

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

GABRIEL LOPES REZENDE REIS

**Avaliação dos fatores que afetam a adsorção de fósforo em
nanomateriais tridimensionais baseados em grafeno.**

Caçapava do Sul

2019

Avaliação dos fatores que afetam a adsorção de fósforo em nanomateriais tridimensionais baseados em grafeno.

Trabalho de Conclusão de Curso II apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Orientadora: Profa. Dra. Carolina Ferreira de Matos Jauris

Caçapava do sul

2019

Ficha catalográfica elaborada automaticamente com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a) através do Módulo de Biblioteca do
Sistema GURI (Gestão Unificada de Recursos Institucionais)

R375a Reis, Gabriel Lopes Rezende

Avaliação dos fatores que afetam a
adsorção de fósforo em nanomateriais
tridimensionais baseados em grafeno /
Gabriel Lopes Rezende Reis.

54 p.

Trabalho de Conclusão de
Curso (Graduação) -- Universidade Federal do
Pampa, ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA,
2019.

"Orientação: Carolina Ferreira de Matos
Jauris".

1. Eutrofização . 2. Adsorção . 3.
Fosfato. I. Título.

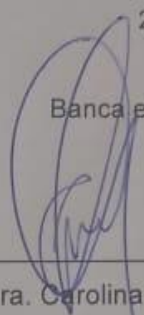
Gabriel Lopes Rezende Reis

Avaliação dos fatores que afetam a adsorção de fósforo em nanomateriais tridimensionais baseados em grafeno.

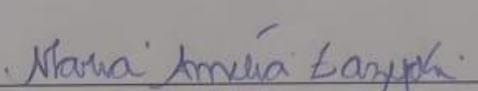
Trabalho de Conclusão de Curso II apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária.

Trabalho de Conclusão de Curso II defendido e aprovado em: 26 de novembro de 2019.

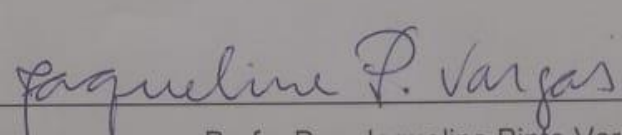
Banca examinadora:



Prof. Dra. Carolina Ferreira de Matos Jauris
Orientadora
(UNIPAMPA)



Prof. Dra. Maria Amélia Zazycki
(UNIPAMPA)



Prof. Dra. Jaqueline Pinto Vargas
(UNIPAMPA)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Valdirene e Marcos, e minha irmã Isabela pelo amor, dedicação, suporte emocional e financeiro, que por muitas vezes não foi possível estar juntos devido a distância, porém sempre apoiaram e entenderam a situação.

Aos meus familiares por todo amor, suporte, e compreensão pelos momentos abdicados por estar distante, dedico em especial aos meus tios, Renata, Luís Fernando e Valeria, agradeço por sempre poder contar com seu amparo.

A todos os colegas e amigos, com quem partilhei os melhores momentos, e a troca de conhecimento, e de ajuda, não só acadêmica, de experiências, tornando pra mim como membros da família.

À Profa. Dr. Carolina Ferreira de Matos Jauris, pela orientação, paciência, agradeço a oportunidade concebida no 6º semestre de poder trabalhar junto ao grupo GQMate Pampa podendo conhecer o mundo acadêmico, e por todo conhecimento compartilhado.

Aos professores, Profa. Dra. Maria Amélia Zazycki e Profa. Dra. Jaqueline Pinto Vargas, por terem aceitado fazer parte deste trabalho e contribuir para o avanço dele.

Aos demais professores, por todo o conhecimento partilhado ao longo da minha jornada acadêmica.

Gostaria de agradecer a FAPERGS por ter contribuído financeiramente com o trabalho.

À Universidade Federal do Pampa, pela oportunidade.

Se você não consegue amar a si mesmo.
Como vai amar outra pessoa?”
(Rupaul)

RESUMO

A água é o recurso natural de maior importância e um dos mais disponíveis no planeta. Indispensável para qualquer atividade humana, ela é utilizada para o consumo e para fins lucrativos. A exploração de forma intensiva desse recurso desencadeou problemas de poluição nos corpos hídricos. A eutrofização é um processo de acúmulo de matéria orgânica, rica em nutriente, na água que propicia o aumento da quantidade de algas e plantas, tornando a água imprópria para consumo e nociva aos organismos aquáticos. Este processo ocorre principalmente devido ao aumento no teor de fósforo e nitrogênio na água. A partir deste cenário, o presente trabalho desenvolveu nano materiais tridimensionais baseados em grafeno, sintetizados a partir da oxidação química do grafite, através de rotas sintéticas ambientalmente sustentáveis e de baixo custo, objetivando a adsorção do fosfato pelo material e avaliar os fatores que podem influenciar seus resultados, como força iônica, temperatura e pH. Os materiais desenvolvidos apresentaram uma boa e alguns casos até melhor eficiência comparando com os da literatura, o material mais eficiente conseguiu remover até 98% do Fosfato presente na água, notou-se também que todos os fatores influenciaram na adsorção, como pH que o melhor desempenho foi nos valores 7 e 12, com o adicionamento de NaCl, aumentou a força iônica melhorando a eficiência em até 99%, e que quanto maior a temperatura menor é a eficiência da adsorção, em um teste em um ambiente real, os materiais obtiveram uma remoção de até 90% do nutriente presente na água. A eficiência destes materiais é um grande passo para problemas ambientais, como eutrofização, devido sua aplicabilidade e alta capacidade de remoção observadas nos materiais.

Palavras-Chave: Eutrofização; Adsorção; Fosfato;

ABSTRACT

Water is the most important natural resource and one of the most available on the planet. Indispensable for any human activity, it is used for consumption and for profit. Over time, man began to intensively exploit this resource and, consequently, triggered pollution problems in the water bodies. Eutrophication is a process of accumulation of nutrient-rich organic matter in water that causes increased amounts of algae and plants, using water used for consumption and harmful to aquatic organisms. This process occurs mainly due to the increase of phosphorus and nitrogen content in water. From this scenario, the present work developed in three-dimensional graphene-based nano materials, synthesized from chemical oxidation of graphite, through environmentally sustainable and low-cost synthetic routes, aiming the phosphorus adsorption by material and to evaluate the factors. that can influence your results, such as ionic strength, temperature and pH. The materials include good and some cases even better efficiency compared to the literature, or the most efficient material can remove up to 98% of Phosphate present in water, plus all factors that affect adsorption such as pH or better, the performance was at values 7 and 12, with the addition of NaCl, the ionic strength improving efficiency up to 99%, and the lowest temperature with adsorption economy, in a real environment test, the materials obtained once remove up to 90% of the nutrient present in water. The efficiency of these materials is a major step towards environmental problems such as eutrophication due to their applicability and high removability observed in the materials.

Keywords: Eutrophication; Adsorption; Phosphate;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Local de estudo.....	16
Figura 2- Lagoa eutrofizada	18
Figura 3-: Processo de remoção biológica do fósforo	19
Figura 4-Alótropos de carbono sintético	22
Figura 5-Estrutura do grafeno onde os átomos de carbono estão ligados em uma estrutura tipo de favo de mel	23
Figura 6-Material tridimensional de grafeno (a) grafeno 3D (b,c,d) MEV do material de grafeno	24
Figura 7 Fluxograma da metodologia de Efeito de pH	30
Figura 8 Fluxograma da metodologia de força iônica	32
Figura 9 Fluxograma da metodologia de efeito de temperatura	33
Figura 10 Fluxograma da metodologia do estudo de adsorção em ambiente real	34
Figura 11 Amostras de 3D-rGO e suas concentrações de Ácido Ascórbico	35
Figura 12 Curva Analítica do Fósforo	35
Figura 13 Espectroscopia Raman do 3D-rGO	36
Figura 14 Espectroscopia de infravermelho (FTIR) do 3D-rGO	38
Figura 15 Capacidade de Adsorção de $(\text{PO}_4)^{3-}$ em diferentes pH	39
Figura 16 Eficiência da adsorção de $(\text{PO}_4)^{3-}$	39
Figura 17 Capacidade de Adsorção de $(\text{PO}_4)^{3-}$ com concentrações de NaCl	41
Figura 18 Eficiência da adsorção de $(\text{PO}_4)^{3-}$	41
Figura 19 Capacidade de Adsorção de $(\text{PO}_4)^{3-}$ em variações de temperatura	43
Figura 20 Eficiência da adsorção de $(\text{PO}_4)^{3-}$	43
Figura 21 Eficiência da adsorção de $(\text{PO}_4)^{3-}$	45

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Materiais utilizados.....	25
Tabela 2- Concentração do $(\text{PO}_4)^{3-}$ encontradas na água antes e após a interação com o nano material.....	45

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3D-rGO – Óxido de grafeno reduzido tridimensional

AAc – Ácido Ascórbico

AAS – Ácido Acetilsalicílico

AFM – Microscopia de Força Atômica

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

Gr-O – Óxido de grafite

GO – Óxido de grafeno

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

rGO – Óxido de grafeno reduzido

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	13
2.	OBJETIVOS	15
	2.1 Geral	15
2.2	Específicos	15
2.3.	Justificativa	15
3.	ÁREA DE ESTUDO.....	16
4.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
4.1	Eutrofização.....	17
4.2	REMOÇÃO DE FÓSFORO.....	18
	4.2.1 Remoção de fósforo por processo biológico	18
	4.2.2 Remoção por precipitação química	19
4.3	Adsorção do fósforo.....	20
4.4	Materiais de Carbono.....	22
5.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
a.	Materiais.....	25
5.2	Metodologia	25
5.3	Otimização da metodologia para estudo de adsorção de fósforo.	26
5.4	Síntese dos materiais tridimensionais de Grafeno	27
5.5	Oxidação do grafite (GrO)	27
5.6	Redução do óxido de grafeno (GO) para o óxido de grafeno reduzido tridimensional (3D-rGO)	28
5.7	Comprovação espectroscópica da adsorção do fósforo no nanomateriais tridimensionais de grafeno	29
5.8	Aplicação dos nanomatérias.....	29
	5.8.1 Efeito do pH.....	29
	5.8.2 Força Iônica.....	31
	5.8.3 Efeito de Temperatura	32
	5.8.4 Aplicação do 3D-rGO em um ambiente real.....	33
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
6.1	Otimização da metodologia para estudo de adsorção de fósforo.....	35
6.2	Espectroscopia Raman	36
6.3	Infravermelho de Fourier (FTIR)	37
6.4	Aplicações dos nanomateriais.....	38
	6.4.1 Efeito do pH.....	39
	6.4.2 Força Iônica.....	40
	6.4.3 Efeito da Temperatura	42
	6.4.4 Aplicação do 3D-rGO em um ambiente real.....	44
7.	Conclusão	46
8.	REFERÊNCIAS	47

1. INTRODUÇÃO

A água é o recurso natural primordial mais disponível no planeta Terra, fundamental para o meio ambiente e indispensável para as atividades humanas. A utilização dos recursos hídricos é variável de acordo com a sua aplicação e qualidade, podendo ser usada para consumo humano, atividades agrícolas, uso industrial, turismo, pesca, entre muitas outras aplicações (GUARDA,2014).

Com o passar dos anos, houve um aumento da demanda pela utilização dos recursos hídricos, o que levou uma crescente exploração, tornando-os mais suscetíveis ao processo de poluição por meio de substâncias que alteram a natureza do corpo hídrico, prejudicando e limitando os seus usos (RUI, 2017). O fósforo é um bom exemplo de componente que pode contaminar um meio aquático.

O elemento fósforo é um nutriente essencial para todos os organismos. Entretanto, quando ele é encontrado em quantidade superior de 0,02 mg. L⁻¹ em rios, pode levar ao processo de eutrofização (STATHAM, 2012), esse fenômeno consiste no crescimento desordenado de algas e plantas estimulado pela presença de nutriente como o fósforo e o nitrogênio. Algas e plantas em excesso acabam por consumir o oxigênio presente na água, o que causa a morte da vida aquática e torna a água imprópria para consumo (DUAN, 2016).

Em muitos estudos o fósforo não é considerado um poluente, no entanto, este potencial já foi analisado em diversos estudos. A ligação do fósforo com o crescimento de algas no processo de eutrofização já é levada em consideração há décadas (KLEIN & AGNE,2012).

A presença de fósforo em corpos hídricos, geralmente, é encontrada na forma de fosfatos (PO₄)³⁻ classificados como fosfatos condensados (meta, piro e outros polifosfatos), ortofosfatos e fosfatos, que são ligados a compostos orgânicos (LOGANATHAN, 2014).

Os métodos convencionais para remoção de fósforo da água são por meio de precipitação biológica ou química, tais métodos não são suficientemente eficientes para a sua remoção total (KEELEY, 2016).

Novas tecnologias para a remoção de fósforo têm sido desenvolvidas e uma que tem demonstrado bons resultados é a utilização de sedimentos minerais puros para a adsorção do fosfato, com o intuito de remover de forma eficiente e aplicável o nutriente presente na água, controlando o seu índice poluidor (KAIMIN FAN, 2017).

Os materiais que têm conquistado um grande avanço para a adsorção do fósforo presente em água são os nanomateriais oriundos do carbono, entre eles, o nanocarbono amorfo, os nanotubos de carbono e mais recentemente materiais baseados em grafeno. (CAO,2014).

