



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**  
Centro de Tecnologias e Ciências  
Faculdade de Engenharia

Monique Monsores Paixão Samartini

**Aplicação de grafeno e nanocompósitos de grafeno na remoção de  
compostos orgânicos aromáticos de matriz aquosa: uma revisão**

Rio de Janeiro

2017

Monique Monsores Paixão Samartini

**Aplicação de grafeno e nanocompósitos de grafeno na remoção de compostos orgânicos aromáticos de matriz aquosa: uma revisão**



Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Saneamento Ambiental – Controle da Poluição Urbana e Industrial.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marcia Marques Gomes

Rio de Janeiro

2017

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

S187 Samartini, Monique Monsores Paixão.  
Aplicação de grafeno e nanocompósitos de grafeno na remoção de compostos orgânicos aromáticos de matriz aquosa: uma revisão / Monique Monsores Paixão Samartini. – 2017.  
114f.

Orientador: Marcia Marques Gomes.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia Ambiental - Teses. 2. Grafeno - Teses. 3. Compostos orgânicos - Teses. 4. Compostos aromáticos - Teses. 5. Gases - Absorção e adsorção - Teses. I. Gomes, Marcia Marques. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. III. Título.

CDU 502.7

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese, desde que citada a fonte.

---

Assinatura

---

Data

Monique Monsores Paixão Samartini

**Aplicação de grafeno e nanocompósitos de grafeno na remoção de compostos orgânicos aromáticos de matriz aquosa: uma revisão**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Saneamento Ambiental – Controle da Poluição Urbana e Industrial.

Aprovado em:

Banca Examinadora:

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Marcia Marques Gomes (Orientadora)

Faculdade de Engenharia - UERJ

---

Dr. Jorge Antônio Lopes

(PETROBRAS)

---

Prof. André Luís de Sá Salomão

Faculdade de Engenharia - UERJ

Rio de Janeiro

2017

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer em especial a minha mãe Cláudia Lúcia Mussel Monsores Paixão e ao meu pai Iedo Luiz Bernardes Paixão, por todo apoio e dedicação durante o período da pós-graduação, pelos incentivos concedidos e por vibrarem a cada conquista. A minha linda irmã, Talita Monsores Paixão, pelo grande empurrão durante as suas conversas certas nos momentos certos, sendo a minha principal influenciadora para a inscrição no programa de mestrado. As minhas avós, Iranice Mussel Monsores e Deuzenir Bernardes Paixão, por sempre acreditarem em mim e me darem todo o seu amor. Ao meu marido, Marcelo Samartini Fraguas Teixeira, por toda paciência, incentivo, cumplicidade e por ter estado sempre presente, sendo fundamental em cada etapa percorrida.

Agradeço aos amigos anteriores ao mestrado pelos dizeres de conforto nos momentos difíceis e aos colegas do mestrado pela companhia. Aos meus chefes na Haztec Tecnologia e Planejamento Ambiental S.A por permitirem que o meu sonho fosse realizado quando me liberaram das tarefas diárias nos horários das atividades acadêmicas.

Agradeço também a minha orientadora, Dr.<sup>a</sup> Marcia Marques Gomes, pela oportunidade e dedicação durante o desenvolvimento do projeto e por acreditar que seria possível conciliar a minha vida profissional com a execução deste estudo.

Agradeço ainda aos integrantes do LABIFI por ter sido tão bem recebida no grupo, em especial ao Marco Tadeu Gomes Vianna pelos ensinamentos e por ter disponibilizado o seu tempo e paciência para o desenvolvimento deste projeto.

Nem tudo que se enfrenta pode ser modificado, mas  
nada pode ser modificado até que seja enfrentado.

*Albert Einstein*

## RESUMO

SAMARTINI, Monique Monsores Paixão. *Aplicação de grafeno e nanocompósitos de grafeno na remoção de compostos orgânicos aromáticos de matriz aquosa: uma revisão*. 2017. 114f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Poluentes orgânicos aromáticos são potencialmente tóxicos à saúde humana e ambiental, sendo considerados prioritários em termos de controle pelos órgãos reguladores. Quantidades significativas desses poluentes são diretamente despejadas nos corpos hídricos, principalmente por meio de atividades industriais e acidentes. O gerenciamento de áreas contaminadas com poluentes orgânicos é um dos maiores desafios ambientais e tem sido observado um aumento nas atividades de investigação para o desenvolvimento de novas tecnologias de remediação e tratamento de matrizes ambientais. De todos os processos e tecnologias já propostos para remoção dos contaminantes, alguns métodos baseados em processos sortivos são mundialmente reconhecidos como abordagem eficaz, devido à sua versatilidade, ampla aplicabilidade e viabilidade econômica. O grafeno - nanomaterial a base de carbono - vem sendo considerado um material altamente estratégico e o seu uso como adsorvente no tratamento de matrizes aquosas tem apresentado resultados preliminares promissores quanto à remoção de compostos orgânicos persistentes de matrizes aquosas. Com esse contexto em mente, foi conduzida uma revisão bibliográfica aplicando abordagem sistemática sobre a utilização dos nano-adsorventes da família grafeno (GFNA), para tratamento de água e águas residuais contaminadas com compostos orgânicos aromáticos. Após aplicação de critérios de elegibilidade, foram selecionadas 19 referências bibliográficas, das quais foram extraídas as condições e os resultados experimentais, dando origem a uma matriz de revisão. Observou-se que os 19 estudos não seguem a mesma linha de condições experimentais, dificultando em parte, a comparação direta e a correlação entre os estudos. Foi verificado ainda que o desempenho das estruturas de grafeno, assim como do carvão ativado, depende principalmente de condições experimentais, bem como das características estruturais do adsorvente. A revisão demonstrou que as estruturas de grafeno são uma alternativa promissora em relação a outros materiais adsorventes tradicionais, pois são compostos simples de serem manuseados, com características estruturais únicas e com grande capacidade de adsorção para compostos orgânicos. Entretanto, esforços devem ser direcionados para o desenvolvimento de métodos de produção em escala de grafeno com maior qualidade estrutural. Ainda, estudos adicionais devem ser conduzidos para melhor avaliação dos mecanismos envolvidos na adsorção, influência de variáveis relacionadas ao meio aquoso, características do adsorvente e do adsorbato, bem como avaliação dos custos envolvidos no processo, dos produtos gerados e toxicidade associada ao nanomaterial.

Palavras-chave: Grafeno; Nanocompósitos a base de grafeno; Adsorção em meio aquoso; Compostos orgânicos aromáticos; Hidrocarbonetos de petróleo; Remediação ambiental.

## ABSTRACT

SAMARTINI, Monique Monsores Paixão. *Graphene and graphene nanocomposites for the removal of aromatic organic compounds from the water matrix: a review*. 2017. 114f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Aromatic organic pollutants are potentially toxic to the human and environmental health and are considered as priority pollutants by regulatory agencies. Significant quantities of these pollutants are directly discharged into the water bodies through industrial activities and spills, among others. Managing areas contaminated with these organic pollutants is one of the major environmental challenges today and the investigations have increased with the target of developing new environmental treatment technologies. Of all technologies that have been proposed to remove these pollutants from water, adsorption is recognized worldwide as an attractive option due to its versatility, wide applicability and economic viability. Graphene, a carbon-based nanomaterial, has been considered a strategic material and the use of graphene as adsorbent has shown excellent results in the removal of organic compounds from aqueous solutions. The present review based on systematic approach has shown that graphene structures are a promising alternative to traditional adsorbent materials, due to their unique structural characteristics and great adsorption capacity for organic compounds. However, the research in this area is still in its initial stage, since the number of publications to date was found to be small, demonstrating there is a long way to go before effective practical applications become a reality. The review was carried out with focus on the use of nano-adsorbent graphene (GFNA) to treat water and wastewaters contaminated with aromatic organic compounds. After applying a set of eligibility criteria, 19 publications were selected for detailed analysis and organized in a so-called revision table. Through analysis of the review table, it was concluded that the studies did not follow the same experimental conditions, which made difficult to compare and establish correlations between them. It was also verified that the performance of the graphene structures, as well as the activated carbon, depend on the experimental conditions, as well as the structural characteristics of the adsorbent itself. The review showed that graphene structures represent a promising alternative to other traditional adsorbent materials, since they are easy to manipulate, have unique structural characteristics and great capacity to adsorb organic compounds. However, efforts should be directed to the development of methods of producing graphene in scale and with higher structural quality. Additional investigations are required for better evaluation of the mechanisms involved in the adsorption, the influence of the characteristics of the adsorption aqueous medium, adsorbent and the adsorbate characteristics.

Keywords: Graphene; Graphene-based nanocomposites; Adsorption in aqueous media; Aromatic organic compounds; Petroleum hydrocarbons; Environmental remediation.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Ilustração do fenômeno da adsorção.....	23
Figura 2 – Formas de Isotermas de Adsorção .....	28
Figura 3 – Representação da malha de favo de mel do grafeno e sua célula unitária (indicada pela linha tracejada). A célula unitária contém dois átomos, cada um pertencente a uma sub-rede diferente.....	33
Figura 4 – Grafeno (estrutura bidimensional – 2D) como unidade estrutural básica de outros alótropos de carbono: Fullerenos 0D (a), CNTs 2D (b) e Grafite 3D (c). .....	34
Figura 5 - Esquema que ilustra a estrutura química de uma única folha de GO de acordo com o modelo de Lerf-Klinowski.....	37
Figura 6 – Referências selecionadas para compor o presente estudo, classificadas conforme natureza do trabalho (experimental ou revisão bibliográfica). .....	44
Figura 7 – Fluxograma de seleção dos estudos da revisão sistemática .....	45
Figura 8 - Características principais das 19 referências experimentais.....	51
Figura 9 – Relação entre a quantidade de estudos e os adsorventes utilizados.....	52
Figura 10 – Relação entre a quantidade de estudos e os adsorbatos avaliados. ....	52
Figura 11 – Valores descritos para a Área Superficial do Grafeno ( $m^2/g$ ).....	56
Figura 12 – Valores descritos para a Área Superficial ( $m^2/g$ ) do Óxido de Grafeno (GO) e Óxido de Grafeno Reduzido (RGO). .....	57
Figura 13 – Valores descritos para a Área Superficial dos Nanomateriais a Base de Grafeno ( $m^2/g$ ). .....	58
Figura 14 – Capacidade de adsorção (em $mg/g$ ) de naftaleno, 2-naftol e 1-naftilamina em Grafeno. Dado: Área de Superfície do grafeno = $387,9 m^2/g$ .....	60
Figura 15 – Capacidade de adsorção (em $mg/g$ ) de naftaleno e 1-naftol em Óxido de Grafeno. Dado: Área de Superfície do GO = $39 m^2/g$ . .....	61
Figura 16 – Capacidade de adsorção (em $mg/g$ ) de naftaleno, fenantreno e pireno em Grafeno (GNS) e Óxido de Grafeno (GO). Dado: Área de Superfície do GNS = $392 m^2/g$ e GO = $236 m^2/g$ . .....	62
Figura 17 – Capacidade de adsorção (em $mg/g$ ) de naftaleno, antraceno e pireno em Óxido de Grafeno (GO) e Óxido de Grafeno Reduzido (RGO). .....	63

Figura 18 – Capacidade de adsorção (em mg/g) de fenantreno e bifenil em Grafeno (GNS-A), Grafeno (GNS-B) e Óxido de Grafeno (GO). Dado: Área de Superfície do GNS-A = 624 m <sup>2</sup> /g, do GNS-B = 533 m <sup>2</sup> /g e do GO = 576 m <sup>2</sup> /g.....	65
Figura 19 – Capacidade de adsorção (em mg/g) de ácido p-toluenossulfônico e ácido 1-naftalenosulfônico em Grafeno (G). Dado: Área de Superfície do G = 353 m <sup>2</sup> /g...	69
Figura 20 – Capacidade de adsorção (em mg/g) de óleo diesel solúvel e óleo cru solúvel em Grafeno (G). Dado: Área de Superfície do G = 290 m <sup>2</sup> /g. ....	70
Figura 21 – Capacidade de adsorção (em mg/g) de TEX em GO-A. Dado: Área de Superfície do GO-A = 12,41 m <sup>2</sup> /g.....	73
Figura 22 – Capacidade de adsorção (em mg/g) de benzeno, tolueno e xilenos (BTX) em Grafeno Nanoporoso. Dado: Área de Superfície do Grafeno Nanoporoso = 410,99 m <sup>2</sup> /g. ....	75
Figura 23 – Capacidade de adsorção (em mg/g) de fluoranteno e antraceno metanol em BBGO. Dado: Área de Superfície do BBGO = 150 m <sup>2</sup> /g.....	76
Figura 24 – Capacidade máxima de adsorção (em mg/g) de fenantreno em Grafeno Sulfonado (GS), Óxido de Grafeno (GO) e Óxido de Grafeno Reduzido (RGO). Dado: Área de Superfície do GS = 616 m <sup>2</sup> /g, do GO = 261 m <sup>2</sup> /g e do RGO = 399 m <sup>2</sup> /g.....	77
Figura 25 – Capacidade máxima de adsorção (em mg/g) de naftaleno e 1-naftol em Grafeno Sulfonado (GS). Dado: Área de Superfície do GS = 520 m <sup>2</sup> /g.....	78
Figura 26 – Capacidade máxima de adsorção (em mg/g) de 1-naftol, 1-naftilamina e naftaleno em GO-óxido de ferro. Dado: Área de Superfície do GO-óxido de ferro = 272,59 m <sup>2</sup> /g. ....	79
Figura 27 – Capacidade máxima de adsorção (em mg/g) de 1-naftol e 1-naftilamina em GO-óxido de ferro e RGO-óxido de ferro. Dado: Área de Superfície do GO-óxido de ferro = 142,36 m <sup>2</sup> /g e RGO-óxido de ferro = 272,59 m <sup>2</sup> /g.....	80
Figura 28 – Capacidade máxima de adsorção (em mg/g) de naftaleno e 1-naftol em GO, CRG e ARG. Dado: Área de Superfície do GO = 39 m <sup>2</sup> /g e CRG = 376 m <sup>2</sup> /g e ARG = 286 m <sup>2</sup> /g. ....	81
Figura 29 – Capacidade máxima de adsorção (em mg/g) de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos nos adsorventes GO-A (AZIZI et al., 2016) e Grafeno Nanoporoso (POURMAND; ABDOUSS; RASHIDI, 2015).....	84
Figura 30 – Capacidade máxima de adsorção (em mg/g) de HPAs em RGO, Grafeno, GO, GO-óxido de ferro, GS, CRG e ARG. ....	87

Figura 31 – Capacidade máxima de adsorção (em mg/g) de Naftol em GO-óxido de ferro, RGO-óxido de ferro, GS, Grafeno, GO, CRG e ARG.....	90
Figura 32 – Capacidade máxima de adsorção (em mg/g) de 1-naftilamina em GO-óxido de ferro, RGO-óxido de ferro e Grafeno.....	91
Figura 33 – Capacidade máxima de adsorção (mg/g) de compostos BTEX em grafeno e carvão ativado. ....	93
Figura 34 – Capacidade de adsorção de HPAs em grafeno e carvão ativado. ....	95

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Diferenças entre adsorção física e adsorção química.....	24
Tabela 2 – Propriedades físicas da camada única de grafeno em temperatura ambiente.....	35
Tabela 3 – Características principais das 19 publicações selecionadas.....	46
Tabela 4 – Métodos utilizados para obtenção e técnicas de caracterização dos adsorventes...	54
Tabela 5 – Estudos avaliados para G, GO e RGO.....	59
Tabela 6 – Estudos avaliados para as Nanoestruturas a base de Grafeno. ....	72
Tabela 7 – Dados das duas referências que avaliaram a remoção de compostos BTEX. ....	83
Tabela 8 – Dados das dez referências que avaliaram a remoção de compostos HPA.....	86
Tabela 9 – Dados das seis referências que avaliaram a remoção de compostos naftol.....	89
Tabela 10 – Dados das três referências que avaliaram a remoção de compostos 1-naftilamina. .....	91
Tabela 11 – Referências selecionadas para carvão ativado.....	92

## SUMÁRIO

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	16
1.1. Compostos Orgânicos Aromáticos .....	16
1.2. Aspectos Legais .....	19
1.3. Tecnologias de Remediação para Água Subterrânea.....	20
1.4. Os Processos Sortivos .....	22
1.4.1. <i>Fatores que influenciam na adsorção</i> .....	25
1.4.2. <i>Isotermas de adsorção (curvas de equilíbrio)</i> .....	26
1.4.3. <i>Modelos de Isoterma de Adsorção</i> .....	28
1.4.4. <i>Cinética da adsorção</i> .....	30
1.4.5. <i>Adsorventes</i> .....	31
<b>2. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	41
2.1. Abordagem metodológica.....	41
2.2. Estratégia de busca e critérios de elegibilidade/inclusão dos artigos na revisão .....	41
2.3. Extração dos dados .....	42
2.4. Análise e interpretação dos dados.....	42
<b>3. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	44
3.1. Seleção dos artigos.....	44
3.2. Extração dos dados .....	45
3.3. Análise e interpretação dos dados.....	51
3.3.1. <i>Adsorventes e adsorbatos das referências avaliadas</i> .....	51
3.3.2. <i>Métodos utilizados na obtenção e na caracterização dos adsorventes</i> ...	52
3.3.3. <i>Área superficial dos adsorventes</i> .....	56
3.3.4. <i>Remoção de compostos orgânicos aromáticos através de processos sortivos com o uso de Grafeno e seus Derivados – Revisão</i> .....	59
3.3.5. <i>Comparação dos resultados obtidos para a capacidade máxima de adsorção de Grafeno, Óxido de Grafeno, Óxido de Grafeno Reduzido e Nanomateriais a base de Grafeno</i> .....	82
3.3.6. <i>Análise da eficiência do adsorvente grafeno em relação ao carvão ativado</i> .....	92

4.	<b>CONCLUSÕES</b> .....	97
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	101

## INTRODUÇÃO

Dentre todos os problemas provocados pelo fenômeno de poluição ambiental decorridos do processo de industrialização, a contaminação das águas e a conseqüente escassez de recursos hídricos de boa qualidade talvez seja um dos pontos mais críticos (CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014). A qualidade dos recursos hídricos, bem como a qualidade do ambiente em geral, vem sendo afetada através de diversas atividades ditas potencialmente poluidoras, que são aquelas capazes de gerar uma substância no ambiente a qual sua composição química ou quantidade impede o funcionamento dos processos naturais e produz efeitos indesejáveis à saúde ambiental. Dentre essas atividades, pode-se destacar a extração mineral, atividades agrícolas, disposição de resíduos, usinas hidrelétricas, termelétricas, indústrias químicas, farmacêuticas, têxteis, metalúrgicas, petroquímicas, entre inúmeras outras (“Instrução Normativa Nº 31, De 3 De Dezembro 2009”, 2009). De acordo com Wang e Chen (2009), tanto em países em desenvolvimento como em países industrializados, o aumento das atividades industriais, agrícolas e domésticas resultou inevitavelmente em um aumento do fluxo de poluentes tóxicos nas massas de água envolventes.

Além dos impactos na saúde humana e ambiental, cabe destacar que a poluição gerada por estas atividades pode ocasionar restrições ao uso do solo e danos ao patrimônio público e privado com a desvalorização das propriedades (STASINAKIS, 2008). Diversos poluentes aniônicos, catiônicos e orgânicos podem ser gerados através das atividades descritas anteriormente, contribuindo para a contaminação do ambiente. Dentre os contaminantes, os poluentes orgânicos, um grande e diversificado grupo de produtos químicos sintéticos de grande preocupação ambiental, são altamente tóxicos e podem induzir efeitos genotóxicos, carcinogênicos, mutagênicos, teratogênicos, imunotóxicos e fisiológicos (AL-KHALID; EL-NAAS, 2012; ZHANG et al., 2010). Sabe-se que quantidades significativas desses poluentes são diretamente descarregadas no ambiente como resultado de atividades industriais e operações químicas (HUSAIN; HUSAIN, 2008; HUSAIN; ULBER, 2011). Contaminantes orgânicos são considerados como poluentes prioritários, sendo nocivos para os animais aquáticos e microrganismos mesmo em baixas concentrações (DELVAL; CRINI; VEBREL, 2006).

Tendo em vista os riscos da existência de determinados componentes no ambiente, as regulamentações relacionadas com a qualidade das águas vêm se tornando cada vez mais restritivas, principalmente em função da constatação da vulnerabilidade deste recurso essencial. Com isso, tem-se observado um aumento nas atividades de investigação para o desenvolvimento de tecnologias de tratamento da poluição (CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014). A remediação ambiental é uma das medidas de intervenção para reabilitação de área contaminada, que consiste em aplicação de técnicas, visando à remoção, contenção ou redução das concentrações de contaminantes, com o intuito de atingir um risco tolerável para o uso declarado ou futuro da área (CONAMA, 2009).

Tecnologias químicas, físicas e biológicas podem ser usadas em conjunto para reduzir a um nível seguro a contaminação de ambientes urbanos. Para um tratamento bem sucedido, a seleção adequada, o projeto e o ajuste de operação da tecnologia de recuperação devem ser realizados com base nas propriedades dos contaminantes e do meio contaminado, bem como no próprio desempenho do sistema (MEHNDIRATTA et al., 2013). Entretanto, embora eficientes, as tecnologias de remediação existentes apresentam serias limitações, principalmente relacionadas com o seu caráter não destrutivo, alto consumo de recursos, emissões ambientais decorrentes do próprio processo de tratamento ou transferência de contaminação de um meio para outro, além de baixa eficiência. Consequentemente, existe a necessidade de uma nova abordagem para remediação, principalmente em ambientes urbanos. As desvantagens particulares de cada uma das tecnologias existentes têm promovido o surgimento de novas propostas, algumas bastante promissoras como é o caso dos processos sortivos. De todas as tecnologias que foram propostas, a adsorção é mundialmente reconhecida como o método mais promissor para o tratamento da matriz água devido à sua versatilidade, ampla aplicabilidade e viabilidade econômica (CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014).

Uma grande variedade de diferentes tipos de materiais vem sendo empregada em processos sortivos em geral, como as zeólitas, óxidos metálicos, adsorventes poliméricos, carvão ativado, argilas, resinas, organosílicas e recentemente materiais naturais disponíveis em grandes quantidades, ou rejeitos de processos de produção industrial ou agricultura (WEN et al., 2015). Além destes, o Grafeno, mais recente alótropo de carbono representante da família dos nanomateriais, conhecido como a unidade básica estrutural cujo empilhamento origina a estrutura do grafite, é um dos adsorventes com grande potencial para uso em tratamentos de águas contaminadas, devido à estabilidade química, diversidade estrutural,



baixa densidade e viabilidade de produção em alta escala (CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014).

## OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve por objetivo a revisão da literatura e o estado da arte sobre a utilização da nova e versátil família de nanomateriais, denominada aqui coletivamente "nano-adsorventes da família grafeno" (GFNA), para tratamento de água e águas residuais contaminadas com compostos orgânicos aromáticos.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos, destacam-se:

- Identificar junto à literatura os estudos que abordam o uso da GFNA como adsorvente para a remoção de compostos orgânicos aromáticos de matrizes aquosas;
- Identificar as abordagens metodológicas em ensaios de tratabilidade com os GFNA, as variáveis ou parâmetros relevantes e os níveis testados para cada parâmetro nos ensaios de tratabilidade;
- Avaliar a eficiência de cada adsorvente do grupo GFNA na remoção dos compostos aromáticos;
- Comparar a eficiência de remoção dos compostos orgânicos aromáticos por diferentes adsorventes do grupo GFNA, correlacionando os resultados encontrados quanto à capacidade máxima de adsorção de cada adsorbato investigado;
- Comparar os resultados da literatura para remoção de compostos orgânicos aromáticos pelo uso de GFNA com informações também de literatura sobre a remoção destes compostos por adsorvente tradicional à base de carvão ativado.

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados fundamentos teóricos julgados relevantes para o entendimento e desenvolvimento do trabalho realizado. Sendo assim, os princípios e definições dos processos são apresentados visando à compreensão do presente estudo.

### 1.1. Compostos Orgânicos Aromáticos

Compostos orgânicos aromáticos são aqueles que contêm um anel de benzeno nas suas moléculas ou que possuem propriedades químicas idênticas às do benzeno. Trata-se de um grande e diversificado grupo de produtos químicos sintéticos de grande preocupação ambiental. Estes compostos são altamente tóxicos e podem induzir efeitos genotóxicos, carcinogênicos, mutagênicos, teratogênicos, imunotóxicos e fisiológicos (AL-KHALID; EL-NAAS, 2012; ZHANG et al., 2010). São considerados como poluentes prioritários, pois podem ser nocivos para os animais aquáticos e microrganismos mesmo em baixas concentrações (DELVAL; CRINI; VEBREL, 2006). Possuem alta demanda de oxigênio e baixa biodegradabilidade e, também, uma elevada taxa de bio-acumulação ao longo da cadeia alimentar devido à sua lipofilicidade. Os compostos orgânicos aromáticos como os fenóis, os bifenilos, hidrocarbonetos monoaromáticos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos - BTEX), os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (antraceno, pireno, fenantreno, fluoranteno, entre outros - HPAs), representam as classes mais importantes de contaminantes orgânicos (HUSAIN; HUSAIN, 2008; MICHAEL et al., 2012).

Quantidades significativas desses poluentes são diretamente lançadas nos corpos hídricos por meio de atividades industriais e operações químicas, tais quais: coqueificação, gaseificação de carvão, refino de petróleo e plásticos, pesticidas, herbicidas, detergentes, corantes, aço, produtos farmacêuticos e produção de resina fenólica (HUSAIN; ULBER, 2011; MICHAEL et al., 2012). Portanto, o tratamento de efluentes contendo esses poluentes é extremamente necessário para a proteção da saúde humana, bem como do ambiente natural (CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014).

Cabe destacar que para o correto tratamento dos efluentes industriais e, dos recursos hídricos afetados pela contaminação por compostos orgânicos aromáticos, faz-se necessário o conhecimento específico dos poluentes a serem tratados, bem como de seus processos de origem e de seus efeitos quando lançados ao ambiente. De acordo com Singh et al. (2008) o

fenol e os seus derivados estão presentes nos efluentes de indústrias como as de refino de petróleo, as do couro e têxtil, a fundição de aço, a produção de azeite e a produção de fenol. Os fenóis são considerados como poluentes prioritários, sendo nocivos para organismos aquáticos e seres humanos, mesmo em baixas concentrações. A ingestão de água contendo fenóis, em longo prazo, provoca no organismo humano a degeneração de proteínas, erosão de tecidos, paralisia do sistema nervoso central e, também, danifica o rim, fígado e pâncreas (LI et al., 2012).

O bisfenol A (BPA), que é um desregulador endócrino químico (EDC), é amplamente utilizado como monômero para a produção de resinas epoxi, policarbonatos e outros plásticos (FURHACKER; SCHARF; WEBER, 2000; STAPLES et al., 1998). É considerado um contaminante crítico, uma vez que possui efeito semelhante ao estrogênio. A contaminação com BPA foi detectada em águas residuais industriais, águas subterrâneas, águas superficiais e até mesmo em água potável (BELFROID et al., 2002; STAPLES et al., 2000).

De acordo com Achten e Hofmann (2009), a formação de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) decorre de diferentes formas, como a pirólise de produtos petrolíferos, a combustão incompleta da biomassa e a fabricação de hulha. Exposições a HPA, mesmo em baixos níveis, despertam significativa preocupação com os seus efeitos cancerígenos, mutagênicos e teratogênicos na saúde humana (ARFSTEN; SCHAEFFER; MULVENY, 1996; DJOMO et al., 2004).

Assim como os HPAs, os hidrocarbonetos monoaromáticos benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX) são derivados do petróleo e são considerados perigosos por serem depressores do sistema nervoso central (CORSEUIL; MARINS, 1998). No ambiente, os BTEX podem volatilizar, dissolver, adsorver nas partículas de solo ou ser biologicamente degradado (SLVA, 2002). A presença de hidrocarbonetos aromáticos na água é um indicador da presença de óleo. As principais fontes de compostos monoaromáticos são os resíduos industriais, vazamentos, derramamentos, eliminação inadequada e acidentes durante o transporte de produtos de petróleo. Também, a contaminação pode se dar a partir de tanques de armazenamento (que liberam produtos petrolíferos como gasolina, óleo diesel, óleo lubrificante), aeroportos, fabricantes de tintas, indústrias químicas (pesticidas, plásticos, fibras sintéticas) e estaleiros ferroviários (VIDALI, 2001). Os BTEX podem, ainda, contribuir para a formação de *Smog* fotoquímico, que contém ozônio e outros produtos tóxicos, por meio da reação com outros produtos químicos presentes na atmosfera como o óxido de nitrogênio (DAS; GAUR; VERMA, 2004).

Tiburtius e Peralta-Zamora (2004) descrevem que os hidrocarbonetos aromáticos são geralmente mais tóxicos que os compostos alifáticos com o mesmo número de carbonos e possuem maior mobilidade em água, em função da solubilidade em água 3 a 5 vezes superior. Além de migrarem mais rapidamente através das águas, os compostos aromáticos apresentam uma toxicidade crônica mais significativa do que alifáticos.

Ainda, WU et al. (2011) discorre sobre os riscos da contaminação pelos ácidos p-toluenossulfônico (p-TA) e 1-naftalenossulfônico (1-NA). Estes compostos são substâncias químicas importantes, largamente utilizadas em borrachas, produtos farmacêuticos, pesticidas, vernizes e corantes. Todos os anos, grandes quantidades destes produtos químicos são descarregadas no ambiente aquoso pelas indústrias e pela disposição de resíduos. Estes produtos também são tóxicos mesmo em baixas concentrações e geralmente são difíceis de serem biodegradados ou fotodegradados.

Além dos compostos orgânicos enfatizados acima, existem inúmeros outros compostos também perigosos e danosos ao ambiente e saúde humana. A questão é que os seres humanos podem ser facilmente expostos a todos estes contaminantes por meio do contato com a pele, respiração e alimentação. Sabe-se, conforme já descrito, que a exposição prolongada a estes poluentes provoca efeitos nocivos primários e secundários (WALLACE; PELLIZZARI; HARTWELL, 1989; WOLKOFF; NIELSEN, 2001), incluindo irritação nos olhos e na garganta, danos no fígado e no sistema nervoso central (POURMAND; ABDOUSS; RASHIDI, 2015). Agências internacionais como a “*International Agency for Research on Cancer*” (Agência Internacional de Pesquisa de Câncer, da Organização Mundial da Saúde, com sede em Lyon, França) e o “*National Institute for Occupational Safety and Health*” (Agência Norte-Americana de Saúde e Segurança Ocupacional) e, portarias nacionais como a da Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho - SSST nº3, de 10 de março de 1994, incluem o benzeno em suas listas de produtos cancerígenos (FREIRE; TRANNIN; SIMÕES, 2014; TIBURTIUS; PERALTA-ZAMORA, 2004) e, devido à característica de composto carcinogênico, o benzeno passou a ser considerado internacionalmente como prioritário nas avaliações de risco à saúde humana. Em 2003 o benzeno ocupou a sexta posição no Ranking da Lista Nacional Prioritária das substâncias mais perigosas dos Estados Unidos (ABDANUR, 2005). Sabe-se que dentre os cânceres ocasionados pela exposição ao benzeno, leucemias são as mais frequentes e, dentre elas, as mais comuns são as agudas.

Sendo assim, o gerenciamento de áreas contaminadas configura um dos maiores desafios ambientais para os órgãos reguladores, empreendedores, acadêmicos, profissionais e sociedade mundial. Considerando a expansão urbana, áreas contaminadas vêm sendo

utilizadas ou podem ter uma ocupação futura em todas as regiões do planeta. O uso destas áreas potencialmente contaminadas e a eventual exposição do homem aos contaminantes presentes pode conferir um potencial risco à saúde humana (CETESB, 2014).

## 1.2. Aspectos Legais

No âmbito mundial, as questões ambientais têm sido discutidas partindo de iniciativas governamentais, entre as quais destacam-se: a Política Ambiental Americana (NEPA), em 1969; a Conferência sobre o Meio Ambiente das Nações Unidas em Estocolmo, em 1972; o Relatório Nosso Futuro Comum, em 1987, produto do trabalho realizado pela Comissão Mundial de Meio Ambiente e Desenvolvimento; e, a Conferência sobre o Meio Ambiente das Nações Unidas no Rio de Janeiro, em 1992 (CETESB, 2014). O tema áreas contaminadas começou a ser discutido no final da década de 70, em função da repercussão internacional do caso *Love Canal*, um vilarejo localizado em Nova Iorque, onde toneladas de resíduos industriais começaram a borbulhar em quintais, porões e encanamentos residenciais (CETESB, 2014) e o gerenciamento de áreas contaminadas passou, então, a fazer parte da agenda ambiental.

No Brasil, os passos iniciais para o estabelecimento de regras legais para a questão ambiental ocorreram em 1981, com o estabelecimento da Política Nacional do Meio Ambiente (Lei Federal nº 6.938). De acordo com a CETESB (2014) a legislação ambiental brasileira é recente, mas bastante sofisticada no que diz respeito ao gerenciamento de áreas contaminadas (GAC), a exemplo da Resolução CONAMA nº 420 (CONAMA, 2009), assim como a lei estadual paulista nº 13.577, de 8 de julho de 2009, que dispõe sobre as diretrizes e procedimentos para a proteção da qualidade do solo e gerenciamento de áreas contaminadas.

A Cetesb, órgão ambiental de São Paulo, como pioneira neste tema no Brasil, tem colaborado sistematicamente para definição de procedimentos técnicos, diretrizes, normas e padrões utilizados no GAC. Os documentos gerados pela Cetesb são utilizados como referência em São Paulo e em outros estados da União. Além de São Paulo, outros estados possuem destaque por suas iniciativas em relação ao GAC: Minas Gerais, Rio de Janeiro, Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, pois têm trabalhado no sentido de se estabelecer os padrões necessários para que o GAC seja desenvolvido.

Ao longo dos últimos anos, os órgãos ambientais brasileiros têm definido padrões e limites para concentrações de substâncias químicas no ambiente, denominados Valores Orientadores (VOR) para solo e água subterrânea. Estes valores surgiram através de critérios

numéricos e dados existentes na literatura científica internacional, para subsidiar ações de prevenção e controle da poluição, visando à proteção da qualidade dos solos e das águas subterrâneas e o gerenciamento de áreas contaminadas.

