professora Deva, por me ensinar a gostar de ler.

Ao professor Odair, por acreditar em mim.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Pedro Izalino Antônio e Áurea de Souza Antônio por me apoiarem e acreditarem em mim.

À Prof^a.Dr^a. Angélica Marquetotti Salcedo Vieira pela orientação e paciência para comigo no decorrer do projeto de pesquisa.

À Prof^a.Dr^a. Rosângela Bergamasco pela confiança depositado em mim e pela oportunidade concedida a mim de fazer parte da equipe de pós-graduando no LGCPA.

Aos pós – doutorandos do laboratório, em especial a Aline Takaoka Alves Baptista e a Letícia Nishi por me acompanhar e ajudar desenvolvimento desse projeto com discussões e ideias.

Aos membros do Laboratório de Gestão Controle e Preservação Ambiental (LGCPA), pela amizade e companheirismo desenvolvido ao longo do meu projeto.

Aos técnicos e funcionários do Departamento de Engenharia Química (DEQ-UEM), pelo auxílio para a realização deste projeto.

Ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP-UEM) pelo suporte para a realização das análises necessárias para o desenvolvimento deste projeto.

Aos meus amigos da graduação que me ajudaram com ideias e sugestão que enriqueceram este projeto de pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo auxílio financeiro concedido para o desenvolvimento deste trabalho.

ESTUDO DE ADSORÇÃO EM BATELADA PARA REMOÇÃO DOS HERBICIDAS ATRAZINA E DIURON DE ÁGUA CONTAMINADA UTILIZANDO ÓXIDO DE GRAFENO (OG) COMO MATERIAL ADSORVENTE

AUTOR: RODRIGO DE SOUZA ANTÔNIO

ORIENTADORA: PROF^a.DR^a. ANGÉLICA MARQUETOTTI SALCEDO VIEIRA

COORIENTADORA: PROF^a.DR^a. ROSÂNGELA BERGAMASCO

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brasil, defendida em 21 de março de 2019. 72 p.

RESUMO

Os contaminantes emergentes são compostos químicos nocivos que vêm sendo encontrados em águas superficiais e subterrâneas em pequenas quantidades e cujos efeitos sobre a saúde humana e o meio ambiente não são completamente conhecidos. Dentre os contaminantes, os herbicidas atrazina e diuron são frequentemente detectados em águas, sendo os efeitos nocivos destes herbicidas já relatados pela ciência. Diante disto, o processo de adsorção para remoção dos contaminantes emergentes do meio aquático tem se mostrado como uma alternativa, pois apresenta baixo custo de operação e instalação, fácil operação e é ambientalmente amigável. Contudo, há a necessidade de estudo e aplicação de novos materiais adsorventes dada a diversidade de contaminantes emergentes existentes. Sendo assim, o óxido de grafeno tem se mostrado como um promissor material adsorvente para remoção dos contaminantes emergentes. Assim, o presente trabalho teve por objetivo estudar a potencial aplicação do óxido de grafeno (OG) como material adsorvente para remoção dos herbicidas atrazina e diuron de águas contaminadas. O material adsorvente foi caracterizado com Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada a Espectroscopia de Dispersão de Raio-X (MEV-EDX), Potencial Zeta, Difração de Raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Transmitância (MET) e Reflexão Total Atenuada (ATR-FTIR). Nos ensaios de adsorção em batelada, foram realizados ensaios para determinar a melhor massa de adsorvente e pH inicial da solução contaminada. Foi estudada também a cinética de adsorção, isotermas, determinado as propriedades termodinâmicas e verificado a influência de eletrólitos sob a capacidade de adsorção do material. Desta forma, os melhores resultados encontrados foram a menor massa de adsorvente, pH inicial da solução neutro para o diuron e pH 9 para a atrazina. O modelo cinético que melhor se ajustou foi o de pseudossegunda ordem para ambos os contaminantes, sendo o tempo de equilíbrio de 72 horas para a atrazina e indeterminado para o diuron. O modelo de isoterma de Langmuir foi o mais adequado para a atrazina. No que diz respeito a

termodinâmica, a adsorção da atrazina é endotérmica e espontânea. Foi possível verificar também que a presença de eletrólitos é desfavorável à adsorção para ambos os herbicidas. Sendo assim, foi possível concluir que o óxido de grafeno pode ser empregado como material adsorvente dos herbicidas em estudo, embora não seja um material de fácil obtenção e com uma capacidade de adsorção significativa.

Palavras Chaves: Óxido de grafeno, adsorção, contaminantes, atrazina, diuron.

**STUDY OF ADSORPTION IN BATH FOR REMOVE HERBICIDE
ATRAZINE AND DIURON OF CONTAMINATED WATER APPLYING GRAPHENE
OXIDE (GO) AS ADSORBENT MATERIAL**

AUTHOR: RODRIGO DE SOUZA ANTÔNIO
SUPERVISOR: PROF.DR. ANGÉLICA MARQUETOTTI SALCEDO VIEIRA
COSUPERVISOR PROF.DR. ROSÂNGELA BERGAMASCO

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 – 09; CEP: 87020-900 – Maringá – PR, Brazil, presented on 21th March 2019. 72 p.

ABSTRACT

The emergent contaminants are chemical agents dangerous for life human and animal. These agents are found in water and groundwater in low concentration. However, the herbicides are the most danger, which atrazine and diuron are detected in water and harmful effects are reported in articles. This way, the adsorption has been a promising technique for treatment of the water to remover emerging contaminants, because is a treatment with low cost for install and operation, easy operation and environmentally friendly. However, is essential developed and researches of materials innovative for application in adsorption processes, because exist contaminants countless in water. Thus, the graphene oxide has frequently reported in articles how excellent adsorbent for remover emergent contaminants found in water. Then, this worked has research purpose the application of graphene oxide (GO) with adsorbent for remove of the herbicide atrazine and diuron of the water. The graphene oxide was characterization how Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS), Zeta Potential, X-ray diffraction (XDR), Transmission Electron Microscope (TEM) and Attenuated Total Reflectance (ATR). The batch experimental were made combination the mass of adsorption and pH initial of solution with herbicide for determination of best condition for adsorption. This research also worked on the kinetics of adsorption, isotherm, thermodynamic and determined the impact of electrolytes on the adsorption capacity of the material. Consequently, the best results found the minor mass of adsorbent, pH neutral for solution which diuron and pH 9 for atrazine. The kinetic model which best fitting was of pseudo-second-order to both herbicides, and time equilibrium was 72 hours for atrazine and indeterminate to diuron. The model of Langmuir had great fitting in adsorption of atrazine. The thermodynamic of adsorption the atrazine went endothermic and spontaneous. Were verified that the electrolytes are unfavorable for adsorption

the herbicides in studies. In conclusion, is possible the application the graphene oxide how material adsorbent, but it is not simple the synthesis chemical of material and have not high capacity of adsorption for adsorption of herbicides in studies.

Keywords: Graphene Oxide, adsorption, contaminants, atrazine, diuron.

LISTA DE FIGURA

FIGURA 1: ESTRUTURA MOLECULAR DO DIURON. -----	22
FIGURA 2: ESTRUTURA MOLECULAR DA ATRAZINA. -----	24
FIGURA 3: FLUXOGRAMA DE UM PROCESSO DE TRATAMENTO DE ÁGUA CONVENCIONAL. ----	27
FIGURA 4: ESTRUTURA QUÍMICA DO ÓXIDO DE GRAFENO. -----	31
FIGURA 5: REAÇÃO DE PRÉ - OXIDAÇÃO DO OG.-----	39
FIGURA 6: REAÇÃO DE OXIDAÇÃO DO OG.-----	40
FIGURA 7: PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL ADOTADO NOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO. -----	43
FIGURA 8: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DISPERSÃO DE RAIO-X DO GRAFITE.-----	46
FIGURA 9: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA E ESPECTROSCOPIA DE DISPERSÃO DE RAIO-X DO ÓXIDO DE GRAFENO. -----	47
FIGURA 10: DRX DO GRAFITE E ÓXIDO DE GRAFENO. -----	48
FIGURA 11: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DO ÓXIDO DE GRAFENO.-----	49
FIGURA 12: ANÁLISE DO POTENCIAL ZETA DA SOLUÇÃO CONTENDO ÓXIDO DE GRAFENO. ----	49
FIGURA 13: ART-FTIR DO ÓXIDO DE GRAFENO (OG), E DO OG COM OS HERBICIDAS ATRAZINA E DIURON ADSORVIDOS. -----	50
FIGURA 14: ESQUEMA ILUSTRATIVO DA ADSORÇÃO DE ATRAZINA EM OG. -----	51
FIGURA 15: ESQUEMA ILUSTRATIVO DA ADSORÇÃO DO DIURON EM OG.-----	51
FIGURA 16: ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE ADSORÇÃO PARA O HERBICIDA ATRAZINA.-----	53
FIGURA 17: ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE ADSORÇÃO PARA O HERBICIDA DIURON.-----	53
FIGURA 18: CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA EM ÓXIDO DE GRAFENO. -----	54
FIGURA 19: CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO HERBICIDA DIURON EM ÓXIDO DE GRAFENO.-----	55
FIGURA 20: MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA ADSORÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA EM OG.-----	56
FIGURA 21: MODELO DE DIFUSÃO INTRAPARTÍCULA PARA ADSORÇÃO DO HERBICIDA DIURON EM OG-----	56
FIGURA 22: ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA EM ÓXIDO DE GRAFENO A 25°C.-----	58
FIGURA 23: ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA EM ÓXIDO DE GRAFENO A 35°C.-----	58
FIGURA 24: ISOTERMA DE ADSORÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA EM ÓXIDO DE GRAFENO A 45°C.-----	59
FIGURA 25: LOGARITMO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO PELO INVERSO DA TEMPERATURA PARA DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS TERMODINÂMICOS.-----	61
FIGURA 26: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SAIS SOB A CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO OG PARA O HERBICIDA ATRAZINA.-----	62

FIGURA 27: EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SAIS SOB A CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO OG
PARA O HERBICIDA DIURON.-----63

LISTA DE TABELA

TABELA 1. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO DIURON NAS CONDIÇÕES NORMAIS DE TEMPERATURA E PRESSÃO.-----	23
TABELA 2. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA ATRAZINA NAS CONDIÇÕES NORMAIS DE TEMPERATURA E PRESSÃO.-----	24
TABELA 3: COMBINAÇÃO DOS PARÂMETROS PH E MASSA DE ADSORVENTE PARA DETERMINAÇÃO DAS MELHORES CONDIÇÕES DE ADSORÇÃO PARA CADA HERBICIDA.-----	43
TABELA 4. PROPORÇÕES ESTEQUIOMÉTRICAS DOS SAIS EM SOLUÇÃO. -----	45
TABELA 5: PARÂMETROS CINÉTICOS PARA ADSORÇÃO DO HERBICIDA ATRAZINA EM OG. -----	54
TABELA 6. PARÂMETROS CINÉTICOS PARA ADSORÇÃO DO HERBICIDA DIURON EM OG. -----	55
TABELA 7. PARÂMETROS DOS MODELOS DE ISOTERMAS DETERMINADOS PARA ADSORÇÃO DE ATRAZINA EM OG.-----	60
TABELA 8. PARÂMETROS DE AJUSTES DETERMINADOS PARA CÁLCULO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS.-----	61
TABELA 9. PARÂMETROS TERMODINÂMICOS DETERMINADOS NOS PROCESSOS ADSORÇÃO DE ATRAZINA EM OG.-----	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Au	Ouro
ATR - FTIR	Reflexão Total Atenuada
CAS	Chemical Abstracts Service
CEs	Contaminantes Emergentes
DRX	Difração de Raio – X
ETAs	Estação de Tratamento de Afluentes
EDX	Espectroscopia de Raio -X por Dispersão de Energia
HCl	Ácido Clorídrico
MET	Microscopia Eletrônica de Transmitância
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MM	Massa Molar
NaOH	Hidróxido de Sódio
OG	Óxido de Grafeno
pH	Potencial Hidrogeniônico
PPO	Pseudoprimeira Ordem
PSO	Pseudossegunda Ordem
RPM	Rotação por minuto
ΔG	Varição da Energia Livre de Gibbs
ΔH	Varição de Entalpia
ΔS	Varição de Entropia
ρ	Densidade da água

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVO GERAL	18
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1. OS CONTAMINANTES EMERGENTES E SUA PRESENÇA EM CORPOS HÍDRICOS	19
3.2. HERBICIDAS	20
3.2.1. Diuron	21
3.2.2. Atrazina	23
3.3. LEGISLAÇÃO	25
3.4. PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUA CONVENCIONAIS	26
3.5. TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTE EM DESENVOLVIMENTO	27
3.6. NANOMATERIAIS EMPREGADOS PARA REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES	29
3.7. ÓXIDO DE GRAFENO E SUAS CARACTERÍSTICAS	31
3.8. ADSORÇÃO	32
3.9. CAPACIDADE DE ADSORÇÃO	33
3.10. CINÉTICA DE ADSORÇÃO	33
3.10.1. Modelo de Pseudoprimeira Ordem	33
3.10.2. Modelo de Pseudossegunda Ordem	34
3.10.3. Modelo de Difusão Intrapartícula	34
3.11. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	35
3.12. TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO	36
4. MATERIAIS E MÉTODOS	38
4.1. PREPARO DAS SOLUÇÕES DE HERBICIDAS	38
4.1.1. Preparo da solução de atrazina	38
4.1.2. Preparo da solução de diuron	38
4.2. SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO	38
4.3. CARACTERIZAÇÕES DO MATERIAL ADSORVENTE	40

4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada Espectroscopia de Dispersão de Raio-X por Dispersão de Energia-----	41
4.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmitância-----	41
4.3.3. Análise de Reflexão Total Atenuada -----	41
4.3.4. Potencial Zeta -----	42
4.3.5. Difração de Raio-X -----	42
4.4. ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES IDEAIS DE ADSORÇÃO-----	42
4.5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO-----	44
4.6. ISOTERMA DE ADSORÇÃO -----	44
4.7. INFLUÊNCIA DE ELETRÓLITOS SOB A CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO MATERIAL -----	44
4.8. RESULTADOS E DISCUSSÕES -----	46
4.9. CARACTERIZAÇÕES DO MATERIAL ADSORVENTE -----	46
4.10. ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES IDEAIS DE ADSORÇÃO-----	52
4.11. CINÉTICA DE ADSORÇÃO -----	54
4.12. ISOTERMA DE ADSORÇÃO -----	57
4.13. TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO-----	60
4.14. EFEITO DA INFLUÊNCIA DE SAIS NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO -----	62
-----	62
5. CONCLUSÃO -----	64
6. REFERÊNCIAS -----	65

1. INTRODUÇÃO

O acesso à água em quantidade e qualidade adequada para atender as necessidades humanas tem se mostrado como desafio no presente século. A crescente demanda por água tem levando a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias que permitam o acesso a água de qualidade e que efluentes sejam tratados adequadamente, visando reduzir os impactos ambientais. Assim, novos estudos e técnicas vêm sendo desenvolvidos buscando-se maior eficiência dos processos de tratamento e a redução de impactos ocasionados pela presença dos contaminantes na água (QU; ALVAREZ; LI, 2013).

Desta forma, além da preocupação com a eficiência dos tratamentos já existentes e com a crescente demanda por água com qualidade adequada, diversos artigos científicos vêm reportando a presença de inúmeros compostos químicos nocivos ao meio ambiente e a saúde humana em corpos hídricos superficiais e subterrâneos (MEFFE; DE BUSTAMANTE, 2014; TRAN, NGOC HAN; REINHARD; GIN, 2018), esses compostos químicos são denominados Contaminantes Emergentes (CEs).

Os CEs são compostos químicos dos mais variados tipos e origem, tais como: substâncias químicas presentes em produtos de cuidados pessoais e fármacos (LIN; YU; CHEN, 2016), metabólitos de drogas lícitas e ilícitas (EVGENIDOU; KONSTANTINOU; LAMBROPOULOU, 2015), metabólitos diversos e os agroquímicos (herbicidas, inseticidas e fungicidas) (STUART *et al.*, 2012).

A ocorrência dos CEs em águas vem sendo um problema global (TRAN, NGOC HAN; REINHARD; GIN, 2018), uma vez que são agravantes às condições de vida, além dos CEs serem um problema recorrente em diversos países e em diferentes continentes, como: China (BU *et al.*, 2013; LIN; YU; CHEN, 2016), Índia (SUBEDI *et al.*, 2017), Singapura (TRAN, NGOC HAN *et al.*, 2016), Grécia (PAPAGEORGIU; KOSMA; LAMBROPOULOU, 2016) e Austrália (ROBERTS *et al.*, 2016), esses são alguns exemplos de países que enfrentam problemas com os CEs e estão relatados na literatura especializada.

Os Contaminantes Emergentes prejudicam a qualidade da água afetando as condições de vida humana, fauna e flora, visto que, os efeitos da maioria desses contaminantes ainda são desconhecidos sobre a saúde humana e sobre o meio ambiente, mesmo que encontrados em baixa concentração, além de, serem compostos difíceis de sofrerem degradação e serem bioacumulativos (EBELE; ABOU-ELWAFI ABDALLAH; HARRAD, 2017).

Dos diversos contaminantes emergentes encontrados no meio aquático, os agroquímicos merecem atenção especial, tendo em vista que são compostos químicos

desenvolvidos para o controle de plantas, insetos ou fungos. São constituintes desenvolvidos para aplicações diretamente ao solo e plantações, possuindo um tempo de vida suficientemente logo para sofrerem a ação de escoamento quando na ocorrência de precipitação pluviométrica e escoam para além do ponto de lançamento, vindo a atingir rios e, ou, lençóis freáticos, sofrendo assim a chamada poluição difusa (GEISSEN *et al.*, 2015).

Dentre os agroquímicos existentes, o herbicida atrazina é amplamente empregado para o controle de ervas daninhas de folhas largas e gramíneas, sendo seus metabolitos comumente detectado em águas superficiais e subterrâneas (PEIGHAMBARZADEH *et al.*, 2011). Apesar de a atrazina ser proibida em países da União Europeia desde 2004, este herbicida é legalizado em diversos países do mundo, como, Brasil e Estados Unidos da América que são grandes produtores agrícolas (KOMSKY-ELBAZ; ROTH, 2017). Não é de hoje que diversos trabalhos vêm relatando os efeitos tóxicos desse contaminante e o risco que pode causar à saúde humana e de animais (ABARIKWU; PANT; FAROMBI, 2013; KOMSKY-ELBAZ; ROTH, 2017; MCELROY *et al.*, 2007), despertando preocupação quanto a presenças desse contaminante no meio aquático.

Outro herbicida que apresenta potencial nocivo é o diuron. Este herbicida é amplamente empregado no cultivo de cana-de-açúcar, citros, café, entre outras culturas. O diuron é considerado pela União Europeia como altamente tóxico, conforme a Diretiva (2000/60/EC), persistente a degradação, com tempo de meia vida aproximadamente de 300 dias, sendo considerando, portanto, uma substância com prioridade no monitoramento (CATALKAYA; KARGI, 2009; RUBIO-BELLIDO; MORILLO; VILLAVARDE, 2016). Outro sim, além de este herbicida ser nocivo à saúde humana e persistente a degradação, não é de hoje que artigos tem relatado a presença desse contaminante em águas de rios, em 1998 o Instituto Ambiental Francês (IFEN) constatou que aproximadamente 28% dos rios da França possuíam algum nível de contaminação por diuron ou pelo produto gerado pela degradação deste composto químico (GIACOMAZZI; COCHET, 2004). Assim, tendo em vista os riscos que os contaminantes emergentes podem vir a causar à saúde humana, a necessidade de desenvolver de novas tecnologias para o tratamento de água e efluente.