A grande utilização destes materiais ocorre graças às suas capacidades de remoção de poluentes, já que os nanomateriais de carbono fornecem muitos sítios ativos e uma área específica bastante elevada. O grafeno bidimensional (2D), por exemplo, possui uma alta mobilidade de portadores de carga, alta resistência e uma área de superfície específica muito grande, sendo considerado excelente para a adsorção de diversos contaminantes como nutrientes e metais pesados (CRUZ, 2012).

E é nesse sentido que o presente trabalho se encaixa, pois o objetivo principal é avaliar a adsorção de fósforo, na forma de fosfato, em meio aquoso utilizando alguns nanomateriais tridimensionais baseados em grafeno, desenvolvidos em no grupo de pesquisa, GQMATE Pampa. Vamos aprofundar nesse estudo uma avaliação dos principais fatores que podem afetar a eficiência do processo, como temperatura, pH e força iônica. O estudo é de grande importância, pois são poucos os estudos envolvendo nanomateriais de carbono, em especial utilizando o grafeno para adsorção desse nutriente, sendo ainda inexistentes a utilização de materiais tridimensionais baseados em grafeno para esse fim. Dessa forma o trabalho irá contribuir com a literatura e auxiliará no desenvolvimento de novas técnicas de tratamento de água, que sejam mais eficientes do que as convencionais

2. OBJETIVOS

O trabalho é composto por objetivos gerais e específicos.

2.1 Geral

O trabalho tem como objetivo avaliar os fatores que afetam a adsorção de fósforo em materiais tridimensionais baseados em grafeno.

2.2 Específicos

Os objetivos específicos do trabalho são compostos pelos seguintes tópicos:

- Síntese dos diferentes materiais tridimensionais de grafeno a serem utilizados no trabalho;
- Avaliação da capacidade de adsorção de fósforo, na forma de fosfato, utilizando os materiais tridimensionais de carbono com diferentes quantidades de grupamentos oxigenados na superfície, avaliando diferentes fatores influenciadores como temperatura, pH e força iônica.
- Aplicação do método em um sistema real, utilizando uma amostra da água de um lago eutrofizado.

2.3. Justificativa

A realização do trabalho é justificada pelos seguintes tópicos:

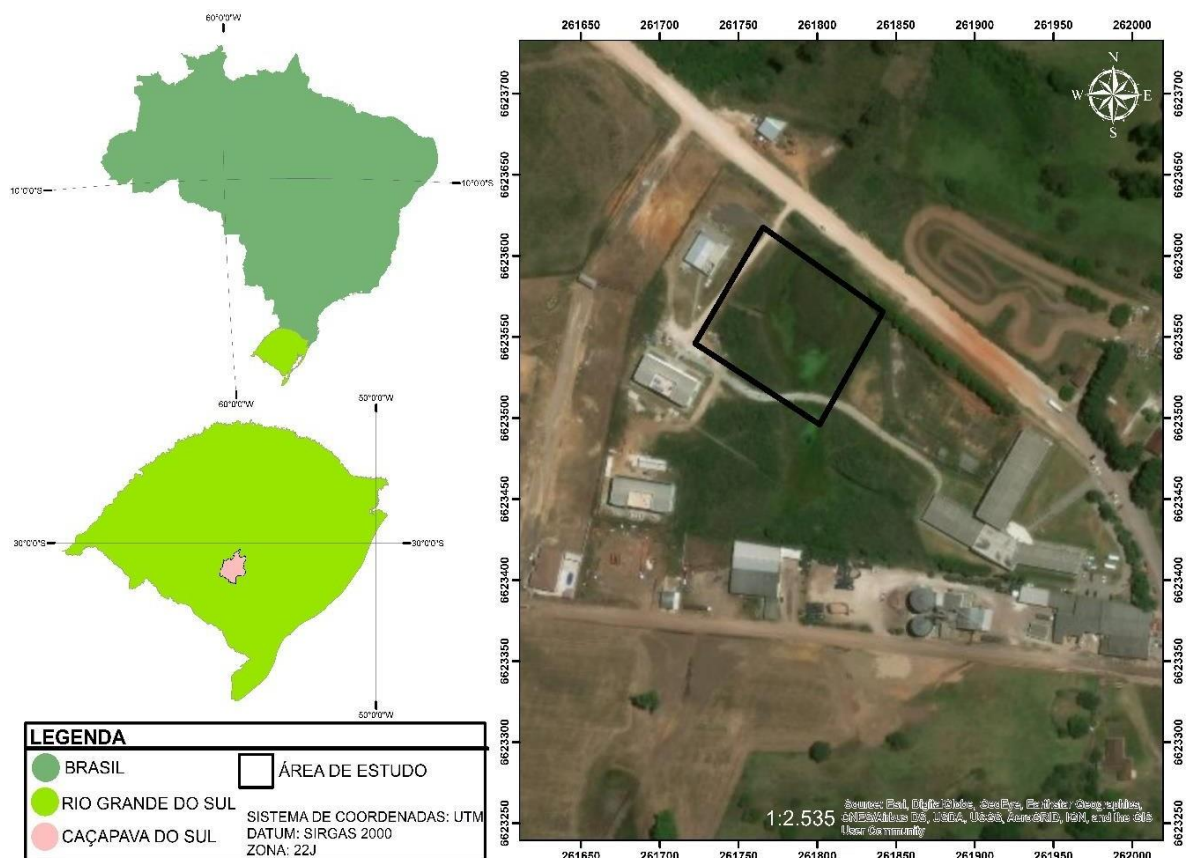
- Desenvolvimento de novos métodos para a remoção de nutrientes como o fósforo de sistemas aquáticos.
- Contribuição para a literatura, visto que o tema ainda é pouco discutido.
- Criação de soluções baratas e altamente eficientes para o problema eutrofização.

3. ÁREA DE ESTUDO

A região escolhida para avaliar a aplicabilidade do material a ser desenvolvido corresponde a uma área em que ocorre uma situação real de eutrofização (Figura 1). A região escolhida é localizada no município de Caçapava do Sul-RS, Brasil, na Universidade Federal do Pampa (UNIPAMPA) sendo uma região alagadiça com presença de bastante flora e fauna local. Há presença de grande quantidade de algas, tornando o local propenso ao processo de eutrofização.

A universidade constantemente deposita seus efluentes líquidos na região alagadiça, os resíduos ali lançados são de esgoto do campus e o laboratório de Química pertencente na UNIPAMPA.

Figura 1-Local de estudo



Fonte: Autor (2019)

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Eutrofização

O fósforo é um nutriente de extrema importância para os solos e para as plantas, sendo indispensável para o melhor crescimento da vegetação (BARBOSA, 2009).

Devido a causas antropológicas, como atividades de mineração ou utilização de agrotóxicos, há um aumento da quantidade de fosforo em ambientes aquáticos. Quando o mesmo nutriente é lixiviado para os corpos hídricos, oriundos das rochas ou dos agrotóxicos organofosforados, os componentes derivados do fósforo, como ortofosfatos e fosfatos, causam um tipo de poluição, um processo bastante comum, conhecido como eutrofização ou hipertrofização (MORI et al., 2009).

A eutrofização, é o processo conhecido pelo aumento excessivo de nutrientes nos corpos hídricos, interferindo na qualidade e na quantidade de matéria orgânica presente na água (DIMBERG,2014), a causa mais comum é o aumento de nitrogênio e o fósforo, elevando no crescimento acelerado de algas e plantas (BEUSEN,2016).

Os indicadores quantificáveis da eutrofização nos ecossistemas incluem o aumento de produtos primários, algas e microalgas que acabam aumentando a turbidez, sombreamento, o aumento do conteúdo de nitrogênio, logo uma maior disponibilidade desses nutrientes, assim diminuindo a quantidade de oxigênio da superfície (MORGANE,2019).

Atualmente a eutrofização pode ser observada em vários lagos, áreas costeiras e rios do mundo. Em algumas regiões como na Ásia e países de clima quente, se tornam crises ambientais, econômicas e social de grande importância (SMITH, V.H, 2009). Na Figura 2 é possível ver uma um ambiente com eutrofização.

Figura 2- Lagoa eutrofizada.



Fonte: Autor (2019)

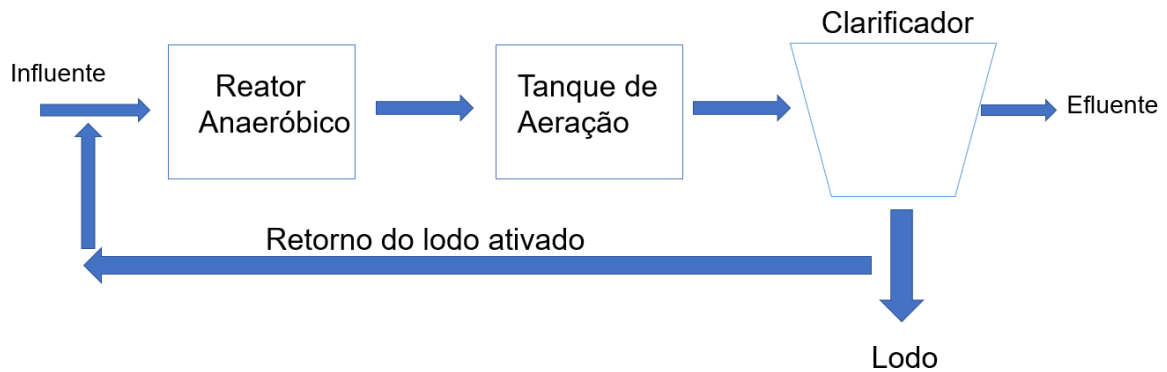
4.2 REMOÇÃO DE FÓSFORO

Com a relação ao fósforo ligado à problemática da eutrofização, houve a necessidade da criação de medidas de remoção do nutriente. Várias tecnologias têm sido empregadas e testadas no decorrer dos anos, como a remoção por processo biológico e precipitação química. Os métodos convencionais são bastante utilizados nas ETEs (Estação de Tratamento de Esgoto) para a remoção do fósforo e da matéria orgânica presente na água (DELAZARE,2004), no entanto esses métodos estão longe de serem os ideais, pois possuem muitas vezes uma nula ou baixíssima eficiência na remoção desse elemento, e acabam gerando bastante resíduo no processo final, como o lodo que ainda há bastante dificuldade de encontrar uma disposição final.

4.2.1 Remoção de fósforo por processo biológico

A remoção por processo biológico (Figura 3) é uma das medidas mais utilizadas para a remoção do fósforo, sendo possível ser feita de forma anaeróbica e aeróbica.

Figura 3-: Processo de remoção biológica do fósforo



Fonte: Autor (2019)

O processo de remoção biológica do fósforo é baseado na funcionalidade de algumas bactérias presentes na biomassa dos lodos ativados. As bactérias heterotróficas, possuem a capacidade de acumular, dentro da célula, fosfato na forma de polifosfatos, quando estão em boas condições para o seu crescimento. Ao crescerem, são capazes de consumir o fósforo presente (WANG et al, 2008).

O reator possui sua configuração composta por dois tanques, um primeiro sendo anaeróbico seguido por um tanque de lodo ativado. O tempo de retenção é próximo de uma hora no tanque anaeróbico, mantendo contato com o lodo ativado por retorno (SUKACOVÁ; TRTÍLEK & RATAJ, 2015).

No período anaeróbico, os microrganismos existentes no lodo liberam moléculas de ortofosfato, com o objetivo de gerar energia para que eles possam consumir a matéria orgânica e, com isso, acumular biopolímeros. No processo de hidrólise, a energia é fornecida para as moléculas (CAMPOS, 2006).

No setor anaeróbico do sistema são criados microrganismos para armazenarem fósforo. Essa zona permite o desenvolvimento de organismos capazes de permanecerem com fósforo no sistema, elevando seus níveis tróficos.

4.2.2 Remoção por precipitação química

O processo de precipitação promove um efluente livre de matéria orgânica em suspensão. Na remoção do fósforo ocorre a formação de ortofosfatos, não solúveis,

que são removidos graças ao processo de separação dos sólidos retirando juntamente o lodo biológico em excesso (FERRARI,2004).

A técnica de precipitação consiste na coagulação das impurezas contidas na água, onde as partículas denominadas coloides passam a manter bastante tempo em suspensão após a coagulação, devido ao efeito dos coagulantes que provocam a desestabilização delas, facilitando a sua remoção.

O processo de precipitação adiciona sais metálicos, formando os ortofosfatos. São eles o ferro (Fe (III) ou Fe (II)), o cálcio (Ca (II)) e o alumínio (Al(III)). Os sais de maior utilização são sulfato de alumínio (Al (SO₄)₃.18H₂O), cloreto Férrico (FeCl₃), sulfato ferroso (FeSO₄) e cloreto ferroso (FeCl₂). (SEDLAK,1991).

Segundo Metcalf e Eddy (2002), fatores como: concentração de fósforo, concentração de sólidos suspensos e alcalinidade são determinantes na escolha do produto para a remoção (GUAIBERTO,2009).

A remoção de fósforo ocorre com a incorporação de partículas presentes no meio, como espécies químicas precipitadas, microrganismos, sólidos que são subsequentemente removidos. A precipitação ocorre quando é adicionada, aos sais metálicos, a base de Fe, Al e Ca. A remoção é possível graças aos cátions formados desses metais. Na medida em que é tratado o esgotamento sanitário, a parte orgânica do fósforo é hidrolisada, transformando-os em ortofosfatos. O processo pode ocorrer na presença ou não de oxigênio (MANO,2006).