A Resolução CONAMA 420/2009 (alterada pela Resolução CONAMA 460/2013) definiu, dentro dos valores orientadores, os valores de referência de qualidade (VRQ), valores de prevenção (VP) e valores de investigação (VI) para o país. No gerenciamento de áreas contaminadas, a área será classificada como Área Contaminada sob Investigação quando houver constatação da presença de contaminantes no solo ou na água subterrânea em concentrações acima dos Valores de Intervenção, indicando a necessidade de ações para resguardar os receptores de risco, devendo seguir os procedimentos de gerenciamento de áreas contaminadas.

Cabe destacar que, tendo em vista os riscos associados à presença de determinados componentes no ambiente, as regulamentações nacionais e internacionais vêm se tornando cada vez mais restritivas, principalmente em função da constatação definitiva da vulnerabilidade de um recurso ambiental essencial como a água (CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014).

### **1.3. Tecnologias de Remediação para Água Subterrânea**

A Resolução Conama nº 420 define remediação como sendo uma das medidas de intervenção para reabilitação de área contaminada, que consiste em aplicação de técnicas, visando à remoção, contenção ou redução das concentrações de contaminantes, com o intuito de atingir um risco tolerável para o uso declarado ou futuro da área. De acordo com o Decreto nº 59.263 de julho de 2013, as medidas de remediação são divididas em técnicas de tratamento, destinadas à remoção ou redução da massa de contaminantes, e técnicas de contenção e isolamento, destinadas a prevenir a migração dos contaminantes.

As tecnologias de remediação podem ser definidas de acordo com o processo de tratamento, tais como: biológico; físico-químico; solidificação/estabilização; e, térmico. Podem também ser classificadas segundo o local de sua aplicação de três maneiras: na área onde ocorre a contaminação (*on site*), sem a remoção física do meio contaminado (*in situ*); na área onde ocorre a contaminação (*on site*), com a remoção física do meio contaminado (*ex situ*); e, fora da área onde ocorre a contaminação (*off site*) (CETESB, 2014).

Historicamente, tecnologias de remediação estavam tradicionalmente associadas à contenção, escavação e tratamento *off-site* do meio contaminado, como por exemplo

escavação de solo contaminado e destinação para aterros ou co-processamento em fornos de cimento. A partir do início da década de 80 nos Estados Unidos e após a primeira metade da década de 90 no Brasil, as tecnologias de remediação *in situ* se tomaram cada vez mais utilizadas para remoção de massa de contaminantes em áreas contaminadas (CETESB, 2014).

A eficiência de uma técnica de remediação *in situ* pode ser substancialmente afetada quando essa é aplicada na presença de fonte primária de contaminação ativa. Como citado por Trovão (2006), para que qualquer tecnologia de remediação apresente resultados satisfatórios, a primeira medida a ser tomada é a eliminação das fontes contaminadoras. No momento da implantação e operação de uma técnica de remediação, o aporte das substâncias químicas de interesse para remediação deve estar controlado para que a redução de massa dessas substâncias no meio físico seja efetiva. Nesse sentido, Stier (2004) destaca que, no processo de tomada de decisão, o sucesso da remediação está diretamente relacionado à compreensão abrangente das condições do site e não do uso da tecnologia mais recente.

A avaliação das opções disponíveis para remediação depende diretamente do nível de detalhe das informações sobre a área a ser reabilitada. Informações sobre o meio físico (que contém contaminantes e que possam influenciar seu comportamento) e a distribuição espacial da contaminação nos diferentes compartimentos contaminados, bem como uso passado, atual e futuro da área devem ter um nível de detalhamento suficiente para que a técnica de remediação proposta seja avaliada adequadamente.

Em alguns casos, as fontes primárias podem ser removidas, em outros casos, elas podem ser contidas, sempre considerando medidas de engenharia como escavação de solo, retirada de tanques subterrâneos, encapsulamento de resíduos, inertização, troca de equipamentos danificados, manutenção de utilidades subterrâneas, ou qualquer outra ação que promova a extinção do aporte de contaminação para o meio físico (CETESB, 2014).

Ao longo das últimas décadas, o mercado brasileiro de gerenciamento de áreas contaminadas tem experimentado avanços significativos na utilização de tecnologias consagradas de remediação de áreas contaminadas, bem como o desenvolvimento e utilização de tecnologias inovadoras para essa finalidade. Para o tratamento de áreas contaminadas com compostos orgânicos aromáticos, numerosos estudos centraram-se na remoção eficiente destes poluentes tóxicos a partir de soluções aquosas, tais como sorção (CHEN; CHEN; ZHU, 2008; CHEN et al., 2008; UNUABONAH; ADEBOWALE; DAWODU, 2008), coagulação química (EL-GOHARY; TAWFIK, 2009), separação por membranas (DÂAS; HAMDAR, 2010), eletrólise (WANG, 2009; ZUMAN; LUDVIK, 2000), fotocatalise (IDE; NAKASATO;

OGAWA, 2010), tratamentos biológicos (EL-NAAS; AL-MUHTASEB; MAKHLOUF, 2009), oxidação (GOMES et al., 2008) e alguns outros processos.

Embora eficientes, as tecnologias de remediação existentes apresentam serias limitações, principalmente relacionadas com o seu caráter não destrutivo, bem como o elevado custo em algumas situações. As desvantagens particulares de cada uma das tecnologias existentes têm promovido o surgimento de novas propostas, algumas bastante promissoras como é o caso dos processos sortivos (CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014). De todas as tecnologias que foram propostas, a adsorção é mundialmente reconhecida como o método mais promissor para o tratamento de águas residuais devido à sua versatilidade, ampla aplicabilidade e viabilidade econômica (CHENG; DU; ZHU, 2012; WU et al., 2011). Inúmeros são os adsorventes testados e utilizados na atualidade, entretanto, nem todos os adsorventes possuem capacidades de adsorção suficientemente elevadas para remover eficazmente os poluentes orgânicos persistentes, sendo necessário desenvolver novos adsorventes com altas capacidades de adsorção para a remoção dos compostos orgânicos em soluções aquosas (ZHAO; LI; WANG, 2011).

Com isso, visando à inovação das tecnologias de remediação, alguns autores vêm relatando sobre a eficiência da utilização das nanoestruturas de carbono como adsorventes em processos sortivos para remoção de contaminantes ambientais. Partículas em nano escala representam uma nova geração para tecnologias de remediação ambiental, pois podem prover soluções de custo/eficiência para recuperação ambiental de áreas contaminadas. Isto se dá devido à alta atividade catalítica das nanoestruturas, tendo em vista o seu tamanho reduzido (10-100 nm) e sua grande área de superfície (GEIM; NOVOSELOV, 2007). Recentes estudos relatam a alta eficiência desses novos adsorventes na remoção de compostos orgânicos de soluções aquosas (APUL et al., 2013; SUN et al., 2013; WU et al., 2011; ZHAO; LI; WANG, 2011), entretanto, uma de suas maiores limitações pode ser o reduzido conhecimento sobre a toxicidade dos componentes das nanopartículas (MEHNDIRATTA et al., 2013).

#### **1.4. Os Processos Sortivos**

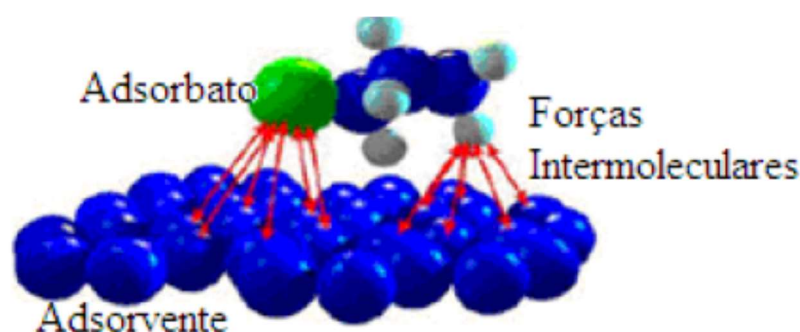
Para a Engenharia Química, adsorção é o fenômeno de superfície no qual um soluto é removido de uma fase fluida e acumulado na superfície de uma fase sólida. O material adsorvido é denominado de adsorbato, e o material, sobre o qual o soluto é depositado, é chamado de adsorvente (RUTHVEN, 1984).



Usualmente o adsorvente é composto de micropartículas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. Uma vez que o adsorbato concentra-se na superfície do adsorvente, quanto maior for esta superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA et al., 2006).

O fenômeno adsorção ocorre porque átomos da superfície têm uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido e seu número de coordenação é inferior ao número de coordenação dos átomos internos. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante para dentro que deve ser balanceada, ou seja, na direção normal à superfície, o campo dos elementos da rede não está balanceado, assim as moléculas adsorvidas sobre uma superfície são mantidas por forças que provêm desta superfície (Figura 1). A tendência a neutralizar este tipo de ação, gera uma energia superficial, a qual é responsável pelos fenômenos de adsorção (VASQUES, 2008).

**Figura 1** – Ilustração do fenômeno da adsorção.



Fonte: Adaptado de Luz (2012).

O tipo de ligação que se forma a partir deste tipo de energia superficial pode ser fraca ou forte. Quando o sólido é, por exemplo, iônico e a molécula que se adsorve é polarizável, a ligação formada é forte, e passa a ser conhecida como Adsorção Química ou Quimissorção (VASQUES, 2008). Essa ligação ocorre pela troca ou compartilhamento de elétrons com elementos químicos como complexos ou íons metálicos, ligados à superfície do material sólido. Este processo denominado quimissorção é exotérmico, ocorre somente como uma monocamada e é irreversível (LUZ, 2012).

Se a ligação é fraca, ao nível de forças de Van der Waals (atração como a de moléculas no estado líquido) a adsorção é conhecida como Adsorção Física ou Fisissorção (VASQUES,

2008). Esta é acompanhada por um decréscimo de energia livre e entropia, tratando-se também de um processo exotérmico, porém não ocorre somente em uma monocamada e é reversível uma vez que a energia requerida para a dessorção é pequena (BORBA et al., 2006).

Ou seja, na adsorção física podem formar-se camadas moleculares sobrepostas, enquanto que na adsorção química se forma uma única camada molecular adsorvida (monocamada). As principais diferenças entre a adsorção física e química são mostradas na Tabela 1.

**Tabela 1** - Diferenças entre adsorção física e adsorção química

<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
Baixo calor de adsorção (menor que 2 ou 3 vezes o calor latente de vaporização).	Alto calor de adsorção (maior que 2 ou 3 vezes o calor latente de vaporização)
Formação de monocamada ou multicamada. Não há dissociação das espécies adsorvidas. Somente significativa a baixas temperaturas.	Somente formação de monocamada. Pode envolver dissociação das espécies adsorvidas. Possível em uma larga escala de temperatura.
Rápida, não ativada, reversível. Não há transferência de elétron, embora possa haver polarização do adsorbato.	Ativada, pode ser lenta e irreversível. Ocorre a transferência de elétrons formando uma ligação entre o adsorbato e o adsorvente.

Fonte: Ruthven (1984), adaptado de Borba et al. (2006).

De todas as tecnologias e processos propostos para remoção da gama de poluentes, a adsorção é reconhecida como um método promissor e robusto de purificação da água a baixo custo e com alta eficiência (CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014). O método de adsorção possibilita o uso de uma ampla gama de materiais (separadamente ou combinados) no tratamento de água para a remoção de diferentes tipos de poluentes, tais como, corantes, fenóis, pesticidas, hidrocarbonetos clorados, substâncias húmicas, detergentes, bifenilos policlorados (PCBs), nutrientes, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA) e até mesmo micropoluentes (CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014; DJILANI et al., 2012), oferecendo solução prática para esse problema, principalmente quando existe falta de infraestrutura sendo a única estratégia de atenuação viável em muitas partes do mundo (KUMAR, 2013).

Uma vasta gama de materiais sólidos tem sido aplicada em processos sortivos. No entanto, as tecnologias atuais visam à redução de custos aliada à alta eficiência de operação. Estes sólidos podem ser utilizados uma única vez e descartados, ou utilizados de forma regenerativa em vários ciclos, tornando a técnica atraente e de baixo custo (FERIS, 2001).

A escolha do material adsorvente é um fator importante no estudo do mecanismo de adsorção, pois uma variedade de sólidos porosos oferece a possibilidade de separação e purificação de compostos químicos devido a sua alta atividade e seletividade, entretanto, estes adsorventes apresentam diferenças nas suas capacidades de adsorção. A capacidade de adsorção é proporcional à área interfacial sólido-líquido e à afinidade (interações química ou física) do adsorvente pelo adsorbato, de modo que as quantidades adsorvidas somente são significativas quando o sólido apresentar uma elevada superfície específica e uma forte interação sólido-líquido (OLIVEIRA, 2006).

#### 1.4.1. Fatores que influenciam na adsorção

Vários fatores internos e externos ao adsorvente interferem diretamente no processo de adsorção. Dentre eles, citam-se (LUZ, 2009; RUTHVEN, 1984; VASQUES, 2008):

- Estrutura molecular ou natureza do adsorvente: é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta sua adsorvibilidade. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorbato também afeta a adsorção. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a adsorção é maior;

- Área superficial do adsorvente: Uma área superficial específica grande é preferível por aumentar a capacidade de adsorção, mas a criação de uma área superficial interna grande em volume limitado inevitavelmente provoca o aparecimento de grande número de poros de tamanho pequeno em superfície de adsorção. O tamanho do microporo determina a capacidade das moléculas de soluto de acessá-lo, de tal modo que a distribuição de tamanho do poro é outra propriedade importante para a caracterização da adsorvibilidade dos adsorventes;

- Solubilidade do soluto: impede a atração para a superfície do adsorvente. Grupos polares têm uma alta afinidade com a água e isto geralmente diminui a adsorção a partir de soluções aquosas.

- pH do meio: O pH da solução onde se encontra o soluto pode influenciar o grau de adsorção, visto que íons hidrogênio e hidróxido podem ser fortemente adsorvidos, e a adsorção de outros íons é grandemente influenciada pelo pH. Uma vez que a adsorção ocorre devido às forças intermoleculares, a presença de íons na solução exerce influência direta na adsorção;

- Temperatura: A temperatura é a variável que afeta a extensão da adsorção, que, em geral, é um processo exotérmico, onde altas temperaturas diminuem a quantidade de soluto adsorvido. Baixas temperaturas são favoráveis à adsorção embora a velocidade e a extensão da adsorção sejam afetadas por outros fatores. As alterações na entalpia de adsorção são, em geral, da ordem dos calores de condensação e, assim, variações reduzidas de temperatura não alteram significativamente o processo de adsorção;

- Múltiplos solutos: Diferentes solutos presentes na solução podem aumentar mutuamente a adsorção, agir relativamente independentes ou interferir um com o outro;

- Polaridade: A polaridade superficial corresponde à afinidade com substâncias polares tais como a água. Adsorventes polares são chamados hidrofílicos, enquanto os apolares são hidrofóbicos. Adsorventes, como o carvão, são tipicamente não polares;

- Velocidade de agitação: Melhores resultados são obtidos quando se tem uma dispersão de partículas homogêneas, porque diminui a espessura da camada limite e aumenta a taxa de transferência de massa.

#### 1.4.2. Isotermas de adsorção (curvas de equilíbrio)

O estudo do equilíbrio de adsorção permite estimar a capacidade do material para adsorver várias moléculas. Este estudo é feito pelas isotermas de adsorção que representam uma relação de equilíbrio entre a quantidade de material sorvido e a concentração na fase fluida a uma temperatura constante.

Segundo (DABROWSKI, 2001), em uma temperatura constante a quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorbato presente em solução, até um valor de saturação. Dessa forma, é possível construir curvas de equilíbrio, em termos da quantidade de substância adsorvida por grama de sólido adsorvente, em curvas denominadas Isotermas de adsorção. O uso dos modelos preditos pelas isotermas é fundamental para descrever como o adsorbato interage com o adsorvente, de forma que, compreendendo a natureza da interação, seja possível realizar o melhor uso do adsorvente.

Quando um adsorvente está em contato com um fluido que possui uma determinada composição específica, o equilíbrio da adsorção acontece depois de um tempo suficientemente longo. Neste estado, a relação entre a quantidade adsorvida ( $q_e$ ) e a concentração da fase fluida ( $C_{eq}$ ) a uma dada temperatura é chamada de Isoterma de Equilíbrio de Adsorção (LUZ, 2009).

As Isotermas de Equilíbrio de Adsorção indicam (VASQUES, 2008):

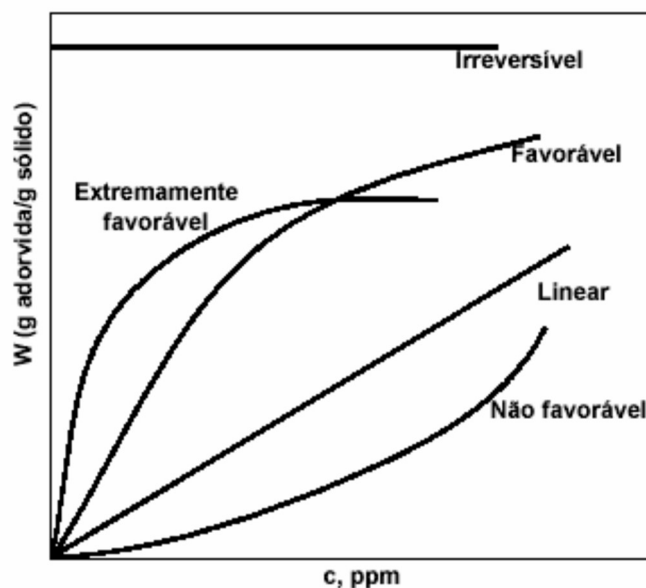
- Como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida;
- Uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá;
- Informações que determinam se o adsorvente pode ser economicamente viável para a purificação do líquido.

O cálculo da quantidade de adsorvente capturado baseia-se em um balanço de massa do sistema de sorção. A expressão gráfica da isoterma é geralmente uma hipérbole com o valor da captura do adsorvente e uma aproximação do valor da completa saturação do material adsorvido a altas concentrações (YUN et al., 2001).

Para se obter uma isoterma, coloca-se em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido em diferentes concentrações iniciais e temperatura constante até atingir o equilíbrio, determinando-se, assim, a quantidade de material adsorvido. O comportamento gráfico das isotermas pode apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção, através de parâmetros de ajustes obtidos de modelos matemáticos que os representam (LIMONS, 2008).

Na Figura 2 estão representadas as formas mais comuns de isotermas. A isoterma côncava indica comportamento desfavorável para a captação do adsorbato estudado. As isotermas lineares passam pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do líquido. As isotermas convexas são favoráveis, pois maiores quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixa concentração de soluto (MCCABE; SMITH; HARRIOT, 2005).

**Figura 2** – Formas de Isotermas de Adsorção



Fonte: Vianna (2015).

A descrição das isotermas se dá a partir das equações empíricas, de forma que suas constantes sejam determinadas de forma experimental. O método usual para a determinação das constantes dos modelos é a linearização da equação que descreve o equilíbrio (VIANNA, 2015).

#### 1.4.3. Modelos de Isoterma de Adsorção

Na literatura existem diversas modelagens para as isotermas de adsorção, destacando-se as isotermas de Langmuir e Freundlich (VIJAYARAGHAVAN; PALANIVELU; VELAN, 2006), que são as mais usadas.

Um dos modelos teóricos de isotermas mais simples e que considera a sorção em monocamada é a isoterma de Langmuir (Equação 1) (LANGMUIR, 1918). Esse modelo foi desenvolvido para representar a sorção química em diferentes sítios de sorção. O modelo de Langmuir considera que: a energia de adsorção para cada molécula é igual e independente da cobertura superficial, de modo que a adsorção ocorre apenas em sítios localizados sem interação entre as moléculas adsorvidas; a adsorção das moléculas ocorre sob um número fixo, definido e localizado de sítios, todos energeticamente equivalentes, com capacidade de adsorver apenas uma molécula por vez, e sem que esta interaja com as demais adsorvidas pelos sítios vizinhos, o que equivale a considerar o mesmo calor de adsorção para todos os

centros ativos da superfície. A equação de Langmuir descreve bem a adsorção física em superfícies sólidas com um tipo de sitio ativo de adsorção (DABROWSKI, 2001).

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_{eq}}{1+K_L C_{eq}} \quad (1)$$

Onde:

$q_e$  é a quantidade de adsorbato adsorvido no adsorvente, no equilíbrio;

$q_{max}$  é a capacidade máxima de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), é relacionada à área do adsorvente;

$K_L$  é a constante de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) relacionada à constante de equilíbrio e a energia de adsorção ( $\Delta G_{ads}$ ) (LIU, 2006);

$C_{eq}$  é a Concentração de equilíbrio do adsorbato na solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

A Isoterma de Freundlich (Equação 2) considera a adsorção em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas e, em muitos casos, fornece uma representação do equilíbrio de adsorção de um único soluto melhor do que a isoterma de Langmuir (FRITZ; SCHLUNDER, 1981), sendo que o calor de adsorção depende da concentração na fase sólida. Isso indica que a adsorção das espécies em solução aumentará com o aumento de sua concentração, em sistemas diluídos (AZIZIAN, 2004). O modelo descreve bem o comportamento de moléculas pequenas em baixas concentrações (DABROWSKI, 2001).

$$q_e = K_F C_{eq}^{1/n_F} \quad (2)$$

Onde:

$q_e$  é a quantidade de adsorbato adsorvido no adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), em equilíbrio;

$K_F$  é a constante de Freundlich, relacionada à distribuição dos sítios ativos do adsorvente;

$C_{eq}$  é a concentração do adsorbato em equilíbrio na solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ );

$n_F$  é a constante de Freundlich, indica a intensidade de adsorção e está relacionada à heterogeneidade da superfície do adsorvente.

Por causa do sucesso limitado do modelo de Langmuir em prever o equilíbrio da mistura, vários autores têm modificado a equação por introdução de uma expressão na forma

de Freundlich. Este modelo une a equação de Langmuir (teórica) com o modelo de potência de Freundlich (experimental) para melhor representar os dados experimentais (RUTHVEN, 1984), dando origem a Isoterma de Langmuir-Freundlich. O modelo tem a seguinte expressão matemática (Equação 3):

$$q_e = \frac{q_{mLF} b_{LF} C_e^{m_{LF}}}{1 + b_{LF} C_e^{m_{LF}}} \quad (3)$$

Onde:

$m_{LF}$  é uma constante do modelo.

#### 1.4.4. Cinética da adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorbato, do adsorvente e do sistema experimental. O mecanismo de adsorção sobre adsorventes porosos pode envolver as seguintes etapas (RUTHVEN, 1984):

- Difusão das moléculas do adsorbato da solução para a superfície externa dos adsorventes (camada limite);
- Adsorção das moléculas do adsorbato na superfície externa da partícula por meio de interações moleculares;
- Difusão das moléculas do adsorbato da superfície externa para o interior da partícula (difusão efetiva);
- Adsorção no interior da partícula.

A primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorbato e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do adsorbato pode acelerar a difusão dos adsorbatos da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa da adsorção é dependente da natureza das moléculas do adsorbato e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (SUN; XIANGJING, 1997).

A necessidade do desenvolvimento de novos modelos de utilidade prática, em termos matemáticos simples, para propósitos de projetos, tem induzido a pesquisa de expressões



empíricas que concordam com os resultados experimentais (LUZ, 2009). Vários modelos foram estudados, para verificar qual é o mecanismo ou etapa limitante em cada processo adsorptivo específico. De modo a permitir o estudo da cinética de adsorção, a partir das respostas obtidas nos estudos de equilíbrio (AZIZIAN, 2004), foram desenvolvidos os modelos pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e o modelo de difusão intraparticular.

Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem assumem que a adsorção é uma pseudo-reação química onde a velocidade de adsorção pode ser determinada pelas equações de velocidade de reação de primeira e segunda ordem (YANG; AL-DURI, 2005). Estes modelos apresentam a quimissorção como etapa de controle da velocidade da reação. O modelo de difusão intraparticular mostra a etapa de difusão interna como determinante da velocidade de reação, oriunda a segunda Lei de Fick (AHMAD; SUMATHI; HAMEED, 2005).

#### 1.4.5. Adsorventes

Como a adsorção é um fenômeno relacionado às características do sólido sorvente, os materiais mais utilizados possuem grande área superficial por unidade de massa. Os materiais adsorventes podem ser de origem natural ou sintética, e em geral são amorfos, pouco cristalinos e com estrutura porosa e pouco regular (HARO, 2013).

Os adsorventes são geralmente caracterizados pelas propriedades da sua superfície, como área total, e por sua polaridade. Um adsorvente com grande área superficial possui maior capacidade de adsorção, pois permite um maior contato das moléculas do adsorbato com os sítios ativos do adsorvente. O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorbato ao interior do adsorvente; logo a distribuição de tamanho dos poros é outra importante propriedade para caracterizar a capacidade de adsorção (LUZ, 2009). As superfícies dos adsorventes são bastante heterogêneas, devido à diferente composição. Essa heterogeneidade da superfície tornou-se uma característica importante do processo de adsorção, pois criou uma variedade de adsorventes, cada qual com afinidade para determinados adsorbatos (CHEN; WU, 1996).

Diferentes tipos de materiais vêm sendo empregados em processos sortivos. Tradicionalmente, zeólitas, óxidos metálicos, adsorventes poliméricos, carvão ativado, argilas, resinas, organosilicas são utilizadas como adsorventes na remoção de compostos orgânicos e recentemente materiais naturais disponíveis em grandes quantidades, ou rejeitos

de processos de produção industrial ou agricultura, tem sido aplicados em tal processo (HARO, 2013; LI et al., 2012; WEN et al., 2015). A tecnologia de adsorção tem-se demonstrado eficaz para remover compostos orgânicos devido ao seu baixo custo e fácil operação (YANG et al., 2013). Entretanto, as capacidades de adsorção dos materiais tradicionais não são suficientemente elevadas para remover eficazmente os poluentes aromáticos persistentes, tornando-se em ponto crucial o desenvolvimento de novos adsorventes com altas capacidades de adsorção para a remoção de poluentes orgânicos persistentes em soluções aquosas (ZHAO; LI; WANG, 2011).

Os materiais de base de carbono têm propriedades especiais, tais como diversidade estrutural, baixa densidade, estabilidade química e adequação para produção em larga escala. Essas características tem despertado muita atração de pesquisadores nas últimas décadas, em busca de novos adsorventes (CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014). Diversos estudos vêm relatando sobre a utilização do grafeno, nanomaterial a base de carbono recentemente descoberto, e de seus derivados em processos sortivos para remoção de compostos orgânicos aromáticos (HU et al., 2008; SHENG et al., 2010; YANG et al., 2006). A grande superfície teórica (área específica teórica de  $2.630 \text{ m}^2/\text{g}$ ) do grafeno assegura a sua excelente capacidade de adsorção, especialmente para os compostos aromáticos, sendo um dos adsorventes com grande potencial para uso nos tratamentos de águas contaminadas (ZHAO; LI; WANG, 2011).

#### 1.4.5.1. Carvão ativado

O carvão ativado, uma forma amorfa de carbono, pode ser fabricado a partir de diversos materiais orgânicos, como madeira, cascas de coco, carvão mineral, resíduos de petróleo, caroços de frutas, ossos, entre outros, por meio de pirólise (carbonização) ou processos de ativação física ou química (RUTHVEN, 1984).

Este adsorvente tem sido amplamente utilizado na indústria devido ao seu baixo custo, grande superfície e disponibilidade de mercado (HADDAD et al., 2015). O carvão ativado normalmente possui uma superfície apolar, fazendo com que o adsorvente tenha tendência a ser hidrofóbico e organofílico e, por este motivo, é muito utilizado na remoção de compostos orgânicos (RUTHVEN, 1984). Ele pode ser utilizado na forma granular ou pulverizado, em colunas de filtração, adicionado diretamente a sistemas biológicos ou como pré-tratamento (MACHADO et al., 2015). As características físico-químicas (área disponível para adsorção, grupos funcionais de superfície, porosidade) dos adsorventes que promovem a eficiência da

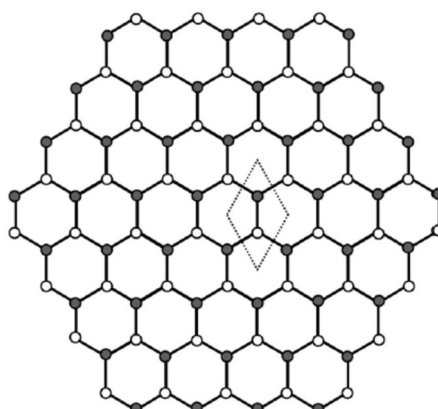
adsorção relacionam-se com a matriz carbonácea utilizada na preparação destes materiais (TSAI; LAI; SU, 2006).

Embora eficientes, os processos de remoção de contaminantes por carvão ativado apresentam serias limitações, principalmente relacionadas com o seu caráter não destrutivo. O processo de adsorção em carvão ativado leva à geração de fases sólidas saturadas com contaminantes não destruídos (TIBURTIUS; PERALTA-ZAMORA, 2004). Essas limitações fazem com que haja um maior investimento no desenvolvimento de novos adsorventes, com maior eficiência e menor impacto ao ambiente, e o uso do grafeno como adsorvente em processos sortivos é a grande aposta dos estudos da atualidade.

#### 1.4.5.2. Grafeno

O grafeno é o mais recente alótropo de carbono, representante da família dos nanomateriais. Conhecido como a unidade básica estrutural cujo empilhamento origina a estrutura do grafite, o grafeno isolado corresponde a um material bidimensional com a espessura monoatômica (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013) e é formado basicamente por átomos de carbono ligados hexagonalmente com hibridização  $sp^2$ , densamente compactados em uma rede de favo de mel bidimensional ordenada (Figura 3) (REN; LAN; WANG, 2013).

**Figura 3** – Representação da malha de favo de mel do grafeno e sua célula unitária (indicada pela linha tracejada). A célula unitária contém dois átomos, cada um pertencente a uma sub-rede diferente.

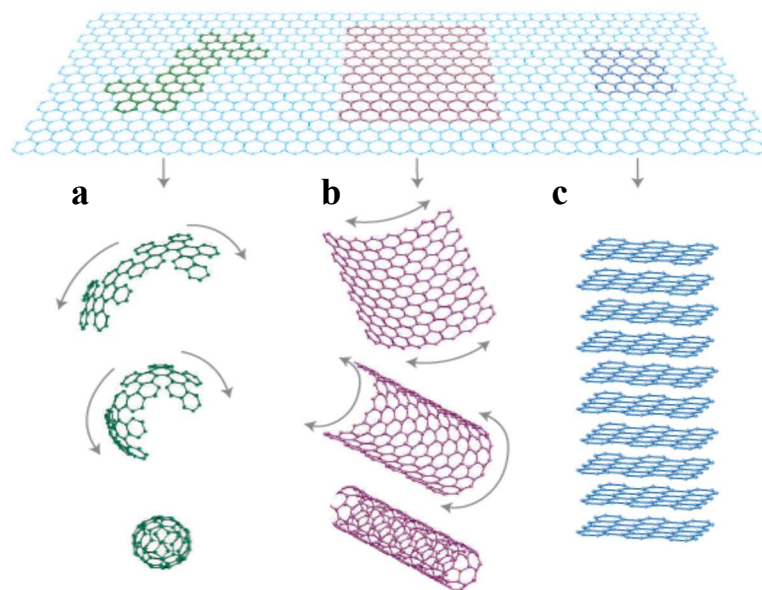


Fonte: Chowdhury e Balasubramanian (2014)

Este alótropo de carbono de um átomo de espessura pode ser visto como a unidade estrutural básica de outros alótropos de carbono. Pode ser embrulhado no formato de uma

bola, dando origem ao fulereno, enrolado em estrutura bidimensional, formando os nanotubos de carbono, ou empilhado tridimensionalmente, formando a estrutura do grafite (Figura 4) (GEIM; NOVOSELOV, 2007).

**Figura 4** – Grafeno (estrutura bidimensional – 2D) como unidade estrutural básica de outros alótropos de carbono: Fulerenos 0D (a), CNTs 2D (b) e Grafite 3D (c).



Fonte: Adaptado de Geim e Novosolev (2007)

Tido como impossível de ser obtido em sua forma livre, o grafeno foi isolado e caracterizado pela primeira vez em 2004, por meio de sucessivas etapas de *peeling* de um pedaço de grafite, com o auxílio de uma fita adesiva, trabalho que rendeu o prêmio Nobel de física de 2010 a seus autores A. Geim e K. Novoselov, da Universidade de Manchester (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013). O composto apresenta excelentes propriedades mecânicas, elétricas, térmicas, ópticas e uma grande área superficial e tem atraído grande atenção de

pesquisadores desde sua descoberta em 2004 (NOVOSELOV et al., 2004). A Tabela 2 apresenta um resumo das propriedades do grafeno.

**Tabela 2** – Propriedades físicas da camada única de grafeno em temperatura ambiente.

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Ligação C-C	0,142 nm
Densidade	0,77 mg.m <sup>-2</sup>
Área de superfície teórica (BET)	2.630 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
Módulo de Young	1100 GPa
Resistência a fratura	125 GPa
Densidade transportadora	10 <sup>12</sup> cm <sup>-2</sup>
Resistividade	10 <sup>-6</sup> Ω cm
Mobilidade de elétrons	200.000 cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> S <sup>-1</sup>
Condutividade térmica	5000 Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Transparência ótica	97,7%

Fonte: Adaptado de Chowdhury e Balasubramanian (2014)

Embora seja o mais novo membro da família dos alótropos do carbono, o grafeno já vem sendo considerado um material altamente estratégico, com inúmeras possibilidades reais de aplicações (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013). O uso do grafeno como adsorvente tem apresentado recentemente excelentes resultados na remoção de poluentes tais como: metais pesados (GUO et al., 2014), fármacos (AL-KHATEEB; ALMOTIRY; SALAM, 2014), disruptores endócrinos (XU; WANG; ZHU, 2012), micropoluentes emergentes, hidrocarbonetos de petróleo (APUL et al., 2013; NIU et al., 2014; WANG; CHEN; CHEN, 2014) e compostos orgânicos em geral (APUL et al., 2013; CHACRA, 2016; JI et al., 2013; LI et al., 2012; PEI et al., 2013; WANG et al., 2014; WU et al., 2011; XU; WANG; ZHU, 2012). Ainda, Iqbal e Abdala (2013) demonstraram que o grafeno tem excelente capacidade de sorção para a remoção de óleo flutuante.

