Universidade Federal do Triângulo Mineiro	
Marcos Vinícius Mateus	
Grafeno multicamadas (MLG) na ozonização: um processo oxidativo avançado par	a
degradação de melanoidina e substâncias húmicas	

Marcos Vinícius Mateus

Grafeno multicamadas (MLG) na ozonização: um processo oxidativo avançado para degradação de melanoidina e substâncias húmicas

Inácio Gonçalves

Tese apresentada Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Química. Orientador: Prof. Dr. Mário Sérgio da Luz Coorientador: Prof. Dr. Julio Cesar de Souza

Uberaba

Catalogação na fonte: Biblioteca da Universidade Federal do Triângulo Mineiro

Mateus, Marcos Vinícius

M377g

Grafeno multicamadas (MLG) na ozonização: um processo oxidativo avançado para degradação de melanoidina e substâncias húmicas / Marcos Vinícius Mateus. -- 2023.

115 p.: il., graf., tab.

Tese (Doutorado Multicêntrico em Química de Minas Gerais) --Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Uberaba, MG, 2023 Orientador: Prof. Dr. Mário Sérgio da Luz Coorientador: Prof. Dr. Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves

1. Grafita. 2. Materiais nanoestruturados. 3. Catálise heterogênea. 4. Água - Purificação - Oxidação. 5. Águas residuais - Purificação - Oxidação. 6. Substâncias húmicas. I. Luz, Mário Sérgio da. II. Universidade Federal do Triângulo Mineiro. III. Título.

CDU 628.1:661.666.2



Ministério da Educação

Universidade Federal do Triângulo Mineiro Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais Uberaba - MG

ATA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Programa de Pós-Graduação:	Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais					
Evento:	EXAME DE DEFESA TESE DE DOUTORADO					
Data:	15/09/2023	15/09/2023 Início em: 14h00 Término em: 17h35 min				
Número de matrícula aluno:	2019.2065.5	2019.2065.5				
Nome do aluno:	Marcos Vinícius Mateus					
Título do trabalho:	"Aplicações de grafeno multicamadas (MLG) no tratamento de água e águas residuárias"					
Área de concentração:	Química					
Linha de Pesquisa:	Química Ambiental					
Projeto de pesquisa vinculado:	Estudo de materiais catalíticos na remoção de poluentes em corpos hídricos					

Reuniu-se de forma remota, utilizando-se a plataforma Googlemeet (https://meet.google.com/psv-xoiy-hxs) em conformidade com as recomendações do Ofício Circular n.º 03F/2020/PROPPG/UFTM, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, assim composta dos Professores Doutores: Ricardo Souza da Silva (Universidade Federal do Triângulo Mineiro), Vinícius Carvalho Rocha (Universidade Federal do Triângulo Mineiro), Brunno Borges Canelhas (Instituto Federal do Triângulo Mineiro), Diego Andrade Lemos (Universidade Federal de São Carlos) e Mário Sérgio da Luz orientador do candidato. Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Mário Sérgio da Luz apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa. A seguir o senhor presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos examinadores, que passaram a arguir o candidato. Concluída a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca se reuniu e atribuiu o resultado final, considerando o candidato:

APROVADO

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFTM.

Nada mais havendo a tratar, a sessão foi encerrada, dela sendo lavrada a presente ata, que foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por MARIO SERGIO DA LUZ, Professor do Magistério Superior, em 15/09/2023, às 17:37, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020 e no art. 34 da Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023.



Documento assinado eletronicamente por **Brunno Borges Canelhas, Usuário Externo**, em 18/09/2023, às 14:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do <u>Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020</u> e no art. 34 da <u>Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023</u>.



Documento assinado eletronicamente por **Diego Andrade Lemos**, **Usuário Externo**, em 19/09/2023, às 18:58, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do <u>Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020</u> e no art. 34 da <u>Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023</u>.



Documento assinado eletronicamente por **RICARDO SOUZA DA SILVA**, **Professor do Magistério Superior**, em 06/11/2023, às 14:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no § 3º do art. 4º do <u>Decreto nº 10.543, de 13 de novembro de 2020</u> e no art. 34 da <u>Portaria Reitoria/UFTM nº 165, de 16 de junho de 2023</u>.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.uftm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 1058722 e o código CRC D6F35700.

Referência: Processo nº 23085.010430/2023-47

SEI nº 1058722

Dedico a minha madrinha Marlene (*in memoriam*), pelo apoio incondicional. Gratidão eterna, Bazuca.

AGRADECIMENTOS

À minha família. Obrigado, minha mãe e meu pai, por serem o meu alicerce. Obrigado, Igor e Eduardo, meus irmãos, por terem me dado incentivo e cobertura para chegar até aqui. Por falar nisso, agradeço também à tia Cleide, sempre presente.

Às minhas avós (Irene, Maria), tias-avós (Zenaide, Zeni e Marlene) e tios-avôs (Ídio e Osmar) que sempre estiveram ao meu lado e sempre estarão em minha lembrança. Sem pressa, tio Osmar.

Ao professor Dr. Mario Sérgio da Luz, meu orientador, por iluminar o caminho e possibilitar a conclusão deste projeto. Obrigado pela dedicação e paciência.

Ao professor Dr. Julio Cesar de Souza Inácio Gonçalves, meu coorientador, por ser fonte de motivação e incentivo desde o início. Sou grato pelas discussões das mais diversas e por todos os ensinamentos que advieram delas.

Aos professores Dr. Diego Andrade Lemos, Dr. Vinícius Carvalho Rocha, Dr. Ricardo Souza da Silvae Dr. Brunno Borges Canelhas, membros da banca examinadora, por contribuírem com suas percepções e ricas sugestões.

Aos colegas do Laboratório de Processos Ambientais, Camila Gontijo, Pedro, Thiago, Julio, Fausto, Paula, Naely e, em especial, à Larielly, parceira de pesquisa. Sou grato pela troca de conhecimento, ajuda e momentos de entretenimento, mesmo depois que nossos caminhos se separaram.

Às colegas dos outros laboratórios, Camila Cristina, Marquele, Jennifer e Ana Abrão, pelo bom convívioe disposição para sempre auxiliar.

Às profissionais do Laboratório de Saneamento, Vanessa, e da Central Analítica, Ana Cristina, por toda a colaboração na realização dos ensaios laboratoriais.

Aos professores Dra. Carla Eloísa Diniz dos Santos, Dr. Rogério Valentim Gelamo, Dr. Ricardo Souza da Silva e Dr. Geoffroy Roger Pointer Malpass, pelos equipamentos e conhecimentos compartilhados.

À Nacional Grafite Ltda. pelo fornecimento do grafite utilizado na pesquisa.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), ao CNPQ(Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) e à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais) pelas bolsas concedidas.

Aos amigos que, apesar de não contribuírem diretamente, sempre deram ânimo para conclusão da empreitada: Marco Antônio, Raíssa e toda a galera do RPG (Ana Lara, Lucas, Fernando Mello, Danilo, Paulo Vitor, Rodrigo e Fernando Milanez).

"Conhecer exatamente a nossa natureza, que desejamos aperfeiçoar, e, ao mesmo tempo, saber da natureza das coisas tanto quanto for necessário."

RESUMO

O presente estudo mostra como o grafeno multi-camadas (MLG) pode ser aplicado em processos de remoção de poluentes para melhoria da qualidade da água. As etapas do estudo estão representadas em diferentes capítulos, sendo primeiramente apresentada uma exploração bibliográfica dos trabalhos que compõe o estado da arte sobre a participação de nanomateriais, como o grafeno, no tratamento de água e águas residuárias e também sobre as técnicas empregadas na produção deste material. Posteriormente, é apresentada uma etapa que compara a atividade catalítica do grafeno multicamadas com outros dois catalisadores (óxido de molibdênio e ferrita de manganês) no processo de ozonização para degradação e descoloração de melanoidina. Os resultados mostram que a constante de velocidade de reação (K) do processo de descoloração da melanoidina por ozonização catalítica é 1,7 vezes maior do que a do processo de ozonização não catalítica. O MLG foi o catalisador mais eficiente na remoção de carbono orgânico total (TOC). A eficiência de remoção foi de 32% para o processo de ozonização não catalítica e 63% para a ozonização catalítica usando MLG. Esse aumento de eficiência é atribuído a uma melhor produção de radicais hidroxila na presença de MLG, o que foi confirmado com o uso de propanol como eliminador de radicais. Por fim, a etapa final avalia o grafeno multicamadas como catalisador da reação de ozonização de substâncias húmicas (SH) em diferentes pHs e após ter recebido diferentes pré-tratamentos. A reação de ozonização não-catalítica de SH em pH 9,5 possibilitou remoção de 90,9% de cor, em apenas 15 min. Com a adição do MLG ao processo, a eficiência de remoção saltou para 95,2% (MLG sem tratamento); 96,7% (MLG ozonizado) e 97,3% (MLG moído). As taxas de remoção de TOC em 60 min utilizando apenas ozônio foram de de 38,3% na ozonização nãocatalítica; 40,9% com o MLG sem tratamento; 66,0% com o MLG ozonizado e 56,7% com o MLG moído. Conclui-se que o processo de ozonização utilizando MLG como catalisador é capaz de remover melanoidina e SH de soluções aquosas e, consequentemente, aumentar a eficiência dos sistemas de tratamento de água e águas residuárias.

Palavras-chave: Nanomateriais. Poluentes persistentes. Técnicas avançadas de tratamento de águas. Transformação de materiais. Esfoliação de grafite.

ABSTRACT

This study show how multilayer grapheme (MLG) can be applied in pollutant removal processes to improve water quality. Different chapters represents the stages of the study, being first presented a bibliographical exploration of the works that make up the state of the art on the participation of nanomaterials, such as graphene, in the treatment of water and wastewater, and on the techniques used in the production of this material. Subsequently, one presents a step that compares the catalytic activity of multilayer graphene with two other catalysts (molybdenum oxide and manganese ferrite) in the ozonization process for melanoidin degradation and discoloration. The results show that the reaction rate constant (K) of the melanoidin decolorization process by catalytic ozonation is 1.7 times higher than that of the non-catalytic ozonation process. MLG was the most efficient catalyst in total organic carbon (TOC) removal. The removal efficiency was 32% for the non-catalytic ozonation process and 63% for the catalytic ozonation using MLG. This increase in efficiency is due to a better production of hydroxyl radicals in the presence of MLG, which the use of propanol as a radical scavenger confirms. Finally, the final stage evaluates multilayer graphene as a catalyst for the ozonation reaction of humic substances (SH) at different pHs and after having received different pretreatments. The non-catalytic ozonation reaction of SH at pH 9.5 allowed the removal of 90.9% of color in just 15 min. With the addition of MLG to the process, the removal efficiency jumped to 95.2% (MLG without treatment), 96.7% (ozonated MLG) and 97.3% (ground MLG). The TOC removal rates in 60 min using only ozone were 38.3% in non-catalytic ozonation; 40.9% with untreated FFM; 66.0% with ozonated MLG and 56.7% with ground MLG. The study concludes that the ozonation process using MLG as a catalyst is able to remove melanoidin and SH from aqueous solutions and, consequently, increase the efficiency of water and wastewater treatment systems.