De acordo com Marguthi (2009), a adsorção do fósforo por processos físico-químicos, como a precipitação, apresenta uma melhor remoção comparada com os processos biológicos, devido à sua grande flexibilidade. Entretanto, no processo de precipitação há um aumento de produção de lodo comparando com outros sistemas. Dependendo do coagulante aplicado pode-se acarretar efeitos inibitórios no processo, redução da alcalinidade e pH, e a necessidade de novas unidades para a operação.

4.3 Adsorção do fósforo

A adsorção é o método mais vantajoso para a remoção do fósforo comparando com os demais métodos já existentes, pelo fato de ser eficiente, econômico e mais simples de ser operado em meio aquoso (LOGANATHAN et al., 2014).

Para o processo de adsorção do fósforo, vários tipos de adsorventes já foram utilizados, entre eles, óxidos ou hidroxidos metálicos, óxidos de grafeno

funcionalizado, polímeros, materiais de carbono modificados, materiais porosos entre outros (SHIQUAN, 2018).

A eficácia do processo de adsorção depende exclusivamente da escolha do adsorvente apropriado. No caso do fósforo, seus mecanismos de sorção incluem uma troca de ligantes, precipitação e troca aniônica (SOMAYEH,2013).

Diversos materiais naturais possuem a propriedade de fazer troca iônica, como os compostos alumino silicatos cristalinos com propriedades de troca catiônica, porém eles são capazes de atuar como trocadores aniônicos, zeólitas, apatita, bentonita, diatomita e materiais de carbono (D.L. SPARKS,2003).

A aplicação de materiais sólidos eficientes, oriundos de minérios naturais, tem chamado bastante atenção nos últimos tempos, por permitir uma remoção maior do fósforo em comparação aos métodos convencionais. Os materiais sintetizados têm inúmeras vantagens, devido à sua abundância, baixo custo e por serem atóxicos para o meio. (Di WANG,2018).

Algumas etapas importantes devem ser levadas em consideração como a relação ao efeito do pH, concentração inicial, tempo de contato, cinética de adsorção. A relação do efeito de pH é o aspecto mais considerável dentro do processo de adsorção, devido à sua variação interferir no resultado (SHIQUAN,2018).

O pH tem bastante relevância na qualidade da adsorção do fósforo, o intervalo que apresenta maior exatidão é de 5 a 7, sendo que, em valores menores que 3, ocorre a interferência da adsorção, comprometendo sua funcionalidade e exatidão (ROTHER,2008).

De todos os sorventes estudados para a realização da adsorção, os materiais modificados de carbono têm chamado bastante atenção nas últimas décadas (LIU,2013).

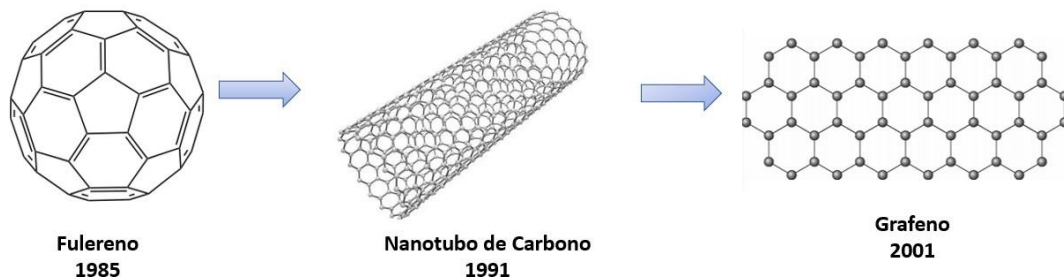
Os materiais de carbono, como o grafeno, têm sido bastante utilizados para a remoção de poluentes na água nos últimos anos, devido à sua grande área de adsorção, baixa densidade e uma grande quantidade de sítios ativos que promovem uma melhor adsorção com o meio (VADAHANAMBI,2013).

A aplicação de materiais de carbono, em especial de espécies de grafeno, para a remoção do fósforo presente na água tem tido resultados promissores na última década. Trabalhos realizados têm mostrado uma melhoria na remoção do nutriente, tornando-o bastante eficiente se comparado aos métodos de remoção tradicionais (MOHAMMED,2017).

4.4 Materiais de Carbono

O carbono é um elemento de extrema importância para a vida na terra, também é bastante aplicado para inúmeras tecnologias, devido à síntese dos seus materiais. Pode ser naturalmente encontrado de três maneiras, sendo elas, com diferentes configurações eletrônicas: diamante (sp^3), grafite (sp^2) e carbono amorfo (sp^2 e sp^3). Entretanto possuem alótropos sintéticos, como fulereno, nanotubos de carbono e grafeno (HIRSCH,2010). Na Figura 4 é possível observar os alótropos de carbono sintéticos com a relação do ano de seu descobrimento.

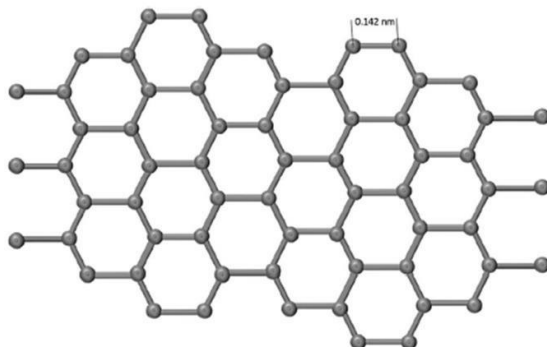
Figura 4-Alótropos de carbono sintético



Fonte: Adaptado de HIRSCH,2010.

O grafeno é um nanomaterial oriundo do mineral grafite, possui em sua estrutura 6 átomos de carbono distribuídos em anéis, onde são estendidos e alternados infinitamente no plano 2D (CASTRO, 2011). O grafeno tem seus átomos com hibridização sp^2 ligados em um retículo bidimensional, em uma rede hexagonal, com um átomo de espessura com a estrutura de “colméia”, figura 5, ligados a 0,142 nm de distância entre si (SÁ, 2011)

Figura 5-Estrutura do grafeno onde os átomos de carbono estão ligados em uma estrutura tipo de favo de mel



Fonte: PHIRI (2017)

Desde a sua descoberta em 2004 o grafeno tem sido utilizado em diferentes áreas, devido às suas características e funcionalidades (Novoselov,2012)

Segundo Lee (2008), de acordo com parâmetros obtidos pelo módulo de Young, há uma alta resistência mecânica, em alguns casos, de até 100 vezes maior do que filmes de ferro com a mesma espessura e 200 vezes maior do que a do aço.

De acordo com Geim (2009), devido às suas ligações covalentes inter atômicas, o grafeno se torna uma substância mais dura que o diamante capaz de fazer os planos se curvarem quando uma força mecânica é aplicada em sua estrutura. Na indústria eletrônica o grafeno é bastante utilizado, em transistores e em circuitos eletrônicos de alta frequência. O uso é devido às suas impressionantes propriedades eletrônicas, por possuir baixa densidade, e uma estrutura cristalina, diminuindo a probabilidade de dispersão de elétrons. (ALLEN,2009).

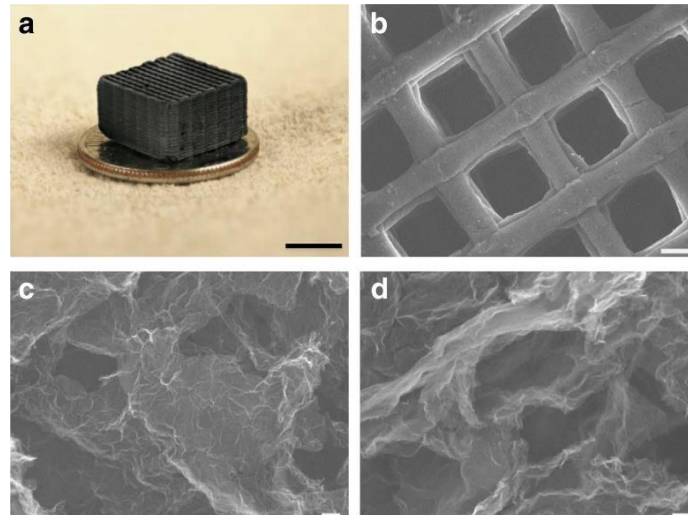
Uma outra funcionalidade que está sendo explorada das espécies grafeno é sua capacidade de remoção de poluentes da água, como metais pesados, não metais e nutrientes, devido ao seu grande número de sítios ativos e elevada área de adsorção (YEH, 2015).

Além de grafenos bidimensionais, é possível também a obtenção de folhas de grafeno oxidados, e grafenos tridimensionais (3D), tais como hidrogéis de óxido de grafeno reduzido, grafenos porosos e espumas de grafeno (LIU YS,2014).

No grafeno 3D (Figura 6), a microestrutura fornece uma grande área de superfície acessível para a formação de duplas camadas elétricas e um grande transporte de elétrons. Os tamanhos dos seus poros podem variar de centenas de

nanômetros a vários micromêtros (Qi, Z,2014). Na Figura 6, observa-se um conjunto de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de um Grafeno-3D

Figura 6-Material tridimensional de grafeno (a) grafeno 3D (b,c,d) MEV do material de grafeno



Fonte : ZHU (2015)

Dentre as principais aplicações dos nanomateriais tridimensionais de grafeno podeos citar:

- I. Remoção de corantes de águas contaminadas (CHEN, 2013).
- II. Remoção de óleos e solventes orgânicos (GE, J. et al, 2017)
- III. Remoção de metais pesados (VILELA,2016)
- IV. Dessalinização de água (WERBER, 2016)
- V. Mitigação de CO₂ e tratamento de ar (YUN, S, 2016)
- VI. Desenvolvimento de supercapacitores (SHIYONG, 2015)
- VII. Células solares (YIJU Li,2017)

Como já discutido os nanomateriais de grafeno 3D (3D-rGO), são bastante utilizados devidos suas funções, e propriedades, por isso foram escolhidos como adsorventes para estudo de adsorção de fosforo, importante no estudo é analisar os fatores que possam interferir no processo, como pH, força iônica, e temperatura. Analisando a aplicabilidade dos materiais podendo tornar soluções para vários problemas ambientais como a eutrofização, problema crescente em varias regiões do mundo.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada durante todo o trabalho é apresentada nos próximos tópicos, contendo os materiais utilizados e os métodos aplicados.

a. Materiais

Na Tabela 1, é mostrado uma lista de todos os reagentes e equipamentos utilizados.

Tabela 1- Materiais utilizados

Reagentes/Equipamentos
Otimização da metodologia para estudo de adsorção de P:
Molibidato de amônio
Tartarato Antimônio e Potássio
Ácido Ascórbico
Ácido oxálico
Fosfato de Potássio Dibásico Anidro P.A.
Oxidação do grafite:
Grafite natural
Ácido sulfúrico concentrado
Peróxido de Hidrogênio
Ácido clorídrico
Etanol
Acetona
Óxido de grafeno reduzido tridimensional (3D-rGO):
Ácido ascórbico
Equipamentos:
Agitador magnético
Espectrofotômetro UV-Visível BEL SP 2000 UV
Autoclave

Fonte: Autor (2019)

5.2 Metodologia

A metodologia utilizada no trabalho é dividida em três partes, otimização da metodologia para estudo de adsorção, síntese dos materiais tridimensionais, e aplicação dos nanomateriais na remoção de fósforo. A síntese dos nanomateriais inclui a fase de oxidação do grafite (HUMMERS; OFFEMAN, 1958), esfoliação do óxido de grafite e redução do óxido de grafeno por uma rota já desenvolvida em nosso grupo de pesquisa, GQMATE Pampa. Após a sínteses, realizaram-se os testes de sua eficácia na remoção de fosforo da água em sistemas controlados e aplicação em

um sistema real. Os experimentos foram feitos no laboratório de química da Universidade Federal do Pampa, campus Caçapava do Sul.

5.3 Otimização da metodologia para estudo de adsorção de fósforo.

A metodologia para estudo de adsorção do fósforo nos nanomateriais tridimensionais foi realizada a partir da adaptação e otimização do trabalho de SCHNITZLER (2008). E seguiu a seguinte ordem:

- 1) Preparo da solução de reagente de molibdato com $0,205 \text{ mol. L}^{-1}$, realizada dissolvendo 2,533 g de molibdato de amônio em 10 mL de H_2O (Solução A).
- 2) Preparo da solução de reagente de Tartarato Antimônio e Potássio com $0,0027 \text{ mol. L}^{-1}$ (Solução B), realizada a partir da dissolução de 0,053 g de Tartarato Antimônio e Potássio em 10 mL de H_2O .
- 3) Preparo de uma solução de Ácido Ascórbico $0,16 \text{ mol L}^{-1}$, dissolvendo 0,2816 g do reagente em 10 mL de H_2O .
- 4) Preparo de uma solução de de Ácido oxálico $0,80 \text{ mol. L}^{-1}$, a partir da dissolução de 1,008 g do reagente em 10 mL de H_2O .
- 5) Preparo de uma solução mãe de fosfato de potássio dibásico anidro (K_2HPO_4). com $1,5 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$. Preparada dissolvendo-se 0,0653g do reagente K_2HPO_4 em 25 mL de H_2O . Uma diluição dessa solução deu origem a uma solução de $500 \mu\text{mol. L}^{-1}$ de K_2HPO_4 .

Em uma segunda etapa de cada umas das soluções (A e B) foram misturadas com 10 mL de ácido sulfúrico $4,5 \text{ mol. L}^{-1}$, para melhor solubilidade.