Além dos sucessos nas remoções de compostos orgânicos, estudos tem verificado que o grafeno pode ser reutilizado por pelo menos cinco vezes sem diminuir sua eficiência na adsorção, aumentando o seu valor econômico (AZIZI et al., 2016; BI et al., 2012; WU et al., 2011; YU et al., 2014). Um dos principais desafios no que diz respeito ao grafeno está no

desenvolvimento de métodos massivos de produção de amostras com qualidade estrutural, e com controle do número de camadas (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013).

O método pioneiro de exfoliação do grafite com o uso de fita adesiva produz folhas de grafeno de boa qualidade (IWAN; CHUCHMAŁA, 2012). Entretanto, embora esta técnica simples e de baixo custo tenha sido amplamente creditada, possui baixo rendimento tornando-se inadequada para síntese tanto na escala laboratorial para estudos fundamentais quanto em quantidade a granel para exploração das aplicações (LOH et al., 2010).

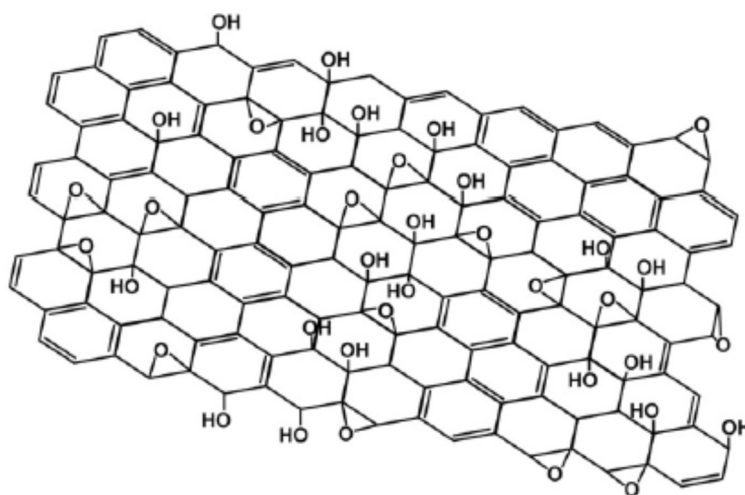
Várias técnicas têm sido desenvolvidas para a produção de nanofolhas de grafeno com alta qualidade. Os métodos relatados podem ser categorizados em dois grandes grupos, a saber, abordagem "*top-down*" e abordagem "*bottom-up*" (CHOI; CHOI; LIM, 2012). O método *top-down* geralmente se refere à exfoliação de grafite natural ou sintética em uma mistura de nanofolhas de grafeno simples e de poucas camadas. A exfoliação do grafite pelo uso de agentes oxidantes fortes para óxido de grafeno (GO), seguida de subsequente redução química ou exfoliação térmica para produzir grafeno, é o exemplo representativo mais comum da abordagem *top-down* (PARK; KIM, 2009). Outros métodos *top down* incluem exfoliação em fase líquida (BEHABTU et al., 2010), compostos de intercalação de grafite (GICs) (BEHABTU et al., 2010) e exfoliação eletroquímica (SUN; WU; SHI, 2011). Os métodos *top-down* oferecem o escopo para produzir grandes quantidades de grafeno a baixo custo; contudo, é difícil obter folhas de grafeno de alta qualidade devido à existência de defeitos durante a exfoliação (IWAN; CHUCHMAŁA, 2012). Em contraste, as abordagens "*bottom-up*" podem produzir um material largamente livre de defeitos com propriedades físicas excepcionais e envolve a síntese direta de grafeno a partir de precursores orgânicos, tais como metano e outras fontes de hidrocarbonetos (ALLEN; TUNG; KANER, 2010) e deposição de vapor químico (CVD) (KIM et al., 2008). Métodos "*bottom-up*", no entanto, resultam em alto custo de fabricação (IWAN; CHUCHMAŁA, 2012). Vale a pena notar aqui que o procedimento adotado para fabricar grafeno determina suas propriedades e, portanto, suas aplicações.

Outro desafio principal em relação ao grafeno diz respeito a informações sobre a sua toxicidade. Uma vez que já está no mercado, e em vários produtos comerciais, informações relacionadas à toxicidade destes materiais são fundamentais para que sua utilização e descarte seguros, tanto para os seres humanos quanto para o meio ambiente, sejam garantidos.

#### 1.4.5.2.1. Óxido de Grafeno (GO) e Óxido de Grafeno Reduzido (RGO)

O óxido de grafeno (GO), produto da exfoliação química do grafite, é uma forma altamente oxidativa de grafeno constituído por uma variedade de funcionalidades de oxigênio e tem atraído interesses na pesquisa devido ao seu papel como precursor na produção em massa de materiais a base de grafeno economicamente viáveis (DREYER et al., 2010). No entanto, a estrutura química precisa do GO tem sido objeto de considerável debate a respeito da incerteza tanto do tipo quanto da distribuição dos grupos funcionais contendo oxigênio (COMPTON; NGUYEN, 2010). Isto é devido principalmente à complexidade do material (incluindo a variabilidade de amostra para amostra) e de sua característica amorfa, isto é, sua composição atômica não estequiométrica (DREYER et al., 2010). Vários modelos têm sido propostos visando o entendimento da estrutura do GO, sendo o mais notável o modelo de *Lerf-Klinowski*. De acordo com este modelo, as folhas de GO são compostas por grupamentos funcionais, tais como: grupos carboxila, hidroxila e carbonila (Figura 5) (CHEN et al., 2013). Pode-se dizer que o GO é o grafeno funcionalizado com grupos de oxigênio (LI et al., 2015).

**Figura 5** - Esquema que ilustra a estrutura química de uma única folha de GO de acordo com o modelo de Lerf-Klinowski.



Fonte: Adaptado de Lerf et al. (1998).

O GO pode ser obtido a partir da aplicação dos métodos de Brodie (BRODIE, 1859), Staudenmaier (STAUDENMAIER, 1898), ou Hummers (HUMMERS; OFFEMAN, 1958), ou ainda alguma variação desses métodos. Em princípio, todos esses métodos envolvem

exfoliação química do grafite com agente oxidante forte em presença de ácido mineral forte. Os métodos de Brodie e Staudenmaier usam uma combinação de potássio clorado com ácido nítrico para oxidar o grafite, enquanto o método de Hummers envolve o tratamento do grafite com permanganato de potássio e ácido sulfúrico. Devido à sua capacidade de processamento em solução, estabilidade e facilidade de síntese, o GO tem emergido como um precursor de grafeno muito atraente para a produção em grande escala (CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014).

GO tem algumas vantagens em comparação com outros adsorventes devido ao seu baixo custo e natureza ambientalmente amigável (HE et al., 2013). Além disso, a modificação química do grafeno para o GO pode aumentar suas aplicações (AMIN, 2009; CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014). Assim como o grafeno, o GO atraiu considerável atenção para as aplicações em processos de adsorção, devido à sua grande área de superfície teórica, grupamentos funcionais contendo oxigênio e alta solubilidade em água (GILJE et al., 2008; PARK; KIM, 2009). O GO é manipulável com relação à hidrofiliabilidade e lipofiliabilidade, sendo facilmente disperso em soluções aquosas ou sob condições ambientais (CHANDRA et al., 2010; DIKIN et al., 2007). Estudos recentes têm relatado sobre a eficiência na utilização do GO na adsorção de HPAs (APUL et al., 2013; SHEN; CHEN, 2015; SUN et al., 2013; WANG; CHEN; CHEN, 2014), do naftaleno (PEI et al., 2013; SUN et al., 2013; WANG; CHEN, 2015; WANG; CHEN; CHEN, 2014), do naftol (PEI et al., 2013; WANG; CHEN, 2015), bifenil (APUL et al., 2013), 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) e 2,4,6-triclorofenol (TCP) (PEI et al., 2013).

Os grupamentos funcionais do GO também proporcionam locais reativos para uma variedade de reações de modificação de superfície para desenvolver GO funcionalizado e materiais a base de grafeno para uma maior gama de aplicações (SINGH et al., 2011). Adicionalmente, as rupturas da rede de ligação  $sp^2$  por estes grupos funcionais tornam o GO isolado eletricamente (KRISHNAN et al., 2012). A condutividade pode, no entanto, ser parcialmente recuperada por restauração da rede  $\pi$  através da redução química, térmica ou eletroquímica de GO em folhas semelhantes a grafeno, isto é, óxido de grafeno reduzido (RGO) (DREYER et al., 2010).

O RGO possui mais defeitos na sua estrutura e, como consequência, possui menor condutividade quando comparado ao grafeno, mas pode ser aplicado em diversas situações, pois a restauração da rede gráfitica no plano basal de RGO facilita sua modificação por fisorção não covalente, tanto de polímeros quanto de pequenas moléculas por meio de



interações  $\pi$ - $\pi$  ou força Van der Waals (DREYER et al., 2010). Como resultado, o interesse na utilização do RGO também se espalhou por várias disciplinas.

#### *1.4.5.2.2. Nanocompostos de Grafeno*

A aplicação potencial de materiais de grafeno como nanoadsorventes depende fortemente da sua dispersão homogênea na fase líquida, bem como da sua capacidade de remover diferentes tipos de contaminantes. No entanto, o grafeno como um material a granel tem a tendência de se aglomerar e de se restaurar para formar grafite durante o processamento líquido (CHENG; DU; ZHU, 2012). Por outro lado, GO tem uma afinidade por ligação fraca para compostos aniônicos devido a forte repulsão eletrostática entre eles. Adicionalmente, tanto o grafeno como o GO não podem ser facilmente recolhidos e separados da água tratada, levando a uma séria recontaminação (CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014).

Tendo em vista que o grafeno possui alta habilidade para modificações, visando obter maior eficiência do grafeno em processos de adsorção, diversos autores vem relatando sobre o desenvolvimento de nanocompostos de grafeno, aumentando o seu potencial para remoção de contaminantes. Por exemplo, foi descrito que o Grafeno Sulfonado é um dos adsorventes mais efetivos para naftalenos e 1-naftol (ZHAO et al., 2011; ZHAO; LI; WANG, 2011). Zhao et al., 2011 relataram que o poluente aromático persistente pode ser removido efetivamente pelo grafeno sulfonado e descobriu que o grafeno é um dos nanomateriais de maior capacidade da atualidade. Ainda, Shen e Chen (2015) descrevem a alta capacidade de adsorção de Fenantreno em grafeno sulfonado, sendo muito mais elevada do que o GO e RGO, ressaltando a sua excelência como adsorvente. Outra manipulação interessante é a adição de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à estrutura do grafeno (SANTHOSH et al., 2014), de modo a facilitar a manipulação do composto por meio do magnetismo. Ainda, diferentes tipos de grafeno esponja têm sido recentemente desenvolvidos com sucesso, sendo utilizados na separação de componentes orgânicos e óleos da água (SUN et al., 2014).

Mais recentemente, as múltiplas aplicações do grafeno têm incentivado também o desenvolvimento de nanocompostos relacionados ao óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (RGO) (SANCHEZ et al., 2012). Azizi et al. (2016) investigaram a modificação do GO com 4-aminodifenilamina, e constatou alta eficiência do novo adsorvente GO-A na remoção de BTEX. Yang et al. (2013) adicionaram  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ao GO e constataram a alta performance para remoção de 1-naftilamina, 1-naftol e naftaleno, assim como Yang et al. (2012) que concluíram que GO-óxido de ferro e RGO-óxido de ferro

possuem a melhor capacidade de adsorção entre os materiais existentes para 1-naftol e 1-naftilamina. Ainda, Zhang et al. (2013) descreveram um novo tipo de óxido de grafeno funcional com estabilidade em água, o BBGO, por meio da inclusão de Azul Brillante (BB) ao grafeno, constatando que o novo adsorvente é promissor para a remoção de PAHs.

Ou seja, conforme vem sendo descrito na literatura, a funcionalização química dos materiais de grafeno é uma abordagem eficaz e prática que pode realmente facilitar a dispersão e estabilizar o grafeno para evitar a aglomeração, melhorando a sua processabilidade e a sua interação com diferentes poluentes orgânicos e inorgânicos (KUILLA et al., 2010).

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Abordagem metodológica

Foi realizada uma revisão de literatura aplicando-se, em alguns aspectos, a abordagem de revisão sistemática (*systematic review*) para estudos que avaliaram o uso de nano-adsorventes da família grafeno (GFNA) para a remoção de compostos orgânicos aromáticos da matriz água.

Para a realização dessa revisão partiu-se das seguintes hipóteses de trabalho:

- (1) Grafeno e de seus derivados são adsorventes eficientes para a remoção de compostos orgânicos aromáticos da matriz água.
- (2) É possível otimizar os processos sortivos de remoção de compostos orgânicos aromáticos com nano-adsorventes da família grafeno (GFNA) por meio da escolha de níveis adequados para as variáveis mais relevantes de processo.
- (3) Quando comparados com outros adsorventes, os GFNA apresentam potencial de bom a excelente no tratamento de águas residuais contaminadas por compostos orgânicos aromáticos.

### 2.2. Estratégia de busca e critérios de elegibilidade/inclusão dos artigos na revisão

Foi realizada uma busca de publicações sobre a utilização de grafeno e derivados de grafeno em processos sortivos com vistas à remoção de compostos orgânicos aromáticos de matrizes aquosas na base de dados do Portal de Periódicos CAPES. A pesquisa pelas referências ocorreu entre os meses de agosto e outubro de 2016 e teve como foco periódicos indexados, na língua inglesa, conduzidos nos últimos 10 anos. Como exceção à regra, uma única dissertação em português (Chacra, 2016) foi incluída.

#### **Critérios de inclusão:**

As palavras-chave presentes no título e *abstracts* selecionadas para inclusão dos estudos foram:

- Adsorvente: Grafeno e nanocompósitos de grafeno;
- Adsorbatos: Compostos orgânicos;

- Processo predominante na remoção dos contaminantes: Adsorção;
- Matriz: aquosa (água superficial, subterrânea, efluente industrial, ambiente marinho, água destilada, deionizada, água de produção);
- Tipo de estudo: experimental, ensaios de tratabilidade

### **Critérios de exclusão:**

Para a seleção final das referências, somente publicações em periódicos internacionais indexados (com fator de impacto) foram incluídos.

Não foram selecionados estudos referente à remoção por adsorção de outros compostos que não orgânicos aromáticos.

### **2.3.Extração dos dados**

Após avaliação dos estudos selecionados, foi elaborada uma tabela-base contendo itens de comparação entre os estudos. A tabela foi dividida em quatro principais sessões, de acordo com os tipos de informações disponibilizadas, a saber:

- Seção A: Informações gerais sobre os estudos selecionados (título, autor, ano de publicação, revista, classificação da revista e fator de impacto);
- Seção B: Informações sobre o adsorvente, o adsorbato e a matriz avaliada;
- Seção C: Informações sobre os parâmetros/variáveis avaliadas em cada estudo e respectivos níveis testados;
- Seção D: Informações sobre o método utilizado para caracterização do adsorvente, modelo de isoterma de adsorção e modelo cinético.

Após a extração dos dados para compor a tabela base, foram elaborados tabelas e gráficos comparativos dos resultados obtidos em cada referência e os resultados desta comparação foram discutidos ao longo do presente estudo.

### **2.4. Análise e interpretação dos dados**

A análise e interpretação de dados do presente estudo foram divididas em 6 subitens principais e são dessa forma apresentadas:

O primeiro descreve os adsorventes e adsorbatos utilizados em cada uma das publicações selecionadas para integrar a presente revisão sistemática.

O segundo descreve as metodologias de obtenção e técnicas de caracterização dos adsorventes, bem como dos modelos de isoterma de adsorção e cinéticos considerados nos estudos.

O terceiro descreve os resultados obtidos para as áreas de superfície dos adsorventes avaliados em cada referência selecionada.

O quarto descreve os resultados obtidos em todos os estudos selecionados, ressaltando os pontos fortes e fracos de cada adsorvente no processo de adsorção dos compostos orgânicos.

O quinto contém uma análise comparativa dos resultados obtidos nas referências, tendo como objetivo a comparação da eficiência de remoção dos contaminantes pelos adsorventes e identificação dos principais fatores influenciadores do processo de adsorção.

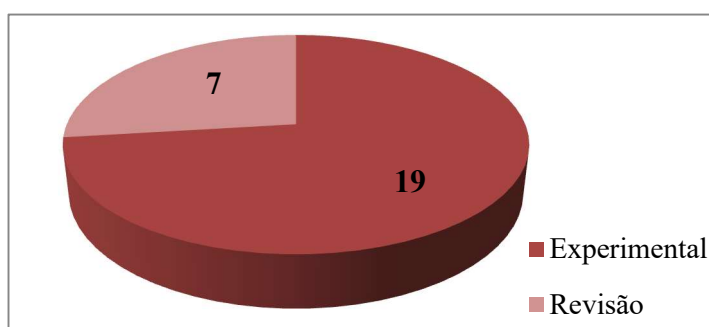
E, por fim, o sexto subitem apresenta uma comparação das eficiências de remoção de compostos orgânicos pelos adsorventes grafeno (e derivados) e carvão ativado (adsorvente tradicional).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Seleção dos artigos

Por meio da busca na base de dados do *Portal de Periódicos CAPES* foram encontradas 471 referências. Destas, inicialmente com base nos títulos, palavras-chave e resumos, foram selecionados 61 artigos. Em uma busca adicional por referências, foram encontrados mais seis trabalhos que preencheram os critérios de inclusão, totalizando 67 referências. As 67 referências selecionadas passaram pela avaliação de conteúdo, de forma a se identificar os critérios de inclusão previamente estabelecidos. Ao final desta análise foram selecionadas 26 referências (Figura 6), dentre as quais 19 são artigos experimentais e sete são artigos de revisão. Os artigos experimentais foram utilizados como base para a revisão sistemática do presente estudo e os artigos de revisão foram utilizados somente para dar subsídio à revisão bibliográfica apresentada no texto sob a forma de revisão narrativa.

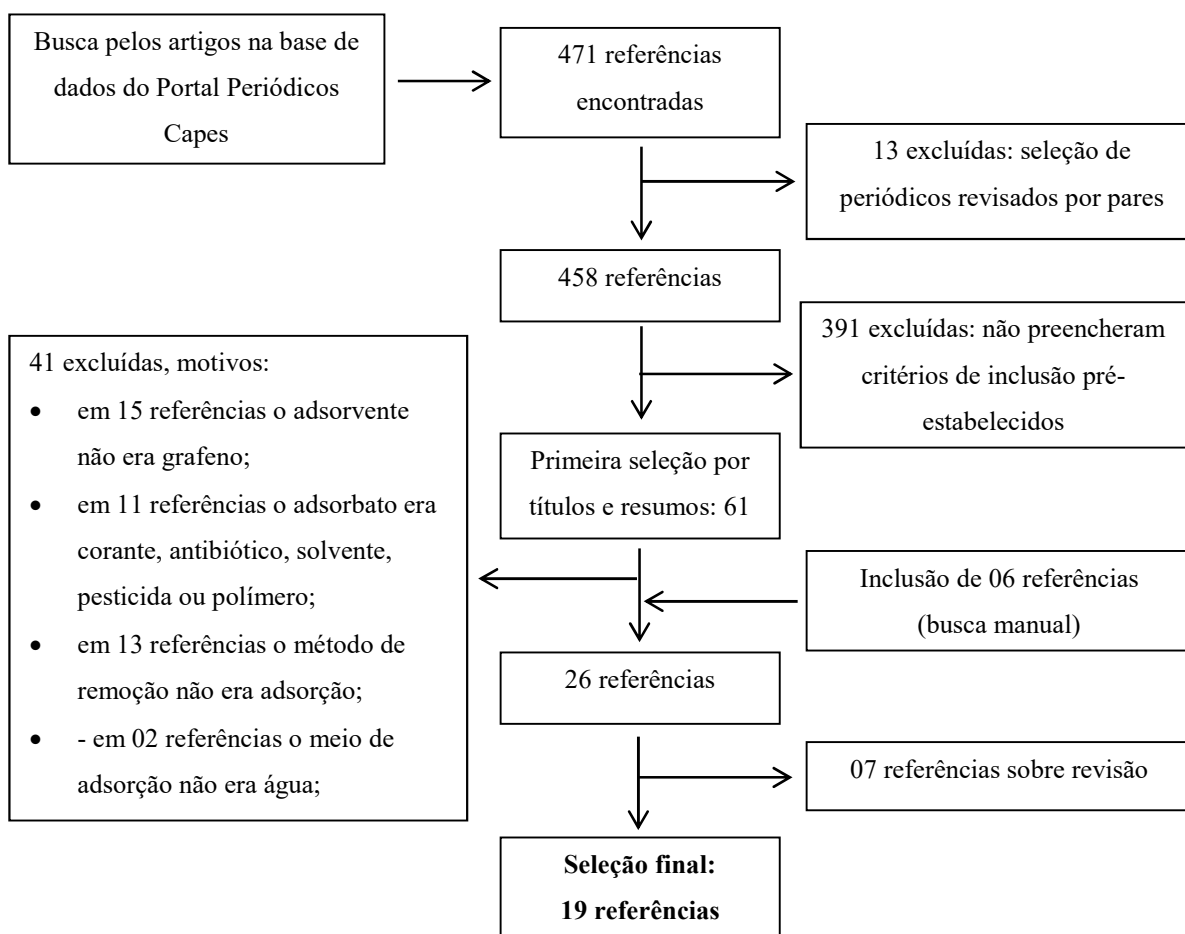
**Figura 6** – Referências selecionadas para compor o presente estudo, classificadas conforme natureza do trabalho (experimental ou revisão bibliográfica).



Fonte: A autora, 2017.

Figura 7 apresenta o Fluxograma contendo os parâmetros utilizados na seleção/exclusão dos estudos.

**Figura 7** – Fluxograma de seleção dos estudos da revisão sistemática



Fonte: A Autora; 2017.

### 3.2. Extração dos dados

Para a revisão aqui proposta, as 19 referências experimentais (em periódicos internacionais, na língua inglesa, indexados e com fator de impacto) foram sintetizadas, originando a Tabela de Revisão que serviu como base para este estudo. A Tabela de Revisão pode ser encontrada no **Apêndice I**. Com a elaboração da Tabela de Revisão, pode-se observar que os estudos não seguem a mesma linha de condições experimentais, possuindo ainda informações relevantes incompletas e incoerências na apresentação dos dados, o que dificulta a comparação direta e estabelecimento de relações entre os estudos. Esta mesma dificuldade foi relatada por (CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014). A Tabela 3 a seguir apresenta as informações principais contidas nessas 19 referências, como título, autores, ano e país da publicação, identificação do periódico/fonte da publicação e sua classificação. Estes dados foram também sintetizados na Figura 8.

**Tabela 3** – Características principais das 19 publicações selecionadas.

<b>Referência</b>	<b>Ano</b>	<b>Adsorbato</b>	<b>Adsorvente</b>	<b>País</b>	<b>Fator de Impacto (JCR) do periódico</b>
Azizi et al.	2016	Tolueno	GO-A	Irã	1.272
Azizi et al.	2016	Etilbenzeno	GO-A	Irã	1.272
Azizi et al.	2016	p-xileno	GO-A	Irã	1.272
Azizi et al.	2016	o-xileno	GO-A	Irã	1.272
Pei et al.	2013	1,2,4-triclorobenzeno (TCB)	Grafeno	China	6.198
Pei et al.	2013	2,4,6-triclorofenol (TCP)	Grafeno	China	6.198
Pei et al.	2013	2-naftol	Grafeno	China	6.198
Pei et al.	2013	Naftaleno	Grafeno	China	6.198
Pei et al.	2013	1,2,4-triclorobenzeno (TCB)	Óxido de Grafeno	China	6.198
Pei et al.	2013	2,4,6-triclorofenol (TCP)	Óxido de Grafeno	China	6.198
Pei et al.	2013	2-naftol	Óxido de Grafeno	China	6.198
Pei et al.	2013	Naftaleno	Óxido de Grafeno	China	6.198
Yang et al.	2012	1-naftol	GO-Óxido de Ferro	China	3.289



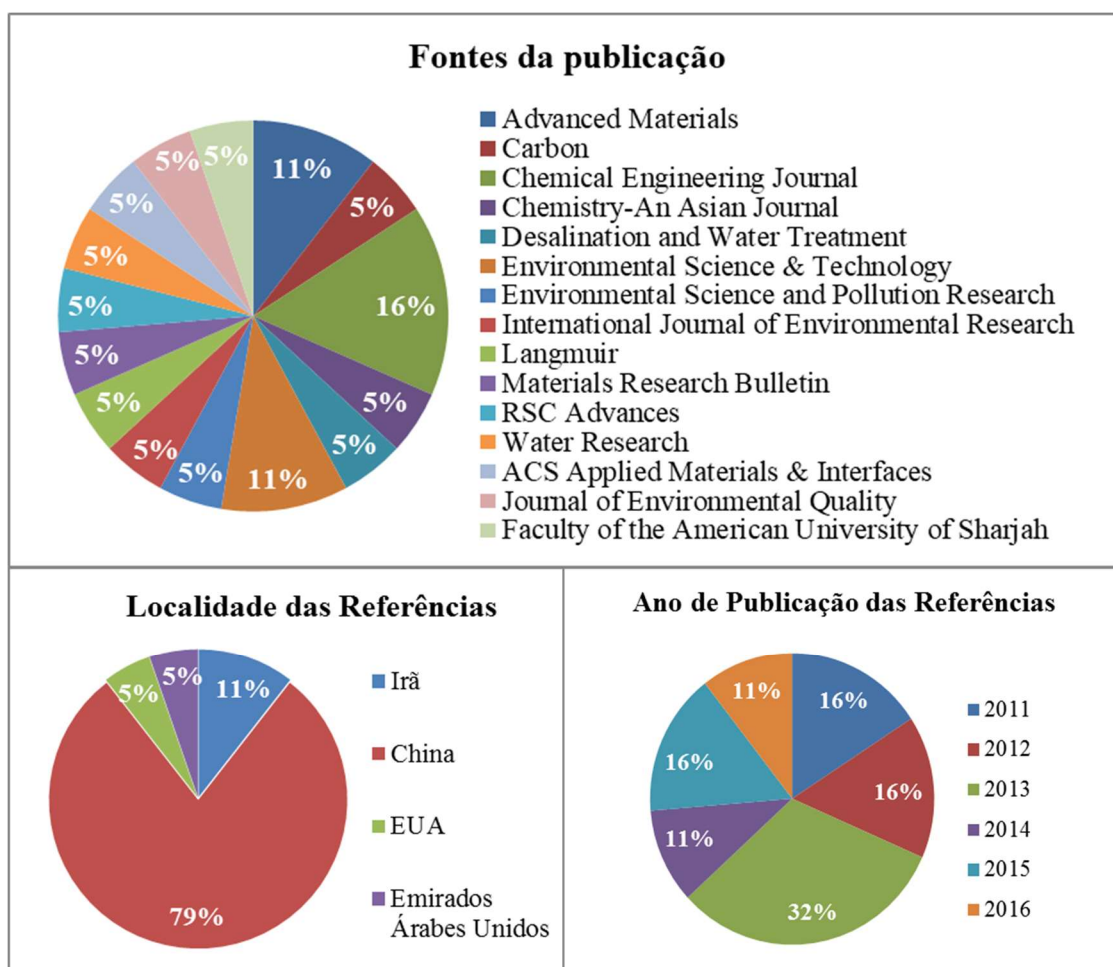
<b>Referência</b>	<b>Ano</b>	<b>Adsorbato</b>	<b>Adsorvente</b>	<b>País</b>	<b>Fator de Impacto (JCR) do periódico</b>
Yang et al.	2012	1-naftilamina	GO-Óxido de Ferro	China	3.289
Yang et al.	2012	1-naftol	RGO-Óxido de Ferro	China	3.289
Yang et al.	2012	1-naftilamina	RGO-Óxido de Ferro	China	3.289
Apul et al.	2013	Fenantreno	Grafeno (GNS-A)	EUA	5.991
Apul et al.	2013	Bifenil	Grafeno (GNS-A)	EUA	5.991
Apul et al.	2013	Fenantreno	Grafeno (GNS-B)	EUA	5.991
Apul et al.	2013	Bifenil	Grafeno (GNS-B)	EUA	5.991
Apul et al.	2013	Fenantreno	Óxido de Grafeno	EUA	5.991
Apul et al.	2013	Bifenil	Óxido de Grafeno	EUA	5.991
Wu et al.	2011	Ácido p-toluenossulfônico	Grafeno	China	5.310
Wu et al.	2011	Ácido 1-naftalenosulfônico	Grafeno	China	5.310
Zhao, Li e Wang	2011	1-naftol	Grafeno Sulfonado	China	5.310
Sun et al.	2013	Naftaleno	Óxido de Grafeno	China	4.592
Sun et al.	2013	Antraceno	Óxido de Grafeno	China	4.592
Sun et al.	2013	Pireno	Óxido de Grafeno	China	4.592

<b>Referência</b>	<b>Ano</b>	<b>Adsorbato</b>	<b>Adsorvente</b>	<b>País</b>	<b>Fator de Impacto (JCR) do periódico</b>
Sun et al.	2013	Naftaleno	Óxido de Grafeno Reduzido	China	4.592
Sun et al.	2013	Antraceno	Óxido de Grafeno Reduzido	China	4.592
Sun et al.	2013	Pireno	Óxido de Grafeno Reduzido	China	4.592
Wang et al.	2014	Óleo diesel solúvel	Grafeno	China	2.760
Wang et al.	2014	Óleo bruto solúvel	Grafeno	China	2.760
Pourmand, Abdouss e Rashidi	2015	Benzeno	Grafeno Nanoporoso	Irã	0.992
Pourmand, Abdouss e Rashidi	2015	Tolueno	Grafeno Nanoporoso	Irã	0.992
Pourmand, Abdouss e Rashidi	2015	Xilenos	Grafeno Nanoporoso	Irã	0.992
Chacra	2016	Óleo emulsionado	Grafeno	Emirados Árabes Unidos	-
Wang, Chen e Chen	2014	Naftaleno	Grafeno (GNS)	China	5.393
Wang, Chen e Chen	2014	Fenantreno	Grafeno (GNS)	China	5.393
Wang, Chen e Chen	2014	Pireno	Grafeno (GNS)	China	5.393
Wang, Chen e Chen	2014	Naftaleno	Óxido de Grafeno	China	5.393
Wang, Chen e Chen	2014	Fenantreno	Óxido de Grafeno	China	5.393
Wang, Chen e Chen	2014	Pireno	Óxido de Grafeno	China	5.393

<b>Referência</b>	<b>Ano</b>	<b>Adsorbato</b>	<b>Adsorvente</b>	<b>País</b>	<b>Fator de Impacto (JCR) do periódico</b>
Li et al.	2012	Fenol	Grafeno	China	2.435
Xu, Wang e Zhu	2012	Bisfenol A	Grafeno	China	3.993
Yang et al.	2013	1-naftilamina	GO-Óxido de Ferro	China	2.760
Yang et al.	2013	1-naftol	GO-Óxido de Ferro	China	2.760
Yang et al.	2013	Naftaleno	GO-Óxido de Ferro	China	2.760
Zhao et al.	2011	Naftaleno	Grafeno Sulfonado	China	18.96
Zhao et al.	2011	1-naftol	Grafeno Sulfonado	China	18.96
Ji et al.	2013	Naftaleno	Grafeno	China	2.652
Ji et al.	2013	2-naftol	Grafeno	China	2.652
Ji et al.	2013	1-naftilamina	Grafeno	China	2.652
Wang e Chen	2015	Naftaleno	GO	China	5.310
Wang e Chen	2015	1-naftol	GO	China	5.310
Wang e Chen	2015	Naftaleno	CRG	China	5.310
Wang e Chen	2015	1-naftol	CRG	China	5.310
Wang e Chen	2015	Naftaleno	ARG	China	5.310

<b>Referência</b>	<b>Ano</b>	<b>Adsorbato</b>	<b>Adsorvente</b>	<b>País</b>	<b>Fator de Impacto (JCR) do periódico</b>
Wang e Chen	2015	1-naftol	ARG	China	5.310
Shen e Chen	2015	Fenantreno	Grafeno Sulfonado	China	5.393
Shen e Chen	2015	Fenantreno	Óxido de Grafeno	China	5.393
Shen e Chen	2015	Fenantreno	Óxido de Grafeno Reduzido	China	5.393
Zhang et al.	2013	Fluoranteno	BBGO	China	7.145
Zhang et al.	2013	Antracenetanol	BBGO	China	7.145

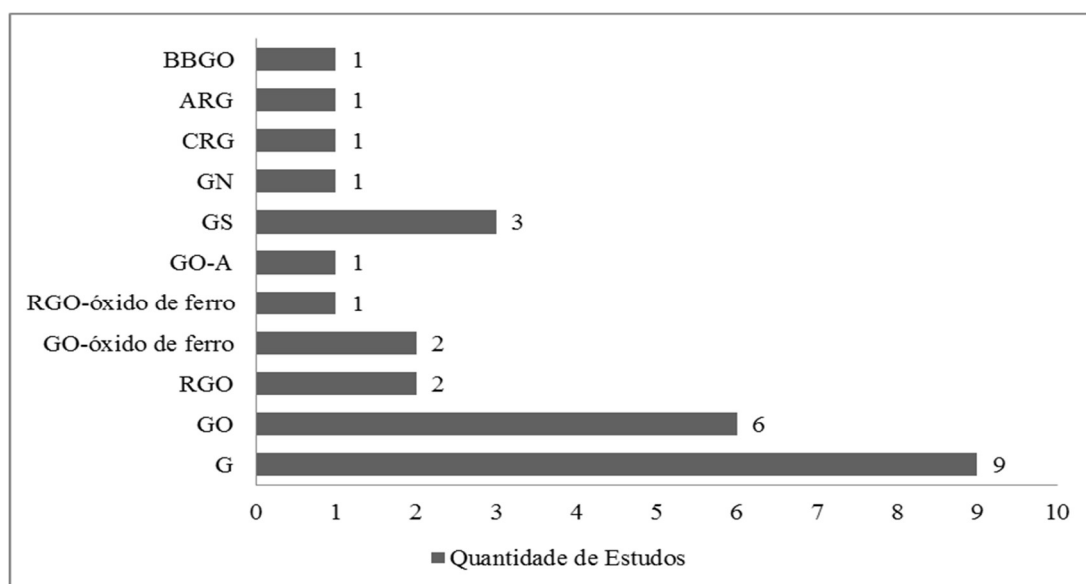
Fonte: A autora, 2017.

