

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Frederico Fortes Ribeiro

**Desenvolvimento de esponja de óxido de grafeno
reduzido para remediação de águas contaminadas
por lixiviado de resíduos sólidos urbanos**

Belo Horizonte
2026

Frederico Fortes Ribeiro

**Desenvolvimento de esponja de óxido de grafeno
reduzido para remediação de águas contaminadas
por lixiviado de resíduos sólidos urbanos**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Departamento de
Química do Instituto de Ciências Exatas,
da Universidade Federal de Minas
Gerais, como requisito para a obtenção
do título de Bacharel em Química
Tecnológica.

Orientador: Marcelo Machado Viana.

Belo Horizonte

2026

UFMG

COLEGIADO DE QUÍMICA
Instituto de Ciências Exatas
Fone: (031) 3409-5759/6386
E-mail: colegiadcq@icex.ufmg.br

Ata da sessão de avaliação do Trabalho de Conclusão de Curso de Bacharelado em Química Tecnológica da Universidade Federal de Minas Gerais, do aluno Frederico Fortes Ribeiro, nº de registro 2020433332.

O Trabalho de Conclusão de Curso do aluno **Frederico Fortes Ribeiro**, intitulado "**Desenvolvimento de esponja de óxido de grafeno reduzido para remediação de águas contaminadas por lixiviado de resíduos sólidos urbanos**", foi avaliado e aprovado pela Banca Examinadora constituída por Profa. Cláudia Carvalhinho Windmoller (DQ - UFMG), Prof. Heitor Avelino de Abreu (DQ - UFMG), e Prof. Marcelo Machado Viana (DQ - UFMG) orientador do trabalho de conclusão de curso, no dia 23 de junho de 2026.



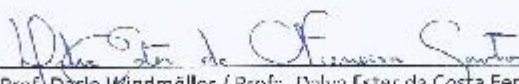
Prof. Marcelo Machado Viana



Profa. Cláudia Carvalhinho Windmoller



Prof. Heitor Avelino de Abreu



Prof. Darle Windmoller / Profa. Dulva Ester da Costa Ferreira
Coordenador dos Cursos de Graduação em Química e Química Tecnológica
ICEx - UFMG

Para as minhas filhas, Flávia e Laura, que demonstraram excepcional compreensão com as minhas frequentes necessidades de isolamento ao longo do curso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a oportunidade que me foi dada, sempre e em primeiro lugar, a Deus, a Jesus, a Nossa Senhora Maria e a toda a Espiritualidade que me apoiou e suportou ao longo do curso e da elaboração deste trabalho. Agradeço às minhas filhas pela paciência, suporte e carinho que me proporcionaram as condições necessárias para me concentrar nos estudos.

Agradeço ao meu orientador Professor Marcelo Machado Viana por todo o suporte técnico e acadêmico; aos Professores Cláudia Carvalhinho Windmoller e Heitor Avelino de Abreu pela gentileza de terem aceitado o convite para compor a banca do TCC; ao Laboratório Laqafor e à Professora Alessandra Schneider Henn pelas dicas preciosas e pelos equipamentos para digestão ácida, fundamentais para a elaboração das amostras; às Professoras Nelcy Della Santina Mohallem e Míriam Cristina Santos Amaral do grupo GEAPS membranas pelas amostras de chorume, fundamentais para o trabalho; aos Professores Eduardo Henrique Martins Nunes, Manuel Noel Paul Georges Houmard e ao aluno de pós-doutorado Diogo Maia Moreira dos Santos do Laboratório de Biomateriais da UFMG pelo uso do liofilizador, que foi disponibilizado em um momento crítico do projeto; à Professora Letícia Malta pela amostra de nitrato de chumbo II na fase de elaboração do projeto; e às Professoras Amanda Silva de Miranda, Camila Nunes Costa Corgozinho e Renata Diniz pelas aulas de como elaborar um TCC e por todo o apoio ao longo do curso e do projeto.

Agradeço a toda a equipe do Liman – Laboratório de Inovação em Materiais Nanoestruturados: Stephany, Alessandra, Alaílson, Anna Clara, Caike, David, Débora, Érica, Henrique, Isadora, Laryssa, Letícia, Luísa, Raphaella, Stephanie, Thiago, Tiago, André, Gabriel, Guilherme, Suelen, Aislan, e Vítor, por todo o apoio e em especial, representando o suporte técnico recebido de cada um, destaco o auxílio precioso recebido do Caike Douglas Machado de Oliveira em todas as fases do projeto. Agradeço também à equipe do laboratório da Professora Nelcy: Ana Olívia, Victor, Emanuelle e Patrick pelo auxílio recebido.

Agradeço às equipes dos laboratórios: Laboratório de Espectrometria de Absorção Atômica (LEAA), Laboratório de Análise Térmica e Calorimetria/UFMG, CEI – Centro de Ensino e Inovação do Departamento de Química/UFMG, Centro de Microscopia Eletrônica da UFMG pelas análises químicas e disponibilidade de

infraestrutura e equipamentos, fundamentais para o projeto. Agradeço à FAPEMIG, CNPq, Capes, INCT-Cimol, INCT-Nanocarbono e Materiais 2D. Por fim, agradeço à Universidade Federal de Minas Gerais pelo acolhimento acadêmico.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Os autores também agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo apoio financeiro concedido que contribuiu para o desenvolvimento deste trabalho. Os autores agradecem à Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) pela infraestrutura disponibilizada para a realização desta pesquisa, em especial ao Centro de Ensino e Inovação (CEI) do Departamento de Química (DQ/UFMG), ao Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais (LCPNano/UFMG) e ao Centro de Microscopia da UFMG, pela disponibilização da infraestrutura analítica e experimental e pelo suporte técnico durante a realização das caracterizações. Os autores agradecem ainda o INCT CiMol e ao INCT Nanocarbono e Materiais 2D.

“A mente que se abre para uma nova ideia jamais volta ao seu tamanho original.” (Albert Einstein)

*“Penetrará o homem um dia o mistério das coisas que lhe estão ocultas?”
“O véu se levanta a seus olhos, à medida que ele se depura; mas, para compreender certas coisas, são-lhe precisas faculdades que ainda não possui.” (Resposta dos Espíritos à questão nº 18, formulada por Allan Kardec em O Livro dos Espíritos)*

RESUMO

A disposição inadequada de resíduos sólidos urbanos pode promover a contaminação de águas superficiais e subterrâneas por meio da percolação de chorume, introduzindo elementos potencialmente tóxicos nos mananciais utilizados para abastecimento público. Considerando as limitações dos sistemas convencionais de tratamento de água na remoção desses contaminantes, este trabalho teve como objetivo desenvolver, caracterizar e avaliar a aplicação de uma esponja tridimensional de óxido de grafeno reduzido (rGO) como material adsorvente complementar para remediação de águas contaminadas. O óxido de grafeno foi sintetizado pelo método modificado de Hummers, seguido de liofilização para obtenção da estrutura tridimensional e posterior redução térmica para formação do rGO. Foram desenvolvidos dispositivos experimentais para simulação de lençol freático contaminado e sistemas de fluxo de adsorção, utilizando soluções provenientes de amostras contaminadas por chorume e soluções de nitrato de chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), adotando o chumbo como contaminante-modelo. A caracterização dos materiais foi realizada por espectroscopia no infravermelho (FTIR), espectroscopia UV-VIS, análise termogravimétrica (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de absorção atômica em chama (FAAS). Os resultados confirmaram a formação das estruturas de GO e rGO, bem como a obtenção de esponjas macroporosas com elevada área superficial. Nos testes de adsorção, observou-se redução significativa da concentração de chumbo nas amostras tratadas, com valores finais próximos ou inferiores aos limites de potabilidade em alguns ensaios. As análises por MEV/EDS evidenciaram a adsorção do chumbo em toda a superfície do material. Além disso, verificou-se que as esponjas de GO apresentaram capacidade adsorptiva superior às de rGO, atribuída à maior quantidade de grupos oxigenados disponíveis para interação com os íons metálicos. Os resultados demonstram o potencial de aplicação das esponjas de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido como materiais adsorventes complementares em sistemas de tratamento de água destinados à remoção de metais potencialmente tóxicos provenientes da contaminação por chorume.