Keywords: Nanomaterials. Persistent pollutants. Advanced water treatment. Transformation of materials. Graphite exfoliation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Crescimento da população mundial e captação global de água ao longo dos anos o
início do século XX21
Figura 2 - Exemplos de tecnologias disponíveis para remoção de poluentes23
Figura 3 - Resumo dos PFHPs que agem como disruptores endócrinos
Figura 4 - Estrutras 3D de alguns dos principais POCs
Figura 5 - Estruturas químicas de alguns HAPs comumente estudados
Figura 6 - Diagrama esquemático mostrando a adsorção de íons de metais pesados e atividade
antibacteriana em MnFe ₂ O ₄ -G46
Figura 7 - Procedimento experimental usado na preparação de rGO-ZnCdS47
Figura 8 - O grafeno como bloco básico de construção para os materiais grafíticos de todas as
outras dimensões
Figura 9 - Técnica de microesfoliação mecânica (método da fita adesiva) para obtenção de
grafeno51
Figura 10 - Ilustração do mecanismo de esfoliação de grafite assistida por cavitação52
Figura 11 - Ilustração da esfoliação de grafite em um homogeneizador de alta pressão53
Figura 12 - Representação esquemática do sistema de ozonização
Figura 13 - Imagens de MEV dos materiais catalisadores
Figura 14 - Comparação entre a descoloração de melanoidina pelos processos de ozonização
catalítica e não-catalítica65
Figura 15 - Imagem das soluções de melanoidina coletados em diferentes tempos de reação
durante a ozonização não-catalítica67
Figura 16 - Remoção normalizada de TOC das soluções de melanoidina pelos processos de
ozonização catalítica e não-catalítica68
Figura 17 - Efeito da adição de um sequestrador de radicais no processo de ozonização
catalítica com MLG e avaliação da adsorção de melanoidina nas partículas de MLG
70
Figura 18 - Morfologia das partículas de MLG obtidas por AFM71
Figura 19 - Imagem das soluções de SH coletadas em diferentes tempos de reação durante a
ozonização catalítica partindo do pH 9,5 utilizando MLG ozonizado78
Figura 20 - Modificação da absorbância espectral da solução de SH ao longo do experimento
de ozonização não-catalítica

Figura 21 - Comparação entre a remoção de cor (436 nm) das substâncias húmicas por
ozonização não-catalítica e catalítica (empregando MLG como catalisador) 81
Figura 22 - Remoção de TOC nas soluções de SH sob diferentes valores de pH através de
ozonização não-catalítica e catalítica (com emprego de MLG como catalisador) 82
Figura 23 - Ensaio de adsorção sem ozônio
Figura 24 - Imagens de MEV do MLG antes e depois do tratamento
Figura 25 - Espectros Raman do MLG puro
Figura 26 - Espectros Raman do MLG tratado
Figura 27 - Sobreposição dos espectros Raman do MLG antes e depois da moagem

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM - microscopia de força atômica

CNT - nanotubos de carbono

CVD - deposição de vapor químico

DBO - demanda bioquímica de oxigênio

DDT - diclorodifeniltricloroetano

DQO - demanda química de oxigênio

EDS - espectroscopia por energia dispersiva

EROs - espécies reativas de oxigênio

GO - óxido de grafeno

HAP - hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

MET - microscopia eletrônica de transmissão

MEV - microscopia eletrônica de varredura

MLG - multicamadas de grafeno

NMOs - óxidos metálicos manométricos

NMP - N-metil-2-pirrolidona

P-123 - copolímerotribloco Pluronic-123

PBTs - poluentes persistentes, bioacumulativos e tóxicos

PFHP - produtos farmacêuticos e de higiene pessoal

PNUMA - Programa Ambiental das Nações Unidas

POAs - processos oxidativos anaçados

POCs - pesticidas organoclorados

POPs - poluentes orgânicos persistentes

rGO - óxido de grafeno reduzido

SDBS - dodecil benzeno sulfonato de sódio

SH - substâncias húmicas

THM - tri-halometanos

TOC - carbono orgânico total

UV- ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

·OH - radicais hidroxila

e⁻/h⁺ - pares elétron-lacuna

K - velocidade de reação

 ${\bf R}^2$ - coeficiente de determinação

SUMÁRIO

CAPÍT	ULO 1 APRESENTAÇÃO	21
CAPÍT	ULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	QUÍMICA E PROPRIEDADES DOS POLUENTES	28
2.1.1	Solubilidade em água	28
2.1.2	Coeficiente de partição de ar-água	28
2.1.3	Ponto de fusão	28
2.1.4	Pressão de vapor e ponto de ebulição	29
2.1.5	Coeficiente de partição de octanol-água	29
2.1.6	Coeficiente de partição carbono orgânico-água	30
2.2	ORIGEM E TIPOS DE POLUENTES HÍDRICOS	30
2.2.1	Orgânicos	30
2.2.1.1	Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoal (PFHPs)	31
2.2.1.2	Pesticidas organoclorados (POCs)	32
2.2.1.3	Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs)	33
2.2.2	Inorgânicos	34
2.3	TECNOLOGIAS DISPONÍVEIS PARA REMOÇÃO DE POLUENTES	35
2.3.1	Processos físicos	35
2.3.1.1	Adsorção	35
2.3.1.2	Eletrodiálise	35
2.3.1.3	Troca iônica	36
2.3.1.4	Sedimentação	36
2.3.2	Processos químicos	37
2.3.2.1	Coagulação/Floculação	37
2.3.2.2	Precipitação	37
2.3.2.3	Incineração	37
2.3.2.4	Oxidação	<i>3</i> 8
2.3.3	Processos biológicos	38
2.3.3.1	Lodos ativados	38
2.3.3.2	Biorremediação	39
2.3.4	Tecnologias emergentes	39
2.3.4.1	Fotocatálise	39

2.3.4.2	Filtração por membranas	39
2.3.4.3	Tratamentos enzimáticos	40
2.3.4.4	Oxidação Avançada	40
2.4	APLICAÇÕES DE NANOMATERIAIS NO TRATAMENTO DE ÁGUA	41
2.4.1	Nanomateriais como adsorventes	42
2.4.1.1	Nanoadsorventes à base de carbono	43
2.4.1.2	Nanoadsorventes à base de óxidos metálicos	44
2.4.2	Nanomateriais em processos oxidativos avançados	45
2.4.3	Nanomateriais como agentes antibacterianos	47
2.5	O GRAFENO E SUAS PROPRIEDADES	47
2.6	MÉTODOS CONVENCIONAIS DE OBTENÇÃO DE GRAFENO	49
2.6.1	Métodos bottom-up	49
2.6.2	Métodos top-down	50
2.6.2.1	Esfoliação química	50
2.6.2.2	Microesfoliação mecânica	51
2.6.2.3	Esfoliação em fase líquida	51
2.7	ESFOLIAÇÃO DE GRAFENO ASSISTIDA POR CAVITAÇÃO	52
2.7.1	Cavitação acústica	53
2.7.2	Cavitação hidrodinâmica	54
CAPÍT	ULO 3 OBJETIVOS	55
CAPÍT	ULO 4 EFEITO DE MATERIAIS CATALÍTICOS NA REMOÇÃO DE	
	MELANOIDINA POR OZONIZAÇÃO	57
	RESUMO	57
4.1	INTRODUÇÃO	59
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS	61
4.2.1	Materiais	62
4.2.2	Síntese de melanoidina	62
4.2.3	Caracterização dos catalisadores	62
4.2.4	Experimentos de Ozonização	63
4.2.5	Análises de cor e carbono orgânico	63
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
4.3.1	Caracterização dos catalisadores	64
4.3.2	Remoção de cor em função do tempo de reação	65
4.3.3	Oxidação de carbono orgânico	67

4.4	CONCLUSÕES		
CAPÍ	TULO 5 OZÔNIZAÇÃO CATALÍTICA DE SUBSTÂNCIAS H	ÚMICAS COM	
	GRAFENO MULTI-CAMADAS	73	
	RESUMO	73	
5.1	INTRODUÇÃO	75	
5.2	MATERIAL E MÉTODOS	76	
5.2.1	Materiais	76	
5.2.2	Pré-tratamento do MLG com ozônio	76	
5.2.3	Pré-tratamento do MLG por moagem de alta energia	76	
5.2.4	Caracterização dos catalisadores	77	
5.2.5	Experimentos de ozonização	77	
5.2.6	Análises de cor e carbono orgânico	78	
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	78	
5.3.1	Efeito do tempo de reação na remoção de cor	78	
5.3.2	Avaliação do MLG como catalisador	80	
5.3.3	Composição e morfologia das partículas de MLG tratadas	84	
5.4	CONCLUSÕES	87	
CAPÍ	TULO 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	89	
	REFERÊNCIAS	91	

CAPÍTULO 1 APRESENTAÇÃO

A água é um componente vital para todos os organismos vivos do mundo, especialmente a espécie humana. No entanto, em todo o mundo, milhões de seres humanos morrem anualmente por falta de acesso à água potável (KHALIFA; BIDAISEE, 2018).

Devido ao ritmo acelerado da industrialização e do aumento da população, a contaminação dos recursos hídricos passou a ocorrer globalmente (AMROSE; CHERUKUMILLI; WRIGHT, 2020; POTAPOWICZ *et al.*, 2020). De acordo com a base de dados AQUASTAT (FAO, 2015), a população mundial aumentou 4,4 vezes no último século, enquanto a captação de água aumentou 7,3 vezes no mesmo período. Assim, a captação global de água aumentou 1,7 vezes mais rápido do que a população mundial. Esse aumento é ilustrado no gráfico da Figura 1.

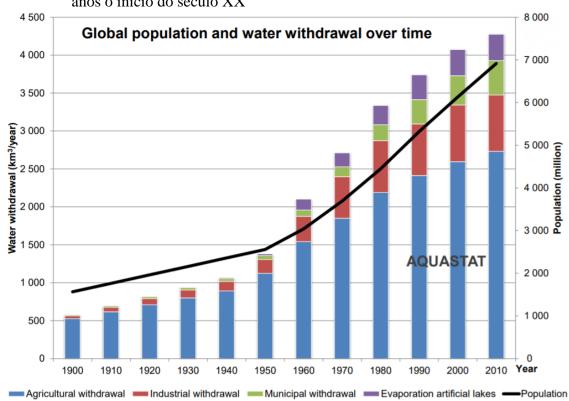


Figura 1 - Crescimento da população mundial e captação global de águaao longo dos anos o início do século XX

Fonte: FAO, 2015

Nota: População em milhões de pessoas.

Captação em quilômetros cúbicos por ano

A captação e uso da água têm como consequência a contaminação deste recurso, o que torna crucial seu tratamento antes do descarte no meio ambiente:

- a) o uso doméstico gera esgoto, com grande concentração de matéria orgânica, nutrientes, gorduras, patógenos, fármacos e microplásticos (MARTIN et al., 2019; SUN et al., 2019);
- b) o uso industrial gera efluentes com características variadas, podendo conter uma gama de compostos tóxicos e poluentes, como corantes, surfactantes, óleos, compostos fenólicos e metais (ISMAIL *et al.*, 2019; KARAOUZAS *et al.*, 2021);
- c) o uso agrícola pode gerar escoamento superficial rico em fertilizantes, herbicidas e inseticidas (PAVLIDIS; KARASALI; TSIHRINTZIS, 2020).

