



Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul
Unidade Universitária de Dourados
Programa de Pós- Graduação em Recursos Naturais

**SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE
GRAFENO/HIDROTALCITA APLICADOS NA
DESCONTAMINAÇÃO DE MICROPOLUENTES EM
ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO**

Eliane Kujat Fischer

Dourados – MS
Fevereiro/2019





**SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE
GRAFENO/HIDROTALCITA APLICADOS NA
DESCONTAMINAÇÃO DE MICROPOLUENTES EM ÁGUAS
PARA CONSUMO HUMANO**

Acadêmica: **Eliane Kujat Fischer**
Orientador: **Prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro**

“Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em Recursos Naturais, área de concentração em Recursos Naturais, da Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Recursos Naturais”.

Dourados – MS
Fevereiro/2019



F562s Fischer, Eliane Kujat

Síntese de nanocompósitos de grafeno/hidrotalcita aplicados na descontaminação de micropoluentes em águas para consumo humano/ Eliane Kujat Fischer. – Dourados, MS: UEMS, 2019. 66p.

Dissertação (Mestrado) – Recursos Naturais –
Universidade Estadual de Mato Grosso do Sul, 2019.
Orientador: Prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro.

1. Adsorção. 2. Fenolftaleína . 3. Crômio(III) . 4. Leito fixo . 5.
Purificação de água. I. Cavalheiro, Alberto Adriano II. Título.

CDD 23. ed. - 363.7394

ELIANE KUJAT FISCHER

**SÍNTESE DE NANOCOMPÓSITOS DE
GRAFENO/HIDROALCITA APLICADOS NA
DESCONTAMINAÇÃO DE MICROPOLUENTES EM
ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO**

Este exemplar compreende a redação final da dissertação de mestrado defendida por Eliane Kujat Fischer.

Dourados/MS, 19 de fevereiro de 2019.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro –
Presidente



Prof. Dr. Adriano Heleno Akita



Prof. Dr. Thiago Sequinel

Dourados/MS, fevereiro de 2019.

“Tente uma, duas, três vezes e se possível tente a quarta, a quinta e quantas vezes for necessário. Só não desista nas primeiras tentativas, a persistência é amiga da conquista. Se você quer chegar aonde a maioria não chega, faça o que a maioria não faz.”

Bill Gates

*A Deus, que guia meus passos e me dá força para jamais desistir.
A meus pais, Hugo e Hilda por serem meu alicerce, pelo amor e carinho
que dedicam a mim.*

*A minha irmã Lidiane por não me deixar desistir quando as
dificuldades surgiram.*

*Aos meus sobrinhos lindos, Ana Luiza, Sofia Helena, Pedro Henrique e
Ana Laura por iluminarem a minha vida.*

Ao meu irmão Alexandre e cunhados, Junior e Maira, por todo o apoio.

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois sem Ele eu não teria força e coragem para enfrentar as dificuldades que surgem em meu caminho.

Aos meus pais Hugo e Hilda, pelo amor, carinho que dedicam a mim, também por terem me ensinado a lutar para realizar meus sonhos, sem precisar passar por cima dos outros, pois um bom caráter é minha ostentação.

A minha irmã Lidiane e seu esposo Júnior, por terem me dado todo o apoio durante essa caminhada nada fácil, seus importantes conselhos sobre a vida e também os puxões de orelha, me fizeram uma pessoa melhor.

Ao meu irmão Alexandro e cunhada Maira, por todo o apoio que me deram durante essa caminhada.

Ao meu orientador Prof. Dr. Alberto Adriano Cavalheiro, pelo apoio, confiança e incentivo durante a orientação, sendo imprescindível para a conclusão deste trabalho.

Aos amigos do grupo de pesquisa pelos bons momentos juntos. Em especial a Cintia Hisano, por toda a ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço por me encorajar a tentar de novo quando os experimentos não davam o resultado esperado.

Ao Prof. Dr. Lincoln Carlos Silva de Oliveira e a Dra. Silvanice Lopes dos Santos pela parceria nas caracterizações por Análise Térmica.

Ao Prof. Dr. Rony Gonçalves de Oliveira pela parceria nas caracterizações por espectroscopia Raman.

A Profa. Dra. Maria Aparecida Zaghete Bertochi e ao Prof. Dr. Rafael Ciola Amoresi, pelo apoio nas caracterizações por Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura.

Aos professores e secretários do PGRN, pelas dicas e críticas, tão importantes para o crescimento deste trabalho.

À UEMS, ao CNPq pela bolsa de mestrado e à Fundect pelo apoio financeiro ao projeto.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	20
2.1 Objetivos Gerais	20
2.2 Objetivos Específicos	20
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	21
3.1 Micropoluentes	21
3.2 Processos de Adsorção.....	24
3.3 Grafeno	25
3.4 Hidrotalcita	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	29
4.1 Síntese do Grafeno.....	29
4.2 Síntese da Hidrotalcita (HT) e Compósito de Grafeno/Hidrotalcita (GF1HT).....	31
4.3 Caracterização das Amostras de Materiais Adsorventes	33
4.3.1 Parâmetros de controle do processo de purificação das amostras	33
4.3.2 Difração de Raios-X (DRX).....	33
4.3.3 Análise Termogravimétrica (TG).....	33
4.3.4 Espectroscopia Raman.....	34
4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	34
4.4 Testes de Remoção de Fenolftaleína e Crômio(III) em Água	34
4.5 Caracterização das Soluções de Micropoluentes	36
4.5.1 Espectroscopia na Região do UV-Vis	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1. Síntese e Caracterização dos Materiais Adsorventes	37
5.2. Estudos de Adsorção.....	50
5.2.1. Adsorção de crômio(III)	50
5.2.2. Adsorção de fenolftaleína.....	54
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	59
7. CONCLUSÕES	60
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Rearranjo estrutural da fenolftaleína sob alterações de pH.....	22
Figura 2. Grafeno como Matriz de todas as formas grafíticas: fulereno, nanotubos de carbono e grafite, respectivamente. Fonte: Adaptado de (GEIM & NOVOSELOV, 2007).....	26
Figura 3. Estrutura da Hidrotalcita de Magnésio e Alumínio (HT) com íon carbonato hidratado interlamelar.....	27
Figura 4. Imagens do processo de obtenção do óxido de grafite: a) oxidação do grafite a 0°C, b) decantação e c) secagem a 60°C.....	29
Figura 5. Síntese do Grafeno: a) ultrassonificação, b) redução e c) secagem.....	30
Figura 6. Fluxograma do procedimento de síntese do grafeno.....	31
Figura 7. Co-precipitação em pH 11 a) hidrotalcita b) nanocompósito de grafeno e hidrotalcita.....	32
Figura 8. Fluxograma do procedimento de síntese da hidrotalcita e do nanocompósito grafeno/hidrotalcita.....	32
Figura 9. Sistema utilizado para os testes de remoção por adsorção: a) bomba peristáltica b) solução poluente c) seringa contendo o material adsorvente d) retirada de alíquotas.....	36
Figura 10. Suspensões após decantação por 18 horas: a) hidrotalcita e b) nanocompósito grafeno/hidrotalcita.....	37
Figura 11. Variação do pH do filtrado durante a lavagem para as amostras de HT e GF1HT.....	38
Figura 12. Variação da condutividade iônica do filtrado durante a lavagem para as amostras de HT e GF1HT.....	38
Figura 13. Variação da quantidade de sólidos dispersos do filtrado durante a lavagem para as amostras de HT e GF1HT.....	39
Figura 14. Amostras secas: a) hidrotalcita e b) nanocompósito grafeno/hidrotalcita.....	40
Figura 15. Espectros Raman para as amostras de grafeno, hidrotalcita e nanocompósito hidrotalcita/grafeno.....	41
Figura 16. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de: a) grafeno, b) hidrotalcita e c) nanocompósito de grafeno e hidrotalcita.....	43
Figura 17. Análise de Energia Dispersiva de raios- X das amostras de grafeno, Hidrotalcita e nanocompósito de grafeno e hidrotalcita.....	44
Figura 18. Padrões de difração de raios-X das amostras de hidrotalcita e nanocompósito grafeno/hidrotalcita.....	46
Figura 19. Curvas termogravimétricas das amostras de grafeno, hidrotalcita e nanocompósito grafeno/hidrotalcita: a) TG e b) DTG.....	48

Figura 20. Espectros UV-Vis para as diferentes concentrações das soluções padrões de crômio(III).....	50
Figura 21. Curva de calibração para o crômio(III) a 360 nm.....	51
Figura 22. a) solução de crômio(III) e alíquotas retiradas após o teste de adsorção: b) algodão c) GF d) HT e) GF1HT.....	51
Figura 23. Espectros UV-Vis para as alíquotas obtidas nos testes de remoção de crômio(III).....	52
Figura 24. Materiais Adsorventes após a passagem da solução de crômio(III): a) GF, b) HT e c) GF1HT.....	53
Figura 25. Espectros UV-Vis para as diferentes concentrações das soluções padrões de fenolftaleína.....	54
Figura 26. Curva de calibração para a fenolftaleína a 550 nm.....	55
Figura 27. Ln (absorbância) vs tempo para diferentes concentrações de [OH-]. Fonte: NICHOLSON, 1989.....	56
Figura 28. a) Solução de fenolftaleína e alíquotas retiradas após o teste de adsorção: b) algodão c) GF d) HT e) GF1HT.....	56
Figura 29. Espectros UV-Vis para as alíquotas obtidas nos testes de remoção de fenolftaleína.....	57
Figura 30. Materiais Adsorventes após a passagem da solução de fenolftaleína: a) GF b) HT e c) GF1HT.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Descrição das amostras obtidas e suas composições.....	29
Tabela 2. Descrição dos materiais adsorventes para a solução poluente de crômio(III).....	35
Tabela 3. Descrição dos materiais adsorventes para a solução poluente de fenolftaleína.....	35
Tabela 4. Perdas de massa observadas na análise térmica das amostras GF, HT e GF1HT.....	49
Tabela 5. Valores de Concentração obtidos para as soluções de crômio(III).....	53

Síntese de Nanocompósitos de Grafeno/Hidrotalcita Aplicados na Descontaminação de Micropoluentes em Águas para Consumo Humano

RESUMO

As argilas já são usadas em associação ao carvão ativado para purificação de água, mas o desenvolvimento deste tipo de material com uso da nanotecnologia pode elevar os processos de purificação de água a um patamar muito superior. As hidrotalcitas são argilas sintéticas que possuem estrutura lamelar que permite a intercalação de muitos compostos, como folhas de grafeno, um material com porosidade e capacidade adsorviva dezenas de vezes maiores que a do carvão ativado, gerando um compósito estruturado em nano-escala. Assim, este trabalho teve como objetivo a obtenção de compósitos nanoestruturados de grafeno e hidrotalcita para aplicação como adsorventes bifuncionais para remoção de crômio(III) e fenolftaleína visando aumentar a potabilidade da água. O grafeno foi obtido previamente através de reações sequenciais de oxidação e redução e ultrassonificação de grafite em pó, sendo posteriormente adicionado no processo de precipitação da hidrotalcita carbonatada de magnésio e alumínio com hidróxido de sódio. Os materiais foram levados a um processo de digestão a 60°C na solução precipitante por 6 horas e purificados com água destilada. Os materiais adsorventes foram caracterizados por análise térmica, difração de raios-X, espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura. Os dados obtidos pela análise térmica mostraram a influência do grafeno no material compósito em relação a amostra pura de hidrotalcita. Os espectros Raman permitiram concluir que há sinergia no compósito, apresentando uma absorbância muito alta e em uma extensa faixa de número de onda, se comparados com os materiais em suas formas isoladas. Já os dados de difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura mostraram que a estrutura e a morfologia predominantes nos compósitos são regidas pelas características intrínsecas da hidrotalcita, prevalecendo a estrutura lamelar com partículas entre 20 e 100 nm de diâmetro. Os testes de remoção de crômio(III) e fenolftaleína, utilizando os materiais adsorventes sintetizados, grafeno, hidrotalcita e nanocompósito grafeno/hidrotalcita, foram realizados em um sistema adaptado de adsorção em leito fixo. As alíquotas obtidas neste teste foram analisadas por espectroscopia na região do UV-Vis e indicaram a diminuição da concentração de crômio(III) e fenolftaleína, após a passagem pelo material adsorvente. A adsorção para o crômio(III) se mostrou mais acentuada na amostra de hidrotalcita e desempenha este papel no nanocompósito grafeno/hidrotalcita, pois o grafeno em sua forma isolada não apresenta bom desempenho. De modo oposto, a fenolftaleína é mais bem adsorvida na fase grafeno do nanocompósito, como demonstrado pelo bom desempenho do grafeno e péssimo desempenho para a hidrotalcita, em suas formas isoladas. Ficou evidenciado, portanto, que a amostra de nanocompósito grafeno/hidrotalcita apresenta alto desempenho de adsorção para os dois tipos de adsorvatos, independente do fato de suas fases isoladas grafeno e hidrotalcita, apresentarem desempenhos ligeiramente melhores para apenas um dos tipos de adsorvatos.

Palavras-Chave: *adsorção, fenolftaleína, crômio(III), leito fixo, purificação de água.*

Synthesis of Graphene / Hydrotalcite Nanocomposites Applied in Decontamination of Micropollutants in Waters for Human Consumption

ABSTRACT

Clays are already used in association with activated charcoal for water purification, but the development of this type of material using nanotechnology can elevate water purification processes to a much higher level. Hydrotalcites are synthetic clays that have a lamellar structure that allows the intercalation of many compounds, such as graphene sheets, a material with porosity and adsorptive capacity tens of times larger than that of activated carbon, generating a composite nanoscale composite. The objective of this work was to obtain nanostructured graphene and hydrotalcite composites for use as bifunctional adsorbents for the removal of chromium (III) and phenolphthalein in order to increase water potability. Graphene was previously obtained through sequential reactions of oxidation and reduction and ultrasonification of graphite powder, and was subsequently added in the process of precipitation of carbonated hydrotalcite of magnesium and aluminum with sodium hydroxide. The materials were taken to a digestion process at 60°C in the precipitating solution for 6 hours and purified with distilled water. The adsorbent materials were characterized by thermal analysis, X-ray diffraction, Raman spectroscopy and scanning electron microscopy. The data obtained by thermal analysis showed the influence of graphene on the composite material relative to the pure sample of hydrotalcite. The Raman spectra allowed concluding that there is synergy in the composite, presenting a very high absorbance and an extensive range of wave number, when compared to the materials in their isolated forms. However, the X-ray diffraction and scanning electron microscopy data show that the predominant structure and morphology of the composites are governed by the intrinsic characteristics of the hydrotalcite, with a prevailing lamellar structure with particles between 20 and 100 nm in diameter. The tests for the removal of chromium(III) and phenolphthalein, using the adsorbent materials, graphene, hydrotalcite and graphene/hydrotalcite nanocomposite, were carried out in a fixed bed adsorption system. The aliquots obtained in this test were analyzed by spectroscopy in the UV-Vis region and indicated a decrease in the concentration of chromium(III) and phenolphthalein, after passage through the adsorbent material. The adsorption to the chromium(III) has shown to be more pronounced in the hydrotalcite sample and plays this role in the graphene/hydrotalcite nanocomposite, since the graphene in its isolated form does not perform well. Conversely, phenolphthalein is better adsorbed in the graphene phase of the nanocomposite, as demonstrated by the good performance of graphene and poor performance for hydrotalcite in its isolated forms. It was evidenced, therefore, that the sample of graphene/hydrotalcite nanocomposite presents high adsorption performance for the two types of adsorbates, independently of the fact that its isolated phases graphene and hydrotalcite, present slightly better performances for only one of the adsorbates types.

Keywords: *adsorption, phenolphthalein, chromium(III), fixed bed, purification of water.*

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional assumiu uma curva exponencial a partir da revolução industrial e só no último século a população mundial mais que dobrou, aumentando também o consumo direto de água. Entretanto, a água também é essencial para a produção de alimentos, vestuário, medicamentos e outros bens de consumo, o que faz com que a demanda de água no planeta aumente por um fator quadrático em relação ao aumento da população (FREITAS et al., 2018; COELHO et al., 2014).

A água potável é tida como recurso natural finito, mas somente se considerado o ciclo natural da água no planeta. Sob o ponto de vista da substância química água, seja ela doce, salgada ou poluída, sua quantidade no planeta é constante e não é reduzida por processos naturais ou ação antrópica. Em escala de tempo não muito longa, o ciclo hidrológico mantém a distribuição de água no planeta através dos fluxos de massas de ar úmido e de ar frio. As massas de ar úmido são produzidas, em grande parte, sobre os oceanos intertropicais, mas também sobre grandes bacias hidrográficas. O encontro destas massas de ar úmido com as massas de ar frio ao longo de todo o globo terrestre produzem gradientes complexos de precipitação pluviométrica no globo terrestre. É este processo o responsável por repor sazonalmente os mananciais hídricos dos continentes, alimentando córregos e rios e permitindo a fixação do homem em seus entornos (WEBER et al., 2013).

Enquanto a população se mantiver em nível aquém da oferta regulada pelo ciclo natural das águas, não há escassez de água em determinada região, mas se a ação antrópica (consumo direto de água, produção de alimentos e atividades industriais) for elevada, então o ciclo natural não é mais capaz de repor a água doce dos mananciais na mesma proporção em que é retirada. Além disso, mesmo quando o consumo antrópico está abaixo da oferta natural, outra ação humana compromete o uso da água, como consequência de sua contaminação de córregos e rios com esgoto urbano, efluentes industriais e atividades agropecuárias e também a contaminação dos lençóis freáticos pela infiltração de poluentes presentes em lixões (FREITAS et al., 2018; COELHO et al., 2014).

A maior parte dos compostos poluentes possuem alguma toxicidade ou persistência no meio aquático, sendo, muito deles bioacumulativos em várias espécies da fauna aquática, entrando na cadeia alimentar e atingindo a saúde humana. Mas, há diversos outros compostos com toxicidade altíssima, denominados de micropoluentes. Por

definição, micropoluentes são substâncias químicas com alta toxicidade mesmo em baixíssimas concentrações e que não são degradados naturalmente ou removidos dos corpos d'água por tratamentos convencionais. Entre os micropoluentes mais danosos estão os metais pesados, com alto potencial bioacumulativo e que não podem ser degradados por nenhum tipo de processo químico. Uma segunda classe são os hormônios sexuais estrógenos, naturais ou sintéticos, os quais são ocasionadores de perturbações graves no sistema endócrino. Há estudos relatando a feminização de espécies aquáticas expostas a este tipo de poluente orgânico (SONNENBERG & MULLER, 1993).

O desenvolvimento de métodos e processos para descontaminação de mananciais hídricos é complexo, pois envolve demanda, tecnologia, recursos financeiros e políticas públicas. Apesar disso, todas as ações de tratamento de água contaminada podem ser divididas em duas classes primordiais: consumo humano direto e recuperação ambiental. Os tratamentos de mananciais hídricos são mais complexos, pois envolvem a fauna e a flora *in situ*, o que demanda mais recursos, em geral, subordinados às políticas públicas. Em geral, este tipo de recuperação possui duas etapas comuns, iniciando com a interrupção da ação poluidora e, em seguida, executando ações de despoluição em grande escala, não necessariamente com alta tecnologia (SHANNON et al., 2008; TUNDISI, 2006).

Os processos de descontaminação de água destinada ao consumo humano, no entanto, exigem alta tecnologia, mas podem ser conduzidos em pequena escala. Como a complexidade de poluentes orgânicos é grande, não é possível desenvolver processos seletivos para cada substância orgânica poluente, como os hormônios, corantes ou os agrotóxicos. Por isso, a pesquisa e o desenvolvimento de tecnologias de descontaminação de água se valem de compostos modelos, como a fenolftaleína, uma substância usada como referência para validar processos de monitoramentos e descontaminação de várias substâncias poluentes, incluindo corantes e hormônios (STACKELBERG et al., 2007).

A água contaminada com micropoluentes orgânicos e destinada a consumo humano pode ser tratada por dois tipos de processos: Oxidação Avançada e Adsorção. Os Processos de Oxidação Avançada (POAs) geralmente usam semicondutores irradiados com luz ultravioleta ou reagentes oxidantes tipo Fenton ou ozônio. No entanto, possuem a desvantagem de serem aplicados somente em água previamente tratada, pois qualquer matéria orgânica compete com o micropoluente, reduzindo a eficiência do processo (BOLONG et al., 2009; ANDREOZZI et al., 1999).

Já os Processos de Adsorção se baseiam em materiais porosos reutilizáveis, permitindo o reuso por inúmeros ciclos de adsorção-dessorção. Podem ser usados materiais sintéticos, como sílicas mesoporosas, aluminossilicatos, argilas sintéticas, resinas de troca iônica, carvão ativado, grafeno, etc. Cada material possui uma característica distinta, variando também em capacidade adsorptiva e custo de obtenção. São duas as desvantagens dos processos de adsorção: a primeira é que eles estão sujeitos ao equilíbrio, permanecendo sempre uma pequena quantidade do poluente na água e, a segunda, é que é um processo mais lento que o POA. Por outro lado, há uma vantagem decisiva para os processos de adsorção, que é a capacidade de descontaminação de água contendo metais pesados. Logo, os processos de adsorção são mais versáteis e são capazes de produzir água potável em níveis aceitáveis para consumo humano direto a partir de água contaminada simultaneamente com poluentes orgânicos e metais pesados (SANTHOSH et al., 2016; QU, 2008; ALI & GUPTA, 2006).