**Figura 8** - Características principais das 19 referências experimentais

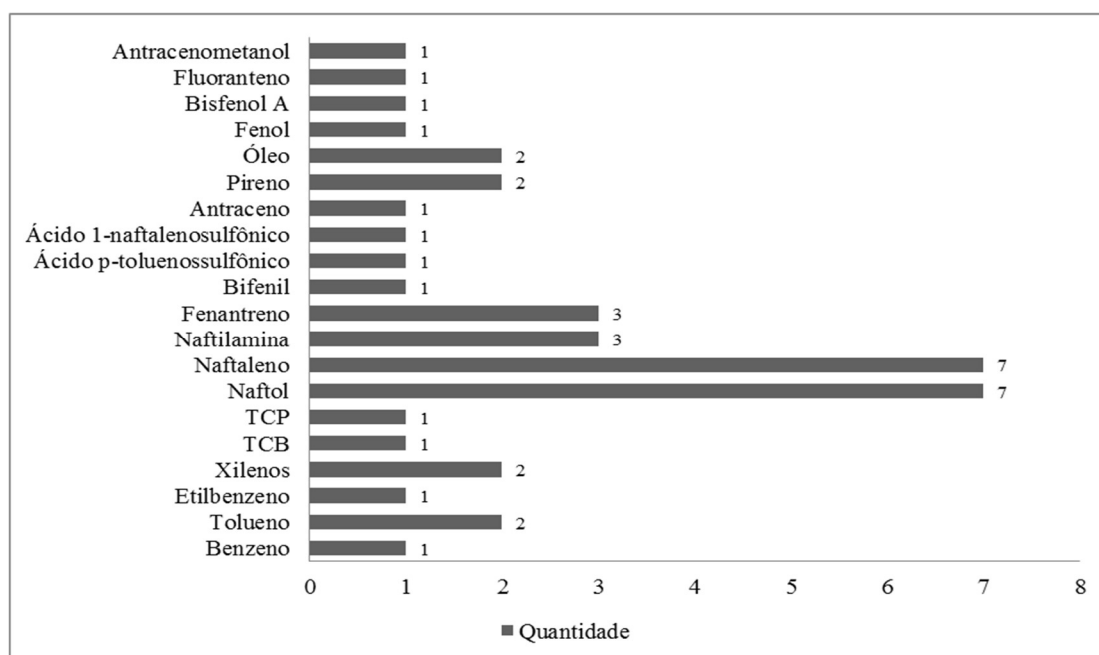
### 3.3. Análise e interpretação dos dados

#### 3.3.1. Adsorventes e adsorbatos das referências avaliadas

Nas 19 referências utilizadas na revisão sistemática do presente estudo, foram avaliadas as eficiências na remoção de compostos orgânicos aromáticos para os seguintes adsorventes: Grafeno (G), Óxido de Grafeno (GO), Óxido de Grafeno Reduzido (RGO), GO-Óxido de Ferro, RGO-Óxido de Ferro, GO-A, BBGO, CRG, ARG, Grafeno Sulfonado (GS) e Grafeno Nanoporoso (GN). A Figura 9 a seguir apresenta o número de estudos encontrados para cada adsorvente avaliado.

**Figura 9** – Relação entre a quantidade de estudos e os adsorventes utilizados

Os compostos avaliados como adsorbatos foram: 1,2,4-triclorobenzeno (TCB), 2,4,6-triclorofenol (TCP), Naftol, Naftilamina, Naftaleno, Antraceno, Fenantreno, Pireno, Fluoranteno, Antracenetanol, Benzeno, Tolueno, p-xileno, o-xileno, Ácido p-toluenossulfônico, Ácido 1-naftalenossulfônico, Bifenil, Bisfenol A, Fenol e Óleo. A Figura 10 a seguir dados dos estudos onde cada adsorbato foi avaliado.

**Figura 10** – Relação entre a quantidade de estudos e os adsorbatos avaliados.

As técnicas utilizadas na caracterização de adsorventes foram: BET (84% dos estudos), FTIR (68% dos estudos), XPS (42% dos estudos), XRD (42% dos estudos), SEM (58% dos estudos), TEM (58% dos estudos), ZPM (16% dos estudos), AFM (26% dos estudos), TGA *Raman spectra* (53% dos estudos), *Fluorescence spectra* (5% dos estudos) e *Potentiometric acid–base titration* (5% dos estudos), sendo que vários estudos aplicaram mais de uma técnica de caracterização de materiais.

Para a obtenção dos adsorventes, foram utilizados métodos descritos por Hummers e Offeman (1958), Schniepp et al. (2006), Whitner e Sheehan (2014) e Xu et al. (2008) e Rashidi et al. (2012). A Tabela 4 apresenta os métodos utilizados, com suas modificações, em cada referência avaliada.

**Tabela 4** – Métodos utilizados para obtenção e técnicas de caracterização dos adsorventes.

Referência	Adsorvente	Obtenção do Adsorvente	Caracterização do Adsorvente
Apul et al. (2013)	G <sup>1</sup> (GNS <sup>2</sup> -A e GNS-B) e GO <sup>3</sup>	Comprado	BET, FTIR, TEM, ZPM
Azizi et al. (2016)	GO-A	Hummers e Offeman (1958), com adição de 4-aminodiphenylamine	FTIR, CHN, BET, e TEM
Chacra (2016)	G	Whitener e Sheehan (2014)	SEM
Ji et al. (2013)	G	Schniepp et al. (2006); Xu et al. (2008)	BET, TEM e <i>Raman spectra</i>
Li et al. (2012)	G	Hummers e Offeman (1958)	TEM, FTIR, BET
Pei et al. (2013)	G e GO	Modificado de Hummers e Offeman (1958)	FTIR, XPS e BET
Pourmand, Abdous e Rashidi (2015)	GN <sup>4</sup>	Rashidi et al. (2012)	BET, FTIR, XRD, SEM, TEM, TGA e <i>Raman spectra</i>
Shen e Chen (2015)	GS <sup>5</sup> , GO e RGO <sup>6</sup>	Hummers e Offeman (1958), seguido de reação de diazonização	BET, FTIR, XPS, AFM e <i>Raman spectra</i>
Sun et al. (2013)	GO e RGO	Não informado	SEM, XRD, <i>Raman spectroscopy</i> e <i>potentiometric acid–base titration</i>
Wang e Chen (2015)	GO, CRG <sup>7</sup> e ARG <sup>8</sup>	Hummers e Offeman (1958)	BET, FTIR, SEM e <i>Raman spectra</i>

<sup>1</sup> Grafeno<sup>2</sup> Nanofolhas de Grafeno<sup>3</sup> Óxido de Grafeno<sup>4</sup> Grafeno Nanoporoso<sup>5</sup> Grafeno Sulfonado<sup>6</sup> Óxido de Grafeno Reduzido<sup>7</sup> Grafeno Quimicamente Reduzido<sup>8</sup> Grafeno reduzido “anelado”



Referência	Adsorvente	Obtenção do Adsorvente	Caracterização do Adsorvente
Wang, Chen e Chen (2014)	G (GNS) e GO	Hummers e Offeman (1958)	XPS, FTIR, Raman, SEM e TEM
Wang et al. (2014)	G	Hummers e Offeman (1958)	SEM, TEM, XRD, BET e XPS
Wu et al. (2011)	G	Hummers e Offeman (1958)	BET, FTIR, XPS, XRD, SEM, TEM, <i>Raman spectra</i> e <i>Fluorescence spectra</i>
Xu, Wang e Zhu (2012)	G	Hummers e Offeman (1958)	XRD, BET, AFM e FTIR
Yang et al. (2012)	GO-Óxido de Ferro e RGO-Óxido de Ferro	Hummers e Offeman (1958), com incorporação de óxido de ferro	SEM, TEM, XRD, FTIR e XPS
Yang et al. (2013)	GO-Óxido de Ferro	Hummers e Offeman (1958), com incorporação de óxido de ferro	SEM, TEM, XRD, TGA e FTIR
Zhang et al. (2013)	BBGO	Hummers e Offeman (1958), seguido de sonicação	AFM, SEM, BET, FTIR, <i>Raman spectra</i>
Zhao, Li e Wang (2011)	GS	Hummers e Offeman (1958), seguido de reação de diazonização	XPS, SEM, TEM e AFM
Zhao et al. (2011)	GS	Hummers e Offeman (1958), seguido de reação de diazonização	XRD, AFM, BET, XPS e <i>Raman spectra</i>

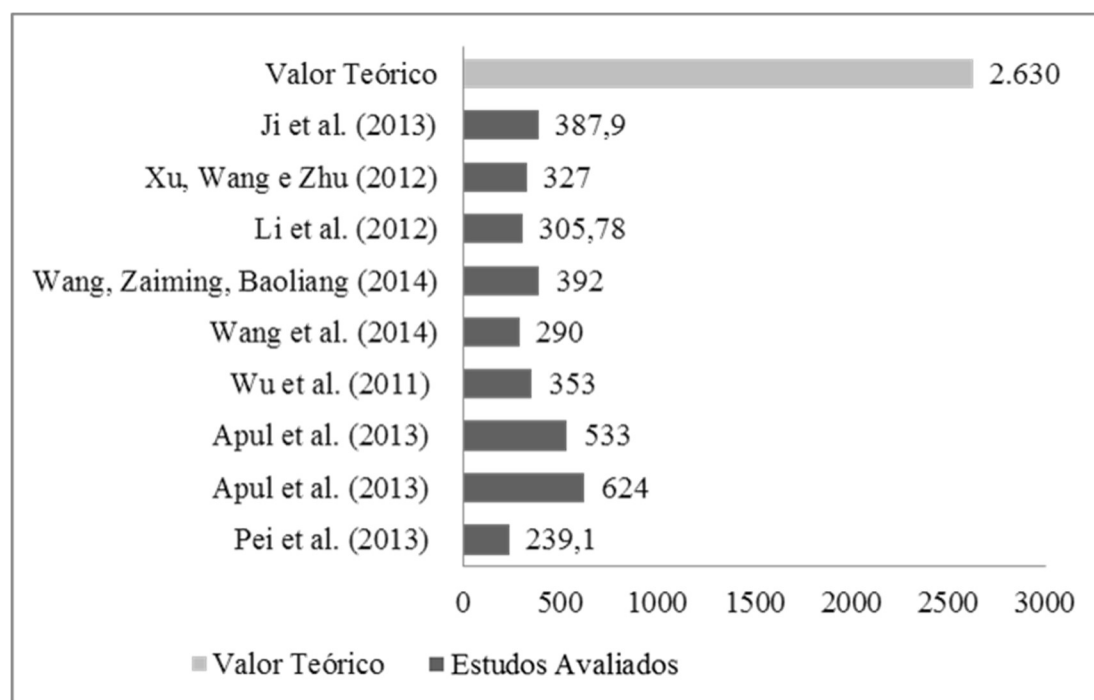
Fonte: A Autora, 2017

### 3.3.3. Área superficial dos adsorventes

Das 19 referências estudadas, somente duas não apresentaram dados referente a Área de Superfície (SA) dos adsorventes, Chacra (2016) e Sun *et al.* (2013). Os valores obtidos nas demais referências para SA são descritos a seguir.

Para o adsorvente Grafeno, foram encontrados valores de 239,1 m<sup>2</sup>/g por Pei *et al.* (2013), 624 m<sup>2</sup>/g (Grafeno A) e 533 m<sup>2</sup>/g (Grafeno B) por Apul *et al.* (2013), 353 m<sup>2</sup>/g por Wu *et al.* (2011), 290 m<sup>2</sup>/g por Wang *et al.* (2014), 392 m<sup>2</sup>/g por Jun *et al.* (2014), 305,78 m<sup>2</sup>/g por Li *et al.* (2012), 327 m<sup>2</sup>/g por Xu *et al.* (2012) e 387,9 m<sup>2</sup>/g por Ji *et al.* (2013). Chacra (2016) também utilizou o Grafeno como adsorvente em seu estudo, entretanto não informou sobre a área de superfície do material. Os valores descritos acima estão representados na forma de gráfico na Figura 11.

**Figura 11** – Valores descritos para a Área Superficial do Grafeno (m<sup>2</sup>/g).



Pode-se observar na Figura 11 que todos os valores encontrados nas referências avaliadas para a Área Superficial do Grafeno são menores do que o seu valor teórico de 2.630 m<sup>2</sup>/g atribuído em literatura. A maioria dos autores descreveu que o motivo da obtenção de valores tão discrepantes ao valor teórico de SA do

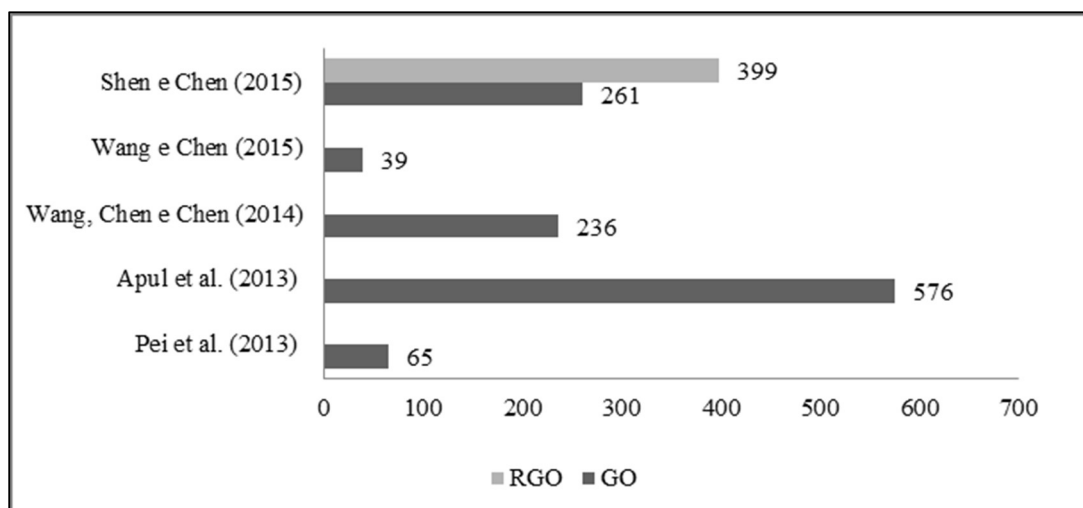
Grafeno pode ter sido devido à exfoliação incompleta de GO e à agregação severa de camadas de grafeno durante o processo de redução, ocasionado pela inevitável força de Van der Waals entre as camadas de grafeno (APUL et al., 2013; PEI et al., 2013; SHEN; CHEN, 2015; WANG; CHEN; CHEN, 2014; WANG et al., 2014; WU et al., 2011; XU; WANG; ZHU, 2012). Cabe destacar que o método utilizado para obtenção do Grafeno na maioria destes estudos foi o de Hummers (HUMMERS; OFFEMAN, 1958).

Para o adsorvente GO, as referências avaliadas encontraram os seguintes valores para SA: 65,0 m<sup>2</sup>/g (PEI et al., 2013), 576 m<sup>2</sup>/g (APUL et al., 2013), 236 m<sup>2</sup>/g (WANG; CHEN; CHEN, 2014), 39 m<sup>2</sup>/g (WANG;CHEN, 2015) e 261 m<sup>2</sup>/g (SHEN;CHEN, 2015). Sun et al. (2013) também utilizou Óxido de Grafeno como adsorvente no seu estudo, entretanto não descreveu sobre a sua área de superfície.

Para o adsorvente RGO, dentre as duas referências que avaliaram a eficiência de remoção de compostos orgânicos aromáticos somente o estudo de Shen e Chen (2015) descreveu sobre a sua área de superfície do RGO. O valor encontrado pelo autor foi de 399 m<sup>2</sup>/g. Cabe destacar que, assim como para o GO, Sun et al. (2013) utilizaram o RGO como adsorvente em seus estudos, mas não informaram a sua área de superfície.

A Figura 12 resume em um gráfico os valores encontrados nas referidas referências para SA dos adsorventes GO e RGO.

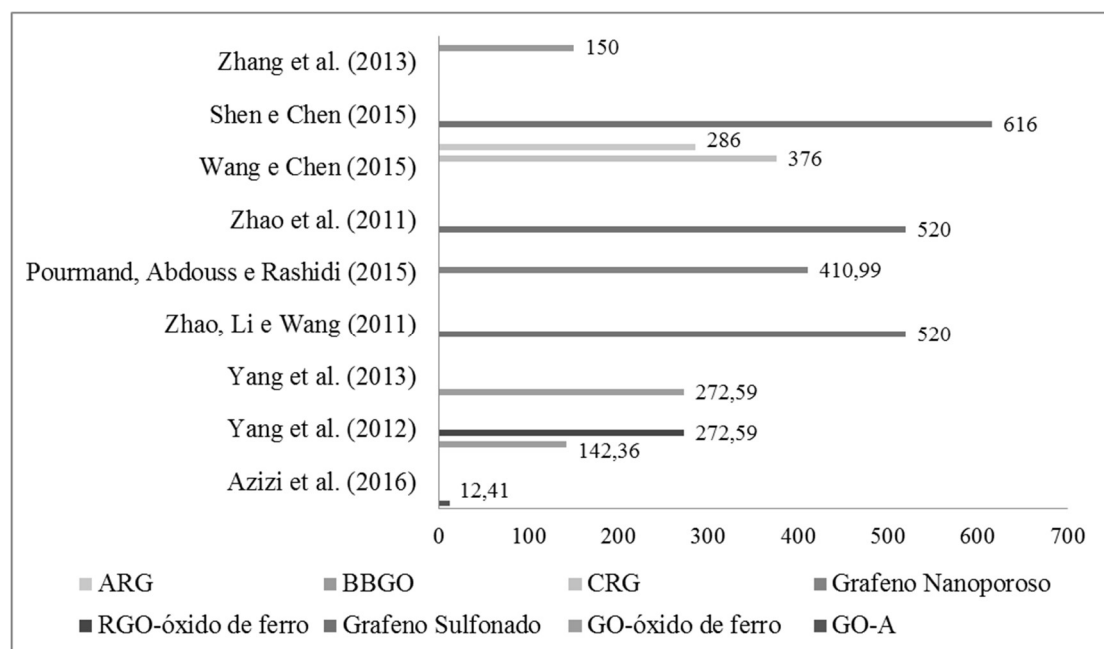
**Figura 12** – Valores descritos para a Área Superficial (m<sup>2</sup>/g) do Óxido de Grafeno (GO) e Óxido de Grafeno Reduzido (RGO).



Já para os nanomateriais a base de grafeno, foram descritas as seguintes áreas superficiais (Figura 13):

- GO-Óxido de Ferro: 272,59 m<sup>2</sup>/g (YANG et al, 2013) e 142,36 m<sup>2</sup>/g (YANG et al, 2012),
- RGO-Óxido de Ferro: 272,59 m<sup>2</sup>/g (YANG et al, 2012);
- GO-A: 12,41 m<sup>2</sup>/g (AZIZI et al, 2016);
- BBGO: 150 m<sup>2</sup>/g (ZHANG et al, 2013);
- CRG: 376 m<sup>2</sup>/g (WANG;CHEN, 2015);
- ARG: 286 m<sup>2</sup>/g (WANG;CHEN, 2015);
- Grafeno Sulfonado (GS): 520 m<sup>2</sup>/g (ZHAO; LI; WANG, 2011; ZHAO et al., 2011) e 616 m<sup>2</sup>/g (SHEN;CHEN, 2015);
- Grafeno nanoporoso (GN): 410,99 m<sup>2</sup>/g (POURMAND; ABDOUSS; RASHIDI, 2015).

**Figura 13** – Valores descritos para a Área Superficial dos Nanomateriais a Base de Grafeno (m<sup>2</sup>/g).



### 3.3.4. Remoção de compostos orgânicos aromáticos através de processos sortivos com o uso de Grafeno e seus Derivados – Revisão

Os itens a seguir descrevem os resultados obtidos pelos autores em cada uma das 19 referências selecionadas para a presente revisão sistemática.

#### 3.3.4.1. Adsorção em Grafeno (G), Óxido de Grafeno (GO) e Óxido de Grafeno Reduzido (RGO) em meio aquoso

Das referências avaliadas no presente estudo, 9 (nove) estudaram a eficiência do uso do adsorvente grafeno na remoção de compostos orgânicos aromáticos, 06 (seis) estudaram sobre a eficiência do uso do Óxido de Grafeno no processo de adsorção e 02 (dois) avaliaram a eficiência do uso do Óxido de Grafeno Reduzido.

Os compostos avaliados como adsorbentes foram: 1,2,4-triclorobenzeno (TCB), 2,4,6-triclorofenol (TCP), Naftol, Naftilamina, Ácido p-toluenosulfônico, Ácido 1-naftalenosulfônico, Bifenil, Bisfenol A, Fenol, Antraceno, Fenantreno, Pireno, Naftaleno e Óleo. A Tabela 5 apresenta os dados referentes aos estudos que avaliaram os adsorbentes descritos acima.

**Tabela 5** – Estudos avaliados para G, GO e RGO.

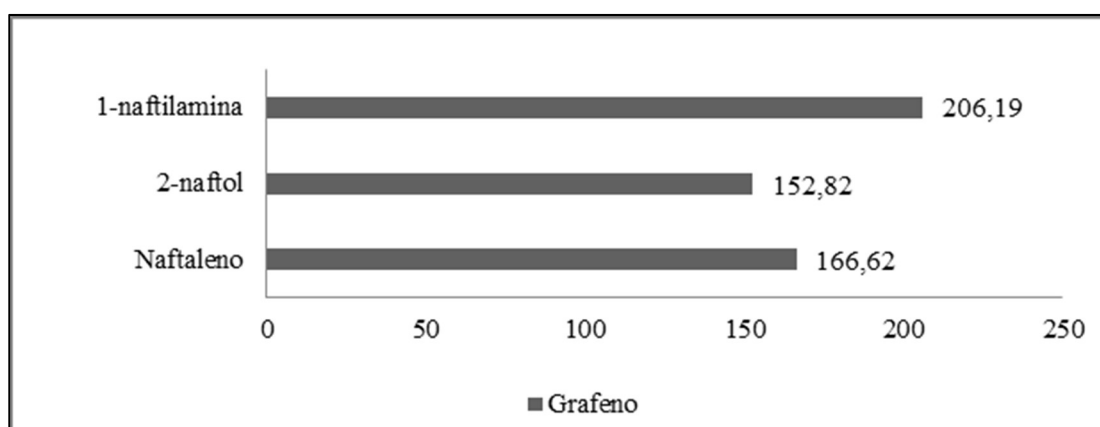
Referência	Adsorvente	Adsorbato
Apul et al. (2013)	Grafeno (GNS-A e GNS-B) e GO	Fenantreno, Bifenil
Chacra (2016)	Grafeno	Óleo emulsionado
Ji et al. (2013)	Grafeno	Naftaleno, 2-naftol, 1-naftilamina
Li et al. (2012)	Grafeno	Fenol
Pei et al. (2013)	Grafeno e GO	1,2,4-triclorobenzeno (TCB), 2,4,6-triclorofenol (TCP), 2-naftol, Naftaleno
Shen e Chen (2015)	GO e RGO	Fenantreno
Sun et al. (2013)	GO e RGO	Naftaleno, Antraceno, Pireno
Wang e Chen (2015)	GO	Naftaleno, 1-naftol

Referência	Adsorvente	Adsorbato
Wang, Chen, Chen (2014)	Grafeno (GNS) e GO	Naftaleno, Fenantreno, Pireno
Wang et al. (2014)	Grafeno	Óleo diesel solúvel, óleo bruto solúvel
Wu et al. (2011)	Grafeno	Ácido p-toluenossulfônico, Ácido 1-naftalenosulfônico
Xu, Wang e Zhu (2012)	Grafeno	Bisfenol A

Os resultados obtidos em cada estudo apresentado na Tabela 5 são detalhados nos parágrafos a seguir.

Conforme descrito na Tabela 5 acima, Ji et al (2013) avaliaram a adsorção de naftaleno, 2-naftol e 1-naftilamina pelo grafeno para explorar o potencial deste adsorvente para a remoção de contaminantes orgânicos de soluções aquosas. Os dados de adsorção foram equipados com a isoterma de Freundlich. A afinidade de adsorção dos contaminantes para grafeno foi 2-naftol < naftaleno < 1-naftilamina (Figura 14).

**Figura 14** – Capacidade de adsorção (em mg/g) de naftaleno, 2-naftol e 1-naftilamina em Grafeno. Dado: Área de Superfície do grafeno = 387,9 m<sup>2</sup>/g.

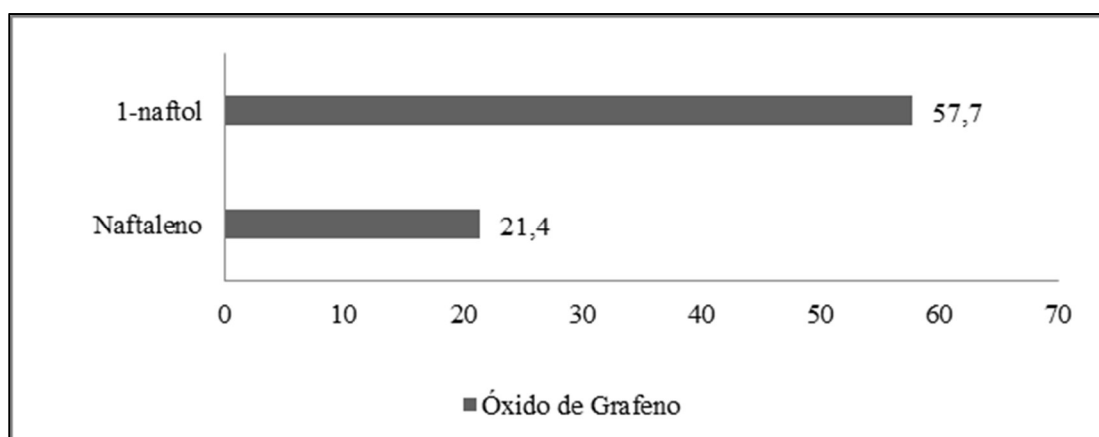


Ji et al (2013) avaliaram a influência do pH na adsorção dos três compostos e verificaram que para a adsorção de naftaleno o efeito do pH foi mínimo, já a afinidade de adsorção de 2-naftol ao grafeno aumentou gradualmente quando o pH aumentou de 3,5 para 8,5, mas diminuiu abruptamente quando o pH foi superior a 8,5. Para 1-naftilamina, a alteração do pH teve um pequeno efeito sobre a adsorção em grafeno,

aumentando ligeiramente do pH de 3,5 para 4,5 e depois diminuindo ligeiramente em pH mais elevado. Os autores descrevem, portanto, que é provável a existência de uma forte interação  $\pi$ - $\pi$  para a adsorção de naftaleno. Já para o composto 1-naftilamina, é evidente a forte contribuição da interação ácido-base de Lewis na adsorção, quando os dados de adsorção são comparados, pois a adsorção de 1-naftilamina em grafeno foi ligeiramente mais forte do que a dos outros dois adsorbatos. Os resultados indicaram que a área de superfície do grafeno foi completamente acessível para as moléculas dos três adsorbatos, provando ser uma vantagem do grafeno como adsorvente significativamente superior a outros nanomateriais a base de carbono.

A eficiência na adsorção de naftaleno e naftol também foi verificada por Wang e Chen (2015), entretanto com o uso do adsorvente Óxido de Grafeno. Os dados de adsorção obtidos foram equipados com a isoterma de Langmuir e os autores descreveram que a afinidade de adsorção dos contaminantes foi Naftaleno < 1-naftol, conforme Figura 15.

**Figura 15** – Capacidade de adsorção (em mg/g) de naftaleno e 1-naftol em Óxido de Grafeno. Dado: Área de Superfície do GO = 39 m<sup>2</sup>/g.

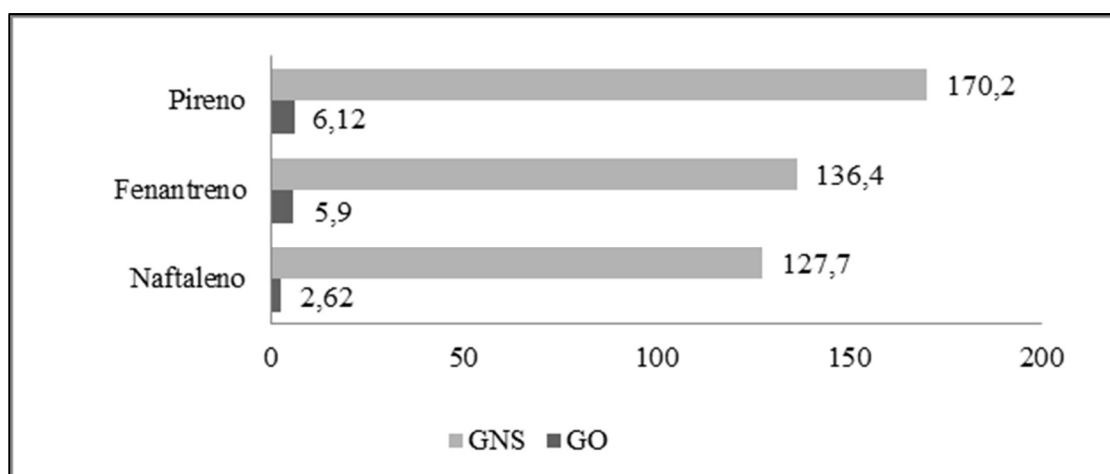


Em relação à influência das condições físico-químicas do meio de adsorção, Wang e Chen (2015) descreveram que em presença de Cd<sup>2+</sup> a adsorção de 1-naftol em GO aumentou 120%. Os autores identificaram também que os processos de adsorção de 1-naftol em GO podem ser afetados pelas alterações no pH da solução, pois a adsorção de 1-naftol em GO diminuiu com o aumento do pH de 2 para 7, demonstrando uma maior eficiência na adsorção em meio ácido. Já para Naftaleno, os processos de adsorção em GO não foram alterados pelo pH, demonstrando que a

adsorção pode ocorrer em diferentes taxas de pH. Wang e Chen (2015) compararam os resultados obtidos para GO com dois nanoadsorventes a base de grafeno, ARG e CRG. Os autores relatam que as capacidades de adsorção de ARG e CRG para naftaleno e 1-naftol foram consideravelmente superiores às encontradas para GO. Estes resultados serão descritos posteriormente no presente estudo.

Além do Naftaleno, Wang, Chen e Chen (2014) avaliaram também a adsorção de Fenantreno e Pireno em grafeno (GNS) e de óxido de grafeno (GO) de forma a se identificar os locais potenciais de adsorção e os mecanismos moleculares do processo. Os dados de adsorção seguiram as isotermas de Langmuir e Freundlich e a afinidade de adsorção dos contaminantes foi Naftaleno < Fenantreno < Pireno em GNS e GO, conforme Figura 16.

**Figura 16** – Capacidade de adsorção (em mg/g) de naftaleno, fenantreno e pireno em Grafeno (GNS) e Óxido de Grafeno (GO). Dado: Área de Superfície do GNS = 392 m<sup>2</sup>/g e GO = 236 m<sup>2</sup>/g.



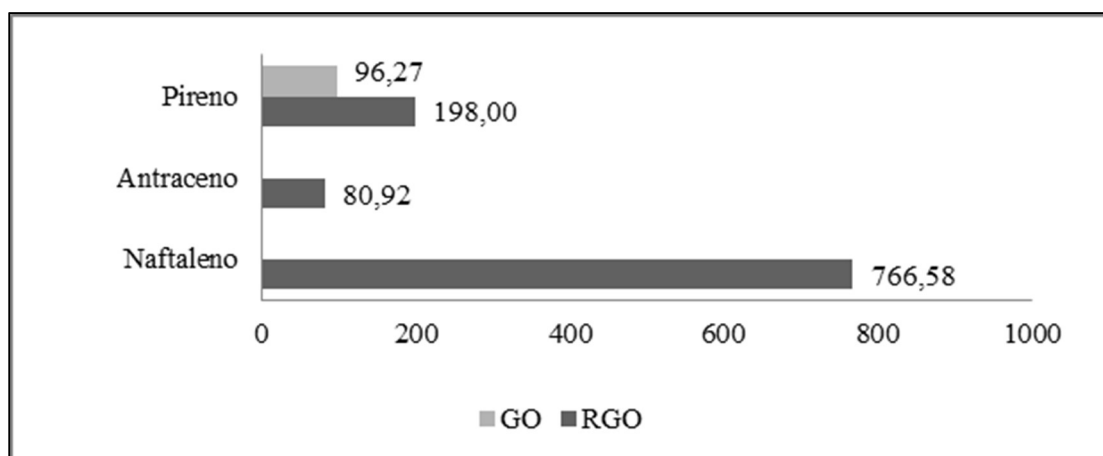
Wang, Chen e Chen (2014) descreveram que o grafeno apresentou alta afinidade para os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) testados. Já GO apresentou significativa redução na capacidade de adsorção dos HPAs após seus grupos contendo oxigênio se ligarem à superfície do GNS. Os autores destacaram ainda que as propriedades hidrofóbicas e os tamanhos moleculares dos HPAs afetaram a adsorção tanto em GNS quanto em GO e que as altas afinidades dos HPAs ao GNS são dominadas pelas interações  $\pi$ - $\pi$  e pelo efeito de peneiramento das poderosas regiões formadas pelas dobras na superfície do adsorvente. As imagens



TEM e SEM revelaram que, após carregamento com HPA, a conformação e agregação do GNS e GO mudaram, explicando que os locais potenciais de adsorção de GNS e GO foram incomumente alterados durante o processo de adsorção.

Os mecanismos de adsorção de HPAs também foram avaliados por Sun *et al.* (2013), por meio do uso do Naftaleno, Antraceno e Pireno como adsorbatos e como adsorventes o Óxido de Grafeno (GO) e o Óxido de Grafeno Reduzido (RGO), dando ênfase aos processos em RGO. Os dados de adsorção seguiram a isoterma de Polanyi-Dubinin-Ashtakhov (PDA). A afinidade de adsorção dos contaminantes foi Antraceno < Pireno < Naftaleno para RGO e para GO somente foi descrita pelos autores a capacidade máxima de adsorção para Pireno (Figura 17).