Palavras-chave: óxido de grafeno reduzido, óxido de grafeno, adsorção, chumbo, chorume, tratamento de água.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ANOVA	Análise de Variância
arGO	Óxido de Grafeno Reduzido Agregante sem Dispersante
CEC	Contaminante de Preocupação Emergente
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difração de Raios X
EPT	Elementos Potencialmente Tóxicos
ETA	Estação de Tratamento de Água
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica por Chama
FTIR-ATR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier com Reflectância Total Atenuada
GEAPS Membranas	Grupos de Estudo e Aplicações de Processos de Separação por Membranas
GO	Óxido de Grafeno
GM/MS	Gabinete do Ministro/Ministério da Saúde
ICP/MS	Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
LIMAN	Laboratório de Inovação em Materiais Nanoestruturados
MEV/BSE	Microscopia Eletrônica de Varredura com detector por elétrons retroespalhados
MEV/EDS	Microscopia Eletrônica de Varredura combinada com Espectroscopia por Energia Dispersiva
narGO	Óxido de Grafeno Reduzido não Agregante com Dispersante
PCA	Análise de Componentes Principais
rGO	Óxido de Grafeno Reduzido
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
TGA	Análise Termogravimétrica
UV-VIS	Espectroscopia na Região do Ultravioleta e do Visível

SUMÁRIO

Item	Assunto	Página
1	Introdução	12
2	Objetivos	16
2.1	Objetivo geral	16
2.2	Objetivos específicos	16
3	Referenciais teóricos	17
3.1	Contaminação de mananciais aquíferos por chorume	17
3.2	Síntese de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e utilização da esponja de rGO como adsorvente	22
3.3	Elementos químicos selecionados para ensaios de adsorção com esponja de rGO	25
3.4	Comparação do óxido de grafeno reduzido com o carbono ativado para tratamento de águas contaminadas	28
4	Parte Experimental	30
4.1	Metodologia	30
4.1.1	Métodos	31
4.1.1.1	Síntese do óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado	31
4.1.1.2	Síntese do óxido de grafeno reduzido em estrutura tridimensional (esponja)	32
4.2	Dispositivos de simulação de lençol freático e de fluxo de adsorção	34
4.3	Obtenção das soluções matrizes para os estudos de adsorção	34
4.3.1	Tratamento químico das soluções matrizes para obtenção de amostras contaminadas por elementos potencialmente tóxicos	34
4.3.2	Procedimento para a coleta de amostras de chorume dos dispositivos de simulação de lençol freático	35
4.3.3	Procedimento para a digestão ácida das amostras de chorume	35
4.4	Procedimento para a simulação de fluxo de adsorção	35
4.5	Análises químicas realizadas para obtenção de resultados	36
4.5.1	Caracterização de GO e rGO	36
4.5.2	Procedimento para análise FTIR-ATR	36
4.5.3	Procedimento para análise por termogravimetria	36
4.5.4	Presença de elementos potencialmente tóxicos metálicos nas soluções de amostras e $Pb(NO_3)_2$	36
4.5.5	Procedimento para análise FAAS	37
4.6	Adsorção de elementos químicos potencialmente tóxicos metálicos pelas esponjas de rGO e GO	37
4.7	Curvas analíticas de concentração (calibração) para análise UV-VIS	37
4.8	Procedimento para microscopia eletrônica de varredura (MEV)	39
5	Resultados e Discussões	40
5.1	Dispositivos de simulação de lençol freático e fluxo de adsorção	40
5.2	Digestão ácida das amostras percoladas do dispositivo de simulação de lençol freático	43
5.3	Síntese de esponja de rGO	45
5.3.1	Síntese de esponja de rGO em reator hidrotérmico	47
5.3.2	Secagem por liofilização de dispersões de GO e rGO	50
5.3.2.1	Liofilização da amostra Lio 1 rGO (48 horas)	50
5.3.2.2	Liofilização das amostras Lio 2 rGO analítico, Lio 2 GO café e Lio 2 GO seringa (48 horas)	52
5.3.2.3	Liofilização das amostras Lio 3 GO seringa (48 horas)	54

5.3.3	Redução de amostra de GO para rGO em estufa	54
5.4	Curvas analíticas para quantificação de chumbo em solução	55
5.5	Pré-teste com o dispositivo de fluxo de adsorção	56
5.6	Resultados dos ensaios de fluxo de adsorção com esponja de rGO e GO	57
5.7	Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	59
6	Conclusão	63
7	Referências	65
8	Anexos	68
	Anexo 1 – Análise FAAS de amostras digeridas de 14.04.26	68
	Anexo 2 – Análise FAAS de amostras digeridas de 23.05.26	69
	Anexo 3 – Análise FAAS de amostras digeridas de 25.05.26	70
	Anexo 4 – Análise FAAS de amostras digeridas de 26.05.26	71
	Anexo 5 – Análise FAAS de amostras digeridas de 27.05.26	72
	Anexo 6 – Portaria nº 888 GS/MS de 2021 – anexos 9 e 11 de referência para potabilidade	73
	Anexo 7 – Análise térmica – TG/DTG de rGO de 30.04.26 amostra Lio 1 rGO	74

1. INTRODUÇÃO

A deposição inadequada de resíduos sólidos domiciliares, comerciais, industriais e oriundos de serviços de saúde (RSU) é um problema social e ambiental que abrange a maioria dos municípios brasileiros. A falta de recursos econômicos para implantar e manter sistemas de disposição de resíduos sólidos adequados às exigências das legislações ambientais torna-se um dificultador para as prefeituras municipais, que são responsáveis pelo gerenciamento dos RSUs gerados. Aliado às questões financeiras, o histórico de tradição de deposição e queima de resíduos, principalmente em cidades do interior, é difícil de ser substituído pela adoção de técnicas que mitiguem os impactos ambientais negativos (LEITE *et al*, 2021).