Preparo da curva analítica

Para construção da curva analítica, foram utilizados balões volumétricos de 25 mL, contendo quantidades de K_2HPO_4 que deram origem a soluções na faixa de concentração de 10 a $150 \mu\text{mol. L}^{-1}$. Para cada ponto adicionou-se 125 μL da solução de molibdato, 63 μL de ácido ascórbico, 63 μL de ácido oxálico, após os balões foram completados com H_2O . A absorvâncias das soluções finais foram medidas num Espectrofotômetro UV-Visível BEL SP 2000 UV, no comprimento de onda de 880 nanômetros.

5.4 Síntese dos materiais tridimensionais de Grafeno

As etapas da síntese incluem a oxidação química do grafite, esfoliação do óxido de grafite para o óxido de grafeno e a redução do óxido de grafeno para o óxido de grafeno reduzido, a metodologia aplicada, foi de Hummers e Offeman (1958) modificada por (MATOS, 2015).

Um cuidado que se deve ter com o processo do oxido de grafeno, é na realização de uma rota ambiental amigável, com o intuito da diminuição de reagentes tóxicos e nos gastos. O ácido ascórbico é escolhido como agente redutor, conhecido como vitamina C. Esse reagente tem como propriedade uma capacidade moderada de redução e ausência de toxicidade (DAVIES, 2007). E além de não prejudicar o meio ambiente, apresenta um preço acessível comparado aos demais.

5.5 Oxidação do grafite (GrO)

A realização do processo de oxidação do grafite é baseada no método de Hummers e Offeman (1958). Utiliza-se 1,0 g de grafite natural (20nm) em um balão de fundo redondo, em banho de gelo, no mesmo balão adiciona-se 60 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), seguido de quinze minutos de agitação em agitador magnético. Remove o banho de gelo e acrescenta lentamente 3,5 g de permanganato de potássio ($KMnO_4$), permanecendo em agitação branda em temperatura ambiente por 2 horas.

Após as 2 horas, o sistema reacional é levado novamente em banho de gelo e adiciona-se lentamente 200 mL de água deionizada (H_2O). Essa mistura permanece sob agitação por 10 minutos e em seguida, adiciona 3,0 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), o processo é deixado em decantação por aproximadamente 65 horas.

Após o tempo de 65 horas, inicia-se o processo de lavagem. Este procedimento consiste em 4 etapas, a adição de reagentes na solução, agitação branda em agitador magnético, decantação do material e posterior remoção do líquido residual, de forma a lavar o óxido de grafite. Realiza-se um total de 5 lavagens.

A solução contendo o óxido de grafeno é transferida para um béquer, adicionando 500 mL de água deionizada e agita-se a mistura por 1 minuto. O material em suspensão na mistura decanta depois de 1 hora e o líquido residual da solução foi removido com uma pipeta.

Na segunda lavagem acrescenta 250,0 mL de ácido clorídrico 10% (HCl) na solução anterior decanta do óxido de grafite ocorreu em 20 minutos.

A terceira lavagem, adiciona 250 mL de etanol, com 1 minuto em agitação e esperando 1 hora para decantação. Na quarta lavagem, adiciona-se 250 mL de acetona e o tempo de decantação também é de 1 hora. Na quinta e última lavagem, utiliza-se 500 mL de água deionizada, e após é levado a decantação por 15 horas.

O óxido de grafite é transferido para um balão volumétrico 500 mL, e adiciona H₂O deionizada até completar o volume. Posteriormente a solução de GrO é armazenado em um frasco, o qual mantido em refrigeração para a conservação.

5.6 Redução do óxido de grafeno (GO) para o óxido de grafeno reduzido tridimensional (3D-rGO)

Utiliza-se 25 mL de óxido de grafeno (GO), e 25 mL de H₂O, em um béquer de 100,0 mL. Em cada uma das dispersões de GO, adiciona-se diferentes concentrações do ácido ascórbico que agirá como agente redutor. Foram preparadas 4 diferentes amostras do 3D-rGO por obtenção de uma variação da concentração do ácido ascórbico.

As massas do redutor adicionados foram, 0,0440 g, 0,0880 g, 0,2200 g, e 0 g, sendo a última a amostra controle. As soluções serão agitadas com o auxílio de um bastão de vidro até a completa dissolução. As amostras são submetidas à autoclave por 90 minutos a 120°C.

Após esse processo, ocorre a redução do óxido de grafeno para óxido de grafeno reduzido (3D – rGO). O material sólido é separado do líquido por filtração. As amostras são lavadas lentamente com H₂O deionizada e transferidas para um vidro de relógio para a secagem na estufa a 60°C por 12 horas.

Após a secagem os materiais tridimensionais baseados em grafeno estão prontos para aplicação.

5.7 Comprovação espectroscópica da adsorção do fósforo no nanomateriais tridimensionais de grafeno

Para a comprovação da adsorção do fósforo no nanomateriais tridimensionais de grafeno foram realizadas medidas de espectroscopias Raman e infravermelho (FTIR) utilizou amostra de 3D-rGO pura, e uma amostra de 3D-rGO após o processo de adsorção do fósforo. O equipamento utilizado foi o *Renishaw Raman Imaging Microscope System 3000* acoplado a um microscópio óptico.

As amostras foram caracterizadas por FTIR no modo de refletância total atenuada (ATR) através do equipamento espectrofotômetro Vertex-70 (Bruker).

5.8 Aplicação dos nanomaterias

No presente trabalho a capacidade desses nanomateriais removerem o fósforo da água via adsorção avaliada em função da mudança de parâmetros como pH, força iônica, temperatura. A metodologia de estudo de adsorção foi adaptada dos trabalhos de Vansudesan (2016) e Zong (2013), sendo modificadas de acordo com a disponibilidade de equipamentos e reagentes.

5.8.1 Efeito do pH

O estudo do processo de adsorção em função do pH foi realizado da seguinte forma: 5 mL de uma solução de concentração de 100 mol. L⁻¹ do reagente Fosfato de Potássio Dibásico Anidro P.A. (K₂HPO₄) foi colocado em 3 diferentes tubos de ensaio, tendo os valores de pHs ajustados para 7, 3 e 12, . O pH foi ajustado com o auxílio do pHmetro, e dos reagentes, ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), de 0,05 mol/L , e 0,01 mol/L de respectivas concentrações.

Após coloca-se uma massa de 10 mg do 3D-rGO em cada tubo, deixando o material interagindo com as soluções por um período de 24 horas, em agitação. Após esse tempo, realiza-se mede-se o valor da absorbância da solução no Espectrofotômetro de UV-Visível BEL SP 2000 UV, em 880nm para quantificar o fósforo remanescente e por diferença calcular concentração adsorvida no material.

Para cálculo de capacidade de adsorção é utilizado a seguinte equação:

$$\text{Adsorção} = \frac{\text{N}^\circ \text{ de moles de adsorvato}}{\text{g ou área de adsorvente}}$$

(Equação 1)

Adsorção=mg/g

Para cálculo da Eficiência da adsorção é utilizado a seguinte equação:

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} * 100$$

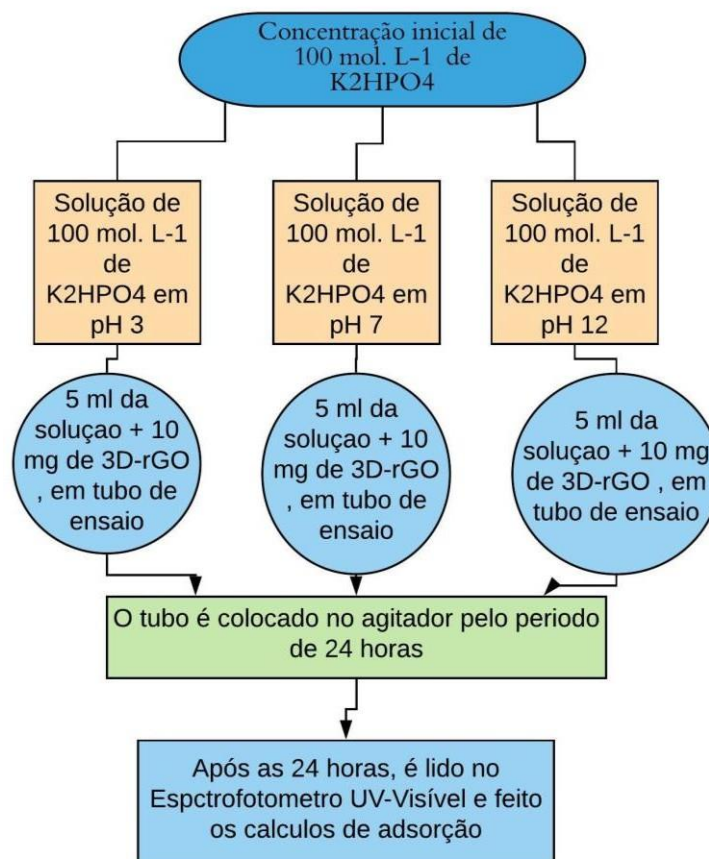
(Equação 2)

C_i=Concentração inicial

C_f=Concentração final

Na Figura 7, é representado em fluxograma a metodologia aplicada.

Figura 7 Fluxograma da metodologia de Efeito de pH



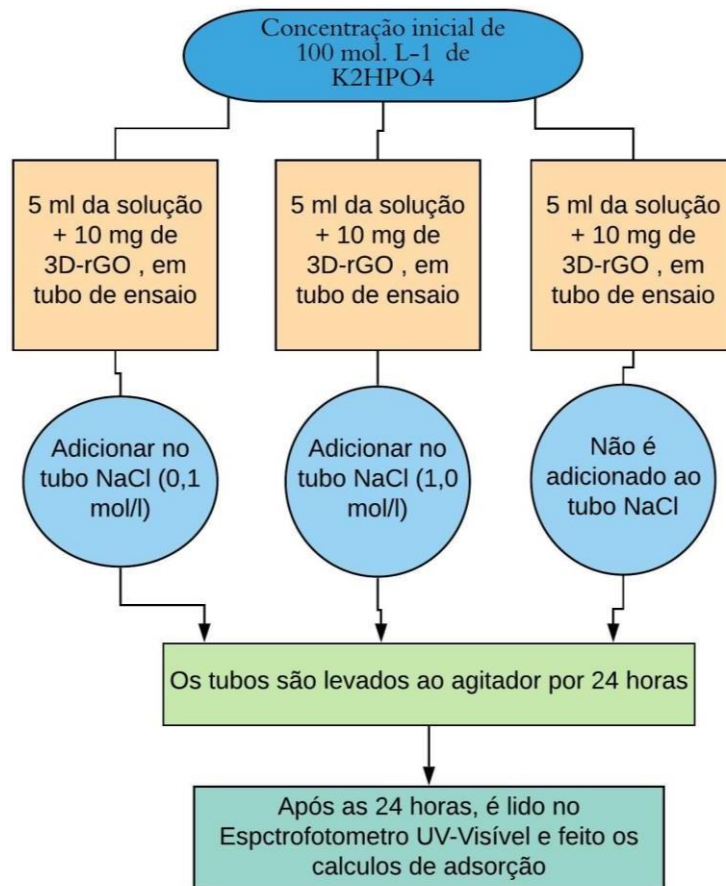
5.8.2 Força Iônica

No estudo de força iônica, o processo de adsorção se inicia com o preparo de uma solução de fósforo conhecida, 100 mol. L^{-1} , do reagente Fosfato de Potássio Dibásico Anidro P.A. (K_2HPO_4), para estudo de força iônica é necessário a utilização de um tipo de sal, com intuito de aumentar a quantidade de elétrons livres, o escolhido foi o Cloreto de Sódio (NaCl), no estudo utilizou-se diferentes concentrações do sal, sendo: 0, 1,0 e 0,1 mol. L^{-1} .

Em cada tubo de ensaio foi colocado 5 mL da solução de K_2HPO_4 , dissolvendo as diferentes massas de NaCl em cada um dos tubos. Após coloca-se uma massa de 10 mg do 3D-rGO em cada tubo, deixando o material interagindo com as soluções por um período de 24 horas, em agitação. Após esse tempo, mede-se o valor da absorbância da solução no Espectrofotômetro de UV-Visível BEL SP 2000 UV, em 880nm para quantificar o fósforo remanescente e por diferença calcular concentração adsorvida no material.

Na Figura 8, é esquematizado um fluxograma para um melhor entendimento da metodologia aplicada.

Figura 8 Fluxograma da metodologia de força iônica



Fonte: Autor (2019)

5.8.3 Efeito de Temperatura

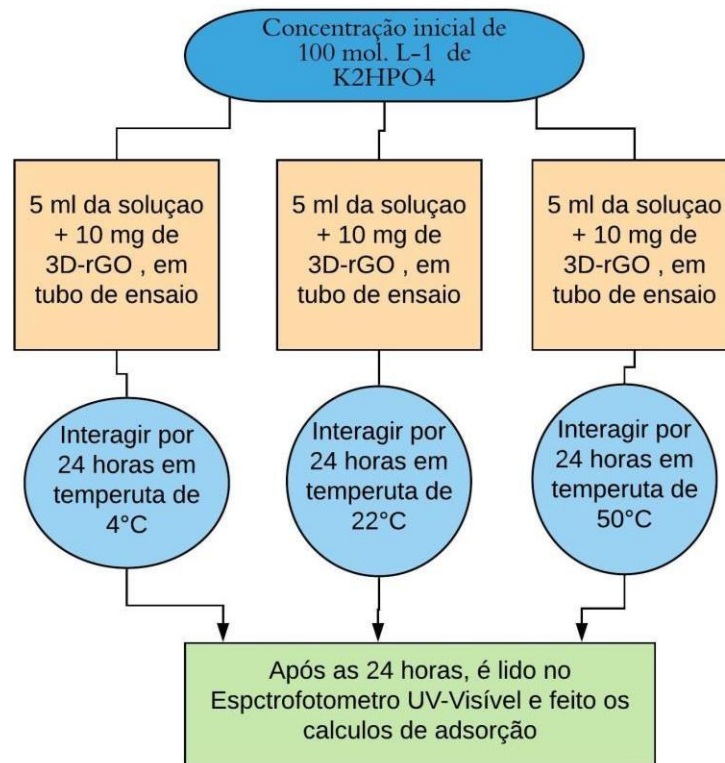
No estudo de efeito de temperatura é analisado como o processo de adsorção é afetado quando o meio se encontra em diferentes temperaturas, o método se inicia com o preparo de uma solução conhecida de fósforo, 100 mol. L⁻¹, do reagente Fosfato de Potássio Dibásico Anidro P.A. (K₂HPO₄), é utilizado 5 mL da mesma solução em cada tubo de ensaio, e junto é adicionado 10 mg do 3D-rGO, deixando interagir com a solução por 24 horas.