Diante da preocupação existente com os contaminantes emergentes, novas técnicas e materiais que possam ser empregados no tratamento de água para remoção desses contaminantes vêm sendo estudadas, diversos estudos e técnicas estão sendo desenvolvidos e reportados na literatura, tais como: fotocátalise (GIL *et al.*, 2017a), combinação de processos, tais como ozonização e fotocátalise (SOLÍS *et al.*, 2016), desenvolvimento de membranas (ORERA *et al.*, 2018), adsorção (ZHU *et al.*, 2017), entre outras técnicas e métodos. Dentre

os processos estudados, o processo de adsorção é amplamente vantajoso por possuir fácil implementação, baixo custo operacional e de instalação, fácil operação, ser ambientalmente amigável, podendo ser operado de forma contínua ou batelada e o adsorvente pode possuir a possibilidade de regeneração, gerando pouco passivo ambiental (HEIDARIZAD; ŞENGÖR, 2016; SOPHIA A.; LIMA, 2018).

Os materiais mais empregados no processo de adsorção para tratamento de água são o carvão ativado (MAILLER *et al.*, 2016), zeólitas (SUN *et al.*, 2017), bioadsorventes (SIVARAJASEKAR *et al.*, 2017), nano materiais (LINGAMDINNE *et al.*, 2016; NCIBI; SILLANPÄÄ, 2017), dentre outros. O óxido de grafeno (OG) puro ou combinado com outros materiais pelas mais variadas sínteses e técnicas é um nano material que possui características favoráveis ao processo de adsorção, como elevada área superficial teórica, grande disponibilidade de grupos funcionais (carboxílicos, carbonílicos, epóxidos), inúmeros elétrons π disponíveis, alta solubilidade em água, além de forte interação com inúmeros compostos orgânicos (HEIDARIZAD; ŞENGÖR, 2016; SHENG *et al.*, 2018; TAN *et al.*, 2017b), sendo amplamente empregado em estudo de adsorção em fase aquosa para remoção de fármacos (BANERJEE *et al.*, 2016; ZHU *et al.*, 2017), corantes e metais tóxicos (XU *et al.*, 2016).

Desta forma, tendo em vista os riscos gerados pelos contaminantes emergentes, principalmente os agroquímicos, devido à dificuldade de controle de lançamento desses agentes poluidores ao meio ambiente e aliado a promissora aplicação do OG como material adsorvente para remoção dos contaminantes emergentes, o objetivo deste trabalho foi estudar a aplicação do óxido de grafeno como material adsorvente para remoção dos herbicidas atrazina e diuron de águas contaminadas.

2. OBJETIVO GERAL

Sintetizar o óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado e estudar a aplicação deste material como adsorvente para remoção dos herbicidas atrazina e diuron de água contaminada empregando o processo de adsorção em batelada.

2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar o óxido de grafeno;
- Estudar as melhores condições para adsorção dos contaminantes no processo em batelada;
- Determinar o tempo necessário para que o processo de adsorção alcance o equilíbrio termodinâmico;
- Realizar ensaios para verificar a influência da temperatura sob a capacidade de adsorção do material;
- Verificar a influência de eletrólitos em solução sob a capacidade de adsorção do óxido de grafeno.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. OS CONTAMINANTES EMERGENTES E SUA PRESENÇA EM CORPOS HÍDRICOS

Os contaminantes emergentes são definidos como substâncias químicas que não possuem regulamentação, são suspeitas de afetar o meio ambiente ou cujos efeitos sobre a saúde humana são desconhecidos, sendo a presença desses contaminantes em meio aquático atribuída à toxicidade crônica, problemas endócrinos e desenvolvimentos de patógenos resistentes (BARRIOS-ESTRADA *et al.*, 2018; ROSAL *et al.*, 2010).

Esses contaminantes são classificados como geradores de problemas endócrinos compostos químicos que são solúveis ou pouco solúveis em água e que desequilibram o sistema endócrino de vertebrados e invertebrados. Por conta do potencial nocivo esses contaminantes têm recebido a atenção de pesquisadores nos últimos 25 anos (BARRIOS-ESTRADA *et al.*, 2018; SPINA *et al.*, 2015).

Diante da preocupação existente, diversos artigos científicos vêm notificando a presença dos contaminantes emergentes em águas superficiais e subterrâneas (MEFFE; DE BUSTAMANTE, 2014). Na China substâncias como produtos de cuidados pessoais e fármacos que foram detectados em estação de tratamento de água, sendo alguns destes compostos a indometacina (fármaco), cafeína (fármaco) e sulfametoxazol (fármaco) apresentando concentrações detectáveis a técnicas analíticas mesmo após o tratamento de água que engloba etapas de pré-tratamento, coagulação, filtração e desinfecção (LIN; YU; CHEN, 2016).

Além dos fármacos, metabólitos livres e conjugados de drogas ilícitas formadas durante o metabolismo humano têm sido detectados no ambiente aquático, por conta do lançamento de águas residuais em corpos receptores hídricos. A presença desses metabólitos tanto em efluentes como afluentes, foi relatada no trabalho de Evgenidou; Konstantinou; Lambropoulou, (2015). Ademais, existem trabalhos reportados na literatura que relatam a presença de nicotina, metabólitos de pesticidas e fármacos em águas subterrâneas do Reino Unido, mostrando a existência de contaminação da água pelas mais variadas rotas de poluição, pois os contaminantes encontrados eram de origem industrial, agroquímicos (herbicidas, pesticidas e fungicidas), doméstica, produtos de cuidados pessoais, fragrâncias e fármacos, entre outros (STUART *et al.*, 2012).

A ocorrência dos contaminantes emergentes em água tem sido reportada como um problema global pois são compostos que estão sendo encontrados em águas superficiais e

subterrâneas de diversos países do mundo, comprometem a qualidade de vida e muitos possuem efeitos nocivos ainda não determinados mesmo quando presentes em baixas concentrações (TRAN, NGOC HAN; REINHARD; GIN, 2018).

Por exemplo, na China foram encontrados mais de 100 contaminantes emergentes presentes em águas superficiais, tais como eritromicina, diclofenaco, ibuprofeno, entre outros. Embora os CEs detectados estejam presentes em concentrações menores do que o limite máximo permitido pelos padrões estabelecido pela Organização Mundial da Saúde, a detecção dos contaminantes alerta para problemas futuros com relação qualidade e disponibilidade de água propícia para o consumo (BU *et al.*, 2013; LIN; YU; CHEN, 2016).

Além do caso já citado, na Índia, país que é o maior fabricante e consumidor de fármacos do mundo (SUBEDI *et al.*, 2017), foram detectadas a presença de agentes medicamentosos em estação de tratamento de efluente, estação de tratamento de efluentes hospitalares, rios e águas subterrâneas. Entre os agentes medicamentosos encontrados estão os com ação psicoativa, reguladores de hipertensão e antibióticos como amoxicilina com concentrações superior a 40 vezes a encontrada em países da Europa, América do Norte, Ásia e Austrália (BALAKRISHNA *et al.*, 2017).

Frente aos problemas relatos em países como da China e Índia, que são os países mais populosos do mundo, há trabalhos que reportam a presença de contaminantes emergentes em países como Austrália (ROBERTS *et al.*, 2016) e Grécia (PAPAGEORGIU; KOSMA; LAMBROPOULOU, 2016). Esses relatos presentes na literatura vêm confirmar que os contaminantes emergentes devem ser tratados como uma preocupação global no que se diz respeito à disponibilidade e qualidade de água para a existência e desenvolvimento da vida.

Dados os inúmeros exemplos existentes com relação à presença dos contaminantes emergentes em água, é compreensível a preocupação da comunidade científica para o desenvolvimento de materiais e técnicas para a remoção dos contaminantes presentes em água. Contudo, os herbicidas são uma classe de contaminantes emergentes que despertam maior preocupação dado ao risco intrínseco desses materiais e aos poucos mecanismos de controle existentes para quantificar os riscos oferecidos por esses materiais.

3.2. HERBICIDAS

Os herbicidas são classificados como substâncias químicas empregadas para o controle de ervas daninhas. Historicamente, o desenvolvimento de herbicidas sintéticos data o período Pós-Segunda Guerra Mundial, sendo o herbicida 2,4 – D (ácido 2,4-diclorofenoxiacético) o

primeiro herbicida moderno desenvolvido e que atingiu escala comercial no mercado global (SHARMA; JHA; REDDY, 2018).

Com a crescente demanda pelo aumento da produção agrícola, o emprego de herbicidas para o controle de ervas daninha tem sido cada vez maior, uma vez que, as plantas daninhas é um grande empecilho para o desenvolvimento das culturas agrícolas, vindo a serem responsáveis por gerar danos agrícolas e econômicos expressivos. Buscando reduzir os impactos que ervas daninha possam vir a causar na agricultura, as técnicas de cultivos tradicionais têm recorrido cada vez mais ao uso de agroquímicos, e em muitos casos gerando uso indiscriminado desses materiais (MOSS; ULBER; HOED, 2019).

Além disto, o crescente uso indiscriminado dos herbicidas tem atuado como uma seleção natural forçada, fazendo com que o número de espécies vegetais resistentes aos herbicidas existentes no mercado tenha aumentado nos últimos anos (MOSS; ULBER; HOED, 2019; WESTWOOD *et al.*, 2018). Haja vista que, entre os anos de 2008 e 2012 o consumo de herbicida representaram 58% de todos os insumos agrícolas utilizados nos Estados Unidos da América, representando 21% do mercado global dos herbicidas. Entretanto, não é de hoje que se observa o aumento no consumo de herbicidas, uma vez que, países como Canadá, Coreia do Sul, Japão, países da Europa Ocidental e Estados Unidos da América aumentaram significativamente o consumo desses insumos entre os anos de 1950 e 1970 devido à escassez de mão de obra para trabalhar em plantações agrícolas (SHARMA; JHA; REDDY, 2018).

Dentre os herbicidas empregados para o controle de ervas daninhas estão a atrazina e o diuron. Trata-se de dois herbicidas desenvolvidos na década de 50 e são amplamente empregados no controle de ervas daninhas em plantações de cana-de-açúcar, milho, sorgo, café, algodão, entre outras culturas (DA SILVA SIMÕES *et al.*, 2017; PEIGHAMBARZADEH *et al.*, 2011).

Diante deste cenário, tem sido cada vez mais frequente a detecção dos herbicidas em corpos receptores hídricos, vindo a causar danos ambientais, prejudicar a qualidade da água e causando danos em organismo não alvos (ISLAM *et al.*, 2018; SIVARAJASEKAR *et al.*, 2017).

3.2.1. Diuron

O diuron (3- (3,4-diclorofenil)-1, 1-dimetilurea, IUPAC), Figura 1, é um herbicida desenvolvido e introduzido no mercado pela empresa de agroquímicos Bayer no ano de 1954,

e é amplamente utilizado nas culturas de café, cana-de-açúcar, citros e algodão (DA SILVA SIMÕES *et al.*, 2017).

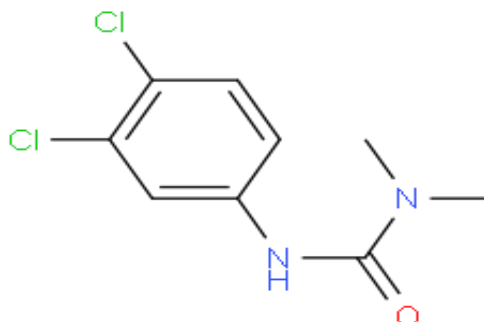


Figura 1: Estrutura molecular do diuron.
Fonte: Chemistry, (2019).

Trata-se de um sólido cristalino quando puro, que é empregado para controle de ervas daninhas. Este herbicida pertence a família dos herbicidas fenil ureia, sendo aplicado nos estágios pré e pós-germinação, e por conta da estabilidade que apresenta quando pulverizado, o diuron e os subprodutos da degradação deste herbicida (3,4 – dicloroalínina, 3,4 - DCA) têm gerado preocupação por serem potenciais contaminantes (LIU *et al.*, 2018). Além disso, por ser um composto químico sintético desenvolvido para atuar na inibição da fotossíntese II das plantas, esse herbicida tem causado preocupação pois pode prejudicar o sistema aquático, uma vez que, atua no sistema fotoquímico prejudicando também o sistema de oxigenação da água que é realizada por algas (STACHOWSKI-HABERKORN *et al.*, 2013). Algumas propriedades físico-químicas do diuron constam na Tabela 1:

Tabela 1. Propriedades físico-químicas do diuron nas condições normais de temperatura e pressão.

Propriedades	Valores
Solubilidade em água (mg L ⁻¹)	42,00
Ponto de Fusão (°C)	157 - 160
Ponto de Ebulição (°C)	180 - 190
Massa Molar (g mol ⁻¹)	233,09
Fórmula Molecular	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O
Densidade (g mL ⁻¹)	1,48
CAS	330-54-1

Fonte: (CHEMISTRY, 2019; SALVESTRINI; DI CERBO; CAPASSO, 2002).

Não é de hoje que trabalhos vêm relatando os riscos ambientais que o diuron apresenta para a vida humana e animal, sendo este um componente químico de prioridade para determinação da qualidade de água para consumo humano (STACHOWSKI-HABERKORN *et al.*, 2013). Além disso, trabalhos relatam que este herbicida possui dose letal para ratos igual a 1,02 grama por quilo corporal, sendo o principal fator da causa de óbito em roedores, o colapso na atividade respiratória (BOYD; KRUPA, 1970). Ademais, este herbicida é absorvido pelo sistema gastro intestinal e a excreção dos metabólitos ocorre pela urina, sendo que teste realizado em ratos e cães constataram que parte do herbicida foi eliminado pelas fezes e que os órgãos que foram mais atingidos foram fígados e rins com a ingestão do material (GIACOMAZZI; COCHET, 2004).

Por conta disto, este herbicida tem gerado grande preocupação quanto aos impactos causados ao meio ambiente e a saúde humana e de animais, devido à alta persistência desse material no meio ambiente, pois pode levar de um mês a um ano para sofrer degradação gerando como principal produto da degradação o 3,4-DCA (3,4-dicloroalminina), sendo comumente encontrado em solos, águas e sedimentos (GIACOMAZZI; COCHET, 2004).

3.2.2. Atrazina

A atrazina (1-cloro-3-etilamino-5-isopropilamino-2,4,6-triazine, IUPAC), Figura 2, é um herbicida amplamente empregado para o controle de ervas daninhas de folhas largas e gramíneas, e embora apresente baixa solubilidade em água, conforme é possível contar nas propriedades presentes na Tabela 2, esse herbicida e seus metabólitos são comumente

detectados em águas superficiais e subterrâneas (PEIGHAMBARZADEH *et al.*, 2011). Apesar de a atrazina ser proibida em países da União Europeia desde 2004, este herbicida é legalizado em mais de 70 países do mundo, dentre eles Brasil e Estados Unidos da América (KOMSKY-ELBAZ; ROTH, 2017).

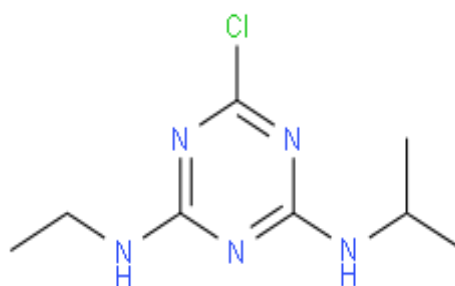


Figura 2: Estrutura molecular da atrazina.

Fonte: Chemistry, (2019)

Tabela 2. Propriedades físico-químicas da atrazina nas condições normais de temperatura e pressão.

Propriedades	Valores
Solubilidade em água (mg L ⁻¹)	33,00
Ponto de Fusão (°C)	175,00
Ponto de Ebulição (°C)	200,00
Massa Molar (g mol ⁻¹)	215,68
Fórmula Molecular	C ₈ H ₁₄ ClN ₅
Densidade (g mL ⁻¹)	1,19
CAS	1912-24-9

Fonte: (CHEMISTRY, 2019; LLADÓ *et al.*, 2015).

A atrazina é um herbicida amplamente utilizado no mundo, sendo o consumo mundial estimado entre 70000 e 90000 toneladas por ano. Por conta das características deste herbicida como solubilidade, alta probabilidade de lixiviação quando presente no solo, mobilidade superficial e estabilidade química, a presença da atrazina é frequentemente detectada em águas superficiais e no solo. Além disso, é atribuída a atrazina malefícios como a interrupção

do desenvolvimento sexual de animais, alteração no sistema imunológico, indutora de tumores em glândulas mamárias e câncer, e é classificado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (USEPA) como potencial composto carcinogênico (SIVARAJASEKAR *et al.*, 2017).

Entretanto, diversos trabalhos científicos têm alertado para os efeitos nocivos deste herbicida sobre a saúde humana. Bakke *et al.*, (2009), realizaram um estudo para verificar se agricultores no sofriam contaminação ao promoverem a aplicação do herbicida em plantações de milho e norte-americanos detectaram que a presença da atrazina na urina dos agricultores era 38% maior após 7 dias do fim da aplicação do herbicida em plantações quando comparado com o grupo controle. Já McElroy *et al.*, (2007), sugere em sua pesquisa que possíveis danos à saúde de mulheres podem ter ocorrido devido a exposição à atrazina. Segundo o autor o herbicida pode ter atuado como gerador de problemas endócrino e vindo a ter relação com câncer de mama que afetando mulheres que vivem na região rural dos anos de 1987 a 2000, com idade entre 20 e 87 anos. Perante os riscos oferecidos pelo herbicida atrazina, os trabalhos citados são exemplos de alerta aos danos que esse agroquímico pode causar sobre a saúde humana.

3.3. LEGISLAÇÃO

Apesar dos efeitos nocivos dos herbicidas atrazina e diuron já serem notificados pela literatura e a atrazina ser proibida em países da União Europeia, em diversos países do mundo este herbicida é legalizado, dentre eles o Brasil.