O Estado de Minas Gerais, em concernência com a Lei Federal nº 12.305/2010 (Política Nacional de Resíduos Sólidos), adotou a classificação de três tipos de técnicas de deposição de RSUs no solo: 1) Depósito de resíduo a céu aberto (“lixão”), essa técnica é absolutamente proibida pela legislação ambiental e consiste simplesmente na deposição de RSUs em áreas quase sempre rurais próximas às sedes dos municípios, sem nenhum critério técnico ambiental de escolha dessas áreas, muitas vezes as áreas adotadas encontram-se sobre lençóis freáticos ou à montante de corpos hídricos próximos, que quase sempre acabam contaminados pela percolação do chorume gerado nos maciços de lixo. 2) Aterro controlado, essa técnica consiste em adotar uma área para a deposição de RSUs, através de uma escolha que utilize critérios técnicos para a mitigação de impactos ambientais, a técnica foi criada como um paliativo. 3) Aterro sanitário, essa técnica de deposição de RSUs consiste em um empreendimento de engenharia no qual a área para a implantação do projeto passa pelo crivo de escolhas técnicas de localização, elaboração de um projeto técnico de implantação, com a adoção de diversas medidas de mitigação de impactos ambientais dentre os quais, o preparo de impermeabilização de solo da base do aterro.

A grande maioria dos municípios brasileiros não tem capacidade técnica e econômica para realizar os estudos de impactos ambientais exigidos pelos órgãos ambientais públicos, quanto mais para realizar o projeto, a implantação e, sendo a etapa mais onerosa, a manutenção operacional do aterro sanitário. Na maioria das vezes, são os corpos hídricos superficiais e subterrâneos as vítimas diretas da utilização de técnicas inadequadas de gerenciamento de RSU.

Figura 1 – a) Depósito de lixo a céu aberto (Carlos Chagas-MG); b) Aterro controlado (Congonhas-MG); c) Aterro sanitário (Pouso Alegre-MG).

Fonte: autor.



As Estações de Tratamento de Água (ETAs) se utilizam de processos convencionais de tratamento de água, quais sejam: coagulação, floculação e filtração. Principalmente em municípios de menor porte, as ETAs optam por corpos hídricos para a instalação de adutoras de captação de água para seus sistemas. Esses corpos hídricos podem ser córregos, lagoas, rios, nascentes, enfim, o que estiver disponível para o abastecimento dos municípios. Caso esses corpos hídricos estejam localizados à jusante de áreas destinadas para a deposição de RSU ou recebam recarga hídrica de lençóis freáticos que possam estar suscetíveis à percolação de chorume, corre-se o risco do corpo hídrico estar contaminado por elementos potencialmente tóxicos, como os metais pesados, os quais os sistemas convencionais de tratamento das ETAs não tenham a capacidade operacional de total descontaminação. Nesses casos, os corpos hídricos são interditados para o uso de consumo humano, animal e muito provavelmente para a agricultura.

Ao longo de mais de vinte anos de trabalhos em consultoria ambiental especializada em RSU, pudemos observar em diversos municípios de Minas Gerais os impactos ambientais negativos da deposição inadequada de RSUs. Os sistemas de tratamento de água utilizados pelas ETAs, em especial nos municípios de menor porte, conseguem retornar às águas captadas nos mananciais as suas características de potabilidade, atendendo aos critérios das legislações específicas – em especial Portaria GM/MS nº 888/2021 – porém, estudos técnicos indicaram que tais sistemas apresentam eficiência limitada na remoção de micropoluentes emergentes e elementos potencialmente tóxicos presentes em lixiviados de RSUs. Faz-se mister, então, investir em tecnologias que possam auxiliar os sistemas convencionais das ETAs, no intuito de viabilizar a utilização dos corpos hídricos que possam estar classificados como Classe

4¹, ou seja, que não podem ser utilizados para o abastecimento para o consumo humano devido à contaminação por elementos potencialmente tóxicos.

Como tecnologia de desenvolvimento de novos materiais, o óxido de grafeno tem sido pesquisado e utilizado como material adsorvente para a descontaminação de efluentes líquidos. Assim, considerando a relevância do problema e a necessidade de aprimoramento dos processos de tratamento de água, esse projeto propôs avaliar a viabilidade do uso da esponja de rGO, como material adsorvente complementar aos sistemas convencionais de ETAs. A esponja de rGO apresenta diversas vantagens como a possibilidade de trabalhar com diversos tipos de dispositivos para o fluxo de água através do rGO, elevada área superficial específica, abundância de grupos funcionais oxigenados, alta condutividade termoeletrica, alta estabilidade química e eletroquímica, alta flexibilidade e elasticidade, extrema área de superfície hidrofóbica (CHABOT *et al*, 2014) e alta capacidade de interação com espécies metálicas e orgânicas. Verificar a eficiência adsorvente do rGO como complementar aos sistemas convencionais de tratamento de água foi considerado bastante interessante e relevante, dadas as possibilidades de emprego do rGO em estrutura tridimensional de esponja.

O óxido de grafeno reduzido (rGO) é um material bidimensional de átomos de carbono com hibridização sp^2 , mas com menor concentração de grupos óxidos que o óxido de grafeno (GO). O processo de redução do óxido de grafeno diminui as suas características de hidrofilicidade e ampliam as suas características de hidrofobicidade, o que permite a produção de estruturas tridimensionais com formação de macro poros, as esponjas. Essa redução de grupos oxigenados é obtida através de processos químicos ou térmicos. Suas principais propriedades físico-químicas incluem alta condutividade térmica (de 2.000 a 2.500 W/m.K) e elétrica (superior a 80.000 S/m), alta resistência mecânica (módulo de Young próximo de 1 TPa), leveza, maleabilidade e mobilidade de elétrons variando de <1 a mais de $300 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ devido à restauração da estrutura hexagonal conjugada do carbono.

O óxido de grafeno, reduzido ou não, tem grande capacidade adsorvente e vem sendo utilizado como material para descontaminação de água. A elevada área superficial (de 300 a $1.500 \text{ m}^2/\text{g}$), associada aos grupos oxigenados presentes (epóxidos, carbonilas e hidroxilas), conferem ao rGO grande capacidade adsorvente e potencial para tratar

¹ Resolução CONAMA Nº 357 de 17.03.2005.

águas e outros efluentes contaminados, por exemplo, por elementos químicos potencialmente tóxicos (CHABOT *et al*, 2014 e THAKUR *et al*, 2023).

2. OBJETIVOS

A motivação para esse projeto advém da experiência com a consultoria ambiental para municípios e empresas privadas do Estado de Minas Gerais, principalmente, na área de gestão de resíduos sólidos urbanos, quando puderam ser observados os impactos negativos provocados pela percolação de chorume de depósitos de resíduos a céu aberto em mananciais aquíferos. A possibilidade de utilizar o óxido de grafeno reduzido em estrutura tridimensional de esponja para complementar as operações de tratamento de água das ETAs, surgiu como uma possibilidade para unir os conhecimentos profissionais adquiridos, com os conhecimentos adquiridos no curso de Química Tecnológica.

2.1. Objetivo geral

- Desenvolver, caracterizar e avaliar uma esponja tridimensional de óxido de grafeno reduzido (rGO) como material adsorvente para a remoção de elementos potencialmente tóxicos, selecionados entre os elementos Zn, Cd e Pb em águas contaminadas por percolação de chorume de resíduos sólidos urbanos, visando sua aplicação potencial em processos de remediação de recursos hídricos.