Milhares de contaminantes orgânicos, inorgânicos e biológicos já foram encontrados em corpos d'água em concentrações altas o suficiente para serem considerados poluentes (DWIVEDI *et al.*, 2017). Muitos deles são persistentes, bioacumulativos e tóxicos, inclusive para o ser humano, podendo apresentar até mesmo potencial letal e carcinogênico (MADHAV *et al.*, 2020).

Diante disso, o desenvolvimento de tecnologias avançadas de tratamento de água, juntamente com iniciativas de reciclagem de água e redução da geração de águas residuárias, é essencial para diminuir e,quiçá, eliminar as perdas evitáveis de água utilizável. Inclusive, "assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todas e todos" é um dos Objetivos do Desenvolvimento Sustentável anunciados pela Organização das Nações Unidas para o cumprimento da Agenda 2030 (UNITED NATIONS, 2015).

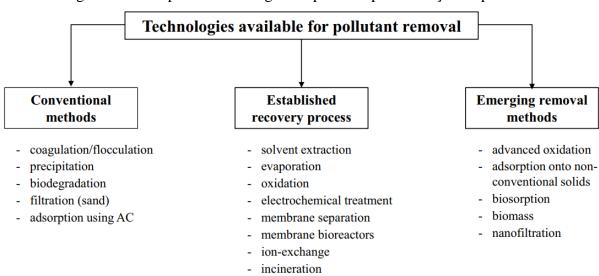
Como destacado por Sonune e Ghate (2004), por muitos anos, o principal objetivo do tratamento de águas residuárias era simplesmente reduzir seu conteúdo de sólidos em suspensão, materiais que demandam oxigênio, compostos inorgânicos dissolvidos e bactérias nocivas de modo a auxiliar na produção de água potável a um custo menor, evitar a contaminação de espécies aquáticas e permitir o uso recreativo da água. Os sistemas convencionais de tratamento de água e consistem em uma combinação de processos e operações unitárias de caráter físico, químico e biológico. Tais processos são agrupados em níveis preliminar, primário e secundário, de acordo com o nível de tratamento que representam em um dado sistema.

No entanto, com a identificação cada vez maior de novos poluentes, o nível convencional de tratamento tem se mostrado insuficiente para proteger os corpos d'água receptores ou para fornecer água em boas condições para seus diversos usos, incluindo o reúso industrial e a produção de água potável (TEODOSIU *et al.*, 2018). Assim, etapas de tratamento adicionais têm sido adicionadas às estações de tratamento de água e de águas residuárias para fornecer não só maior remoção de matéria orgânica e sólidos, mas também

remoção de outros poluentes tóxicos e/ou recalcitrantes (KHAN *et al.*, 2020). Essas etapas adicionais compõem o nível de tratamento terciário, ou avançado.

As alternativas atualmente disponíveis para remoção de poluentes podem ser classificadas em métodos clássicos, métodos recém-estabelecidos e métodos emergentes com relação ao quanto foram difundidos e estudados, conforme apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Exemplos de tecnologias disponíveis para remoção de poluentes



Fonte: Crini e Lichtfouse, 2019

A seleção das tecnologias a serem empregadas dependerá das características da água a ser tratada e da sua destinação após o tratamento, já que cada tecnologia tem suas próprias limitações não apenas em termos de custo, mas também em termos de viabilidade, eficiência, praticidade, confiabilidade, impacto ambiental, produção de lodo, dificuldade de operação, requisitos de pré-tratamento e formação de subprodutos potencialmente tóxicos (CRINI; LICHTFOUSE, 2019).

Estudos recentes vêm tentando contornar essas limitações com a aplicação de materiais nanoestruturados em diferentes processos de tratamento de água, como nos processos de adsorção (KEFENI; MAMBA; MSAGATI, 2017), de separação por membrana (HE *et al.*, 2019) e catalíticos (WANG; CHEN, 2020), dando origem a tecnologias inovadoras. Isso é possível, pois os materiais nanoestruturados apresentam morfologia e propriedades físico-químicas únicas, que incluem alta atividade catalítica; alta estabilidade física, química e térmica; elevada área superficial específica; significativa reatividade química; elevada capacidade de transferência de elétrons (KUMAR *et al.*, 2014; XU *et al.*, 2019). Além disso, podem ser funcionalizados com vários grupos químicos diferentes para

aumentar sua afinidade em relação a um determinado composto, resultando em ligantes que sejam não apenas recicláveis, mas também apresentem alta capacidade e seletividade para solutos orgânicos e inorgânicos (THERON; WALKER; CLOETE, 2008).

De acordo com Yaqoob *et al.* (2020), os materiais nanoestruturados utilizados na remoção de poluentes incluem nanopartículas de metais e óxidos metálicos (Pd, Au, Ag, Cu, Fe₃O₄, TiO₂, etc.), nanocompósitos à base de extratos de plantas e nanomateriais à base de carbono (nanotubos de carbono, grafeno e derivados). No entanto, embora as tecnologias baseadas nestes materiais possam ser consideradas como alternativas promissoras para o tratamento de água e águas residuárias, alguns desafios significativos ainda persistem, entre os quais: potenciais riscos para o meio ambiente e para a saúde humana, maior custo de produção, seletividade específica, sustentabilidade e reciclabilidade (LU; ASTRUC, 2020). Além disso, faltam estudos detalhados sobre a análise e a modelagem das cinéticas de remoção (NASROLLAHZADEH *et al.*, 2021b).

Dentre os materiais citados, o grafeno tem se destacado como material com potencial para ser empregado em diferentes tecnologias de remoção de poluentes devido a seus atributos exclusivos (NASROLLAHZADEH *et al.*, 2021a). Sua estrutura de favo de mel, correspondente a uma camada atômica de átomos de carbono com hibridização sp² covalentemente ligados em um sistema π poliaromático, desempenha um papel significativo nas interações π – π , ligações de hidrogênio e/ou interações eletrostáticas com poluentes orgânicos que incluem corantes, resíduos farmacêuticos e efluentes agrícolas e industriais cuja estrutura de base consiste em anéis aromáticos insaturados notavelmente reativos e grupos funcionais ricos em oxigênio (THAKUR; KANDASUBRAMANIAN, 2019). Além disso, o grafeno e seus derivados podem ser facilmente sintetizados a partir do grafite seguindo protocolos simples, baratos e escaláveis (AMIRI *et al.*, 2018; XU *et al.*, 2018).

Nas últimas décadas houve uma crescente dedicação da comunidade científica em desenvolver técnicas de produção de derivados de grafeno, como o óxido de grafeno, e demonstrar sua aplicabilidade em diversas áreas do conhecimento, incluindo a remediação ambiental. No entanto, ao observar a lacuna existente na exploração das aplicações de grafeno inalterado (sem oxidação ou redução), tornou-se evidente a relevância de um estudo para avaliar sua potencial aplicação no tratamento de água e águas residuárias. No Capítulo 2, é apresentada uma exploração bibliográfica dos trabalhos que compõe o estado da arte sobre a participação de nanomateriais, como o grafeno, no tratamento de água e águas residuárias e também sobre as técnicas empregadas na produção deste material. Já os objetivos do trabalho são contemplados no Capítulo 3.

Os estudos específicos realizados neste trabalho são apresentados nos capítulos subsequentes. No Capítulo 4 é apresentada uma etapa que tem como objetivo comparar a atividade catalítica do grafeno multicamadas com outros dois catalisadores (óxido de molibdênio e ferrita de manganês) no processo de ozonização para degradação e descoloração de melanoidina.

Por fim, na etapa apresentada no Capítulo 5, o objetivo foi avaliar o grafeno multicamadas submetidos a diferentes pré-tratamentos como catalisador da reação de ozonização de substâncias húmicas em diferentes pHs.

CAPÍTULO 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A cada segundo, um novo composto químico é adicionado aos mais de 65 milhões já registrados (HENDRIKS, 2013) e eles são parte integrante de nossa vida moderna.

A preocupação do público em geral com os efeitos noviços de compostos químicos começou no início dos anos 1960, tendo como um expoente a publicação do livro A Primavera Silenciosa (CARSON, 1962). Desde então, avanços científicos significativos, incluindo novas técnicas analíticas, aumentaram nossa compreensão sobre produtos químicos nocivos e das propriedades e processos que influenciam seus destinos e efeitos adversos na saúde humana e no meio ambiente (LIPNICK; MUIR, 2000).

Um exemplo foi da proibição do pesticida organoclorado DDT o (diclorodifeniltricloroetano), cujos efeitos nocivos foram divulgados no referido livro. Inclusive, o cientista desenvolveu o DDT, Paul Hermann Müller, recebeu o prêmio Nobel em 1949 por seu trabalho, pois, além de pragas de campos agrícolas, o pesticida também matou os mosquitos responsáveis pela malária e tifo (SMITH, 1999). No entanto, no momento de sua liberação para o comércio, havia pouco conhecimento sobre os efeitos fora do alvo em outros organismos, incluindo invertebrados e vertebrados. À medida que o conhecimento sobre os efeitos fora do alvo, como o desbaste de cascas de ovos de aves com exposição ao DDT, tornou-se evidente, os pesticidas organoclorados foram substituídos por outros pesticidas e retirados do mercado durante os anos 1970 (PEAKALL, 1970).

Assim uma série de legislações e acordos para identificação e controle nacional de compostos químicos nocivos foi adotada em diferentes países, pioneiramente no Canadá, Estados Unidos e Japão. A colaboração internacional começou também na década de 1970, quando estudos confirmaram a migração transfronteiriça de poluentes (DAVIES, 2006). O Programa Ambiental das Nações Unidas (PNUMA) identificou uma lista de compostos químicos como substâncias de grande preocupação e os classificou como persistentes, bioacumulativos e tóxicos (PBTs). Os poluentes orgânicos persistentes (POPs) são parte integrante do grupo PBT, que também inclui metais traço e compostos organometálicos (MATHIES et al., 2016).

Ainda que sejam bastante variados em estrutura, os compostos classificados como PBTs compartilham algumas propriedades físico-químicas que contribuem para sua periculosidade e comportamento no meio ambiente, como será discutido a seguir.

2.1 QUÍMICA E PROPRIEDADES DOS POLUENTES

Os principais processos ambientais que controlam o comportamento de um poluente podem ser separados em três áreas:

- a) Transporte: volatilização, difusão e advecção;
- b) Particionamento: sorção e absorção por organismos;
- c) Degradação: biodegradação (aeróbica, anaeróbica e metabolismo) e degradação abiótica (hidrólise, fotólise, oxidação e redução).

Esta seção descreve algumas das propriedades físico-químicas dos poluentes que explicam seus diferentes papéis nestes processos.

2.1.1 Solubilidade em água

A solubilidade em água indica até que ponto um composto se dissolverá em água a uma determinada pressão e temperatura. Os poluentes que têm uma baixa solubilidade aquosa raramente são encontrados em altas concentrações em amostras de água, em vez disso, tendem a partição para partículas de solo ou sedimentos. Como regra geral, quanto maior o peso molecular, menor a solubilidade e, portanto, menor a proporção do poluente na fase dissolvida.

2.1.2 Coeficiente de partição de ar-água

O coeficiente de partição ar-água (K_{aw}), também conhecido como constante adimensional da lei de Henry, é uma medida da distribuição de equilíbrio de uma substância entre ar e água (ou seja, quanto do gás se dissolve em um solvente a uma temperatura definida). Quanto menor o K_{aw} de um poluente, menor a sua taxa de transporte da água para a atmosfera e maior a taxa de transporte no sentido inverso. Portanto, poluentes com K_{aw} intermediário têm maior probabilidade de sofrer transporte entre ambas as fases.