No Brasil os parâmetros de qualidade da água potável são estabelecidos pela Portaria da Consolidação N° 5 do Ministério da Saúde, 28 de setembro de 2017 (BRASIL, 2017). Esta Portaria estabelece os padrões mínimos de qualidade que a água indicada para consumo humano deve atender, sendo tais padrões de características física, química e microbiológica. O anexo XX deste documento traz as seguintes definições:

- Água para consumo humano: água potável destinada à ingestão, preparação e produção de alimentos e à higiene pessoal, independentemente da sua origem (Cap 2, Art 5, item I);
- Água potável: água que atenda ao padrão de potabilidade estabelecido e que não ofereça riscos à saúde (Cap 2, Art 5, item II);
- Padrão de potabilidade: conjunto de valores permitidos como parâmetro da qualidade da água para consumo humano (Cap 2, Art 5, item III);

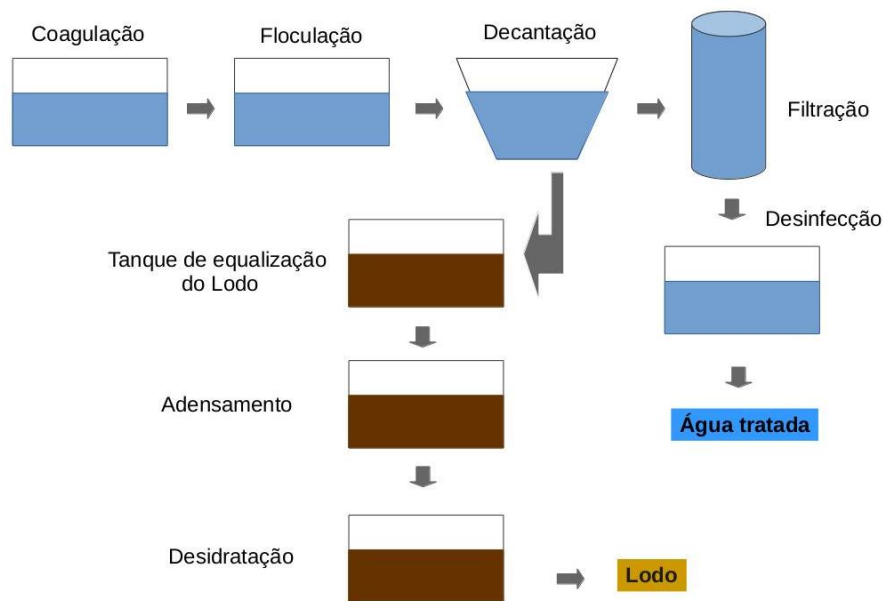
- Água tratada: água submetida a processos físicos, químicos ou combinação destes, visando atender ao padrão de potabilidade (Cap 2, Art 5, item V).

No anexo 7 do Anexo XX, a Portaria da Consolidação N°5 estabelece que o valor máximo de diuron permitido estar presente na água destinada ao consumo humano é de 90 $\mu\text{g L}^{-1}$ e o valor máximo permitido para a atrazina é de 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ (BRASIL, 2017).

Embora haja regulamentação quanto a quantidade limite de herbicidas que podem estar presentes na água, sendo no Brasil órgão regulador que estabelece o padrão de potabilidade da água o Ministério da Saúde e mundialmente os padrões recomendados são os estabelecidos pela Organização Mundial da Saúde, há a necessidade de estudos e desenvolvimento de técnicas que venham a aumentar a eficiência dos tratamentos convencionais. Haja visto trabalho de Lin; Yu; Chen, (2016), que relatam a detecção de CEs em uma estação de tratamento chinesa mesmo após água passar por etapas de tratamentos convencionais evidenciando assim a ineficiência dos tratamentos convencionais para a remoção desses contaminantes.

3.4. PROCESSOS DE TRATAMENTO DE ÁGUA CONVENCIONAIS

As estações de abastecimento de água, também denominadas ETAs, atualmente possuem processos de tratamento de água convencionais, composto principalmente por etapas de remoção de sólidos suspensos e desinfecção para remoção de agentes patógenos, conforme a Figura 3 (SIDNEY SECKLER FERREIRA FILHO, 2017).



Fonte: Adaptado de Sidnev Seckler Ferreira Filho (2017)

Figura 3: Fluxograma de um processo de tratamento de água convencional.

As etapas que constituem o processo convencional de tratamento são:

- Coagulação: Esta etapa consiste na adição de agentes químicos coagulantes, como sais inorgânicos ou polímeros;
- Floculação: Consiste da remoção de sólidos suspenso e que não possuem capacidade de sofrerem a sedimentação gravitacional;
- Sedimentação: Remoção de sólidos e matéria orgânica por sedimentação gravitacional;
- Filtração: Estágio destinado a remoção de compostos químicos que podem interferir nas propriedades organolépticas da água como cor, odor e sabor;
- Desinfecção: Etapa que utiliza agentes químicos para remoção e adequação de parâmetros microbiológicos da água para consumo humano.

Desta maneira, frente aos relatos encontrados na literatura referente presença de CEs mesmo após água passar por etapas de tratamentos convencionais (LIN; YU; CHEN, 2016), o desenvolvimento de novas técnicas e processos para tratamento de água e efluente para melhorar os processos convencionais tem sido reportado na literatura (BU *et al.*, 2013).

3.5. TÉCNICAS DE TRATAMENTO DE ÁGUA E EFLUENTE EM DESENVOLVIMENTO

Desta forma, diante da problemática existente, os riscos oferecidos pelos contaminantes emergentes e dos riscos ainda desconhecidos que esses contaminantes podem

vir a causar à fauna, flora e à saúde humana, novas técnicas de tratamento de água vêm sendo estudadas e reportadas pela literatura. Dentre algumas das técnicas que vêm sendo relatadas em artigos pode-se citar:

- Fotocatálise: a fotocatálise é uma técnica de oxidação avançada, isto é, a fotocatálise pertence ao conjunto de técnicas como Fenton, ozonização e combinações de processos oxidativos, que tem por objetivo degradar os contaminantes emergentes presentes na água pela ação de radicais oxidantes. Tal técnica tem despertado o interesse da comunidade científica por gerar compostos químicos oxidantes como produto da reação e tem sido reportado como uma técnica promissora para o tratamento de pequenos volumes de água e baixas concentrações de contaminantes. Para o desenvolvimento e aplicação desta técnica, há a necessidade do desenvolvimento de fotocatalisadores que são elaborados a partir de metais semicondutores. Além das aplicações já citada, a fotocatálise vem sendo reportada na literatura para produção de combustíveis gasosos como hidrogênio (H_2) e redução de contaminantes gasosos como dióxido de carbono (CO_2) (GIL *et al.*, 2017b);
- Processos de separação por membrana: As membranas são materiais porosos que podem ser empregados para concentração de determinados solutos presente na fase fluída, seja ela líquida ou gasosa. Trabalhos recentes vêm sendo desenvolvidos por conta da preocupação com a presença de contaminantes emergentes em meios aquosos. A técnica de separação por membrana consiste na passagem da água contaminada pela membrana, fazendo com que o permeado, que passa pela membrana tenha uma concentração menor do que a água contendo o contaminante da linha de alimentação. Esta técnica possui por vantagem a constância na concentração do permeado, pois não depende da concentração de entrada do contaminante, ou seja, é uma técnica que permite ser aplicada em locais em que as concentrações dos contaminantes não são constantes, uma vez que, o sucesso do processo de separação por membrana está atrelado as características morfológicas da membrana, como o diâmetro dos poros, e as características do contaminante como solubilidade e polaridade (ORERA *et al.*, 2018);
- Processos de ozonização: O processo de ozonização consta no emprego do gás ozônio (O_3) como agente desinfetante ou para a degradação de matéria orgânica. Trata-se de um agente químico que reage com muitos compostos químicos, tais como compostos insaturados, que possuem estrutura aromática ou que apresentam hétero átomos em sua estrutura. O processo de ozonização apresenta eficiência superior a 90% como, por

exemplo para a degradação de compostos químicos aromáticos (GOGOI *et al.*, 2018; ROSAL *et al.*, 2010);

- Processo de adsorção: Além das técnicas já citadas que estão sendo estudadas ou aplicadas para a remoção de contaminantes, o processo de adsorção é uma técnica de separação que vem sendo amplamente reportado na literatura como viável para a remoção dos contaminantes emergentes, seja no processo de tratamento de efluentes ou de água para consumo humano. A adsorção é um processo promissor, uma vez que, possui baixo custo de implementação e operação, fácil operação, ambientalmente amigável, pode ser operado de forma contínua e descontínua (batelada) e o adsorvente pode ser regenerado gerando pouco impacto ambiental (HEIDARIZAD; ŞENGÖR, 2016; SOPHIA A.; LIMA, 2018).

3.6. NANOMATERIAIS EMPREGADOS PARA REMOÇÃO DOS CONTAMINANTES EMERGENTES

Tendo em vista a preocupação existente, a eficiência das técnicas convencionais de tratamento de água e efluentes vem sendo postas à prova. Sendo assim, nas últimas décadas diversos nano materiais têm sido desenvolvidos e estudados para aplicação com fins de tratamento de água pelas mais variadas técnicas, sendo algumas das quais adsorção, troca iônica, filtração por membrana, coagulação – floculação, flotação, precipitação química e métodos eletroquímicos, dentre outros (SANTHOSH *et al.*, 2016).

Desta forma, nas últimas décadas a nanotecnologia tem se desenvolvido de maneira significativa e apresentado aplicações em quase todas as áreas da ciência e tecnologia. Sendo assim, tendo em vista a preocupação existente com a crescente contaminação da água e a necessidade de tratamento desse líquido tão essencial à vida, os nanomateriais têm se mostrado importantes para o desenvolvimento de novas aplicações e processo de remoção de poluentes presentes no meio aquático (LU, FENG; ASTRUC, 2018; SANTHOSH *et al.*, 2016).

Os nanomateriais apresentam-se como uma alternativa promissora nos processos de adsorção, pois, possuem características interessantes e desejáveis para serem utilizados como material adsorvente, tais como, grande disponibilidade de grupamentos funcionais e capacidade de regeneração (SANTHOSH *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2016). Por conta disto, o interesse pelo desenvolvimento e aplicação dos nanomateriais têm crescido no mundo, além das características já citadas, estes materiais apresentam elevada área superficial por volume de material. Desta forma, devido as características intrínsecas desses materiais, há uma

promissora aplicação como alternativa do tratamento de efluentes (KYZAS; MATIS, 2015; ZHANG *et al.*, 2016).

Diante da possibilidade de aplicação dos nanomateriais para tratamento de água, existe uma grande diversidade destes que apresentam potencial tecnológico no tratamento de água, tais como: materiais a base de carbono, por exemplo, carbono ativado, nanotubos de carbono, fulereno e a família do grafeno, que apresentam elevada capacidade de adsorção e estabilidade térmica (CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014; QU; ALVAREZ; LI, 2013). Há ainda nanomateriais constituídos de óxidos metálicos, dentre os quais os óxidos cério, alumínio, titânio e os férricos que têm demonstrando potencial promissor no processo de remoção de contaminantes presentes em sistemas aquosos, por exemplo, metais tóxicos (SANTHOSH *et al.*, 2016).

Além disso, frente ao potencial adsorvente dos nanomateriais e das características que esses componentes possuem, há a possibilidade de combinação de propriedade desses materiais com o emprego dos nanomateriais como suporte de óxidos metálicos. Desta forma, diante dessas características versáteis é possível formar novos adsorventes conforme as propriedades de interesse para a remoção dos contaminantes (QU; ALVAREZ; LI, 2013).

Desta forma, dado o potencial e as possibilidades existentes para a aplicação dos nanomateriais para o tratamento de água, os nanomateriais que constituem a família do grafeno tem demonstrado elevado desempenho na solução de problemas ambientais. Dentre os constituintes da família do grafeno, o óxido de grafeno, figura 4, tem se mostrado uma alternativa frente ao grafeno primitivo, uma vez que, apresenta custo de produção significativamente menor (THINES *et al.*, 2017).

Os materiais que constituem a família do grafeno apresentam características favoráveis ao processo de adsorção quando comparado com outros nanomateriais como o nanotubos de carbono, visto que, possui maior área superficial disponível, pois, são constituintes químicos bidimensionais e que em comparação aos nanotubos de carbono não apresentam a limitação imposta pelas paredes do material (SANTHOSH *et al.*, 2016; THINES *et al.*, 2017).

Outro sim, o óxido de grafeno e suas variáveis são facilmente sintetizados por esfoliação química com o emprego reagentes oxidantes, gerando um material com elevada quantidade de grupos funcionais oxigenados na estrutura do OG o que confere carácter hidrófilo ao material (SANTHOSH *et al.*, 2016).

3.7. ÓXIDO DE GRAFENO E SUAS CARACTERÍSTICAS

O óxido de grafeno (OG) é um material bidimensional sintetizado a partir do grafite, sua síntese do óxido de grafeno pode ser realizada por diferentes técnicas ou condições, levando a características próprias conforme a rota reacional adotada para a obtenção do material (BOTAS *et al.*, 2013). Por ser um material obtido por vias de oxidação química, ocorre a formação de inúmeros grupamentos químicos oriundos do processo oxidativo, tais como radicais epóxido (R-O-R) e hidroxilas (R-OH), formados principalmente no plano basal das folhas, ou seja, no interior das folhas. Além dos grupamentos comumente encontrados, há presença de grupamentos carboxílicos (R-COOH), estes presentes nas bordas e nas irregularidades da folha de OG (BOTAS *et al.*, 2013).

Dentes os processos de sínteses descritos na literatura, a síntese pelo método de Hummers modificado é uma técnica amplamente difundida (SUÁREZ-IGLESIAS *et al.*, 2017). Este método consiste na obtenção do óxido de grafeno a partir do grafite utilizando reagentes químicos oxidantes como persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$), pentóxido de fósforo (P_2O_5), permanganato de potássio ($KMnO_4$) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) para a realização dos afastamentos das camadas de grafite por conta inserção de grupamentos oxigenados, como é possível observar na Figura 4 (DE MENDONÇA *et al.*, 2018; DISSANAYAKE; CIFUENTES; HUMPHREY, 2018).

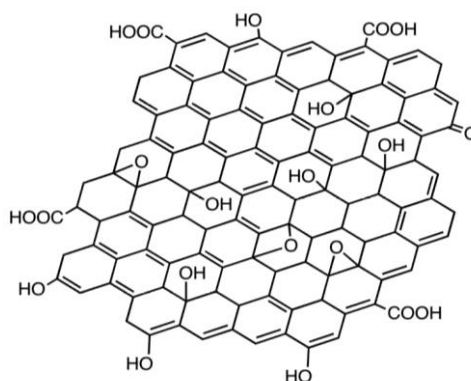


Figura 4: Estrutura química do óxido de grafeno.

Fonte: Dissanayake, D. *et al* (2018).

Ademais, óxido de grafeno puro ou combinado com outros materiais pelas mais variadas sínteses e técnicas é um nanomaterial que possui características favoráveis ao processo de adsorção, como elevada área superficial teórica, grande disponibilidade de grupos funcionais (carboxílicos, carbonílicos, epóxidos), além de inúmeros elétrons π disponíveis, alta solubilidade em água e forte interação com inúmeros compostos orgânicos (HEIDARIZAD; ŞENGÖR, 2016; HOU *et al.*, 2018; TAN *et al.*, 2017a). Sendo assim, por

conta das características favoráveis que o OG possui para o processo de adsorção, estudos de adsorção empregando óxido de grafeno vem sendo encontrados na literatura com o objetivo de investigar o potencial deste material para a remoção de contaminantes emergentes como fármacos (BANERJEE *et al.*, 2016; ZHU *et al.*, 2017), corantes (KONICKI; ALEKSANDRZAK; MIJOWSKA, 2017) e metais tóxicos (HU; DING; DENG, 2016; XU *et al.*, 2016).

3.8. ADSORÇÃO

A adsorção é um processo de separação que emprega materiais sólidos (adsorvente) com grandes áreas superficiais e porosidades para remoção de um soluto (adsorvato) presente em uma fase fluída líquida ou gasosa. Trata-se de uma técnica a qual o adsorvato se adere a superfície do sólido nos denominados sítios ativos de ligação, reduzindo assim a concentração de adsorvato na fase fluida (MCCABE W.C, SMITH J.C, 1999).

O processo de adsorção é de grande importância em inúmeras aplicações industriais como na indústria do petróleo, para purificação de gás natural, em processo de separação, em tratamento de efluentes líquidos e gasosos, entre outros. O processo de adsorção pode ser realizado de maneira contínua ou descontínua (batelada) (MCCABE W.C, SMITH J.C, 1999).

Há inúmeros materiais que são empregados classicamente como materiais adsorventes, dentre os quais se pode citar: carvão ativado, sílica gel, alumina ativada, zeólitas, polímeros e resinas sintéticas (GEANKOPLIS, 1998).

Para fins didáticos, é possível afirmar que o processo de adsorção ocorre em três etapas comumente relatadas na literatura (GEANKOPLIS, 1998; TRAN, HAI NGUYEN *et al.*, 2017):

1. O adsorvato presente na fase fluida se difunde pela camada limite em torno na superfície do material adsorvente;
2. Após realizar a difusão conforme a primeira etapa, o adsorvato se difunde nos poros do material adsorvente;
3. Por fim, ao ocorrer a interação adsorvato - adsorvente o material fica adsorvido na superfície do sólido.

Dentre os processos de separação e tratamento existentes, a adsorção é um processo amplamente vantajoso, pois, pode ser aplicada a remoção de poluentes orgânicos, inorgânicos e biológicos, solúveis ou insolúveis. Dentre as inúmeras vantagens do processo de adsorção citados por autores estão: fácil operação e controle, baixo custo de operação e alta eficiência (SANTHOSH *et al.*, 2016).

Entretanto, o processo de adsorção possui algumas limitações, tais como, a carência da variedade de materiais adsorventes disponíveis para fins comerciais e que possuam altas capacidades de adsorção, além disso, a aplicação desse processo é limitada pelo tempo de vida útil dos adsorventes em colunas industriais. Ademais, há a dificuldade de um único adsorvente remover uma grande variedade de contaminantes, pois, há limitações químicas existentes pela interação química entre adsorvato – adsorvente sendo um fator determinante para a eficiência do processo de adsorção. Contudo, apesar das limitações existentes, a adsorção tem se mostrado um processo viável para remoção de contaminantes da água em um futuro próximo (SANTHOSH *et al.*, 2016).

3.9. CAPACIDADE DE ADSORÇÃO

A capacidade de adsorção do material é o quanto de adsorvato (contaminante) é adsorvido por grama de material adsorvente. Esta propriedade do material pode ser expressa pela seguinte equação (1):

$$q = \frac{(C_0 - C_i)}{C_w} \quad (1)$$

Sendo, q a capacidade de adsorção do material adsorvente (mg g^{-1}), C_0 a concentração inicial de contaminante em (mg L^{-1}), C_i a concentração do contaminante no dado instante em (mg L^{-1}) e C_w a concentração de adsorvente (razão entre a massa de adsorvente/volume de solução contaminada) expressa em (g L^{-1}).

3.10. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Com o objetivo de estudar a influência do tempo de contato sob a capacidade de adsorção do material e determinar o tempo necessário para que o equilíbrio termodinâmico seja alcançado, logo, compreender como ocorre o evento de ocupação dos sítios ativos do material pelo adsorvato, os modelos de cinética de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e intrapartícula foram implementados a fim de investigar como fenômeno de adsorção ocorre na superfície do material.

3.10.1. Modelo de Pseudoprimeira Ordem

O modelo de pseudoprimeira ordem (PPO) parte do princípio de que a taxa de variação da capacidade de adsorção com o tempo é diretamente proporcional a diferença entre a capacidade de adsorção no equilíbrio e a capacidade de adsorção em determinado instante

(TRAN, HAI NGUYEN *et al.*, 2017). Desta forma, a equação na forma integrada, o modelo de pseudoprimeira ordem pode ser expresso conforme a equação (2):

$$q_t = q_e * (1 - e^{(-k_1*t)}) \quad (2)$$

Ocorrendo que, q_t (mg g⁻¹) é a capacidade de adsorção do material em um determinado instante de tempo, q_e (mg g⁻¹) a capacidade de adsorção no equilíbrio e k_1 (h⁻¹) a constante cinética do modelo de PPO.