Durante o tempo, a temperatura dos tubos é controlada, sendo próximo de 4°C, 22°C e 50°C. Após o término do processo as amostras são levadas ao Espectrofotômetro de UV-Visível BEL SP 2000 UV, na qual são analisadas. Para

cálculo de capacidade de adsorção é utilizada a Equação 1, e para eficiência do processo Equação 2.

Na Figura 9, é representado em fluxograma a metodologia aplicada

Figura 9 Fluxograma da metodologia de efeito de temperatura



Fonte: Autor (2019)

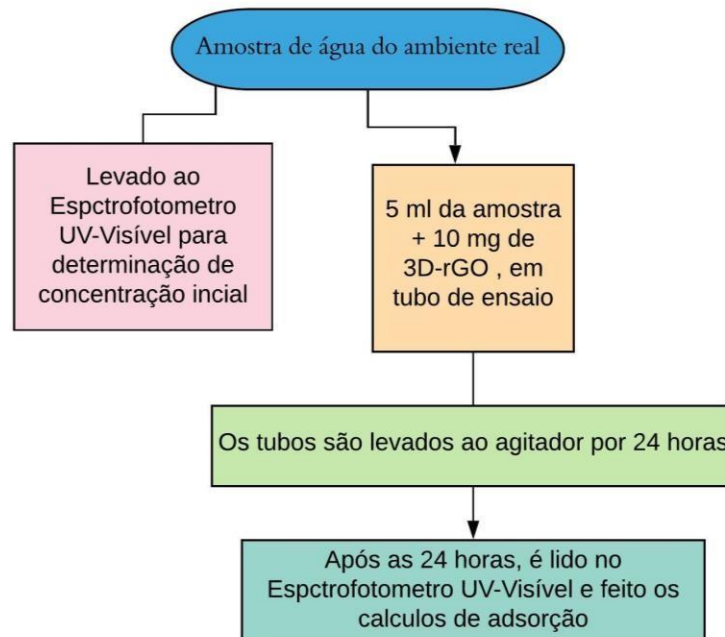
5.8.4 Aplicação do 3D-rGO em um ambiente real

Na Figura 10, é esquematizado um fluxograma para um melhor entendimento da metodologia aplicada. A análise inicia com a coleta das amostras de uma região eutrofizada, o local do ponto de coleta é mostrado na Figura 1 e Figura 2. Após a coleta é realizado a metodologia de SCHNITZLER (2008) com o intuito de quantificar a concentração de fósforo presente na água.

Para estudos de adsorção é utilizado 5 mL da amostra coletada em cada tubo de ensaio, é adicionado 10 mg de 3D-rGO, o qual interage com a solução por 24 horas, em agitação. Com a finalização do tempo os tubos são levados ao Espectrofotômetro de UV-Visível BEL SP 2000 UV, no quais são lidos em 880 nm, objetivando quantificar

o fósforo restante. Os cálculos de adsorção foram realizados com a utilização da Equação 1, para eficiência do processo Equação 2.

Figura 10 Fluxograma da metodologia do estudo de adsorção em ambiente real



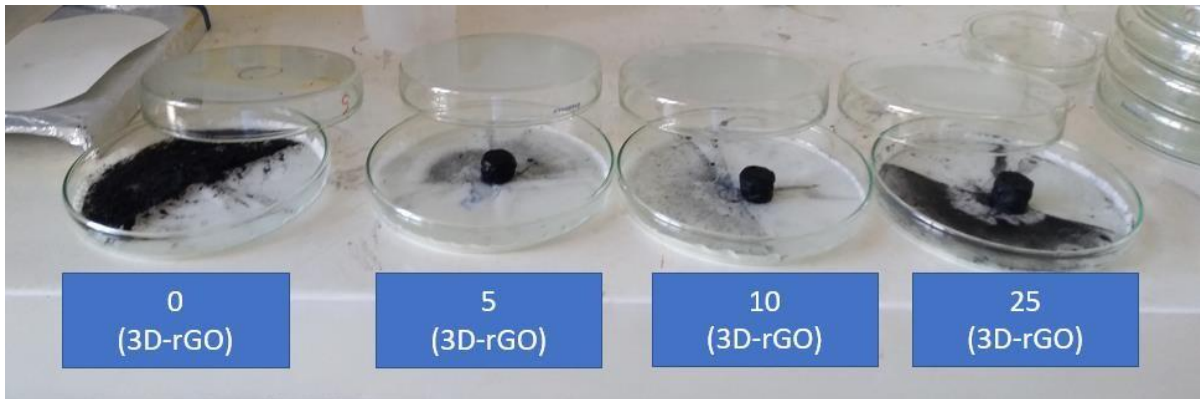
Fonte: Autor (2019)

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A figura 11 apresenta uma fotografia das amostras de 3D-rGO, com suas concentrações do agente redutor utilizado. Verificou-se uma maior compactação dos nano materiais à medida que a concentração do agente redutor aumenta.

Sendo a amostra #0 3D-rGO, o material com 0 g de Ácido Ascórbico, #5 3D-rGO, com 5 g de Ácido Ascórbico, #10 3D-rGO, 10 g de Ácido Ascórbico, #25 3D-rGO, 25 g de Ácido Ascórbico.

Figura 11 Amostras de 3D-rGO e suas concentrações de Ácido Ascórbico

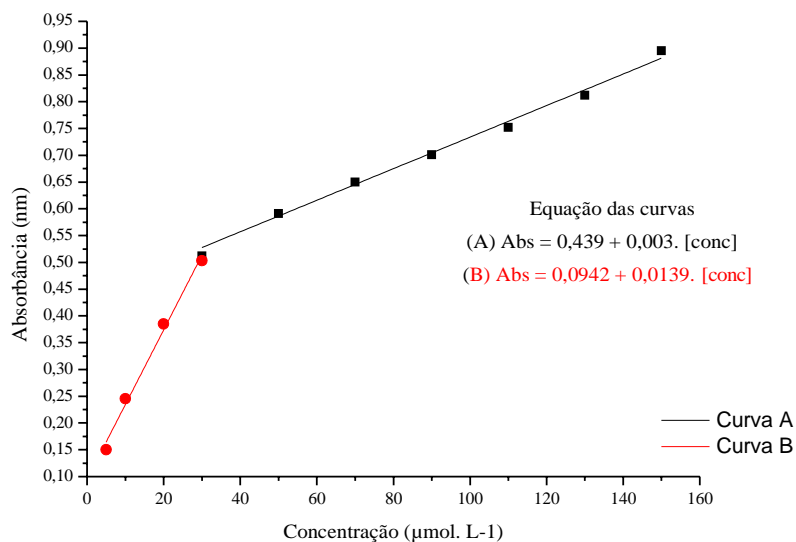


Fonte: Autor (2019)

6.1 Otimização da metodologia para estudo de adsorção de fósforo

Nas figuras 12, encontra as curvas analíticas do Fósforo, que é bastante utilizada para o trabalho, foi necessário a criação de duas curvas analíticas, para uma melhor exatidão da mesma, pois o processo foi repetido inúmeras vezes e foi concluído que com duas curvas seria o melhor desempenho do processo, para uma diminuição do erro e uma maior exatidão.

Figura 12 Curva Analítica do Fósforo



(A) $Abs = 0,439 + 0,003 \cdot [conc]$ (B) $Abs = 0,0942 + 0,0139 \cdot [conc]$

Fonte: Autor (2019)

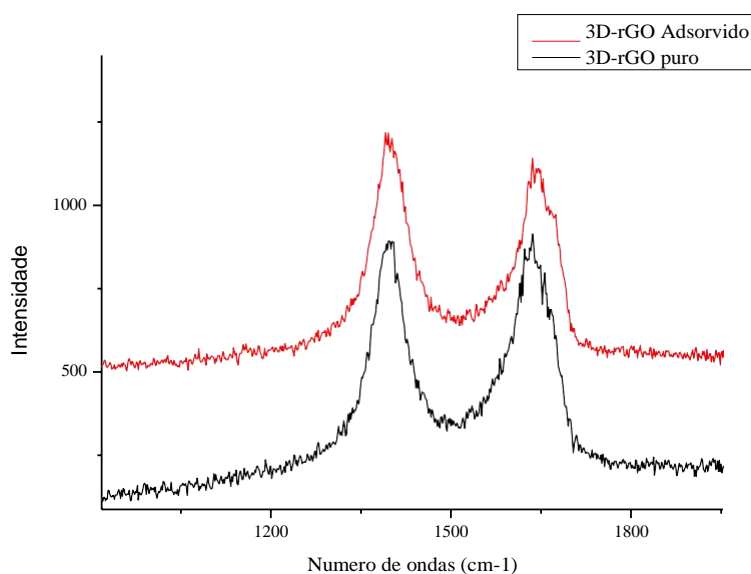
Possível identificar na Figura 12 (curva a), uma relação em concentração de fósforo versus absorvância, a faixa de concentração do nutriente varia no intervalo de 30 a 160 $\mu\text{mol. L}^{-1}$. A equação da reta é dada pelo valor de Absorvância = $0,003x + 0,439$ [P], que será bastante utilizada no decorrer do trabalho. O coeficiente de Correlação de Pearson (r) que é a relação entre as variáveis (X, Y), foi encontrado no valor de 0,9899, quanto mais próximo a 1, há uma maior exatidão no método (FIGUEIREDO,2009).

Na Figura 12 (curva b) é possível identificar uma relação em concentração de fósforo versus absorvância, a faixa de concentração do nutriente varia no intervalo de 5 a 300 $\mu\text{mol. L}^{-1}$. A equação da reta é obtida pelo valor de Absorvância = $0,0139x + 0,0942$ [P]. O Coeficiente de Correlação de Pearson (r), foi encontrado no valor de 0,9888, mostrando uma alta eficiência do método por chegar próximo a 1.

6.2 Espectroscopia Raman

Os resultados encontrados na espectroscopia Raman são apresentados na Figura 13. Na faixa espectral, são visivelmente observadas duas bandas características de materiais de carbono nas amostras: uma banda encontrada em $\sim 1360\text{ cm}^{-1}$, banda D e outra centrada em $\sim 1585\text{ cm}^{-1}$, banda G. Além disso, nota-se a presença de uma terceira banda menos evidente, em $\sim 1620\text{ cm}^{-1}$, a qual é denominada banda D'.

Figura 13 Espectroscopia Raman do 3D-rGO



Fonte: Autor (2019)

A presença destas bandas é algo bastante comum na literatura (MATOS,2015; Khalili,2016; Muzyka,2018), devido os alótropos de carbono apresentarem suas impressões digitais em espectroscopia Raman, com a presença de pelo menos uma das bandas D, G e D', em torno de 1350 cm^{-1} , 1580 cm^{-1} e 1620 cm^{-1} , respectivamente.

Em ambas amostras, é possível ver a banda D que está relacionada a falhas nas ligações sp^2 com a presença de defeitos na folha de grafeno, apresentando ligações incompletas (MATOS,2015; Muzyka,2018), e sua intensidade depende do número de defeitos e átomos de oxigênio presentes na superfície do material [186].

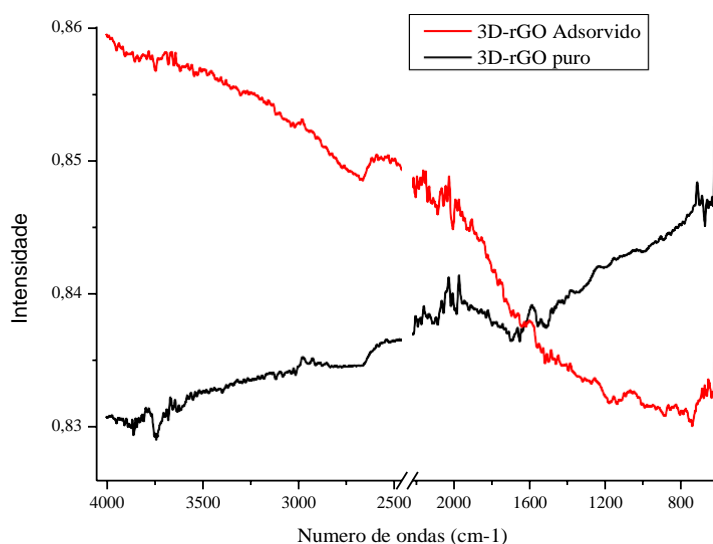
É presente nas amostras como já dito anteriormente a banda G referente ao movimento no plano dos átomos de carbono, sendo bastante sensível para efeitos de deformação. A posição e a intensidade dela podem trazer informações referentes ao grau de grafificação da amostra, onde deslocamentos para maiores números de onda indicam diminuição no grau. Mesmo assim, o alargamento da banda indica uma maior heterogeneidade. (FERRARI, 2006; FERRARI, 2007). Por fim, a banda D' também é relacionada à desordem ou defeitos na estrutura. O aumento da banda D' também pode indicar que alguma estrutura está interagindo com as folhas de grafeno. Esse aumento é observado no espectro do material (linha em vermelho) após a adsorção do fósforo.