**Figura 17** – Capacidade de adsorção (em mg/g) de naftaleno, antraceno e pireno em Óxido de Grafeno (GO) e Óxido de Grafeno Reduzido (RGO).



Sun *et al.* (2013) avaliaram a influência do pH (2,0 a 11,0) nos processos de adsorção e observaram que a adsorção de Naftaleno em RGO é independente do pH, enquanto que a adsorção em GO é dependente de valores baixos de pH. Para o GO, o aumento do pH em uma faixa relativamente ampla facilita a desprotonação de grupos ácidos funcionais (COOH, OH) de GO, o que promove a capacidade de doar elétrons da superfície sob condições de pH baixo. O grupo carboxilo (COOH) é doador e receptor de elétrons fracos, enquanto COO é um forte doador de elétrons, mas não um receptor. A adsorção de Naftaleno em GO ser dependente de baixos valores de pH foi atribuída às interações elétron doador-receptor.

De acordo com os autores, aproximadamente 95% e 60% de Naftaleno foram adsorvidos na superfície RGO e GO, respectivamente, sob condições de pH neutro; Isto sugere que o RGO tem uma maior capacidade de adsorção de HPAs do que o GO. Os autores explicam que as diferenças nas capacidades de adsorção entre RGO e GO resultaram das estruturas e propriedades de superfície dos adsorventes, como por exemplo, a formação de microporos e a desprotonação de grupos funcionais de superfície. A formação de microporos no RGO foi atribuída a sua porosidade, que pode criar locais heterogêneos com diferentes energias de adsorção para a adsorção de HPA. Em relação à influência da temperatura, os autores identificaram que a adsorção de Pireno em RGO diminuiu com o aumento da temperatura.

Sun et al. (2013) avaliaram também a presença de matéria orgânica natural, como a ácido húmico (HA), nos processos de adsorção e verificaram que a presença de HA reduz a adsorção de HPAs em RGO, o que poderia ser causado por adsorção competitiva entre HPAs e HA no adsorvente. Os autores descreveram que existem duas razões possíveis para isso: 1) alta afinidade do adsorvente para moléculas de HPA; e, 2) incrustação de HA na superfície de RGO. De acordo com Sun et al. (2013), tem sido relatado na literatura que as moléculas de HA contêm cadeias alifáticas longas e flexíveis, o que promoveria alta afinidade com o RGO, provavelmente devido a fortes interações eletrostáticas. Em contraste, nas cadeias alifáticas os anéis aromáticos presentes nas moléculas de HPA podem ser considerados duros e inflexíveis.

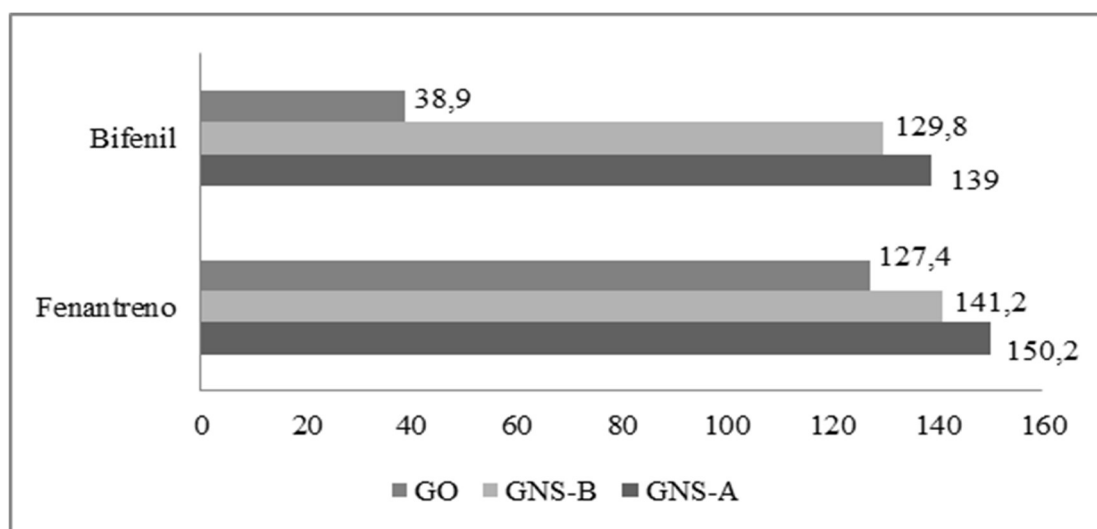
Sun et al. (2013) descreveram, ainda, que a forte supressão na adsorção de Pireno em RGO em comparação com o Naftaleno foi devida ao maior tamanho molecular do Pireno, capaz de bloquear mais microporos e reduzir a disponibilidade de locais de adsorção. A adsorção suprimida de Antraceno em RGO pode ser atribuída à solubilidade limitada em solução aquosa. Portanto, a adsorção de Antraceno e Pireno em RGO seria dominada pelo mecanismo de adsorção superficial porque existem locais limitados nos poros para moléculas grandes. A adsorção suprimida de Naftaleno em RGO foi observada tanto na presença de HA quanto em condições de alta temperatura.

A adsorção de HPAs em RGO e GO ter sido melhor descrita pelo modelo PDA fornece evidência de que o enchimento dos poros e a adsorção em superfície plana estão envolvidos no processo de adsorção destes compostos (Sun et al., 2013). De acordo com estes autores, com base na teoria, o aumento no número de anéis

aromáticos diminui a capacidade de adsorção, o que condiz com o experimento realizado.

Apul et al. (2013) estudaram a adsorção de fenantreno e bifenil por duas nanofolhas de grafeno (GNS-A, *Angstrom Materials Inc.* e GNS-B, *Graphene Laboratories Inc.*) e pelo GO (*Graphene Laboratories Inc.*). Os estudos foram conduzidos em água destilada e deionizada (DDW) e na presença de matéria orgânica (NOM). Os dados de adsorção seguiram a isoterma de Freundlich e a afinidade de adsorção dos contaminantes foi Bifenil < Fenantreno em GNS-A, GNS-B e GO (Figura 18).

**Figura 18** – Capacidade de adsorção (em mg/g) de fenantreno e bifenil em Grafeno (GNS-A), Grafeno (GNS-B) e Óxido de Grafeno (GO). Dado: Área de Superfície do GNS-A = 624 m<sup>2</sup>/g, do GNS-B = 533 m<sup>2</sup>/g e do GO = 576 m<sup>2</sup>/g.



Apul et al. (2013) verificaram que houve uma maior adsorção de fenantreno do que de bifenil para todos os adsorventes e relataram que este fato pode ser atribuído à maior hidrofobicidade do fenantreno. Para os dois grafenos, os autores descreveram que os processos de adsorção foram semelhantes. Já a menor adsorção em GO, quando comparado aos grafenos, pode ser justificada pela sua superfície mais polar.

Em relação a fatores físico-químicos do meio de adsorção, Apul et al. (2013) avaliaram a influência da concentração dos adsorventes nos processos de adsorção, verificando que as diferenças na adsorção do fenantreno entre os grafenos e GO

diminuíram com o aumento das concentrações de equilíbrio. Por outro lado, a diferença na adsorção de bifenil entre os grafenos e GO permaneceu relativamente constante. Isto foi atribuído às interações hidrofóbicas mais fortes e à ligação  $\pi$ - $\pi$  entre as moléculas de fenantreno e a superfície de grafeno. Os autores destacaram que o comportamento global de adsorção depende da área superficial, da distribuição do tamanho dos poros e do conteúdo de oxigênio dos adsorventes, bem como da hidrofobicidade e estrutura molecular dos adsorventes.

Apul et al. (2013) descreveram uma diminuição na adsorção de fenantreno e bifenil pelos adsorventes na presença de NOM, indicando a competição entre as moléculas de NOM com as moléculas dos adsorbatos em relação aos locais disponíveis para adsorção na superfície dos adsorventes. A redução na adsorção de fenantreno e bifenil em GO foi de 39% e 49% e nos grafenos foi de 70% e 80%, respectivamente, ou seja, em presença de matéria orgânica ocorreu uma maior redução da adsorção de bifenil do que de fenantreno para os três adsorventes. Isso foi atribuído à atração hidrofóbica mais forte nas moléculas de fenantreno para as superfícies dos três adsorventes.

Sendo assim, Apul et al. (2013) concluíram que, mesmo em presença de NOM, os grafenos e o GO apresentaram maior eficiência de remoção para estes contaminantes quando comparados a outros adsorventes (carvão ativado e nanotubo de carbono, por exemplo), podendo ser considerados como potenciais adsorventes para remoção de poluentes orgânicos das águas residuais.

A remoção de fenantreno por meio de adsorção também foi avaliada por Shen e Chen (2015), com o uso de um nanocomposto de grafeno, o grafeno sulfonado (GS), além de GO e RGO. O GS apresentou melhores resultados quando comparado com GO e RGO, conforme descrito no próximo item deste estudo.

Pei et al. (2013) investigaram a viabilidade da utilização de grafeno e GO para a remoção de 1,2,4-triclorobenzeno (TCB), 2,4,6-triclorofenol (TCP), 2-naftol e naftaleno. Os dados de adsorção seguiram a isoterma de Freundlich e a afinidade de adsorção dos contaminantes em GO foi Naftaleno < TCB < TCP < 2-naftol. Os autores avaliaram a influência do pH no processo de adsorção e foi observado que a adsorção de TCB e Naftaleno ocorre de forma praticamente independente do pH tanto para grafeno quanto para GO. Este fato foi atribuído à provável característica de compostos não ionizáveis, tanto para TCB quanto para Naftaleno. Já para TCP, foi identificada uma maior capacidade de adsorção dos adsorventes em pH baixo,

provavelmente devido ao seu conteúdo neutro. Para o 2-naftol, os autores descreveram que o processo de adsorção em G é praticamente independente quando o pH está entre as faixas 2,0 e 8,0. Já para as faixas 8,0-9,2 ocorre um aumento significativo na capacidade de adsorção de 2-naftol, diminuindo posteriormente.

De acordo com Pei et al. (2013), os adsorventes Grafeno e GO possuem propriedades diferentes e, portanto, promovem diferentes efeitos na adsorção dos quatro compostos aromáticos. Em grafeno, os compostos apresentaram uma capacidade de adsorção semelhante em pH 5,0, apesar das diferentes propriedades químicas. Exceto para a interação hidrofóbica, os quatro compostos foram adsorvidos em grafeno principalmente por meio da interação  $\pi$ - $\pi$  entre o anel aromático dos adsorbatos e a superfície do adsorvente.

Pei et al. (2013) descrevem, ainda, que o óxido de grafeno possui menor densidade de p-elétrons e um maior número de grupamentos funcionais contendo oxigênio. Com isso, a maior adsorção de TCP e 2-naftol pelo GO foi atribuída, principalmente, à formação da ligação H entre os grupos hidroxila de TCP e 2-naftol e os grupos funcionais contendo oxigênio do GO.

A remoção do composto fenol foi avaliada por Li et al (2012) por meio do uso de grafeno em solução aquosa. Os dados de adsorção seguiram as isotermas de Langmuir e Freundlich e as curvas cinéticas da adsorção foram mais bem representadas pelo modelo pseudo-segunda ordem. A capacidade máxima de adsorção observada para fenol em grafeno foi de 28,26 mg/g na dosagem de 0,5 g/L de grafeno.

Li et al (2012) avaliaram também o efeito do pH na adsorção do fenol em grafeno, verificando que em pH baixo ( $< 4,0$ ) a capacidade de adsorção é baixa devido ao fato da carga superficial do grafeno ser positiva e a concentração de íons  $H^+$  em solução ser alta, ocorrendo a competição entre  $H^+$  e fenol, reduzindo a interação adsorvente-adsorbato. Os autores observaram que em pH de 4,0 a 6,6 a capacidade de adsorção foi elevada, provavelmente devido aos grupos funcionais formados na superfície do grafeno, que aumentam a sua capacidade de complexação superficial e a interação  $\pi$ - $\pi$  entre as moléculas de fenol e a superfície de grafeno. Já para  $pH > 10$ , os autores descrevem que o fenol dissocia-se e forma ânions clorofenolato carregados negativamente e, ao passo que a carga superficial do grafeno é negativa, ocorre a repulsão eletrostática entre o adsorvente e o adsorbato, diminuindo a capacidade de adsorção. Ou seja, Li et al (2012) concluíram que o pH

da solução desempenhou um papel significativo na influência da capacidade de adsorção do grafeno para as moléculas de fenol.

Em relação à influência da dosagem do grafeno, Li et al (2012) observaram o aumento do percentual de remoção de fenol com o aumento da dosagem de 0,2 para 1,7 g/L e descreveram que este fato pode estar relacionado ao aumento da superfície de adsorção absoluta, enquanto que a diminuição da capacidade de adsorção com o aumento da dosagem pode ser atribuída à diminuição da área de superfície total do adsorvente.

Li et al (2012) descrevem, ainda, que os processos de adsorção do fenol em grafeno atingiram o seu equilíbrio em 48h e que a capacidade de adsorção do fenol aumentou com o aumento da temperatura de 12°C para 60°C, indicando que a adsorção do fenol é controlada por uma reação endotérmica. O estudo termodinâmico mostrou que a adsorção de fenol sobre o grafeno foi um processo endotérmico e espontâneo.

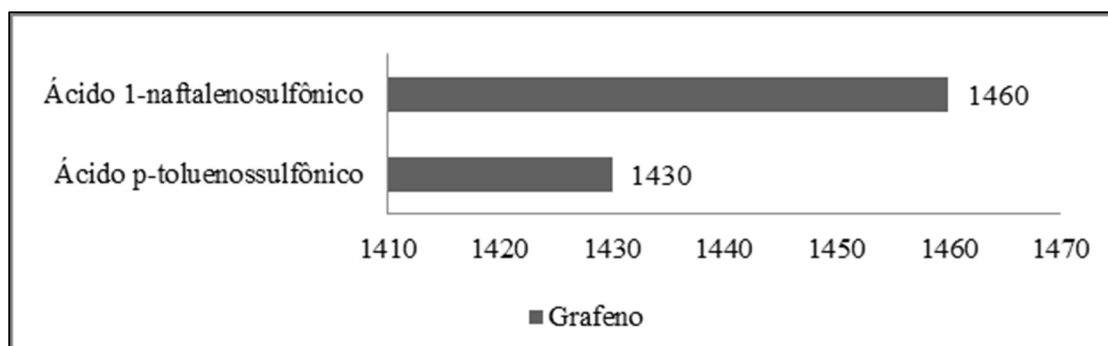
Xu, Wang e Zhu (2012) avaliaram a capacidade de adsorção do Bisfenol A (BPA) pelo grafeno. Os dados de adsorção seguiram a isoterma de Langmuir e as curvas cinéticas de adsorção foram mais bem representadas pelo modelo pseudo-segunda ordem. A capacidade máxima de adsorção observada para bisfenol A em grafeno foi de 181,82 mg/g.

Segundo Xu, Wang e Zhu (2012), a capacidade de adsorção do grafeno aumentou rapidamente nos primeiros 30 min, subindo gradativamente após este período, até o equilíbrio de adsorção ser atingido em 5h. Em relação à influência do pH no processo de adsorção, os autores verificaram que o intervalo de pH ácido (2,0-7,0) não influenciou significativamente a capacidade de adsorção em grafeno, enquanto que em  $\text{pH} > 7,0$ , a capacidade de adsorção diminuiu de forma acentuada. Estes fenômenos foram explicado por Xu, Wang e Zhu (2012) como sendo devidos às cargas de grafeno e BPA em diferentes valores de pH: O grafeno esteve sempre carregado negativamente ao longo de toda a escala do pH e o BPA esteve em formato molecular a  $\text{pH} < 8,0$ , iniciando a primeira desprotonação em torno de pH 8,0 e a segunda em torno de pH 9,0. O BPA foi ionizado para ânions mono- ou divalentes após a desprotonação. Deste modo, os autores concluíram que a redução da capacidade de adsorção do grafeno observada na faixa de pH alcalino pode ter ocorrido devido às interações eletrostáticas repulsivas estabelecidas entre a superfície do grafeno e do BPA.

Xu, Wang e Zhu (2012) afirmam que os esgotos industriais contêm não somente poluentes, mas também altas concentrações de sais que podem afetar a remoção de poluentes e descreveram que foi possível verificar que a remoção de grafeno foi aumentada na presença de NaCl. Este fenômeno pode ser explicado pela carga negativa de grafeno e a forma molecular de BPA favorecendo as interações adsorbato-adsorvente, aumentando a adsorção de BPA. De acordo com os autores, a presença de NaCl em solução também causou um efeito de diluição por meio da diminuição da solubilidade do BPA, aumentando assim a sua adsorção no grafeno. No entanto, a capacidade de adsorção diminuiu ligeiramente quando a concentração de NaCl foi acima de 0,1 M, indicando que o NaCl também competia com BPA pelos locais de adsorção no grafeno. Os autores explicaram que as interações não covalentes, como a ligação de hidrogênio e as interações  $\pi$ - $\pi$ , eram essencialmente responsáveis pela alta adsorção de BPA pelo grafeno. Xu, Wang e Zhu (2012) concluíram que o processo de adsorção foi espontâneo e exotérmico por natureza e que o grafeno pode ser considerado como um adsorvente promissor para remoção de BPA.

Wu et al. (2011) investigaram sobre a aplicação de grafeno na remoção dos compostos ácido p-toluenossulfônico e ácido 1-naftalenossulfônico, de águas residuais. A afinidade de adsorção dos contaminantes foi ácido p-toluenossulfônico < ácido 1-naftalenossulfônico (Figura 19).

**Figura 19** – Capacidade de adsorção (em mg/g) de ácido p-toluenossulfônico e ácido 1-naftalenossulfônico em Grafeno (G). Dado: Área de Superfície do G = 353 m<sup>2</sup>/g.

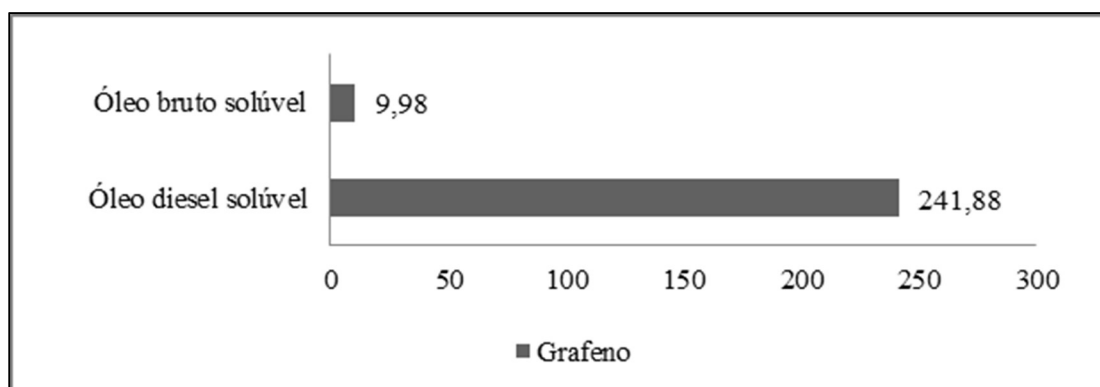


Wu et al. (2011) relatam que as diferenças encontradas entre as capacidades máximas de adsorção dos compostos podem estar relacionadas ao tamanho molecular

dos adsorbatos e, também, ao número de anéis de benzeno em cada composto, pois as moléculas maiores apresentaram maior energia de adsorção, formando complexos estáveis com o grafeno. Como resultado, os autores inferiram que o grafeno pode ser utilizado com sucesso para a remoção dos compostos fenólicos ácido p-toluenossulfônico e ácido 1-naftalenosulfônico.

Wang et al. (2014) avaliaram a adsorção de óleo diesel solúvel e óleo bruto solúvel em grafeno. Os dados de adsorção seguiram a isoterma de Freundlich e as curvas cinéticas de adsorção foram mais bem representadas pelo modelo de pseudo-segunda ordem. A afinidade de adsorção dos contaminantes em grafeno foi Óleo diesel solúvel < Óleo bruto solúvel (Figura 20).

**Figura 20** – Capacidade de adsorção (em mg/g) de óleo diesel solúvel e óleo cru solúvel em Grafeno (G). Dado: Área de Superfície do G = 290 m<sup>2</sup>/g.



Wang et al. (2014) descreveram que a adsorção de óleo diesel ocorreu mais rapidamente, atingindo o equilíbrio em 30 minutos. Já a adsorção de óleo bruto ocorreu em altas taxas nos primeiros 40 minutos, entretanto o equilíbrio foi estabelecido somente após 2h. Os autores descrevem que esses resultados sugerem que o grafeno possui uma eficiência de adsorção muito alta e, portanto, aplicações industriais de alto valor. Verificou-se que o óleo diesel solúvel, com concentração inicial de 76,86 mg/L, apresentou a capacidade de adsorção de 241,88 mg/g e o óleo bruto solúvel, com concentração inicial de 2,64 mg/L, apresentou capacidade de adsorção de 9,98 mg/g. Concluiu-se que as moléculas de óleo solúvel foram fortemente adsorvidas na superfície do grafeno por interações hidrofóbicas, ligações



$\pi$ - $\pi$  e interações de Van der Waals. Os autores relatam que este processo de adsorção combinou adsorção física com quimisorção.

Chacra (2016) estudou a adsorção de óleo emulsionado em grafeno em águas de produção sintetizadas. Os dados de adsorção seguiram a isoterma de Freundlich e as curvas cinéticas de adsorção foram mais bem representadas pelo modelo de pseudo-segunda ordem. A capacidade máxima de adsorção observada para óleo emulsionado em grafeno foi de 100 mg/g.

Em relação às características físico-químicas do experimento, Chacra (2016) verificou que a eficiência de remoção aumentou com o aumento da dosagem do adsorvente até 3,0 g/L, tornando-se constante após esta. Já o aumento da concentração do óleo emulsionado diminuiu a eficiência de remoção. Também foi verificado que o aumento do tempo de contato aumentou a eficiência de remoção do contaminante e que o equilíbrio foi atingido após 40 minutos. Em relação ao efeito do pH, o autor constatou que em pH baixo a eficiência de remoção é diminuída, subindo de 70% em pH 7,98 para 75% em pH 10,00. Em pH > 10 não foi observado efeito significativo na adsorção. Em relação a salinidade da água de produção e a temperatura, o autor descreve que o aumento da salinidade aumentou a eficiência de remoção, enquanto que o aumento da temperatura de 25°C para 40°C fez com que a eficiência de remoção reduzisse de 80% para 60%.

Chacra (2016) descreveu que ao longo dos dois ciclos de dessorção e adsorção, a percentagem de eficiência de remoção de óleo emulsionado foi de 75,0% e 71,5%, respectivamente. Concluiu-se, portanto, que o uso do grafeno como adsorvente foi capaz de tratar eficientemente a água de produção sintética e por ser um processo econômico pode ser utilizado em aplicações de grande escala, sendo uma alternativa para outros adsorventes, embora tenha apresentado baixa capacidade máxima de adsorção.

#### 3.3.4.2. Adsorção em Nanoestruturas a base de Grafeno

Das referências avaliadas no presente estudo, 09 (nove) estudaram a eficiência do uso de nanoestruturas a base de grafeno como adsorventes na remoção de compostos orgânicos aromáticos, como BBGO, GO-Óxido de Ferro, RGO-Óxido de Ferro, GO-A, Grafeno Sulfonado, Grafeno Nanoporoso, CRG e ARG.

Os compostos avaliados como adsorventes foram: Fluoranteno, Antracenetanol, Fenantreno, Benzeno, Tolueno, p-xileno, o-xileno, Naftol, 1-Naftilamina, Naftaleno. A Tabela 6 apresenta os dados referentes aos estudos citados acima.

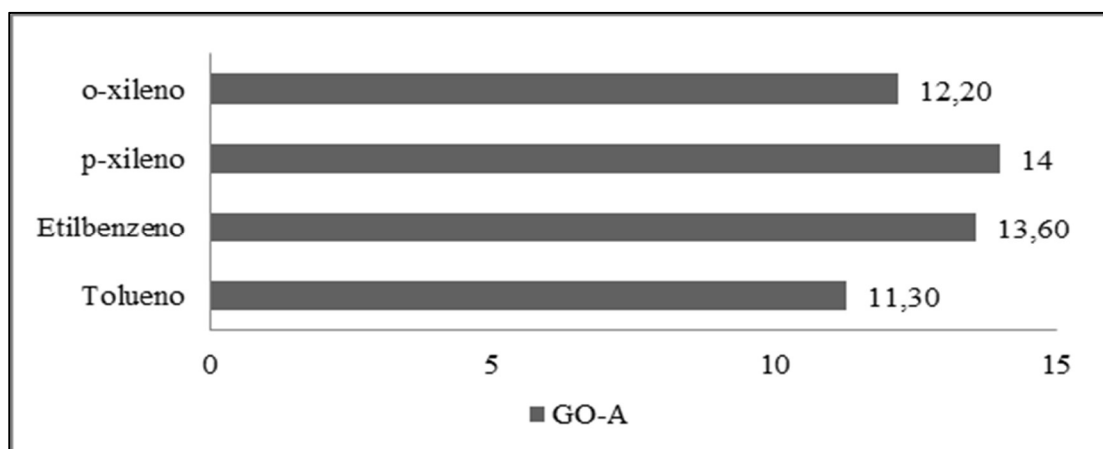
**Tabela 6** – Estudos avaliados para as Nanoestruturas a base de Grafeno.

<b>Referência</b>	<b>Adsorvente</b>	<b>Adsorbato</b>
Azizi et al. (2016)	GO-A	Tolueno, Etilbenzeno, p-xileno, o-xileno
Shen e Chen (2015)	Grafeno Sulfonado (GS), GO e RGO	Fenantreno
Wang e Chen (2015)	CRG e ARG	Naftaleno, 1-naftol
Yang et al. (2012)	GO-Óxido de Ferro e RGO-Óxido de Ferro	1-naftol, 1-naftilamina
Yang et al. (2013)	GO-Óxido de Ferro	1-naftilamina, 1-naftol, Naftaleno
Pourmand, Abdouss e Rashidi (2015)	Grafeno Nanoporoso	Benzeno, Tolueno, Xilenos
Zhang et al. (2013)	BBGO	Fluoranteno, Antracenetanol
Zhao, Li e Wang (2011)	Grafeno Sulfonado	1-naftol
Zhao et al. (2011)	Grafeno Sulfonado	Naftaleno, 1-naftol

Os resultados obtidos em cada estudo apresentado na Tabela 6 são detalhados nos parágrafos a seguir.

Azizi et al (2016) investigou a eficiência de remoção de tolueno, etilbenzeno, p-xileno e o-xileno (TEX) a partir do GO modificado com 4-aminodifenilamina (GO-A). Os dados de adsorção seguiram a isoterma de Langmuir e as curvas cinéticas de adsorção foram mais bem representadas pelo modelo de pseudo-segunda ordem. A afinidade de adsorção dos contaminantes foi Tolueno < o-xileno < Etilbenzeno < p-xileno (Figura 21).

**Figura 21** – Capacidade de adsorção (em mg/g) de TEX em GO-A. Dado: Área de Superfície do GO-A =  $12,41 \text{ m}^2/\text{g}$ .



Azizi et al (2016) avaliaram o efeito do tempo na adsorção e verificaram que a capacidade de adsorção do adsorvente aumentou acentuadamente nos primeiros minutos (0-5 min), diminuindo de 5 para 60 min, tornando-se constante de 60 a 180 min, aproximadamente. A alta velocidade de adsorção durante o tempo inicial foi descrita pelos autores como sendo possível devido aos sites disponíveis na superfície do adsorvente. O tempo de equilíbrio foi selecionado como 5 min, confirmando que GO-A tem elevada capacidade de adsorção bem no início do processo.

O efeito do pH na adsorção também foi testado por Azizi et al (2016) e a capacidade máxima de adsorção de GO-A foi observada no pH 4, podendo-se deduzir que a presença de íons  $\text{H}^+$  no meio estabelecem interações de hidrogênio com o adsorvente. Como resultado, o adsorvente transformou-se do estágio hidrofílico para hidrofóbico, aumentando a eficiência de remoção no pH 4. Em relação a concentração de TEX, os autores observaram que a capacidade de adsorção do adsorvente aumentou com o aumento da concentração. Azizi et al (2016) descreveram que o achado do estudo pode ser explicado pelo fato da estrutura do TEX conter força de Van der Waals e que a potência motriz dos componentes TEX aumentou nos sites do adsorvente durante a adsorção em altas concentrações.

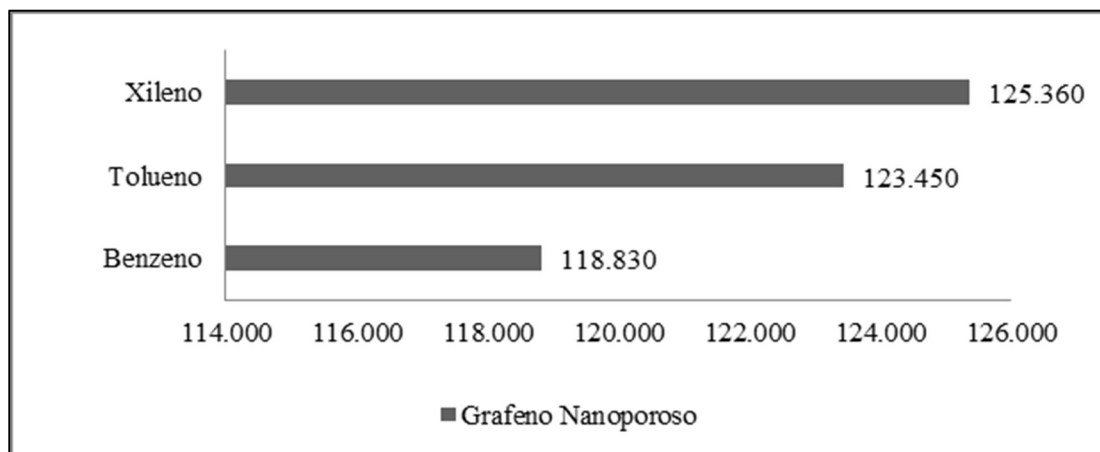
O efeito da dosagem do adsorvente também foi avaliado por Azizi et al (2016), observando-se um aumento na eficiência de remoção dos quatro contaminantes com o aumento da dose do adsorvente de 0,02 para 0,1 g/L de 46%, 62%, 64% e 58% para tolueno, etilbenzeno, p-xileno e o-xileno, respectivamente. Ao

atingir a dosagem de 1g/L, a remoção aumentou ainda mais, sendo 56% de tolueno, 70% de etilbenzeno, 72% de p-xileno e 66% de o-xileno. Após 1 g/L, os autores descrevem que a eficiência da remoção continuou subindo, entretanto, em menor taxa. A razão da melhoria na eficiência de remoção do TEX com o aumento da dose do adsorvente foi justificada pelo aumento dos locais disponíveis para o processo de adsorção na superfície do adsorvente com o aumento da dosagem deste. Por outro lado, a capacidade de adsorção diminuiu devido à agregação de partículas diminuindo a área de superfície efetiva.

Azizi et al (2016) descrevem ainda sobre a eficiência de regeneração para GO-A. Os resultados indicaram que nos três primeiros ciclos a eficiência de remoção de TEX aumentou, tornando-se constante posteriormente, e GO-A foi considerado um adsorvente eficiente em pelo menos sete ciclos, sem perda significativa na sua capacidade de adsorção. O teste de regeneração foi também conduzido para GO (por quatro ciclos) e os resultados indicaram que a eficiência de remoção do GO-A foi maior do que a de GO em todos os ciclos de regeneração. Os autores concluíram que a modificação de GO poderia ser a razão da alta capacidade de adsorção de GO-A comparado ao GO, pois o processo de modificação deu origem a um nanoadsorvente com volume de poros e diâmetro médio dos poros cerca de 10 vezes maior do que o GO. Sendo assim, os autores descreveram que o GO-A pode ser considerado um novo adsorvente promissor para remoção de TEX de soluções aquosas.

A remoção de tolueno e xilenos, bem como de benzeno, também foi avaliada por Pourmand, Abdouss e Rashidi (2015) por meio da utilização de grafeno nanoporoso. A afinidade de adsorção dos contaminantes foi Benzeno < Tolueno < Xilenos (Figura 22).

**Figura 22** – Capacidade de adsorção (em mg/g) de benzeno, tolueno e xilenos (BTX) em Grafeno Nanoporoso. Dado: Área de Superfície do Grafeno Nanoporoso = 410,99 m<sup>2</sup>/g.



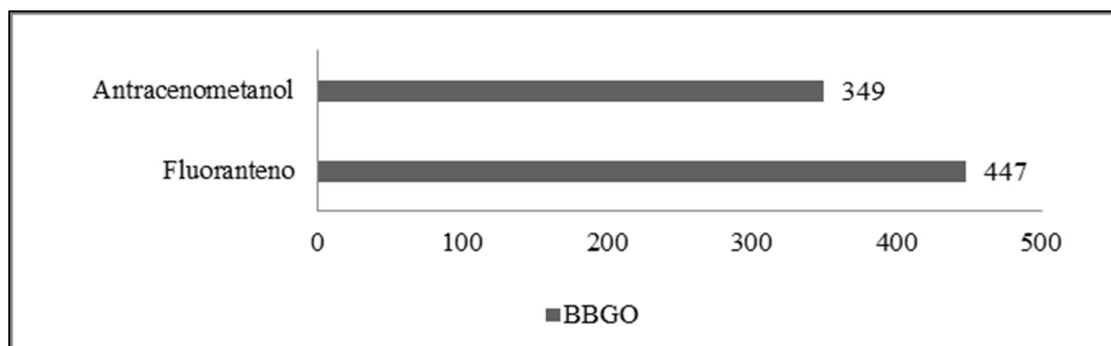
Pourmand, Abdouss e Rashidi (2015) relataram que o nanoadsorvente foi produzido com alto volume de poros, grande área específica, tamanho de poro pequeno e alta capacidade de sorção. Com a adição de 1g de grafeno nanoporoso em solução contendo BTX chegou-se na capacidade máxima de adsorção do adsorvente. Os autores descreveram que quando a quantidade de BTX na água foi maior do que a capacidade máxima encontrada, mais nenhum composto pode ser adsorvido e o peso do nanoadsorvente não foi mais aumentado. Assim, a capacidade de adsorção pôde ser relacionada ao ganho de peso em %, definida pelo peso de BTX adsorvido em unidade de peso do adsorvente.