3.10.2. Modelo de Pseudosegunda Ordem

O modelo de pseudosegunda ordem (PSO) apresenta melhores ajustes quando a inclinação dos pontos iniciais da cinética de adsorção é mais elevada (TRAN, HAI NGUYEN *et al.*, 2017). Ademais, o modelo de PSO tem por princípio que taxa de variação da capacidade de adsorção é diretamente proporcional ao quadrado da diferença da capacidade de adsorção no equilíbrio e a capacidade de adsorção no dado instante de tempo. Assim sendo, o modelo na forma integrada, pode ser expresso conforme a seguinte equação (3):

$$q_t = \frac{q_e^2 * k_2 * t}{1 + k_2 * q_e * t} \quad (3)$$

Em que q_t (mg g⁻¹) é a capacidade de adsorção do material em um determinado instante de tempo, q_e (mg g⁻¹) a capacidade de adsorção no equilíbrio e k_2 (g mg⁻¹ h⁻¹) a constante cinética do modelo de PSO.

3.10.3. Modelo de Difusão Intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula tem por objetivo descrever a interação adsorvato - adsorvente ao longo do tempo levando em consideração os mecanismos de transferência de massa presente no sistema (TRAN, HAI NGUYEN *et al.*, 2017). O modelo de difusão intrapartícula é escrito conforme a equação (4):

$$q_t = K_p * t^{0.5} + C \quad (4)$$

Sendo, os parâmetros K_p (mg g⁻¹ h^{-0.5}) o coeficiente de difusão intrapartícula do modelo e C (mg g⁻¹) a constante associada a camada limite, e representa que para altos valores de C a etapa limitante no processo de adsorção é a camada limite.

3.11. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção têm por finalidade investigar a influência da temperatura sobre a capacidade de adsorção. Há diversos modelos de isotermas de adsorção que procuram descrever o fenômeno de interação adsorvato - adsorvente, dentre os modelos descritos pela literatura o modelo de Langmuir e Freundlich são os mais citados (TRAN, HAI NGUYEN *et al.*, 2017). O modelo de Langmuir foi inicialmente aplicado para processo de adsorção em fase gasosa e assume as seguintes hipóteses: (i) os sítios de adsorção são homogêneos, (ii) há formação de apenas uma camada de moléculas adsorvidas, (iii) todo processo de adsorção ocorre com a mesma energia, (iv) não há interação entre as moléculas de adsorvato (TRAN, HAI NGUYEN *et al.*, 2017; WORCH, 2012). O modelo de Langmuir pode ser expresso conforme a equação (5):

$$q_e = \frac{q_{max} * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (5)$$

Assim, q_e (mg g⁻¹) a capacidade de adsorção no equilíbrio na referida temperatura em estudo, q_{max} a capacidade máxima de adsorção do material adsorvente para formação da monocamada na referida temperatura, (mg g⁻¹), K_L a constante de Langmuir na temperatura em estudo, (L mg⁻¹), e C_e (mg L⁻¹) a concentração do contaminante no equilíbrio na temperatura em estudo.

O modelo de isoterma de Freundlich é um modelo semi empírico que prevê a adsorção em superfícies heterogêneas. Este modelo de isoterma possui um aspecto linear para faixa de baixas concentrações e não prevê a saturação do adsorvente como o modelo de Langmuir, além de ser aplicado em processo de adsorção em fase aquosa e apresentar bons ajustes para processos de adsorção que empregam carvão ativado (TRAN, HAI NGUYEN *et al.*, 2017; WORCH, 2012). O modelo de Freundlich pode ser expresso conforme a equação (6):

$$q_e = K_F * C_e^{(1/n)} \quad (6)$$

Decorrendo que, q_e a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g⁻¹), C_e a concentração de adsorvato no equilíbrio (mg L⁻¹), K_F a constante de Freundlich (mg g⁻¹)(L mg⁻¹)ⁿ, que representa a força da adsorção e n a constante que determina a curvatura da isoterma e está associada a energia de interação no processo de adsorção, sendo que esta constante varia de 0,1 à 1 (KONICKI; ALEKSANDRZAK; MIJOWSKA, 2017; WORCH, 2012).

3.12. TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Com o estudo da termodinâmica de adsorção é possível determinar a energia total envolvida no processo de adsorção e afirmar se o processo é favorável ou não termodinamicamente com a determinação da variação da Energia Livre de Gibbs, (ΔG) (ROBERT J. SILBEY, ROBERT A. ALBERTY, 2005). Além da determinação da variação da Energia Livre de Gibbs é possível determinar a variação da energia envolvida no processo de adsorção, entalpia, (ΔH), sendo possível determinar o fluxo de calor entre o sistema de adsorção e a fronteira, ou seja, se o processo é endotérmico ou exotérmico. Além disso, é possível determinar também a variação da quantidade de energia que é perdida de forma irreversível no sistema, entropia, (ΔS) (ROBERT J. SILBEY, ROBERT A. ALBERTY, 2005; ZHU *et al.*, 2017). Para se determinar tais parâmetros é necessário empregar equação de Vant'Hoff, equação (7):

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (7)$$

Sendo, a variação da energia livre que Gibbs (ΔG) em (kJ mol^{-1}), a variação da entalpia do sistema em (ΔH) em (kJ mol^{-1}), a variação da entropia do sistema em (ΔS) em ($\text{J.mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) e T a temperatura absoluta em kelvin (K).

Desta forma, para determinar os parâmetros termodinâmicos é necessário aplicar a equação (8) que descreve a relação entre a variação da energia livre de Gibbs e a constante de equilíbrio:

$$\Delta G = -R * T * \ln(K_C) \quad (8)$$

Da qual, R é a constante termodinâmica igual a $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, T a temperatura absoluta do sistema em kelvin (K) e K_C a constante de equilíbrio do sistema. Contudo, para determinar a constante de equilíbrio (K_C) e utilizar a equação (8) é necessário realizar correções nos parâmetros dos modelos de isotermas já citados, para isso, é aplicada a metodologia descrita nos trabalhos de Tran, H. N.; You & Chao, (2016) e Zhou & Zhou, (2014).

Desta forma, para a determinação de forma adequada da constante de equilíbrio K_C há a necessidade de se tornar adimensional as constantes envolvidas nos modelos de isotermas (TRAN, H. N.; YOU; CHAO, 2016). Assim, ocorre que para cada modelo de isoterma descrito há a necessidade de se realizar a correção na constante envolvida no modelo conforme o significado físico representado pela constante dos respectivos modelos. Sendo

assim, para realizar as correções necessárias para o modelo de Langmuir há a necessidade de se multiplicar K_L pelos seguintes fatores para obter o parâmetro de grandeza de K_C que é envolvido na equação (8) e deve corrigido conforme a equação (9) (TRAN, H. N.; YOU; CHAO, 2016; ZHOU; ZHOU, 2014).

$$K_C = MM * 55,5 * \rho * K_L \quad (9)$$

Sendo, MM a massa molar do adsorvato em solução, 55,5 o número de mols de água presente em um litro, ρ a densidade da água pura.

Para o modelo de isoterma de Freundlich a correção da constante do modelo deve ser realizada conforme a equação (10):

$$K_C = K_F * \rho * \left(\frac{10^6}{\rho}\right)^{\left(1-\frac{1}{n}\right)} \quad (10)$$

Portanto, realizadas as correções necessárias as constantes envolvidas nos modelos passam a ser adimensionais, permitindo realizar o emprego da equação (8) para determinação da variação da energia livre de Gibbs e dos demais parâmetros termodinâmicos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. PREPARO DAS SOLUÇÕES DE HERBICIDAS

4.1.1. Preparo da solução de atrazina

Para os ensaios de determinação das condições ideais de adsorção, cinética de adsorção e determinação da influência de eletrólitos sob a capacidade de adsorção do material, a solução de atrazina foi preparada fazendo a diluição de 10 mg do princípio ativo do herbicida, fornecido pela Nortox® S/A, em 1 litro de água deionizada. A concentração do herbicida foi aferida em um espectrofotômetro UV-Vis Hach, DR 5000, no comprimento de onda de 222 nm, conforme verificado com a realização da varredura. A curva padrão para esse contaminante permite a leitura 0,1 mg L⁻¹ à 15,0 mg L⁻¹ e possui o coeficiente de correlação (r²) igual a 0,9966. Para o preparo das soluções utilizadas na isoterma de adsorção, foi pesado uma massa de 30 mg do princípio ativo em 1 litro de água deionizada e realizada as diluições necessárias. Para os ensaios de adsorção o pH da solução foi corrigido com soluções de HCl e NaOH 0,1 mol L⁻¹.

4.1.2. Preparo da solução de diuron

A água contendo o herbicida diuron foi preparado adicionando-se 10 mg do princípio ativo do herbicida, fornecido pela Nortox® S/A, em 1 litro de água deionizada. A concentração do diuron foi aferida em um espectrofotômetro UV-Vis Hach, DR 5000 no comprimento de onda de 248 nm, conforme verificado com a realização da varredura. A curva padrão para do diuron permitia a leitura 0,1 mg L⁻¹ à 40,0 mg L⁻¹ e o coeficiente de correlação (r²) igual a 0,9900. Sendo assim, a concentração de 10 mg L⁻¹ foi empregada para os ensaios de determinação das condições ideais de adsorção, cinética de adsorção e determinação da influência de eletrólitos sob a capacidade de adsorção do material. Outro sim, nos ensaios de adsorção o pH da solução foi corrigido com soluções de HCl e NaOH 0,1 mol L⁻¹ e ajustado conforme o planejamento estabelecido.

4.2. SÍNTESE DO ÓXIDO DE GRAFENO

O óxido de grafeno foi sintetizado conforme o método de Hummers modificado descrito por Kovtyukhova, (1999). O processo de síntese consistiu em duas etapas: primeiro os flocos de grafite (Sigma Aldrich) foram pré-oxidados, conforme ilustrado na Figura 5.

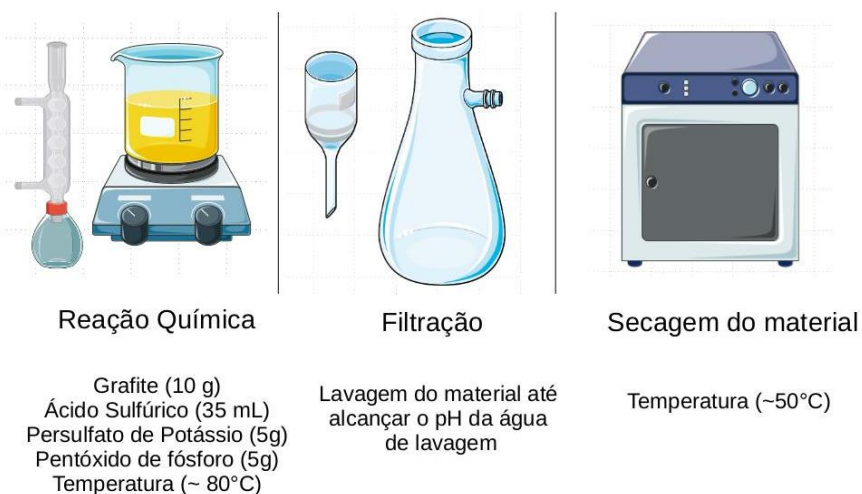


Figura 5: Reação de pré - oxidação do OG.

Para realizar esta reação química foi empregado um aparato que consistia em um balão volumétrico acoplado a uma coluna de condensação. Os flocos de grafite (10 g) foram reagidos com ácido sulfúrico (35 mL), persulfato de potássio (5 g) e pentóxido de fósforo (5 g), em banho de óleo a 80 °C por 5 horas. Posteriormente, o produto da reação foi lavado com água deionizada até alcançar o pH da água de lavagem. Em seguida, o produto lavado passou por um processo de filtração à vácuo com papel filtro qualitativo de 60 µm para remover o excesso de água no material e posteriormente a amostra foi seca em uma estufa a 50°C por 24 horas.

Realizada esta etapa, o material obtido na pré-oxidação foi então oxidado, conforme procedimento descrito na Figura 6.

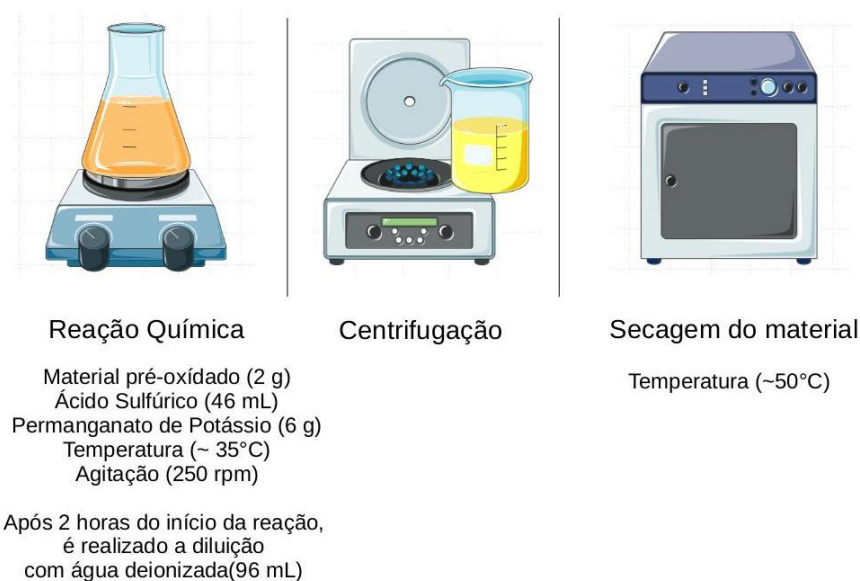


Figura 6: Reação de oxidação do OG.

Para reação de oxidação uma alíquota do material pré-oxidado (2 g) foi reagido com permanganato de potássio (6 g) e ácido sulfúrico (46 mL), sendo a temperatura de reação a 35°C e rotação de 250 rpm. Após 2 horas de reação, realizou-se a diluição dos reagentes com água deionizada (96 mL) utilizando conta gotas, sendo o sistema de reação inserido em um banho de gelo para que a temperatura não ultrapasse 20°C. Após a diluição, a reação ocorreu por mais 2 horas. Em seguida foi adicionado uma alíquota de 5 mL de peróxido de hidrogênio (35 % V/V) com um conta gotas lentamente e foi observado a mudança da coloração do material para uma coloração amarelo ouro.

Após realizar a reação de oxidação, o produto obtido foi vertido em uma solução de HCl (10%) em um béquer de 4 L e completado com água, e aguardou-se aproximadamente 24 horas para iniciar o processo de lavagem. O processo de lavagem foi realizado para remoção do ácido remanescente da reação, para isso foi trocada a água do material repetidas vezes até que alcançasse o pH da água de lavagem. Na sequência o material foi centrifugado com velocidade 4000 rpm e força centrífuga relativa igual a 1900 G, sendo posteriormente descartado o sobrenadante. Por fim, o produto da reação foi disperso em uma placa de Petri e posto para secar a 60°C em uma estufa por aproximadamente 24 horas.

4.3. CARACTERIZAÇÕES DO MATERIAL ADSORVENTE

Para determinar as características do material sintetizado e compreender os mecanismos de adsorção dos contaminantes estudados, o óxido de grafeno foi caracterização com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a Espectroscopia de Dispersão de Raio-X por Dispersão de Energia (EDX), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET),

Análise de Reflexão Total Atenuada (ATR), Potencial Zeta da solução contendo o material adsorvente e Difração de Raio-X (DRX). Com as análises realizadas foi possível determinar a composição química do material, a estrutura cristalina formada e as interações químicas formadas durante o processo de adsorção.

4.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada Espectroscopia de Dispersão de Raio-X por Dispersão de Energia

A análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi empregada para verificar a estrutura morfológica do material. O MEV é um microscópio de alta resolução útil para investigar as nuances presentes na superfície de materiais sólidos. Já a espectroscopia de dispersão de raio-X (EDX) foi aplicada para determinação da composição elementar da superfície do material em estudo, trata-se de uma interação promovida com a incidência de partículas carregadas sobre a matéria e que emite comprimento de onda conforme a característica elementar da composição química presente na superfície do material. Assim sendo, no presente trabalho as análises do grafite (Gr) e óxido de grafeno (OG) foram realizadas em um microscópio do modelo QUANTAFEI – 250 e a amostra foi metalizada com ouro (Au) por 100 segundos.

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmitância

A análise de uma mostra pela microscopia eletrônica de transmissão (MET) tem por finalidade observar as características estruturais da matéria a ser analisada. A técnica consiste da interação da matéria a ser observada com um feixe de elétrons que é capaz de atravessar amostras com espessuras menores que 100 nm. Para que a análise seja realizada é necessário que a amostra esteja suspensa em um grid. Isto posto, a análise da microscopia eletrônica de transmitância foi realizada para o óxido de grafeno em um microscópio do modelo JOEL JEM – 1400. Para tanto, uma amostra de 10 mg de OG foi posta em um tubo de ensaio juntamente com 20 mL de etanol e ultrassonicada por aproximadamente 2 horas. Feito isso, com uma ponteira de Pasteur uma alíquota do material foi pingada em um grid de análise e colocado para secar a 35°C por aproximadamente 12 horas.

4.3.3. Análise de Reflexão Total Atenuada

A técnica de análise de reflexão total atenuada (ART-FTIR) é realizada com a finalidade de promover a identificação de ligações químicas presentes entre os elementos químicos que constitui o material. A técnica consiste da passagem de um feixe de luz no comprimento do infravermelho através de uma amostra. No presente trabalho, as análises do

óxido de grafeno e óxido de grafeno após a adsorção dos herbicidas foram realizadas no equipamento Vertex70v Bruker, com a faixa de varredura do comprimento de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.3.4. Potencial Zeta

O Potencial Zeta (ζ) da solução contendo óxido de grafeno foi realizado com o objetivo de investigar a carga presente na dupla camada elétrica do material adsorvente e, ou, determinar existência de ponto isoelétrico do material. A análise foi realizada em diferentes pH, sendo a concentração de OG empregado na análise igual a 1 g L^{-1} (20 mg de OG para 20 mL de água deionizada) e o pH da solução analisado 2, 4, 6, 8, 10 e 12, sendo corrigido com soluções de HCl e NaOH 0,1 M. Para esta análise, o equipamento utilizado para fazer as análises do modelo Beckman Coulter Delsa (TM) Nano Zeta Submicron Size Analyzer.

4.3.5. Difração de Raio-X

A difração de raio-X é uma técnica empregada para verificar a estrutura de organização dos átomos que constituem um determinado material. Esta técnica consiste na aplicação de feixes de raio-X sob uma amostra, e os raios ao passar pelo material sofrem interferência conforme a estrutura de organização dos átomos constituintes do material. Quando o raio-X passam por uma estrutura cristalina, ou seja, que possui estrutura atômica organizada, a respostas obtida pela análise revela padrões estruturais característico do material. Desta maneira, as análises do grafite e óxido de grafeno que constam no presente trabalho foram realizadas em um equipamento Bruker - D8 Advance, sendo a varredura realizada de 5° à 80°, com passo de 0,02° e velocidade angular de 2,0° min^{-1} , lâmpada de filamento de cobre, tensão de 40,0 kV e corrente de 30,0 mA.