As bandas do fósforo, são encontradas nas seguintes regiões de, 363, 438 e 467 cm^{-1} , que são as impressões digitais Raman típicas do nutriente, entretanto as mesmas e fósforo não podem ser vistas em nenhuma das amostras. O que não indica que o fósforo não foi adsorvido uma vês que o sinal Raman do Carbono é muito mais intenso que o do fósforo. (RAMIREDDY, 2015).

6.3 Infravermelho de Fourier (FTIR)

Na figura 14, são mostrados os espectros de FTIR referente as duas amostras, ambas de 3D-rGO.

Figura 14 Espectroscopia de infravermelho (FTIR) do 3D-rGO



Fonte: Autor (2019)

Comparando ambas amostras, é visível que o aparecimento de novas bandas relacionadas a grupos funcionais na amostra de 3D-rGO após a adsorção do que na que foi analisada após a adsorção (pois as bandas em 1348 – 1367 cm^{-1} , que são atribuídas ao grupo C-OH, são mais intensas no material onde não ocorreu a adsorção, possibilitando que no material adsorvido os grupos funcionais podem ter se ligados ao fosforo presente, ocorrendo uma quimissorção, ocorrendo alterações moleculares das substâncias envolvidas no processo(CARABANTE,2010; LIU, 2015).

A faixa na qual pode ser encontrado o fosforo de acordo com a literatura é nas bandas próxima a 1000 e 700 cm^{-1} (EISA,2015), nas amostras é possível ver uma diferença nessas bandas quando comparadas, essas bandas estão presente no material após adsorção, possibilitando crer que seja o fosforo que fica aderido após o processo de adsorção.

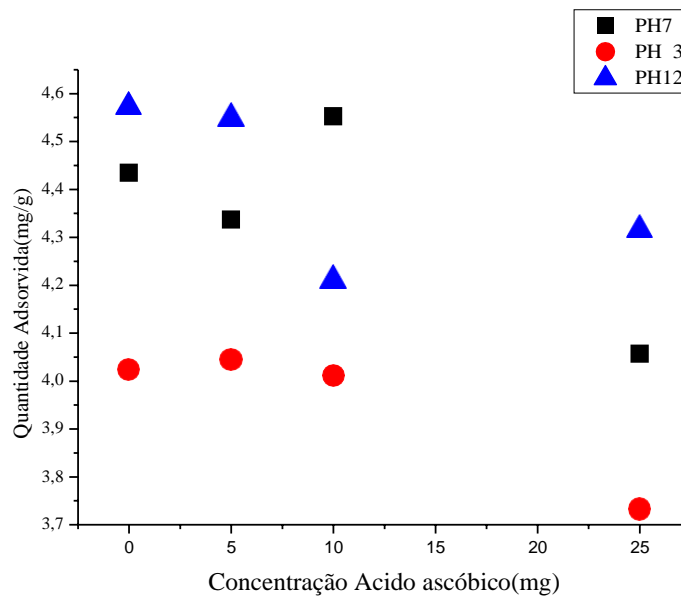
6.4 Aplicações dos nanomateriais

A seguir estão os resultados e discussão referente aos testes das aplicações dos nanomateriais desenvolvidos, relacionando com fatores que podem influenciar sua eficácia.

6.4.1 Efeito do pH

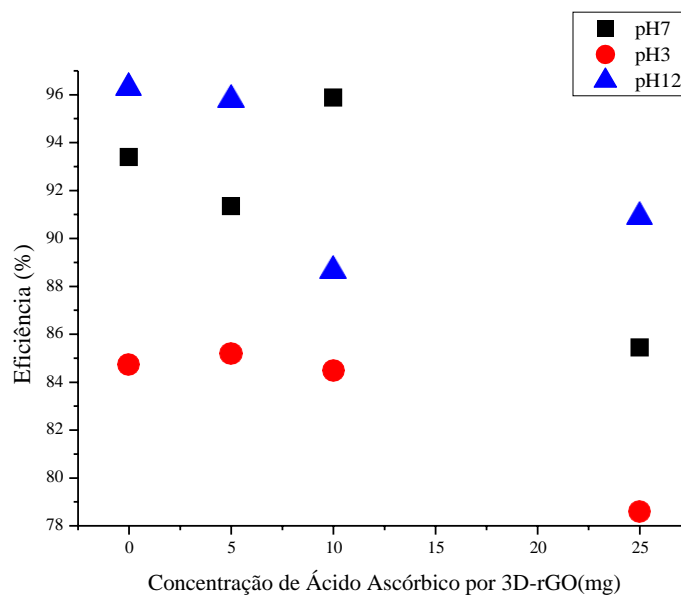
Nas Figuras 15 e 16, é possível verificar os resultados da adsorção de $(\text{PO}_4)^{3-}$ (figura 15) e a eficiência do processo (figura 16), utilizando os nanomateriais 3D-rGO, logo é analisado como o funcionamento pode ser influenciado na presença de diferentes pH.

Figura 15 Capacidade de Adsorção de $(\text{PO}_4)^{3-}$ em diferentes pH



Fonte: Autor (2019)

Figura 16 Eficiência da adsorção de $(\text{PO}_4)^{3-}$



Fonte: Autor (2019)

Possível verificar que todos os materiais obtiveram boa capacidade de adsorção do $(\text{PO}_4)^{3-}$, nota-se uma maior capacidade de adsorção e eficiência em pH mais neutros e básicos, no intervalo de 7-12, obtendo uma eficiência média de 91,5% no pH 7, e 93% no pH 12, em meio mais básico, conforme diminui o pH o tornando mais ácido, descreve a capacidade e a eficiência da adsorção, sendo a eficiência média de 83%.

Os nanomateriais de grafeno 3D-rGO, foram capazes em seu ponto maior de eficiência a remoção de 4,6 mg/g do nutriente, também é possível verificar que quanto menor a presença do agente redutor há uma maior eficácia do procedimento.

Os 3D-rGO mostraram uma maior eficácia comparado com outros trabalhos com o mesmo objetivo como o de Lui (2016), e os materiais desenvolvidos obtiveram uma eficiência próxima com o do Vasudevan (2012), entretanto os materiais desenvolvidos pelo pesquisador, não são eficazes em ambientes com o pH maiores que 5-7, tornando os 3D-rGO mais eficazes, e o tornando mais versáteis por poderem ser aplicados para efluentes básicos.

Em todos os casos em ambientes mais ácidos, (pH= 3) há uma dificuldade de remoção de fósforo mesmo com materiais oriundos de carbono como de outra origem. (LIU,2018; ROTHE,2008).

O melhor desempenho da adsorção, é notado no material com o que não contém concentração de agente redutor, 0 (3D-rGO), devido a presença de grupos funcionais, quanto a menor concentração de Ácido Ascórbico, há uma maior presença de grupos funcionais, como confirmado na Espectroscopia FTIR, como a presença de carboxilas e hidróxilas (SITKO et al., 2013), que influenciam de forma positiva no processo de remoção, devido ao aumento do grupo OH na solução, já confirmado no Raman, a repulsão eletrostática é aumentada devido a competição de íons hidroxilas com fosfato no sítios ativos, e ocupando seus lugares (LI et al, 2011; ZHANG, 2012).

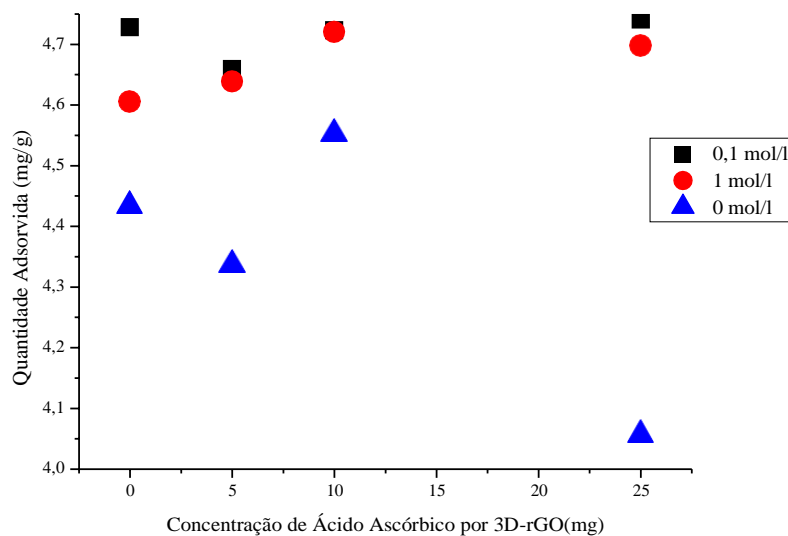
A adsorção do fosfato se manteve um valor constante, próximo ao pH 7, atribuídos aos efeitos de troca iônica e interação ácido-base de Lewis (ZONG, 2013).

6.4.2 Força Iônica

É possível verificar nas Figuras 17 e 18, os resultados da adsorção de $(\text{PO}_4)^{3-}$ com diferentes concentrações de NaCl (figura 17) e a eficiência do processo (figura 18), utilizando os nanomateriais 3D-rGO, analisando como o funcionamento pode ser

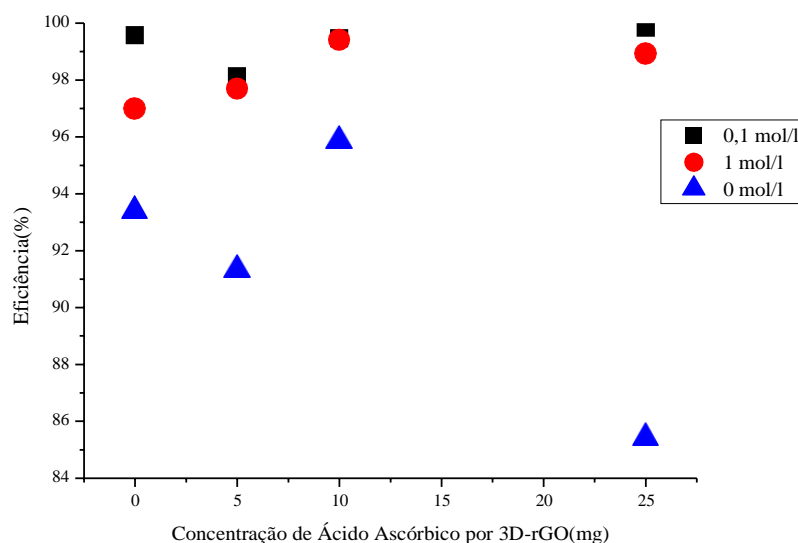
influenciado com a interação da força iônica, que ao adicionar o NaCl acaba forçando a troca de íons na solução .

Figura 17 Capacidade de Adsorção de $(\text{PO}_4)^{3-}$ com concentrações de NaCl



Fonte: Autor (2019)

Figura 18 Eficiência da adsorção de $(\text{PO}_4)^{3-}$



Fonte: Autor (2019)

Verifica-se que em todos os casos houve uma boa adsorção do material, já que todos obtiveram bons resultados. Entretanto, é notável a diferença com a presença de NaCl, mesmo que baixa, visível que em todos os materiais de 3D-rGO, independentemente da quantidade utilizada do reagente redutor, com o

adicionamento do sal todas as amostras obtiveram um melhor desempenho comparando com o que não há a presença do mesmo.

Comparando com o material que obteve um melhor desempenho, o 3D-rGO, obteve uma remoção de 4,8 mg/g de $(\text{PO}_4)^{3-}$ quando adicionado NaCl, enquanto o mesmo material quando não adicionado o sal obteve uma remoção de 4,4 mg/g de $(\text{PO}_4)^{3-}$.

A eficiência do processo também foi bastante diferente quando utilizado o NaCl na solução, em concentração de 0,1 mol. L⁻¹ do sal, obteve uma eficácia média de adsorção de 99,24 %, quando em concentração de 1,0 mol. L⁻¹, encontrou-se a eficácia média de 98,25%. Quando não adicionado o sal obtém uma eficiência de 91,56%, provando que mesmo que pequena há uma diferença na adsorção quando na solução há uma maior quantidade de íons.