2.2. Objetivos específicos

- Produzir amostras de água contaminadas por chumbo utilizando dispositivos experimentais de simulação de lençol freático e percolação de chorume;
- Sintetizar óxido de grafeno (GO) pelo método modificado de Hummers;
- Obter óxido de grafeno reduzido (rGO) na forma de esponja tridimensional por tratamento térmico;
- Caracterizar o material sintetizado por técnicas espectroscópicas, térmicas e morfológicas, incluindo espectroscopia no infravermelho (FTIR-ATR), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS);
- Avaliar a capacidade adsorptiva da esponja de rGO para remoção do elemento selecionado entre Zn, Cd e Pb em soluções aquosas contaminadas;
- Determinar a eficiência de remoção do elemento selecionado por meio de análises por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS);
- Correlacionar as propriedades estruturais e morfológicas da esponja de rGO com seu desempenho na adsorção de chumbo em água.

3. REFERENCIAIS TEÓRICOS

Para conduzir as pesquisas de referenciais teóricos para esse projeto foram feitas consultas na *web* através de sites de consultas de artigos científicos como o portal da Capes disponibilizado pela UFMG. As consultas foram realizadas através de palavras-chaves como “Análise de água com chorume”, “Tratamento de chorume”, “Síntese de óxido de grafeno”, “Síntese de óxido de grafeno reduzido” e outras.

Segundo Thakur *et al* (2024), nas pesquisas relacionadas à remoção de metais pesados, conhecidos como elementos potencialmente tóxicos, com a utilização de nanomateriais como o óxido de grafeno, as palavras-chaves que mais aparecem são: “*removal*”, “*heavy metals*”, “*adsorption*”, “*pollution*”, “*accumulation*” e “*contamination*”; especificamente, o chumbo e o cádmio são os elementos químicos com maior incidência nesse tipo de pesquisa.

3.1. Contaminação de mananciais aquíferos por chorume

Segundo Thakur *et al* (2024), 97,5% da água da Terra é constituída de água salgada, que não pode ser utilizada sem processos de purificação; dos 2,5% de água remanescentes, 70% está confinada em calotas de gelo e glaciares; o restante está concentrado em águas subterrâneas e somente 0,007% do total de água na Terra está acessível para o uso imediato humano; e, a *United Nations World Water Development Survey* estima que dois milhões de toneladas de resíduos (químicos e poluentes industriais, efluentes domésticos, RSU, resíduos hospitalares, etc) são descarregados diariamente em mananciais aquíferos. Dessa forma, contaminantes de preocupação emergente (CECs), incluindo corantes, metais pesados e químicos orgânicos são descarregados em corpos hídricos.

Os elementos potencialmente tóxicos (EPTs), termo utilizado pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) para designar os metais pesados enquanto contaminantes, são poluentes que precisam ser removidos dos mananciais aquíferos, pois, eles têm um impacto bioacumulativo nocivo à saúde humana, que incide diretamente nas populações que utilizam as águas contaminadas como fontes de distribuição de água potável, irrigação para cultivos da agricultura e para a dessedentação de animais de criação.

Nas pesquisas sobre o impacto de contaminações de mananciais aquíferos por percolação de chorume, procurou-se identificar artigos científicos que tivessem por objeto a análise das águas impactadas. Segundo Oliveira *et al* (2009), em suas pesquisas sobre a influência do aterro municipal de Manaus sobre as águas superficiais da circunvizinhança² foi realizada a análise de componentes principais (PCA) com enfoque nos elementos Al, Cd, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn e Co; a produção de resíduos sólidos no Brasil, estimada em 230.000 t/dia, é basicamente composta por matéria orgânica, papéis, vidros, plásticos e metais e esses componentes têm o potencial de contaminar águas com os elementos químicos pesquisados.

O estudo de Manaus teve como objetivo estudar os metais do enfoque e variáveis físico-químicas (pH, condutividade elétrica e temperatura) em dois períodos sazonais (seco e chuvoso) em amostras de chorume (dreno e lagoas) no aterro de Manaus (aterro controlado) e águas coletadas na circunvizinhança. Foram coletadas amostras de água e chorume nas superfícies de Igarapés e lagoas entre 25 e 30 cm de profundidade e também diretamente de um dreno de chorume que escoava livremente pelo aterro. Foram coletados 1.000 mL de amostras em cada ponto em recipientes de polietileno previamente esterilizados com solução de ácido nítrico a 10%. Após a mistura os valores de pH, condutividade e temperatura foram realizados *in situ*, utilizando-se pHmetro digital WTW330i e condutivímetro Lutron CD-4303, ambos com termômetros digitais acoplados (OLIVEIRA *et al*, 2009).

Foi detectado que no sistema aquático da região há uma concorrência em termos de adsorção/complexação entre os colóides inorgânicos e orgânicos; o primeiro formado pelas partículas sólidas carregadas pelas chuvas e o segundo pelo chorume. Os autores concluíram que os elementos Al, Cd, Fe e Pb foram os metais pesados cujas concentrações se encontravam acima dos limites estabelecidos pelo CONAMA.

Segundo a revisão sistemática realizada por Leite *et al* (2021) sobre a influência da disposição final dos resíduos sólidos nos recursos hídricos³, a ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de limpeza Pública e Resíduos Especiais, em 2018 estimou que foram geradas 79 milhões de toneladas de resíduos sólidos no Brasil e que 40,5% desta geração teve destinação inadequada. Os autores Riguetti *et al* (2014) em

² Artigo 1.

³ Artigo 2.

sua pesquisa sobre a contaminação por Mn, Zn, Cd, Pb, Hg e Cr pelo chorume do aterro sanitário em Dourados – MS⁴, determinaram que a população de Dourados era de 207.498 habitantes, com 181.000 residindo em área urbana; o aterro sanitário construído em 2004, produziu em 2011, 12.480 m³ de chorume e 64.422 toneladas de RSU. Foram coletadas amostras de chorume oriundas de reservatórios de tratamento de chorume (aeróbio e anaeróbio). As concentrações dos metais foram determinadas por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama. Foi realizada a comparação de resultados entre os dois reservatórios e entre as coletas empregando-se análise de variância com nível de confiança de 95%, demonstrando-se diferenças somente entre as coletas.

Os elementos Mn, Zn e Pb apresentaram maiores concentrações nos períodos chuvosos e os demais elementos (Cd, Hg e Cr) no período de seca. De forma geral, apenas o índice pluviométrico interferiu nas concentrações dos metais estudados e não se observaram variações de pH e condutividade elétrica ao longo do experimento (RIGHETTI *et al*, 2014).

Em Dourados, normalmente, o chorume é recirculado ou enviado para estações de tratamento de esgoto onde é submetido à degradação microbiológica e descartado, juntamente com o esgoto, em águas superficiais. Esse tratamento não é eficiente para chorume maduro, que apresenta nitrogênio amoniacal e substâncias húmicas, que são de difícil degradação e, vários tipos de elementos potencialmente tóxicos – metais pesados.

A recirculação, reintrodução do chorume sobre o maciço de resíduos, reduz a quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos devido aos processos de adsorção, precipitação e complexação que ocorrem quando o chorume entra em contato com os resíduos aterrados e com o solo de cobertura, mas também não é uma solução permanente.

O chorume tem composição química muito complexa. Pode ser dividido em quatro frações: matéria orgânica dissolvida; compostos orgânicos xenobióticos; macrocompostos inorgânicos como Ca, Mg, Na, K, NH₄⁺, Fe, Cl, SO₄²⁻, HCO₃⁻; metais pesados e outros elementos potencialmente tóxicos como Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Ni, Zn, Hg, As, Ti, Se e Te (WANG *et al*, 2024).