Pourmand, Abdouss e Rashidi (2015) verificaram que mais de 119g de benzeno, 123g de tolueno e 125g de xileno foram adsorvidos em 1g de grafeno nanoporoso. Os autores descreveram que a taxa de adsorção de BTX foi extremamente rápida, sendo concluída em apenas 1 minuto e a capacidade de adsorção de grafeno nanoporoso para BTXs foi maior do que a de muitos outros sorventes descritos em literatura. Concluiu-se, portanto, que o grafeno nanoporoso apresentou o melhor desempenho dentre muitos outros adsorventes em termos de capacidade de adsorção, com capacidade de adsorção de até 125 g/g para BTX.

Zhang et al (2013) avaliaram a adsorção de fluoranteno (FL) e antracenetanol (AC) em um novo tipo de óxido de grafeno funcional com

estabilidade em água, o BBGO. A afinidade de adsorção dos contaminantes foi Antracenetanol < Fluoranteno (Figura 23).

**Figura 23** – Capacidade de adsorção (em mg/g) de fluoranteno e antracenetanol em BBGO. Dado: Área de Superfície do BBGO = 150 m<sup>2</sup>/g.



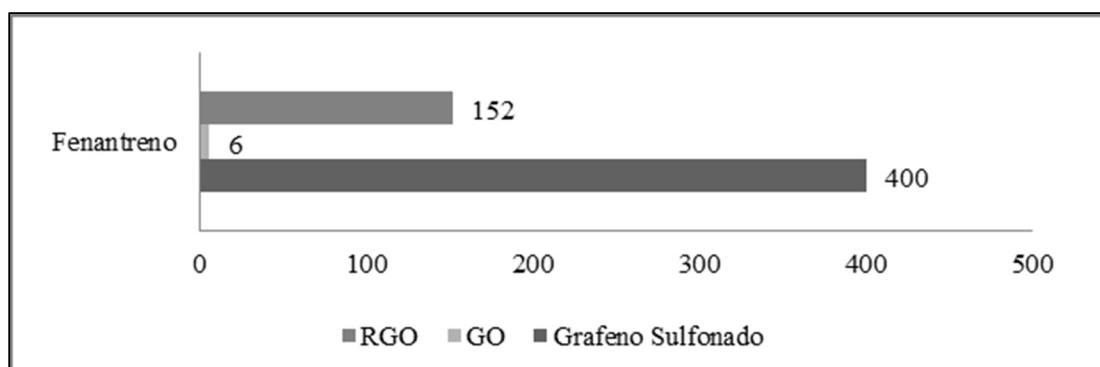
Zhang et al (2013) descreveram que BBGO possui maior estabilidade bem como eficiência de remoção para AC ou FL em solução aquosa quando comparado ao GO. A eficiência de remoção de AC por BBGO foi de 72%, enquanto que em GO foi de 61,3%. Já para FL, a eficiência de remoção de BBGO foi de 93,2%, enquanto que para GO foi de 62%. Os autores explicam que o processo de adsorção de FL foi mais rápido do que o de AC, levando apenas duas horas para alcançar eficiência de remoção acima de 93%, provavelmente devido à força de fixação (empilhamento  $\pi$ - $\pi$ ) entre FL e BBGO ser mais forte, resultante das diferenças estruturais entre as moléculas FL e AC. Segundo Zhang et al (2013), AC ou FL podem ser adsorvidos em BBGO por interações de empilhamento  $\pi$ - $\pi$  ou ligações de hidrogênio.

Zhang et al (2013) avaliaram também o efeito da concentração inicial dos adsorventes no processo de adsorção e verificaram que o aumento da concentração inicial de AC e FL de 1 para 10 mg/L diminuiu a eficiência de remoção de 92,5% para 70,5% em 264 h para AC e de 99,0% para 92,5% em 100 min para FL, embora tenha sido verificado aumento na capacidade de adsorção para os dois adsorbatos. Com isso os autores concluíram que o BBGO é eficiente na remoção de PAH, sendo um adsorvente promissor.

Conforme descrito anteriormente, Shen e Chen (2015) avaliaram a remoção de fenantreno por meio do uso de grafeno sulfonado (GS), além de GO e RGO. Os dados de adsorção seguiram a isoterma de Langmuir e as curvas cinéticas de adsorção foram

mais bem representadas pelo modelo de pseudo-segunda ordem. A Figura 24 apresenta as capacidades máxima de adsorção encontradas para os três adsorventes.

**Figura 24** – Capacidade máxima de adsorção (em mg/g) de fenantreno em Grafeno Sulfonado (GS), Óxido de Grafeno (GO) e Óxido de Grafeno Reduzido (RGO). Dado: Área de Superfície do GS = 616 m<sup>2</sup>/g, do GO = 261 m<sup>2</sup>/g e do RGO = 399 m<sup>2</sup>/g.



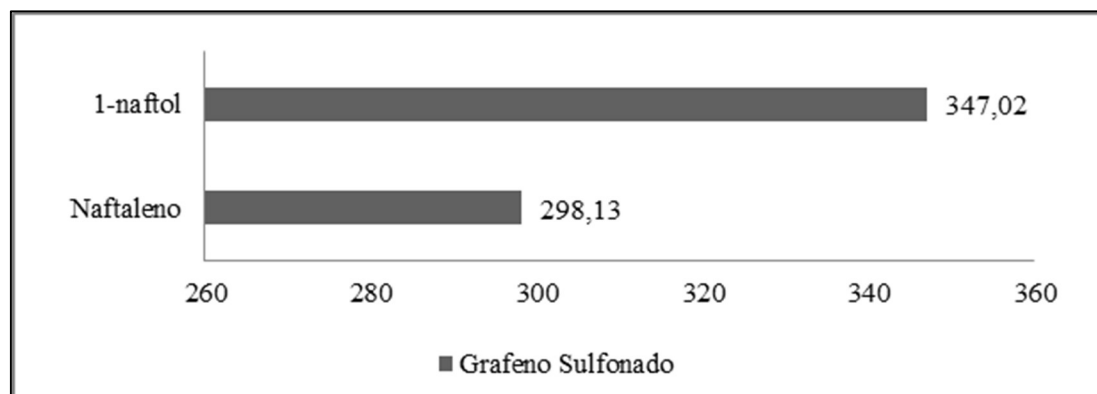
Shen e Chen (2015) descreveram que a área de superfície de GS é maior em relação ao RGO porque as unidades HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> impedem que as folhas de grafeno se agreguem. O processo de adsorção de fenantreno em GS foi descrito no artigo como rápido, atingindo o equilíbrio em aproximadamente 120 min. Os autores descreveram o GS como um excelente adsorvente para fenantreno, com alta capacidade de adsorção e que este fato pode estar relacionando a três razões: a) a dispersão estável e a menor agregação das nanofolhas de grafeno, devido ao HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>; b) a estrutura disponível, incluindo o plano hibridizado sp<sup>2</sup> e os grupos funcionais, é altamente importante, pois o plano hibridizado sp<sup>2</sup> favorece diretamente a adsorção de fenantreno; e, c) os grupos funcionais -SO<sub>3</sub>H desdobram o plano de empilhamento, expondo os locais eficazes para adsorção de fenantreno.

O uso do grafeno sulfonado como adsorvente também foi avaliado por Zhao et al (2011), entretanto para a remoção de 1-naftol e naftaleno de soluções aquosas. Os dados de adsorção seguiram a isoterma de Langmuir e as afinidades de adsorção dos contaminantes foram Naftaleno < 1-naftol (Figura 25).

Zhao et al (2011) descreveram que a capacidade de adsorção do grafeno sulfonado para os adsorventes avaliados foi uma das maiores capacidades dentre os nanomateriais de hoje, indicando seu grande potencial para aplicação na gestão da

poluição ambiental. Em baixo teor de grafeno sulfonado, 0,15 g/L, mais de 95% de 1-naftol e naftaleno foram adsorvidos.

**Figura 25** – Capacidade máxima de adsorção (em mg/g) de naftaleno e 1-naftol em Grafeno Sulfonado (GS). Dado: Área de Superfície do GS = 520 m<sup>2</sup>/g.



Em relação à influência do pH na adsorção, Zhao et al (2011) relataram que a adsorção de naftaleno e 1-naftol diminuiu com o aumento do pH, mas que em pH > do que 7 a adsorção de 1-naftol foi aumentada. Isto pode ser explicado pela interação de naftaleno e 1-naftol com a superfície do grafeno sulfonado, pois em baixos níveis de pH, a superfície do grafeno sulfonado é tipicamente deficiente em elétrons e, assim, a adsorção de naftaleno e 1-naftol torna-se mais forte, uma vez que tornam-se disponíveis mais sítios sem elétrons na superfície adsorvente. Já em pH elevado, o 1-naftol ionizado interagiu diretamente com a superfície pobre em elétrons do grafeno sulfonado. Sendo assim, o mecanismo elétron doador-receptor (EDA) foi proposto pelos autores para os pares de elétrons de oxigênio de 1-naftol ( $\pi$ -doador de elétrons) e a superfície do grafeno sulfonado ( $\pi$ -receptor de elétrons).

A adsorção de 1-naftol em grafeno sulfonado também foi descrita por Zhao, Li e Wang (2011). Os dados de equilíbrio de adsorção foram conformes com o modelo de Freundlich, enquanto os dados cinéticos se correlacionaram melhor com o modelo de Elovich. A capacidade máxima de adsorção encontrada foi de 923 mg/g, a 60°C.

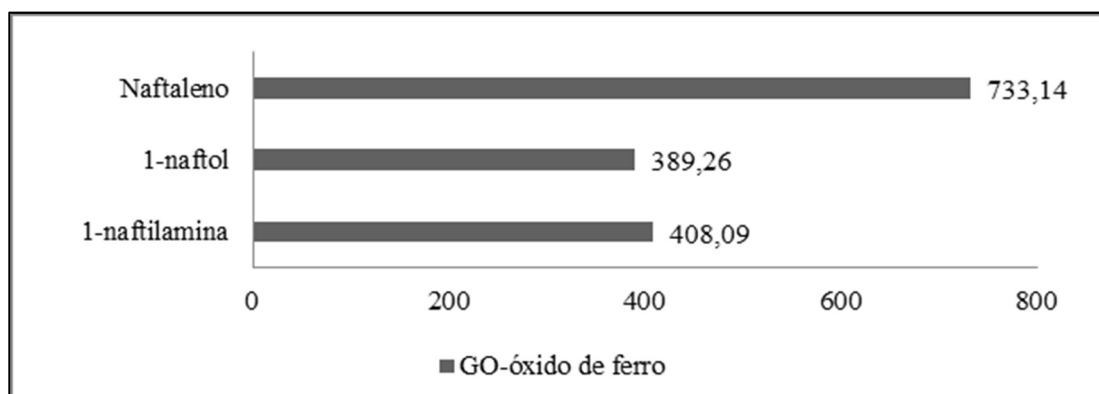
Zhao, Li e Wang (2011) descreveram que a adsorção de 1-naftol pelo grafeno sulfonado aumentou com o aumento da temperatura, indicando que o processo de adsorção foi mais favorável em temperaturas mais elevadas. Os autores verificaram que o processo é espontâneo e endotérmico. Zhao, Li e Wang (2011) relataram que a



forte interação  $\pi$ - $\pi$  entre as folhas de grafeno e as moléculas orgânicas aromáticas foi largamente responsável pela elevada captação de 1-naftol pelo grafeno sulfonado. Considerando a alta capacidade de adsorção, o grafeno sulfonado foi considerado pelos autores como um material potencial na remoção de poluentes orgânicos em grandes volumes.

Yang et al (2013) avaliaram a adsorção de 1-naftilamina, 1-naftol e naftaleno em GO-óxido de ferro (GO/FeO\*Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Os dados de equilíbrio de adsorção foram conformes com o modelo de Freundlich e as afinidades de adsorção dos contaminantes foram 1-naftol < 1-naftilamina < Naftaleno (Figura 26).

**Figura 26** – Capacidade máxima de adsorção (em mg/g) de 1-naftol, 1-naftilamina e naftaleno em GO-óxido de ferro. Dado: Área de Superfície do GO-óxido de ferro = 272,59 m<sup>2</sup>/g.



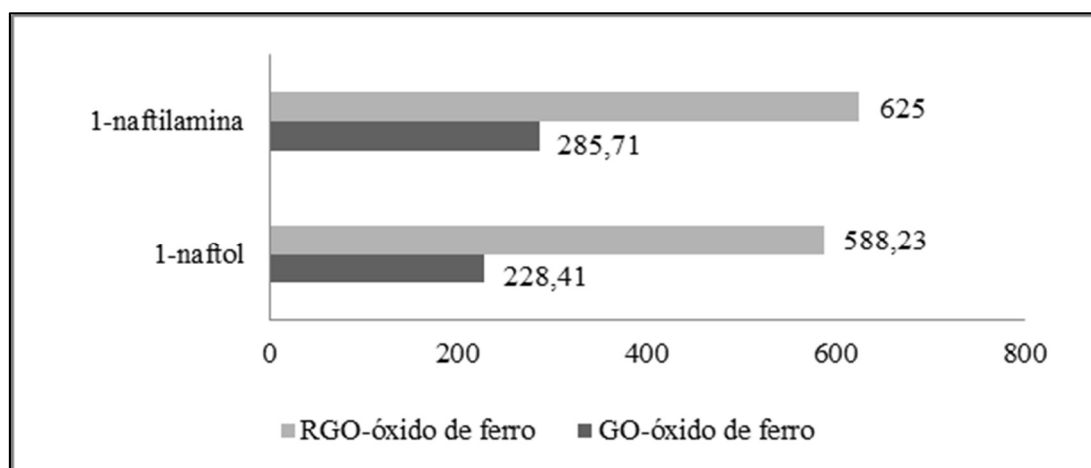
Yang et al (2013) descreveram que os fenômenos de adsorção foram fortemente influenciados pelo pH da solução. Os resultados revelaram que a interação EDA (interações eletrostáticas e doador-receptor de elétrons) entre o anel benzênico dos compostos aromáticos e a superfície do GO-óxido de ferro (GO/FeO\*Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi o principal mecanismo de adsorção envolvido na remoção de compostos orgânicos e que a maior polaridade dos adsorventes conduziu a uma maior capacidade de adsorção. Os autores explicaram que quanto maior a polaridade de um composto aromático, mais forte é sua capacidade de doação de elétrons. A presença de grupos hidroxilo e amino em 1-naftilamina e 1-naftol torna-os mais ricos em elétrons, levando a interações  $\pi$ - $\pi$  mais fortes em comparação com o naftaleno. Além disso, a capacidade de doação de elétrons mais fraca do grupo hidroxilo em relação ao grupo

amino poderia ainda suportar a afinidade de ligação mais forte do composto GO/FeO\*Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> à 1-naftilamina.

Yang et al (2013) verificaram que a capacidade de adsorção do naftaleno aumenta com o aumento da temperatura, e que a temperatura não tem influência sob a adsorção dos demais compostos. O estudo de termodinâmica de adsorção realizado pelos autores mostrou que a adsorção de naftaleno em GO-óxido de ferro é endotérmica e espontânea. Yang et al (2013) concluíram que estes resultados são de grande importância e demonstram a alta eficiência da aplicação dos compósitos de grafeno magnético na remoção de compostos aromáticos, a partir de grandes volumes de soluções aquosas.

A viabilidade da aplicação de GO-óxido de ferro, assim como RGO-óxido de ferro também foi avaliada por Yang et al (2012). Neste estudo os autores avaliaram aplicação do nanocompósitos de grafeno na remoção de 1-naftol e 1-naftilamina de soluções aquosas. Os dados de equilíbrio de adsorção foram conformes com o modelo de Langmuir e as afinidades de adsorção dos contaminantes foram 1-naftol < 1-naftilamina para GO-óxido de ferro e RGO-óxido de ferro (Figura 27).

**Figura 27** – Capacidade máxima de adsorção (em mg/g) de 1-naftol e 1-naftilamina em GO-óxido de ferro e RGO-óxido de ferro. Dado: Área de Superfície do GO-óxido de ferro = 142,36 m<sup>2</sup>/g e RGO-óxido de ferro = 272,59 m<sup>2</sup>/g.

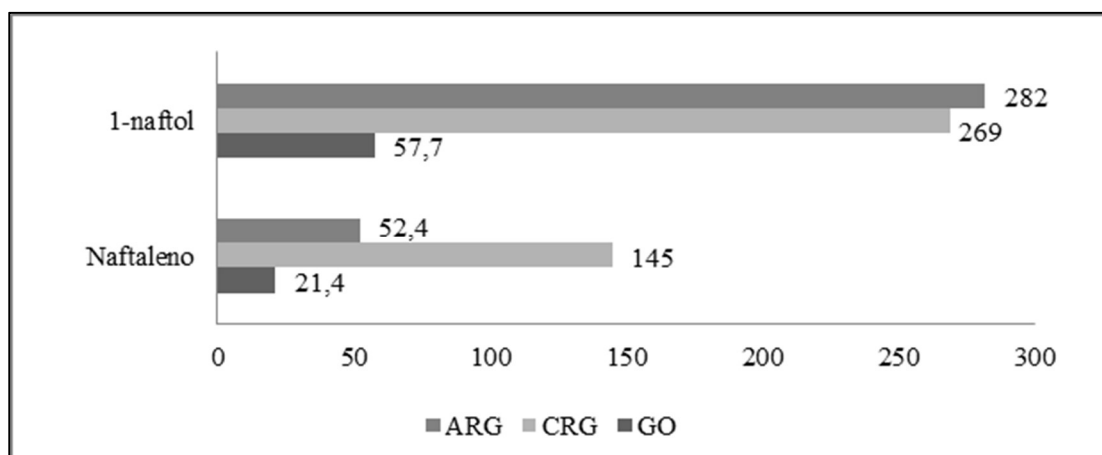


Yang et al (2012) descreveram que o adsorvente GO-óxido de ferro, em comparação com RGO-óxido de ferro, apresenta menor capacidade de adsorção para 1-naftol e 1-naftilamina devido a grupos contendo oxigênio na superfície. Sendo

assim, o adsorvente RGO-óxido de ferro foi considerado como melhor adsorvente para 1-Naftol e 1-naftilamina no estudo. Os autores descrevem que a adsorção de 1-naftol e 1-naftilamina em RGO-óxido de ferro foi um processo endotérmico e espontâneo e que tanto GO-óxido de ferro quanto RGO-óxido de ferro podem ser facilmente separados da solução por separação magnética. Em comparação com os adsorventes tradicionais, Yang et al (2012) concluíram que GO-óxido de ferro e RGO-óxido de ferro possuem a melhor capacidade de adsorção entre os materiais existentes para os compostos orgânicos avaliados.

Conforme descrito anteriormente, Wang e Chen (2015) avaliaram a adsorção de naftaleno e naftol em óxido de grafeno (GO), além de utilizarem dois nanoadsorventes à base de grafeno, o grafeno quimicamente reduzido (CRG) e o *annealing reduced graphene* (ARG). Os dados de equilíbrio de adsorção foram conformes com o modelo de Langmuir e as afinidades de adsorção dos contaminantes foram Naftaleno < 1-naftol para GO, CRG e ARG (Figura 28).

**Figura 28** – Capacidade máxima de adsorção (em mg/g) de naftaleno e 1-naftol em GO, CRG e ARG. Dado: Área de Superfície do GO = 39 m<sup>2</sup>/g e CRG = 376 m<sup>2</sup>/g e ARG = 286 m<sup>2</sup>/g.



Wang e Chen (2015) descrevem que as expansões da área superficial dos adsorventes observadas após as reduções de GO para CRG e ARG confirmaram a exfoliação de grafeno durante o processo de redução. Os autores descrevem que para o naftaleno, as afinidades de adsorção aos três adsorventes seguiram a ordem de GO < ARG < CRG; essa tendência correlacionou-se com a das áreas de superfície

específicas (SA) dos adsorventes. Já para 1-naftol isso não ocorreu, pois a maior capacidade de adsorção foi verificada em ARG enquanto que a maior área de superfície foi obtida para CRG. A adsorção de 1-naftol sobre CRG foi ligeiramente mais forte do que a de ARG, e ambas foram consideravelmente mais fortes do que a adsorção em GO.

Wang e Chen (2015) discorrem que, surpreendentemente, o 1-naftol foi menos hidrofóbico do que o naftaleno, mas as adsorções de 1-naftol nos materiais de grafeno testados foram significativamente mais elevadas do que as adsorções de naftaleno. Esta adsorção única foi correlacionada com as propriedades eletrônicas específicas de 1-naftol originado a partir dos grupos funcionais hidroxila.

Em relação à influência de fatores físico-químicos no meio de adsorção Wang e Chen (2015) descrevem que os sítios de adsorção eficazes de CRG e ARG para naftaleno não foram significativamente afetados pelo pH da solução, sugerindo que os materiais de grafeno poderiam ser eficazes na remoção dos contaminantes em uma vasta gama de pH. Já para 1-naftol, a adsorção em materiais de grafeno foi dependente do pH, pois em CRG e ARG a eficiência de remoção de 1-naftol aumentou com o aumento do pH, podendo ser atribuído à interação doador-receptor de elétron (EDA).

Wang e Chen (2015) concluíram, portanto, que a adsorção de compostos orgânicos polares e não polares em soluções aquosas sobre materiais de grafeno são altamente dependentes dos conteúdos dos grupos funcionais contidos nas folhas do grafeno. Ao se regular os grupos funcionais contendo oxigênio nas nanofolhas de grafeno, os materiais de grafeno possuem grande potencial para aplicações ambientais para remoção de poluentes orgânicos.

### 3.3.5. Comparação dos resultados obtidos para a capacidade máxima de adsorção de Grafeno, Óxido de Grafeno, Óxido de Grafeno Reduzido e Nanomateriais a base de Grafeno

Os resultados descritos no item 3.3.4 foram correlacionados com o objetivo de se comparar a eficiência de remoção dos compostos orgânicos em diferentes adsorventes, destacando os principais fatores que influenciaram os processos de adsorção. A análise comparativa aqui proposta foi possível ser conduzida somente para os adsorbatos descritos em mais de um estudo, com a utilização de diferentes

adsorventes. Entretanto, cabe destacar que não foi possível realizar uma análise aprofundada dos fatores internos e externos do adsorvente, uma vez que os estudos não apresentaram, em sua maioria, as mesmas condições experimentais, além da ausência de determinadas informações, como por exemplo, dosagem de adsorvente/adsorbato nas condições de equilíbrio, entre outros. Ainda, é quase impossível fazer uma comparação direta entre os diferentes adsorventes devido à vasta gama de substâncias que têm sido utilizadas para sintetizar os nanocompósitos.

### 3.3.5.1. Remoção de compostos BTEX

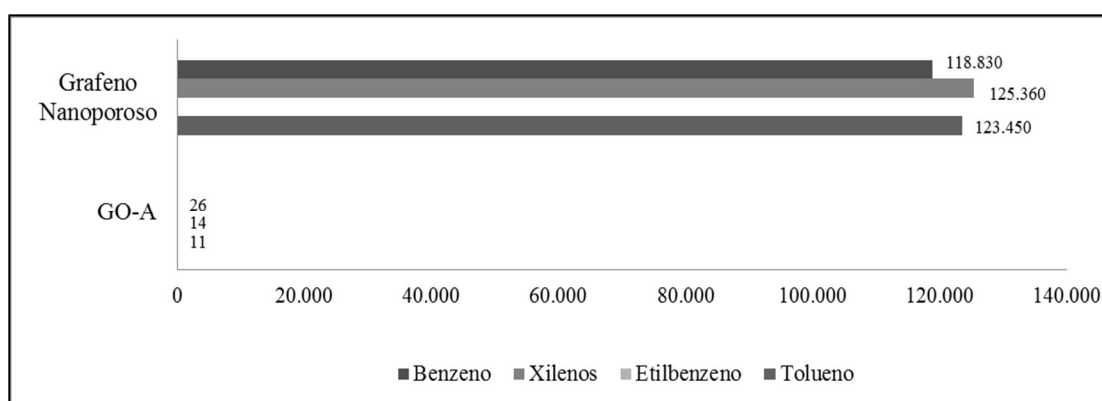
Dois estudos avaliaram a remoção de componentes do BTEX em processos sortivos, Azizi et al. (2016) e Pourmand, Abdouss e Rashidi (2015). Azizi et al. (2016) avaliou a remoção de tolueno, etilbenzeno e xilenos (TEX) pela ação do adsorvente GO-A, enquanto Pourmand, Abdouss e Rashidi (2015) avaliou a remoção de benzeno, tolueno e xilenos (BTX) pela ação de grafeno nanoporoso (GN). Ao se comparar os resultados, é possível verificar a maior eficiência do grafeno nanoporoso na remoção dos compostos em comparação com o GO-A. O grafeno nanoporoso descrito na por Pourmand, Abdouss e Rashidi (2015) apresentou área de superfície 410,99 m<sup>2</sup>/g, cerca de 30 vezes maior do que GO-A (12,41 m<sup>2</sup>/g), volume total de poros de 1,07 cm<sup>3</sup>/g, cerca de 8 vezes maior do que GO-A (0,13 cm<sup>3</sup>/g) e tamanho de poro de 45 a 63 nm, similar ao tamanho dos poros de GO-A (43 nm). Conseqüentemente, sua capacidade máxima de adsorção para tolueno e xilenos foi cerca de 8 vezes e 2 vezes, respectivamente, superior a do GO-A (Figura 29, Tabela 7).

**Tabela 7** – Dados das duas referências que avaliaram a remoção de compostos BTEX.

Referência	Adsorvente	Adsorbato	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Capacidade Máxima de Adsorção (mg/g)
Azizi et al. (2016)	GO-A	Tolueno	12,41	11,30
	GO-A	Etilbenzeno	12,41	13,60
	GO-A	Xilenos	12,41	26,2
Pourmand, Abdouss e	Grafeno nanoporoso	Benzeno	410,99	118.830

Referência	Adsorvente	Adsorbato	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Capacidade Máxima de Adsorção (mg/g)
Rashidi (2015)	Grafeno nanoporoso	Tolueno	410,99	123.450
	Grafeno nanoporoso	Xilenos	410,99	125.360

**Figura 29** – Capacidade máxima de adsorção (em mg/g) de benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos nos adsorventes GO-A (AZIZI et al., 2016) e Grafeno Nanoporoso (POURMAND; ABDOUSS; RASHIDI, 2015).



Sendo assim, pode-se concluir que o grafeno nanoporoso é mais eficiente do que o GO-A para remoção de compostos do BTEX da água em condições de temperatura ambiente. Cabe destacar que para ambos adsorventes foi verificada uma rápida taxa de adsorção, sendo de 1 minuto para GN e 5 minutos para GO-A.

Tendo em vista que os estudos descritos por Azizi et al. (2016) e Pourmand, Abdouss e Rashidi (2015) foram conduzidos em escala de laboratório, faz-se necessário realizar estudos em escala piloto de forma a verificar se em condições ambientais reais e com a presença de outros compostos como, por exemplo, a matéria orgânica, os adsorventes terão o mesmo desempenho no processo de adsorção do BTEX. Além disso, faz-se necessário também a avaliação dos subprodutos a serem gerados no processo e o seu possível impacto no ambiente, ou seja, se o processo de adsorção de BTEX em GO-A ou grafeno nanoporoso pode ser tóxico à saúde humana e ambiental. Ainda, deve-se conduzir um estudo de custo x benefício do processo para que, então, se aprovados, os adsorventes possam ser aplicados no tratamento de áreas contaminadas.

### 3.3.5.2. Remoção de compostos HPA

Dez estudos avaliaram a remoção de compostos pertencentes aos HPAs, como o naftaleno, fenantreno, pireno, antraceno e fluoranteno (APUL et al., 2013; JI et al., 2013; PEI et al., 2013; SHEN; CHEN, 2015; SUN et al., 2013; WANG; CHEN, 2015; WANG; CHEN; CHEN, 2014; YANG et al., 2013; ZHANG et al., 2013; ZHAO et al., 2011). Para Naftaleno, em seis das referências citadas foram verificadas as eficiências de remoção do composto pelos adsorventes RGO (SUN et al., 2013), grafeno (JI et al., 2013; WANG; CHEN; CHEN, 2014), GO (WANG; CHEN, 2015; WANG; CHEN; CHEN, 2014), GO-óxido de ferro (YANG et al., 2013), GS (ZHAO et al., 2011), CRG e ARG (WANG; CHEN, 2015). Dentre os adsorventes testados, o RGO descrito por Sun et al. (2013) foi o que apresentou maior capacidade de adsorção para naftaleno (767 mg/g), seguido do GO-óxido de ferro, GS, grafenos, CRG, ARG e GO (Figura 30a). Sun et al. (2013) sugerem que a eficiência na remoção do naftaleno não está relacionada somente a área superficial do adsorvente, mas também às estruturas e propriedades de superfície dos adsorventes, por exemplo, a formação de microporos e desprotonação de grupos funcionais de superfície em RGO. Cabe destacar que de acordo com Sun et al. (2013), a adsorção de naftaleno em RGO é independente do pH, enquanto que a adsorção do composto em GS (ZHAO et al., 2011), GO-óxido de ferro (YANG et al., 2013) e GO (SUN et al., 2013) é influenciada pelo pH, confirmando que as condições do meio de adsorção também influenciam o processo.

Para fenantreno, três das referências citadas avaliaram a remoção do composto pelos adsorventes grafenos GNS (APUL et al., 2013; WANG; CHEN; CHEN, 2014), GO (APUL et al., 2013; SHEN; CHEN, 2015; WANG; CHEN; CHEN, 2014), GS e RGO (SHEN; CHEN, 2015). A maior capacidade de adsorção para fenantreno foi observada por Shen e Chen (2015) com o uso do adsorvente Grafeno Sulfonado (400 mg/g), seguido de RGO, grafenos GNS e GO (Figura 30b). A maior capacidade de adsorção de fenantreno não ocorreu no adsorvente de maior área superficial (Tabela 8), possivelmente pelo mesmo fator relatado anteriormente. Os grupamentos funcionais e as características da superfície dos adsorventes estão diretamente relacionadas às capacidades de adsorção. Shen e Chen (2015) descreveu que a maior adsorção de fenantreno em GS, quando comparado ao RGO, deu-se, provavelmente, devido aos grupos funcionais  $\text{SO}_3\text{H}$  que promoveram uma dispersão estável do

adsorvente, favorecendo a adsorção de fenantreno. Já a presença de grupamentos de oxigênio em GO reduziu significativamente a adsorção de fenantreno, pois estes grupamentos ligaram-se à superfície do GNS, de acordo com Shen e Chen (2015). Apul et al. (2013) também descreve uma redução da adsorção de fenantreno em GO, quando comparado ao GNS, devido a sua superfície mais polar.

Para Pireno, dois estudos avaliaram a remoção do composto através do uso dos adsorventes grafeno GNS (WANG; CHEN; CHEN, 2014), GO (SUN et al., 2013; WANG; CHEN; CHEN, 2014) e RGO (SUN et al., 2013). Dentre os adsorventes avaliados, o RGO apresentou a maior capacidade de adsorção para pireno (198 mg/g) (Figura 30c). Cabe destacar que o estudo realizado por Sun et al. (2013) não apresentou dados referente às áreas de superfície dos adsorventes e como somente dois estudos avaliaram a remoção do composto pireno não foi possível comparar a capacidade de adsorção de pireno com a área de superfície dos adsorventes. Entretanto, cabe destacar que ambos estudos descreveram sobre a influência das características das superfícies dos adsorventes no processo de adsorção.

A Figura 30d apresenta as capacidades de adsorção de antraceno e fluoranteno em RGO (SUN et al., 2013) e BBGO (ZHANG et al., 2013), respectivamente. Como ambos compostos foram avaliados em somente um estudo cada, não foi possível comparar os resultados entre diferentes adsorventes a base de grafeno para antraceno e fluoranteno.

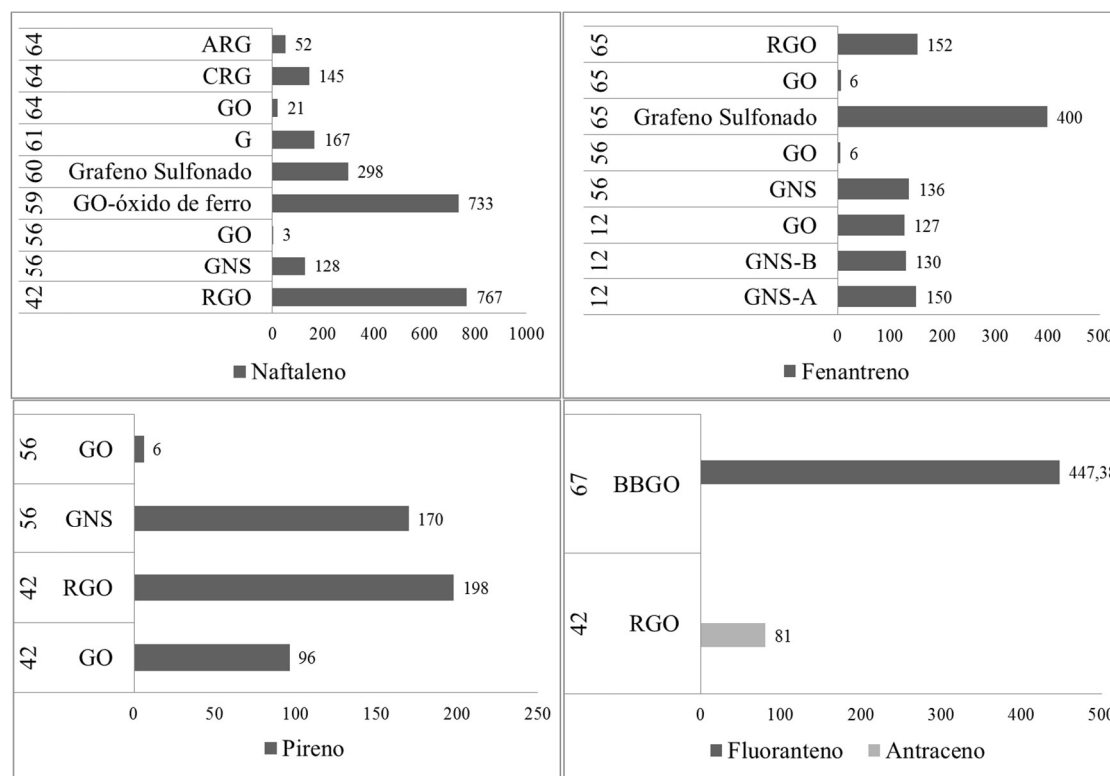
**Tabela 8** – Dados das dez referências que avaliaram a remoção de compostos HPA.