Os metais pesados mais comuns em mananciais hídricos e em concentrações acima da permitida são: níquel, cobre, chumbo, cádmio, crômio e arsênio, pois estão presentes em uma infinidade de processos industriais e possuem fontes de contaminação bem comuns, como produtos de uso doméstico. No entanto, a contaminação ambiental por crômio é enorme por causa de sua ampla utilização em diversos processos agroindustriais e da lixiviação dos lixões e aterros sanitários. O crômio contém espécies aquossolúveis em dois principais estados de oxidação, Cr(III) e Cr(VI), que expõem diferenças químicas, toxicológicas e biológicas marcantes (ISLAM et al., 2015; MAHER et al., 2014).

A espécie Cr(III) é essencial para os mamíferos em uma estreita faixa de concentração, mas a espécie Cr(VI) é altamente tóxica em qualquer faixa de concentração, devido à facilidade de penetração celular e desencadeamento de processos oxidativos generalizados no organismo. Em contrapartida, a espécie trivalente é mais abundante e se interconverte na espécie hexavalente pela interação com matéria orgânica. Por isto, processos com capacidade para remover a espécie Cr(III) em água podem ser representativos para remoção dos demais metais pesados (KUMAR et al., 1997; MONTEIRO et al., 2002).

Para que o processo de adsorção exiba bom desempenho para micropoluentes orgânicos e metais pesados, ambos em baixíssimas concentrações, além de um “layout” de processo adequado, o material adsorvente deve ter determinadas características químicas e

morfológicas favoráveis. Do ponto de vista do “layout” de processo, a melhor alternativa é a utilização do material adsorvente em um “layout” de elemento filtrante e não de contato por imersão do sólido adsorvente em solução. Esta abordagem se fundamenta na diferença do tipo de contato sólido-solução que ocorre nos dois tipos de “layouts”, pois a quantidade residual do poluente na água a ser tratada depende da constante de equilíbrio. Se o sólido adsorvente estiver imerso na água a ser tratada, sempre haverá uma quantidade de micropoluentes remanescente em solução, como fruto do equilíbrio de adsorção em soluções mais concentradas. Já no “layout” de elemento filtrante, a solução contendo o micropoluentes atravessa longitudinalmente o sólido adsorvente, reduzindo a concentração em solução em progressão geométrica até a saída oposta (DONG et al., 2016).

Com o “layout” correto, entra em ação a natureza química e a morfologia do material. Dependendo do tipo de poluente, a superfície química deve apresentar afinidade moderada com o micropoluentes, para permitir o processo de dessorção para reuso, o que implica em uma grande resistência do material à lixiviação em água. Morfologicamente, o material deve ter área de superfície e porosidade satisfatórias, de modo a comportar grande carga de poluentes adsorvidos por massa de material adsorvente. Isso reduz a frequência com que o material adsorvente deva ser recuperado, tornando o material mais duradouro frente a vários ciclos de recuperação ou em relação ao volume tratado em fluxo contínuo por massa de material (LOUREIRO & KARTEL, 2006; AGUIAR & NOVAES, 2002).

Em geral, somente os materiais cerâmicos mesoporosos e as argilas, naturais ou sintéticas, possuem boa capacidade de adsorção para espécies iônicas ou moléculas com grande polaridade química. Por outro lado, resinas poliméricas e carvão ativado possuem boa capacidade de adsorção para moléculas com baixa ou nenhuma polaridade química. Por mais que as argilas naturais possam ser utilizadas para esta finalidade, uma série de contaminantes naturais destas argilas, incluindo microrganismos patogênicos, inviabiliza seu uso para tratamento de água para consumo humano direto. Por isso, a obtenção de argilas sintéticas parece ser a melhor abordagem (UDDIN, 2017).

A vantagem das argilas sintéticas em relação a outros adsorventes como resinas poliméricas, sílica e aluminossilicatos é seu baixo custo de obtenção, pois são compostas majoritariamente de silício, magnésio e alumínio, reagentes baratos e com grande oferta comercial devido a seu amplo uso em diversas áreas. Os silicatos solúveis são comercializados as dezenas de quilos por valores ínfimos, devido a grande utilização em

indústrias têxteis, automotivas e de construção civil. Do mesmo modo, os sais de alumínio e também de magnésio são usados para processos, desde o tratamento de água convencional no mundo inteiro, tendo uma indústria para sua produção em larga escala, como também como agentes neutralizantes em curtumes. Como estes precursores são de fácil processamento e abundantes no planeta, a estrutura logística de fornecimento está bem estabelecida, tornando-os a melhor matéria prima para a produção de argilas sintéticas de alto desempenho (YAGUB et al., 2014; AHMARUZZAMAN, 2011; HSU, 2009).

As argilas apresentam granulometria fina com diâmetro esférico equivalente menor que $2\mu\text{m}$. A área de superfície específica de uma argila é dada pela soma da área da superfície externa mais a área de superfície interna das partículas constituintes, expressa em $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. A porosidade das argilas varia de média a alta, o que permite a permeação de íons, mas retém grande quantidade de macromoléculas polares e quase a totalidade de microrganismos. Por este motivo, os potes de argila cozida, com pedras de filtro também de argila cozida ainda são as melhores formas de tratamento de água em lugares remotos, sem infraestrutura sanitária ou eletricidade (UDDIN, 2017; ROCHA et al., 2014).

Porém, há um grupo de argilas com estrutura lamelar, que possui a capacidade de adsorver íons em solução, podendo ser do tipo aniônica ou catiônica. Enquanto as argilas catiônicas são quase obrigatoriamente estruturadas por silicatos, as argilas aniônicas são estruturadas por hidróxidos duplos de magnésio. Entretanto, em ambas as argilas, o alumínio desempenha um papel fundamental, produzindo um desequilíbrio de cargas elétricas na estrutura, que dão origem a adsorção de espécies compensadoras de cargas. Apesar de cada material possuir vantagens e desvantagens, as argilas sintéticas aniônicas possuem maior desempenho adsorptivo para grande parte dos contaminantes naturais e a hidrotalcita de magnésio e alumínio é a mais adequada para a descontaminação de água destinada ao consumo humano (UDDIN, 2017).

As hidrotalcitas são os hidróxidos duplos lamelares (HDLs) mais estudados e comumente apresentam uma área superficial específica que varia de 50 a $80 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$. Porém, na literatura há relatos da ocorrência de uma área superficial específica de $200 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para uma amostra de HDL após tratamento hidrotérmico a 65°C . Além do tratamento hidrotérmico, outros fatores como velocidade de adição de reagentes, o tempo de síntese e a concentração dos reagentes, podem alterar a área superficial específica. Os HDLs apresentam diâmetro de poros entre 7,5 e 30,0 nm, classificados em mesoporos. No

entanto, quando calcinados a 450°C, apresentam um aumento na área superficial, pois com o aquecimento, são formados inúmeros poros pequenos de raio entre 2,0 a 4,0 nm, que correspondem a cerca de 60 % da área superficial do material (ROCHA et al., 2014; RODRIGUES, 2007).

Contudo, pequenas moléculas neutras ou de baixa polaridade seguem sem serem retidas pelas argilas. Este tipo de composto, no entanto, é eficientemente retido por outro tipo de material, o carvão ativado, notadamente diferente das argilas quanto às suas características químicas de superfície. O carvão ativado é uma forma de carbono amorfo com elevada área de superfície e microporosidade e, por isso, possui elevada energia de adsorção para moléculas apolares, sendo também capaz de adsorver íons complexos, como ácidos carboxílicos, aminoácidos e sais orgânicos. Por este motivo, pedras de filtro de argila são produzidas com carvão ativado em seu interior, tornando o processo de filtração de água para o consumo humano mais eficiente funcional, principalmente para remover odores em águas muito poluídas. Este tipo de arquitetura de material mostra que a sinergia entre as argilas e o carvão já é fato consumado há muito tempo (BELLINGIERI, 2004).

Entretanto, um alótropo do carbono, denominado grafeno, com propriedades extraordinárias e muito superiores às do carvão ativado, vem sendo muito pesquisado recentemente, principalmente devido ao desenvolvimento de técnicas mais simples de obtenção de grandes quantidades deste material. O grafeno possui grande estabilidade química, área superficial dezenas de vezes maiores do que o carvão ativado e microporosidade capaz de potabilizar a água do mar. Por este motivo, o grafeno é também eficiente para filtração de água contendo metais pesados (AVILA et al., 2017).

Porém, as características químicas do grafeno quando em meio aquoso dificultam sua utilização, pois sua polaridade química nula o faz coagular rapidamente, reduzindo seu desempenho para processos de tratamento por imersão e mesmo como elemento filtrante, devido à compactação excessiva que reduz drasticamente a vazão de filtração, tornando o processo excessivamente demorado (PERREAULT et al., 2015; ZHAO et al., 2012). Do ponto de vista da nanotecnologia, as argilas podem ser modificadas para incorporar a fase de carbono, desde que o carvão esteja reduzido à escala nanométrica, como é o caso do grafeno (AGHIGH et al., 2015).

Existem trabalhos relatando a preparação de compósitos de hidrotalcita com fases carbono e também de grafeno e seus precursores com fases inorgânicas baseadas em

hidróxidos e óxidos metálicos. O princípio da interação das espécies interlamelares com as lamelas é regido pelo desequilíbrio de cargas nas lamelas, originada da substituição parcial de magnésio divalente por alumínio trivalente, que atrai e fixa espécies aniônicas e moléculas polares como compensadores de carga. A superfície do grafeno obtido por reações de oxidação-redução apresenta pontos residuais com carga negativa, permitindo sua fixação nas hidrotalcitas. É esta sinergia que torna a hidrotalcita, uma argila aniônica, a mais adequada para interação com o grafeno, devido à atração das cargas opostas características de cada material (PERREAULT et al., 2015; ZHAO et al., 2012).

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais

Desenvolver metodologia de obtenção de compósitos nanoestruturados de hidrotalcita e grafeno para aplicação como material adsorvente bifuncional aplicado na purificação de água contaminada por micropoluentes orgânicos e metais pesados.

2.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar a argila aniônica de hidrotalcita de magnésio e alumínio através do método de precipitação por hidróxidos, caracterizando-a por diversas técnicas de investigação estrutural e morfológica;

2. Obter grafeno através de reações de oxirredução e ultrassonificação a partir de grafite em pó, caracterizando-o por diversas técnicas de investigação estrutural e morfológica;

3. Preparar o compósito nanoestruturado de hidrotalcita contendo 1 % em massa de grafeno, investigando a sinergia de fases e a morfologia do novo material através de diversas técnicas de caracterização estrutural e morfológica;

4. Avaliar a eficiência dos materiais adsorventes na remoção das espécies de Cr(III) e fenolftaleína presentes em soluções padronizadas, utilizando um sistema de adsorção em leito fixo, tendo o material adsorvente posicionado como elemento filtrante;

5. Analisar as alíquotas retiradas dos testes de adsorção por espectroscopia UV-Vis para determinar a concentração residual de micropoluentes na solução, construindo curvas de calibração de cada tipo de micropoluente.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Micropoluentes

Os micropoluentes orgânicos podem ser classificados em dois tipos: persistentes e emergentes. Os Micropoluentes Orgânicos Persistentes (POPs) são substâncias que possuem elevada refratariedade à degradação natural ou por biodegradação. Por este motivo, este tipo de substância pode permanecer indefinidamente no ambiente e ser bioacumulada em tecidos gordurosos de seres vivos, levando a um quadro crônico de intoxicação. Devido a sua alta toxicidade, mesmo em baixas concentrações, estas substâncias químicas podem também levar a um quadro agudo de intoxicação (FENT et al., 2006).

Já os micropoluentes emergentes são substâncias químicas recentes, detectadas ou quantificadas por técnicas analíticas mais sensíveis e complexas e cujo estudo de toxicidade ainda está em curso, bem como seus efeitos no meio ambiente. Alguns grupos de substâncias já estão definidos nesta classe, como os hormônios (endógenos e sintéticos), os fármacos, os produtos de higiene pessoal, os agrotóxicos, os corantes, entre outros (ALEXANDER et al., 2012; USEPA, 2010).

Um dos contaminantes emergentes que vem cada vez mais atraindo a atenção por sua ocorrência inexplicável é a fenolftaleína. Esta substância foi usada durante muito tempo como laxante, mas diversos casos de câncer colo-retal e irregularidades nos batimentos cardíacos associados ao uso deste composto são citados na literatura médica, levando a sua suspensão como medicamento em muitos países, inclusive o Brasil (COOPER et al., 2000; DUNNICK & HAILEY, 1996).

Apesar de sua comercialização como medicamento laxativo estar suspensa desde 2002, quantidades variáveis desta substância continuam a aparecer em diversos mananciais, o que tem intrigado a comunidade científica (PESCARA, 2014). Há informações sobre a persistência de fenolftaleína em água destinada ao consumo humano contaminada com efluentes agroindustriais (RAIMUNDO, 2011) e também sua presença em produtos importados de países sem tal proibição, como reportado pela ANVISA para suplementos a base de pólen de abelha dos lotes Forever Beautiful Bee Pollen (UPC #6333090804632) e Forever Beautiful Infinity (UPC #633090804649) (ANVISA, 2018).

A fenolftaleína, com nomenclatura IUPAC 3,3-Bis(4-hidroxifenil)-2-benzofuran-1(3H)-ona, muito conhecida por seu uso como indicador em titulações ácido-base. É comercializado como um pó cristalino fino, de coloração variando de branca a amarelo pálido e possui fórmula molecular $C_{20}H_{14}O_4$, com massa molar de $318,33 \text{ g mol}^{-1}$. Sua fórmula estrutural inclui grupos hidroxifenilas sujeitos a desprotonação em meio básico (entre valores de pH 8,2 a 10,0), dando origem a um grupo cetona, que rompe a ressonância das duplas ligações do anel benzênico a que este grupo está posicionado e confere à molécula uma coloração rosa intensa. Esta alteração é reversível, de modo que em meio ácido, o grupo cetona se converte novamente em hidroxila e a molécula volta a sua forma incolor em meio aquoso, como mostrado na Figura 1 (SYAHIRAH et al., 2018).

Porém, em soluções aquosas com valores de pH extremos, duas novas alterações aparecem na molécula. Em soluções extremamente ácidas, com valores de pH próximos de 0, a molécula adquire coloração laranja, enquanto em soluções extremamente básicas, em valores de pH maiores que 12, a molécula volta a se apresentar como incolor, devido a formação de um grupo carbinol (TAMURA et al., 1999). Devido ao equilíbrio estrutural entre as formas rosa e incolor em pH extremamente básico, é comum observar o esmaecimento da cor rosa em soluções com pH acima, entre 11 e 13, ao longo do tempo (WHO & IARC, 2000).

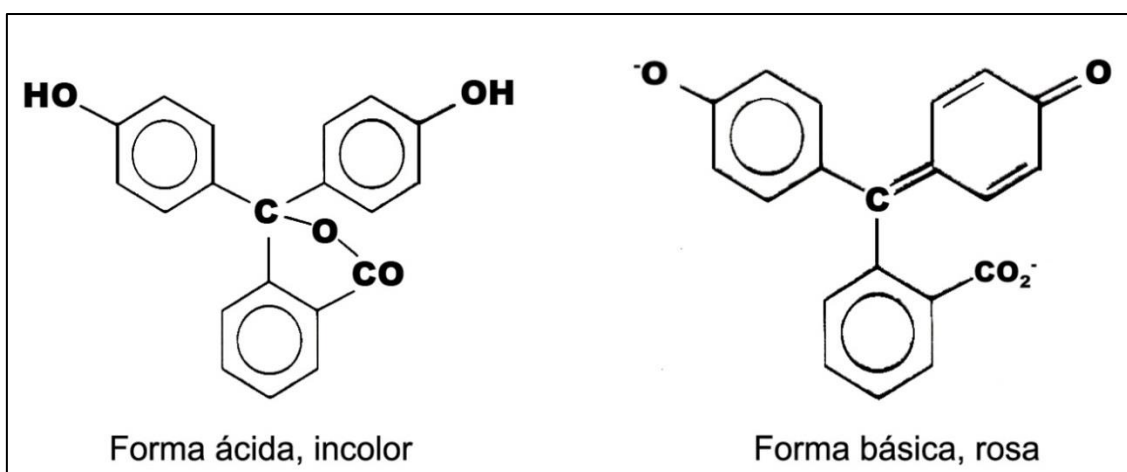


Figura 1. Rearranjo estrutural da fenolftaleína sob alterações de pH.

A fenolftaleína tem sido usada como molécula modelo para estudo de processos de adsorção em meio aquoso, pois possui grande facilidade de impregnação em adsorventes com baixa polaridade química, como o carvão ativado (TANSEL & NAGARAJAN, 2004) ou nanotubos de carbono (XUE et al., 2016; YU et al., 2015; PARMAR et al., 2014; VADI & NAMAVAR, 2013). Em contrapartida, a fenolftaleína também pode ser eficientemente adsorvida em estruturas porosas de argilas, como a hidrotalcita de zinco e alumínio (LATTERINI et al., 2002) e outros hidróxidos e óxidos metálicos (ANJUM et al., 2016).

Por outro lado, muitos metais podem ser incorporados aos sistemas aquáticos provenientes de materiais particulados na atmosfera ou em sedimentos do solo. Alguns estudos indicam que alguns íons metálicos são fortemente incorporados na matéria orgânica dissolvida ou suspensa em águas naturais através de transferência entre as fases sólidas e aquosas por processos de dissolução-precipitação, adsorção-dessorção ou processos biológicos (WOLLAST, 1982).

Um destes metais pesados é o cromo, que pode apresentar estados de oxidação entre -2 e +6, sendo os estados 0, +2, +3 e +6 os mais comuns. Nos meios hídricos prevalecem somente as formas: trivalente e hexavalente. O cromo trivalente atua como micronutriente essencial para o metabolismo de carboidratos e lipídios, enquanto que o cromo hexavalente é um agente genotóxico e carcinogênico (DAUDT & CANTO, 1995). No organismo humano, o cromo(III) é encontrado no nível de traços, mas é o responsável pela manutenção do fator de tolerância à glicose e age também no metabolismo de lipídios, contribuindo para a diminuição do nível de colesterol sanguíneo. Já o cromo(VI) apresenta efeitos tóxicos mesmo em níveis desprezíveis no organismo, ocasionando desde dermatites de contato até efeitos irritantes, corrosivos e carcinogênicos. Os compostos contendo cromo hexavalente podem penetrar facilmente através das membranas biológicas, onde a espécie hexavalente é reduzida à forma trivalente, levando à oxidação do tecido celular e causando perturbações metabólicas severas (COSTA et al., 2017).

As formas trivalente e hexavalente do cromo podem se interconverter também no meio aquático, quando o cromo trivalente entra em contato com a matéria orgânica e se interconverte em cromo hexavalente. No estômago humano, a absorção do cromo hexavalente e sua redução para cromo trivalente é dominada pela acidez do suco gástrico

ou presença de outros componentes dos alimentos, como o ácido ascórbico e compostos sulfídricos (DAUDT & CANTO, 1995; GONÇALVES, 2018).

Após adentrar no interior da célula, o cromo hexavalente é rapidamente reduzido a cromo trivalente pela hemoglobina e retículo endoplasmático. Devido a alta toxicidade do cromo, a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu a concentração máxima de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ para o despejo de efluente e $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ em água potável destinada ao consumo humano (COSTA et al., 2017; LIMA & MERÇON, 2011).

3.2 Processos de Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico de transferência de massa, a qual estuda a capacidade de certos sólidos particulados e/ou porosos (adsorventes) em concentrar na sua superfície ou no interior dos poros determinadas substâncias (adsorvatos). O processo de incorporação de adsorvatos presentes em meios líquidos ou gasosos é denominado de adsorção, enquanto a saída do adsorvato do material adsorvente para o meio circundante é denominada de dessorção (NASCIMENTO et al., 2014).

Devido à alta porosidade da maioria dos adsorventes, a adsorção pode ocorrer tanto nas paredes das partículas quanto em sítios específicos. Em alguns casos, como em materiais adsorventes de poros muito pequenos e área superficial específica muito maior que a superfície externa, em que é complexo distinguir entre os fenômenos de adsorção (substâncias retidas na superfície) e absorção (substâncias retidas no interior da partícula), utiliza-se o termo sorção para denominar genericamente ambos os fenômenos de incorporação de adsorvato pelos sólidos adsorventes (TEIXEIRA et al., 2010).