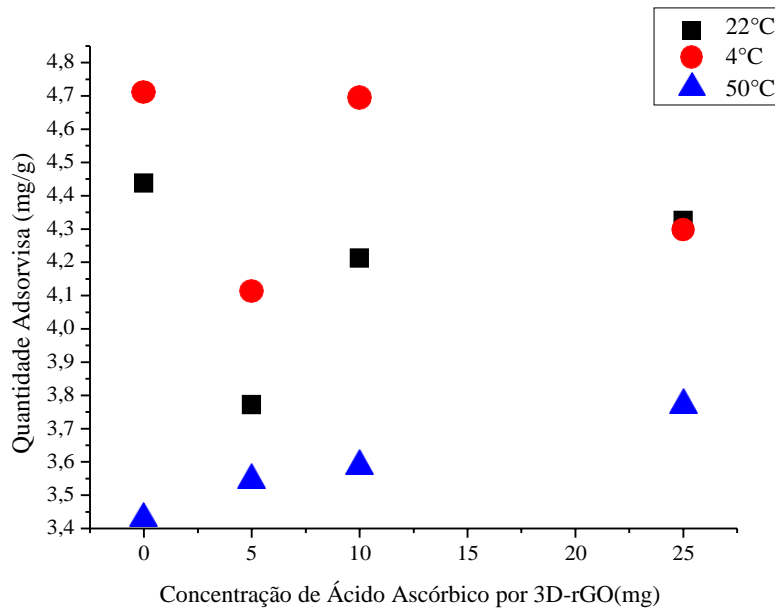
O pesquisador Zong(2013) confirmou que a adsorção do fosfato no adsorvente é influenciada pelo aumento da força iônica, em seu trabalho aonde teve uma leve influência, indicando que o processo de adsorção é governado por um mecanismo de adsorção complexo, necessitando mais estudos remetendo a força iônica devido a complexidade. Resultados semelhantes foram observados em estudos anteriores publicados (ZHANG, 2009; KANG; 2011).

Pode-se notar nos resultados que não se segue uma linearidade, isto pode ser explicado pela diferença da porosidade do material estudado, e em todos os resultados é perceptível a falta de linearidade pelo autor, entretanto todas as vezes que o resultado é repetido, aparece o mesmo resultado.

6.4.3 Efeito da Temperatura

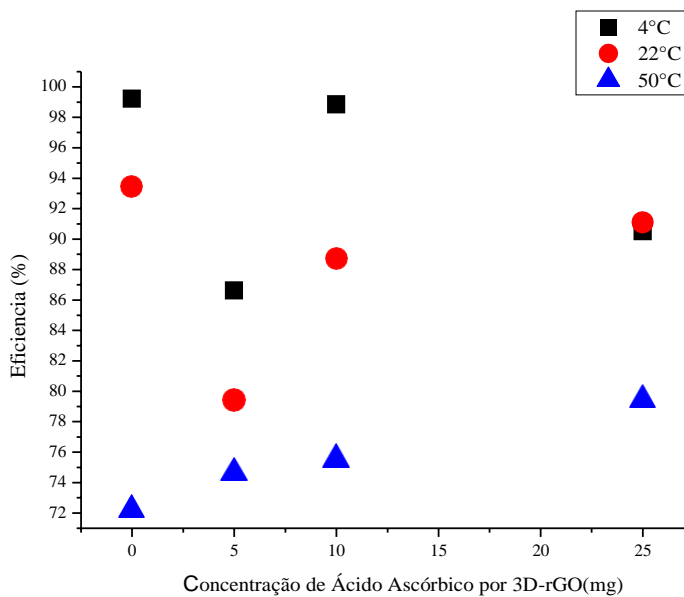
Nas Figuras 20 e 21, é possível verificar os resultados da adsorção de $(\text{PO}_4)^{3-}$ (figura 19) e a eficiência do processo (figura 20), utilizando os nanomateriais 3D-rGO, é analisado como o funcionamento pode ser alterado quando a adsorção é realizada em diferentes temperaturas, sendo 4°C, 22°C e 50°C.

Figura 19 Capacidade de Adsorção de $(PO_4)^{3-}$ em variações de temperatura



Fonte: Autor (2019)

Figura 20 Eficiência da adsorção de $(PO_4)^{3-}$



Fonte: Autor (2019)

É possível verificar em todos os casos uma boa adsorção do Fosfato no material de 3D-rGO em todos os casos estudados, independente da concentração de agente redutor do material ou da temperatura presente.

Entretanto a variação da temperatura interferiu significativamente nos resultados, nota-se que em temperaturas mais baixas e ambientes obteve uma

adsorção melhor do que quando em temperaturas mais elevadas, o mesmo pode ser observado em trabalhos anteriormente publicados. Assim como mostrado nos trabalhos já publicados (ZONG, 2013; LIU, 2015; MAHDAVI, 2016) que em todos os resultados mostraram que conforme aumenta a temperatura diminui a capacidade de adsorção.

O aumento da temperatura e o decréscimo da eficiência da adsorção, pode se tornar um grande problema, já que a eutrofização é um processo mais comum de ocorrer em ambientes de climas quentes (COSTA, 2018), logo devido a altas temperaturas da água dificultara a remoção do contaminante.

A eficiência do processo obteve uma variação grande em diferentes temperaturas, nota-se que conforme há um aumento da temperatura, menor é a eficiência do processo, a eficiência media na menor temperatura foi de 93,80% de adsorção, em temperatura ambiente, próximo de 22°C, obteve uma eficiência média de 88,20%, enquanto que em temperaturas elevadas, a eficiência diminuiu, próximo de 75,48%.

Assim como no resultado de pH discutido nos tópicos anteriores, é possível determinar que novamente o material que possuiu uma melhor adsorção foi o com não possui agente redutor, que já exemplificado anteriormente a interação dos grupos funcionais e como influenciam na adsorção.

Portanto, conforme aumenta a temperatura há uma diminuição da eficiência de adsorção do material, logo a adsorção do fosfato no nano material de 3D-rGO, é uma reação endotérmica (MAHDAVI, 2016).

6.4.4 Aplicação do 3D-rGO em um ambiente real

É possível verificar na Figura 21 os resultados da eficiência do processo de adsorção utilizando os nanomateriais 3D-rGO, sendo analisado em um ambiente real, com possível presença de eutrofização.

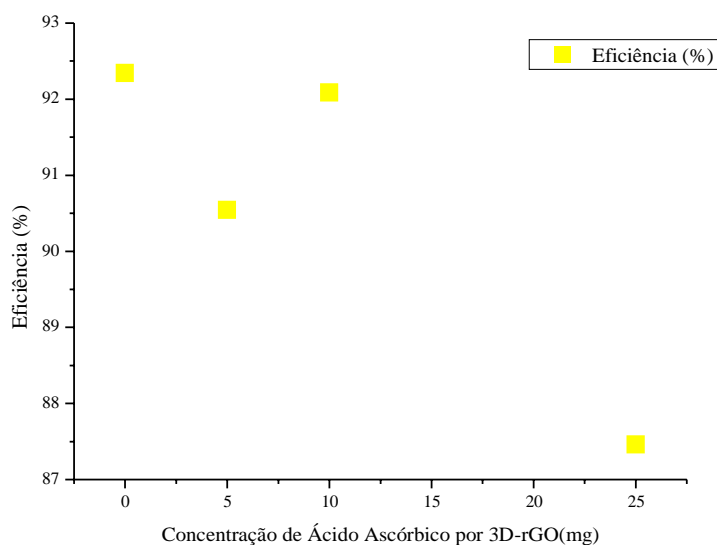
Diferente das análises de efeito de pH, força iônica e temperatura que se iniciavam com uma solução conhecida de fosforo ($100 \mu\text{mol. L}^{-1}$), realizada em laboratório, no caso do ambiente real se iniciou com uma concentração do nutriente de $27,5 \mu\text{mol. L}^{-1}$, presente nas amostras coletadas, os resultados são mostrados na Tabela 2. Vale ressaltar que a amostra coletada possuía o pH próximo a 7 e a temperatura encontrada era de 20°C.

Tabela 2- Concentração do $(PO_4)^{3-}$ encontradas na água antes e após a interação com o nano material

Material	Concentração inicial	Concentração final
0 3D-rGO	27,5 $\mu\text{mol. L}^{-1}$	2,14 $\mu\text{mol. L}^{-1}$
5 3D-rGO	27,5 $\mu\text{mol. L}^{-1}$	2,64 $\mu\text{mol. L}^{-1}$
10 3D-rGO	27,5 $\mu\text{mol. L}^{-1}$	2,21 $\mu\text{mol. L}^{-1}$
25 3D-rGO	27,5 $\mu\text{mol. L}^{-1}$	3,51 $\mu\text{mol. L}^{-1}$

Fonte: Autor (2019)

Figura 21 Eficiência da adsorção de $(PO_4)^{3-}$



Fonte: Autor (2019)

Verifica-se que em todas amostras houve uma boa adsorção do material, obtendo resultados satisfatórios. A eficiência do processo foi alta, visto que o material mais eficiente conseguiu remover 92,3 % do nutriente presente na água, e o valor médio de todos os materiais próximo 90% de remoção.

O material mais eficiente foi o 0 3D-rGO, sendo o que não apresenta agente redutor, porem o que contém uma maior quantidade de grupos funcionais, como já discutidos nos demais resultados e comprovados na Espectroscopia FTIR.

Portanto pode se dizer que o material possui alta capacidade de remoção de $(PO_4)^{3-}$, sendo bastante aplicável a amostras reais, possibilitando o tratamento de efluentes e regiões com presença do nutriente.

7. Conclusão

A síntese realizada dos nanomateriais de grafeno 3D é semelhante aos descritos na literatura, quanto grupamentos funcionais e a sua morfologia, e defeitos cristalinos. Entretanto com a vantagem de ser obtidos com um custo menor e de forma ambientalmente amigável, evitando problemas ambientais, e com a aplicabilidade em países em desenvolvimento por necessitar de menos gastos comparados com os demais. Foi observado que apresentam um desempenho semelhante ou superior aos existentes na literatura, quanto à remoção de fosfato na água.

O nanomaterial mais eficaz do trabalho conseguiu uma eficiência de remoção próximo a 99 %, sendo capaz de remover 4,70 mg/g de $(\text{PO}_4)^{3-}$ da água. O fatores como pH, força iônica, e temperatura influenciam diretamente na eficiência do material. Notou-se que em pH neutros e básicos o material consegue remover o anión fosfato melhor do que em pH mais ácidos, a temperatura também influencia diretamente no resultado, pois observou-se que com o aumento da temperatura se tem uma eficiência menor, o acréscimo de NaCl, com a finalidade de estudar a força iônica, também influenciou o resultado, mostrou que com a adição do sal, houve uma melhor adsorção, contudo, faz-se necessários um aprofundamento nas análises de força iônica, utilizando-se tecnologias de maior precisão quantitativa, e ou cálculos teóricos a fim de elevar a confiabilidade dos resultados, já que não é muito discutida na literatura.

Os materiais de grafeno do trabalho foram bastante eficientes para remoção do Fosfato em água de um ambiente real, mostrando que eles são bastantes promissores e aplicáveis, podendo ser uma alternativa para remoção de fosforo do ambiente, visto que o nutriente em altas concentrações pode acarretar problemas de eutrofização. Os materiais podem abranger outras vertentes em um vasto campo de pesquisas, incluindo geoquímica ambiental, química de materiais, física, engenharia ambiental, engenharia de materiais etc.

8. REFERÊNCIAS

ALLEN, Matthew J.; TUNG, Vincent C.; KANER, Richard B. Honeycomb carbon: a review of graphene. **Chemical reviews**, v. 110, n. 1, p. 132-145, 2009.

BARBOSA, F. T. et al. Phosphorus losses in water and sediments in runoff of the water erosion in oat and vetch crops seed in contour and downhill. **Soil and Tillage Research**, v. 106, n. 1, p. 22-28, 2009.

BEUSEN, Arthur HW et al. Global riverine N and P transport to ocean increased during the 20th century despite increased retention along the aquatic continuum. **Biogeosciences**, v. 13, n. 8, p. 2441-2451, 2016.

CEVIK, U. Ğ. U. R. et al. Radiological and chemical assessment of phosphate rocks in some countries. **Journal of hazardous materials**, v. 182, n. 1-3, p. 531-535, 2010.

CARABANTE, Ivan et al. In situ ATR–FTIR studies on the competitive adsorption of arsenate and phosphate on ferrihydrite. **Journal of colloid and interface science**, v. 351, n. 2, p. 523-531, 2010.

CAMPOS, Rosane Hein de et al. **Estudo da remoção de carbono e nitrogênio de efluentes urbanos em um reator de leito fluidizado operado em bateladas sequenciais**. 2006.

CAO, Xiehong; YIN, Zongyou; ZHANG, Hua. Three-dimensional graphene materials: preparation, structures and application in supercapacitors. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 6, p. 1850-1865, 2014.

CASTRO, M. O. **Síntese de grafeno pelo método CVD**. 2011. 84 f. Dissertação (Mestrado em Física). Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2011.

Chen, Y., Chen, L., Bai, H. & Li, L. Graphene oxide–chitosan composite hydrogels as broad-spectrum adsorbents for water purification. **J. Mater. Chem. A** 1, 1992–2001 (2013).

CORDELL, D.; DRANGERT, J. O.; WHITE, S. The story of phosphorus: global food security and food for thought. **Global Environmental Change**, v. 19, p. 292-305, 2009.

COSTA, Jéssica Alves da et al. Eutrophication in aquatic ecosystems: a scientometric study. **Acta Limnologica Brasiliensia**, v. 30, 2018.

DE LA CRUZ, Enedina Francisco et al. Zeta potential of modified multi-walled carbon nanotubes in presence of poly (vinyl alcohol) hydrogel. **International Journal of Electrochemical Science**, 2012.

D.L. Sparks, Environmental Soil Chemistry, **Academic Press**, San Diego, 2003.

DAVIES, Michael B.; PARTRIDGE, David A.; AUSTIN, J. A. Vitamin C: its chemistry and biochemistry. **royal society of chemistry**, 2007.

Di WANG, Yan et al. Static layer: A key to immobilization of phosphorus in sediments amended with lanthanum modified bentonite (Phoslock®). **Chemical Engineering Journal**, v. 325, p. 49-58, 2017.