2.1.3 Ponto de fusão

O ponto de fusão de um composto é definido como o ponto em que um sólido se torna um líquido a uma pressão padrão. As unidades para o ponto de fusão são frequentemente relatadas em grau Celsius ou Fahrenheit, embora em modelos ambientais seja mais comum

que as unidades sejam expressas em kelvin. Grande parte dos poluentes é sólida a temperaturas ambientais constituindo, assim, a parcela de sólidos suspensos ou dissolvidos presentes nos corpos hídricos. Compostos maiores e com interações intermoleculares mais fortes geralmente terão pontos de fusão mais altos.

2.1.4 Pressão de vapor e ponto de ebulição

O ponto de ebulição de um composto é definido como o ponto em que um líquido se torna um gás a uma pressão padrão. Isso ocorre quando a pressão de vapor de um líquido é igual à pressão em torno do líquido. A pressão do vapor é, portanto, o fator que determina a proporção de um composto nas fases gasosa e líquida.

A maioria dos poluentes tem pressões de vapor relativamente baixas, o que resulta em um fluxo mínimo para a atmosfera. No entanto, os poluentes mais persistentes tendem ser aqueles mais resistentes à degradação, pois, embora o fluxo seja baixo, o seu tempo de permanência na atmosfera possibilita que seja transportado globalmente (LOHMANN *et al.*, 2021). Compostos maiores e com interações intermoleculares mais fortes terão pressões de vapor mais baixas.

2.1.5 Coeficiente de partição de octanol-água

O coeficiente de partição da octanol-água é um número adimensional definido como a razão entre a concentração de um produto químico na fase octanol e a sua concentração na fase aquosa. Quanto maior o grau de polaridade, maior o K_{ow} , e, portanto, mais lipofílico o poluente.

A natureza lipofílica de um poluente significa que uma vez que ele entra em um sistema biológico não será facilmente excretado. Em sistemas biológicos, muitos poluentes orgânicos tendem a se particionar nos lipídios, o que resulta em um acúmulo de poluentesnos órgãos e no tecido adiposo com o passar do tempo (bioacumulação). Também há o acúmulo progressivo de poluentes de um nível trófico para outro ao longo da teia alimentar (biomagnificação).

2.1.6 Coeficiente de partição carbono orgânico-água

O coeficiente de partição carbono orgânico-água é um número adimensional definido como a razão da concentração de um composto químico absorvido por unidade de massa de solo, à sua concentração na fase aquosa. Representa o coeficiente de distribuição (K_d) normalizado para o teor total de carbono orgânico. A maioria dos poluentes orgânicos tem um K_{oc} alto, o que explica seu particionamento em solos com alto conteúdo de matéria orgânica.

2.2 ORIGEM E TIPOS DE POLUENTES HÍDRICOS

As águas residuárias geradas pelos usos doméstico, agrícola e industrial são as principais fontes de degradação da qualidade da água (FLÖRKE *et al.*, 2013). Grandes volumes de águas residuárias não tratadas (ou tratadas de forma inadequada) ainda são despejados nas águas superficiais e subterrâneas, causando contaminação generalizada da água e poluição térmica, intensificação dos riscos à saúde e deterioração dos ecossistemas aquáticos. Os poluentes hídricos podem ser categorizados como Orgânicos ou Inorgânicos, tal como detalhado a seguir.

2.2.1 Orgânicos

Diversos compostos orgânicos gerados naturalmente por processos biológicos tanto no corpo d'água (material autóctone) quanto na bacia hidrográfica circundante (material alóctone) são encontrados em águas superficiais e subterrâneas. A matéria orgânica natural é um grupo variado de compostos com diferentes estruturas e propriedades moleculares, como as substâncias húmicas (ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e huminas), lignina, carboidratos, lipídios e aminoácidos (WU *et al.*, 2020). No entanto, a presença de matéria orgânica na água, mesmo que de origem natural, é problemática pelas seguintes razões:

- a) influência organoléptica, isto é, na cor, sabor e odor (ZHANG et al., 2015);
- b) esgotamento de oxigênio nos corpos hídricos (STEINSBERGER et al., 2020);
- c) interferência nos processos de tratamento da água (TANG et al., 2010);
- d) formação de compostos halogenados nos processos de desinfecção com adição de cloro e alguns derivados (LU *et al.*, 2021).

Os mesmos compostos da matéria orgânica natural também são constituintes da matéria orgânica presente nas águas residuárias geradas pelo uso doméstico (LI *et al.*, 2014).

Porém, diferentes compostos orgânicos de origem antrópica também estão presentes nas águas residuárias em geral e contribuem para a poluição hídrica, entre os quais, herbicidas, inseticidas, detergentes, resíduos de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais, solventes clorados e hidrocarbonetos (SOUSA *et al.*, 2018).Por se tratarem, em maioria, de compostos hidrofóbicos, eles se particionam fortemente na matéria orgânica e evitam a fase aquosa (HOWELL *et al.*, 2016).

A respeito dos problemas associados à poluição hídrica e escolha de tecnologias para remoção de poluentes é importante dividir os compostos orgânicos em duas categorias: biodegradável e não-biodegradável.

Os compostos biodegradáveis são compostos que podem ser utilizados como nutrientes por microrganismos presentes nos corpos d'água, dentro de um período razoável de tempo. Esses compostos geralmente consistem em álcoois, ácidos, amidos, gorduras, proteínas, ésteres e aldeídos. O principal problema associado aos orgânicos biodegradáveis é depleção da quantidade de oxigênio dissolvido na água resultante da ação dos microrganismos (STEINSBERGER *et al.*, 2020). Ao longo do tempo eles são removidos naturalmente através dos processos de autodepuração dos cursos d'água (GONZÁLEZ *et al.*, 2014), bem como podem ser removidos com bastante eficiência pelos processos de tratamento biológico presentes nas estações convencionais de tratamento de águas residuárias (SAHAR *et al.*, 2011.).

Os compostos orgânicos não-biodegradáveis também chamados refratários ou recalcitrantes, por sua vez, são resistentes à degradação biológica. Entre os exemplos constiuintes da matéria orgânica natural estão os taninos, fenóis, lignina e os polissacarídeos hemicelulose e celulose. Alguns compostos orgânicos não-biodegradáveis e tóxicos serão discutidos a seguir.

2.2.1.1 Produtos Farmacêuticos e de Higiene Pessoal (PFHPs)

Os produtos farmacêuticos e de higiene pessoal (PFHPs) são uma coleção diversificada de milhares de substâncias químicas que incluem os medicamentos terapêuticos (com ou sem prescrição), usados no tratamento e prevenção de doenças em humanos e animais, e produtos usados para melhora a qualidade de vida como fragrâncias, protetores solares e cosméticos (BOXALL *et al.*, 2012). Alguns compostos desta categoria são capazes de interromper o sistema endócrino de animais, incluindo peixes, animais selvagens e humanos; essas substâncias são denominadas disruptores endócrinos (Figura 3).

O principal caminho dose PFHPs para o meio ambiente é através das águas residuárias domésticas, de serviços de saúde e industriais (PEREIRA *et al.*, 2020). As propriedades físico-químicas de muitos PFHPs fazem com que eles dificilmente sejam removidos por processos convencionais de tratamento de água, como demonstrado por sua presença na água potável (SNYDER, 2008), e apresentam alta capacidade de bioacumulação (KEERTHANAN *et al.*, 2021).

Endocrine disrupting PPCPs Steroids Nonsteroidal Personal care products pharmaceuticals **Disinfectants Estrogens** Agents used on blood and 17 β estradiol Conservation agents blood forming organs estrone acetylsalicylic acid 17 α ethynylestradiol Fragrances pentoxyfylline musk xylol Progestogens: Agents for treatment of heart musk ketone norenthindrone and circulatory diseases galaxolide progesterone clofibric acid tonalide celestolide Estrogen antagonists **Dermatological drugs** tamoxifen **UV** screens hydrocotisone benzophenone-3 Androgens and glucocorticoids **Antibiotics** homosalate testosterone penicillin 4-methyl-benzylidene beclometazone camphor amoxicyllin hydrocortisone octyl-methoxycinnamte tetracyclines octyl-dimethyl-PABA **Phytoestrogens Analgesics** sequiterpenes paracetamol phytosterols Anti-inflamatorics Veterinary growth hormones ibuprofen (growth promoters for meat-producing naproxen animals) diclofenac trenbolone acetate Agent used in treatment of melenogestrol acetate allergy and asthma budenoside Anti-depresants fluoxetine

Figura 3 - Resumo dos PFHPs que agem como disruptores endócrinos

Fonte: Ebele, Abdallah, Harrad, 2017

2.2.1.2 Pesticidas organoclorados (POCs)

Os pesticidas organoclorados (POCs) foram originalmente desenvolvidos para remover insetos e outras pragas de campos agrícolas e, assim, melhorar o rendimento das colheitas. Projetados para interferir e inibir vias fisiológicas exclusivas nos organismos-alvo, os POCs abrangem um grupo bastante grande de agroquímicos, incluindo DDT e seus

metabólitos, entre outros (Figura 4). Suas estruturas são bastante distintas, com o único ponto em comum sendo a presença de grupos de cloro.

O uso excessivo ou incorreto de pesticidas nas áreas rurais contribui para a poluição dos recursos hídricos através do escoamento superficial e infiltração (HUANG *et al.*, 2021). Os POCs são altamente lipofílicos (K_{ow}> 4), resistentes à degradação microbiana e, portanto, persistentes no meio ambiente. Além disso, muitos dos POCs se acumulam em tecidos adiposos em organismos não-alvo, apresentam efeito disruptor endócrino e estão associados a diversas doenças, incluindo câncer (COHN, CIRILLO, TERRY, 2019).

Dieldrin p,p' DDE Endosulfan Lindane

DDT

Methoxychlor (Toxaphene)

Figura 4 - Estrutras 3D de alguns dos principais POCs

Fonte: Martyniuk, et al., 2020

Nota: Verde indica a posição do cloro, vermelho indica um oxigênio e amarelo indica a posição de um grupo de enxofre

2.2.1.3 Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos (HAPs)

Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HAPs) são hidrocarbonetos aromáticos com dois ou mais anéis de benzeno fundidos em várias configurações estruturais e não contêm heteroátomos ou carregam substituintes (Figura 5). Quanto maior a quantidade de anéis aromáticos nos HAPs, menos solúveis em água e mais estáveis e tóxicos eles serão (LI; WANG *et al.*, 2016).

Os HAPs são gerados durante a combustão incompleta de materiais contendo carbono e hidrogênio (por exemplo, combustíveis, materiais orgânicos, polímeros) e chegam aos corpos d'água a partir de águas residuárias domésticas e industriais, precipitação de partículas de poeira e escoamento superficial (LAWAL, 2017).

2.2.2 Inorgânicos

Da mesma que forma que os orgânicos, vários poluentes inorgânicos tem origem naturais, entre as quais a decomposição de matéria orgânica, erupções vulcânicas edissolução de rochas e minerais. E da mesma forma, as principais fontes de poluentes inorgânicos são antrópicas, tais como as águas residuárias domésticas e industriais, escoamento superficial tanto em áreas rurais quanto urbanas e deposição de material particulado contaminado presente no ar (KURWADKAR; KANEL; NAKARMI, 2020).