Dependendo da natureza das forças envolvidas e do tipo de interação, a adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física (fisiossorção) e adsorção química (quimiossorção). No caso de adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação eletrostática fraca que pode ser atribuída às forças de van der Waals. Enquanto que, na adsorção química há a ocorrência de troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química com a formação de uma monocamada de adsorvato na superfície sólida. Ao contrário do processo de fisiossorção, invariavelmente reversível, os

processos de quimiossorção são geralmente irreversíveis, pois as ligações químicas formadas entre as moléculas de adsorvato e sítios reativos da superfície do adsorvente não podem ser rompidas sem o fornecimento de grande energia (NASCIMENTO et al., 2014).

Além das características do material adsorvente e das características químicas da molécula de adsorvato, o “layout” adotado para conduzir o processo de adsorção também pode influenciar na eficiência do processo. O método de imersão é um deles e consiste em inserir uma quantidade de material adsorvente no meio a ser tratado, mantendo o sistema em constante agitação até que a transferência de massa da solução para o adsorvato atinja o equilíbrio (NETO et al., 2018; VEIT et al., 2008).

Já o método de adsorção em leito fixo consiste basicamente em passar a solução contendo o adsorvato por um leito fixo contendo um material adsorvente, provocando gradientes de transferência de massa que se reduzem ao longo do percurso até que não haja mais quantidade apreciável de adsorvato na saída da solução. Este método é frequentemente mais econômico que os outros métodos de adsorção, pois apresenta vantagens como utilização de espaços pequenos, simples operação e possibilidade de tratamentos de grandes volumes de solução de forma contínua, tornando mais fácil a sua adaptação para a escala industrial (NETO et al., 2018). O leito fixo é uma técnica amplamente usada e encontra aplicações em diversos campos, como por exemplo, na descoloração de óleo vegetal e mineral, purificação de proteínas, adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil, recuperação de aromas, entre outros (VEIT et al., 2008).

3.3 Grafeno

O grafeno é formado por uma monocamada de átomos de carbono sp^2 em um arranjo bidimensional (2D) de simetria hexagonal, a qual pode ser interpretada como uma unidade mínima composicional do grafite. O grafeno é a unidade básica para vários polimorfos de carbono, exceto o diamante (Figura 2). O fulereno (0D), por exemplo, é constituído por unidades de grafeno estruturadas em forma de esfera oca, enquanto os nanotubos de carbono (1D) possuem unidades de grafeno estruturadas de forma cilíndrica. Ambas as estruturas são mantidas por fortes ligações covalentes entre carbono com sp^2 . Mas, se o grafeno for empilhado camada sobre camada, através de interações de van der Waals, muito mais fracas do que aquelas que dão origem a fulerenos e nanotubos, então é

formada a estrutura do grafite (3D). Como ilustração deste arranjo no grafite, se um cristal de grafite tiver a espessura de 1 mm, então haverá aproximadamente 3 milhões de unidades de grafeno empilhadas (PERUZZO & CANTO, 2010; GEIM & NOVOSELOV, 2007).

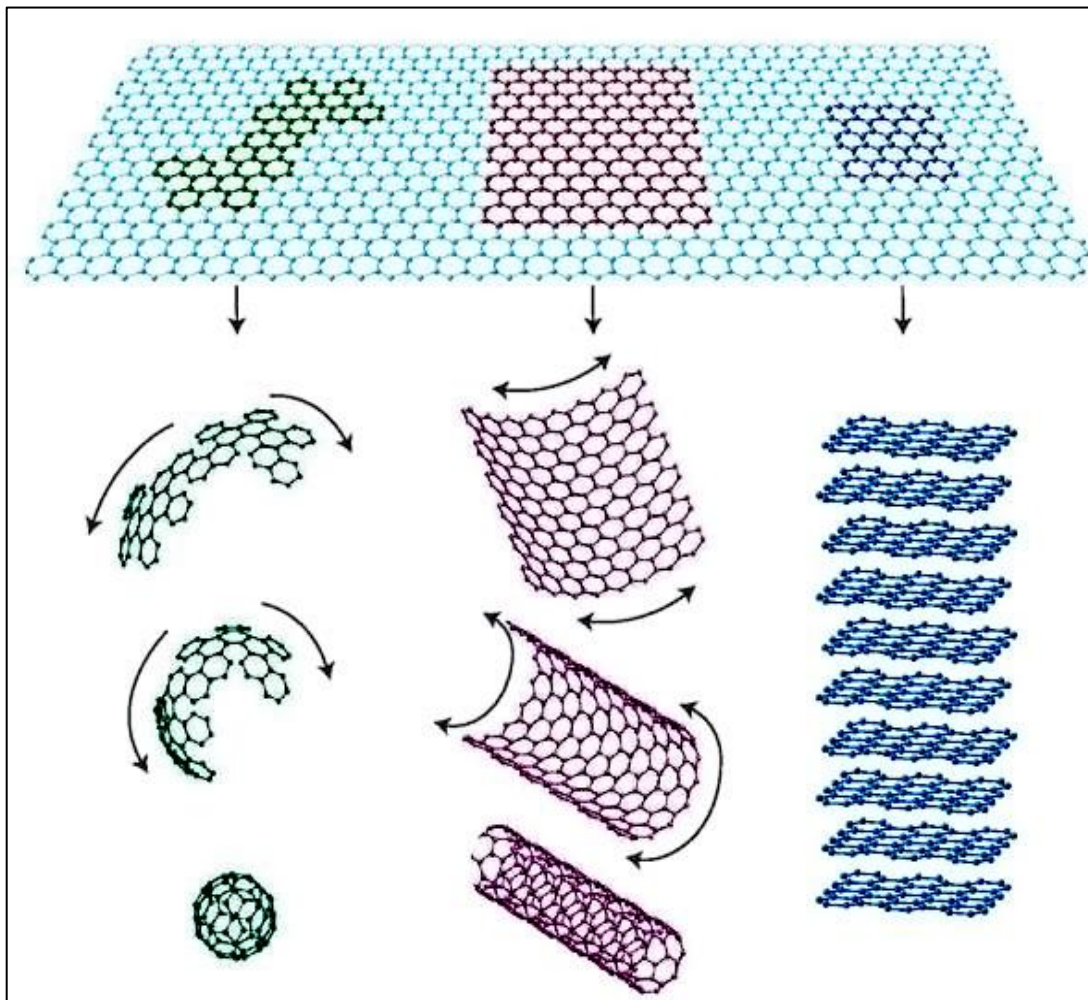


Figura 2. Grafeno como Matriz de todas as formas gráficas: fulereno, nanotubos de carbono e grafite, respectivamente. Fonte: Adaptado de (GEIM & NOVOSELOV, 2007).

Devido as suas propriedades espetaculares, o grafeno vem sendo aplicado na indústria de células solares, em dispositivos de cristais líquidos, em sensores moleculares e na produção de protótipos de transistores em escala nanométrica, entre outros (PERUZZO & CANTO, 2010). Por possuir grande área específica de superfície, o grafeno tem grande potencial de aplicação para dessalinizar a água do mar. No entanto, sua morfologia não é adequada devido a sua polaridade química nula, o que leva a rápida coagulação em meio aquoso, reduzindo sua eficiência e aumentando o custo do processo (AVILA et al., 2017; PERREAULT et al., 2015).

3.4 Hidrotalcita

Dentre as argilas aniônicas com estrutura de hidróxido duplo lamelar, a Hidrotalcita de Magnésio e Alumínio (HT) é uma das mais estudadas como material adsorvente. A estrutura HDL é um arranjo típico do mineral brucita $Mg(OH)_2$, mas são a substituições do cátions divalentes de magnésio por cátions trivalentes de alumínio que tornam as lamelas (camadas) carregadas positivamente. As lamelas são arranjos bidimensionais de simetria hexagonal, com as unidades mínimas conectadas através dos grupos hidroxilas (Figura 3). O excesso de cargas positivas no interior das lamelas atraem eletrostaticamente ânions hidratados, especialmente o carbonato, que acabam por se interpor no espaço interlamelar e arranjam a estrutura tridimensionalmente (LI et al., 2014; CREPALDI & VALIM, 1998) .

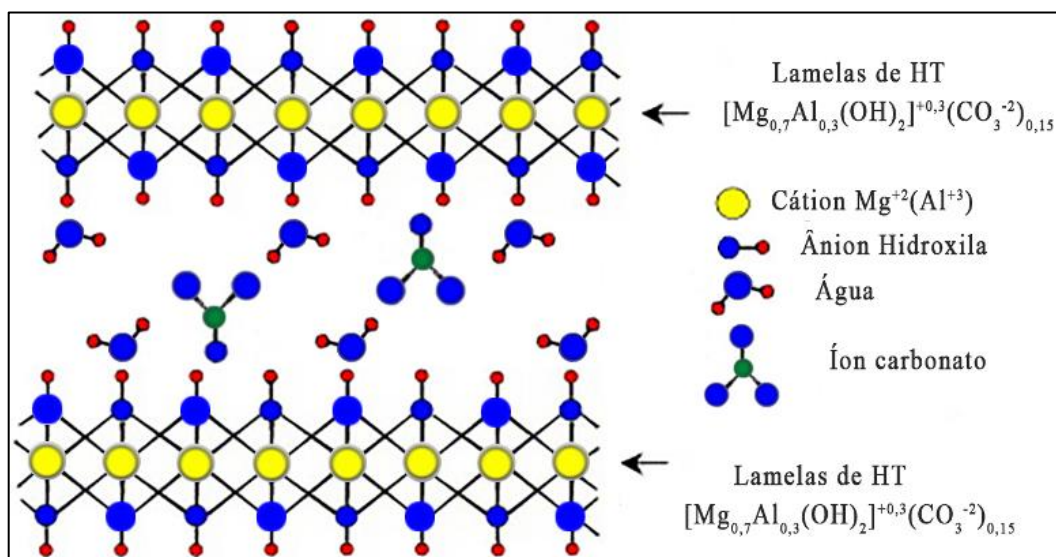


Figura 3. Estrutura da Hidrotalcita de Magnésio e Alumínio (HT) com íon carbonato hidratado interlamelar.

As hidrotalcitas possuem uma ampla habilidade de modificação composicional, causando diferentes afinidades químicas nas camadas interlamelares, que dependem do ânion a ser intercalado e da quantidade de água contida na estrutura do composto produzido. Assim, apesar da Hidrotalcita de magnésio e alumínio ser a mais comum e aplicada composição HDL, há inúmeras outras composições contendo cátions divalentes diferentes do magnésio Mg^{2+} , como os cátions Ca^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Mn^{2+} , e cátions trivalentes diferentes do Al^{3+} , como o Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} e Mn^{3+} , por exemplo.

A estrutura comum a toda HDL pode ser genericamente representada pela seguinte fórmula: $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$. Onde: M^{2+} representa o cátion metálico divalente, M^{3+} representa o cátion trivalente, A^{n-} representa um ânion intercalado, x é a razão $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ e m representa o número de mols de água (VIEIRA, 2009). Ainda assim, há uma forte relação entre a polarizabilidade dos cátions divalentes e trivalentes que regem as razões molares entre as espécies catiônicas divalentes e trivalentes para dar origem a estruturas estáveis. Um dado interessante é que somente o cátion trivalente de Al^{3+} é capaz de estabilizar qualquer tipo de estrutura HDL, independente do tipo de cátion divalente que as constituem (CREPALDI & VALIM, 1998).

A boa estabilidade das hidrotalcitas de magnésio e alumínio é o motivo principal para a escolha desta composição para “design” estrutural de compósitos adsorventes. A sinergia entre a simetria hexagonal das lamelas e também do grafeno, a natureza da interação eletrostática com ânions propiciada pela hidrotalcita e a superfície carregada de elétrons pi do grafeno podem tornar esta conjugação promissora, como demonstrado em trabalhos anteriores (PERREAULT et al., 2015; ZHAO et al., 2012).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foram obtidas três amostras, sendo estas: uma amostra de hidrotalcita carbonatada de magnésio e alumínio, uma amostra de grafeno e uma amostra de compósito de hidrotalcita contendo 1 % de grafeno, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Descrição das amostras obtidas e suas composições

Nomenclatura das amostras	Composição das amostras	Razão mássica de grafeno/hidrotalcita para os compósitos
GF	Grafeno	-----
HT	Hidrotalcita	-----
GF1HT	Grafeno/hidrotalcita	10 mg g ⁻¹

4.1 Síntese do Grafeno

A síntese do grafeno foi realizada em três etapas, de acordo com o trabalho de Hummers (1958), obtendo-se o óxido de grafite por oxidação do espaço interlamelar com permanganato de potássio e nitrato de sódio em meio ácido, seguido de neutralização, purificação e secagem (Figura 4).

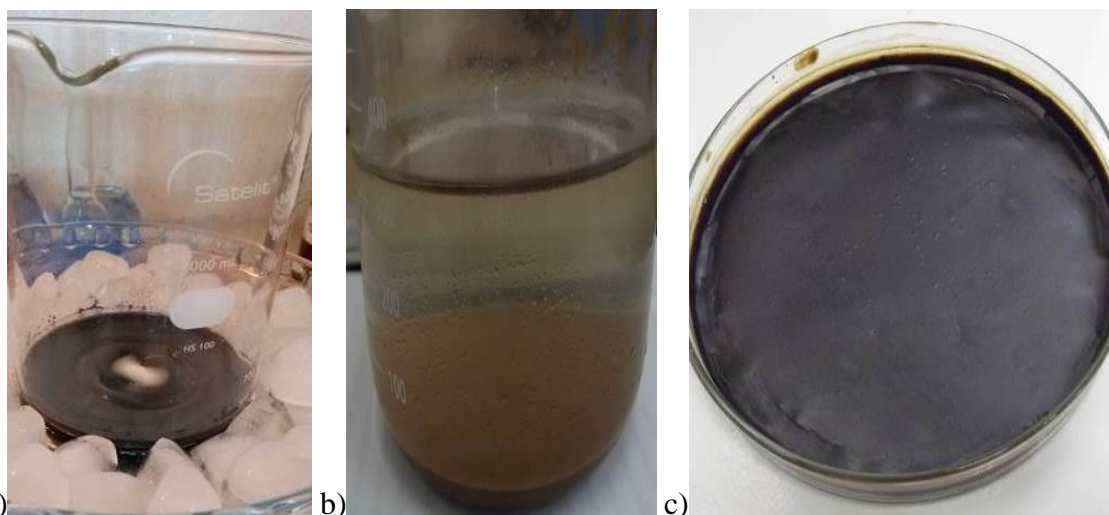


Figura 4. Imagens do processo de obtenção do óxido de grafite: a) oxidação do grafite a 0°C, b) decantação e c) secagem a 60°C.

Depois, o óxido de grafite purificado e seco foi esfoliado por ultrassonificação em meio básico, obtendo-se o óxido de grafeno em suspensão aquosa, o qual foi reduzido a grafeno com sulfato de hidrazina e decantado e seco a 60°C (Figura 5).



Figura 5. Síntese do grafeno: a) ultrassonificação, b) redução e c) secagem.

O fluxograma com o detalhamento das etapas envolvidas no procedimento de síntese do grafeno está demonstrado na Figura 6.

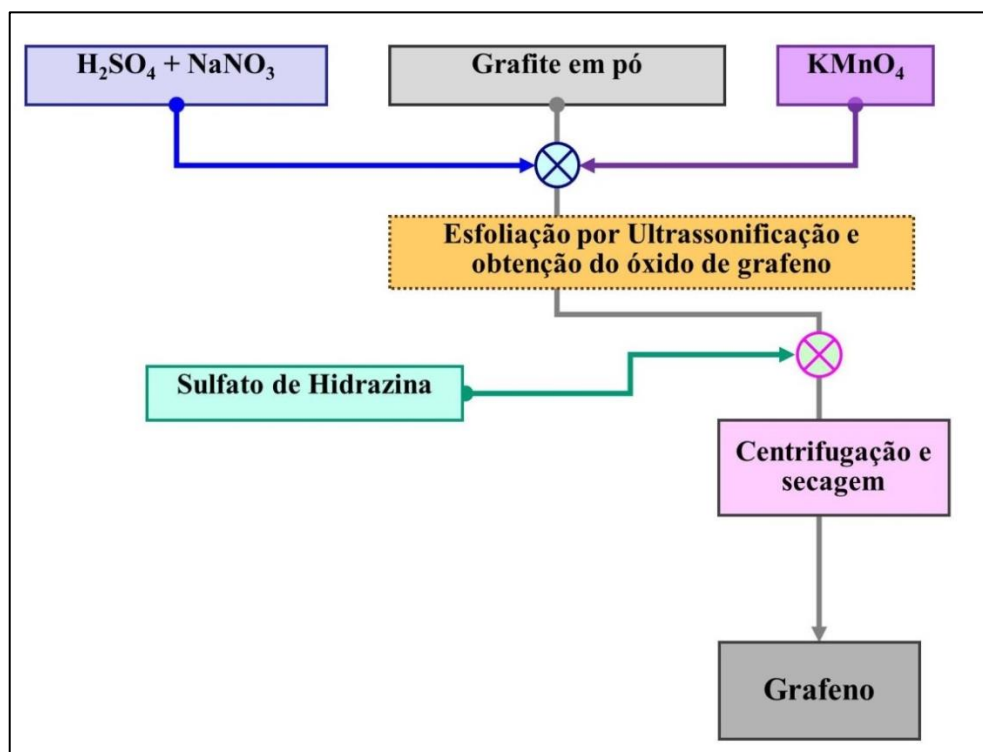


Figura 6. Fluxograma do procedimento de síntese do grafeno.

4.2 Síntese da Hidrotalcita (HT) e Compósito de Grafeno/Hidrotalcita (GF1HT)

A hidrotalcita de magnésio e alumínio pura foi obtida pelo método de co-precipitação, adicionando uma mistura precipitante de hidróxido de sódio e carbonato de sódio em uma solução mista de nitratos de magnésio e alumínio. Após ajuste de pH para 11, o meio reacional foi mantido em digestão por 6 horas a 60°C (Figura 7.a) e decantação por 18 horas em temperatura ambiente.

A suspensão de hidrotalcita foi levada à filtração a vácuo em funil de Buckner e a solução filtrada foi analisada por um medidor Multiparâmetros, de modo a controlar o pH, a condutividade e a quantidade de sólidos dispersos ao longo do processo de lavagem com água destilada. Após a purificação do precipitado com água destilada até condutividade constante para o filtrado, o precipitado foi seco em estufa a 100°C por 24 horas e levemente desaglomerado em almofariz de porcelana, de modo a obter a hidrotalcita na composição dada por $Mg_{0,7}Al_{0,3}(OH)_2(CO_3)_{0,15}$.

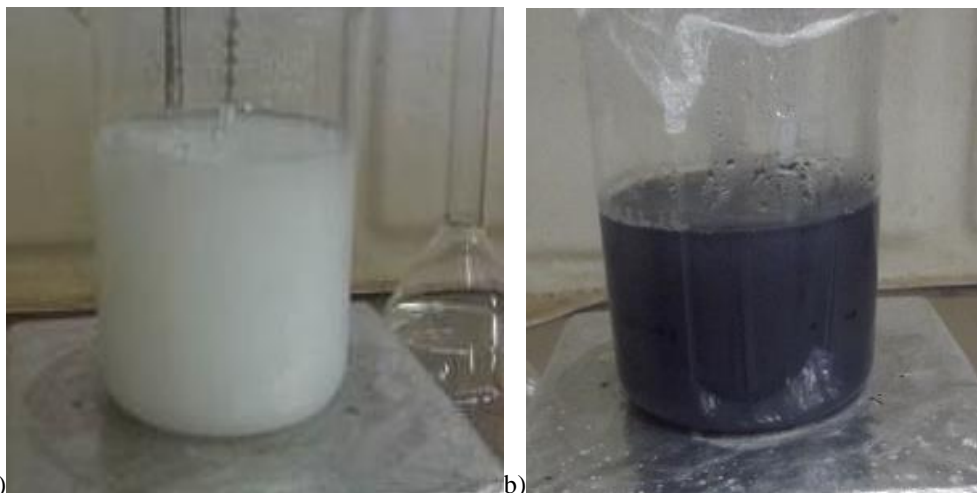


Figura 7. Co-precipitação em pH 11 a) hidrotalcita b) nanocompósito de grafeno e hidrotalcita.

Para a obtenção do nanocompósito, a quantidade calculada de grafeno foi adicionada na solução mista de nitratos de magnésio e alumínio, mantendo-se a agitação vigorosa da suspensão por 30 minutos, antes da adição da solução precipitante de hidróxido de sódio e carbonato de sódio (Figura 7.b). As demais etapas de purificação foram mantidas inalteradas em relação à amostra de hidrotalcita não conjugada. O fluxograma do procedimento de síntese da hidrotalcita e do nanocompósito está representado na Figura 8.