DIMBERG, Peter H.; BRYHN, Andreas C. Predicted effects from abatement action against eutrophication in two small bays of the Baltic Sea. **Environmental earth sciences**, v. 72, n. 4, p. 1191-1199, 2014.

DUAN, Lei et al. Acid deposition in Asia: emissions, deposition, and ecosystem effects. **Atmospheric Environment**, v. 146, p. 55-69, 2016.

EISA, Mohammed Y.; DABBAS, M. A.; ABDULLA, Fatma H. Quantitative identification of phosphate using X-Ray diffraction and Fourier transform infra red (FT-IR) spectroscopy. **Int J Curr Microbiol App Sci**, v. 4, p. 270-283, 2015.

Ferrari, A.C., et al. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters*, v. 97, n. 18, p. 187401, 2006.

Ferrari, A.C. Raman spectroscopy of graphene and graphite: disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects. *Solid state communications*, v. 143, n. 1-2, p. 47-57, 2007. ISSN 0038-1098

FIGUEIREDO FILHO, Dalson Britto; SILVA JÚNIOR, José Alexandre da. Desvendando os Mistérios do Coeficiente de Correlação de Pearson (r). 2009.

GUALBERTO, F. M. **Otimização de processos de precipitação química na remoção de fósforo de esgotos sanitários mediante a utilização de sais de ferro como coagulante**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

Ge, J. et al. Joule-heated graphene-wrapped sponge enables fast clean-up of viscous crude-oil spill. *Nat. Nanotech*, 2017

HIRSCH, Andreas. The era of carbon allotropes. **Nature materials**, v. 9, n. 11, p.868, 2010.

HUMMERS JR, William S.; OFFEMAN, Richard E. Preparation of graphitic oxide. **Journal of the american chemical society**, v. 80, n. 6, p. 1339-1339, 1958

KANG, Sue A. et al. Phosphate uptake by TiO₂: Batch studies and NMR spectroscopic evidence for multisite adsorption. **Journal of colloid and interface science**, v. 364, n. 2, p. 455-461, 2011.

KAIMIN Fan, Jing Tang, Shiyun Wu, Chengfu Yang, Jiabo Hao. Adsorption and diffusion of lithium in a graphene/blue-phosphorus heterostructure and the effect of an external electric field. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2017.

KIM, Jongsik et al. Phosphate adsorption on the iron oxyhydroxides goethite (α -FeOOH), akaganeite (β -FeOOH), and lepidocrocite (γ -FeOOH): a ^{31}P NMR Study. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 10, p. 4298-4305, 2011.

KLEIN & AGNE, FÓSFORO: DE NUTRIENTE À POLUENTE! nº 8, p. 1713-1721, SET-DEZ, Rev. Elet. em Gestão, **Educação e Tecnologia Ambiental**, 2012.

Khalili, D. Graphene oxide: a promising carbocatalyst for the regioselective thiocyanation of aromatic amines, phenols, anisols and enolizable ketones by hydrogen peroxide/KSCN in water. *New Journal of Chemistry*, v. 40, n. 3, p. 2547-2553, 2016.

Keeley, J., Smith, A.D., Judd, S.J., Jarvis, P. Acidified and ultrafiltered recovered coagulants from water treatment works sludge for removal of phosphorus from wastewater. **Water Res**, 2016.

L. C. Guarda, L. George, L. H. F. Nascimento, L. F. S. Almeida, M. C. Almeida, R. Q. Pordeus, J. L. O. Santos, A. D. M. Vieira, O. D. Leite. Avaliação da contaminação da água de poços subterrâneos localizados na área urbana de Barreiras por espécies nitrogenadas. **Chemistry Conference of West Bahia - Orbital Vol. 6 No. Suppl. 1 - October 2014**

LEE, C.; WEI, X.; KYSAR, J. W.; HONE, J. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene. **Science**, v. 321, p. 385-388, 2008.

LI, Jie et al. Removal of Cu (II) and fulvic acid by graphene oxide nanosheets decorated with Fe₃O₄ nanoparticles. **ACS applied materials & interfaces**, v. 4, n. 9, p. 4991-5000, 2012.

Liu KONG, Lingjun et al. Accelerated phosphorus recovery from aqueous solution onto decorated sewage sludge carbon. **Scientific reports**, v. 8, n. 1, p. 13421, 2018.

Liu, S., Sun, Y., Wang, R., Mishra, S. B., Duan, H., & Qu, H. (2018). Modification of sand with iron and copper derived from electroplating wastewater for efficient adsorption of phosphorus from aqueous solutions: A combinatorial approach for an effective waste minimization. *Journal of Cleaner Production*, 200, 471-477.

LIU, S. et al. Antibacterial activity of graphite, graphite oxide, graphene oxide, and reduced graphene oxide: Membrane and oxidative stress. **ACS Nano** 5, 6971–6980, 2011

Luo, X., Wang, X., Bao, S., Liu, X., Zhang, W., & Fang. Adsorption of phosphate in water using one-step synthesized zirconium-loaded reduced graphene oxide. *Scientific reports*, 6, 39108. (2016).

LOGANATHAN, Paripurnanda et al. Removal and recovery of phosphate from water using sorption. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 847-907, 2014.

MATOS, Carolina Ferreira de. **Materiais nanocompósitos multifuncionais formados por látices poliméricos e grafeno ou óxido de grafeno: síntese, caracterização e propriedades**. 2015. 126 p. Tese de Doutorado (Programa de pós-graduação em Química) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015

MAHAN, B. & MYERS, R. (1993). **Química, um curso universitário**. 4ª Edição, Editora Edgard Blücher

MAHDAVI, Shahriar; AKHZARI, Davoud. The removal of phosphate from aqueous solutions using two nano-structures: copper oxide and carbon tubes. **Clean Technologies and Environmental Policy**, v. 18, n. 3, p. 817-827, 2016.

MANO, António Pedro. Remoção de Fósforo por Via Físico-Química; **Sistemas de Tratamento de Água e Efluentes**. Departamento de Ciências e Tecnologia da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, 6 pp, 2006.

MARGUTHI, A. L.; FERREIRA FILHO, S. S.; PIVELLI, R. P. **Otimização de processos físico-químicos na remoção de fósforo de esgotos sanitários por processos de precipitação química com cloreto férrico**. Engenharia Sanitária e Ambiental, Vol. 13, pp. 395-404, 2008.

Matei, A. and A. Avram. FTIR Spectroscopy for Carbon Family Study AU—Tucureanu, Vasilica. **Crit. Rev. Anal. Chem**, v. 46, p. 502-520, 2016.

METCALF; EDDY. INC. Wastewater Engineering – treatment and reuse. 4 ed. New York, **McGraw-Hill International edition**, 1848 p, 2002.

MORGANE Le Moal. Eutrophication: A new wine in an old bottle? M. Le Moal et al. / **Science of the Total Environment** 651, 2019

MOHAMMED Nagib Abdel-Ghany Hasaneen, Heba Mahmoud Mohammad Abdel-Aziz, Aya Moheb Omer. Characterization of Carbon Nanotubes Loaded with Nitrogen, Phosphorus and Potassium Fertilizers. **American Journal of Nano Research and Applications**. Vol. 5, No. 2, 2017.

MORI, H. F.; Favaretto, N.; Pauletti, V.; Dieckow, J.; Santos, W. L. Perda de água, solo e fósforo com aplicação de dejetos líquido bovino em latossolo sob plantio direto e com chuva simulada. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.33, p.189-198, 2009.

Muzyka, R., et al. Characterization of graphite oxide and reduced graphene oxide obtained from different graphite precursors and oxidized by different methods using Raman spectroscopy. **Materials**, v. 11, n. 7, p. 1050, 2018

NOVOSELOV, K. S. Nobel Lecture: Graphene: Materials in Flatland. **Reviews of Modern Physics**, v. 83, p. 837-849, 2011

PHIRI, J.; GANE, P.; MALONEY, T. C. General overview of graphene: Production, properties and application in polymer composites. **Materials Science and Engineering**, v. 215, p. 9-28, 2017.

Qi, Z., Zhang, L. & Chen, W. Transport of graphene oxide nanoparticles in saturated sandy soil. **Environ. Sci. Proc. Impacts** 16, 2268–2277, 2014.

RAMIREDDY, Thrinathreddy, et al. Phosphorus–carbon nanocomposite anodes for lithium-ion and sodium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3.10: 5572-5584.

Rothe, M., Eder, M., Kleeberg, A., Hupfer, M. Evidence for vivianite formation and its contribution to long-term phosphorus retention in a recent lake sediment: a novel analytical approach. **Biogeosciences**, 2014.

RUI Manuel Pinto Costa. Hydrotherapy and medical entrepreneurship: the "water spell" of Ricardo Jorge. **Dynamis** vol.37 n.1 Granada 2017

SÁ, Thiago Grasiano Mendes de. **Crescimento de "multicamadas" de grafeno epitaxial em substratos de SiC a pressão atmosférica**. 2011. 96 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

SANTOS, G. G.; Griebeler, N. P.; Oliveira, L. F. C. Chuvas intensas relacionadas com a erosão hídrica. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v.14, p.115-123, 2010

SCHNITZLER, Danielle Caroline. **Avaliação da Qualidade de Sedimentos de rios da Região Metropolitana de Curitiba com ênfase em Espécies Metálicas**. 2008

SEDLAK, R. Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater: Principles and Practice. 2nd Edition, **Lewis Publisher**, New York, xiii, 224p, 1991.

SHEN, Y., Fang, Q. & Chen, B. Environmental applications of threedimensional graphene-based macrostructures: adsorption, transformation, and detection. **Environ. Sci. Technol.** 49, 67–84, 2014.

SHIMING et al. Synergistic adsorption of phosphorus by iron in lanthanum modified bentonite (Phoslock®): New insight into sediment phosphorus immobilization. **Water research**, v. 134, p. 32-43, 2018.

Smith, V.H., Schindler, D.W. Eutrophication science: where do we go from here? **Trends Ecol. Evol.** 24 (4), 201–207, 2009.

SOMAYEH MOHARAMI, Mohsen Jalali. Removal of phosphorus from aqueous solution by Iranian natural adsorbents. S. Moharami, M. Jalali / **Chemical Engineering Journal** 223, 2013

SHIYONG WANG, Li Ma*, Mengyu Gan. Free-standing 3D graphene/polyaniline composite film electrodes for high-performance supercapacitors. **Journal of Power Sources** 299, 2015

SUKACOVÁ, Katerina; TRTÍLEK, Martin; RATAJ, Tomáš. Phosphorus removal using a microalgal biofilm in a new biofilm photobioreactor for tertiary wastewater treatment. **Water Research**, v.71. p. 55-63. 2015.

Statham, P.J. Nutrients in estuaries — an overview and the potential impacts of climate change. **Sci. Total Environ.** 434, 213–227,2012.

Strankowski, M., et al. Polyurethane nanocomposites containing reduced graphene oxide, FTIR, Raman, and XRD Studies. **Journal of Spectroscopy**, v. 2016, 2016. ISSN 2314-4920.

SITKO, Rafal et al. Adsorption of divalent metal ions from aqueous solutions using graphene oxide. **Dalton transactions**, v. 42, n. 16, p. 5682-5689, 2013.

VADAHANAMBI, Sridhar et al. Arsenic removal from contaminated water using threedimensional graphene-carbon nanotube-iron oxide nanostructures. **Environmental science & technology**, v. 47, n. 18, p. 10510-10517, 2013.

Vasudevan, Subramanyan, and Jothinathan Lakshmi. "The adsorption of phosphate by graphene from aqueous solution." *Rsc Advances* 2.12 (2012)

VILELA, D., Parmar, J., Zeng, Y., Zhao, Y. & Sánchez, S. Graphene-based microbots for toxic heavy metal removal and recovery from water. **Nano Lett.** 16, 2860–2866, 2016.

WANG, Dong-bo B.; LI-ming, Xiao; YANG, Qi; ZENG, Guang-ming; LIAO, De X.; ZHANG, Jie. Biological phosphorus removal in sequencing batch reactor with single stage oxic process. **Bioresource Technology**, p. 5466-73. 2008.

WERBER, J. R., Osuji, C. O. & Elimelech, M. Materials for next-generation desalination and water purification membranes. **Nat. Rev. Mater.** 1, 16018. 2016

YEH, C.-N., Raidongia, K., Shao, J., Yang, Q.-H. & Huang, J. On the origin of the stability of graphene oxide membranes in water. **Nat. Chem.** 7, 166, 2015.

YUN, S., Lee, H., Lee, W.-E. & Park, H. S. Multiscale textured, ultralight graphene monoliths for enhanced CO₂ and SO₂ adsorption capacity. **Fuel** 174, 36–42, 2016.

YIJU LI.3D-Printed, All-in-One Evaporator for High-Efficiency Solar Steam Generation under 1 Sun Illumination. **Adv.Mater**, 2017

ZHANG, Ling et al. Phosphate adsorption on lanthanum hydroxide-doped activated carbon fiber. **Chemical Engineering Journal**, v. 185, p. 160-167, 2012.

ZHANG, Gaosheng et al. Removal of phosphate from water by a Fe–Mn binary oxide adsorbent. **Journal of colloid and interface science**, v. 335, n. 2, p. 168-174, 2009.

ZONG, Enmin et al. Adsorptive removal of phosphate ions from aqueous solution using zirconia-functionalized graphite oxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 221, p. 193-203, 2013.

ZHU, Cheng et al. Highly compressible 3D periodic graphene aerogel microlattices. **Nature communications**, v. 6, p. 6962, 2015.