4.4. ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES IDEAIS DE ADSORÇÃO

Os ensaios foram realizados em batelada e foi investigada a influência de dois fatores: a concentração de adsorvente (massa de adsorvente/volume de solução de herbicida) e pH inicial da solução dos contaminantes sobre a capacidade de adsorção do material. Para isso foi utilizado atrazina e diuron comerciais fornecidos pela Nortox® S/A e foram variados os dois fatores estudados em três níveis, conforme esquema demonstrando na Tabela 3.

Tabela 3: Combinação dos parâmetros pH e massa de adsorvente para determinação das melhores condições de adsorção para cada herbicida.

pH	Massa de adsorvente (mg)		
	10	20	30
5	q ₁₁	q ₁₂	q ₁₃
7	q ₂₁	q ₂₂	q ₂₃
9	q ₃₁	q ₃₂	q ₃₃

Foram utilizadas as massas de 10, 20 e 30 mg de adsorvente para o volume de 20 mL de solução de herbicida, sendo, a concentração de adsorvente variada em 0,5, 1,0 e 1,5 g L⁻¹ e o pH foi variado em 5,0 ± 0,2, 7,0 ± 0,2 e 9,0 ± 0,2. Os ensaios foram realizados com o tempo de 24 horas e temperatura constante de 25,0 ± 1,0°C, conforme ilustrado na Figura 7.

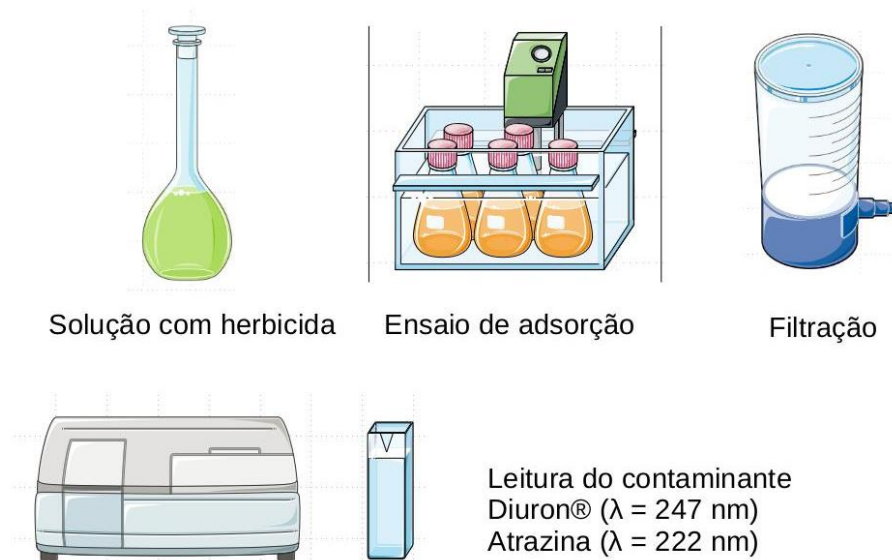


Figura 7: Procedimento experimental adotado nos ensaios de adsorção.

A concentração inicial da solução com atrazina ou diuron foi de 10,0 mg L⁻¹ e rotação de 100 rpm. Após realizar os ensaios, as soluções foram filtradas em uma membrana de 0,45 μm e o permeado foi lido em espectrofotômetro UV-Vis Hach, DR 5000 no comprimento de onda de 222 nm e 247 nm para atrazina e diuron respectivamente. Determinada a melhor condição experimental foi realizada cinética e isoterma do processo de adsorção.

4.5. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Determinada a condição específica para cada herbicida que fornece a maior capacidade de adsorção, foi realizada a cinética de adsorção com o objetivo de investigar a influência do tempo de contato com a interação adsorvato - adsorvente e determinar o tempo necessário para que o sistema alcançasse o equilíbrio termodinâmico. Os intervalos de tempo foram de 15 min, 1,5; 2; 3 e 4 horas para os instantes iniciais, 6; 8; 12; 18; 24 e 36 horas para os tempos intermediários e 48, 72; 96 e 120 horas para os tempos finais da cinética de adsorção, para isso, a concentração inicial de contaminante estudada foi de 10 mg L^{-1} para ambos os herbicidas. As soluções contendo o herbicida foram colocadas em contato com o material adsorvente a temperatura constante de 25°C e rotação de 100 rpm, após o tempo determinado filtrou-se em uma membrana de $0,45 \mu\text{m}$ e foi realizada a leitura do permeado no espectrofotômetro UV-Vis Hach DR-5000, sendo o procedimento realizado em duplicata.

4.6. ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Após ser determinado o tempo necessário para que o sistema alcançasse o equilíbrio, foram realizadas as isotermas de adsorção com o objetivo de investigar a influência da temperatura na capacidade de adsorção do material, para isso, foram estudadas as temperaturas de 25°C , 35°C e 45°C . Nas melhores condições encontradas no teste realizado, foram preparadas diferentes concentrações de soluções contendo o herbicida, sendo as concentrações iniciais de 2; 5; 8; 10; 13; 15; 20; 25 e 30 mg L^{-1} . Assim, foram preparados o volume de 500 mL para cada concentração, pois, tal volume foi estabelecido conforme a necessidade de se realizar duplicatas do experimento. As soluções foram aquecidas em banho-maria, da menor temperatura à maior temperatura.

4.7. INFLUÊNCIA DE ELETRÓLITOS SOB A CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO MATERIAL

Para investigar a influência da presença de alguns sais na capacidade de adsorção do óxido de grafeno foi verificado como a concentração e a presença de diferentes sais pode influenciar na adsorção dos contaminantes. Desta forma, buscou-se compreender como a presença de sais como Cloreto de Magnésio (MgCl_2), Cloreto de Cálcio (CaCl_2) e Cloreto de Sódio (NaCl) interferiam na capacidade de adsorção do material. Para isso, verificou-se nas mesmas proporções molares de sais, sendo de 0,1; 0,2 e 0,3 mols de sais presentes na solução estudada.

O realizar os ensaios de adsorção foi estabelecido o tempo de contato de 24 horas, temperatura constante de $25,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$, a massa de adsorvente utilizada igual a 20 mg, o volume da solução de 40 mL, concentração inicial das soluções de contaminadas de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ e o pH das soluções estudadas sem realização de correção. Sendo assim, as massas de sais dissolvidos em solução foram determinadas conforme os seguintes balanços estequiométricos:

- Cloreto de Sódio



- Cloreto de Cálcio



- Cloreto de Magnésio



Desta forma, a partir das proporções estequiométricas estabelecidas, foram determinadas as massas de sais a serem dissolvidas em 100 mL de solução, volume necessário para realização das duplicatas de cada ponto, conforme a Tabela 4.

Tabela 4. Proporções estequiométricas dos sais em solução.

Sais	Molaridade de sais (mol L^{-1})		
	0,1	0,2	0,3
	Massa de sais (g) por 100 mL de solução		
NaCl	0,58	1,17	1,75
CaCl ₂	0,95	1,90	2,86
MgCl ₂	1,11	2,22	3,33

4.8. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O presente tópico tem por objetivo apresentar e discutir os resultados obtidos no estudo de adsorção. O material adsorvente sintetizado foi caracterizado conforme as técnicas mencionadas e foi determinado os prováveis mecanismos de interação adsorvato – adsorvente com a análise do ART – FTIR. Neste capítulo também é discutido a influência do pH inicial da solução e concentração de material adsorvente no meio na capacidade de adsorção do material, a cinética de adsorção, isoterma, termodinâmica e influência de sais sob a capacidade de adsorção do material.

4.9. CARACTERIZAÇÕES DO MATERIAL ADSORVENTE

Na Figura 8 constam as imagens de microscopia eletrônica de varredura acoplada a espectroscopia de dispersão de raio-X, realizadas no grafite, material empregado na síntese do óxido de grafeno, e no material adsorvente, o óxido de grafeno, Figura 9. Ao analisar a imagem de microscopia é possível constatar que há variação na morfologia do material, contudo não é possível afirmar de maneira conclusiva quais alterações houvera no material.

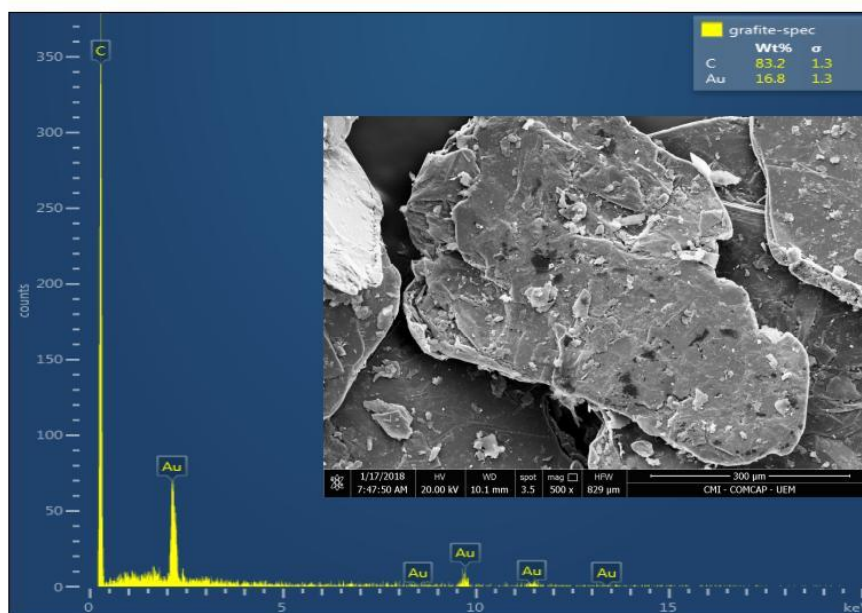


Figura 8: Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia dispersão de raio-X. do grafite.

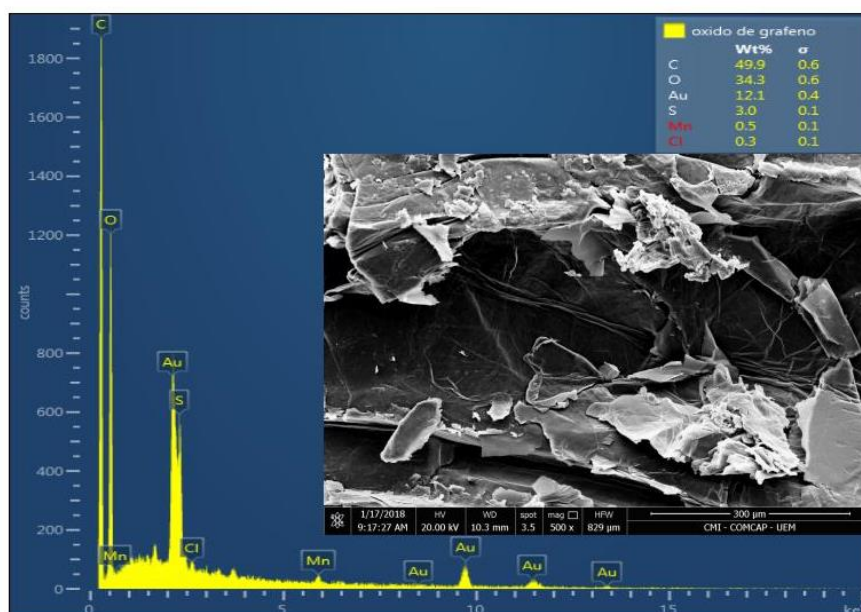


Figura 9: Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de dispersão de raio-X do óxido de grafeno.

Entretanto, ao analisar a espectroscopia de dispersão de raio-X é possível sugerir que a reação de oxidação responsável pela transformação do grafite em óxido de grafeno foi bem-sucedida, uma vez que, os elementos químicos que constituem a superfície do material são diferentes. Isto é possível afirmar, quando observado a espectroscopia do grafite, o qual a composição superficial da amostra é predominantemente carbono, enquanto que a análise elementar da superfície do óxido de grafeno fornece que a composição de carbono na superfície é relativamente menor, sendo predominantemente carbono, oxigênio e enxofre que são elementos presentes nos reagentes empregados na síntese do material adsorvente.

Além das evidências encontradas com a análise da microscopia eletrônica de varredura e da espectroscopia de dispersão de raios-X é possível confirmar que houve existência na reação de síntese do material adsorvente ao analisar o DRX do material, Figura 10.

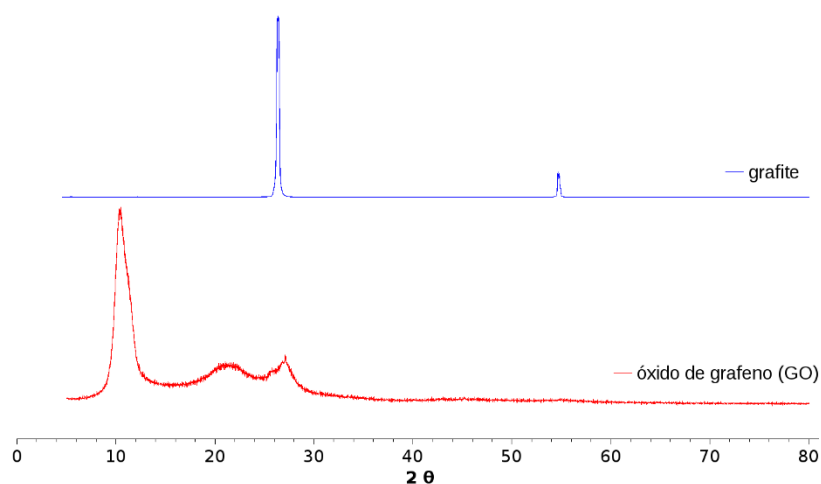


Figura 10: DRX do grafite e óxido de grafeno.

Ao se analisar a Figura 10 é possível constatar que o pico de maior intensidade que confere ao grafite a estrutura cristalina característica do material é obtido quando o ângulo de difração é igual a $2\Theta = 27,37$ e é referente a formação estrutura de conformação dos átomos de carbono do que constituem o material. Já ao analisar a curva referente ao óxido de grafeno obtido a partir do grafite por reação química é possível observar uma pequena quantidade de grafite, referente a impurezas presentes no material, e o pico de maior intensidade é obtido em $2\Theta = 10,35$, que é de característico do OG sintetizado pelo método de Hummers modificado (SHAMAILA; SAJJAD; IQBAL, 2016). Portanto, a modificação na estrutural é relativa ao espaçamento dos planos gerados pelas inserções de grupos oxigenados (GU; FEIN, 2015; ZHU *et al.*, 2017). Assim sendo, os grupos oxigenados inseridos entre as camadas de OG após a oxidação do grafite podem formar estruturas de OG mono, bi ou multicamadas conforme o grau de oxidação obtido durante a síntese do material, levando ao afastamento dos planos das laminas de grafite e promovendo alterações na estrutura do material (DE MENDONÇA *et al.*, 2018).

Verificando a análise de microscopia eletrônica de transmissão, conforme a Figura 11 é possível constatar a formação de finas camadas de óxido de grafeno, embora não seja possível quantificar o número de camadas, tal característica confere o aspecto próximo do translúcido característico do material e que também foi encontrada por Sheng *et al.*, (2018).

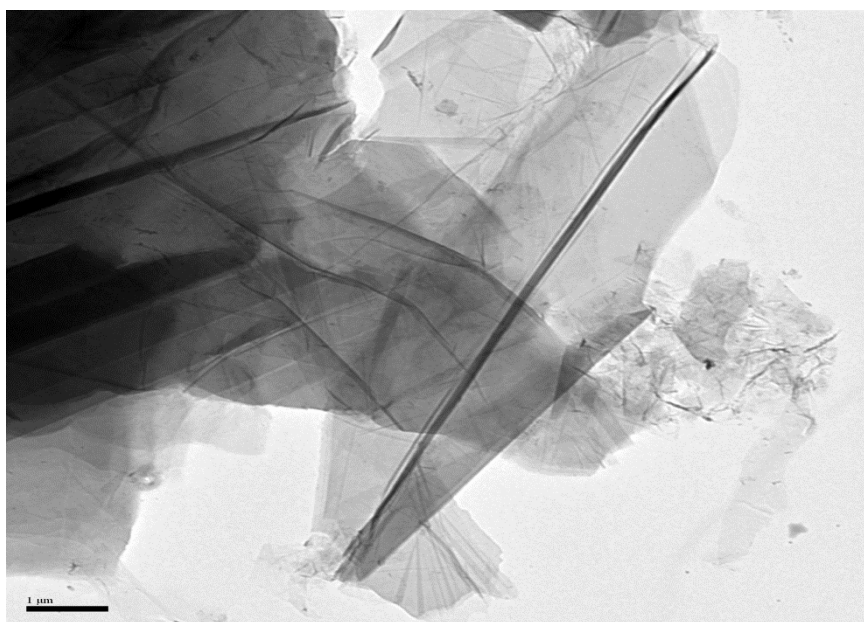


Figura 11: Microscopia eletrônica de transmissão do óxido de grafeno.

A análise do potencial zeta da solução de óxido de grafeno é apresentada na Figura 12.

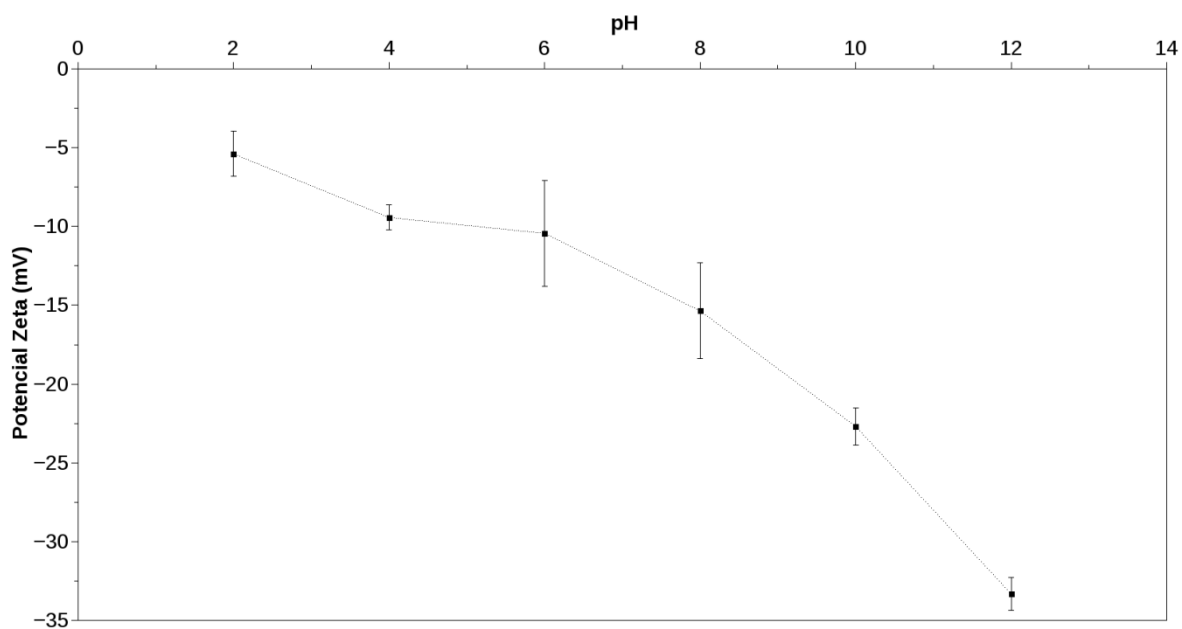


Figura 12: Análise do potencial zeta da solução contendo óxido de grafeno.