Número	Referência	Adsorvente	Adsorbato	Área Superf. (m <sup>2</sup> /g)	Capacidade Máxima de Adsorção (mg/g)
12	Apul et al. (2013)	GNS-A	Fenantreno	624	150
		GNS-B	Fenantreno	533	130
		GO	Fenantreno	576	127
42	Sun et al. (2013)	RGO	Naftaleno	-	767
		RGO	Antraceno	-	81
		GO	Pireno	-	96
		RGO	Pireno	-	198
56	Wang, Chen e Chen (2014)	GNS	Naftaleno	392	128
		GO	Naftaleno	236	3
		GNS	Fenantreno	392	136



Número	Referência	Adsorvente	Adsorbato	Área Superf. (m <sup>2</sup> /g)	Capacidade Máxima de Adsorção (mg/g)
		GO	Fenantreno	236	6
		GNS	Pireno	392	170
		GO	Pireno	236	6
59	Yang et al. (2013)	GO-óxido de ferro	Naftaleno	273	733
60	Zhao et al. (2011)	GS	Naftaleno	520	298
61	Ji et al. (2013)	G	Naftaleno	388	167
64	Wang e Chen (2015)	GO	Naftaleno	39	21
		CRG	Naftaleno	376	145
		ARG	Naftaleno	286	52
65	Shen e Chen (2015)	GS	Fenantreno	616	400
		GO	Fenantreno	261	6
		RGO	Fenantreno	399	152
67	Zhang et al. (2013)	BBGO	Fluoranteno	150	447

**Figura 30** – Capacidade máxima de adsorção (em mg/g) de HPAs em RGO, Grafeno, GO, GO-óxido de ferro, GS, CRG e ARG.



Na Figura 30 pode-se observar que fluoranteno foi um dos compostos mais removido dentre os HPAs avaliados, entretanto, cabe destacar que na referência que descreve a adsorção de fluoranteno em BBGO, Zhang et al. (2013), não foram utilizados outros adsorbatos, não sendo possível avaliar a competitividade pelos sítios de adsorção do BBGO na presença de diferentes HPAs. Assim, como descrito para fluoranteno, somente um estudo, Sun et al. (2013), avaliou a remoção de antraceno e este apresentou baixa capacidade de adsorção em RGO. Sun et al. (2013) descreveram que a adsorção suprimida de antraceno em comparação a naftaleno e pireno deu-se devido a sua solubilidade limitada em solução aquosa, entretanto, não foram encontrados outros estudos que avaliaram a remoção de antraceno pelo uso de adsorvente a base de grafeno para efeito de comparação de resultados.

Após a avaliação dos resultados descritos acima foi possível concluir que para os compostos de HPA avaliados, a eficiência dos processos de adsorção não está diretamente relacionada à área de superfície dos adsorventes e sim às estruturas presentes nas superfícies dos adsorventes, assim como as condições físico-químicas do meio de adsorção. Além disso, os resultados obtidos na presente comparação sugerem que a modificação do grafeno em óxido de grafeno reduzido ou em nanocompostos a base de grafeno aumenta consideravelmente a capacidade de adsorção de HPAs em meio aquoso.

#### 3.3.5.3. Remoção de Naftol

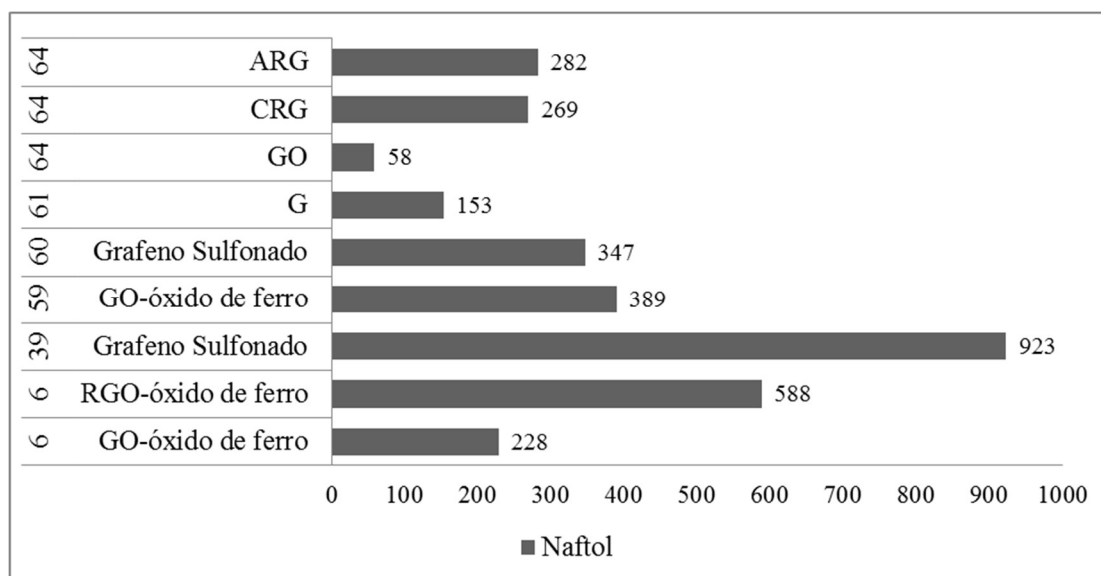
Seis estudos avaliaram a remoção de naftol com o uso dos adsorventes GO-óxido de ferro (YANG et al., 2012, 2013; ZHAO; LI; WANG, 2011), RGO-óxido de ferro (YANG et al., 2012), GS (ZHAO et al., 2011; ZHAO; LI; WANG, 2011), Grafeno (JI et al., 2013), GO, CRG e ARG (WANG; CHEN, 2015). Dentre estes, a maior capacidade de adsorção de naftol foi observada em Grafeno Sulfonado (923 mg/g) por Zhao, Li e Wang (2011), que também apresentou uma das maiores áreas superficiais (520 m<sup>2</sup>/g) (Tabela 9, Figura 31). Cabe destacar que neste estudo somente foi avaliada a remoção de 1-naftol, não sendo possível avaliar a influência da existência de outros compostos nos processos de adsorção. Já a Zhao et al. (2011), cuja área superficial para GS também foi 520 m<sup>2</sup>/g, foi avaliada a remoção de naftaleno e 1-naftol e a capacidade máxima de adsorção de 1-naftol em GS foi reduzida para 347 m<sup>2</sup>/g. Cabe destacar também que a Zhao, Li e Wang (2011) relata

sobre a influência da temperatura na eficiência de remoção de 1-naftol, descrevendo que a capacidade de adsorção aumenta consideravelmente com o aumento da temperatura de 20°C para 40°C. Já a Zhao et al. (2011) não avaliou a influência da temperatura nos processos de adsorção, realizando os experimentos somente em temperatura de 20°C, o que pode explicar a diferença encontrada nas capacidades de adsorção de naftol em grafeno sulfonado nos dois estudos avaliados.

**Tabela 9** – Dados das seis referências que avaliaram a remoção de compostos naftol.

Número	Referência	Adsorvente	Adsorbato	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Capacidade Máxima de Adsorção (mg/g)
6	Yang et al. (2012)	GO-óxido de ferro	1-naftol	142,36	228,41
		RGO-óxido de ferro	1-naftol	272,59	588,23
39	Zhao, Li e Wang (2011)	Grafeno Sulfonado	1-naftol	520,00	922,69
59	Yang et al. (2013)	GO-óxido de ferro	1-naftol	272,59	389,26
60	Zhao et al. (2011)	Grafeno Sulfonado	1-naftol	520,00	347,02
61	Ji et al. (2013)	G	2-naftol	387,90	152,82
64	Wang e Chen (2015)	GO	1-naftol	39,00	57,70
		CRG	1-naftol	376,00	269,00
		ARG	1-naftol	286,00	282,00

**Figura 31** – Capacidade máxima de adsorção (em mg/g) de Naftol em GO-óxido de ferro, RGO-óxido de ferro, GS, Grafeno, GO, CRG e ARG.



Assim como descrito para os HPAs, pode-se concluir que os processos de remoção do naftol através da adsorção estão relacionados às estruturas presentes nas superfícies dos adsorventes e as condições físico-químicas do meio de adsorção e não somente a área de superfície do adsorvente. Ainda, observa-se também que os nanocompostos a base de grafeno possuem maior eficiência na remoção de naftol quando comparado ao grafeno.

Com base nos resultados obtidos e levando em consideração que os estudos avaliados não apresentaram as mesmas condições experimentais, não foi possível concluir qual o adsorvente mais eficiente para a remoção de naftol do meio aquoso. Sendo assim, um aprofundamento das pesquisas em relação à influência dos fatores externos ao processo de adsorção adsorbato/adsorvente deve ser conduzida para os adsorventes aqui descritos de forma a elucidar essa questão.

#### 3.3.5.4. Remoção de 1-naftilamina

Três estudos avaliaram a remoção de 1-naftilamina com o uso dos adsorventes GO-óxido de ferro (YANG et al., 2012, 2013), RGO-óxido de ferro (YANG et al., 2012) e grafeno (JI et al., 2013). Dentre os adsorventes testados, o RGO-óxido de ferro descrito por Yang et al. (2012) apresentou a maior capacidade de adsorção para

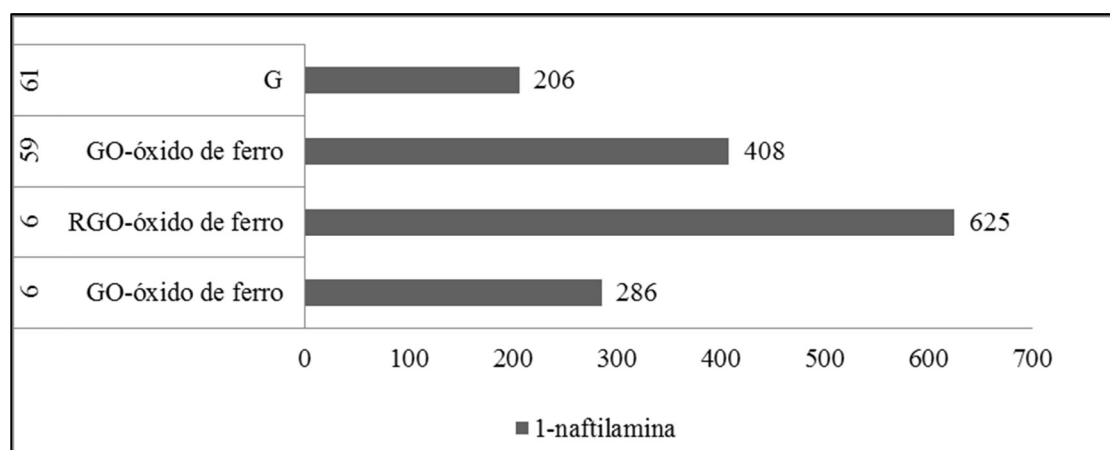
1-naftilamina (625 mg/g), seguido de GO-óxido de ferro e grafeno (Tabela 10, Figura 32).

**Tabela 10** – Dados das três referências que avaliaram a remoção de compostos 1-naftilamina.

Número	Referência	Adsorvente	Adsorbato	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Capacidade Máxima de Adsorção (mg/g)
6	Yang et al. (2012)	GO-óxido de ferro	1-naftilamina	142,36	286
		RGO-óxido de ferro	1-naftilamina	272,59	625
59	Yang et al. (2013)	GO-óxido de ferro	1-naftilamina	272,59	408
61	Ji et al. (2013)	Grafeno	1-naftilamina	387,90	206

Cabe destacar que RGO-óxido de ferro não apresentou a maior área superficial dentre os adsorventes avaliados, sendo menor do que a área superficial do grafeno, ou seja, assim como descrito para HPA e naftol, o processo de adsorção de 1-naftilamina não está relacionado ao tamanho da área superficial do adsorvente e sim as estruturas da superfície dos adsorventes e as características físico-químicas do meio de adsorção. De acordo com Yang et al. (2012), o GO-óxido de ferro não foi considerado um bom adsorvente para 1-naftilamina devido a grupos contendo oxigênio na superfície.

**Figura 32** – Capacidade máxima de adsorção (em mg/g) de 1-naftilamina em GO-óxido de ferro, RGO-óxido de ferro e Grafeno.



### 3.3.6. Análise da eficiência do adsorvente grafeno em relação ao carvão ativado

Este item teve como o objetivo a realização de uma análise comparativa da eficiência do uso do adsorvente grafeno e do adsorvente carvão ativado, e não a realização de uma revisão sistemática para o carvão ativado. Sendo assim, foram selecionados, de forma aleatória, estudos que avaliaram a remoção dos hidrocarbonetos de petróleo BTEX e HPA pelo uso do carvão ativado. A seleção dos estudos foi conduzida por meio do uso da base de dados do Portal Periódicos Capes. A busca pelas referências seguiu os critérios estabelecidos na revisão sistemática do grafeno para seleção de artigos, dissertações e teses publicadas nos últimos 10 anos, nos idiomas inglês e português. A Tabela 11 apresenta as referências selecionadas para efeito de comparação.

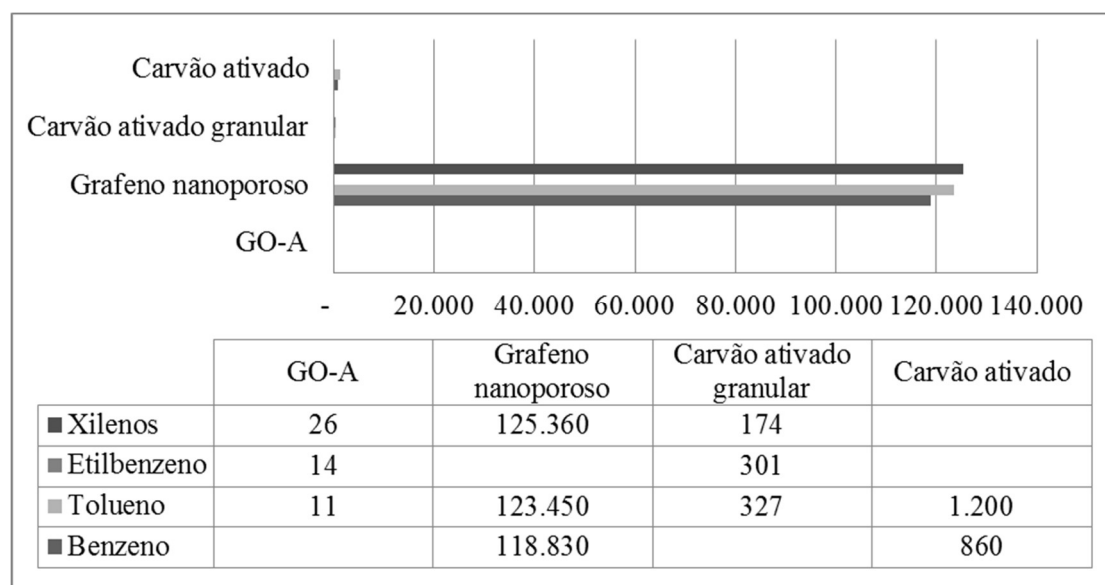
**Tabela 11** – Referências selecionadas para carvão ativado.

Número	Referência	Adsorvente	Adsorbato
70	Yakout e Daifullah (2013)	Carvão ativado granular	Fenantreno
71	Hang et al. (2010)	Carvão ativado da casca de arroz	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
72	Luz et al. (2013)	Carvão ativado da casca de coco	Benzeno, Tolueno e Xileno
73	Haddad et al. (2015)	Carvão ativado	Benzeno, Tolueno e Xileno
75	Daifullah e Girgis (2013)	Carvão ativado da casca de amêndoa, semente de azeitona e <i>date pits</i>	Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
77	Canzano et al. (2014)	Carvão ativado granular	Tolueno, Etilbenzeno, Xileno e Naftaleno
78	Aivalioti et al. (2012)	Carvão ativado	Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno
80	Zhang, Shao e Karanfil (2011)	Carvão ativado	Fenantreno
81	Asenjo et al. (2011)	Carvão ativado	Benzeno e Tolueno

Dentre os estudos que avaliaram a remoção de compostos BTEX em carvão ativado, as referências Asenjo et al. (2011) e Canzano et al. (2014) apresentaram os melhores resultados em relação à capacidade de adsorção. Asenjo et al (2011) ressaltam que os resultados obtidos para o carvão ativado produzido no estudo foram

um dos melhores já observados dentre os estudos já realizados. A área de superfície do carvão ativado neste estudo foi de  $3.200 \text{ m}^2/\text{g}$  e o diâmetro e volume de poros de  $2,2 \text{ nm}$  e  $1,59 \text{ cm}^3/\text{g}$ , respectivamente. Já o carvão ativado descrito por Haddad et al. (2015) apresentou área superficial de  $1.000 \text{ m}^2/\text{g}$ , volume total de poros de  $0,65 \text{ cm}^3/\text{g}$ , muito inferiores quando comparados ao carvão ativado de Asenjo et al (2011), e diâmetro de poros de  $2,30 \text{ nm}$ . Ambos os carvões apresentaram estrutura microporosa. Estes resultados foram comparados com os dois estudos de grafeno que avaliaram a remoção de compostos BTEX em GO-A (AZIZI et al., 2016), com área de superfície de  $12,41 \text{ m}^2/\text{g}$ , e grafeno nanoporoso (POURMAND; ABDOUSS; RASHIDI, 2015), com área superficial de  $411 \text{ m}^2/\text{g}$ . Com base somente nos resultados obtidos para a capacidade de adsorção dos adsorventes, pode-se concluir que o grafeno nanoporoso possui eficiência muito superior ao carvão ativado para a remoção de BTEX (Figura 33).

**Figura 33** – Capacidade máxima de adsorção (mg/g) de compostos BTEX em grafeno e carvão ativado.



Cabe destacar que o grafeno nanoporoso foi preparado por Pourmand, Abdouss e Rashidi (2015) pelo método especial de deposição química em fase vapor (CVD) (RASHIDI et al., 2012) numa base catalítica, sendo produzido com alto volume de poros,  $1,072 \text{ cm}^3/\text{g}$ , com diâmetros de  $45$  a  $63 \text{ nm}$ , grande área específica, tamanho de poro pequeno e alta capacidade de sorção. Já o adsorvente GO-A

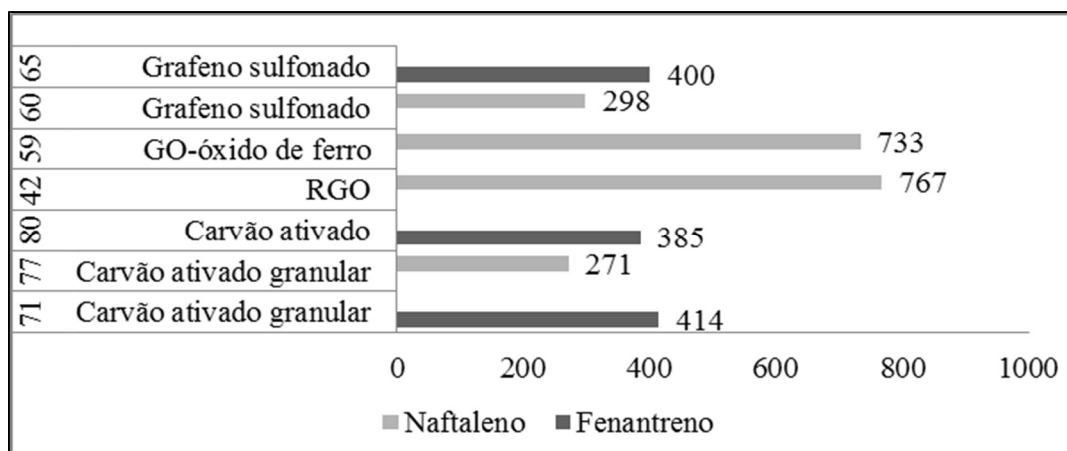
apresentou volume total e diâmetro médio dos poros de 0,133 cm<sup>3</sup>/g e 42,88 nm, respectivamente. Os resultados para o desempenho do grafeno nanoporoso, segundo os autores e conforme comparação realizada no presente estudo, foram os melhores dentre muitos outros adsorventes descritos na literatura.

Conforme observado na literatura, os fatores que influenciam a adsorção em grafeno e carvão ativado possivelmente estão relacionados à estrutura do adsorvente, como a área superficial disponível para adsorção, tamanho médio dos poros, característica da superfície do adsorvente (presença de grupos ácidos, metais), polaridade e tamanho da molécula do adsorbato e os resultados obtidos no presente estudo corroboram com esta observação.

Neste sentido, Haddad et al (2015) descrevem que ao se realizar uma varredura por meio da literatura com referência específica a carvão ativado revela-se uma grande variação nas capacidades de adsorção de BTEX dependendo do tipo de precursor, métodos de ativação, entre outros, do carvão ativado, que atribuem diferentes propriedades e características ao adsorvente. Haddad et al (2015) descrevem, como exemplo, que um carvão ativado com área de superfície mais elevada pode proporcionar uma menor capacidade de adsorção em relação a outro carvão ativado com menor área de superfície devido ao maior volume de microporos e quantidade de grupamentos funcionais ácidos. Os grupos funcionais ácidos na superfície do adsorvente reduzem a capacidade de adsorção devido ao aumento da natureza hidrofílica.

Dentre os estudos apresentados na Tabela 11, três descreveram sobre a remoção de HPAs em carvão ativado. Os resultados obtidos nestes estudos foram comparados com os estudos selecionados anteriormente para remoção de HPAs em grafeno e observou-se que somente três adsorventes modificados de grafeno possuem eficiência similar ou superior ao carvão ativado para remoção de naftaleno e fenantreno, são eles: RGO, GO-óxido de ferro e grafeno sulfonado (Figura 34). Demais grafenos apresentaram eficiência menor quando comparados ao carvão ativado.



**Figura 34** – Capacidade de adsorção de HPAs em grafeno e carvão ativado.

Cabe destacar que, assim como já descrito anteriormente para outros estudos, a capacidade máxima de adsorção não seguiu a área superficial dos adsorventes, uma vez que os carvões ativados apresentaram valores superiores para AS, 706 m<sup>2</sup>/g (Hang et al., 2010), 1.000 m<sup>2</sup>/g (Canzano et al., 2014) e 706 m<sup>2</sup>/g (Zhang, Shao e Karanfil, 2011) em relação aos grafenos, 273 m<sup>2</sup>/g (Yang et al., 2013), 520 m<sup>2</sup>/g (Zhao et al., 2011) e 616 m<sup>2</sup>/g (Shen e Chen, 2015). Sun et al. (2013) não informaram a área de superfície do RGO. Ou seja, os processos envolvidos estão possivelmente relacionados às estruturas existentes nos adsorventes, pois as condições físico-químicas do meio de adsorção foram similares para todos os estudos. Neste sentido, Sun et al. (2013) verificaram que os fatores que controlam a adsorção de HPAs pelos grafenos em água destilada e deionizada são semelhantes aos do carbono ativado e dos nanotubos de carbono. O comportamento global de adsorção depende da área superficial, da distribuição do tamanho dos poros e do teor de oxigênio dos adsorventes, bem como da hidrofobicidade e estrutura molecular dos adsorbatos.

Ainda, conforme descrito na literatura, a diminuição dos grupamentos contendo oxigênio na superfície dos adsorventes pode favorecer a adsorção de compostos orgânicos e esta característica pode ser observada em RGO, que apresentou a maior eficiência de remoção para naftaleno dentre os estudos avaliados.

Cabe destacar que diferentes condições do meio de adsorção também influenciam o processo de adsorção de HPAs, tanto para grafenos quanto para carvão ativado. Apul et al. (2013) compararam o comportamento de adsorção dos materiais de grafeno na presença de matéria orgânica com os de outros adsorventes à base de

carbono – nanotubo de carbono e carbono ativado granular, verificando que a heterogeneidade de superfície de todos os adsorventes diminuiu em condições de pré-carga de matéria orgânica. Entre todos os adsorventes, o carvão ativado foi o mais influenciado e essa redução significativa foi atribuída à sua estrutura microporosa, que provavelmente resultou em uma combinação de bloqueio de poros pela matéria orgânica com competição local para a adsorção de HPAs. Os resultados mostraram que o grafeno tem melhores capacidades de adsorção para remoção de poluentes orgânicos em relação aos demais adsorventes. Isto foi atribuído a uma estrutura de feixes muito menos compacta para grafenos do que para nanotubos de carbono e carvão ativado, sugerida devido ao volume total de poros ser muito mais elevado em grafeno. Embora a presença de matéria orgânica tenha reduzido a capacidade de adsorção de todos os adsorventes, teve muito pouco efeito sobre o potencial de adsorção do grafeno.

Com base nestas discussões e nos resultados obtidos na presente comparação, pode-se concluir que os materiais de grafeno bem estruturados podem ser utilizados de forma eficiente na remoção de HPAs, entretanto, a sua maior eficiência em relação ao carvão ativado não pode ser afirmada, uma vez que na ausência de matéria orgânica no meio de adsorção os resultados obtidos para grafeno e carvão ativado são similares e dependentes das características da superfície e estas características dependem dos processos de produção do adsorvente. A verificação da maior eficiência, ou não, na remoção de HPAs pelos compostos a base de grafeno em relação ao carvão ativado, poderá ser melhor elucidada por meio da realização de uma revisão sistemática abrangente para o carvão ativado, de forma a se incluir um maior número de estudos experimentais que discorram sobre remoção de HPAs em processos sortivos pelo uso deste adsorvente.

## 4. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos por meio da presente revisão, pode-se concluir que as pesquisas sobre o potencial de uso de nano-adsorventes da família grafeno (GFNA) na remoção de compostos orgânicos de matriz aquosa, ainda se encontram em fase inicial, havendo uma série de desafios a serem superados antes do potencial de aplicação prática dos GFNA no tratamento de matrizes aquosas estar totalmente demonstrado.

O número de trabalhos publicados até a presente data é considerado ainda pequeno. No entanto, os resultados obtidos até o presente são promissores e fornecem novas orientações para que mais avanços sejam feitos nesta área.

Através da avaliação dos resultados, conclui-se que os GFNA são uma alternativa promissora ao carvão ativado e a outros materiais adsorventes utilizados para o tratamento de matrizes aquosas, pois são compostos de manuseio relativamente simples, com características estruturais únicas e com grande capacidade de adsorção para compostos orgânicos. Entretanto, um longo caminho ainda deverá ser percorrido até a efetiva aplicação em escala real do grafeno para a remoção de compostos orgânicos. A seguir são pontuadas as principais conclusões e considerações do estudo realizado.

- Embora as capacidades máximas de adsorção documentadas neste estudo sejam um indicativo da alta eficácia da família de adsorventes estudada para remoção de compostos orgânicos de matrizes aquosas, o desempenho das estruturas de grafeno, assim como do carvão ativado, depende principalmente de condições experimentais, bem como das características estruturais do adsorvente. Devido a tais influências no processo de adsorção, a realização de uma comparação direta entre os diferentes nano-adsorventes à base de grafeno fica limitada, uma vez que uma vasta gama de materiais vem sendo utilizados na síntese dos adsorventes, e diferentes métodos têm sido utilizados para a obtenção desses nanomateriais. Adicionalmente, as diferenças nas condições experimentais encontradas entre as referências avaliadas, assim como a falta de informações necessárias em muitos estudos publicados também dificultaram as comparações.

- Os estudos, em sua maioria, se limitaram a avaliar as características da superfície do adsorvente e a capacidade de adsorção do material, não avaliando os processos de adsorção na presença de outros compostos que são naturalmente encontrados no ambiente. Como descrito em alguns poucos estudos, o efeito competitivo pelos sítios ativos disponíveis do adsorvente, na presença de matéria orgânica e inorgânica, altera significativamente os resultados de eficiência de remoção dos compostos-alvo. Sendo assim, um aprofundamento no estudo da influência de outros compostos no processo deve ser considerado para matrizes reais (ex: esgotos).
- Parâmetros físico-químicos, como pH inicial da solução, temperatura, concentração do adsorbato e dose de adsorvente (razão adsorbato: adsorvente), quando avaliados, não foram na maioria das vezes estudados quanto a interação dos mesmos. O uso de abordagem estatística com desenho experimental (DoE) para otimização de processos que permita avaliar também a interação entre as variáveis de processo é surpreendentemente ainda pouco utilizado. Portanto, a abordagem estatística para otimização de processos deve ser aplicada em estudos futuros, para se avaliar a importância relativa de vários parâmetros de processo e interação entre eles.
- Vários processos tem sido sugeridos para explicar os mecanismos de adsorção entre compostos orgânicos e estruturas de grafeno, como interação não-covalente, ligações de hidrogênio, interações de empilhamento  $\pi$ - $\pi$ , efeito hidrofóbico, entre outros. Sendo assim, faz-se necessária a realização de estudos mais detalhados para validar os mecanismos de ligação de poluentes orgânicos em GFNA.
- Em relação aos adsorbatos, estudos mais detalhados são necessários para entender como a estrutura química de um poluente orgânico afeta os fenômenos de adsorção em GFNA responsáveis pela sua remoção.
- Em relação à síntese do grafeno e seus derivados, na maioria dos casos os adsorventes são produzidos por métodos convencionais que envolvem o uso de produtos químicos tóxicos. Estes métodos geralmente resultam na geração de resíduos perigosos. Portanto, há necessidade do desenvolvimento de métodos ambientalmente seguros para produção de materiais de grafeno.
- Um aspecto importante para conferir maior viabilidade econômica e ambiental é a determinação do grau de regeneração que pode ser alcançada para o adsorvente.

Avaliar as condições de reutilização do material sem perda relevante de sua eficiência, além de reduzir gastos, diminui a quantidade de resíduos gerados. Um número reduzido de estudos testou a regeneração do adsorvente, constatando que os materiais de grafeno possuem alta capacidade de regeneração e de reaproveitamento e tal avaliação deve, portanto, ser incluída sempre que possível. Nesse sentido, processos de síntese de nanocompósitos que facilitem a remoção do adsorvente da matriz aquosa e posterior regeneração devem ser aperfeiçoados.

- Sabe-se que o custo para remediação ambiental é um dos fatores primordiais para a escolha da tecnologia a ser utilizada. Os baixos custos de produção com altas taxas de remoção são quase sempre os escolhidos, pois tornam o processo de tratamento da matriz água mais viável em economias com limitações.
- Um dos desafios mais importantes no que diz respeito ao grafeno ainda está no desenvolvimento de métodos economicamente viáveis de produção em escala desse material (com qualidade estrutural, controle do número de camadas, etc.). Cabe destacar que nenhum dos estudos incluídos na presente revisão apresentou informações sobre os custos do processo.
- Os métodos utilizados até o momento para a síntese do grafeno podem ser descritos como pouco eficientes, pois resultam na não exploração total da capacidade máxima de adsorção do adsorvente. A aplicação de métodos não totalmente adequados de produção de estruturas de grafeno pode ser claramente observada nos resultados obtidos em cada estudo avaliado para o tamanho das áreas superficiais dos adsorventes, que são muito menores do que o valor teórico para área de superfície do grafeno ( $2.630 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Cabe destacar que o adsorvente que apresentou a maior área superficial - grafeno sulfonado - possui área superficial cerca de 5 vezes menor do que o descrito como valor teórico.
- Para determinar a viabilidade da aplicação de uma técnica para remediação de uma matriz contaminada, é imprescindível o conhecimento da toxicidade dos materiais utilizados no processo, pois a aplicação de técnicas sem este conhecimento pode agravar a situação de risco de uma área, tanto para a saúde ambiental quanto para a saúde humana. Em nenhum dos estudos apresentados foi avaliada a toxicidade dos adsorventes testados e pouquíssimas informações sobre a toxicidade e a biocompatibilidade do grafeno encontram-se disponíveis. Sendo assim, estudos futuros de tratabilidade devem incluir avaliação da toxicidade das

estruturas de grafeno (área de conhecimento da nanoecotoxicologia) e no impacto da sua utilização para o ambiente, para elucidar lacunas existentes sobre esse tema.

- O estudo aqui conduzido demonstrou que a modificação do grafeno e do óxido de grafeno para a formação de nanocompósitos de grafeno resultou, na maioria das vezes, em um adsorvente mais estável e mais eficiente para a remoção de compostos orgânicos aromáticos. Este resultado corrobora com o descrito em literatura para nanocompósitos em geral e sobre o aumento do desempenho especificamente do nanocompósito de grafeno em processos sortivos quando comparado ao grafeno.

## REFERÊNCIAS

- ABDANUR, A. **Remediação de solo e água subterrânea contaminados por hidrocarbonetos de Petróleo: Estudo de caso na refinaria Duque de Caxias /RJ.** [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2005.
- ACHTEN, C.; HOFMANN, T. Native polycyclic aromatic hydrocarbons ( PAH ) in coals – A hardly recognized source of environmental contamination. **Science of the Total Environment**, v. 407, n. 8, p. 2461–2473, 2009.
- AHMAD, A. L.; SUMATHI, S.; HAMEED, B. H. Adsorption of residue oil from palm oil mill effluent using powder and flake chitosan: Equilibrium and kinetic studies. **Water Research**, v. 39, p. 2483–2494, 2005.
- AL-KHALID, T.; EL-NAAS, M. H. Aerobic Biodegradation of Phenols: A Comprehensive Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, n. 42, p. 1631–1690, 2012.
- AL-KHATEEB, L. A.; ALMOTIRY, S.; SALAM, M. A. Adsorption of pharmaceutical pollutants onto graphene nanoplatelets. **Chemical Engineering Journal**, v. 248, p. 191–199, 2014.
- ALLEN, M. J.; TUNG, V. C.; KANER, R. B. Honeycomb Carbon: A Review of Graphene. **Chemical reviews**, v. 110, p. 132–145, 2010.
- AMIN, N. K. Removal of direct blue-106 dye from aqueous solution using new activated carbons developed from pomegranate peel: Adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 52–62, 2009.
- APUL, O. G. et al. Adsorption of aromatic organic contaminants by graphene nanosheets: Comparison with carbon nanotubes and activated carbon. **Water Research**, v. 47, n. 4, p. 1648–1654, 2013.
- ARFSTEN, D. P.; SCHAEFFER, D. J.; MULVENY, D. C. The Effects of Near Ultraviolet Radiation on the Toxic Effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Animals and Plants: A Review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 33, n. 1, p. 1–24, 1996.
- ASENJO, N. G. et al. High performance activated carbon for benzene / toluene adsorption from industrial wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 192, n. 3, p. 1525–1532, 2011.