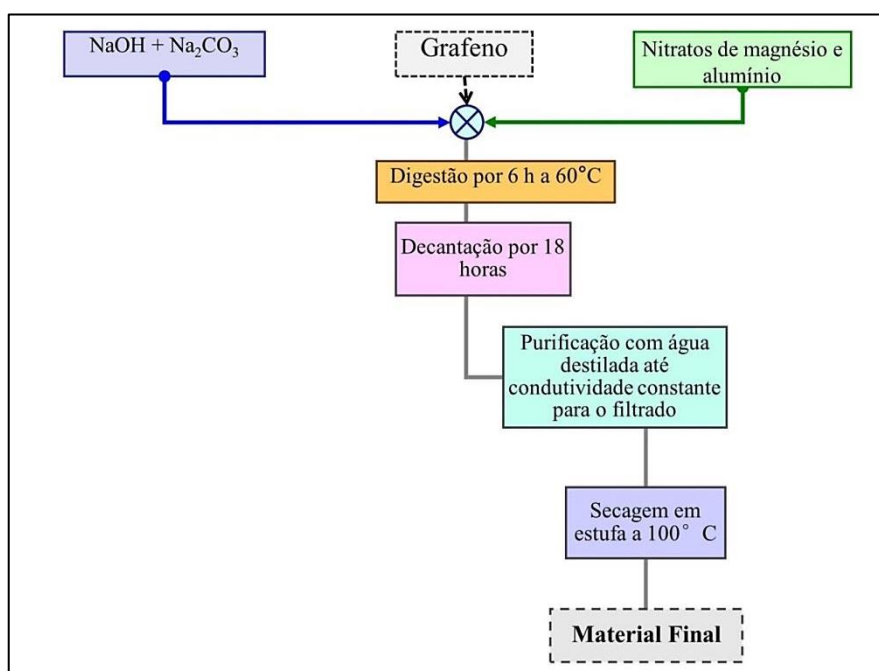


Figura 8. Fluxograma do procedimento de síntese da hidrotalcita e do nanocompósito grafeno/hidrotalcita.

4.3 Caracterização das Amostras de Materiais Adsorventes

4.3.1 Parâmetros de controle do processo de purificação das amostras

Neste trabalho foram apresentados dados de condutividade (mS/cm), sólidos em suspensão (ppm) e pH do filtrado, como parâmetros de controle do processo de purificação das amostras de hidrotalcita e nanocompósito de grafeno e hidrotalcita. Essas medidas foram obtidas utilizando um equipamento Multiparâmetros, da marca AKSO, modelo AK151, pH/ mV/ TDS/ EC/ NaCl.

4.3.2 Difração de Raios-X (DRX)

A análise por difração de raios-X é uma das técnicas mais usadas na determinação de estruturas cristalinas e pode ser usada para obtenção de informações acerca da composição e ordenação estrutural de longa distância, com identificação das fases. Neste trabalho, as análises por DRX foram realizadas em equipamento vinculado ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (UNESP), em Araraquara. O equipamento utilizado foi o Siemens D5000, com radiação K- α de Cu filtrada com ferro e modo de varredura $\theta/2\theta$ entre 5 a 80 $^{\circ}(2\theta)$, com passo de 0,02 $^{\circ}(2\theta)$ em um goniômetro vertical. Os padrões de difração obtidos foram investigados por comparação com o banco de dados de difração JCPDS, versão 2003.

4.3.3 Análise Termogravimétrica (TG)

Os materiais sintetizados foram caracterizados por análise termogravimétrica para observação das temperaturas de decomposição das amostras. As medidas por análise termogravimétrica foram realizadas no Instituto de Química da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS), unidade de Campo Grande. As análises foram realizadas em um equipamento TA Instruments, modelo TGA Q50, versão 20.10 compilação 36, sob fluxo de ar sintético de 60 mL e razão de aquecimento de 10 $^{\circ}$ C por minuto.

4.3.4 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para obtenção de informações acerca da composição e ordenação estrutural de curta distância. As análises por espectroscopia Raman foram realizadas no Centro de Pesquisa em Materiais (CEPEMAT) da UEMS, unidade de Dourados. As medidas de espectroscopia Raman foram executadas utilizando como fonte de radiação, um laser vermelho (785 nm) com potência máxima de 120 mW, da marca B&W Tek In.,. A radiação foi captada por uma sonda de fibra óptica da marca B&W Tek Inc., modelo BAC100-532, e incidida nas amostras por um microscópio de vídeo da marca B&W Tek Inc., modelo BAC151A, contendo um monocromador da marca Andor Technology Ltda e modelo Shamrock SR-500i-A-R. Para a detecção dos espectros foi utilizada uma câmera CCD da marca Andor Technology Ltda., modelo iDus DU420A BR-DD, a qual foi refrigerada à temperatura de 70 graus negativos (-70°C), controlada através do software Solis, também da marca Andor Technology Ltda. Os dados de espectroscopia Raman foram obtidos por tempos de 120 s, em 3 varreduras, sendo os espectros obtidos pela média das varreduras.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Neste trabalho, as análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas em equipamento vinculado ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista (UNESP), campus de Araraquara. As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura da marca Topcon, modelo SM300.

4.4 Testes de Remoção de Fenolftaleína e Crômio(III) em Água

Para avaliação de eficiência dos materiais compósitos obtidos como adsorventes para remoção bifuncional de micropoluentes orgânicos e metais pesados, foram preparadas separadamente soluções de nitrato de crômio(III) e fenolftaleína com concentrações variando de $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol L⁻¹ até 0,1 mol L⁻¹, através de diluições sucessivas para obtenção de um conjunto de soluções padrões. Alíquotas de cada solução padrão foram analisadas por espectroscopia UV-Vis para construção da curva de concentração por absorvância para

construção das curvas de calibração. Para os testes de remoção foram utilizadas as soluções de nitrato de crômio(III) e fenolftaleína na concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Os materiais adsorventes utilizados para a solução poluente de crômio(III) são descritos na tabela 2.

Tabela 2. Descrição dos materiais adsorventes para a solução poluente de crômio(III).

Material Adsorvente	Solução poluente	Concentração da solução poluente (mol L^{-1})
Algodão (padrão)	crômio(III)	0,01
GF	crômio(III)	0,01
HT	crômio(III)	0,01
GF1HT	crômio(III)	0,01

O algodão foi utilizado em todos os testes para manter a amostra de material adsorvente fixa na coluna de adsorção e também foi utilizado como comparação para as outras amostras. Na tabela 3 são descritos os materiais adsorventes utilizados para a solução poluente de fenolftaleína.

Tabela 3. Descrição dos materiais adsorventes para a solução poluente de fenolftaleína

Material Adsorvente	Solução poluente	Concentração da solução poluente (mol L^{-1})
Algodão (padrão)	fenolftaleína	0,01
GF	fenolftaleína	0,01
HT	fenolftaleína	0,01
GF1HT	fenolftaleína	0,01

Na Figura 9 é mostrado o sistema utilizado para os testes de remoção por adsorção. Este sistema consistia de uma bomba peristáltica (a), contendo uma mangueira ligada à solução poluente (b) e outra mangueira levando a solução a uma coluna de adsorção adaptada em uma seringa (c), contendo o material adsorvente. Após a passagem da solução poluente pelo material adsorvente, as alíquotas foram retiradas com o auxílio de uma pipeta de Pasteur (d) e armazenadas em frascos fechados para serem posteriormente analisadas por espectroscopia UV-Vis.



Figura 9. Sistema utilizado para os testes de remoção por adsorção: a) bomba peristáltica b) solução poluente c) seringa contendo o material adsorvente d) retirada de alíquotas.

4.5 Caracterização das Soluções de Micropoluentes

4.5.1 Espectroscopia na Região do UV-Vis

Os dados de absorvância das soluções de micropoluentes e das alíquotas obtidas nos testes de remoção foram determinados por um espectrofotômetro da marca Varian, modelo Cary 50 UV-Vis. A interface utilizada para obtenção dos espectros foi o programa “Scan” e a leitura de absorvância foi feita no comprimento de onda de 900 a 300 nm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Síntese e Caracterização dos Materiais Adsorventes

Na Figura 10 podem ser observadas as diferentes colorações para as suspensões de hidrotalcita e nanocompósito, obtidas pelo processo de co-precipitação, no qual foi adicionada uma mistura precipitante de hidróxido de sódio e carbonato de sódio em uma solução mista de nitratos de magnésio e alumínio, que após ajuste de pH para 11, foi mantida em digestão por 6 horas a 60°C e decantação por 18 horas, resultando em uma suspensão de coloração branca para a hidrotalcita e para o nanocompósito em uma suspensão de coloração enegrecida pela presença do grafeno.

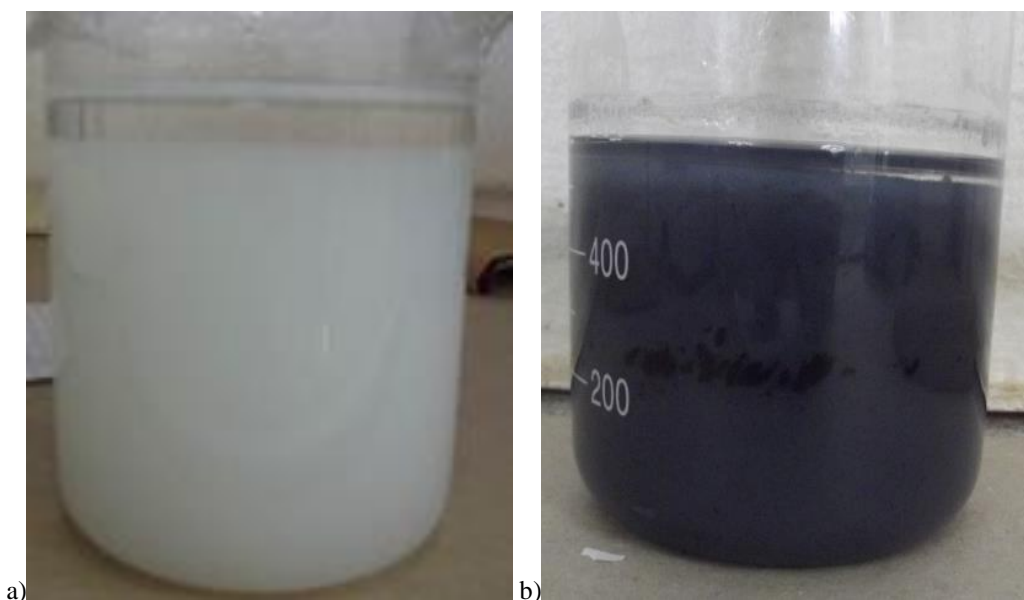


Figura 10. Suspensões após decantação por 18 horas: a) hidrotalcita e b) nanocompósito grafeno/hidrotalcita.

Na Figura 11 são mostradas as curvas de variação para os valores de pH obtidos através da análise em um medidor Multiparâmetros das soluções filtradas em funil de Buckner, durante processo de purificação com água destilada. Observa-se que o pH do filtrado tende a um valor próximo de 10, superior ao pH da água destilada usada na lavagem, o que é coerente com o equilíbrio do produto de solubilidade da hidrotalcita, segundo a reação inserida nesta figura. O mesmo fundamento serve para a condutividade iônica medida, que se estabiliza após a terceira lavagem com água destilada, não ocorrendo diminuição do valor da condutividade iônica mesmo após cinco lavagens (Figura 12).

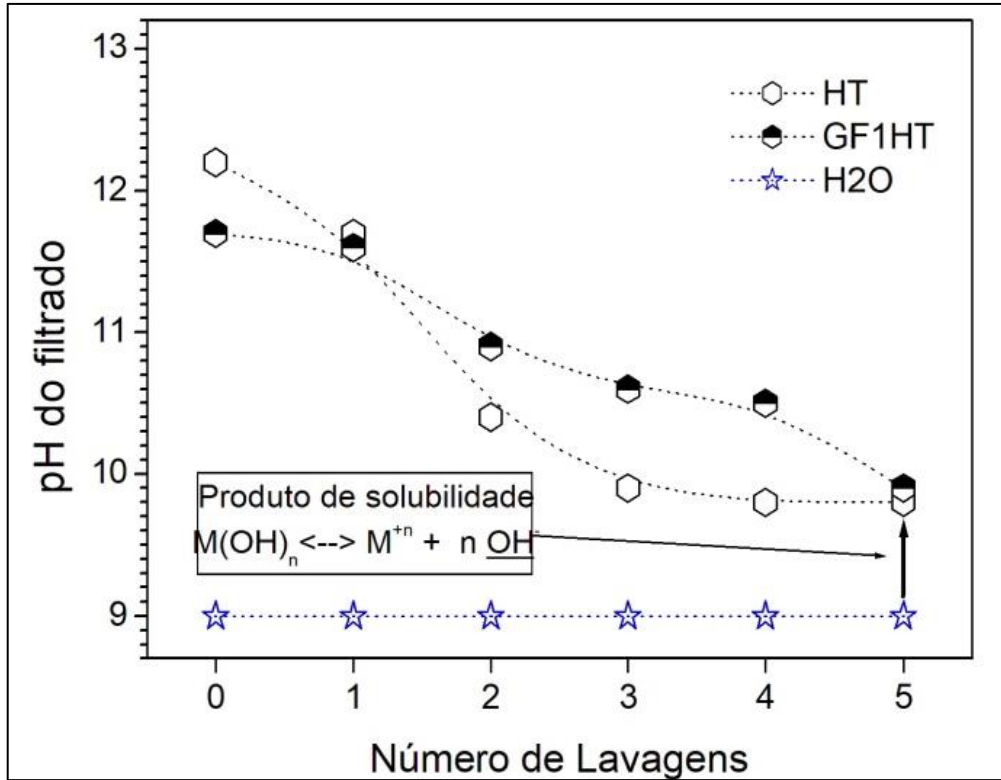


Figura 11. Variação do pH do filtrado durante a lavagem para as amostras de HT e GF1HT.

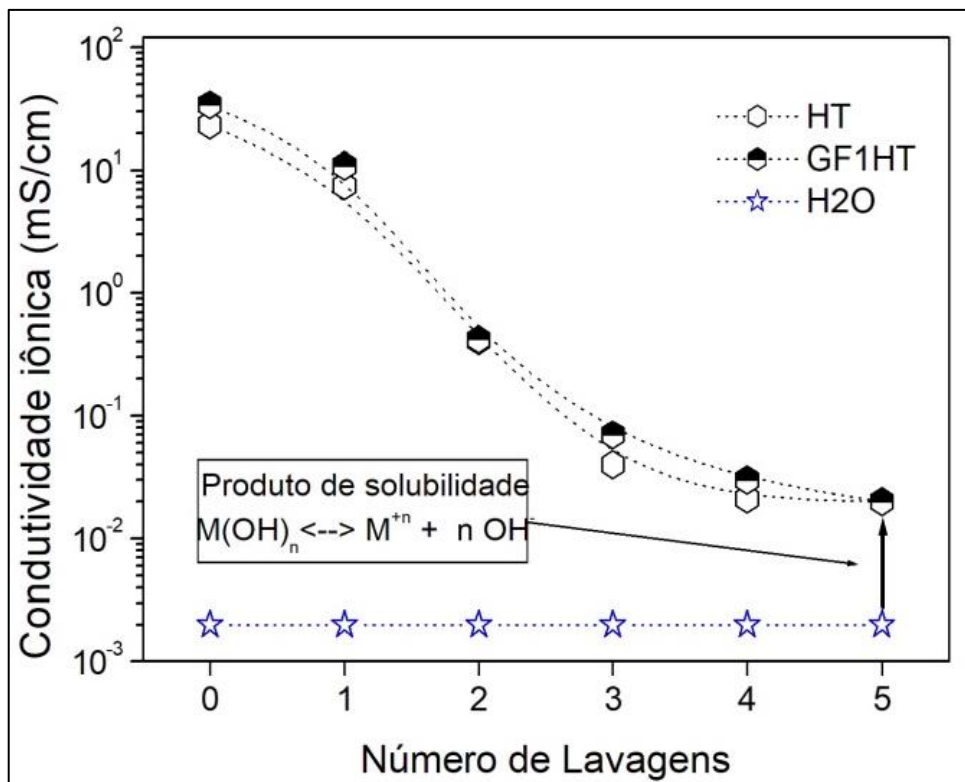


Figura 12. Variação da condutividade iônica do filtrado durante a lavagem para as amostras de HT e GF1HT.

A quantidade de sólidos dispersos (SDT) (Figura 13) ao longo do processo de lavagem mostra que o processo de precipitação retira partículas em suspensão presentes na água de lavagem, em processo similar ao tratamento convencional de água nas ETAs (Estações de Tratamento Avançado). Mas, micropartículas presentes no precipitado tendem a atravessar os poros do papel filtro nas primeiras lavagens, porém causam o entupimento dos poros ao longo do processo, fato que é observado pela redução da velocidade de escoamento.

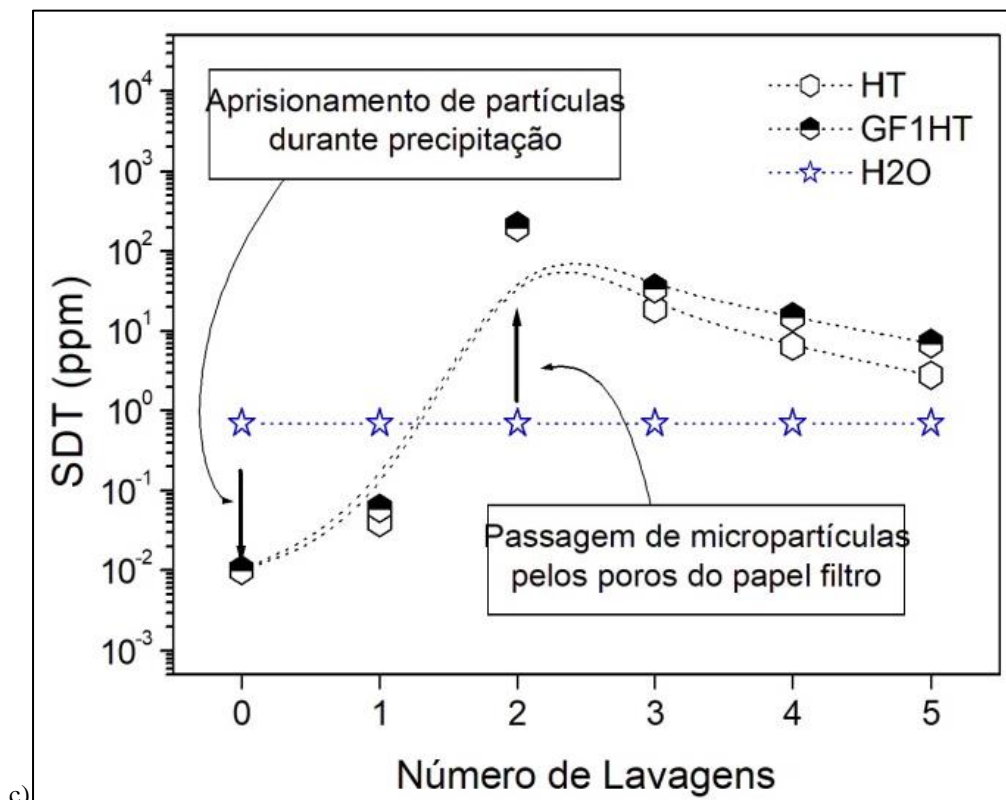


Figura 13. Variação da quantidade de sólidos dispersos do filtrado durante a lavagem para as amostras de HT e GF1HT.

Na Figura 14, podem ser comparadas as amostras de hidrotalcita e nanocompósito, obtidas após filtragem das suspensões de hidrotalcita e nanocompósito, purificação com água destilada e secagem em estufa a 100°C por 24 horas. Ao contrário da amostra de hidrotalcita não modificada, que exibe uma coloração branca marcante, observa-se que a coloração do nanocompósito de grafeno/hidrotalcita se apresenta fortemente enegrecida com nuance azulado, devido o efeito de pigmentação das partículas de grafeno, mesmo com uma quantidade de grafeno tão reduzida quanto 1 % em massa.

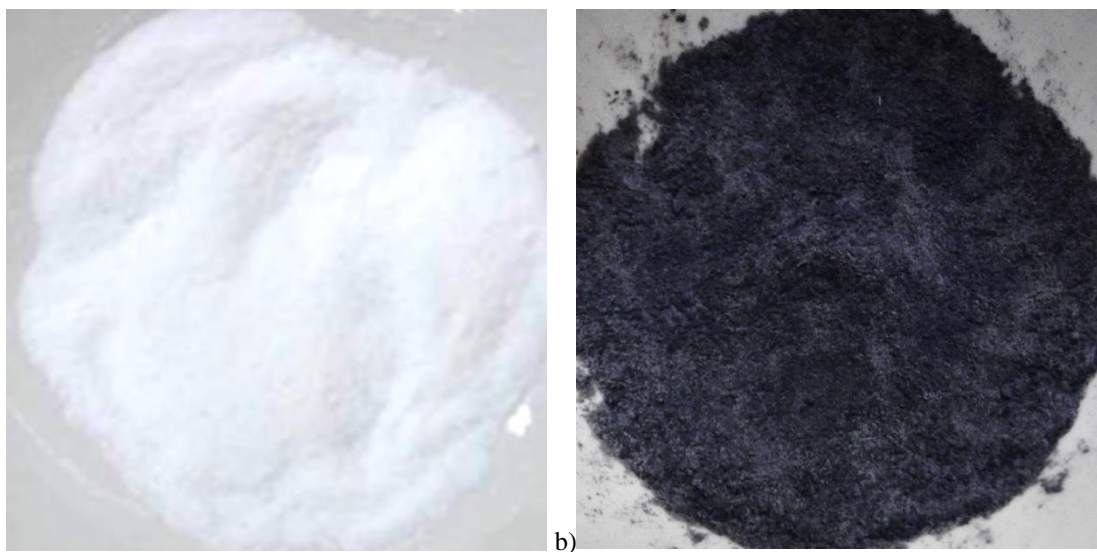


Figura 14. Amostras secas: a) hidrotalcita e b) nanocompósito grafeno/hidrotalcita.