A Figura 12 permite afirmar que a carga presente da dupla camada elétrica do material é predominantemente negativa para toda faixa de pH analisado. Tal evidência é atribuída à existência de diferentes grupos funcionais presentes na estrutura do material (carboxílicos/carbonílicos/hidroxílicos) além de, contribuir para o aumento da carga negativa

presente na dupla camada elétrica de acordo com o grau de oxidação do material (TAN *et al.*, 2017a). Assim, é possível constatar que a análise do potencial zeta realizada, vem confirmar os resultados encontrados pela espectroscopia de dispersão de raio-X, que sugere a presença de quantidade significativa de oxigênio na superfície do material e a análise de difração de raio-X realizada que demonstra o afastamento dos planos do óxido de grafeno por conta da inserção de grupamentos oxigenados. Logo, as constatações realizadas até então vêm a serem reforçadas com a análise da reflexão total atenuada (ATR-FTIR).

A análise de Reflexão Total Atenuada consta na Figura 13 conforme é possível observar.

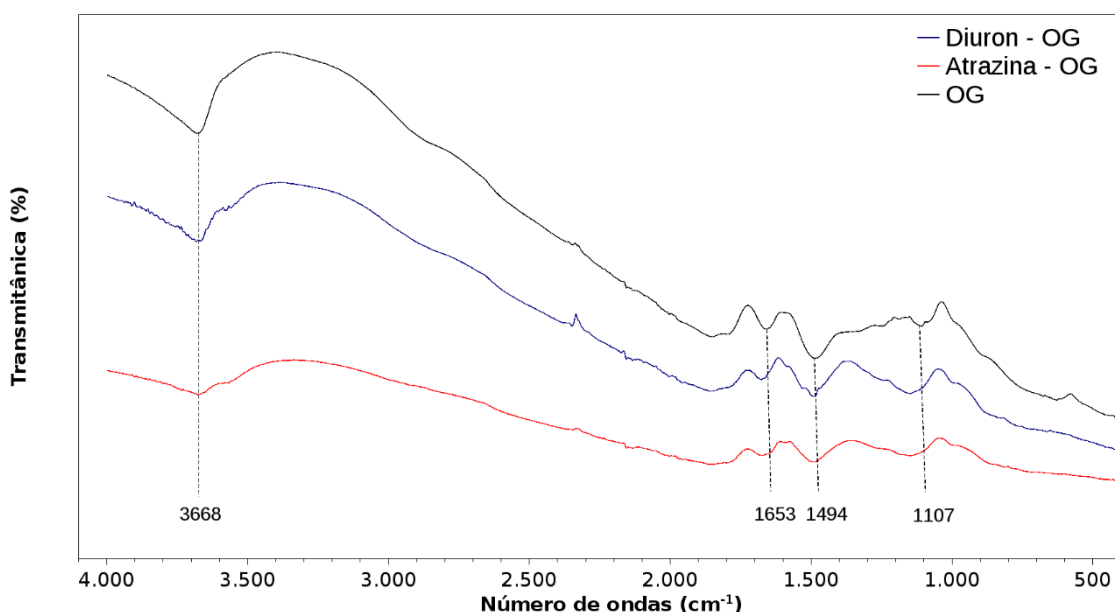


Figura 13: ART-FTIR do óxido de grafeno (OG), e do OG com os herbicidas atrazina e diuron adsorvidos.

Ao analisar a Figura 13, é possível constatar a presença de ligações carbono/oxigênio (C/O) existente no OG, sendo $\sim 3668 \text{ cm}^{-1}$ correspondente a hidroxilas (-OH) presente na estrutura do material, já os vales detectados, $\sim 1653 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 1494 \text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1107 \text{ cm}^{-1}$ correspondem aos seguintes grupos funcionais presente na estrutura do óxido de grafeno, ligações referente as insaturações presentes na estrutura do material (R-C=C-R), características de grupos carboxílicos (R-COO-H) e ligações relacionadas a presença de grupamento álcoois (R-C-O-H), respectivamente (LU, LUN; WANG; CHEN, 2018).

Todavia, ao analisar as curvas do OG após a adsorção é possível verificar que para ambos os contaminantes há um padrão de deformação das curvas. Desta forma, é possível afirmar que tanto a atrazina quando o diuron foram adsorvidos pelos grupamentos R-C=C-R,

R-COO-H e R-C-O-H como ilustrado nas **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e Figura 15.

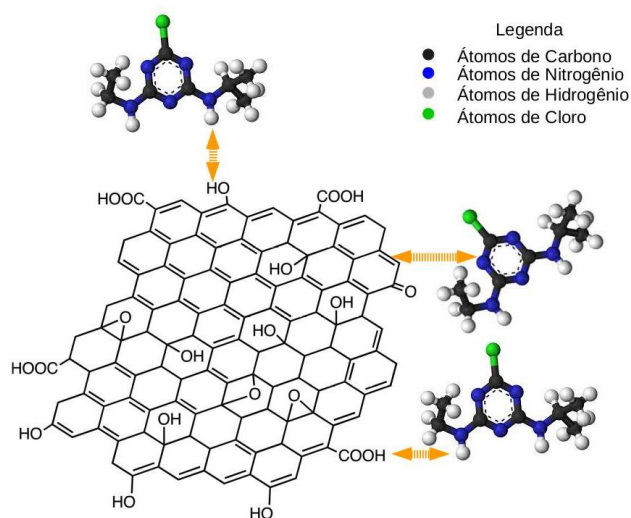


Figura 14: Esquema ilustrativo da adsorção de atrazina em OG.

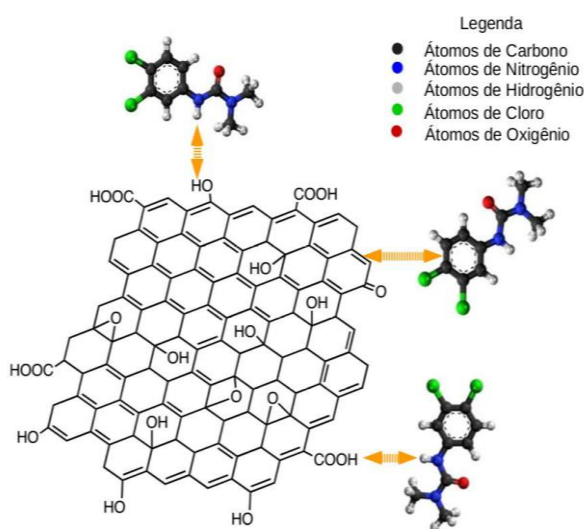


Figura 15: Esquema ilustrativo da adsorção do diuron em OG.

Desta forma, pode-se afirmar que os sítios de adsorção presentes no material são as interações formadas pelas insaturações presentes no OG, ou seja, interações $\pi - \pi$. Já as deformações nas bandas de 1494 cm^{-1} e 1107 cm^{-1} podem ser atribuídas as ligações de hidrogênio formadas entre os grupos carboxílicos ou álcoois e os grupamentos amins presentes tanto no herbicida atrazina quanto no diuron.

4.10. ENSAIOS PARA DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES IDEAIS DE ADSORÇÃO

Com o objetivo de averiguar as melhores condições de adsorção os testes de concentrações de adsorvente e pH inicial das soluções foram realizados e determinou-se a capacidade de adsorção para cada sistema conforme a equação (1), sendo possível obter os resultados dispostos nas Figura 17 e Figura 16. Em pH inicial 9 há um favorecimento do aumento da capacidade de adsorção da atrazina, Figura 16. Embora o aumento na capacidade de adsorção seja expressivo, tal fato pode ser explicado por conta da carga presente na dupla camada elétrica ser muito próxima, conforme observado na Figura 12. Já ao observar a Figura 17 é possível constatar que para o herbicida diuron o maior valor da capacidade de adsorção foi obtido no pH igual a 7, sendo assim, nas melhores condições de pH obtidas para cada contaminante foram realizados os ensaios da cinética de adsorção.

Contudo, a influência da concentração de material adsorvente é mais expressiva sob a capacidade de adsorção, ou seja, quanto menor a massa de adsorvente maior a capacidade de adsorção encontrada. Outrora, era de se esperar que a medida que a concentração de material adsorvente aumentasse a concentração de contaminante remanescente seria menor, por conta do aumento da disponibilidade de sítios que foram acrescidos ao meio. Entretanto, foi constatado que em menores concentrações de adsorvente há um acréscimo na capacidade de adsorção para ambos os herbicidas, isso se deve ao fato da existência de mecanismos difusivos limites do processo de adsorção, uma vez que, o tempo estabelecido para a realização dos ensaios foi fixado em 24 horas.

Desta forma, foi possível determinar que as melhores condições para realização dos ensaios de atrazina foi em pH inicial da solução igual a 9 e para o diuron foi observado o pH neutro é o ideal. Além disso, foi possível constatar também que a concentração de material adsorvente ideal para a realização dos ensaios é de $0,5 \text{ g L}^{-1}$, ou seja, 10 mg de OG para 20 mL de solução contendo contaminante.

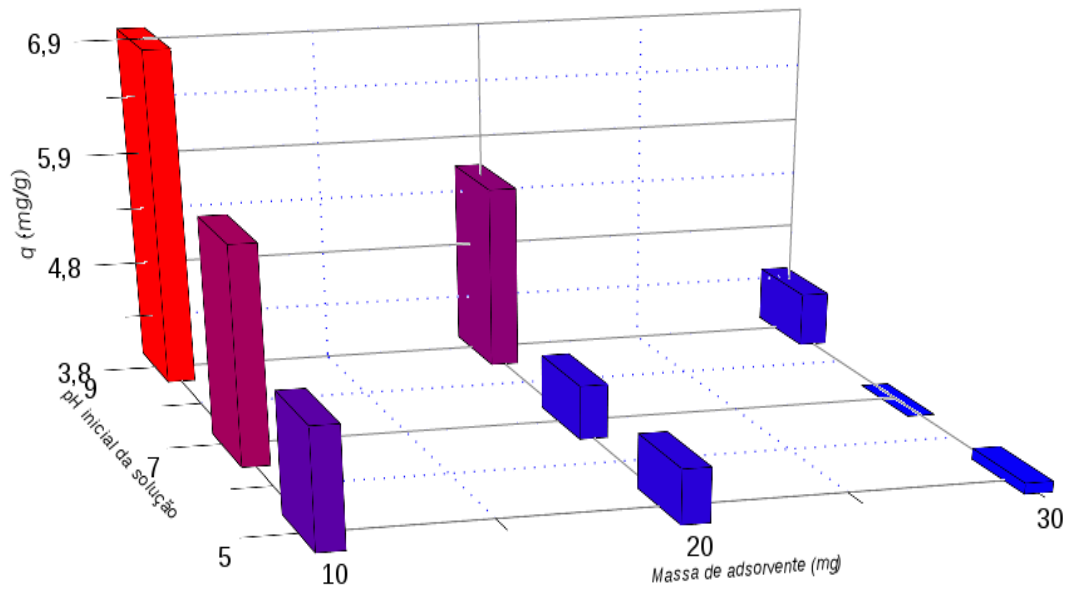


Figura 16: Ensaio para determinação das melhores condições de adsorção para o herbicida atrazina.

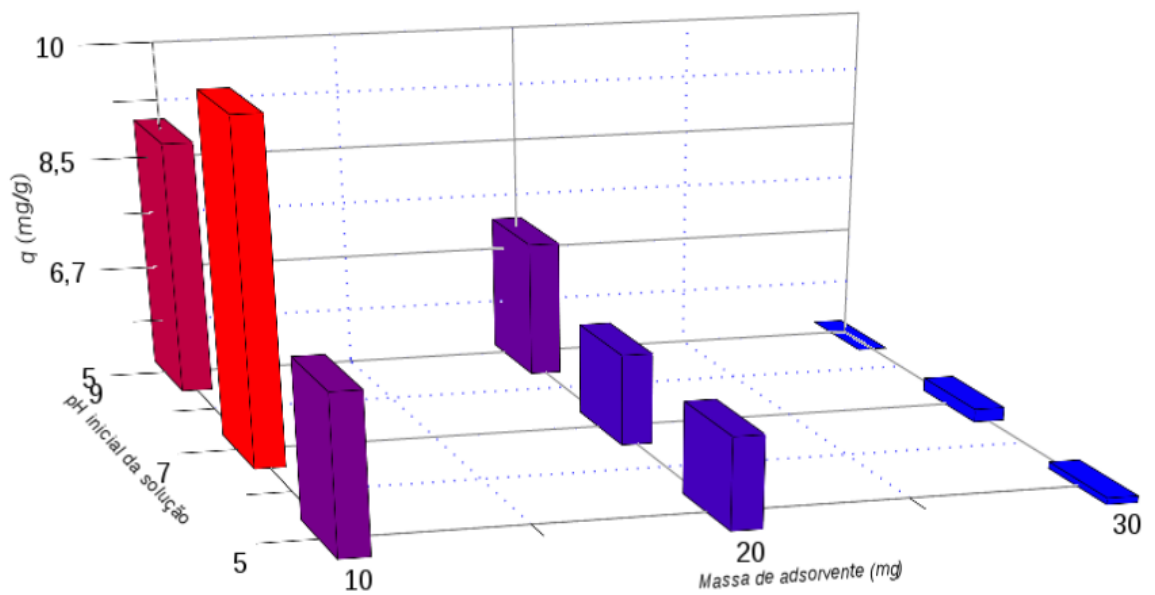


Figura 17: Ensaio para determinação das melhores condições de adsorção para o herbicida diuron.

4.11. CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Ajustados os modelos cinéticos, conforme as equações (2), (3), foi possível verificar que o modelo que melhor representa o fenômeno da adsorção para ambos os contaminantes no presente estudo é o modelo de pseudossegunda ordem, conforme é possível observar na Figura 18 e **Erro! Fonte de referência não encontrada.** para o herbicida atrazina e na Figura 19 e **Erro! Fonte de referência não encontrada.** para o diuron. Este modelo apresenta melhores ajustes para os casos em que a inclinação da curva da cinética de adsorção é mais acentuada, como já mencionado (TRAN, HAI NGUYEN *et al.*, 2017).

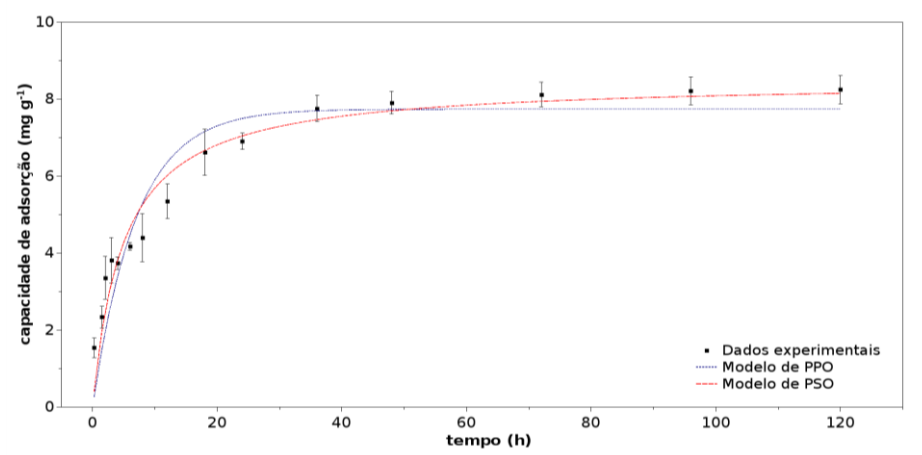


Figura 18: Cinética de adsorção do herbicida atrazina em óxido de grafeno.

Tabela 5: Parâmetros cinéticos para adsorção do herbicida atrazina em OG.

Modelo Cinético	Parâmetros	Valores	r^2_{ajus}	χ^2
PPO	k_1 (h^{-1})	$0,144 \pm 0,023$	0,862	0,683
	q_e (mg g^{-1})	$7,742 \pm 0,340$		
PSO	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)	$0,024 \pm 0,004$	0,935	0,324
	q_e (mg g^{-1})	$8,848 \pm 0,309$		
Intrapartícula				
	K_p ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0,5}$)	C (mg g^{-1})		
Estágio 1	$1,204 \pm 0,077$	$1,245 \pm 0,217$	0,959	0,105
Estágio 2	$0,101 \pm 0,014$	$7,201 \pm 0,125$	0,884	0,063

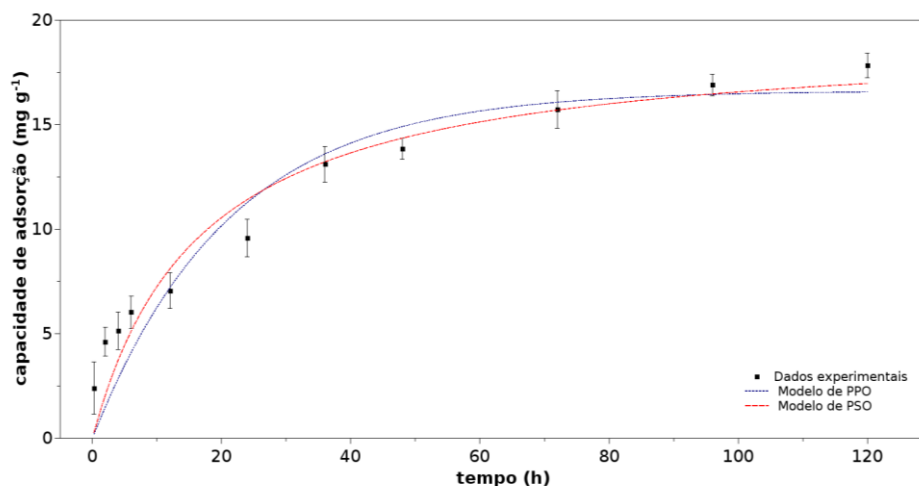


Figura 19: Cinética de adsorção do herbicida diuron em óxido de grafeno.

Tabela 6. Parâmetros cinéticos para adsorção do herbicida diuron em OG.

Modelo Cinético	Parâmetros	Valores	r^2_{ajus}	χ^2
PPO	k_1 (h^{-1})	$0,047 \pm 0,011$	0,877	3,299
	q_e (mg g^{-1})	$16,635 \pm 1,139$		
PSO	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$)	$0,003 \pm 0,001$	0,920	2,153
	q_e (mg g^{-1})	$19,319 \pm 1,453$		
Intrapartícula				
	K_p ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-0,5}$)	C (mg g^{-1})		
Estágio 1	$1,543 \pm 0,099$	$2,019 \pm 0,281$	0,973	0,119
Estágio 2	$0,985 \pm 0,041$	$7,184 \pm 0,351$	0,989	0,027

A inclinação acentuada das curvas obtidas nas Figura 18 e Figura 19 pode ser atribuída ao fato da grande disponibilidade de sítios ativos no início do processo de adsorção e que é reduzido com o decorrer do tempo à medida que os contaminantes vão preenchendo os sítios ativos presentes no óxido de grafeno. Além disso, a ausência de adsorvato na superfície do material adsorvente favorece o mecanismo de transferência de massa, uma vez que, a força motriz responsável pela transferência de massa é a diferença de concentração no meio.

A constatação de tal afirmação pode ser confirmada analisando o modelo de difusão intrapartícula, conforme a equação (4), e conforme constam na Figura 20 e Tabela 5 para a atrazina e na Figura 21 e **Erro! Fonte de referência não encontrada.** para o diuron.