Figura 5 - Estruturas químicas de alguns HAPs comumente estudados

Naphthalene Fluorene Anthracene

Phenanthrene Fluoranthene Benzo(a)anthracene

Pyrene Benzo(a)Pyrene Benzo(b)fluoranthene

Dibenz(a,c)anthracene Benzo(g,h,i)perylene Coronene

Fonte: Haritash, Kaushik, 2009

Os poluentes inorgânicospodem ser classificados, com base em sua carga, em aniônicos e catiônicos. Os poluentes inorgânicos catiônicos envolvem principalmente íons de metais pesados tóxicos e seus produtos de oxidação (Hg²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, Fe³⁺, Cs⁺, Ba²⁺ etc.),

enquanto os poluentes inorgânicos aniônicos consistem em vários oxiânions, como dicromato (Cr₂O₇²⁻), pertecnetato (TcO₄⁻), arsenato (AsO₄²⁻), hipoclorito (OCl⁻), selenato (SeO₄²⁻); e outros ânions perigosos como fluoreto (F⁻) e cianeto (CN⁻) (MOHAN *et al.*, 2014)

A natureza não-biodegradável da maioria dos poluentes inorgânicos torna as tecnologias de tratamento baseadas em adsorção bastantes atrativas para remoção destes poluentes (HASHIM *et al.*, 2011).

2.3 TECNOLOGIAS DISPONÍVEIS PARA REMOÇÃO DE POLUENTES

2.3.1 Processos físicos

2.3.1.1 Adsorção

Adsorção é um processo de tratamento físico convencional que é usado de forma eficiente para o tratamento e reciclagem de contaminantes clorados, metálicos e orgânicos (WORCH, 2012). Envolve um processo de transferência de fase que geralmente remove substâncias contaminadas da fase fluida (gasosa ou líquida) e se liga em uma superfície sólida por meio de interações físicas ou químicas (BABEL; KURNIAWAN, 2003). É um processo de fisiossorção ou quimissorção que ocorre por causa de forças covalentes, eletrostáticas e de Van Der Waals. Vários adsorventes modificados e de baixo custo vem sendo utilizados no tratamento de efluentes como, por exemplo, polímeros contendo ciclodextrina, por apresentarembaixo custo e afinidade específica (TIAN et al., 2021).

2.3.1.2 Eletrodiálise

A eletrodiálise é uma técnica de separação de membrana utilizada para a separação de ânions e cátions com a ajuda de duas membranas carregadas de ânodo e cátodo. Trata-se de um processo muito adequado para o manejo de poluentes inorgânicos e nocivos (PEDERSEN, 2003). As membranas são geralmente resinas de troca de íons que transferem seletivamente íons. São criados a partir de um polímero de materiais, como estireno ou polietileno, incorporando grupos fixos e cargas móveis (XU; HUANG, 2008). Durante esse processo, íons carregados positivamente se movem para uma placa de cátodo negativamente carregada quando a corrente elétrica passa por cima de uma solução metálica aquosa. A eletrodiálise também requer uma maior frequência de pré-tratamento antes do processo. A eficiência de

trabalho da eletrodiálise depende de diversos fatores, como qualidade da membrana, densidade atual, pH, estrutura das células de eletrodiálise, concentração de íons, taxa de fluxo. A eletrodiálise trata das impurezas prejudiciais presentes na forma de metais, sólidos e outras formas de resíduos no efluente industrial da água. Além disso, é usado para a recuperação de alguns metais úteis, como cromo e cobre (STRATHMANN, 2010a). Uma desvantagem notável desta técnica é a corrosão e a incrustação da membrana afetada por partículas sólidas ou coloides e biomassa que reduzem o transporte de íons (VALERO; BARCELÓ; ARBÓS, 2011).

2.3.1.3 Troca iônica

A troca de íons é um processo para a remoção de ânions e cátions indesejáveis emefluentes. A resina de troca de íons compreende uma estrutura de rede mineral e baseada em carbono com grupos funcionais conectados, mas resinas orgânicas sintéticas são comumente usadas para troca de íons (STRATHMANN, 2010b). Resinas que trocam íons positivos são chamadas de catiônicas e aquelas que trocam íons negativos são aniônicas. Essas resinas são feitas pela polimerização do material à base de carbono em uma estrutura tridimensional porosa. Resinas catiônicas contendo grupos funcionais ácidos, como grupos sulfônicos, são trocadas por hidrogênio ou sódio, enquanto os ânions são trocas por íons hidroxila e possuem grupos funcionais básicos, como aminas. Este método de tratamento é altamente seletivo para a desintoxicação de certos metais pesados Cr⁺⁶, Pb⁺², Zn⁺², Cu⁺² e Cd⁺² (APPLEBAUM, 2013). É amplamente utilizado na indústria de revestimento, onde a recuperação do cromo e o reaproveitamento de água resultaram em economias consideráveis.

2.3.1.4 Sedimentação

Sedimentação é operação unitária de tratamento físico amplamente utilizada para remover partículas suspensas grandes e pesadas em águas residuárias (O'MELIA, 1998). Essa operação acontece em um tanque conhecido como decantador, utilizandoa força gravitacional e a diferença gradiente de densidade dos elementos. É comumente empregada para a diferenciação de poluentes sólidos volumosos, e granulometria do efluente em relação ao seu gradiente de densidade depositando-os no decantador primário (GOULA *et al.*, 2008).

2.3.2 Processos químicos

2.3.2.1 Coagulação/Floculação

O processo de coagulação é empregado no tratamento de efluentes contendo sólidos suspensos e coloides. Existem vários compostos que funcionam como agentes coagulantes, como sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃), sulfato ferroso (FeSO₄), sílica, cloreto férrico (FeCl₃) e piroeletrólitos (TEH *et al.*, 2016). Os agentes coagulantes atuam em faixas específicas de pH.

2.3.2.2 Precipitação

Precipitação é empregada principalmente para a remoção de sólidos suspensos e dissolvidos, sulfatos, carbonatos, fosfatos, cloretos e íons metálicos dos efluentes. A precipitação química geralmente envolve bases como o hidróxido de sódio e sais metálicos como sulfato de alumínio e cloreto férrico como agentes precipitantes que formam complexos com compostos contaminantes. A precipitação química é um método barato e confiável, mas depende em grande parte do parâmetro pH das águas residuárias (MBAMBA *et al.*, 2015). Além disso, os precipitados são eliminados das águas residuárias por meio de um processo separado de filtração, sedimentação ou flotação.

2.3.2.3 Incineração

A incineração baseia-se na mineralização dos compostos orgânicos, submetendo-os à altas temperaturas e tem como vantagem o fato de ser o métodooxidativo mais antigo e conhecido e, por isso, é utilizado no tratamento de resíduosem geral. A incineração, entretanto, apresenta como desvantagens o custo e adificuldade de operação, pois estão envolvidas temperaturas geralmente maiores que850°C. Além disso, requer alta energia para vaporizar resíduos aquosos, não semostrando como o processo mais adequado para tratar soluções aquosascontaminadas. Apresenta também a desvantagem de incinerar todo o material e nãoapenas o contaminado, além de possibilitar a formação de compostos mais tóxicos, pois transforma bifenilas policloradas em dioxinas (NAKATSUKA et al., 2020).

2.3.2.4 Oxidação

A oxidação química visa amineralização dos poluentes orgânicos ou a transformação deles em produtos menos tóxicos oumais biodegradáveis (VON GUNTEN, 2018). Utiliza-se compostos com elevado potencial redox, altamente reativos e não seletivos na oxidação de diversos compostos podendoatingir a mineralização (formação de CO₂ e H₂O) parcial ou completa dos poluentes. Diversosagentes oxidantes, como permanganatos, persulfatos, cloro e derivados têm sido empregados (GOGATE; PANDIT, 2004).

Cabe acrescentar que, embora os processos oxidativos sejam, geralmente, ospreferidos no que se refere à proteção do meio ambiente, estudos têm demonstradoque esses processos podem, sob certas condições, produzir substânciasrecalcitrantes e/ou mais tóxicas que o composto inicial (RICHARDSON; KIMURA, 2016). Um exemplodeste inconveniente é o uso de cloro como oxidante, pois pode convertercontaminantes hidrocarbonetos em derivados mais prejudiciais, os tri-halometanos (THMs). Paradiminuir os níveis de THM na água potável tem-se investigado alguns fatores como:mudança no ponto de cloração, uso de outros desinfetantes ao invés do cloro,remoção dos THM depois da sua formação ou ainda remoção dos orgânicosprecursores (ácidos húmicos, ácido fúlvico, metil-cetonas, fenóis, anilinas e quinonas) (KRASNER *et al.*, 2013).

2.3.3 Processos biológicos

2.3.3.1 Lodos ativados

O processo de lodos ativados é um processo aeróbico que é amplamente utilizado para o tratamento de enormes quantidades de águas residuárias principalmente para contaminantes sólidos e orgânicos. Nos países em desenvolvimento, esse é o processo mais comumente empregado nas estações de tratamento de efluentes domésticos. Envolve suspensões de biomassa microbiológica (bactérias, fungos e algas), responsáveis pela degradação e decomposição de substâncias orgânicas (RAJASULOCHANA; PREETHY, 2016).

Os microrganismos são geralmente cultivados em um tanque de aeração, contendo oxigênio dissolvido e resíduos de material orgânico sobre o qual eles podem se alimentar e causando a formação de floco, pelo qual partículas sólidas volumosas se instalam no fundo do tanque e efluente líquido clarificado é obtido no topo. É uma tecnologia amplamente

empregada, sendo o volume de lodo e a formação de espuma as duas principais desvantagens (FRIGON *et al.*, 2006)

2.3.3.2 Biorremediação

A biorremediação é uma abordagem econômica e ambientalmente amigável para a gestão de resíduos para a descontaminação de solo poluído e águas residuárias contendo poluentes tóxicos. Trata-se de uma prática que utiliza o potencial metabólico dos agentes vivos (principalmente microrganismos) para a redução e degradação de poluentes perigosos através mineralização ou transformação em substâncias menos nocivas sob *ex situ* ou em condições *in situ* (HARIPRIYAN *et al.*, 2022). Biotransformação, biossorção, biomineralização, biolixiviação e bioacumulação estão entre os mecanismosenglobados na biorremediação (SAEED *et al.*, 2022).

2.3.4 Tecnologias emergentes

2.3.4.1 Fotocatálise

A fotocatálise é uma abordagem de tratamento muito inovadora e eficiente para a redução de poluentes extremamente nocivos presentes em efluentes. É comumente usado para a remoção de resíduos orgânicos e metálicos (ANANPATTARACHAI *et al.*, 2015). Atualmente, a oxidação foto catalítica parece estar um passo à frente em relação ao desenvolvimento do que qualquer outro procedimento de oxidação. Muitos contaminantes orgânicos absorvem energia UV e se decompõem ligeiramente devido à fotólise direta ou ficam excitados e mais reativos com oxidantes químicos. O processo fotocatalítico é uma técnica nova e promissora para a destruição eficiente de contaminantes tóxicos para um ambiente sustentável (REN *et al.*; 2020).