Na Figura 15, são mostrados os espectros Raman para as amostras de grafeno, hidrotalcita e nanocompósito grafeno/hidrotalcita. O espectro Raman para o grafeno, mediante excitação com laser vermelho (785 nm) revela o espalhamento Raman potencializado pela superfície (efeito SERS), que ocorre entre as folhas hexagonais presentes em cada partícula (WANG et al., 2013). Deste modo, dependendo da amostra, os distintos modos ativos Raman geram predominantemente bandas sobrepostas T, D, G, D', 2D, D+D' e 2D', que se estendem em um amplo intervalo de número de onda, geralmente abaixo de 3000 cm^{-1} , o que é verificado nesta amostra de grafeno.

Em contrapartida, a estrutura de hidrotalcita carbonatada de magnésio e alumínio possui uma banda larga que se inicia em 100 cm^{-1} e se estende até 7500 cm^{-1} . As bandas em torno de 500 cm^{-1} são associadas às ligações cruzadas entre os grupos Al-O-Al e Al-O-Mg, presentes nas lamelas da hidrotalcita, enquanto as bandas em frequências um pouco maiores, próximas a 700 cm^{-1} são originadas dos grupos carbonatos presentes no espaço interlamelar da hidrotalcita. A contribuição da água no espaço interlamelar não é facilmente visualizada por espectroscopia Raman de amostras de hidrotalcitas, pois a molécula de água possui um espalhamento Raman muito baixo. Mesmo neste caso, a contribuição da água interlamelar ainda pode ser observada sutilmente entre os números de onda de 2100 cm^{-1} e 3200 cm^{-1} . Em maiores frequências (5400 , 6500 e 7500 cm^{-1}) podem ser observadas as bandas associadas a diferentes tipos de estiramento do grupo OH (KAGUNYA et al., 1998; PALMER et al., 2009).

Contudo, é na amostra do nanocompósito grafeno/hidrotalcita que um amplo efeito SERS é observado. Há uma banda alargada bem mais intensa do que o conjunto de bandas observado nos materiais analisados em suas formas isoladas. Deste modo, há de fato uma sinergia entre grafeno e hidrotalcita na amostra conjugada, com um perfil que não é encontrado nos materiais isolados, mesmo considerando bandas de menor intensidade. A contribuição do espalhamento das moléculas de água passa a ser intensa, modificando a natureza intrínseca deste fenômeno em hidrotalcitas não modificadas. Do mesmo modo, as contribuições das bandas associadas a diferentes tipos de estiramento do grupo OH também são potencializados no espectro global do nanocompósito grafeno/hidrotalcita (THOMSEN & REICH, 2000; SAITO et al., 2002).

Como a água contida no espaço interlamelar das hidrotalcitas são conectadas por ligações de hidrogênio tanto aos íons carbonatos do espaço interlamelar quanto aos grupos hidroxilas das lamelas, a observação de que todo o espectro Raman foi alterado pela inserção de grafeno demonstra que esta complexa rede de ligações químicas foi alterada (SAITO et al., 2002; PALMER et al., 2009).

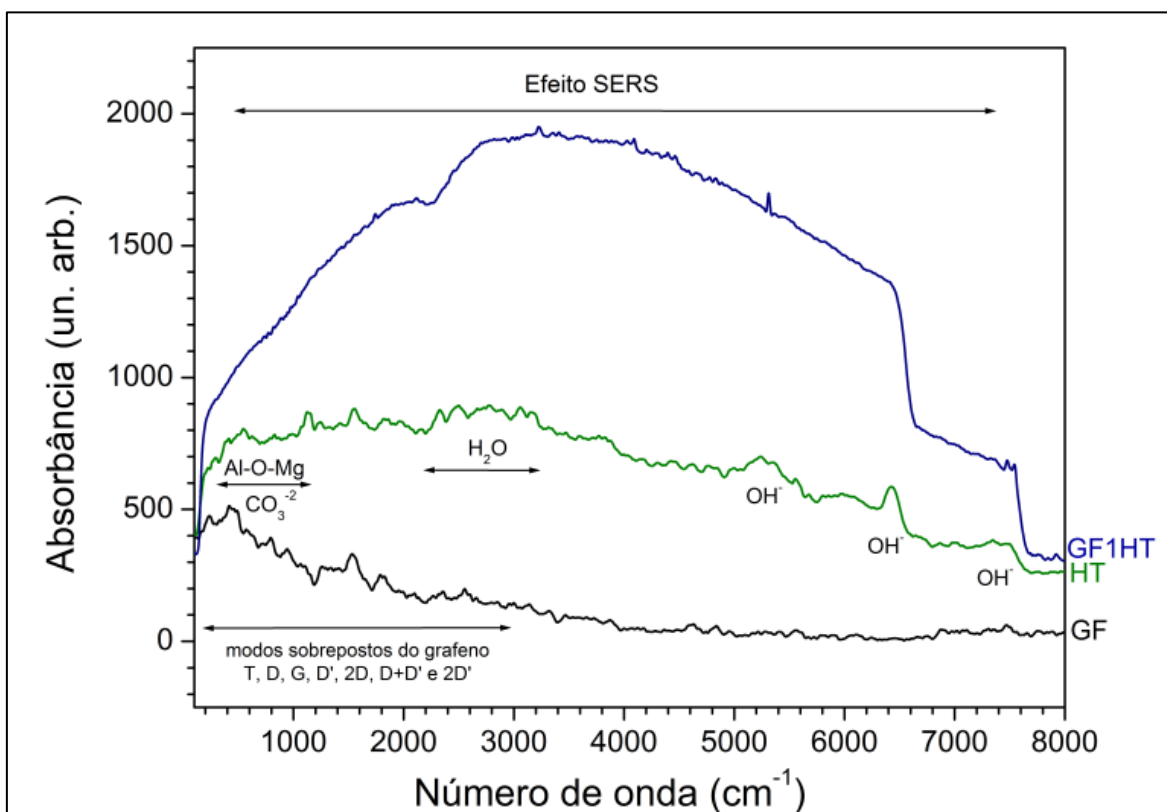


Figura 15. Espectros Raman para as amostras de grafeno, hidrotalcita e nanocompósito hidrotalcita/grafeno.

Na Figura 16, podem ser observadas as morfologias dos materiais através das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. Na imagem 16.a, pode ser visto que as folhas de grafeno apresentam tamanhos menores que 100 nm e espessuras variadas, que chegam a dimensões de apenas poucos nanômetros.

Esta morfologia é consequência do processo de síntese do grafeno partindo de pó de grafite, o que significa que as dimensões laterais das folhas de grafeno são originalmente menores do que se consegue com processos de obtenção a partir de grafite em lascas. Para muitas aplicações, folhas de grafeno de maior dimensão lateral podem ser requeridas, mas quando o objetivo é intercalar as folhas de grafeno em compostos de estrutura lamelar como a da hidrotalcita, então folhas com dimensões menores passam a ser mais vantajosas (GALLARDO-LÓPEZ et al., 2018).

No entanto, a morfologia nitidamente predominante no compósito grafeno/hidrotalcita (imagem 16.c) é regida pela característica intrínseca da hidrotalcita (imagem 16.b), prevalecendo um aspecto multiparticulado-agregado, com unidades esferoides com dimensões variando entre 20 e 50 nm em diâmetro empacotadas em grande extensão ao longo do material.

São muito sutis as diferenças entre as morfologias da hidrotalcita não modificada e do nanocompósito grafeno/hidrotalcita, mas é possível observar que as partículas de hidrotalcita apresentam um adensamento em acentuado em algumas porções do material, com aspectos similares ao observado em sinterização de partículas. Esta característica não é visualizada no nanocompósito grafeno/hidrotalcita, o que permite inferir que a inserção de grafeno contribui para aumentar a dispersão de partículas, o que pode ser um resultado positivo quando se deseja aplicar o material para processos de adsorção em meios fluidos.

Na Figura 17, podem ser observados os espectros obtidos por análise de energia dispersiva de raios-X (EDX) para estas mesmas amostras. A diferença mais marcante entre os espectros do grafeno e dos materiais a base de hidrotalcita são os picos associados ao oxigênio, magnésio e alumínio, os quais são muito intensos somente para as amostras a base de hidrotalcita. A presença do pico de oxigênio também é devido aos grupos hidroxila das lamelas e das moléculas de água e de ânions carbonato no espaço interlamelar dos materiais a base de hidrotalcita. Do ponto de vista da contribuição destes picos, ambos os espectros de hidrotalcita e nanocompósito grafeno/hidrotalcita podem ser considerados perfeitamente similares.

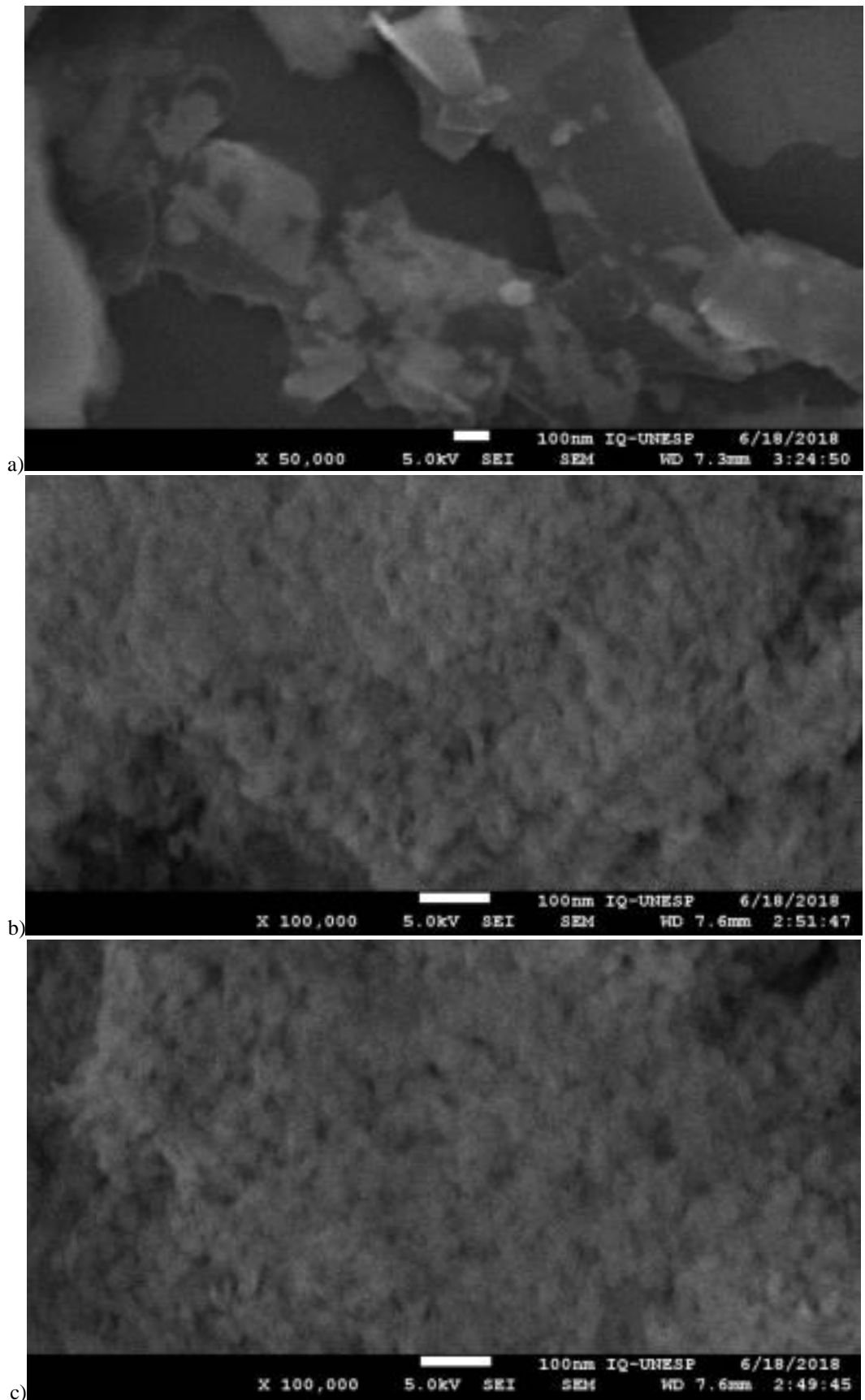


Figura 16. Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de: a) grafeno, b) hidrotalcita e c) nanocompósito de grafeno e hidrotalcita.

Atraem a atenção nestes espectros, no entanto, a presença de pico de oxigênio, mesmo com baixa intensidade, presente na amostra de grafeno e a também a ausência do pico de carbono em todas as amostras. Em primeiro lugar, poderia se supor que o pico de oxigênio deveria estar completamente ausente na amostra de grafeno, mas isso não é de todo surpreendente, considerando o processo de obtenção deste material. O grafeno é obtido através de reações sequenciais de oxidação e redução em meio aquoso, passando pelo intermediário de óxido de grafeno antes da etapa de redução final com sulfato de hidrazina. O rendimento reacional desta última etapa de redução pode não ser integral, o que resultaria em folhas de grafeno contendo alguns grupos óxidos em sua superfície.

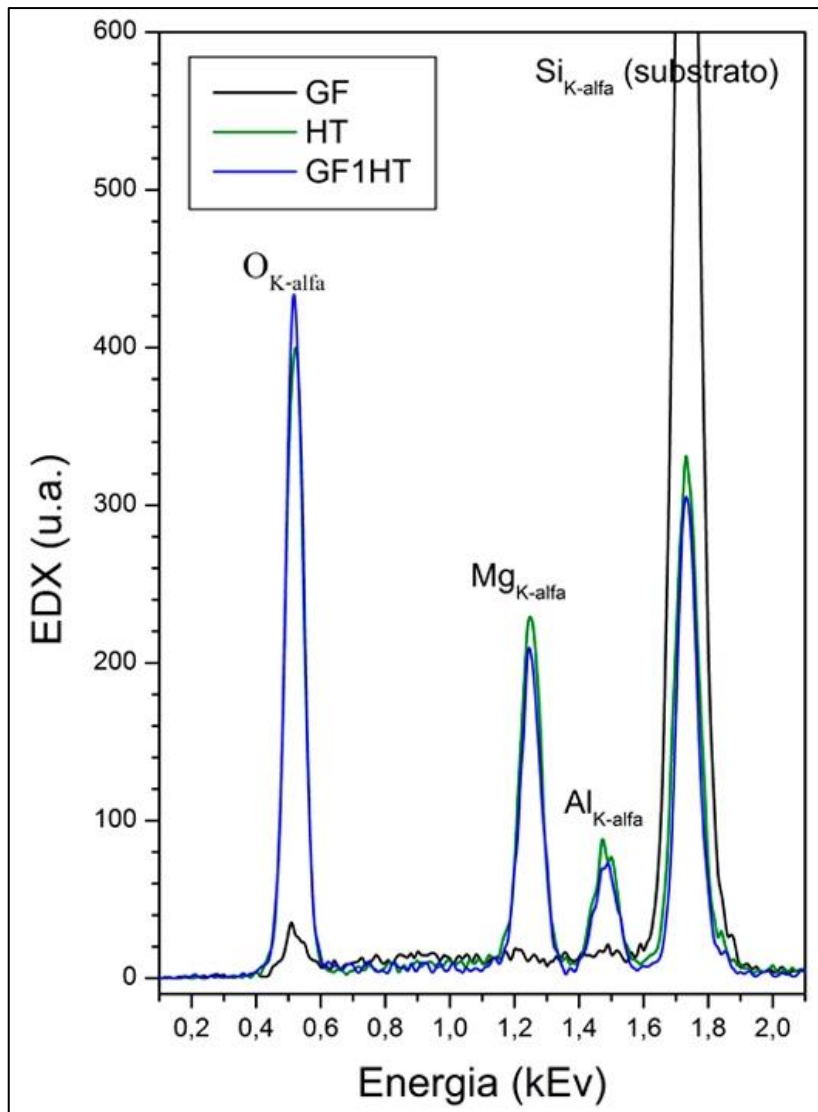


Figura 17. Análise de Energia Dispersiva de raios- X das amostras de grafeno, Hidrotalcita e nanocompósito de grafeno e hidrotalcita.

Em segundo lugar, observa-se a ausência do pico de carbono, principalmente na amostra de grafeno, onde este elemento é o componente majoritário e o espectro deveria apresentar um pico proximamente à esquerda do pico de oxigênio, de modo que duas hipóteses são levantadas para este efeito.

A ausência do pico de carbono parece ser um efeito de escala de intensidade provocado pela contribuição majoritária dos componentes da hidrotalcita ou substrato de silício, o que faz com que o pico de carbono originado dos íons carbonatos interlamelares ou do grafeno presente no nanocompósito tenha sua intensidade reduzida ao nível de background, o que tira completamente a evidência da presença de carbono nas amostras.

Já no caso da amostra de grafeno, o pico do substrato de silício é tão intenso que chega a estourar a escala do gráfico. Mesmo assim, é possível notar que o pico de oxigênio possui assimetria na lateral esquerda, podendo indicar alguma contribuição do pico de carbono nas amostras, contendo na amostra de grafeno um perfil mais alargado, com ombro à esquerda, mesmo considerando sua baixa intensidade relativa.

Os resultados de difratometria de raios-X para estas amostras corroboram o efeito da predominância da fase de hidrotalcita na amostra de nanocompósito grafeno/hidrotalcita. Na Figura 18 são observados os padrões de difração de raios-X para ambas as amostras a base de hidrotalcita, com perfis seguramente identificados como sendo originados da difração de raios-X de uma fase única de hidrotalcita carbonatada de magnésio e alumínio com estrutura cristalina romboédrica de grupo espacial R-3m, de acordo com a referência PDF n° 89-460 (JCPDS, 2003).

Os picos de difração em ângulos mais baixos, em $11,5^\circ$ (2-teta), associado ao plano de difração (003) e em $23,3^\circ$ (2-teta), associado ao plano de difração (006), apresentam grande intensidade relativa e forte contribuição lorentziana de perfil, o que demonstra um considerável ordenamento estrutural ao longo do eixo c do cristal nestas amostras. Já os picos em alto ângulo apresentam intensidades relativas menores e maior contribuição gaussiana de perfil, o que demonstra haver certo desordenamento estrutural ao longo dos eixos a,b do cristal nestas amostras, associados as unidades lamelares.

De modo global, ao comparar todos os perfis de difração de ambas as amostras, é possível observar que as estruturas cristalinas obtidas são similares em grande extensão, o que permite afirmar que a inserção de folhas de grafeno não afeta o arranjo padrão do cristal de hidrotalcita.

Como o padrão de difração do grafeno é predominantemente amorfo, com uma profusão de pequenos picos muito estreitos e de baixas intensidades, os quais podem ser associados a uma quantidade pequena de sais residuais de síntese cristalizados durante a secagem da amostra de grafeno. Entretanto, é possível observar dois picos gaussianos bem alargados e centrados em 10 e 25 °(2-teta), os quais são típicos das folhas empilhadas de grafeno e óxido de grafeno, respectivamente. Este perfil de difração contribui para o maior background da amostra de nanocompósito GF1HT somente em alto ângulo.

Por outro lado, em baixo ângulo, onde estruturas porosas de dimensões reduzidas contribuem para a difração, a amostra HT apresenta patamar mais alto do que a amostra GF1HT, que tende a apresentar maior preenchimento destes espaços por folhas de grafeno e a atenuar este efeito de difração. O conjunto de picos associados aos resíduos cristalizados desaparece na amostra GF1HT devido ao processo de digestão em meio básico e purificação, com vários ciclos de lavagem, contribuindo para purificar a fase de grafeno presente na amostra GF.