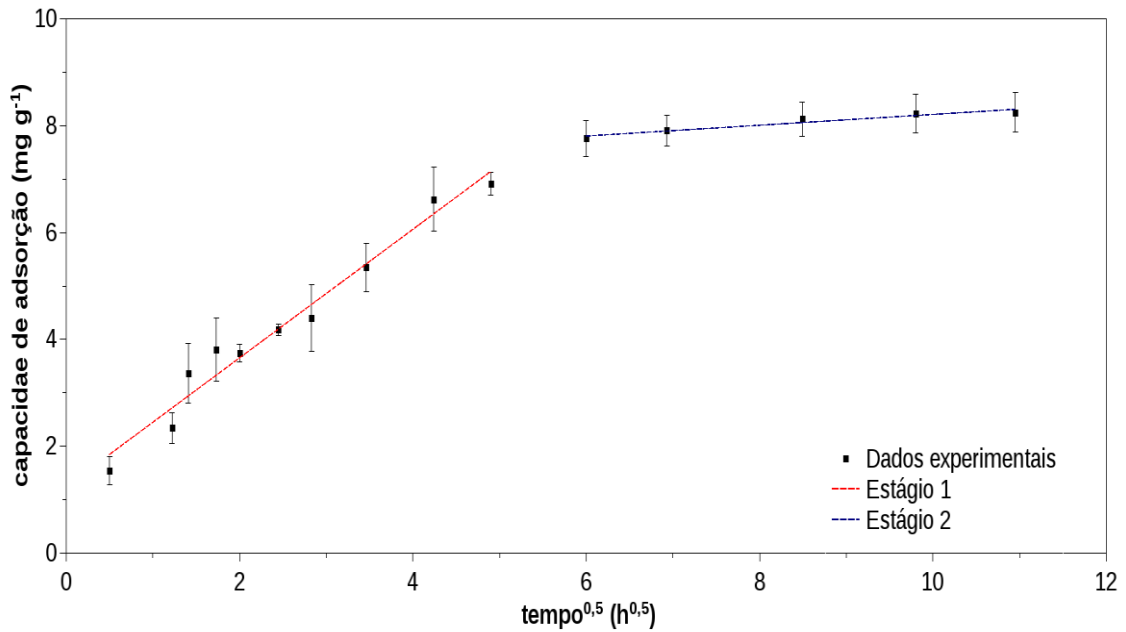


Figura 20: Modelo de difusão intrapartícula para adsorção do herbicida atrazina em OG.

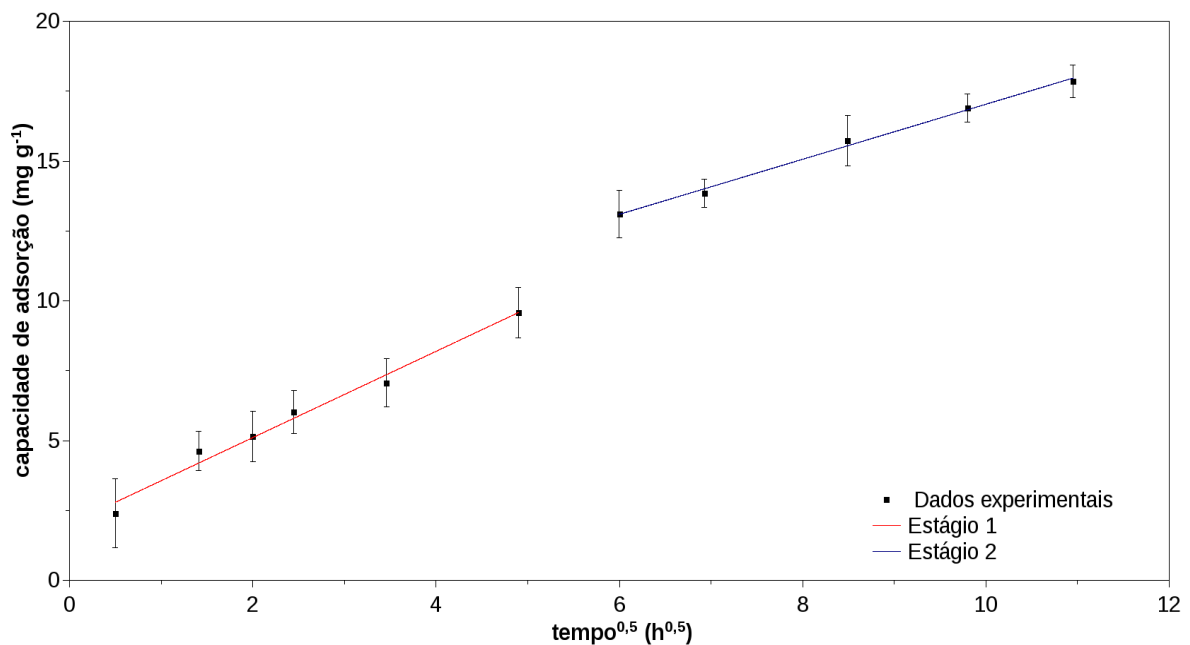


Figura 21: Modelo de difusão intrapartícula para adsorção do herbicida diuron em OG

Verificando as Tabela 5 e **Erro! Fonte de referência não encontrada.** é possível observar que no estágio 1 do modelo os valores encontrados para constante difusiva (K_p) são

maiores do que no estágio 2, além de a influência camada limite (C) ser menor para a adsorção dos contaminantes, resultado semelhante foi encontrado por Konicki; Aleksandrak & Mijowska, (2017). Entretanto, não foi possível determinar o tempo de equilíbrio no processo de adsorção do diuron no intervalo de tempo estudado, uma vez que, ao analisar a Figura 19 é possível observar que mesmo após a realização de 5 dias de ensaio o óxido de grafeno continua a adsorver o herbicida presente na solução, sendo assim, uma vez que o tempo de equilíbrio não pode ser determinado não foi possível realizar os ensaios de isoterma para o contaminante diuron.

4.12. ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Analisando as Figura 22, Figura 23, Figura 24 e a

Tabela 7 é possível afirmar que o modelo de isoterma que melhor descreve o fenômeno de adsorção da atrazina é o modelo de isoterma de Langmuir. Embora não é possível afirmar que todas as hipóteses propostas pelo modelo de Langmuir estão sendo satisfeitas, é plausível supor que o processo de adsorção ocorre em sítios ativos específicos, sendo que tal suposição está de acordo com o observado na análise ATR – FTIR.

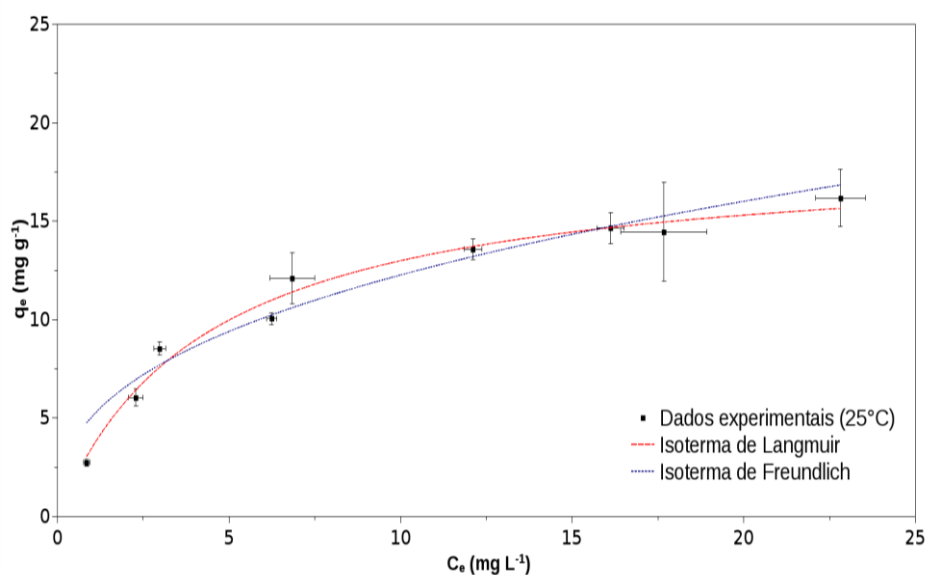


Figura 22: Isoterma de adsorção do herbicida atrazina em óxido de grafeno a 25°C.



Figura 23: Isoterma de adsorção do herbicida atrazina em óxido de grafeno a 35°C.

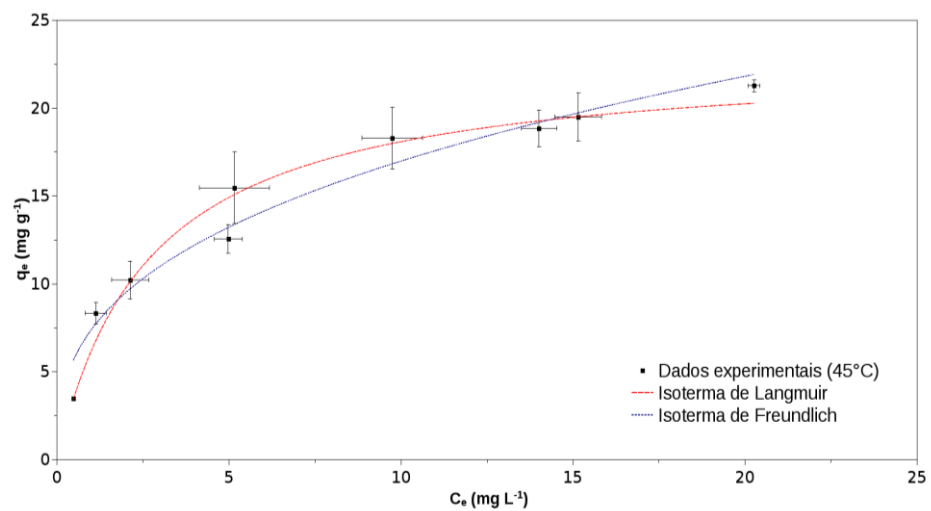


Figura 24: Isoterma de adsorção do herbicida atrazina em óxido de grafeno a 45°C.

Tabela 7. Parâmetros dos modelos de isotermas determinados para adsorção de atrazina em OG.

Temperatura (°C)	Modelo de Isoterma				
	Langmuir		Freundlich		
	K_L	Q_{max}	K_f	n	
25		$0,231 \pm 0,031$	$18,617 \pm 0,788$	$5,065 \pm 1,011$	$2,604 \pm 0,508$
	r^2_{ajus}		0,975		0,871
	χ^2		0,434		2,487
35		$0,279 \pm 0,037$	$21,405 \pm 0,844$	$5,710 \pm 0,622$	$2,482 \pm 0,255$
	r^2_{ajus}		0,976		0,965
	χ^2		0,570		0,943
45		$0,351 \pm 0,065$	$23,438 \pm 1,215$	$7,143 \pm 1,250$	$2,622 \pm 0,472$
	r^2_{ajus}		0,954		0,891
	χ^2		1,464		3,967

Embora os sítios de adsorção sejam grupos oxigenados distintos e insaturações que atuam como sítios de adsorção da molécula de atrazina, pode-se dizer que interações são fracas e provenientes das forças de van der Waals, sendo possível sugerir que tais sítios de adsorção possuem energias de adsorção muito próximas. Além disso, analisando as isotermas é possível afirmar que o processo de adsorção é favorecido com o aumento da temperatura, indicando o caráter endotérmico do processo, sendo que, houve variação da capacidade máxima de adsorção de 18 mg g^{-1} a 25°C para 23 mg g^{-1} a 45°C .

4.13. TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

Analisando a **Erro! Fonte de referência não encontrada.** obtida a partir da Figura 25 pelo método descrito e aplicando as equações (7), (8) e (9) foi possível determinar os parâmetros termodinâmicos que constam na Tabela 8.

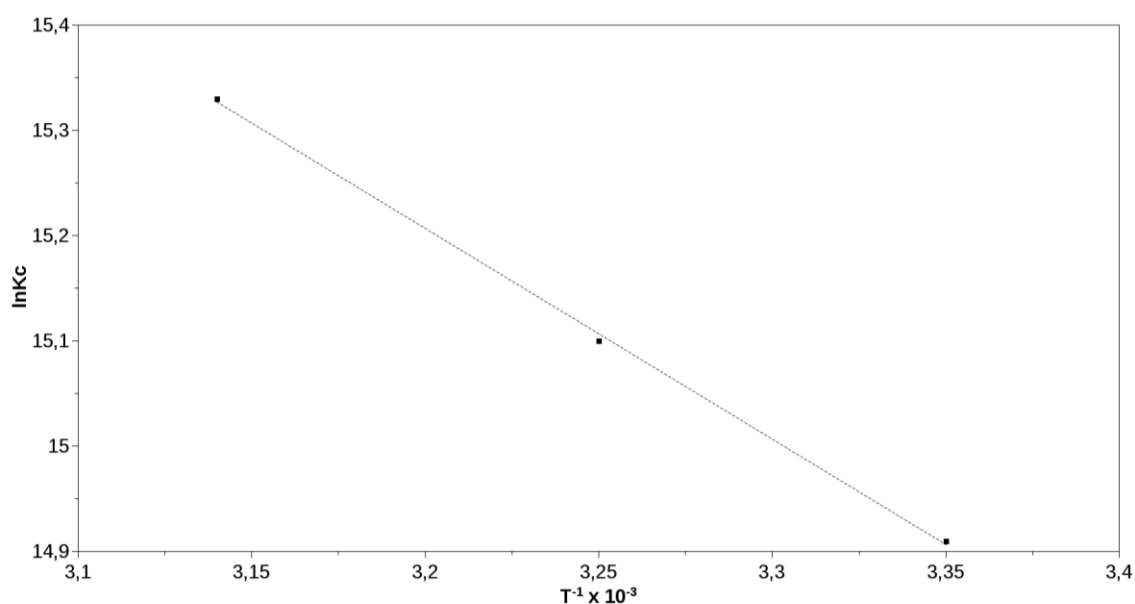


Figura 25: Logaritmo da constante de equilíbrio pelo inverso da temperatura para determinação dos parâmetros termodinâmicos.

Tabela 8. Parâmetros de ajustes determinados para cálculo das propriedades termodinâmicas.

$y = Ax + B$			
A	B	r^2	χ^2
$-2,002 \pm 0,055$	$2,161 \pm 0,178$	0,999	$6,661 \times 10^{-5}$

Tabela 9. Parâmetros termodinâmicos determinados nos processos adsorção de atrazina em OG.

Temperatura (°C)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
25 ± 1	-36,957		
35 ± 1	-37,426	16,494	179,200
45 ± 1	-37,995		

Ao observar a Tabela, é possível afirmar que o aumento da temperatura torna o processo de adsorção mais espontâneo já que, a variação da Energia Livre de Gibbs é maior

quanto maior a temperatura ($\Delta G^{45^\circ\text{C}} < \Delta G^{35^\circ\text{C}} < \Delta G^{25^\circ\text{C}} < 0$). Além disso, foi possível quantificar a variação da entropia, que representa a quantidade de energia perdida de forma irreversível durante o processo de adsorção. Já a entalpia é a energia trocada com a fronteira do sistema de adsorção, sendo que nesse caso, o fluxo de calor ocorre no sentido do meio ambiente para o sistema de adsorção. Como o valor de ΔH encontrado é positivo, é possível afirmar que o processo de adsorção é de natureza endotérmica, sendo uma adsorção física por conta da ordem de grandeza da variação de entalpia encontrada.

4.14. EFEITO DA INFLUÊNCIA DE SAIS NA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO

Conforme é possível observar nas Figura 26 e Figura 27 a presença dos sais Cloreto de Sódio (NaCl), Cloreto de Cálcio (CaCl_2) e Cloreto de Magnésio (MgCl_2) na mesma proporção molar não é favorável ao processo de adsorção, pois houve redução na capacidade de adsorção do material para ambos os contaminantes quando comparado com a solução sem a presença de íons.

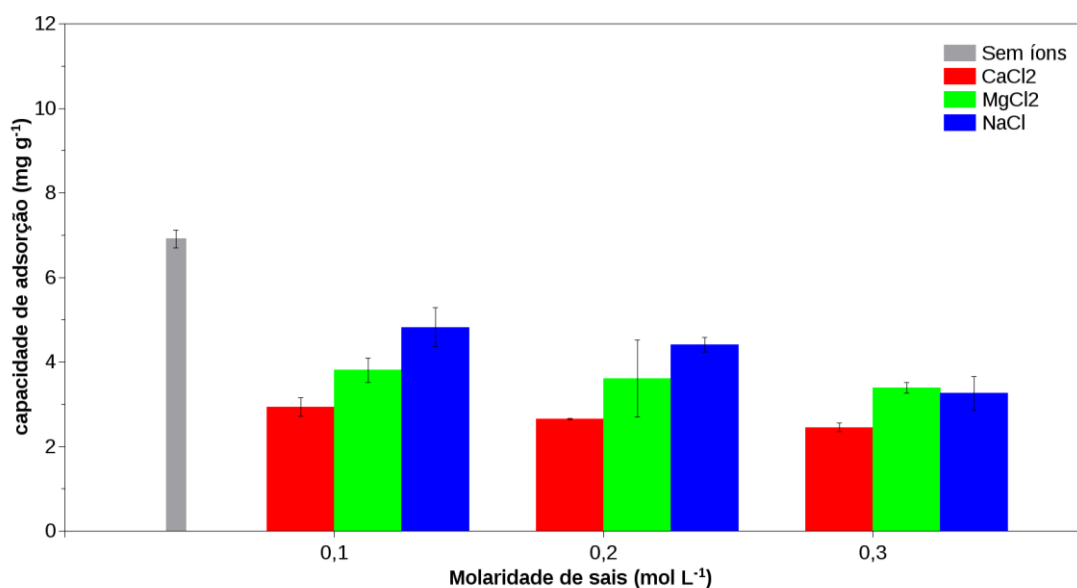


Figura 26: Efeito da concentração de sais sob a capacidade de adsorção do OG para o herbicida atrazina.

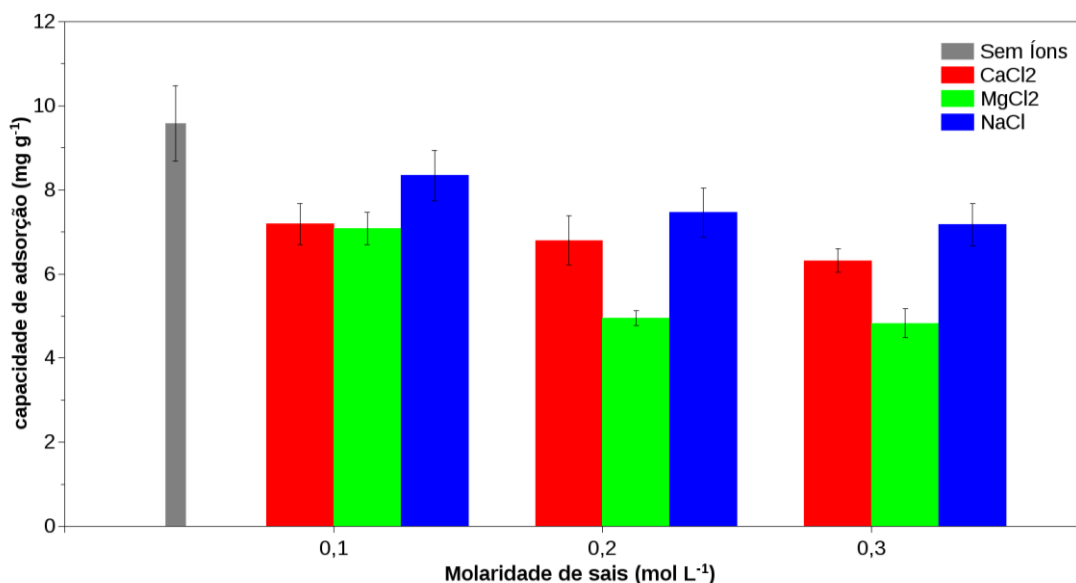


Figura 27: Efeito da concentração de sais sob a capacidade de adsorção do OG para o herbicida diuron.