⁴ Artigo 3.

Os elementos potencialmente tóxicos metálicos reagem com ligantes difusores e com macromoléculas, o que lhes confere propriedades de bioacumulação, de biomagnificação na cadeia alimentar e persistência no ambiente. Todos os metais bivalentes reagem facilmente com as proteínas, através dos grupos tióis e aminos, competindo com nutrientes essenciais. O Pb^{2+} é absorvido pela proteína ligante do cálcio depositando-se nos ossos, afetando o sistema nervoso central e periférico; o Cd^{2+} entra nas células sanguíneas, acumula-se nos rins, no fígado e nos músculos, podendo provocar lesão renal, irritação grave no estômago, enfraquecimento dos ossos e deformidade no esqueleto; o Cr, o Mn e o Zn são elementos essenciais, mas quando em excesso são perigosos à saúde e ao meio ambiente; o Cr^{6+} não tem função metabólica e é extremamente tóxico; excesso de Mn pode causar distúrbios da fala e de memória e doenças degenerativas; excesso de Zn leva à interação competitiva com outros minerais essenciais à saúde.

Nos estudos de Rigueti *et al* (2014), a determinação da concentração dos metais foi feita por espectrometria de absorção atômica, num espectrômetro Perkin Elmer A Analyst 200, chama ar/acetileno, com lâmpadas de cátodo oco, nos comprimentos de onda (nm): Mn = 279,5; Zn = 213,9; Cd = 228,8; Pb = 244,8; Hg = 253,7 e Cr = 357,9. Cada metal foi determinado por curva de calibração com os seguintes limites de detecção ($mg\ L^{-1}$): Mn = 0,04; Zn = 0,020; Cd = 0,009; Pb = 0,025; Hg = 0,016 e Cr = 0,05. O tratamento estatístico dos resultados foi realizado por análise de variância (ANOVA). Para comparação dos resultados foi aplicado o teste de Tukey com nível de confiança de 95%. Os cálculos foram realizados pelo programa estatístico Assistal 7.6 beta 2014. Foram considerados os valores máximos permitidos para concentração de metais em efluentes líquidos, segundo a Resolução nº 430/2011 CONAMA (dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes).

Como resultado, Rigueti *et al* (2014), detectou que o chorume novo, até 05 anos, é levemente ácido, $pH < 7,0$, predominam os ácidos voláteis e produtos nitrogenados sendo altamente biodegradável. Em aterros na fase metagênica, acima de 05 anos, o pH é alcalino $> 8,0$. Nessa fase, a decomposição da matéria orgânica é intensa com formação de CO_2 e sais, principalmente bicarbonatos e sulfetos. Quanto maior a quantidade de sólidos totais dissolvidos (STD), maior será a condutividade do chorume. Todas as amostras apresentaram valores elevados de condutividade elétrica, acima de $500\ mS\ m^{-1}$. Isso indicou que o chorume analisado era altamente poluidor podendo, ao

longo do tempo, provocar a contaminação e a salinização de um provável ambiente receptor.

O pH alcalino torna o meio redutor fazendo com que os íons metálicos sejam precipitados na forma de sulfetos, sulfatos, carbonatos e oxi-hidróxidos. Quando há recirculação, também pode ocorrer retenção de metais no solo de cobertura por processos de adsorção e precipitação resultante do contato chorume/solo/lixo.

A principal fonte de Hg, Pb e Zn é a matéria orgânica resultante da decomposição do lixo. Os metais ferrosos e galvanizados, os plásticos e os papeis, também são fontes de Pb, Zn e Cd. O Mn é utilizado em baterias, porcelanas, etc. Os metais estão presentes também em lâmpadas, pilhas, restos de produtos químicos, eletrônicos e vários outros resíduos que vão para o aterro por coleta convencional (RIGUETTI *et al*, 2014).

Utilizando os três artigos científicos citados como fontes primárias de determinação de quais elementos potencialmente tóxicos seriam utilizados como objeto dessa pesquisa, para verificar a eficiência da esponja de óxido de grafeno reduzido no tratamento de águas contaminadas por percolação de chorume, chegou-se à elaboração da Tabela 1.

Tabela 1 – Interseção de elementos potencialmente tóxicos detectados em contaminação de água por chorume nos artigos científicos pesquisados.

Artigo	Objeto de pesquisa	Contaminantes químicos detectados	
01	Influência do aterro municipal de Manaus sobre as águas superficiais da circunvizinhança: um enfoque ao estudo de metais pesados	Al, Cd, Fe e Pb	
02	A influência da disposição final dos resíduos sólidos nos recursos hídricos: uma revisão sistemática	Cita os elementos potencialmente tóxicos de forma generalizada, incluindo Zn, Cd e Pb	
03	Manganês, zinco, cádmio, chumbo, mercúrio e cromo no chorume de aterro sanitário em Dourados – MS, Brasil	Meses > precipitação	Meses < precipitação
		Mn, Zn e Pb	Mn, Zn, Pb, Cd, Hg e Cr

Uma vez realizada a comparação entre as pesquisas apresentadas nos artigos científicos citados, determinou-se a possibilidade de verificar a presença de zinco, cádmio e chumbo nas amostras de chorume adquiridas para o projeto, devido ao elevado fator de toxicidade desses elementos potencialmente tóxicos ao organismo humano e ao seu potencial bioacumulativo. A intenção da escolha pelos elementos também se

fundamentou na necessidade de limitar o objeto de pesquisa dada a complexidade da matriz de chorume, almejando, caso possível, a determinação de um único elemento potencialmente tóxico a ser utilizado nas pesquisas do projeto.

3.2. Síntese do óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido e utilização da esponja de rGO como adsorvente

A síntese de óxido de grafeno (GO) pelo método de Hummers modificado é uma prática já bastante usual em laboratórios que trabalham com materiais à base de GO para diversos fins. Essa síntese é corriqueiramente realizada pelo LIMAN (Laboratório de Inovação em Materiais Nanoestruturados) do Professor Marcelo Machado Viana da UFMG. Procurou-se, então, consubstanciar os conhecimentos em artigos científicos que explorassem não somente a síntese do GO em si, mas que apresentassem finalidades específicas em seus usos.

No estudo apresentado em artigo científico pela pesquisa de Oliveira *et al* (2022), o objetivo foi analisar a capacidade do rGO como material adsorvente na estrutura de membranas. Foram sintetizadas membranas laminares de óxido de grafeno reduzido (rGO) sobre um suporte de acetato de celulose e essas foram comparadas quanto a rejeição de azul de anilina, por meio de duas metodologias de produção do rGO: redução agregante e não agregante.

Foram produzidas dispersões de GO por uma modificação do método de Hummers, as quais passaram por tratamento termoquímico para redução do GO e foram utilizadas para deposição sobre um suporte de acetato de celulose, utilizando-se o método de filtração assistida por vácuo. As análises para caracterização das dispersões e membranas foram feitas por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e testes de estabilidade em água nas membranas.

Como objeto para o método de análise foi estudada a rejeição de azul de anilina, utilizado como material a ser filtrado, os permeados de cada uma das membranas, bem como do substrato como recebido, foram analisados por espectrofotometria UV-VIS e a concentração do permeado estimada a partir de uma curva de calibração previamente produzida. Foram observadas diferenças de estabilidade da membrana, a depender da metodologia de redução utilizada, bem como expressivo incremento de rejeição de azul de anilina em relação ao substrato como recebido de acetato de celulose (OLIVEIRA *et al*, 2022).