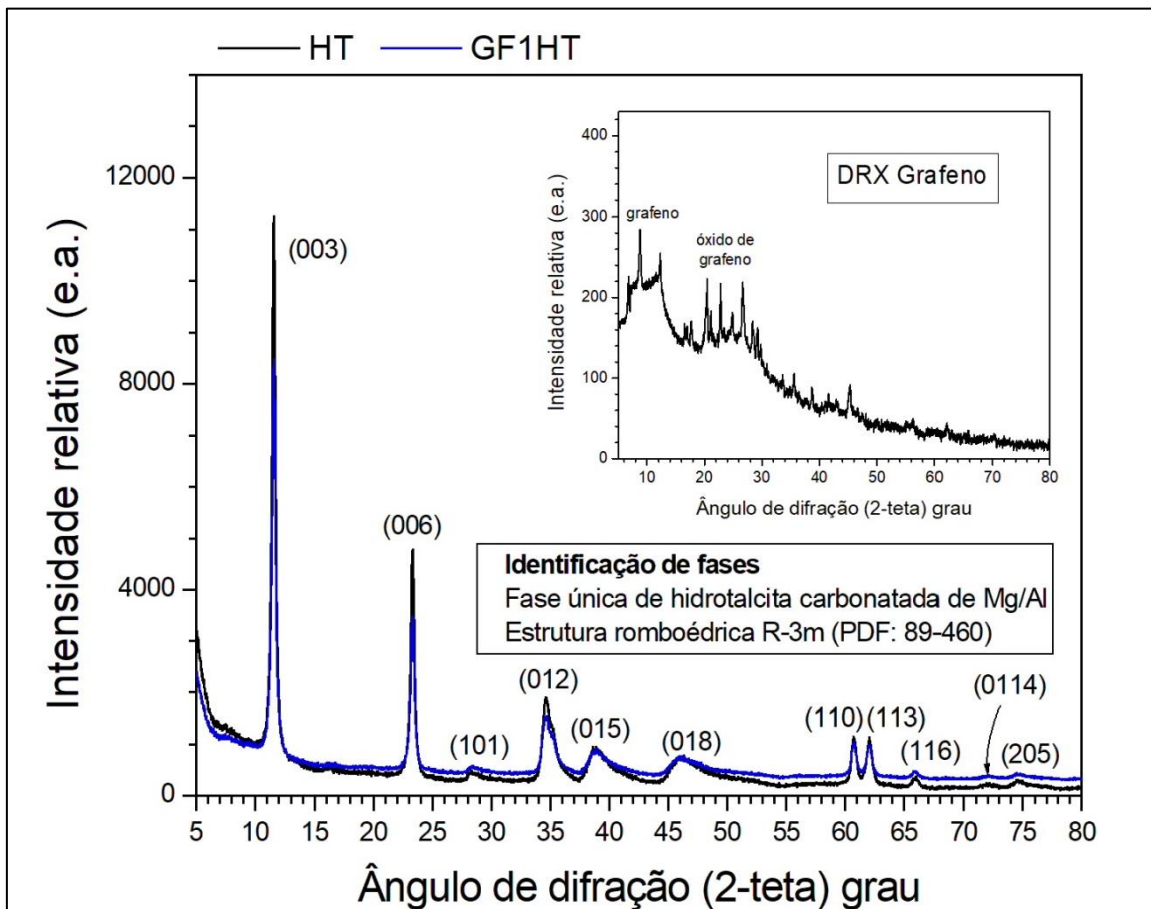


Figura 18. Padrões de difração de raios-X das amostras de hidrotalcita e nanocompósito grafeno/hidrotalcita.

Estas duas amostras foram também submetidas à análise termogravimétrica em atmosfera de ar sintético para comparação entre as amostras de hidrotalcita e nanocompósito grafeno/hidrotalcita. Uma amostra de grafeno também foi submetida a este tipo de análise, buscando o entendimento da origem de possíveis alterações nos perfis termogravimétricos entre as amostras, em especial as etapas relacionadas à desidroxilação das lamelas e a combustão da fase de carbono do grafeno presente no nanocompósito. Ressalta-se que a contribuição do grafeno na amostra GF1HT é de apenas 1 %, o que deve ser levado em conta ao comparar as amplitudes de perdas de massa da amostra de grafeno isolada em relação à quantidade de grafeno no nanocompósito.

Estes resultados são apresentados na Figura 19 e ao observar o termograma do grafeno na Figura 19.a, pode-se observar seis perdas de massa, com apenas duas delas significativas (III e VI). As perdas de massa I e II são associadas à dessorção de produtos voláteis residuais do processo de síntese e ocorrem com máxima perda de massa nas temperaturas de 41 e 88°C, respectivamente, como observado na Figura 19.b, onde são apresentadas as curvas DTG das curvas TG apresentadas na Figura 19.a. Na Tabela 4 são apresentados todos os valores de perda de massa nas curvas TG, com os respectivos intervalos de temperatura e as temperaturas de máxima perda de cada evento, coletadas das curvas DTG para as amostras GF, HT e GF1HT.

A perda de massa III ocorre com máxima taxa em 160°C, sendo esta perda associada à combustão de folhas simples de óxido de grafeno residual. É a segunda maior perda de massa do grafeno e apresenta dois ombros em temperaturas ligeiramente maiores do que a temperatura de máxima perda de massa e duas outras perdas de massa menos significativas (IV e V) em 305 e 380°C, respectivamente.

Tantos os ombros da perda de massa III, como as perdas de massa IV e V são associados a perdas de monóxido de carbono e dióxido de carbono provenientes da combustão de átomos de carbono em defeitos estruturais do grafeno (HACK et al., 2018). Entretanto, quanto maior a quantidade de defeitos estruturais e menor a espessura das folhas de grafeno, mais prematura será a combustão dos átomos de carbono, por isso esta sequência de diferentes perdas com o aumento da temperatura. A última e mais significativa perda de massa (VI) ocorre quando o carbono presente em folhas mais espessas de grafeno sofre combustão, com máxima taxa de perda de massa em 560°C.

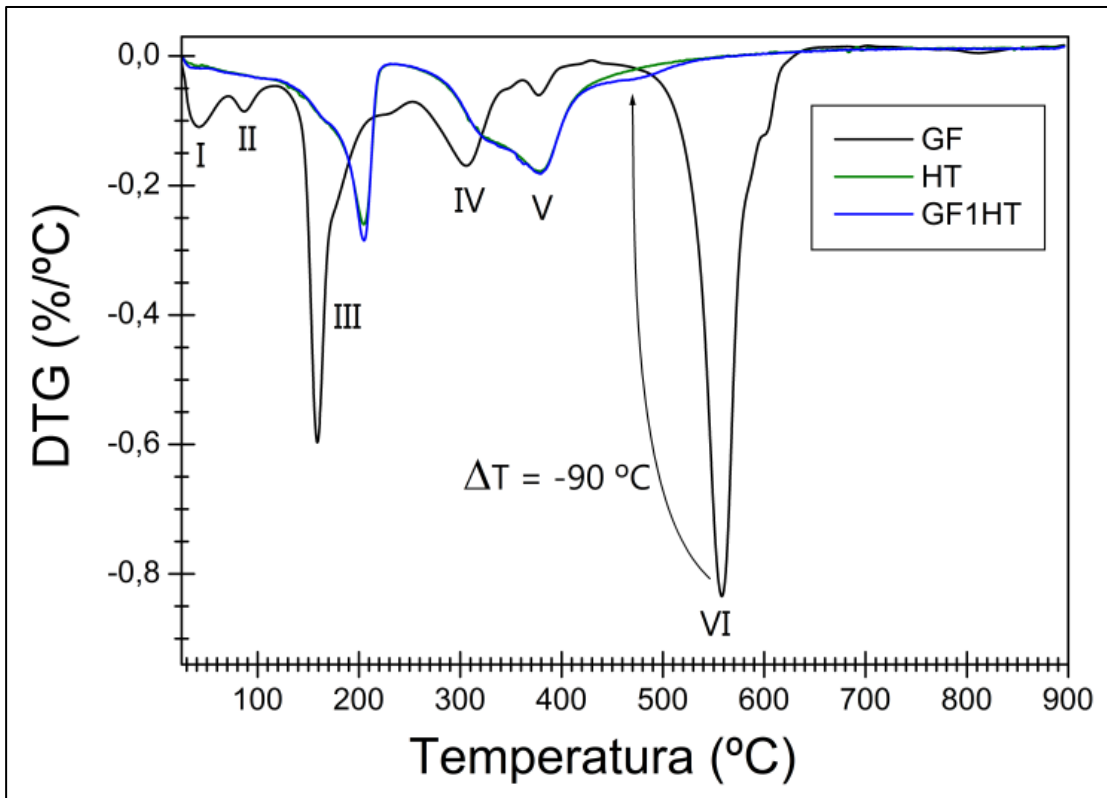
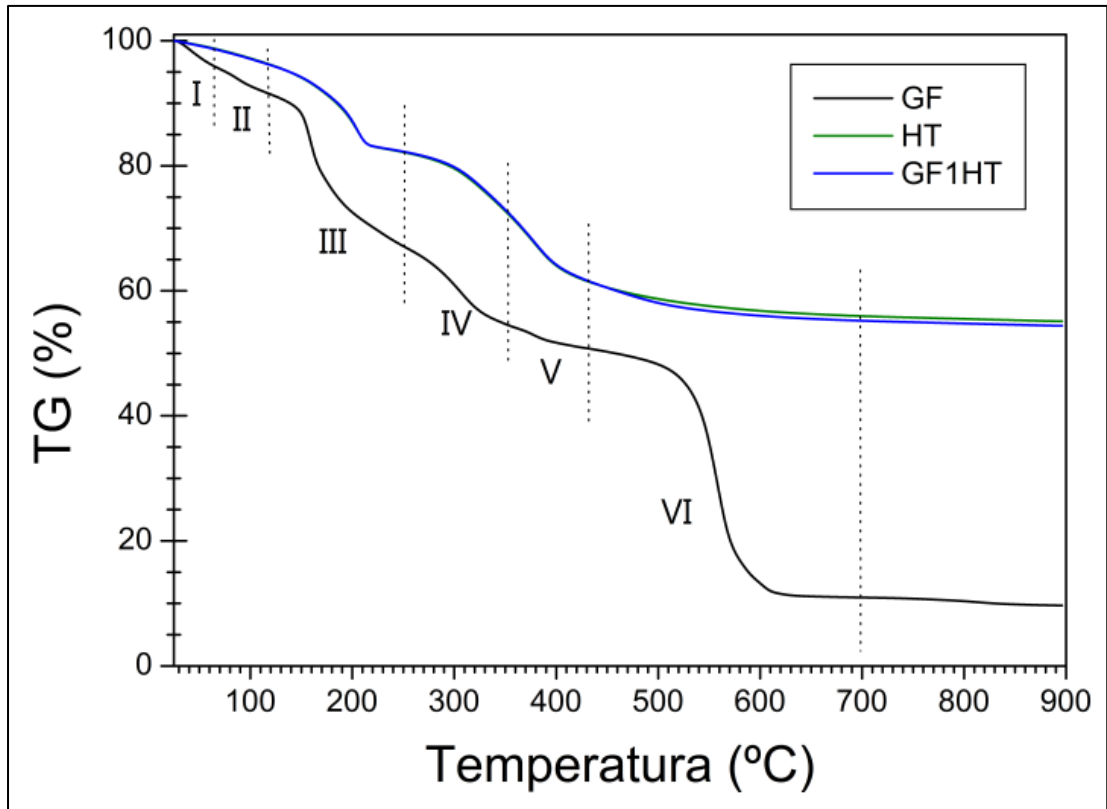


Figura 19. Curvas termogravimétricas das amostras de grafeno, hidrotalcita e nanocompósito grafeno/hidrotalcita: a) TG e b) DTG.

Tabela 4. Perdas de massa observadas na análise térmica das amostras GF, HT e GF1HT

Evento	Intervalo de temperatura (°C)	GF		HT		GF1HT	
		Perda (%)	T _m (°C)	Perda (%)	T _m (°C)	Perda (%)	T _m (°C)
I	De 25 a 70	4,5	41	1,5	38	1,5	38
II	De 70 a 120	4,1	88	2,4	88	2,4	88
III	De 120 a 250	24,3	160	13,9	205	13,9	205
IV	De 250 a 350	12,4	305	9,2	320	9,2	320
V	De 350 a 430	3,9	380	11,3	380	11,3	380
VI	De 430 a 700	39,9	560	5,7	(-)	6,5	470
Perda cinética de 700 a 900 °C (%)		1,2		0,9		0,8	
Resíduo a 900 °C (%)		9,7		55,1		54,4	

T_m é a temperatura de máxima taxa de perda de massa em cada evento.

Já nos termogramas das amostras contendo hidrotalcita, as perdas de massa de I a III ocorrem sobrepostas, com um crescente de taxa de perda de massa que culmina em uma máxima taxa em 205°C, não havendo diferenças perceptíveis entre as amostras HT e GF1HT. Este conjunto de perda de massa é associado a perda de água como consequência da dessorção de água superficial seguida da desidratação do espaço interlamelar das hidrotalcitas. Somente a desidratação do espaço interlamelar em 205°C parece ser influenciada pela presença de grafeno, observado pela intensidade ligeiramente maior do pico DTG da perda III na amostra GF1HT.

Ambas as amostras seguem com o mesmo comportamento de amplitude de perda de massa e temperatura de máxima perda de massa nos eventos IV e V, as quais são associadas à desidroxilação das lamelas nas temperaturas de 320°C e 380°C, devido a diferenças energéticas da reação de condensação dos grupos hidroxila presentes na superfície ou espaço interlamelar e também associados ao magnésio ou ao alumínio. No entanto, a perda de massa VI apresenta diferença entre as duas amostras, devido a presença de grafeno na amostra GF1HT, que sofre combustão final antecipada em 90°C devido a influência dos produtos de decomposição final da hidrotalcita (BARBOSA et al., 2017). É a partir desta temperatura que ambas as curvas TG das amostras HT e GF1HT se separam, como observado na Figura 19.a.

Esta última perda de massa costuma apresentar uma forte componente cinética, se estendendo até 700°C, dependendo da composição e das modificações composicionais do material, incluindo o tipo e a quantidade de ânions interlamelares. A formação de carbonato de magnésio justifica esta estabilidade térmica, a qual só é quebrada depois da formação da fase periclase MgO e alumina amorfa (KAWAHARA et al., 2018).

5.2. Estudos de Adsorção

5.2.1. Adsorção de crômio(III)

Foram preparadas soluções padrões de crômio(III) utilizando o sal de nitrato de crômio(III) nonahidratado. A solução inicial, com concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, foi diluída sucessivamente até a obtenção das subseqüentes concentrações: $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Na Figura 20 podem ser observados os espectros de absorção na região do UV-Vis para todas as soluções padrão de crômio(III), podendo ser observado boa correlação dos perfis de absorção e das intensidades relativas das duas bandas principais ao longo das diluições, sem o desaparecimento de bandas ou o surgimento de bandas adicionais.

Foi adotada a banda de máxima intensidade localizada em 360 nm para obtenção da curva de calibração, segundo a equação de Lambert-Beer, a qual é mostrada na Figura 21. Todos os pontos da curva se mantiveram dentro da linearidade e a regressão linear apresentou a seguinte equação de reta: $Y = 0,00114(0,00362) + 15,78738(0,08525)$, o que representa um valor de absorvidade molar de $15,79 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

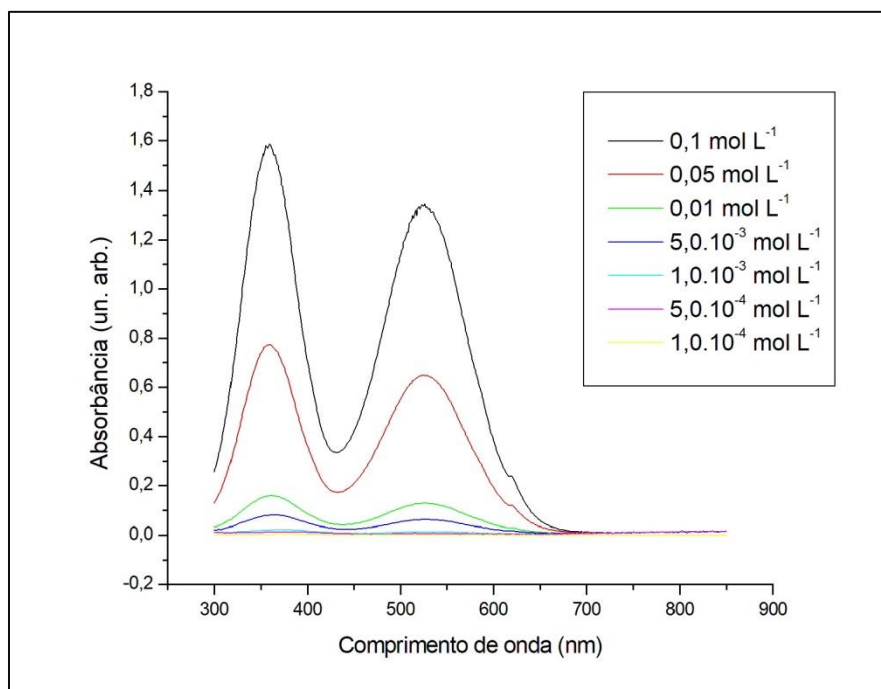


Figura 20. Espectros UV-Vis para as diferentes concentrações das soluções padrões de crômio(III).

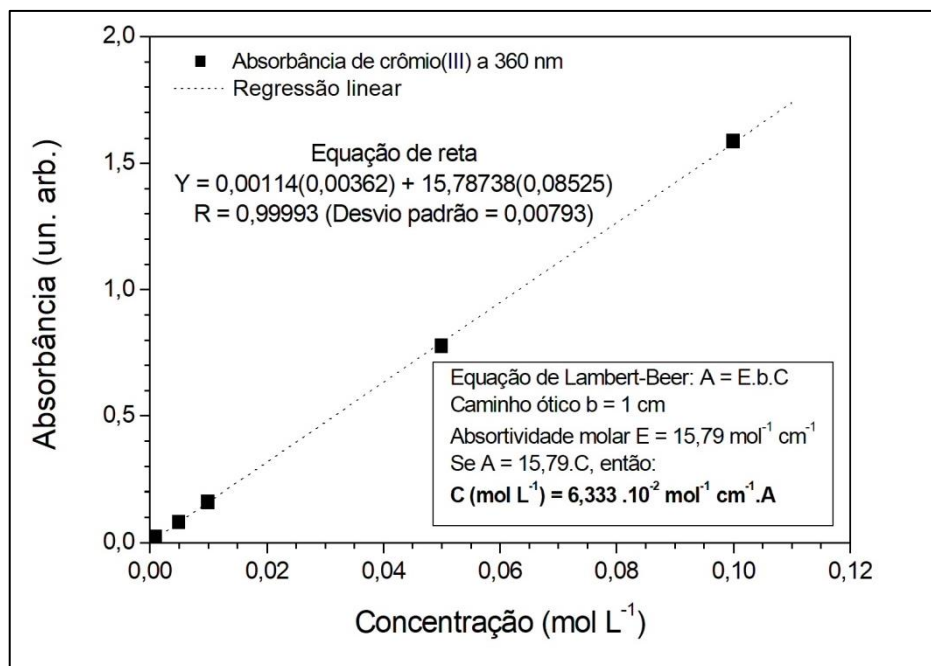


Figura 21. Curva de calibração para o crômio(III) a 360 nm.

Após os testes de adsorção de crômio(III) em cada um dos materiais adsorventes estudados, incluindo a influência do algodão utilizado como material retentor do pó no leito fixo do aparato. Na Figura 22 podem ser observadas as mudanças nas colorações das alíquotas retiradas após passagem da solução poluente de crômio(III) pela coluna com os materiais adsorventes, em contraste com a coloração da solução original de concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Observou-se forte decréscimo de intensidade de cor das alíquotas de solução de crômio(III) submetidas a filtração com os materiais GF, HT e GF1HT, em contraste com a alíquota submetida a filtração somente em algodão.

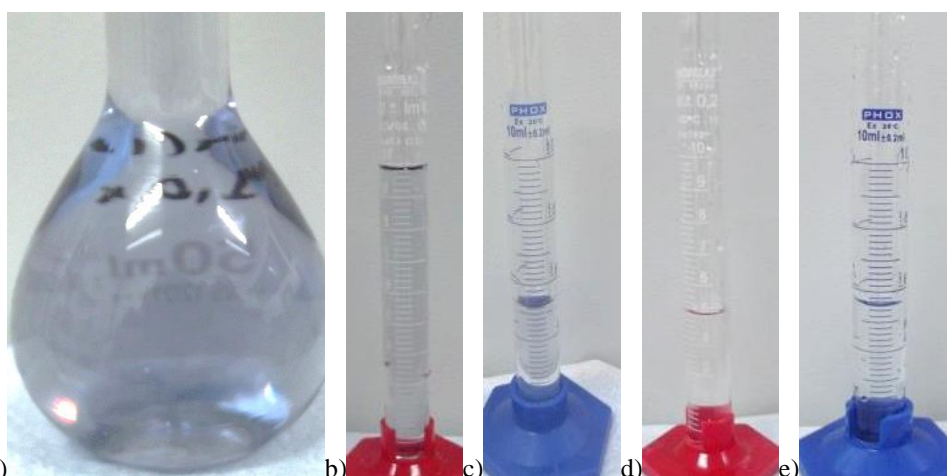


Figura 22. a) solução de crômio(III) e alíquotas retiradas após o teste de adsorção: b) algodão c) GF d) HT e) GF1HT.

Esta mesmas alíquotas foram analisadas por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, mostradas na Figura 23, cujas intensidades máximas de absorção em comprimento de onda de 360 nm foram usadas para cálculo das concentrações de crômio(III) residuais nestas alíquotas. A concentração final C, em mol L⁻¹, para cada alíquota após o teste de remoção, foi calculada multiplicando a absorbância A pelo inverso da absorvidade molar, expressa como 6,333.10⁻² mol L⁻¹, e tendo o caminho óptico como parâmetro constante de 1 cm, o que resulta na equação rearranjada: **C = 6,333.10⁻².A**.