- AZIZI, A. et al. Adsorption performance of modified graphene oxide nanoparticles for the removal of toluene, ethylbenzene, and xylenes from aqueous solution. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 59, p. 28806–28821, 2016.
- AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption : a theoretical analysis. **Journal of colloid and interface science**, v. 276, p. 47–52, 2004.
- BEHABTU, N. et al. Spontaneous high-concentration dispersions and liquid crystals of graphene. **Nature Nanotechnology**, v. 5, n. 6, p. 406–411, 2010.
- BELFROID, A. et al. Occurrence of bisphenol A in surface water and uptake in fish : evaluation of field measurements. **Chemosphere**, v. 49, p. 97–103, 2002.
- BI, H. et al. Spongy graphene as a highly efficient and recyclable sorbent for oils and organic solvents. **Advanced Functional Materials**, v. 22, n. 21, p. 4421–4425, 2012.
- BORBA, C. E. et al. Removal of nickel ( II ) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column : Experimental and theoretical breakthrough curves. **Biochemical Engineering Journal**, v. 30, p. 184–191, 2006.
- BRODIE, B. C. On the Atomic Weight of Graphite. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v. 149, p. 249–259, 1859.
- CANZANO, S. et al. Remediation of Groundwater Polluted by Aromatic Compounds by Means of Adsorption. **Sustainability**, v. 6, p. 4807–4822, 2014.
- CETESB. **Guia de elaboração de planos de intervenção para o gerenciamento de áreas contaminadas**São Paulo : IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo : BNDES, , 2014.
- CHACRA, L. A. **Treatment of produced water using graphene**. [s.l.] Faculty of the American University of Sharjah, 2016.
- CHANDRA, V. et al. Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal. **ACS Nano**, v. 4, n. 7, p. 3979–3986, 2010.
- CHEN, C.; WU, S. The effects of pretreatment on the surface properties of soils. **Chemosphere**, v. 32, n. 6, p. 1083–1090, 1996.
- CHEN, J.; CHEN, W.; ZHU, D. Adsorption of Nonionic Aromatic Compounds to Single-Walled Carbon Nanotubes : Effects of Aqueous Solution Chemistry. **Environmental science & technology**, v. 42, n. 19, p. 7225–7230, 2008.
- CHEN, S. et al. Adsorption of uranium ( VI ) from aqueous solution using a novel graphene oxide-activated carbon felt composite. **Journal of Environmental Radioactivity**, v. 126, p. 253–258, 2013.



- CHEN, W. E. I. et al. Adsorption of Hydroxyl- and Amino-Substituted Aromatics to Carbon Nanotubes. **Environmental science & technology**, v. 42, n. 18, p. 6862–6868, 2008.
- CHENG, J.; DU, J.; ZHU, W. Facile synthesis of three-dimensional chitosan – graphene mesostructures for reactive black 5 removal. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 1, p. 61–67, 2012.
- CHOI, H. J.; CHOI, S. K.; LIM, Y. J. Radiosurgical Techniques and Clinical Outcomes of Gamma Knife Radiosurgery for Brainstem Arteriovenous Malformations. **Journal of Korean Neurosurgical Society**, v. 52, p. 534–540, 2012.
- CHOWDHURY, S.; BALASUBRAMANIAN, R. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 204, p. 35–56, 2014.
- COMPTON, O. C.; NGUYEN, S. T. Graphene Oxide , Highly Reduced Graphene Oxide , and Graphene : Versatile Building Blocks for Carbon-Based Materials \*\*. **Small**, v. 6, n. 6, p. 711–723, 2010.
- CONAMA. **Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009** DOU nº 249, de 30/12/2009, , 2009.
- CORSEUIL, H. X.; MARINS, M. D. M. Effects caused by the gasoline and alcohol mix in the contamination of ground water. In: **Bol. téc. PETROBRAS**. [s.l: s.n.], v. 41p. 133–138.
- DÂAS, A.; HAMD AOUI, O. Extraction of anionic dye from aqueous solutions by emulsion liquid membrane. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1–3, p. 973–981, 2010.
- DABROWSKI, A. Adsorption - From theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.
- DAS, D.; GAUR, V.; VERMA, N. Removal of volatile organic compound by activated carbon fiber. **Carbon**, v. 42, p. 2949–2962, 2004.
- DELVAL, F.; CRINI, G.; VEBREL, J. Removal of organic pollutants from aqueous solutions by adsorbents prepared from an agroalimentary by-product. **Bioresource technology**, v. 97, p. 2173–2181, 2006.
- DIKIN, D. A. et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper. **Journal of Nanomaterials**, v. 448, p. 457–60, 2007.

- DJILANI, C. et al. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. **Chemical Engineering Journal**, v. 190, p. 203–212, 2012.
- DJOMO, J. E. et al. Toxic effects of some major polyaromatic hydrocarbons found in crude oil and aquatic sediments on *Scenedesmus subspicatus*. **Water Research**, v. 38, p. 1817–1821, 2004.
- DREYER, D. R. et al. The chemistry of graphene oxide. **Chemical Society Reviews**, v. 39, p. 228–240, 2010.
- EL-GOHARY, F.; TAWFIK, A. Decolorization and COD reduction of disperse and reactive dyes wastewater using chemical-coagulation followed by sequential batch reactor (SBR) process. **Desalination**, v. 249, p. 1159–1164, 2009.
- EL-NAAS, M. H.; AL-MUHTASEB, S. A.; MAKHLOUF, S. Biodegradation of phenol by *Pseudomonas putida* immobilized in polyvinyl alcohol (PVA) gel. **Journal of Hazardous Materials journal**, v. 164, p. 720–725, 2009.
- FERIS, L. A. **Aproveitamento de subprodutos do beneficiamento de carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.
- FREIRE, P. A. DE C.; TRANNIN, I. C. DE B.; SIMÕES, S. J. C. Bombeamento e tratamento da fase livre em Aquífero Litorâneo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 19, n. 4, p. 461–470, 2014.
- FRITZ, W.; SCHLUNDER, E. U. Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon-I. **Chemical Engineering Science**, v. 36, p. 721–730, 1981.
- FURHACKER, M.; SCHARF, S.; WEBER, H. Bisphenol A : emissions from point sources rhacker. **Chemosphere**, v. 41, p. 751–756, 2000.
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nature Materials**, v. 6, p. 183–191, 2007.
- GILJE, S. et al. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. **Nature Nanotechnology**, v. 3, p. 101–105, 2008.
- GOMES, H. T. et al. Catalytic properties of carbon materials for wet oxidation of aniline. **Journal of Hazardous Materials journal**, v. 159, p. 420–426, 2008.
- GUO, X. et al. Synthesis of amino functionalized magnetic graphenes composite material and its application to remove Cr(VI), Pb(II), Hg(II), Cd(II) and Ni(II) from contaminated water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 278, p. 211–

- 220, 2014.
- HADDAD, H. F. et al. Assessment of various carbon-based adsorbents for separation of BTX from aqueous solution Husam Faiz Haddad , Azhagapillai Prabhu , Ahmed Al Shoaibi. **Water Science & tecnologia: Water Supply**, v. 15.3, p. 649–655, 2015.
- HARO, N. K. **Remoção de bisfenol-A por adsorção**. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.
- HE, Y. et al. An environmentally friendly method for the fabrication of reduced graphene oxide foam with a super oil absorption capacity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 796–805, 2013.
- HU, XI. et al. Impacts of some environmentally relevant parameters on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to aqueous suspensions of fullerene. **Nanomaterials in the Environment**, v. 27, n. 9, p. 1868–1874, 2008.
- HUMMERS, W. S. J.; OFFEMAN, R. E. Preparation of Graphitic Oxide. **Journal of the American Chemical Society**, v. 80, p. 1339–1339, 1958.
- HUSAIN, M.; HUSAIN, Q. Applications of Redox Mediators in the Treatment of Organic Pollutants by Using Oxidoreductive Enzymes: A Review. **Environmental Science and Technology**, v. 38, n. 1, p. 1–42, 2008.
- HUSAIN, Q.; ULBER, R. Immobilized Peroxidase as a Valuable Tool in the Remediation of Aromatic Pollutants and Xenobiotic Compounds : A Review. **Environmental Science and Technology**, v. 41, p. 770–804, 2011.
- IDE, Y.; NAKASATO, Y.; OGAWA, M. Molecular Recognitive Photocatalysis Driven by the Selective Adsorption on Layered Titanates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, p. 3601–3604, 2010.
- Instrução Normativa Nº 31, De 3 De Dezembro 2009. . 2009.
- IQBAL, M. Z.; ABDALA, A. A. Oil spill cleanup using graphene. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, p. 3271–3279, 2013.
- IWAN, A.; CHUCHMAŁA, A. Progress in Polymer Science Perspectives of applied graphene : Polymer solar cells. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 12, p. 1805–1828, 2012.
- JI, L. et al. Graphene Nanosheets and Graphite Oxide as Promising Adsorbents for Removal of Organic Contaminants from Aqueous Solution. **Journal of Environmental Quality**, v. 42, p. 191–198, 2013.
- KIM, K. S. et al. Large-scale pattern growth of graphene films for stretchable

- transparent electrodes. **Nature**, v. 457, n. 7230, p. 706–710, 2008.
- KRISHNAN, D. et al. Energetic graphene oxide : Challenges and opportunities. **Nano Today**, v. 7, n. 2, p. 137–152, 2012.
- KUILLA, T. et al. Progress in Polymer Science Recent advances in graphene based polymer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 35, n. 11, p. 1350–1375, 2010.
- LANGMUIR, I. The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.
- LERF, A. et al. Structure of Graphite Oxide Revisited. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 23, p. 4477–4482, 1998.
- LI, F. et al. Graphene oxide : A promising nanomaterial for energy and environmental applications. **Nano Energy**, v. 16, p. 488–515, 2015.
- LI, Y. et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of phenol onto graphene. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 8, p. 1898–1904, 2012.
- LIMONS, R. DA S. **Avaliação do Potencial de Utilização da Macrófita Aquática Seca salvinia sp. no Tratamento de Efluentes de Fecularia**. Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2008.
- LOH, K. P. et al. The chemistry of graphene. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 2277–2289, 2010.
- LUZ, A. D. **Aplicação De Processos Adsorptivos Na Remoção De Compostos Btx Presentes Em Efluentes Petroquímicos**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.
- LUZ, A. D. **Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos btx multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2012.
- MACHADO, C. R. DE A. et al. Avaliação da adsorção de Fenol e Bisfenol A em carvões ativados comerciais de diferentes matrizes carbonáceas. **Ambiente e Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 10, n. 4, p. 915–927, 2015.
- MEHNDIRATTA, P. et al. Environmental Pollution and Nanotechnology. **Environment and Pollution**, v. 2, n. 2, p. 49–58, 2013.
- MICHAEL, I. et al. Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of

- antibiotics in the environment : A review. **Water Research**, v. 47, n. 3, p. 957–995, 2012.
- NIU, Z. et al. Porous graphene materials for water remediation. **Small**, v. 10, n. 17, p. 3434–3441, 2014.
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. **Source: Science, New Series Gene Expression: Genes in Action**, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004.
- OLIVEIRA, C. DA R. **Adsorção-remoção de íons sulfatos e isopropilxantana em zeólita natural funcionalizada**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
- PARK, S.; KIM, K. ORF Miner : a Web-based ORF Search Tool. **Genomics & Informatics**, v. 7, n. 4, p. 217–219, 2009.
- PEI, Z. et al. Adsorption characteristics of 1,2,4-trichlorobenzene, 2,4,6-trichlorophenol, 2-naphthol and naphthalene on graphene and graphene oxide. **Carbon**, v. 51, n. 1, p. 156–163, 2013.
- POURMAND, S.; ABDOUSS, M.; RASHIDI, A. M. Preparation of nanoporous graphene via nanoporous zinc oxide and its application as a nanoadsorbent for benzene, toluene and xylenes removal. **International Journal of Environmental Research**, v. 9, n. 4, p. 1269–1276, 2015.
- REN, Z.; LAN, Y.; WANG, Y. Aligned Carbon Nanotubes: Physics, concepts, fabrication and devices. **NanoScience and Technology**, v. 5, p. 1–6, 2013.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption processes**. 1938.
- SANCHEZ, V. C. et al. Biological Interactions of Graphene-Family Nanomaterials : An Interdisciplinary Review. **Chemical research in toxicology**, v. 25, p. 15–34, 2012.
- SANTHOSH, C. et al. Adsorption, photodegradation and antibacterial study of graphene-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite for multipurpose water purification application. **RSC Advances**, v. 4, n. 54, p. 28300–28308, 2014.
- SCHNIEPP, H. C. et al. Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 2, p. 8535–8539, 2006.
- SHEN, Y.; CHEN, B. Sulfonated Graphene Nanosheets as a Superb Adsorbent for Various Environmental Pollutants in Water. **Environmental science e tecnologia**, v. 49, n. 12, p. 7364–7372, 2015.

- SHENG, G. D. et al. Kinetics and thermodynamics of adsorption of ionizable aromatic compounds from aqueous solutions by as-prepared and oxidized multiwalled carbon nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1–3, p. 505–516, 2010.
- SINGH, K. P. et al. Liquid-phase adsorption of phenols using activated carbons derived from agricultural waste material. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 626–641, 2008.
- SINGH, V. et al. Progress in Materials Science Graphene based materials : Past , present and future. **Progress in Materials Science**, v. 56, n. 8, p. 1178–1271, 2011.
- SLVA, J. A. F. DA. **Sistematização e Avaliação de Técnicas de Investigação Aplicadas à Caracterização e Diagnóstico de Área Contaminada por Hidrocarbonetos de Petróleo**. Universidade Estadual Paulista, 2002.
- STAPLES, C. A. et al. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. **Chemosphere**, v. 36, n. 10, p. 2149–2173, 1998.
- STAPLES, C. A. et al. Bisphenol A concentrations in receiving waters near US manufacturing and processing facilities. **Chemosphere**, v. 40, p. 521–525, 2000.
- STASINAKIS, A. S. Use of selected advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater treatment – A mini review. **Global NEST Journal**, v. 10, n. 3, p. 376–385, 2008.
- STAUDENMAIER, L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 31, n. 2, p. 1481–1487, 1898.
- SUN, H. X. et al. Reduced graphene oxide-coated cottons for selective absorption of organic solvents and oils from water. **Rsc Advances**, v. 4, n. 58, p. 30587–30591, 2014.
- SUN, X.; XIANGJING, X. U. Sunflower Stalks as Adsorbents for Color Removal from Textile. **Ind. Eng. Chem. Res**, v. 36, n. 3, p. 808–812, 1997.
- SUN, Y. et al. Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on graphene oxides and reduced graphene oxides. **Chemistry - An Asian Journal**, v. 8, n. 11, p. 2755–2761, 2013.
- SUN, Y.; WU, Q.; SHI, G. Graphene based new energy materials. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p. 1113–1132, 2011.
- TIBURTIUS, E. R. L.; PERALTA-ZAMORA, P. Contaminação de águas por btxs e

- processos utilizados na remediação de sítios contaminados. **Quimica Nova**, v. 27, n. 3, p. 441–446, 2004.
- TROVÃO, R. S. **Análise ambiental de solos e águas subterrâneas contaminadas com gasolina: estudo de caso no município de Guarulhos - SP**. Universidade de São Paulo, 2006.
- TSAI, W.; LAI, C.; SU, T. Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, p. 169–175, 2006.
- UNUABONAH, E. I.; ADEBOWALE, K. O.; DAWODU, F. A. Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of Aniline blue dye by sodium tetraborate-modified Kaolinite clay adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, p. 397–409, 2008.
- VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.
- VIANNA, M. T. G. **Remoção de ortofosfatos de água e de esgoto com adsorvente produzido a partir de exoesqueleto de coral-sol: Equilíbrio, cinética, termodinâmica e otimização de processo**. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2015.
- VIDALI, M. Bioremediation . An overview. **Pure Appl. Chem**, v. 73, n. 7, p. 1163–1172, 2001.
- VIJAYARAGHAVAN, K.; PALANIVELU, K.; VELAN, M. Biosorption of copper ( II ) and cobalt ( II ) from aqueous solutions by crab shell particles. **Bioresource technology**, v. 97, n. 12, p. 1411–1419, 2006.
- WALLACE, L. A.; PELLIZZARI, E. D. O. D.; HARTWELL, T. D. The Influence of Personal Activities on Exposure to Volatile Organic Compounds 1 &sup2. **Environmental Research**, v. 50, p. 37–55, 1989.
- WANG, J.; CHEN, B. Adsorption and coadsorption of organic pollutants and a heavy metal by graphene oxide and reduced graphene materials. **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 379–388, 2015.
- WANG, J.; CHEN, C. Biosorbents for heavy metals removal and their future. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 2, p. 195–226, 2009.
- WANG, J.; CHEN, Z.; CHEN, B. Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Graphene and Graphene Oxide Nanosheets Adsorption of Polycyclic

- Aromatic Hydrocarbons by Graphene and Graphene Oxide Nanosheets. **Environmental science & technology**, v. 48, p. 4817–4825, 2014.
- WANG, L. Aqueous organic dye discoloration induced by contact glow discharge electrolysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 577–581, 2009.
- WANG, N. et al. Adsorption of soluble oil from water to graphene. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 10, p. 6495–6505, 2014.
- WEN, Y. et al. Carbonaceous sulfur-containing chitosan – Fe ( III ): A novel adsorbent for efficient removal of copper ( II ) from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 259, p. 372–380, 2015.
- WHITENER, K. E.; SHEEHAN, P. E. Graphene synthesis. **Diamond & Related Materials**, v. 46, p. 25–34, 2014.
- WOLKOFF, P.; NIELSEN, G. D. Organic compounds in indoor air F their relevance for perceived indoor air quality? **Atmospheric Environment**, v. 35, p. 4407–4417, 2001.
- WU, T. et al. Adsorption characteristics of acrylonitrile, p-toluenesulfonic acid, 1-naphthalenesulfonic acid and methyl blue on graphene in aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 1, p. 144–149, 2011.
- XU, J.; WANG, L.; ZHU, Y. Decontamination of bisphenol A from aqueous solution by graphene adsorption. **Langmuir**, v. 28, n. 22, p. 8418–8425, 2012.
- XU, Y. et al. Flexible Graphene Films via the Filtration of Water-Soluble. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 130, p. 5856–5857, 2008.
- YANG, K. et al. Competitive Sorption of Pyrene , Phenanthrene , and Naphthalene on Multiwalled Carbon Nanotubes. **Environmental Science and Technology**, v. 40, n. 18, p. 5804–5810, 2006.
- YANG, X. et al. Graphene oxide-iron oxide and reduced graphene oxide-iron oxide hybrid materials for removal of organic and inorganic pollutants. **Rsc Advances**, 2012.
- YANG, X. et al. Adsorption of naphthalene and its derivatives on magnetic graphene composites and the mechanism investigation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 422, p. 118–125, 2013.
- YANG, X.; AL-DURI, B. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. **Journal of colloid and interface science**, v. 287, n. 1, p. 25–34, 2005.
- YU, J. G. et al. Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon



- nanotubes. **Science of the Total Environment**, v. 482–483, n. 1, p. 241–251, 2014.
- YUN, Y. et al. Biosorption of Trivalent Chromium on the Brown Seaweed Biomass. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 21, p. 4353–4358, 2001.
- ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): Quo vadis? **Quimica Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.
- ZHANG, C. et al. Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons ( Fluoranthene and Anthracenemethanol ) by Functional Graphene Oxide and Removal by pH and Temperature-Sensitive Coagulation. **ACS applied materials & interfaces**, v. 5, n. 11, p. 4783–4790, 2013.
- ZHANG, M. et al. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects Adsorption of organic pollutants from coking wastewater by activated coke. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 362, n. 1–3, p. 140–146, 2010.
- ZHAO, G. et al. Sulfonated graphene for persistent aromatic pollutant management. **Advanced Materials**, v. 23, n. 34, p. 3959–3963, 2011.
- ZHAO, G.; LI, J.; WANG, X. Kinetic and thermodynamic study of 1-naphthol adsorption from aqueous solution to sulfonated graphene nanosheets. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 1, p. 185–190, 2011.
- ZUMAN, P.; LUDVIK, J. The Use of Controlled Potential Electrolysis with a Dropping Mercury Electrode in Elucidation of Organic Electroreduction Mechanisms. **Electroanalysis**, v. 12, n. 12, p. 879–888, 2000.

## Apêndice I. Tabela de revisão.

Autores	Ano	País	Revista	Fator de Impacto atual	Adsorvente	Contaminante alvo	Matriz	Dose Adsorvente (g/L)	Conc. Adsorbato (mg/L)	pH	Tempo equilíbrio (min)	Temperatura (°C)	Capacidade máxima de adsorção (mg/g)	Superfície do Adsorvente (m <sup>2</sup> /g)	Eficiência de remoção (%)	Regeneração do adsorvente (ciclos)
Azizi et al.	2016	Iran	Desalination and Water Treatment	1.272	GO-A	Tolueno	Água destilada	1	5	4	5	25	11,3	12,41	56	7
Azizi et al.	2016	Iran	Desalination and Water Treatment	1.272	GO-A	Etilbenzeno	Água destilada	1	5	4	5	25	13,6	12,41	70	7
Azizi et al.	2016	Iran	Desalination and Water Treatment	1.272	GO-A	p-xileno	Água destilada	1	5	4	5	25	14	12,41	72	7
Azizi et al.	2016	Iran	Desalination and Water Treatment	1.272	GO-A	o-xileno	Água destilada	1	5	4	5	25	12,2	12,41	66	7
Pei et al.	2013	China	Carbon	6.198	G	1,2,4-triclorobenzeno (TCB)	Água	-	27	5	-	23	-	239,1	-	-
Pei et al.	2013	China	Carbon	6.198	G	2,4,6-triclorofenol (TCP)	Água	-	27	5	-	23	-	239,1	-	-
Pei et al.	2013	China	Carbon	6.198	G	2-naftol	Água	-	30	5	-	23	-	239,1	-	-
Pei et al.	2013	China	Carbon	6.198	G	Naftaleno	Água	-	25	5	-	23	-	239,1	-	-
Pei et al.	2013	China	Carbon	6.198	GO	1,2,4-triclorobenzeno (TCB)	Água	-	27	5	-	23	-	65	-	-
Pei et al.	2013	China	Carbon	6.198	GO	2,4,6-triclorofenol (TCP)	Água	-	27	5	-	23	-	65	-	-
Pei et al.	2013	China	Carbon	6.198	GO	2-naftol	Água	-	30	5	-	23	-	65	-	-
Pei et al.	2013	China	Carbon	6.198	GO	Naftaleno	Água	-	25	5	-	23	-	65	-	-
Yang et al.	2012	China	RSC Advances	3.289	GO-óxido de ferro	1-naftol	Água	0,1	25	6,5	-	30	228,41	142,36	-	-
Yang et al.	2012	China	RSC Advances	3.289	GO-óxido de ferro	1-naftilamina	Água	0,1	25	6,5	-	30	285,71	142,36	-	-
Yang et al.	2012	China	RSC Advances	3.289	RGO-óxido de ferro	1-naftol	Água	0,1	25	6,5	-	30	243,16	272,59	-	-
Yang et al.	2012	China	RSC Advances	3.289	RGO-óxido de ferro	1-naftol	Água	0,1	25	6,5	-	50	357	272,59	-	-
Yang et al.	2012	China	RSC Advances	3.289	RGO-óxido de ferro	1-naftol	Água	0,1	25	6,5	-	70	588,23	272,59	-	-
Yang et al.	2012	China	RSC Advances	3.289	RGO-óxido de ferro	1-naftilamina	Água	0,1	25	6,5	-	30	303,03	272,59	-	-
Yang et al.	2012	China	RSC Advances	3.289	RGO-óxido de ferro	1-naftilamina	Água	0,1	25	6,5	-	50	400	272,59	-	-
Yang et al.	2012	China	RSC Advances	3.289	RGO-óxido de ferro	1-naftilamina	Água	0,1	25	6,5	-	70	625	272,59	-	-
Apul et al.	2013	EUA	Water Research	5.991	GNS-A	Fenantreno	Água com Matéria Orgânica	0,004	-	7	-	20	150,2	624	70	-
Apul et al.	2013	EUA	Water Research	5.991	GNS-A	Bifenil	Água com Matéria Orgânica	0,004	-	7	-	20	139	624	80	-
Apul et al.	2013	EUA	Water Research	5.991	GNS-B	Fenantreno	Água com Matéria Orgânica	0,004	-	7	-	20	129,8	533	70	-
Apul et al.	2013	EUA	Water Research	5.991	GNS-B	Bifenil	Água com Matéria Orgânica	0,004	-	7	-	20	141,2	533	80	-
Apul et al.	2013	EUA	Water Research	5.991	GO	Fenantreno	Água com Matéria Orgânica	0,004	-	7	-	20	127,4	576	39	-
Apul et al.	2013	EUA	Water Research	5.991	GO	Bifenil	Água com Matéria Orgânica	0,004	-	7	-	20	38,9	576	49	-
Wu et al.	2011	China	Chemical Engineering Journal	5.310	G	Ácido p-toluenossulfônico	Águas residuais	1	300	-	30	30	1430	353	-	5
Wu et al.	2011	China	Chemical Engineering Journal	5.310	G	Ácido 1-naftalenosulfônico	Águas residuais	1	300	-	30	30	1460	353	-	5
Zhao, Li e Wang	2011	China	Chemical Engineering Journal	5.310	Grafeno Sulfonado	1-naftol	Água	0,08	61,99	7	900	20	0,33	520	-	-
Zhao, Li e Wang	2011	China	Chemical Engineering Journal	5.310	Grafeno Sulfonado	1-naftol	Água	0,08	61,99	7	900	40	0,92	520	-	-
Zhao, Li e Wang	2011	China	Chemical Engineering Journal	5.310	Grafeno Sulfonado	1-naftol	Água	0,08	61,99	7	900	60	0,92	520	-	-
Sun et al.	2013	China	Chemistry-An Asian Journal	4.592	GO	Naftaleno	Água	0,2	30,76	7	7200	25	-	-	60	-
Sun et al.	2013	China	Chemistry-An Asian Journal	4.592	GO	Antraceno	Água	0,2	0,05	7	7200	25	-	-	-	-

Autores	Ano	País	Revista	Fator de Impacto atual	Adsorvente	Contaminante alvo	Matriz	Dose Adsorvente (g/L)	Conc, Adsorbato (mg/L)	pH	Tempo equilíbrio (min)	Temperatura (°C)	Capacidade máxima de adsorção (mg/g)	Superfície do Adsorvente (m <sup>2</sup> /g)	Eficiência de remoção (%)	Regeneração do adsorvente (ciclos)
Sun et al.	2013	China	Chemistry-An Asian Journal	4.592	GO	Pireno	Água	0,2	0,13	7	7200	25	0,096271	-	-	-
Sun et al.	2013	China	Chemistry-An Asian Journal	4.592	RGO	Naftaleno	Água	0,2	30,76	7	7200	25	0,77	-	95	-
Sun et al.	2013	China	Chemistry-An Asian Journal	4.592	RGO	Antraceno	Água	0,2	0,05	7	7200	25	0,08	-	-	-
Sun et al.	2013	China	Chemistry-An Asian Journal	4.592	RGO	Pireno	Água	0,2	0,13	7	7200	25	0,20	-	-	-
Wang et al.	2014	China	Environmental Science and Pollution Research	2.760	G	Óleo diesel solúvel	Água	0,2	76,86	-	30	25	241,88	290	-	-
Wang et al.	2014	China	Environmental Science and Pollution Research	2.760	G	Óleo bruto solúvel	Água	0,2	3	-	120	25	9,98	290	-	-
Pourmand, Abdouss e Rashidi	2015	Iran	International Journal of Environmental Research	0.992	Grafeno Nanoporoso	Benzeno	Água destilada	1,67	-	-	1	30	118830	410,99	-	-
Pourmand, Abdouss e Rashidi	2015	Iran	International Journal of Environmental Research	0.992	Grafeno Nanoporoso	Tolueno	Água destilada	1,67	-	-	1	30	123450	410,99	-	-
Pourmand, Abdouss e Rashidi	2015	Iran	International Journal of Environmental Research	0.992	Grafeno Nanoporoso	Xileno	Água destilada	1,67	-	-	1	30	125360	410,99	-	-
Chacra	2016	Emirados Árabes Unidos	Dissertação - Faculty of the American University of Sharjah	-	G	Óleo emulsionado	Água de produção	3	50	10	60	25	100	-	80	2
Wang, Chen e Chen	2014	China	Environmental Science & Technology	5.393	GNS	Naftaleno	Água deionizada	-	10	7	240	25	127,7	392	-	-
Wang, Chen e Chen	2014	China	Environmental Science & Technology	5.393	GNS	Fenantreno	Água deionizada	-	0,3	7	240	25	136,4	392	-	-
Wang, Chen e Chen	2014	China	Environmental Science & Technology	5.393	GNS	Pireno	Água deionizada	-	0,1	7	240	25	170,2	392	-	-
Wang, Chen e Chen	2014	China	Environmental Science & Technology	5.393	GO	Naftaleno	Água deionizada	-	7	7	240	25	2,62	236	-	-
Wang, Chen e Chen	2014	China	Environmental Science & Technology	5.393	GO	Fenantreno	Água deionizada	-	0,2	7	240	25	5,9	236	-	-
Wang, Chen e Chen	2014	China	Environmental Science & Technology	5.393	GO	Pireno	Água deionizada	-	0,4	7	240	25	6,12	236	-	-
Li et al.	2012	China	Materials Research Bulletin	2.435	G	Fenol	Água deionizada	0,5	60	6,3	2880	12	28,26	305,78	-	-
Li et al.	2012	China	Materials Research Bulletin	2.435	G	Fenol	Água deionizada	0,5	60	6,3	2880	40	28,26	305,78	-	-
Li et al.	2012	China	Materials Research Bulletin	2.435	G	Fenol	Água deionizada	0,5	60	6,3	2880	60	28,26	305,78	-	-
Xu, Wang e Zhu	2012	China	Langmuir	3.993	G	Bisfenol A	Água	0,04	10	6	360	29	181,82	327	-	-
Xu, Wang e Zhu	2012	China	Langmuir	3.993	G	Bisfenol A	Água	0,04	10	6	360	49	160,51	327	-	-
Xu, Wang e Zhu	2012	China	Langmuir	3.993	G	Bisfenol A	Água	0,04	10	6	360	69	123,92	327	-	-
Yang et al.	2013	China	Advanced Materials	2.760	GO-óxido de ferro	1-naftilamina	Água	-	20	7	-	110	0,41	272,59	-	-
Yang et al.	2013	China	Advanced Materials	2.760	GO-óxido de ferro	1-naftol	Água	-	20	7	-	110	0,39	272,59	-	-
Yang et al.	2013	China	Advanced Materials	2.760	GO-óxido de ferro	Naftaleno	Água	-	20	7	-	110	0,34	272,59	-	-
Yang et al.	2013	China	Advanced Materials	2.760	GO-óxido de ferro	Naftaleno	Água	-	20	7	-	30	0,64	272,59	-	-
Yang et al.	2013	China	Advanced Materials	2.760	GO-óxido de ferro	Naftaleno	Água	-	20	7	-	50	0,73	272,59	-	-
Zhao et al.	2011	China	Advanced Materials	18.96	Grafeno Sulfonado	Naftaleno	Água	0,15	40	7	-	20	0,30	520	95	-
Zhao et al.	2011	China	Advanced Materials	18.96	Grafeno Sulfonado	1-naftol	Água	0,15	80	7	-	20	0,35	520	95	-
Ji et al.	2013	China	Journal of environmental quality	2.652	G	Naftaleno	Água	-	2,56	-	-	25	166,62	387,9	-	-
Ji et al.	2013	China	Journal of environmental quality	2.652	G	2-naftol	Água	-	43,25	-	-	25	152,82	387,9	-	-
Ji et al.	2013	China	Journal of environmental quality	2.652	G	1-naftilamina	Água	-	44,39	-	-	25	206,19	387,9	-	-
Wang e Chen	2015	China	Chemical Engineering Journal	5.310	GO	Naftaleno	Água deionizada	0,2	20	5	-	25	21,4	39	-	-
Wang e Chen	2015	China	Chemical Engineering Journal	5.310	GO	1-naftol	Água deionizada	0,2	50	5	-	25	57,7	39	-	-

Autores	Ano	País	Revista	Fator de Impacto atual	Adsorvente	Contaminante alvo	Matriz	Dose Adsorvente (g/L)	Conc, Adsorbato (mg/L)	pH	Tempo equilíbrio (min)	Temperatura (°C)	Capacidade máxima de adsorção (mg/g)	Superfície do Adsorvente (m <sup>2</sup> /g)	Eficiência de remoção (%)	Regeneração do adsorvente (ciclos)
Wang e Chen	2015	China	Chemical Engineering Journal	5.310	CRG	Naftaleno	Água deionizada	0,01	20	5	-	25	145	376	-	-
Wang e Chen	2015	China	Chemical Engineering Journal	5.310	CRG	1-naftol	Água deionizada	0,01	50	5	-	25	269	376	-	-
Wang e Chen	2015	China	Chemical Engineering Journal	5.310	ARG	Naftaleno	Água deionizada	0,01	20	5	-	25	52,4	286	-	-
Wang e Chen	2015	China	Chemical Engineering Journal	5.310	ARG	1-naftol	Água deionizada	0,01	50	5	-	25	282	286	-	-
Shen e Chen	2015	China	Environmental Science & Technology	5.393	Grafeno Sulfonado	Fenantreno	Água	0,025	1	7	120	25	400	616	-	-
Shen e Chen	2015	China	Environmental Science & Technology	5.393	GO	Fenantreno	Água	0,13	1	7	-	25	6	261	-	-
Shen e Chen	2015	China	Environmental Science & Technology	5.393	RGO	Fenantreno	Água	0,004	1	7	-	25	152	399	-	-
Zhang et al.	2013	China	ACS Applied Materials & Interfaces	7.145	BBGO	Fluoranteno	Água	0,025	10	7	-	25	0,45	150	93,2	-
Zhang et al.	2013	China	ACS Applied Materials & Interfaces	7.145	BBGO	Antracenetanol	Água	0,025	10	7	-	25	0,35	150	72	-