A função da redução do óxido de grafeno é eliminar, diminuir, os grupos funcionais de oxigênio por meio de um processo de redução, para buscar a forma mais próxima ao grafeno puro. Para a redução pode ser utilizado o ácido ascórbico (AA) como substituto para a hidrazina. Outro material importante na redução do GO é o dispersante, geralmente um polímero, que tem a função de proteger as folhas de aglomeração. Oliveira *et al* (2022) usou como classificação arGO para rGO agregante sem dispersante e, narGO para rGO não agregante com dispersante. Para a produção das dispersões de GO, narGO e arGO foram utilizados os materiais: grafite, Graflake 99550 + 50 mesh, da Nacional de Grafite; H₂SO₄ P.A. 98%; da B. Herzog; NaNO₃ P.A. da Vetec; KMnO₄ 99,3% da Vetec; H₂O₂ P.A. 32% da Vetec; água deionizada; NH₄OH P.A. 29% da Vetec; ácido ascórbico (C₆H₈O₆) P.A. 99% da Synth; poli(4-estireno sulfonato de sódio) 30% (PSS), massa molecular 200.000g/mol da Sigma-Aldrich. Para a produção das membranas à base de grafeno, Oliveira *et al* (2022) utilizou dispersões de GO, narGO e arGo; água deionizada; suporte mecânico poroso de não tecido TNT (non-woven); membrana de acetato de celulose (AC), utilizada como substrato poroso para deposição da camada seletiva de grafeno, com diâmetro 25mm e poros 0,22μm; e peça de Teflon com 4 posições com furos, para acomodação dos suportes de não tecido e dos substratos de AC.

Como descreve Chabot *et al* (2014), o grafeno é uma folha simples bidimensional de átomos de carbono arranjados em uma estrutura hexagonal. Foi descoberto em 2004, através de um processo de esfoliação feito com fitas adesivas. As estruturas de grafeno ideais podem ser alcançadas por essa técnica de esfoliação mecânica e são altamente ordenadas, exibem extensas áreas superficiais (2.630 m²g⁻¹), alto módulo Young (1 TPa), alta condutividade térmica (5.000 W mK⁻¹), forte durabilidade química e alta mobilidade de elétrons (2,5 x 10⁵ cm²V⁻¹s⁻¹). Porém, essa técnica não atende a necessidade de quantidade de grafeno para atender a demanda existente em escala industrial. Dessa forma foram desenvolvidas outras técnicas de produção do grafeno, como o método de Hummers modificado, que produz o óxido de grafeno (GO) e a sua posterior redução para óxido de grafeno reduzido (rGO), que restaura a estrutura do grafeno.

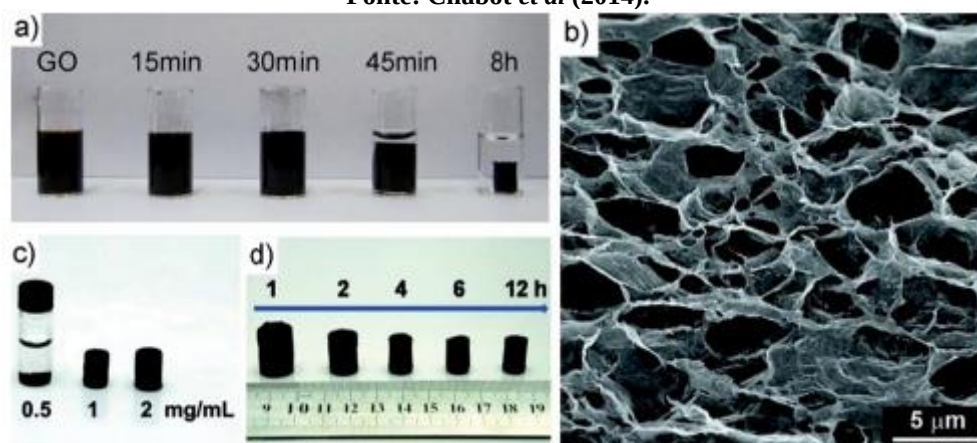
No método de Hummers modificado os reagentes chaves da reação química para a formação do óxido de grafeno são o ácido sulfúrico (H₂SO₄) e o permanganato de potássio (KMnO₄). Esses dois reagentes formam uma espécie fortemente oxidante, o di-

manganesheptóxido (Mn_2O_7). Quando uma mistura desses dois reagentes é aquecida em torno de 35-40°C e colocada em contato com o grafite, uma série de micro detonações ocorrem e funcionalizam a superfície do carbono. Essa funcionalização consiste em grupos primários de epóxidos e hidroxilas, que são altamente hidrofílicos e formam fortes ligações de hidrogênio com a água. Segundo Chabot *et al* (2014), a intercalação com água pode causar expansão, aumentando a distância entre os planos do grafite de 0,335 nm para 0,6-1,2 nm, então, após agitação com vórtex ou sonicação fraca, formam-se forças de Van der Waals, que estruturam finas monocamadas ou poucas camadas de óxido de grafeno.

As estruturas tridimensionais de rGO, esponjas, podem ser geradas utilizando-se as propriedades do óxido de grafeno para produzir dispersões de altas concentrações. Durante os primeiros estágios de redução térmica, os planos basais do GO passam de um estado hidrofílico para um estado mais hidrofóbico. As ligações de hidrogênio com a água vão sendo enfraquecidas e as atrações de forças de Van der Waals entre os planos aumentam, criando algumas folhas de grafeno alongadas. Caso essas estruturas não sejam perturbadas, elas formam uma estrutura tridimensional porosa – esponja – de óxido de grafeno reduzido (Figura 2). Após a formação, a estrutura deverá passar por um processo de desumidificação (CHABOT *et al*, 2014).

Figura 2 – a) Dispersões de GO após submetidas à redução por ácido ascórbico a 100°C por diferentes períodos de tempo; b) Imagem SEM de uma típica esponja de rGO formada com 180°C em autoclave; c) Imagens de diferentes concentrações de GO antes da estrutura; d) Após a estrutura ser formada ela fica mais compacta e densa com a redução.

Fonte: Chabot *et al* (2014).



A produção de estruturas tridimensionais de óxido de grafeno reduzido pode ser realizada utilizando reator hidrotérmico (autoclave) para conseguir alcançar altas temperaturas e pressões, segundo Chabot *et al* (2014), dispersões aquosas de GO de 2

mg/mL são reduzidas em processos de autoclavagem em períodos de 1-12 horas. Esses processos podem produzir alguns hidrogéis densos, unidos por muitas interações π - π e forças de Van der Waals. Aumentando o tempo de redução, a razão C/O é aumentada de 3,4 (1 hora) para 5,3 (12 horas) e também a condutividade das esponjas alcança 0,005 S cm^{-1} . Além disso, as esponjas vão se tornando mais densas com o aumento do tempo de exposição em autoclave. A força da esponja de rGO é mensurada por seu regime elástico em baixo estresse em módulos de armazenamento que alcancem 470 kPa e estabilidade em temperaturas acima de 100°C.