2.3.4.2 Filtração por membranas

A filtragem da membrana é uma técnica avançada de separação física que é usada para a remoção de microrganismos, sólidos, partículas indesejáveis e material orgânico natural de águas residuárias. As membranas são camadas finas e semipermeáveis e agem como uma barreira física que pode separar o fluxo em frações retida e permeada (EZUGBE;

RATHILAL, 2020). Existem vários tipos de processo de filtragem de membrana, como osmose reversa (OR), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF), microfiltração, que dependem do tipo de material de membrana, tamanho dos poros e carga utilizada para tratamento líquido/sólido e líquido/líquido. Essas membranas UF e NF oferecem grandes vantagens para o tratamento de águas residuárias superficiais e industriais devido ao seu alto fluxo, tamanho dos poros e boa resistência química em comparação com outras práticas de membrana (GUO; NGO; LI,2012). No entanto, os contaminantes inorgânicos são tratados em grande parte por OR, dependendo da difusão iônica. As membranas possuem alta permeabilidade e seletividade e são compostas de polímeros orgânicos como polietileno, ésteres de celulose e acetatos, poliamida, polipropileno, etc. (GUO; NGO; LI, 2012; EZUGBE; RATHILAL, 2020).

2.3.4.3 Tratamentos enzimáticos

Enzimas são reagentes bióticos que são conhecidos como agentes catalíticos para a transformação de reagentes em produtos, proporcionando condições favoráveis que reduzem a energia de ativação da reação. Os processos biológicos, além da digestão enzimática, são muito melhores, mais seguros e eficazes em comparação com tratamentos químicos e físicos para remediação de águas residuais (RAO *et al.*, 2014). As enzimas são altamente específicas e possuem baixo risco de formação de poluentes secundários, e são simplesmente aplicáveis a enormes concentrações de poluentes tóxicos recalcitrantes com uma extensa variedade de substratos, valores de pH, temperaturas e baixa geração de biomassa (FENG *et al.*, 2021). Do ponto de vista ambiental, as enzimas são extremamente eficientes e mais aceitáveis devido à sua versatilidade, seletividade e biodegradabilidade para a degradação de poluentes-alvo (CHANDRA; CHOWDHARY, 2015).

2.3.4.4 Oxidação Avançada

Processos oxidativos avançados (POAs) são processos de tratamento químico que geram radicais altamente reativos, como os radicais hidroxila, para a oxidação de compostos químicos. Os POAs utilizam agentes oxidantes fortes (O₃ e H₂O₂), catalisadores (Fe⁺²/Fe⁺³, TiO₂) e/ou radiação de alta energia que aumentam significativamente a degradação (DENG; ZHAO, 2015). Esses processos são aplicáveis principalmente na remoção de moléculas orgânicas, compostos aromáticos, halogênios e polifenóis, sendo apropriados para o

tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos voláteis, pesticidas, fármacose corantes, que normalmente seriam de difícil biodegradação (MIKLOS *et al.*, 2018).

Além das aplicações para o tratamento de efluentes industriais, eles também são usados no tratamento de água potável como uma etapa de polimento para remover contaminantes que não são retidos pela etapa de filtração por membranas e também não podem ser degradados pelos processos convencionais de cloração e ozonização. Como a mineralização completa de orgânicos pode apresentar um custo proibitivo, os POAs visam alcançar na prática uma combinação de mineralização e oxidação parcial para produtos inertes e menos preocupantes, ao mesmo tempo em que contribuem para a desinfecção (GASSIE; ENGLEHARDT, 2017).

Os POAs oferecem a vantagem de destruir poluentes orgânicos em vez de simplesmente desviá-los da água. Assim, evita-se a formação de lodo e concentrados carregados de contaminantes. Este aspecto não é apenas atraente para a proteção do ambiente, mas também para permitir estratégias de tratamento descentralizadas em que a recolha e o transporte de resíduos podem ser onerosos (HODGES; KATES; KIM, 2018). No entanto, os POA geralmente requerem a aplicação de grandes quantidades de reagentes e energia na forma de luz ou eletricidade, e geralmente são empregados em sistemas em escala real apenas para objetivos de tratamento que não podem ser alcançados por técnicas convencionais. Para superar os desafios fundamentais e práticos que impedem que os POAs sejam mais amplamente utilizados no tratamento de água, nanomateriais são cada vez mais estudados como catalisadores heterogêneos devido às suas propriedades físico-químicas, ópticas e elétricas únicas, bem como sua adequação para integração em pequenos sistemas modulares (MAUTER et al., 2018).

2.4 APLICAÇÕES DE NANOMATERIAIS NO TRATAMENTO DE ÁGUA

Nas últimas duas décadas, a nanotecnologia emergiu significativamente com suas aplicações em quase todos os ramos da ciência e tecnologia. De fato, vários nanomateriais foram preparados e utilizados para a remoção de poluentes aquáticos, entre os quais nanotubos de carbono, nanomateriais à base de grafeno, óxidos metálicos, nanomateriais à base de celulose (ALI *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2021). Tendo em vista a importância da qualidade da água e das utilidades emergentes da nanotecnologia, podem ser encontradas na literatura científica revisões e discussões sobre vários aspectos do tratamento da água usando nanomateriais.

Este tópico apresenta uma breve visão geral da aplicabilidade técnica de diferentes tipos de nanomateriais, utilizados no tratamento da água, seja como adsorventes, catalisadores em processos oxidativos avançados e/ou agentes antibacterianos, para a remoção de importantes poluentes aquáticos. A discussão sobre os resultados dos estudos citados possibilitou a apresentação de conclusões e perspectivas futuras.

Materiais projetados em nanoescala, como nanoadsorventes, nanometais, nanomembranas e nanocatalisadores oferecem opções promissoras para novas tecnologias de tratamento de água que podem ser adaptadas às necessidades específicas de cada aplicação (NASROLLAHZADEH *et al.*, 2021). A grande maioria deles é compatível com as tecnologias de tratamento existentes e pode ser integrada simplesmente na configuração existente. Nanomateriais inovadores são muito encorajadores para a remoção desses contaminantes perigosos, pois possuem áreas de superfície elevadas e reatividade notável (ZHANG *et al.*, 2019).

2.4.1 Nanomateriais como adsorventes

Nanoadsorventes são partículas nanométricas de materiais orgânicos ou inorgânicos que têm alta afinidade com as substâncias a serem adsorvidas.

Devido à sua alta porosidade, tamanho pequeno e superfície ativa, os nanoadsorventes não só são capazes de sequestrar contaminantes com tamanho molecular variado, mas também podem ser seletivos e ainda possibilitar a recuperação dos compostos adsorvidos (RAHMAN et al., 2020). Por essas razões, os interesses acadêmicos da nanotecnologia têm crescido rapidamente em todo o mundo. Entre as características dos nanomateriais estão uma grande área superficial específica (razão área superficial sobre volume), o que lhes confere alta capacidade de adsorção de nanopartículas (SONG et al., 2019). Além da grande área superficial, essas partículas apresentam outras características únicas, como potencial catalítico e alta reatividade, devido a um maior número de locais ativos para interação com diferentes espécies químicas (ZHANG et al., 2021).

Atualmente, muitos materiais porosos diferentes foram desenvolvidos, como carvão ativado, argilas expandidas, zeólitas, óxidos mesoporosos, polímeros e estruturas organometálicas, mostrando extensão variada de eficácia na remoção dos poluentes tóxicos do ar, da água e do solo (DROUT *et al.*, 2019; MNASRI-GHNIMI; FRINI-SRASRA, 2019).

2.4.1.1 Nanoadsorventes à base de carbono

Os adsorventes à base de carbono, incluindo carvão ativado, nanotubos de carbono, fulerenos e grafeno, geralmente mostram alta capacidade de adsorção e estabilidade térmica (UDIN et al., 2018). Dos vários adsorventes baseados em nanomateriais, os materiais à base de carbono foram sondados como adsorventes superiores para a remoção de poluentes inorgânicos e orgânicos. Desde a descoberta de nanotubos de carbono (CNTs) e fulereno, esses materiais têm sido amplamente usados como adsorventes eficazes, pelo fato que apresentarem características como grande área de superfície, volume de poros e possibilidade de funcionalização, mas sua aplicação em larga escala é limitada por motivos econômicos e, portanto, projetar os adsorventes a um custo menor é um grande desafio (SANTHOSH et al., 2016).

As pesquisas recentes têm estudado outro alótropo de carbono, o grafeno. Desde a última década, há um enorme crescimento no uso de materiais à base de grafeno e óxido de grafeno (GO) para remediação ambiental, devido às suas propriedades únicas que ajudam a novas possibilidades para melhorar o desempenho de inúmeros processos ambientais (NASROLLAHZADEH *et al.*, 2021).

Nesse sentido, as aplicações ambientais baseadas em GO têm oferecido possibilidades mais realistas em comparação com os CNTs, devido aos menores custos de produção de GO. Além das considerações econômicas, as implicações ambientais dos materiais à base de grafeno representarão um fator importante no desenvolvimento de tecnologias baseadas em grafeno. Em comparação com os CNTs, a utilização de materiais à base de grafeno como adsorventes pode oferecer várias vantagens. Primeiro, os materiais de grafeno em camada única possuem dois planos basais disponíveis para adsorção de poluentes (KIM; LEE; HAN, 2014).

Em segundo lugar, tanto o GO quanto a sua versão reduzida, o óxido de grafeno reduzido (rGO), podem ser facilmente sintetizados através da esfoliação química do grafite, sem o uso de aparelhos complexos ou catalisadores metálicos. O material de grafeno resultante está livre de resíduos catalisadores, e não são necessárias mais etapas de purificação. No caso específico de GO, o material conforme preparado já possui um grande número de grupos funcionais de contenção de oxigênio e não são necessários tratamentos ácidos adicionais para transmitir um caráter hidrofílico e reatividade para GO (ZHAO *et al.*, 2011). Esta é uma vantagem significativa, uma vez que esses grupos funcionais são provavelmente responsáveis pela adsorção de íons metálicos por folhas de GO.

Devido aos fortes grupos funcionais na superfície do GO, este apresenta potencial para adsorção de íons metálicos através de abordagens tanto eletrostáticas e quanto coordenadas. Uma variedade de estudos descreveu a aplicação de materiais à base de grafeno como adsorventes para a remoção de espécies inorgânicas de soluções aquosas (ZHAO *et al.*, 2011). A maioria desses estudos tem empregado o GO como modelo adsorvente para a remediação de íons metálicos na água (SITKO *et al.*, 2013). Materiais à base de GOsão preferíveis ao grafeno puro para adsorção de íons metálicos devido ao alto teor de grupos de oxigênio disponíveis para interagir com íons metálicos. A importância desses grupos funcionais que contêm oxigênio foi demonstrada comparando-se o desempenho de adsorção de Pb(II) de folhas de grafeno intocadas e oxidadas (HUANG *et al.*, 2011).

As nanofolhas de GO também podem ser incorporadas com óxidos metálicos para formar compósitos. Um compósito com GO e óxido metálico geralmente tem propriedades específicas e tem sido usado como adsorventes eficazes para a remoção de diferentes poluentes, como no estudo de Sitko *et al.* (2013) em que um compósito GO-TiO₂ foi usado para a remoção de íons Zn²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ da água.