Os valores obtidos para este cálculo são apresentados na Tabela 5, junto com o cálculo de porcentagem adsorvida de adsorvato após o processo, obtida pela equação abaixo, onde Ci é a concentração inicial da solução e Cf é a concentração final após filtração com o respectivo material adsorvente.

$$\% \text{ adsorvida} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100$$

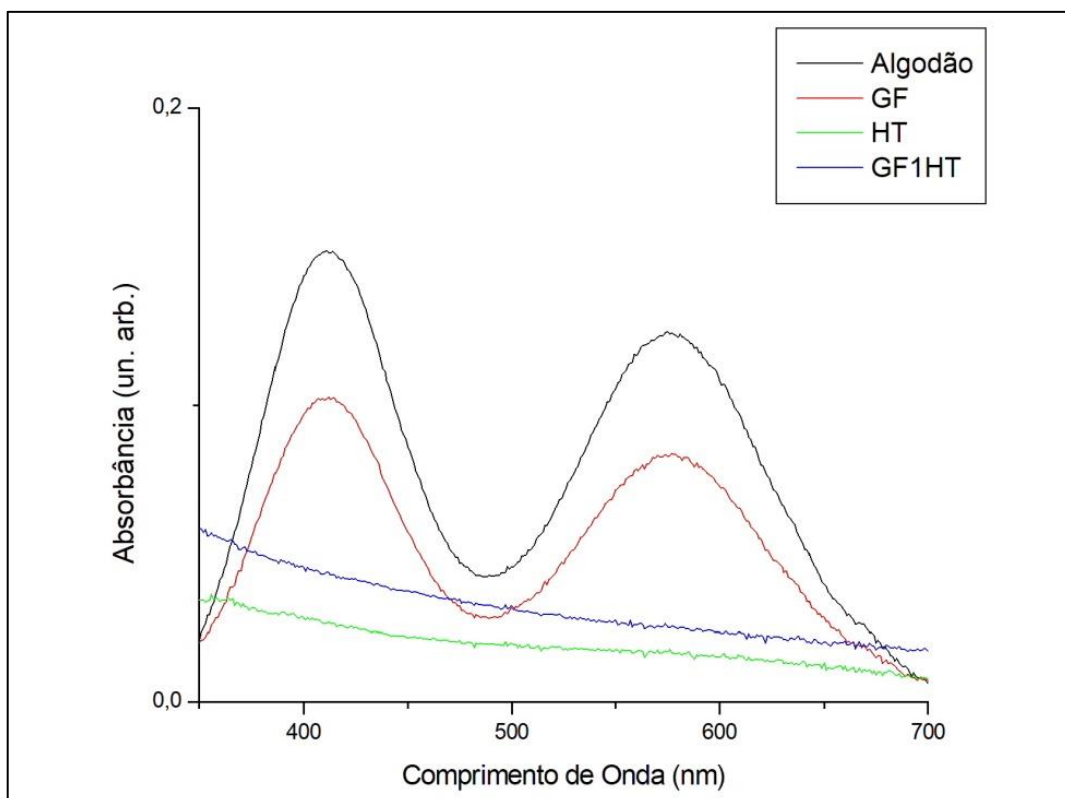


Figura 23. Espectros UV-Vis para as alíquotas obtidas nos testes de remoção de crômio(III).

Tabela 5. Valores de Concentração obtidos para as soluções de crômio(III).

Material Adsorvente	Concentração inicial (mol L ⁻¹)	Absorbância em 360 nm (un. arb.)	Concentração final (mol L ⁻¹)	% de crômio(III) adsorvida
Algodão	0,01	0,15	0,0095	5
GF	0,01	0,10	0,0063	37
HT	0,01	0,03	0,0019	81
GF1HT	0,01	0,05	0,0031	69

Mesmo considerando que o algodão adsorve em torno de 5 % do adsorvato durante a filtração, a amostra de hidrotalcita ainda assim apresenta grande porcentagem de adsorção de crômio(III), 81 % em valor absoluto e 76 %, em valor normalizado. No entanto, a amostra de nanocompósito hidrotalcita/grafeno apresenta alto desempenho de adsorção, com 69 % em valor absoluto e 64 %, em valor normalizado. Este decréscimo parece ser influência da presença de grafeno, pois a amostra de grafeno apresentou adsorção absoluta de 37 %, o que representa apenas 32 % em valor normalizado pela subtração da contribuição do algodão.

Na Figura 24, podem ser vistos os materiais adsorventes HT, GF e GF1HT após a passagem da solução de crômio(III). Como os materiais adsorventes grafeno GF e nanocompósito grafeno/hidrotalcita GF1HT possuem colorações escuras não foi possível evidenciar tão bem seus processos de incorporação de crômio(III) como ocorreu para a amostra de hidrotalcita HT.

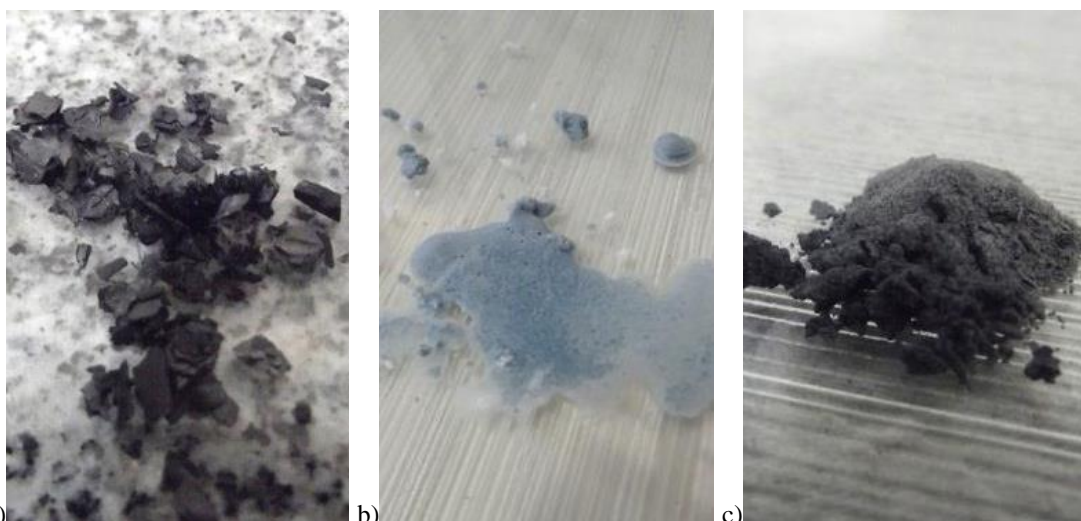


Figura 24. Materiais Adsorventes após a passagem da solução de crômio(III): a) GF, b) HT e c) GF1HT.

5.2.2. Adsorção de fenolftaleína

O estudo de adsorção de soluções de fenolftaleína se mostrou mais complexo do que o verificado para as soluções de crômio(III). Na Figura 25 podem ser observados os espectros UV-Vis para as soluções padrões de fenolftaleína, partindo da concentração inicial de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, e obtendo-se por sucessivas diluições as concentrações subsequentes de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e, por fim, de $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Contudo, foi observada a necessidade de se trabalhar com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) com pH 11 para os processos de diluição, de modo que não houvesse uma redução de pH associada a diluição e que pudesse interferir no perfil de absorção deste corante. O que se observou é que o intervalo de linearidade da curva de absorção por concentração da fenolftaleína é demasiado estreito, devido ao alto valor de absorvidade molar deste agente cromóforo. Quando a concentração alcança $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, há o surgimento de um ruído no espectro de absorção na região de máxima absorção em torno de 550 nm , o que impede a tomada dos valores de máxima absorção para construção da curva de calibração. Por outro lado, quando a concentração é reduzida a valores abaixo de $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a banda de absorção se aproxima demasiado do background, dificultando, da mesma forma a tomada de valores de absorção máxima em 550 nm .

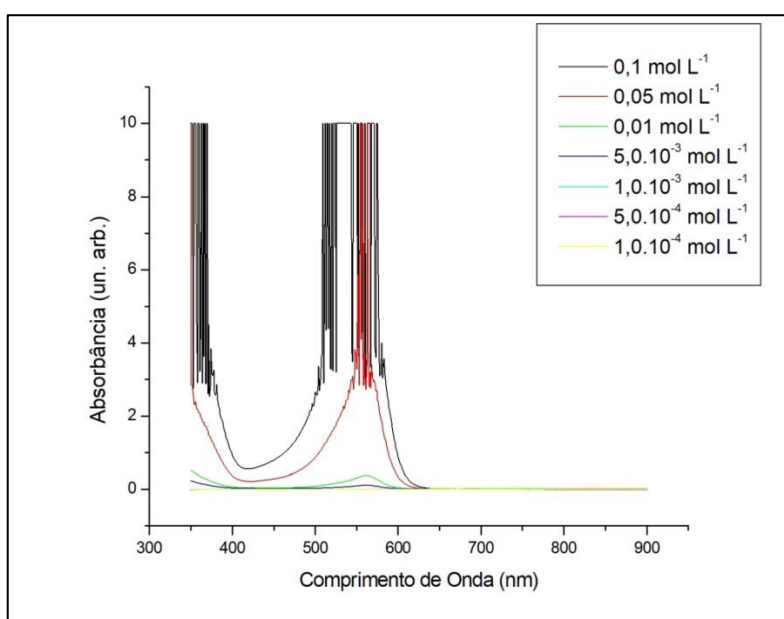


Figura 25. Espectros UV-Vis para as diferentes concentrações das soluções padrões de fenolftaleína.

Utilizando o recurso de tomada de valores pelo cursor do gráfico do programa Microcal Origin 6.0, foi possível coletar os valores com algum nível de confiança, mas a curva obtida com os valores coletados apresentou ausência de intervalo de linearidade, como observado na Figura 26. Observa-se que os valores de absorvância tendem a se ajustar em uma curva exponencial crescente e a tentativa de regressão linear mostra um ajuste pobre e não representativo dos pontos.

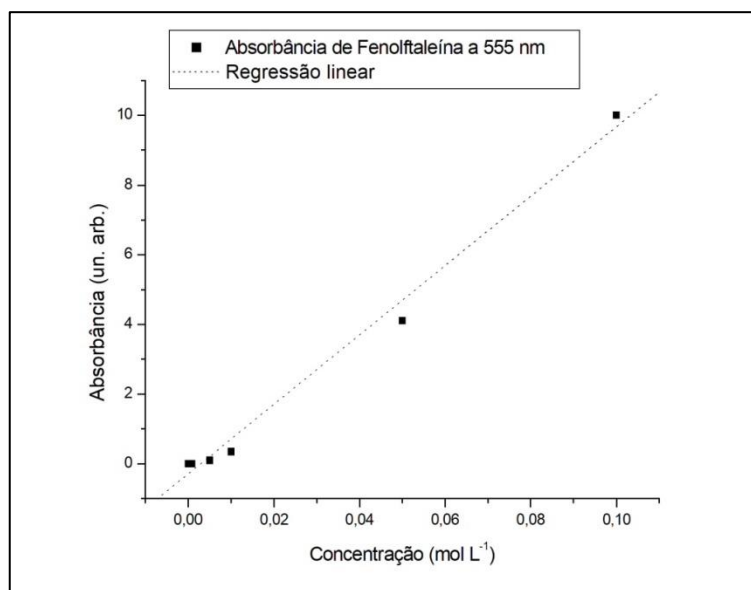


Figura 26. Curva de calibração para a fenolftaleína a 550 nm.

Este tipo de ocorrência parece ser objeto de alguns estudos e um deles parece associar este fenômeno a um efeito de descoloração de soluções de fenolftaleína em meios alcalinos, como é o caso das soluções preparadas neste trabalho. Deste modo, partindo-se de uma solução já alcalina de fenolftaleína, o processo de esmaecimento começa a ocorrer ainda durante as etapas de diluição para a preparação das demais soluções padrão, perdendo-se a correlação de absorvância com a concentração do corante original. No trabalho de Nicholson (1989), é possível observar a curva de descoloração da fenolftaleína para diversas concentrações de NaOH (Figura 27), mostrando que o esmaecimento ocorre muito rapidamente (em cerca de poucos minutos) e quanto mais básica for a solução, mais rapidamente a fenolftaleína sofre esmaecimento (fading).

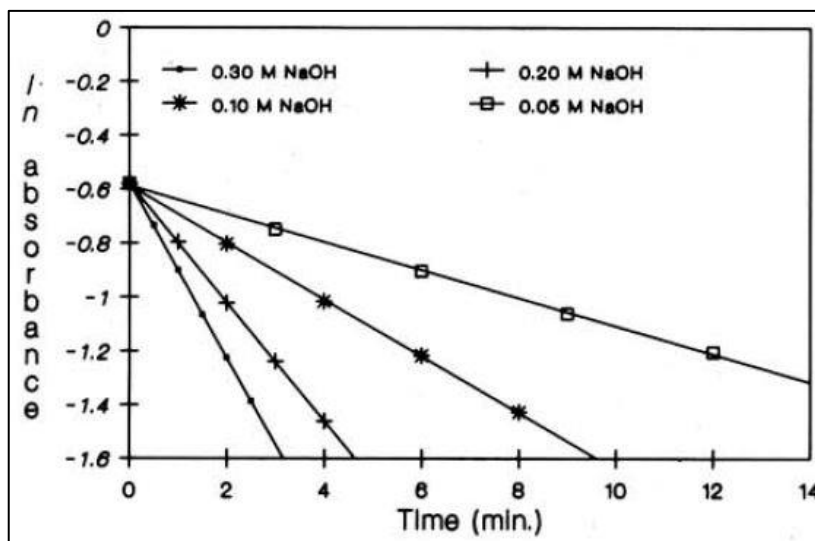


Figura 27. Ln (absorbância) vs tempo para diferentes concentrações de $[OH^-]$. Fonte: NICHOLSON, 1989.

Deste modo, não é possível, considerando o trabalho desenvolvido até o presente momento, obter curvas de calibração para este corante e calcular a porcentagem de adsorção como foi conduzido para a adsorção de crômio(III). Não obstante, é possível inferir o grau de adsorção pela coloração das soluções residuais e seus espectros de absorção e estabelecer alguma comparação entre os materiais adsorventes estudados neste trabalho.

Na Figura 28 podem ser observadas as mudanças nas colorações das alíquotas retiradas após passagem da solução de fenolftaleína a concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pela coluna contendo os materiais adsorventes, em comparação com a coloração inicial da solução poluente utilizada.

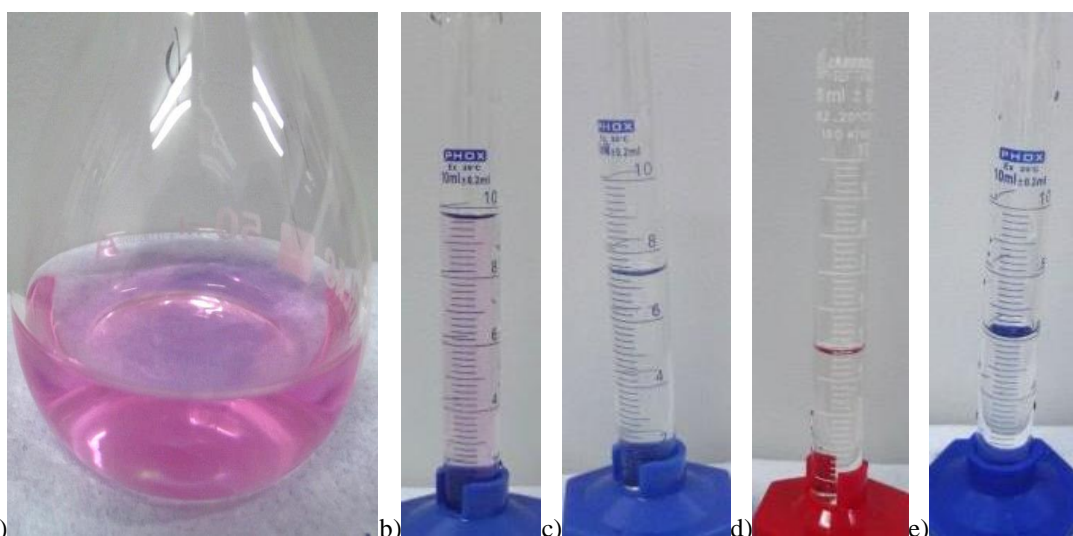


Figura 28. a) Solução de fenolftaleína e alíquotas retiradas após o teste de adsorção: b) algodão c) GF d) HT e) GF1HT.

Na Figura 29 são mostrados os espectros UV-Vis para as alíquotas obtidas nos testes de remoção de fenolftaleína utilizando hidrotalcita HT, grafeno GF e nanocompósito grafeno/hidrotalcita GF1HT como adsorventes e algodão como padrão. A alíquota retirada para o teste utilizando algodão como padrão adsorvente apresentou uma absorbância maior em relação às outras amostras, de modo muito similar ao observado para a solução de crômio(III). Todavia, as absorbâncias relativas mostraram um comportamento diferenciado em relação ao estudo de adsorção de crômio(III), pois as amostras contendo grafeno apresentaram maiores reduções de absorbância nas alíquotas filtradas do que a amostra de hidrotalcita.

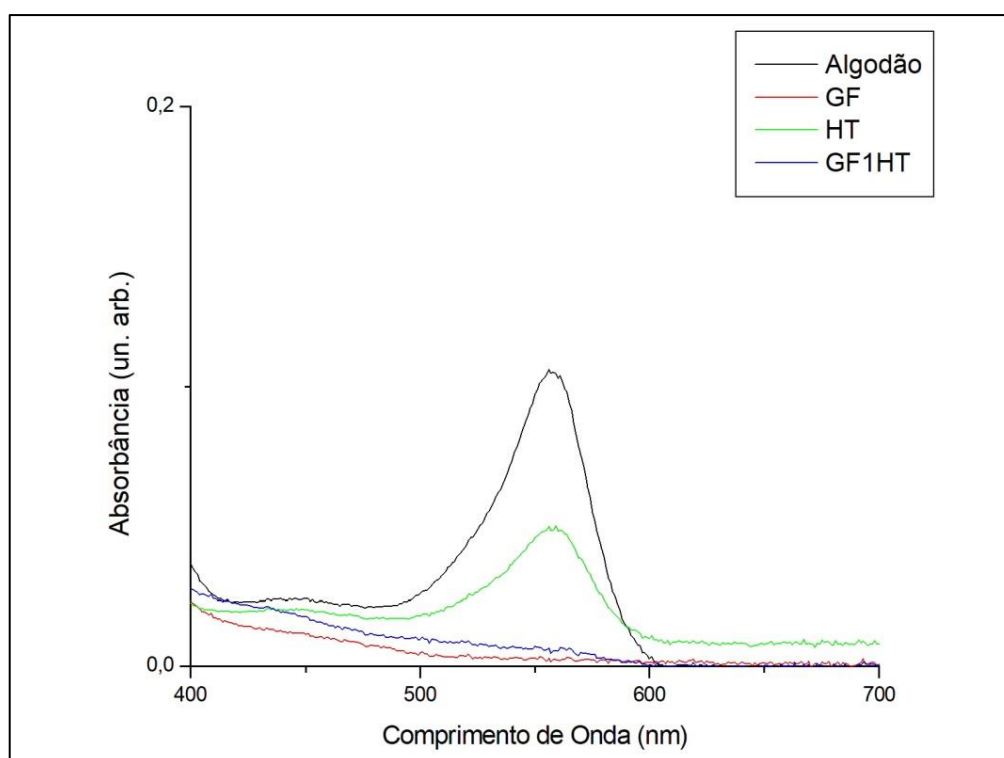


Figura 29. Espectros UV-Vis para as alíquotas obtidas nos testes de remoção de fenolftaleína.

É possível considerar que a capacidade de adsorção do algodão também seja muito alta para a fenolftaleína, pois o espectro de absorção da solução original $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ apresenta a banda de absorção em 550 nm ultrapassando em muito o limite de detecção do equipamento, com absorbância muito superior a 10 e nesta alíquota a absorção máxima é em torno de 0,1. Por outro lado, é possível também se supor que o processo de esmaecimento ocorreu em taxas aceleradas e que os valores de absorbância não representam a real concentração de fenolftaleína nas alíquotas finais.

De fato, é possível que haja realmente algum esmaecimento durante os estudos de adsorção, mas ao observar a coloração dos materiais adsorventes depois de submetidos como elementos filtrantes do processo, pode-se afirmar que a capacidade adsortiva dos materiais é de certo modo elevada. Na Figura 30 podem ser vistos os materiais adsorventes grafeno GF, hidrotalcita HT e nanocompósito grafeno/hidrotalcita GF1HT após a passagem da solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de fenolftaleína.

Apesar da coloração enegrecida do grafeno dificultar a observação da presença de adsorvato fenolftaleína (Figura 30.a), na amostra de nanocompósito grafeno/hidrotalcita (Figura 30.c) a coloração roxa pode ser visualizada. Mas, é na amostra de hidrotalcita (Figura 30.b), mesmo apresentando maior absorbância na alíquota final, possui intensa coloração referente a presença de fenolftaleína como adsorvato.