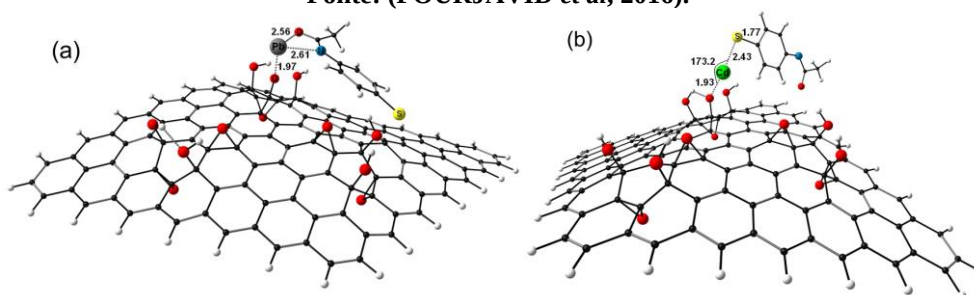
3.3. Elementos químicos selecionados para ensaios de adsorção com esponja de rGO

Zinco, cádmio e chumbo foram os elementos químicos considerados como uma interseção entre as pesquisas em artigos científicos sobre a contaminação de corpos hídricos superficiais e subterrâneos por deposição de RSU em solo não impermeabilizado. Em função da maior facilidade em obtenção do chumbo para pesquisas laboratoriais, optou-se, primeiramente, em utilizar esse elemento químico para a detecção da capacidade de adsorção do GO, objetivando o tratamento de água contaminada com esse elemento químico. Essa escolha mostrou-se, posteriormente, assertiva devido à ocorrência nas amostras de chorume utilizadas para o projeto.

Estudos indicaram que a adsorção de Pb^{2+} por GO é mais eficiente que a adsorção de Cd^{2+} , quando ocorre a utilização de 4-acetamidotiofenol na solução. No caso do Pb^{2+} , o anel aromático reorienta-se na direção da folha de GO (Figura 3), que pode ser relatada como estabelecendo uma ligação π - π (POURJAVID *et al*, 2014). Esse dado mostra-se interessante quando o contaminante se tratar de compostos aromáticos, como alguns corantes, o que pode ocorrer em uma matriz complexa como a de chorume.

Figura 3 – (a) Adsorção de Pb(II) em GO; (b) Adsorção de Cd(II) em GO, ambos complexados com 4-acetamidotiofenol.

Fonte: (POURJAVID *et al*, 2016).



Pourjavid *et al* (2014), teoriza que a energia de adsorção (E_{ads}) pode ser utilizada como uma escala quantitativa para investigar a adsorção de complexos em folhas de GO (Quadro 1). A energia de adsorção pode ser considerada como a intensidade de interação entre complexos metálicos e superfícies de GO.

$$E_{ads} = E_{GO+complexo} - (E_{GO} + E_{complexo}) \quad (\text{Equação 1})$$

Quanto mais negativo for a E_{ads} , mais estável é o sistema.

Quadro 1 – Interação entre complexos metálicos. ^a Módulo de interação de ligantes; ^b PBE/6-311G/PM6 nível computacional.**
Fonte: POURJAVID et al, 2014.

Complexo	Modo ^a	PM6	PBE ^b /PM6	E_{ads}
Cd(II)	1	0,0	0,0	-28,2
	2	0,7	289,9	-
	3	19,4	63,9	-
Pb(II)	3	40,1	0,0	-137,9
	2	42,7	5,8	-
	1	0,0	126,1	-

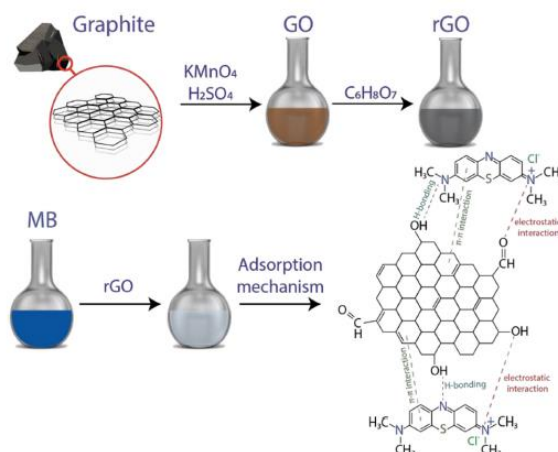
E_{ads} : energia de adsorção; Modelos computacionais: PM6 e PBE/6-311G

Os estudos sobre o óxido de grafeno reduzido (rGO) no arranjo tridimensional têm permitido a síntese de esponjas com baixa densidade e extensa lista de propriedades incluindo o tamanho em macro escala, grande área de superfície, menos reempilhamento, microestrutura altamente interconectada, elevada resistência e flexibilidade, rápidos transporte iônico e condutividade eletrônica (CHABOT *et al*). Unindo-se a essas propriedades a característica de hidrofobicidade, o que representa uma vantagem para o tratamento de efluentes em Estações de Tratamento de Água (ETA). A natureza hidrofóbica do rGO, que repele a água, auxilia na adsorção de compostos orgânicos apolares, que compartilham dessa característica. As interações hidrofóbicas auxiliam na remoção de poluentes com baixa solubilidade em água. A natureza inerte do óxido de grafeno garante sua estabilidade e resistência a degradação química, permitindo a sua utilização por períodos prolongados em tratamento de efluentes como os de ETAs. Na adsorção, os elementos potencialmente tóxicos se aderem ao óxido de grafeno através de atração por forças de Van der Waals, interações eletrostáticas e empilhamento π - π , fazendo uso de toda a sua abundante área superficial. Adsorção química, facilitada por seus grupos oxigenados formam ligações covalentes com os contaminantes. Além disso, materiais à base de óxido de grafeno podem ser regenerados, contribuindo para a sua sustentabilidade (THAKUR *et al*, 2024).

Segundo Thakur *et al* (2024), para avaliar as capacidades adsorptivas do GO e do rGO, para cátions em águas contaminadas, Jahan *et al* (2022), determinou por FTIR, que os grupos funcionais oxigenados do GO podem ser convertidos em rGO. Para comparar suas capacidades adsorptivas, ambos foram colocados em concentrações adsorventes por 4 horas. Tanto o GO, quanto o rGO eliminaram 98,67% dos cátions presentes demonstrando capacidades superiores de adsorção. A capacidade do GO foi de 3.333 mg/g e a do rGO foi de 2.000 mg/g. Os resultados mostraram que em ambos a adsorção foi facilitada por atrações eletrostáticas, interações π - π e ligações de hidrogênio. A maior quantidade de grupos funcionais óxidos do GO aumenta a sua capacidade adsorptiva em relação ao rGO em 60% e, a área superficial do GO (9,10 m²/g) contrasta com a área superficial do rGO (0,60 m²/g). A Figura 5 apresenta uma ilustração de como é o processo de adsorção físico-química do rGO em relação a contaminantes em efluentes.

Figura 5 – Preparação de rGO (redução química do GO com ácido cítrico) e processo de adsorção de azul de metileno (MB) utilizando rGO.

Fonte: THAKUR *et al*, 2024.