Além disso, é possível constatar que sais nos quais os cátions são bivalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}) há maior redução da capacidade de adsorção do que sal cujo o cátion é monovalente (Na^+), pois a quantidade de íons dissociados no sistema é diferente quando comprado o sal mono valente com os sais bivalente. Ademais, foi possível verificar também que a capacidade de adsorção foi reduzida com o aumento da molaridade dos sais, sendo que resultados semelhantes quanto a influência da presença de íons no sistema de adsorção foram obtidos por Tan et al., (2017b) e Zhu et al., (2017).

A redução na capacidade de adsorção do OG pode ser atribuída a competição dos íons metálicos com os sítios de adsorção e ao efeito “squeeze-out”, gerado quando há concentrações de sais maiores do que 0,1 M, o que é desfavorável ao processo de adsorção. Esse efeito é atribuído a inserção dos íons na dupla camada elétrica fazendo com que haja formação estrutura agregadas no OG e, ou, neutralização dos grupamentos oxigenados disponíveis como sítios de adsorção (ERSAN *et al.*, 2017).

5. CONCLUSÃO

Com o presente trabalho, foi possível concluir que o óxido de grafeno pode ser empregado como material adsorvente para a remoção dos herbicidas atrazina e diuron. Com os experimentos realizados foi possível constatar que o pH inicial da solução é determinante para que o processo de adsorção ocorra com eficiência. Foi constatado que as melhores condições de adsorção do herbicida diuron em óxido de grafeno é em pH neutro, enquanto que para o herbicida atrazina a melhor condição ocorre em pH igual a 9. Todavia, ao realizar os experimentos de cinética de adsorção para determinação do tempo de equilíbrio, apenas o sistema contendo o herbicida atrazina entrou em equilíbrio, levando 72 horas para que o equilíbrio fosse alcançado. Já o sistema contendo o herbicida diuron não apresentou característica de um sistema de adsorção em equilíbrio mesmo após 120 horas de interação adsorvato – adsorvente. Além disso, foi possível afirmar que para o herbicida atrazina há influência da temperatura na capacidade de adsorção no equilíbrio e a capacidade máxima de adsorção é favorecida com o aumento da temperatura, sendo constatado que a capacidade máxima de adsorção variou de 18 mg g⁻¹ a temperatura de 25°C para 23 mg g⁻¹ a temperatura de 45°C. Outro sim, com a determinação dos parâmetros termodinâmicos da adsorção do herbicida atrazina, foi possível concluir que o processo é favorável termodinamicamente, uma vez que, a variação da Energia Livre de Gibbs (ΔG) é negativa, além disso, há um favorecimento da adsorção da atrazina com o aumento da temperatura conforme foi possível verificar com o aumento da capacidade de adsorção. Quanto ao calor trocado durante o processo de adsorção, pode-se dizer que a adsorção é de natureza endotérmica com a ordem de grandeza característica de adsorção física. Além disso, é possível concluir que a presença de eletrólitos prejudica o processo de adsorção para ambos os contaminantes a medida que a concentração de sais aumenta e conforme a característica do cátion presente no sal.

6. REFERÊNCIAS

ABARIKWU, Sunny O.; PANT, Aditya B.; FAROMBI, Ebenezer O. Effects of quercetin on mRNA expression of steroidogenesis genes in primary cultures of Leydig cells treated with atrazine. *Toxicology in Vitro*, v. 27, n. 2, p. 700–707, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tiv.2012.11.005>>.

BAKKE, Berit *et al.* Exposure to atrazine and selected non-persistent pesticides among corn farmers during a growing season. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, v. 19, n. 6, p. 544–554, 2009. Disponível em: <<http://www.nature.com/doifinder/10.1038/jes.2008.53>>.

BALAKRISHNA, Keshava *et al.* A review of the occurrence of pharmaceuticals and personal care products in Indian water bodies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 137, n. April 2016, p. 113–120, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ecoenv.2016.11.014>>.

BANERJEE, Priya *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. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2016.01.021>>.

BARRIOS-ESTRADA, Carlos *et al.* Emergent contaminants: Endocrine disruptors and their laccase-assisted degradation – A review. *Science of the Total Environment*, v. 612, p. 1516–1531, 2018.

BOTAS, Cristina *et al.* Graphene materials with different structures prepared from the same graphite by the Hummers and Brodie methods. *Carbon*, v. 65, p. 156–164, 2013.

BOYD, Eldon M; KRUPA, Vincent. Diuron Toxicity. *J. Agric. Food Chem.*, 1970, 18 (6), pp 1104–1107, v. 18, n. 6, p. 4–7, 1970. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jf60172a015>>.

BRASIL. *Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de Setembro de 2017.* . Brasília: Diário Oficial da União. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2017/prc0005_03_10_2017.html>. , 2017

BU, Qingwei *et al.* Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: A review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 262, p. 189–211, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.08.040>>.

CATALKAYA, Ebru Cokay; KARGI, Fikret. Dehalogenation, degradation and mineralization of diuron by peroxone (peroxide/ozone) treatment. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, v. 44, n. 6, p. 630–638, 2009.

CHOWDHURY, Shamik; BALASUBRAMANIAN, Rajasekhar. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 204, p. 35–56, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2013.12.005>>.

DA SILVA SIMÕES, Mellina *et al.* The metabolic effects of diuron in the rat liver. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, v. 54, n. June, p. 53–61, 2017.

DE MENDONÇA, João Paulo A. *et al.* The role of sulfate in the chemical synthesis of graphene oxide. *Materials Chemistry and Physics*, v. 215, n. May, p. 203–210, 2018.

DISSANAYAKE, D. M. Aradhana S.; CIFUENTES, Marie P.; HUMPHREY, Mark G. *Optical limiting properties of (reduced) graphene oxide covalently functionalized by coordination complexes. Coordination Chemistry Reviews*. [S.l.]: Elsevier B.V. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.05.003>>. , 2018

EBELE, Anekwe Jennifer; ABOU-ELWAFAB ABDALLAH, Mohamed; HARRAD, Stuart. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants*, v. 3, n. 1, p. 1–16, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.emcon.2016.12.004>>.

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

EVGENIDOU, Eleni N.; KONSTANTINOUB, Ioannis K.; LAMBROPOULOU, Dimitra A. Occurrence and removal of transformation products of PPCPs and illicit drugs in wastewaters: A review. *Science of the Total Environment*, v. 505, p. 905–926, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.021>>.

GEANKOPLIS, C.J. *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. 3. ed. México: [s.n.], 1998.

GEISSEN, Violette *et al.* Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*, v. 3, n. 1, p. 57–65, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.iswcr.2015.03.002>>.

GIACOMAZZI, S.; COCHET, N. Environmental impact of diuron transformation: A review. *Chemosphere*, usar essa referência na minha apresentação, v. 56, n. 11, p. 1021–1032, 2004.

GIL, A. *et al.* Effect of dopants on the structure of titanium oxide used as a photocatalyst for the removal of emergent contaminants. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 53, p. 183–191, 2017a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2017.04.024>>.

GIL, A. *et al.* Effect of dopants on the structure of titanium oxide used as a photocatalyst for the removal of emergent contaminants. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 53, p. 183–191, 2017b. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2017.04.024>>.

GOGOI, Anindita *et al.* Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: A review. *Groundwater for Sustainable Development*, v. 6, n. January, p. 169–180, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.gsd.2017.12.009>>.

GU, Dungang; FEIN, Jeremy B. Adsorption of metals onto graphene oxide: Surface complexation modeling and linear free energy relationships. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 481, p. 319–327, 2015.

HEIDARIZAD, Mahdi; ŞENGÖR, S. Sevinç. Synthesis of graphene oxide/magnesium oxide nanocomposites with high-rate adsorption of methylene blue. *Journal of Molecular Liquids*, v. 224, p. 607–617, 2016.

HOU, Xiudan *et al.* Graphene oxide reinforced ionic liquid-functionalized adsorbent for solid-phase extraction of phenolic acids. *Journal of Chromatography B*, v. 1072, n. August 2017, p. 123–129, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jchromb.2017.11.013>>.

HU, Tao; DING, Shijie; DENG, Huijuan. Application of three surface complexation models on U(VI) adsorption onto graphene oxide. *Chemical Engineering Journal*, v. 289, p. 270–276, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.030>>.

ISLAM, Faisal *et al.* Potential impact of the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on human and ecosystems. *Environment International*, v. 111, n. December 2017, p. 332–351, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envint.2017.10.020>>.

KOMSKY-ELBAZ, Alisa; ROTH, Zvi. Effect of the herbicide atrazine and its metabolite DACT on bovine sperm quality. *Reproductive Toxicology*, v. 67, p. 15–25, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.reprotox.2016.11.001>>.

KONICKI, Wojciech; ALEKSANDRZAK, Małgorzata; MIJOWSKA, Ewa. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on adsorption of cationic dyes from aqueous solutions using graphene oxide. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 123, p. 35–49, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2017.03.036>>.

KOVTYUKHOVA, Nina I. 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.

KYZAS, George Z.; MATIS, Kostas A. Nanoadsorbents for pollutants removal: A review. *Journal of Molecular Liquids*, v. 203, p. 159–168, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.01.004>>.

LIN, Tao; YU, Shilin; CHEN, Wei. Occurrence, removal and risk assessment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP) around Taihu Lake in China. *Chemosphere*, v. 152, p. 1–9, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.02.109>>.

LINGAMDINNE, Lakshmi Prasanna *et al.* Adsorption removal of Co(II) from waste-water using graphene oxide. *Hydrometallurgy*, v. 165, p. 90–96, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.10.021>>.

LIU, Jie *et al.* Microorganism-decorated nanocellulose for efficient diuron removal. *Chemical Engineering Journal*, v. 354, n. March, p. 1083–1091, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.08.035>>.

LU, Feng; ASTRUC, Didier. Nanomaterials for removal of toxic elements from water. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 356, p. 147–164, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.003>>.

LU, Lun; WANG, Jun; CHEN, Baoliang. Adsorption and desorption of phthalic acid esters on graphene oxide and reduced graphene oxide as affected by humic acid. *Environmental Pollution*, v. 232, p. 505–513, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.09.078>>.

MAILLER, R. *et al.* Removal of emerging micropollutants from wastewater by activated carbon adsorption: Experimental study of different activated carbons and factors influencing the adsorption of micropollutants in wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 1, p. 1102–1109, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.01.018>>.

MCCABE W.C, SMITH J.C, Harriot P. *Unit Operations Of Chemical Engineering, 5th Ed, McCabe And Smith.pdf*. [S.l: s.n.], 1999

MCELROY, Jane A. *et al.* Risk of breast cancer for women living in rural areas from adult exposure to atrazine from well water in Wisconsin. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, v. 17, n. 2, p. 207–214, 2007.

MEFFE, Raffaella; DE BUSTAMANTE, Irene. Emerging organic contaminants in surface water and groundwater: A first overview of the situation in Italy. *Science of the Total Environment*, v. 481, n. 1, p. 280–295, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.053>>.

MOSS, Stephen; ULBER, Lena; HOED, Ingrid Den. A herbicide resistance risk matrix. *Crop Protection*, v. 115, n. September 2018, p. 13–19, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cropro.2018.09.005>>.

NCIBI, Mohamed Chaker; SILLANPÄÄ, Mika. Optimizing the removal of pharmaceutical drugs Carbamazepine and Dorzolamide from aqueous solutions using mesoporous activated carbons and multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Molecular Liquids*, v. 238, p. 379–388, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.05.028>>.

ORERA, Victor M. *et al.* Design and characterization of macroporous alumina membranes for passive samplers of water contaminants. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 38, n. 4, p. 1853–1859, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.012>>.

PAPAGEORGIU, Myrsini; KOSMA, Christina; LAMBROPOULOU, Dimitra. Seasonal occurrence, removal, mass loading and environmental risk assessment of 55 pharmaceuticals and personal care products in a municipal wastewater treatment plant in Central Greece. *Science of the Total Environment*, v. 543, p. 547–569, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.047>>.

PEIGHAMBARZADEH, Sz. *et al.* Presence of atrazine in the biological samples of cattle and its consequence adversity in human health. *Iranian journal of public health*, v. 40, n. 4, p. 112–21, 2011. Disponível em: <<http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=3481744&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>>.

QU, Xiaolei; ALVAREZ, Pedro J J; LI, Qilin. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water Research*, v. 47, n. 12, p. 3931–3946, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2012.09.058>>.

ROBERT J. SILBEY, ROBERT A. ALBERTY, MOUNGI G. BAWEND. *Physical Chemistry*. 4th Editio ed. [S.l: s.n.], 2005. v. 1.

ROBERTS, Jenna *et al.* Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in Australia's largest inland sewage treatment plant, and its contribution to a major Australian river during high and low flow. *Science of the Total Environment*, v. 541, p. 1625–1637, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.03.145>>.

ROSAL, Roberto *et al.* Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water Research*, v. 44, n. 2, p. 578–588, 2010.

RUBIO-BELLIDO, M.; MORILLO, E.; VILLAVERDE, J. Effect of addition of HPBCD on diuron adsorption-desorption, transport and mineralization in soils with

different properties. *Geoderma*, v. 265, p. 196–203, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.11.022>>.

SANTHOSH, Chella *et al.* Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 306, p. 1116–1137, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.053>>.

SHAMAILA, Sajjad; SAJJAD, Ahmed Khan Leghari; IQBAL, Anum. Modifications in development of graphene oxide synthetic routes. *Chemical Engineering Journal*, v. 294, n. February, p. 458–477, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.109>>.

SHARMA, Anamika; JHA, Prashant; REDDY, Gadi V.P. Multidimensional relationships of herbicides with insect-crop food webs. *Science of the Total Environment*, v. 643, p. 1522–1532, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.312>>.

SHENG, Guodong *et al.* Adsorption and co-adsorption of graphene oxide and Ni(II) on iron oxides: A spectroscopic and microscopic investigation. *Environmental Pollution*, v. 233, p. 125–131, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.10.047>>.

SIDNEY SECKLER FERREIRA FILHO. *Tratamento de água: concepção, projeto e operação de estações de tratamento*. 1. ed. Rio de Janeiro -RJ: [s.n.], 2017.

SIVARAJASEKAR, N. *et al.* Fixed-bed adsorption of atrazine onto microwave irradiated Aegle marmelos Correa fruit shell: Statistical optimization, process design and breakthrough modeling. *Journal of Molecular Liquids*, v. 241, p. 823–830, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.064>>.

SOLÍS, Rafael R. *et al.* Ozonation, photocatalysis and photocatalytic ozonation of diuron: Intermediates identification. *Chemical Engineering Journal*, v. 292, p. 72–81, 2016.

SOPHIA A., Carmalin; LIMA, Eder C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, v. 150, n. June 2017, p. 1–17, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.12.026>>.

SPINA, Federica *et al.* Removal of micropollutants by fungal laccases in model solution and municipal wastewater: Evaluation of estrogenic activity and ecotoxicity. *Journal of Cleaner Production*, v. 100, p. 185–194, 2015.

STACHOWSKI-HABERKORN, Sabine *et al.* Multigenerational exposure of the microalga *Tetraselmis suecica* to diuron leads to spontaneous long-term strain adaptation. *Aquatic Toxicology*, v. 140–141, p. 380–388, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.aquatox.2013.06.016>>.

STUART, Marianne *et al.* Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater. *Science of the Total Environment*, v. 416, p. 1–21, 2012. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.072>>.

SUÁREZ-IGLESIAS, Octavio *et al.* Graphene-family nanomaterials in wastewater treatment plants. v. 313, p. 121–135, 2017.

SUBEDI, Bikram *et al.* Mass loading and removal of pharmaceuticals and personal care products including psychoactives, antihypertensives, and antibiotics in two sewage treatment plants in southern India. *Chemosphere*, v. 167, p. 429–437, 2017. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.10.026>>.

SUN, Ken *et al.* Sorption and retention of diclofenac on zeolite in the presence of cationic surfactant. *Journal of Hazardous Materials*, v. 323, p. 584–592, 2017. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.08.026>>.

TAN, Ping *et al.* Effect of the degree of oxidation and defects of graphene oxide on adsorption of Cu 2+ from aqueous solution. *Applied Surface Science*, v. 423, p. 1141–1151, 2017a. Disponible em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433217319591>>.

TAN, Ping *et al.* Effect of the degree of oxidation and defects of graphene oxide on adsorption of Cu²⁺ from aqueous solution. *Applied Surface Science*, v. 423, p. 1141–1151, 2017b.

THINES, R. K. *et al.* Application potential of carbon nanomaterials in water and wastewater treatment: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 72, p. 116–133, 2017. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.018>>.

TRAN, Hai Nguyen *et al.* Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, v. 120, p. 88–116, 2017. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>>.

TRAN, Hai Nguyen; YOU, Sheng Jie; CHAO, Huan Ping. Thermodynamic parameters of cadmium adsorption onto orange peel calculated from various methods: A comparison study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 4, n. 3, p. 2671–2682, 2016. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.009>>.

TRAN, Ngoc Han *et al.* Occurrence and removal of multiple classes of antibiotics and antimicrobial agents in biological wastewater treatment processes. *Water Research*, v. 104, p. 461–472, 2016. Disponible em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.040>>.

TRAN, Ngoc Han; REINHARD, Martin; GIN, Karina Yew Hoong. Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review. *Water Research*, v. 133, p. 182–207, 2018. Disponible em: <<https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.12.029>>.

WESTWOOD, James H. *et al.* Weed Management in 2050: Perspectives on the Future of Weed Science. *Weed Science*, v. 66, n. 3, p. 275–285, 2018.

WORCH, Eckhard. *Adsorption Technology in Water Treatment*. [S.l: s.n.], 2012. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/view/books/9783110240238/9783110240238/9783110240238.xml>>.

XU, Huan *et al.* Interaction of Th(IV) with graphene oxides: Batch experiments, XPS investigation, and modeling. *Journal of Molecular Liquids*, v. 213, p. 58–68, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.11.022>>.

ZHANG, Yanyang *et al.* Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment. *NanoImpact*, v. 3–4, p. 22–39, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.impact.2016.09.004>>.

ZHOU, Xueyong; ZHOU, Xin. the Unit Problem in the Thermodynamic Calculation of Adsorption Using the Langmuir Equation. *Chemical Engineering Communications*, v. 201, n. 11, p. 1459–1467, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/00986445.2013.818541>>.

ZHU, Shuai *et al.* Adsorption of emerging contaminant metformin using graphene oxide. *Chemosphere*, v. 179, p. 20–28, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.03.071>>.