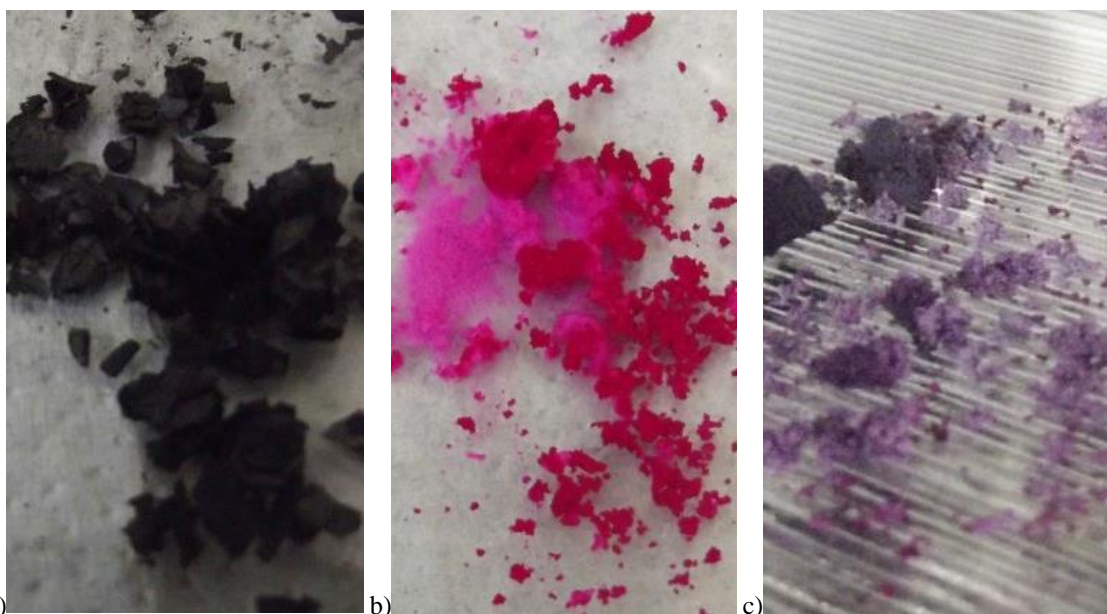


Figura 30. Materiais Adsorventes após a passagem da solução de fenolftaleína: a) GF b) HT e c) GF1HT.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para um melhor entendimento acerca das propriedades e aplicações dos materiais obtidos neste trabalho, a saber, grafeno, hidrotalcita e nanocompósito de hidrotalcita e grafeno, os seguintes trabalhos são sugeridos:

- Construção de colunas contendo uma mistura de grafite (ou outro material que não influencie na eficiência do grafeno) e grafeno para filtragem de soluções poluentes, conseguindo assim uma coluna com um melhor empacotamento.
- Construção de uma coluna mista, contendo os materiais grafeno e hidrotalcita isolados para filtragem dos materiais, objetivando a comparação de eficiência desta coluna com uma coluna contendo apenas o nanocompósito.

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi demonstrada a sinergia do material nanocompósito a base de grafeno e hidrotalcita. O espectro Raman do material conjugado mostrou-se essencialmente diferenciado das fases isoladas de grafeno e hidrotalcita, o que permite afirmar que há interação em escala nanométrica entre as folhas de grafeno e as lamelas de hidrotalcita.

Morfologicamente, o nanocompósito de grafeno/hidrotalcita é muito semelhante à hidrotalcita isolada, mostrando que é possível este tipo de conjugação nanoestruturada sem comprometer a dispersão nanoparticulada deste tipo de material aplicado em processos de adsorção. Este efeito foi corroborado por resultados de difração de raios-X, onde foi possível demonstrar que a natureza cristalina da hidrotalcita é preservada mediante a inserção de folhas de grafeno.

Através da análise termogravimétrica, também foi possível demonstrar que as folhas de grafeno possuem forte interação com a hidrotalcita, alterando a rede de ligações de hidrogênio entre moléculas de água e íons carbonatos e vice versa.

Os testes de adsorção para o cromo(III) demonstraram que a hidrotalcita é quem desempenha o papel mais importante no nanocompósito, pois a hidrotalcita em sua forma isolada possui capacidade de adsorção muito maior do que as amostras contendo grafeno. Por outro lado, quando o adsorvato é a fenolftaleína, é o grafeno que desempenha o papel principal no processo de adsorção do nanocompósito.

Considerando a proposta deste trabalho de desenvolver um material adsorvente bifuncional para meios poluídos com metais pesados e micropoluentes orgânicos, os resultados deste trabalho apresentam-se promissores. Ficou evidenciado que a fenolftaleína é melhor adsorvida pela fase de grafeno devido sua compatibilidade química, do mesmo modo que a hidrotalcita adsorve melhor íons em solução.

Por fim, foi demonstrado que a amostra de nanocompósito grafeno/hidrotalcita foi a única a apresentar alto desempenho de adsorção para os dois tipos de adsorvatos, independente do fato de suas fases isoladas apresentarem desempenhos ligeiramente melhores para apenas um dos tipos de adsorvatos.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGHIGH, A.; ALIZADEH, V.; WONG, H. Y.; ISLAM, M. S.; AMIN, N.; ZAMAN, M. Recent advances in utilization of graphene for filtration and desalination of water: A review. **Desalination**, 365 389-397, 2015.
- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos. **Química Nova**, Vol. 25, No. 6B, 1145-1154, 2002.
- AHMARUZZAMAN, M. Industrial wastes as low-cost potential adsorbents for the treatment of wastewater laden with heavy metals. **Advances in Colloid and Interface Science** 166 36–59, 2011.
- ALEXANDER, J. T.; HAI, F. I.; AL-ABOUD, T. M. Chemical coagulation-based processes for trace organic contaminant removal: current state and future potential. **Journal of Environmental Management**. 111 195–207, 2012.
- ALI, I.; GUPTA, V. K. Advances in water treatment by adsorption technology. **Nature Protocols**, 1 6 2661–2667, 2006.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today** 53 51–59, 1999.
- ANJUM, M.; MIANDAD, R.; WAQAS, M.; GEHANY, F.; BARAKAT, M. A. **Arabian Journal of Chemistry**. 2016. Open access in: ac.els-cdn.com/S1878535216301757/1-s2.0-S1878535216301757-main.pdf?_tid=ec4b0f34-4c2d-4222-b189-1117a06766e7&acdnat=1548258593_73f5d890cfdd951fb6b1c5c4dc9138c8.
- ANVISA. **Alerta: presença não declarada de sibutramina e fenolftaleína em produtos**. Disponível em <<http://portal.anvisa.gov.br>> Acesso em 11 de abril de 2018.
- AVILA, E. S.; MELO, C. C. N.; SAMPAIO, T. P.; MACHADO, F. M. Síntese e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. **Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade**, v.3, n.1, p.19-24, 2017.
- BARBOSA, G. V.; ZAGHETE, M. A.; AMORESI, R. A. C.; SILVA, M. S.; CAVALHEIRO, A. A.; SILVA, R. C. L. Structural Analysis of Magnesium-Aluminium Hydrotalcites Modified with Iron III Obtained by Hydroxide Precipitation Method. **Materials Sciences and Applications**. 8, 784-797, 2017.
- BELLINGIERI, J. C. Água de beber: a filtração doméstica e a difusão do filtro de água em São Paulo. **Anais do Museu Paulista**, 12 161-191, 2004.
- BOLONG, N.; ISMAIL, A. F.; SALIM, M. R.; MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. **Desalination** 239 229–246, 2009.
- COELHO, G. F.; GONÇALVES JR., A. C.; DE SOUSA, R. F. B.; SCHWANTES, D.; MIOLA, A. J.; DOMINGUES, C. V. R. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos Agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences** v.3, n. especial, 291-317, 2014.
- COOPER, G. S.; LONGNECKER, M. P.; SANDLER, D. P.; NESS, R. B. Risk of ovarian cancer in relation to use of phenolphthalein-containing laxatives. **British Journal of Cancer** 83(3), 404–406, 2000.
- COSTA, D. A.; MENDONÇA, R. H.; JUNIOR, M. M. W. Avaliação da remoção de cromo (III) por materiais compósitos porosos adsorventes de PE-g-MA, fibra de coco e quitosana, usando planejamento experimental. **Engenharia Sanitária e Ambiental** . 22 6 1203-1213, 2017.
- CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova**, 21 (3) 300-311, 1998.

DAUDT, C. E.; CANTO, M. W. Cromo (III), cromo (VI) e cromo total em alguns vinhos brasileiros. **Ciência Rural.**, 25 1, 1995.

DONG, S.; SUN, Y.; WU, J.; ELISE, C. A.; GAO, B. Graphene oxide as filter media to remove levofloxacin and lead from aqueous solution. **Chemosphere**, 150 759-764, 2016.

DUNNICK, J.K.; HAILEY, J.R. Phenolphthalein exposure causes multiple carcinogenic effects in experimental model systems. **Cancer Research** 1;56(21):4922-6, 1996.

FENT, K.; WESTON, A. A.; CAMINADA, D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. **Aquatic Toxicology**. 76 122-159, 2006.

FREITAS, F.; LUNARDI, S.; SOUZA, L. B.; VON DER OSTEN, J. S. C.; ARRUDA, R.; ANDRADE, R. L. T.; BATTIROLA, L. D. Accumulation of copper by the aquatic macrophyte *Salvinia biloba* Raddi (Salviniaceae). **Brazilian Journal of Biology** 78 1 133-139, 2018.

GALLARDO-LÓPEZ, A. LÓPEZ-PERNÍA. C.; MUÑOZ-FERREIRO, C. GONZÁLEZ-ORELLANA, C.; MORALES-RODRÍGUEZ, A.; POYATO, R. Spark Plasma Sintered Zirconia Ceramic Composites with Graphene-Based Nanostructures. **Ceramics**, 1 1 153-164, 2018.

GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials** 6, 183-191, 2007.

GONÇALVES, J. M. **As formas trivalente e hexavalente do cromo podem se interconverter uma na outra, e isso ocorre também no meio aquático quando o Cr(III) entra em contato com a matéria orgânica.** 2018. 100 p. Tese (doutorado em ciências) USP, Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”.

HACK, R.; CORREIA, C. H. G.; ZANON, R. A. S.; PEZZIN, S. H. Characterization of graphene nanosheets obtained by a modified Hummer's method. **Matéria**. 23 1, 2018.

HSU, T. Experimental assessment of adsorption of Cu²⁺ and Ni²⁺ from aqueous solution by oyster shell powder. **Journal of Hazardous Materials** 171 995–1000, 2009.

HUMMERS, W.S.; OFFEMAN, R.E. Preparação de óxido grafítico, **Jornal da American Chemical Society**, v 80, n. 6, págs. 1339, 1958.

ISLAM, M. S.; AHMED, M. K.; RAKNUZZAMAN, M. HABIBULLAH -AL- MAMUN, M.; ISLAM, M. K. Heavy metal pollution in surface water and sediment: A preliminary assessment of an urban river in a developing country. **Ecological Indicators** 48 282–291, 2015.

JCPDS - **Joint Committee on Powder Diffraction Standards**. International Center for Diffraction Data. Powder Diffraction File, Pennsylvania, 2003.

KAGUNYA, W.; BADDOUR-HADJEAN, R.; KOOLI, F.; JONES, W. Vibrational modes in layered double hydroxides and their calcined derivatives. **Chemical Physics**. 236 1-3 225-234, 1998.

KAWAHARA, C. K. C.; BARBOSA, G. V.; SÁ, I. S.; GONÇALVES, S. V.; AMORESI, R. A. C.; ZAGHETE, M. A.; SILVA, M. S.; CAVALHEIRO, A. A. Morphological and Structural Analyses in Carbonated Magnesium-Aluminum Hydrotalcites Co-Substituted with Iron III. **Materials Science Forum**. 930 26-31, 2018.

KUMAR, S.J.; OSTAPCZUK, P.; EMONS, H. Determination of total chromium in terrestrial and marine samples by electrothermal atomic absorption spectrometry after pressure digestion. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**. 350, p.171-175, 1997.

LATTERINI, L.; ELISEI, F.; ALOISI, G. G.; COSTANTINO, U.; NOCCHETTI, M. Space-resolved fluorescence properties of phenolphthalein-hydrotalcite nanocomposites. **Physical Chemistry Chemical Physics**. 4 12 2792-2798, 2002.

LI, C.; WEI, M.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Layered Double Hydroxide-based Nanomaterials as Highly Efficient Catalysts and Adsorbents. **Small**,10, 22, 4469-4486, 2014.

LIMA, V .F.; MERÇON, F. Metais Pesados no Ensino de Química. **Química Nova na Escola**. Vol. 33, N° 4, 2011.

LOUREIRO, J. M.; KARTEL, M. T. Combined and Hybrid Adsorbents. **Fundamentals and Applications**, First edition. DOI. 10.1007/1-4020-5172-7, 2006.

MAHER, A.; SADEGHI, M.; MOHEB, A. Heavy metal elimination from drinking water using nanofiltration membrane technology and process optimization using response surface methodology. **Desalination** 352 166–173, 2014.

MONTEIRO, M.I.C.; FRAGA, I.C.S.; YALLOUZ, A. V.; DE OLIVEIRA, N. M. M.; RIBEIRO, S.H. Determination of total chromium traces in tannery effluents by electrothermal atomic absorption spectrometry, flame atomic absorption spectrometry and UV–visible spectrophotometric methods. **Talanta** 58, 629-633, 2002.

MUNIZ, D. H. F.; OLIVEIRA-FILHO, E. C. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. **Universitas: Ciências da Saúde**, v. 4, n. 1 / 2., 83-100, 2006.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/10267/1/2014_liv_rfdnascimento.pdf> Acesso em 14 dez 2018.

NETO, H. A. S.; GARCIA, H. L.; ARAUJO, R .G. O.; GARCIA, C. A. B. Adsorção em coluna de leito fixo aplicada para a pré-concentração de cádmio em amostras de água. **Scientia Plena** 14, 064208, 2018.

NICHOLSON, L. Kinetics of the Fading of Phenolphthalein in alkaline solution. **Journal of Chemical Education** V. 66 n. 9, 1989.

PALMER, J.; FROST, R. L.; SPRATT, H. J. Synthesis and Raman spectroscopic study of Mg/Al,Fe hydrotalcites with variable cationicratios. **Journal of Raman Spectroscopy** 40, 1138-1143, 2009.

PARMAR, K. R., PATEL, I., BASHA, S., MURTHY, Z. V. P. Synthesis of acetone reduced graphene oxide/Fe₃O₄ composite through simple and efficient chemical reduction of exfoliated graphene oxide for removal of dye from aqueous solution. **Journal of Materials Science** 49, 6772, 2014.

PERREAULT, F.; DE FARIA, A. F.; ELIMELECH, M. Environmental applications of graphene-based nanomaterials. **Chemical Society Review** 44, 5861-5896, 2015.

PERUZZO, T.; CANTO, E. O que é grafeno? (nobel 2010). **Informe-se sobre a química**. n. 41, 2010.

PESCARA, I. C. **Ocorrência e remoção de contaminantes emergentes por tratamentos convencionais de água e esgoto**. 2014. 138 p. Tese (doutorado em ciências) UNICAMP, Instituto de Química.

QU, J. Research progress of novel adsorption processes in water purification: A review. **Journal of Environmental Sciences**, 20 1 1-13, 2008.

RAIMUNDO, C. C. M. **Contaminantes emergentes em água tratada e seus mananciais: sazonalidade, remoção e atividade estrogênica**. 2011. 172 p. Tese (doutorado em ciências) Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

ROCHA, F. N.; SUAREZ, P. A. Z.; GUIMARÃES, E. M. Argilas e suas Aplicações em Utensílios e Materiais Cerâmicos. **Revista Virtual de Química**, 6 4 1105-1120, 2014.

RODRIGUES, J. C. **Síntese, caracterização e aplicações de argilas aniônicas do tipo hidrotalcita**. 2007. 94 p. Dissertação (mestrado em química) Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química.

SAITO, R.; JORIO, A. SOUZA-FILHO, A. G.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; PIMENTA, M. Probing Phonon Dispersion Relations of Graphite by Double Resonance Raman Scattering. **Physical Review Letters**. 88 027401, 2002.

SANTHOSH, C.; VELMURUGAN, V.; JACOB, G.; JEONG, S. K.; GRACE, A. N.; BHATNAGAR, A. Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. **Chemical Engineering Journal**, 306 1116-1137, 2016.

SHANNON, M. A.; BOHN, P. W.; ELIMELECH, M.; GEORGIADIS, J. G.; MARINÃS, B. J.; MAYES, A. M. Science and technology for water purification in the coming decades. **Nature**, 452 301–310, 2008.

SONNENBERG, A.; MULLER, A. D. Constipation and cathartics as risk factors of colorectal cancer: a meta-analysis. **Pharmacology** 47(suppl 1): 224-233, 1993.

STACKELBERG, P. E.; GIBBS, J.; FURLONG, E. T.; MEYER, M. T.; ZAUGG, S. D.; LIPPINCOTT, L. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. **Science of The Total Environment**, 377 2-3 255-272, 2007.

SYAHIRAH, L. N. F.; LUTFI, M. Y. M. U.; ATIKA, A.; HAFIZ, R. M.; ZULHELMI, O.A. M.; ADZHAN, O. M. A.; KHOR, P. Y. A Comparative Analysis of Clitoria ternatea Linn. (Butterfly Pea) Flower Extract as Natural Liquid pH Indicator and Natural pH Paper. **Dhaka University Journal Pharmaceutical Sciences** 17(1): 97-103, 2018.

TAMURA Z, TERADA R, OHNO K, MAEDA M. Features of phenolsulfonphthalein and phenolphthalein substituted at all ortho-positions of phenols with bromine. **Analytical Sciences**. 15 339–341, 1999.

TANSEL, B. & NAGARAJAN, P. SEM study of phenolphthalein adsorption on granular activated carbon. **Advances in Environmental Research**. 8 3–4, 411-415, 2004.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova** 24 6, 2001.

THOMSEN, C. & REICH, S. Double Resonant Raman Scattering in Graphite. **Physical Review Letters**. 85 5214, 2000.

TUNDISI, J. G. Novas perspectivas para a gestão de recursos hídricos. **Revista USP**, 70 24-35, 2006.

UDDIN, M. K. A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. **Chemical Engineering Journal**, 308 438-462, 2017.

USEPA. **Treating Contaminants of Emerging Concern**; U. S. Environmental Protection Agency: Washington-DC, 2010; p. 100.

VADI, M. & NAMAVAR, V. Comparative of Isotherms Adsorption Methyl Orange and Phenolphthalein by Multi-wall Carbon Nanotube and Activated Carbon with Models Freundlich, Temkin and Langmuir. **Oriental Journal Of Chemistry**. 29 2 419-425, 2013.

VEIT, M. T.; SILVA, E. A.; FAGUNDES-KLEN, M. R.; TAVARES, C. R. G. GONÇALVES, G. C. Biossorção de cromo(III) em coluna de leito fixo. **Estudos tecnológicos** 4 2 88-104, 2008.

VIEIRA, A. C. **Síntese, caracterização e aplicação de hidróxidos duplos lamelares**. 2009. 110 p. Dissertação (mestrado em Engenharia ambiental) Universidade Federal de Ouro Preto, Pós-graduação em Engenharia Ambiental.

- WANG, P.; ZHANG, D.; ZHANG, L.; FANG, Y. The SERS study of graphene deposited by gold nanoparticles with 785 nm excitation. **Chemical Physics Letters**. 556 146-150, 2013.
- WEBER, P.; BEHR, E. R.; KNORR, C. D. L.; VENDRUSCOLO, D. S.; FLORES, E. M. M.; DRESSLER, V. L.; BALDISSEROTTO, B. Metals in the water, sediment, and tissues of two fish species from different trophic levels in a subtropical Brazilian river. **Microchemical Journal** 106 61–66, 2013.
- WHO; IARC. **Some Antiviral and Antineoplastic Drugs, and Other Pharmaceutical Agents**, v. 76. Lyon, França: IARC, 2000. 522 p. Disponível em: <<https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono76.pdf>>. Acesso em 21 set. 2017.
- WOLLAST, R. Methodology of Research in Micropollutants – Heavy Metals. **Water Science & Technology**. 14 12 107-125, 1982.
- XUE, Z., ZHAO, S., ZHAO, Z., LI, P., GAO, J. Thermodynamics of dye adsorption on electrochemically exfoliated graphene. **Journals of Materials Science** 51, 4928, 2016.
- YAGUB, M. T.; SEN, T. K.; AFROZE, S.. ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. **Advances in Colloid and Interface Science** 209 172-184, 2014.
- YU, J.G., YU, L.Y., YANG, H. Graphene nanosheets as novel adsorbents in adsorption, pre concentration and removal of gases, organic compounds and metal ions. **Science of the Total Environment**, 502, 70, 2015.
- ZHAO, M.; ZHANG, Q.; HUANG, J.; WEI, F. Hierarchical Nanocomposites Derived from Nanocarbons and Layered Double Hydroxides - Properties, Synthesis, and Applications. **Advanced Functional Materials**. 22, 675-694, 2012.