2.4.1.2 Nanoadsorventes à base de óxidos metálicos

Entre os adsorventes disponíveis, óxidos metálicos nanométricos (NMOs), incluindo óxidos de ferro, óxidos de manganês, óxidos de alumínio, óxidos de titânio, óxidos de magnésio e óxidos de cério, são classificados como os promissores para a remoção de poluentes de sistemas aquosos (AGRAWAL; SAHU, 2006). Isso se deve, em parte, às suas grandes áreas de superfície e às altas atividades causadas pelo efeito de quantização de tamanho (EL-SAYED, 2001). Estudos recentes sugeriram que muitos NMOs apresentam sorção favorável aos metais pesados em termos de alta capacidade e seletividade, o que resultaria em alta remoção de metais tóxicos para atender a regulamentos cada vez mais rigorosos (DELIYANNI; PELEKA; MATIS, 2009). No entanto, à medida que o tamanho dos óxidos metálicos reduz do nível de micrômetros para nanômetros, o aumento da energia da superfície inevitavelmente leva à sua baixa estabilidade. Consequentemente, os NMOs são propensos à aglomeração devido às forças van der Waals ou outras interações (PRADEEP et al., 2009), e a alta capacidade e seletividade dos NMOs seria muito reduzida ou mesmo perdida. Além disso, os NMOs são inutilizáveis em leitos fixos ou qualquer outro fluxo através de sistemas devido às quedas excessivas de pressão (ou à difícil separação de sistemas aquosos) e à baixa resistência mecânica. Para melhorar a aplicabilidade dos NMOs no

tratamento real de águas residuais, estes foram impregnados em suportes porosos de grande porte para obter compostos adsorventes (PAN et al., 2009). Os suportes porosos amplamente utilizados incluem carbono ativado, materiais naturais, hospedeiros poliméricos sintéticos, etc. Além dos NMOs tradicionais, os NMOs magnéticos atraem atenções crescentes, pois podem ser facilmente separados da água sob um campo magnético (MAHDAVIAN; MIRRAHIMI, 2010). Além disso, adsorventes compostos baseados em NMOs magnéticos permitiram o isolamento fácil de soluções aquosas para reciclagem ou regeneração (ZHAO et al., 2011). Essa separação fácil é essencial para melhorar a eficiência da operação e reduzir o custo durante o tratamento de água/esgoto.

Recentemente, adsorventes magnéticos têm atraído interesse intensivo no tratamento de água devido à sua fácil separação e coleta usando um ímã. A incorporação de partículas magnéticas com GO oferece uma abordagem eficaz para superar os problemas de separação associados ao grafeno. Ao mesmo tempo, o carregamento das nanopartículas magnetitas pode evitar ou diminuir a possibilidade de aglomeração grave e ressarcimento das folhas de grafeno e, consequentemente, fornecer uma área de superfície disponível mais alta e aprimoramento da capacidade de adsorção (SUN; CAO; LU, 2011).

Ferritas têm sido usadas para a remoção de íons metálicos de Pb e Cd. A adsorção de íons Pb e Cd na superfície MnFe₂O₄-grafeno seguiu o modelo cinético de pseudo-segunda ordem e a capacidade de adsorção de monocamadas de Pb e Cd em MnFe₂O₄-grafeno foi encontrada como 100 e 76,90 mg.g⁻¹ nos pHs 5 e 7, respectivamente. O efeito de MnFe₂O₄-grafeno no modelo bacteriano *E. coli* também foi investigado com 82% de perda de viabilidade após 2 horas de tratamento com 100 mg.L⁻¹ de MnFe₂O₄-grafeno (FIGURA 6).

2.4.2 Nanomateriais em processos oxidativos avançados

Durante as últimas décadas, a degradação fotocatalítica de vários compostos orgânicos tóxicos tem sido proposta como um processo viável para desintoxicação da água. Muita atenção tem sido dada à degradação fotocatalítica de corantes com partículas TiO₂ sob luz UV ou visível, uma vez que os processos convencionais de tratamento biológico não são eficazes na degradação desses poluentes em águas residuárias (HU *et al.*, 2003).

Existem vários mecanismos propostos para a degradação dos corantes usando os materiais fotocatalisadores. Um mecanismo sugere que a oxidação de compostos orgânicos é iniciada pela primeira vez pelos radicais livres, que são principalmente induzidos pelospares elétron-lacuna (e⁻/h⁺) na superfície do fotocatalisadores (KORMANN; BAHNEMANN;

HOFFMANN, 1991). Outro mecanismo afirma que o composto orgânico é primeiro adsorvido na superfície fotocatalisadores e, em seguida, reage com parese⁻/h⁺ ou radical ·OH para formar os produtos finais (OLLIS *et al.*, 1984). Uma variedade de mecanismos de reação depende tanto de espécies de fase de adsorvidas de superfície quanto de solução, resultando em cinéticas diferentes de fotodegradação. A adsorção dos poluentes orgânicos é geralmente considerada um parâmetro importante na determinação das taxas de degradação da oxidação foto catalítica (YU *et al.*, 2005).

Metal ion adsorption

Metal ion adsorption

Metal ion removal

Interaction for 2 hrs

Adsorption at active sites in 2 hrs

MnFe₂O₄/G

Antibacterial

Disrupted E-coli

Figura 6 - Diagrama esquemático mostrando a adsorção de íons de metais pesados e atividade antibacteriana em MnFe₂O₄-grafeno

Fonte: Chella et al., 2015

Os materiais semicondutores têm mostrado boa atividade fotocatalítica na remoção de vários poluentes orgânicos. No entanto, fotocatalisadores de luz visível comercial mostram algumas desvantagens, sejam instáveis ou ineficientes sobre a iluminação da luz. Recentemente, semicondutores do grupo II-VI com lacunas de energia que cobrem a faixa espectral visível foram reconhecidos como candidatos compatíveis para fotocatalisadores. Muitos estudos têm sido relatados explorando os novos materiais, que podem atuar como material altamente eficiente sob luz visível, e atuar como um fotocatalisador ativo para a degradação de diferentes poluentes orgânicos com alta eficiência e alta estabilidade (ZHANG et al., 2012).

Shen *et al.* (2015) prepararam nanopartículas ZnCdSdepositadas em folhas de rGO por um processo hidrotérmico parafotodegradação de corantes orgânicos (Figura 7).

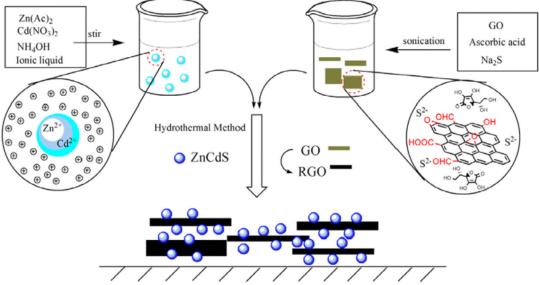


Figura 7 - Procedimento experimental usado na preparação de rGO-ZnCdS

Fonte: Shen et al., 2015

2.4.3 Nanomateriais como agentes antibacterianos

Um dos graves problemas que o mundo enfrenta hoje são as doenças infecciosas e a crescente resistência dos microrganismos em relação aos antibióticos (HARRIS; REZA, 2012). A maioria das bactérias causadoras de infecção é resistente a pelo menos um dos antibióticos que geralmente são usados para erradicar a infecção (ALLAHVERDIYEV *et al.*, 2011). Para prevenir esse tipo de microrganismos infecciosos, os nanoantimicrobianos têm sido provados como opção de tratamento eficaz (CIOFFI; RAI, 2012). O controle do crescimento bacteriano é um aspecto desafiador em todas as aplicações ambientais, pois são substratos complexos, ricos em microrganismos e nutrientes e suas superfícies são expostas por um longo período. Liu *et al.* (2011) discutiram sobre a atividade antibacteriana do grafite, óxido de grafite, GO e rGO através de medidas do estresse oxidativo sobre a membrana da bactéria *E. coli.*

2.5 O GRAFENO E SUAS PROPRIEDADES

O grafeno consiste em uma camada única de átomos de carbono com hibridização sp² dispostos em um padrão hexagonal bidimensional semelhante a favos de mel e é considerado

um bloco básico de construção para os materiais grafíticos de todas as outras dimensões (FIGURA 8): pode ser embrulhado na forma de moléculas de fulereno esféricas (*quasi*-adimensionais), enrolado na forma de nanotubos (*quasi*-monodimensionais) ou empilhado na forma de grafite (tridimensional).

Figura 8 - O grafeno como bloco básico de construção para os materiais grafíticos de todas as outras dimensões

Fonte: Geim; Novoselov, 2007

As propriedades físicas dos materiais de grafeno são determinadas por sua estrutura, especificamente a espessura e os defeitos ou contaminantes (ZHOU *et al.*, 2018).Por exemplo, a condutividade térmica dos materiais de grafeno aumenta com o número de camadas, mostrando diferentes propriedades eletrônicas. Com relação ao número de camadas, as formas de grafeno podem ser definidas em:

- a) grafeno monocamada;
- b) grafeno de camada dupla;
- c) grafeno de poucas camadas (FLG) (3 10 camadas);
- d) grafeno multicamadas (MLG) (10-30 camadas).

Segundo Kim, Lee e Han (2014), o MLG é mais barato e mais fácil de se produzir do que as formas com menos camadas. Em verdade, as propriedades e formas de obtenção do grafeno, anteriormente denominado "grafite bidimensional", têm sido estudadas desde o

século XIX (BRODIE, 1859; WALLACE, 1947; MCCLURE, 1956; SLONCZEWSKI; WEISS, 1958; GRANT; HAAS, 1970; MIZUSHIMA; FUJIBAYASHI; SHIIKI, 1971; VAN BOMMEL; CROMBEEN; VAN TOOREN, 1975), mas este material só despertou o interesse da comunidade acadêmica com mais intensidade após Novoselov e colaboradores (2004) desenvolverem um método mais simples e eficaz de produzir amostras relativamente grandes de grafeno isolado.

2.6 MÉTODOS CONVENCIONAIS DE OBTENÇÃO DE GRAFENO

O grafite de alta qualidade, isto é, o grafite pirolítico altamente orientado, normalmente requer temperaturas de crescimento acima de 3000 K, no entanto sua esfoliação pode ser feita em temperatura ambiente (NOVOSELOV, 2011). Diante disso, os métodos desenvolvidos para obtenção de grafeno podem ser divididos em métodos de crescimento (ou *bottom-up*) e de esfoliação (ou *top-down*) (YI *et al.*, 2015; BACKES *et al.*, 2020).

2.6.1 Métodos bottom-up

A abordagem *bottom-up* consiste em fazer o grafeno crescer epitaxialmente, isto é, de maneira ordenada, na superfície de um substrato. Esse crescimento se dá, por exemplo, através da decomposição térmica de cristais de carbeto de silício, SiC (VAN BOMMEL; CROMBEEN; VAN TOOREN, 1975; OHTA *et al.*, 2006; YAZDI *et al.*, 2019), ou ainda, por deposição química de vapor de hidrocarbonetos ou álcoois em substratos metálicos (LAND *et al.*, 1992; YU *et al.*, 2008; REINA *et al.*, 2009; SHAN *et al.*, 2020; ZOU *et al.*, 2020).

A qualidade e continuidade dos filmes de grafeno obtidos utilizando tais métodos foi demonstrada no início do século XXI a partir da observação de sua alta capacidade de transporte de carga (*mobility charge carrier*) (BERGER *et al.*, 2004) e, assim, seu potencial para aplicações no campo da eletrônica foi confirmado. No entanto, a utilização dessas técnicas geralmente implica um alto custo devido à necessidade de substratos monocristalinos específicos, altas temperaturas e condições de ultra-vácuo (REINA *et al.*, 2009), dificultando sua aplicação em larga-escala.

2.6.2 Métodos top-down

As camadas paralelas empilhadas em grafite são separadas por 3,41 Å (CAI *et al.*, 2012). Embora a atração de van der Waals entre as camadas seja fraca o suficiente para deixálas deslizar uma sobre a outra na direção perpendicular ao eixo-c do cristal, a atração é forte o suficiente para dificultar a esfoliação completa em camadas individuais. Para uma esfoliação bem sucedida é necessário superar as atrações van der Waals entre as camadas adjacentes. Entre os métodos utilizados para superar essa força de atração destacam-se esfoliação química, microesfoliação mecânica e esfoliação em fase líquida.

2.6.2.1 Esfoliação química

O método de esfoliação química consiste em inserir diferentes átomos ou moléculas entre os planos atômicos do cristal tridimensional de grafite de modo a afastar suas camadas, resultando em novos materiais compostos (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 2002). As moléculas intercaladas podem então ser removidas quimicamente e se obtém como produto uma mistura pastosa constituída majoritariamente de folhas de grafeno dobradas ou enroladas (HORIUCHI *et al.*, 2004). Portanto, este método é pouco aplicável quando se pretende obter folhas isoladas.

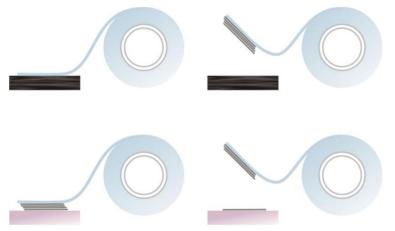
Segundo Novoselov (2011), este método pode ser traçado de volta ao trabalho original do Professor Brodie (BRODIE, 1859) que tratou o grafite com ácidos e chegou ao "graphon" (ou óxido de grafeno como é conhecido atualmente). O óxido de grafeno pode ser considerado como grafeno intercalado com grupos hidroxila e carbonila, o que o torna um material hidrofílico e facilmente dispersível em água (NOVOSELOV, 2011). Esta técnica é capaz de produzir até mesmo flocos constituídos de monocamadas deste material (HORIUCHI; GOTOU; FUJIWARA, 2004) que podem ser posteriormente reduzidos, produzindo grafeno de baixa qualidade (EDA; FANCHINI; CHHOWALLA, 2008; GOMEZ-NAVARRO et al., 2007; STANKOVICH et al., 2007).

Embora o grafeno seja hidrofóbico, pode ser disperso em outros solventes, principalmente orgânicos e, depois de repetidas sequências de esfoliação e purificação (centrifugação), pode-se obter frações de mais de 50% de grafeno na suspensão (BLAKE *et al.*, 2008; HERNANDEZ *et al.*, 2008).

2.6.2.2 Microesfoliação mecânica

A técnica mais utilizada para obtenção de folhas isoladas de grafeno é conhecida como microesfoliação mecânica ou método da fita adesiva (FIGURA 9).

Figura 9 - Técnica de microesfoliação mecânica (método da fita adesiva) para obtenção de grafeno



Fonte: Novoselov, 2011

Nota: (a) A fita adesiva é usada para acoplar as camadas superiores de grafite de um cristal tridimensional do material.(b) A fita com flocos grafíticos é então pressionada contra o substrato.(c) Alguns flocos permanecem no substrato, mesmo com a remoção da fita

2.6.2.3 Esfoliação em fase líquida

Outra forma de reduzir as atrações de van der Waals é a imersão líquida. A energia potencial entre as camadas adjacentes é dada pelas interações dispersivas de London, que na presença de um solvente são significativamente menores do que aquelas no vácuo (ISRAELACHVILI, 2010). Coleman (2009) mostrou que, ao se corresponder os índices refrativos do material e dos solventes, o potencial pode se aproximar de zero. Com base neste critério, foram sugeridos solventes com uma tensão superficial de cerca de 40 mJ m⁻² para a dispersão de grafeno e nanotubos de carbono. Consequentemente, solventes como dimetilformamida (DMF), N-metil-2-pirrolidona (NMP), são amplamente utilizados para facilitar a esfoliação do grafite (PAREDES *et al.*, 2008).

As técnicas comumente utilizadas com intuito de introduzir forças externas adicionais que superem as atrações de van der Waals entre camadas são o banho ultrassônico e o tratamento térmico. Durante o banho ultrassônico, as forças de cisalhamento e a cavitação

(crescimento e colapso de microbolhas) atuam sobre o material tridimensional e induzem a esfoliação (CAI et al., 2012). No processamento térmico de compostos intermediários de grafite e óxido de grafeno, a pressão devido à decomposição dos grupos funcionais e moléculas intercaladas entre camadas supera as atrações de van der Waals e resulta em esfoliação (McALLISTER et al, 2009). Outras técnicas emergentes de esfoliação em fase líquida que se utilizam das forças de cisalhamento são a agitação mecânica e a microfluidização, sendo que na aplicação desta última também pode ocorrer o fenômeno de cavitação (YI e SHEN, 2016).

2.7 ESFOLIAÇÃO DE GRAFENO ASSISTIDA POR CAVITAÇÃO

A cavitação é um método eficaz de esfoliação e tem o potencial de produzir monocamadas de grafeno em concentração relativamente alta (CHEN *et al.*, 2004). A cavitação pode ser descrita como o crescimento e o colapso de microbolhas em líquidos devido a variações de pressão. O efeito da cavitação resulta em microjatos de alta velocidade e ondas de choque que produzem forças normais e de cisalhamento no grafite (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 2002; GOMEZ-NAVARRO *et al.*, 2007), como ilustrado na Figura 10.

Cavitation induced bubble Bubble explosion

Bubble explosion (Wedge effect)

Compressive force

OH O O

Exfoliated graphite

Shear force

Normal tensile force

OH

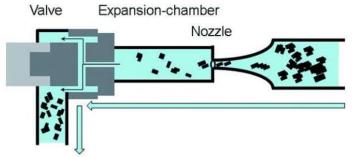
Figura 10 - Ilustração do mecanismo de esfoliação de grafite assistida por cavitação

Fonte: Stankovich et al., 2007

Tipicamente, são empregadas duas maneiras de gerar cavitação. Na cavitação ultrassônica, à medida que as ondas ultrassônicas se propagam através do meio são geradas sequências de compressões e rarefações (DRESSELHAUS; DRESSELHAUS, 2002). Já na cavitação hidrodinâmica, que ocorre nos processos de homogeneização de alta pressão, ou

microfluidização, é a mudança abrupta na geometria de uma câmara (Figura 11) que induz a alta diferença de pressão (BOEHM *et al.*, 1962; ZHU *et al.*, 2010b).

Figura 11 - Ilustração da esfoliação de grafite em um homogeneizador de alta pressão



Fonte: NACKEN et al., 2015

Nota: A suspensão é bombeada através de um bocal e liberada em uma câmara de expansão.

2.7.1 Cavitação acústica

A primeira obtenção de grafeno puro por meio de esfoliação assistida por cavitação acústica foi alcançada por Hernandez e colaboradores (HERNANDEZ *et al.*, 2009) no solvente orgânico NMP. Após centrifugação para remover o material tridimensional não esfoliado, as amostras consistiram de quase 100% de nanofolhas de grafeno com menos de 6 camadas atômicas de espessura, sendo 28% de monocamadas. Os tamanhos laterais máximos foram da ordem de alguns micrômetros, mas, infelizmente, a solubilidade (0,01 mg mL⁻¹) e o rendimento (1%m/m) foram baixos. Os autores sugeriram que o rendimento poderia ser aumentado reconcentrando o material tridimensional não esfoliado e repetindo a exposição ao ultrassom.

Uma melhora significativa esfoliação assistida por cavitação ultrassônica foi alcançada usando tempos de exposição ao ultrassom drasticamente mais longos (até 460 horas) sob baixa potência (KHAN *et al.*, 2010). A partir de uma solução de pó de grafite em NMP, foram produzidos 4%(m/m) de folhas monocamada e soluções estáveis a 1,2 mg mL⁻¹. Mais de 90% das nanofolhas obtidas tinham menos de 6 camadas de espessura, e aproximadamente 20% eram monocamadas. O tamanho lateral médio das folhas diminuiu com o aumento no tempo de exposição ao ultrassom, se aproximando assintoticamente de 1 μm.

2.7.2 Cavitação hidrodinâmica

A utilização da técnica de cavitação hidrodinâmica para esfoliar grafeno em fase líquida foi demonstrada posteriormente (SHEN *et al.*, 2011; YI *et al.*, 2011). O rendimento do grafeno obtido por esses autores foi de 4% m/m em uma dispersão de água com surfactante. Melhorias no rendimento foram possíveis com variações no tempo de tratamento, pressão do jato e concentrações iniciais de grafite, chegando a 12% (m/m) e uma concentração de até 1,2 mg mL⁻¹ em solução aquosa de 75% de acetona (LIANG *et al.*, 2015).

Xu e colaboradores (2018) ressaltam que a cavitação hidrodinâmica apresenta baixa capacidade de funcionalização grafeno e o tamanho das folhas de grafeno dificilmente poderia ser controlado, entretanto, essas condições mais leves de esfoliação podem ajudar a diminuir a formação de defeitos nas folhas de grafeno. Diferentemente da cavitação ultrassônica, e mesmo da agitação mecânica de alto cisalhamento, acavitação hidrodinâmica possibilita a existência de uma alta taxa de cisalhamento (> 10⁶ s⁻¹) em toda a região do fluido(XU *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2018).

Wang e colaboradores (WANG *et al.*, 2017) demonstraram a obtenção de grafeno através de cavitação acústica de pós de grafite seguida cavitação hidrodinâmica em uma mistura de NMP e NaOH. A concentração máxima de folhas de grafeno com poucas camadas foi de 0,47 mg mL⁻¹ e os tamanhos laterais dos flocos de grafeno estão na extensão de 0,5-2 μm.

Homegeneizadores de alta pressão/microfluidizadores foram usados para produzirpartículas de fulereno e tintas condutoras a base de grafeno (BUZAGLO, SHTEIN e REGEV, 2016; KARAGIANNIDIS *et al.*, 2017; QIAN *et al.*, 2018).Karagiannidis e colaboradores (2017) demonstraram a esfoliação do grafite em uma solução aquosa de lauril sulfato de sódio (SDS) sem lavagem adicional ou centrifugação. O rendimento das nanofolhas de grafeno foi 100% sob altas condições de cisalhamento (10⁸ s⁻¹). A tinta condutora imprimível é formulada usando uma dispersão estável de grafeno em carboximetilcelulose de sódio (CMC-Na) em concentrações quem chegam a 100 mg mL⁻¹.Esta técnica poderia ser estendida para preparar outros materiais bidimensionais, como dissulfeto de molibdênio (MoS₂) e nitreto de boro (BN) (LI *et al.*, 2012; YI *et al.*, 2013).