Resumindo, Thakur *et al* (2024), pondera as vantagens do óxido de grafeno como adsorvente como sendo a sua imensa área superficial; sua funcionalização de grupos oxigenados com grande capacidade de formar ligações; sua porosidade, exibindo micro e meso poros (GO) e macro poros (rGO), que aumentam a sua área superficial e condições físicas de adsorção; sua capacidade de adsorver em diferentes condições de pH; a possibilidade de aumentar a capacidade adsorptiva em temperaturas maiores; e, as condições de hidrofiliabilidade ou hidrofobicidade em relação ao GO e ao rGO respectivamente.

3.4. Comparação do óxido de grafeno reduzido com o carbono ativado para tratamento de águas contaminadas

O óxido de grafeno tem sido utilizado para a remoção de contaminantes de água, principalmente, por sua arquitetura extremamente permeável e superfície de cobertura, da mesma forma o carvão ativado também vem sendo utilizado (THAKUR *et al*, 2024). Segundo Thakur *et al* (2024), adsorventes multifuncionais representam um avanço significativo na tecnologia de adsorção. Esses materiais podem adsorver de forma simultânea elementos potencialmente tóxicos – metais pesados, compostos orgânicos e microrganismos, evitando processos que necessitam de múltiplos reatores.

As estruturas porosas como adsorventes envolvem a criação de materiais com tamanhos específicos de poros. Micro, meso e macroporos permitem a rápida penetração dos poluentes no adsorvente e isso, é particularmente interessante para moléculas grandes ou colóides. Vários materiais são explorados para esse fim, inclusive o carvão ativado (THAKUR *et al*, 2024).

A comparação entre o óxido de grafeno, óxido de grafeno reduzido e o carvão ativado como materiais adsorventes para a remoção de chumbo (Pb^{2+}) em tratamentos de água necessariamente passa pelo viés econômico. Apesar de o óxido de grafeno ser um material largamente estudado em pesquisas com materiais nanométricos, o carvão ativado possui um custo-benefício interessante para a escala de utilização industrial. O óxido de grafeno reduzido tem uma eficiência de adsorção significativamente maior do que o carvão ativado devido aos seus grupos funcionais oxigenados (carbonila, hidroxila e epóxidos), que têm a capacidade de se ligarem fortemente aos íons de chumbo, através de interações eletrostáticas; a capacidade de adsorção de Pb^{2+} no óxido de grafeno pode superar 700 mg/g. Já o carvão ativado, embora seja um ótimo adsorvente, tem sua capacidade de adsorção de elementos potencialmente tóxicos inferior à do GO e rGO.

Os mecanismos de remoção do óxido de grafeno envolvem a troca iônica, a complexação de superfície e interações eletrostáticas entre os íons de Pb^{2+} e os grupos oxigenados; no carvão ativado, a adsorção depende da estrutura física dos poros, área superficial, e em menor escala, dos grupos funcionais presentes na superfície.

Os dados de comparação entre as propriedades físico-químicas de adsorção e custo benefício de utilização do carvão ativado e do óxido de grafeno constantes da Tabela 2 são confirmados nos estudos de Bibi *et al* (2025) e Saeidi *et al* (2015).

Tabela 2 – Comparação de características do carvão ativado e óxido de grafeno como adsorventes de Pb^{2+} .

CARACTERÍSTICA	CARVÃO ATIVADO	ÓXIDO DE GRAFENO
Custo de produção	Baixo	Alto
Tempo de processo	Lento (alta retenção)	Rápido (cinética rápida)
Dessorção	Fácil	Boa (mantém alta eficiência)
Versatilidade	Alta (filtração)	Alta (modificável)
Tipo de adsorvente	Físico	Físico e químico
Propriedades texturais*	Área superficial entre 500 e 1.500 m^2/g ; Micro, meso e macroporos; Volume total de poros entre 0,20 e 0,60 cm^3/g	Entre 200 e 2.600 m^2/g (folhas isoladas); Micro, meso e macroporos
Capacidade adsortiva**	Variações de 2 a 45 mg/g para Pb^{2+}	Variações de 55 a 96 mg/g para Pb^{2+}
Limitações	Menor atividade para Pb^{2+}	Desafios na forma de processo para utilização como material adsorvente (desenvolvimento de dispositivos)

* Bibi *et al* (2025); ** Saeidi *et al* (2015)

Segundo Bibi *et al* (2025), o carvão ativado tem sido utilizado como material adsorvente para o tratamento de água devido à sua alta área superficial, porosidade e estabilidade química. O carvão ativado possui uma estrutura porosa que facilita o aprisionamento de moléculas orgânicas, porém, o desempenho do carvão ativado pode ser limitado por fatores como a cinética lenta e desafios de regeneração que aumentam os custos operacionais de seu uso. Já o óxido de grafeno vem ganhando maior destaque como adsorvente devido às suas propriedades físico-químicas. Seus grupos funcionais óxidos permitem que o GO interaja com poluentes através de ligações de hidrogênio, interações eletrostáticas e empilhamento π - π , fazendo-o particularmente efetivo para adsorção de compostos aromáticos e íons metálicos. A cinética rápida do óxido de grafeno é um diferencial atrativo em relação ao carvão ativado.

Portanto, a opção de realizar um projeto com a utilização da esponja de rGO como material adsortivo para tratamento de água contaminada por elementos potencialmente tóxicos, em detrimento ao carvão ativado e à esponja de GO, é fundamentada em suas propriedades físico-químicas semelhantes ao GO e, apesar da perda de grupos oxigenados pela redução térmica, a conversão das características hidrofílicas do GO em hidrofóbicas no rGO torna esse material uma excelente opção para o tratamento em fluxo contínuo de água, como o que ocorre em sistemas convencionais de ETAs.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. METODOLOGIA

A seguir são apresentadas as Tabelas 3, 4 e 5 com as relações dos equipamentos de análises e sínteses, reagentes, materiais, vidrarias e recipientes utilizados para a elaboração do projeto.

Tabela 3 – Especificação de equipamentos, modelo e fabricantes utilizados durante a pesquisa

Equipamento	Modelo	Fabricante
Liofilizador	LS 6000 B	Lyotech Equipamentos
Liofilizador	Linha LJJ	JJ Científica
Centrífuga	Labinfarma	Scientific
Balança digital	ATX224	Shimadzu
Chapa aquecedora	-	Fisatom
Bloco digestor	-	Quimis
Autoclave	Recipiente de Teflon 50 mL	-
Fourier Transform Infrared Spectrophotometer	IRSpirit	Shimadzu
Estufa de secagem e esterilização	Modelo 315 SE	Fanem
Dessecador de vidro com vácuo	Com sílica	-
Analizador Termogravimétrico	DTG-60 ou DTG-60H	Shimadzu
Espectrômetro de absorção atômica por chama (FAAS)	AA240FS com atomizador por chamas	Varian, Inc. Agilent Technologies
Espectrofotômetro UV-VIS	UV-1900i	Shimadzu
Microscópio eletrônico de varredura com feixe duplo	Quanta 3D FEG	FEI

Tabela 4 – Reagentes e materiais

Reagente/material	Tipo/especificação	Fabricante
Papel filtro quantitativo	Gramatura: 85g/m ² ; Espessura: 0,20 mm; Velocidade de filtração: 9 s; Teor de cinzas: < 0,01%; Capacidade de retenção: 7 a 12 µm	Unifil
Filtro de seringa	Membrana de PVDF; diâmetro do filtro: 25 mm; diâmetro do poro: 0,45 µm; pré-limpo; cor cinza	Analítica
Filtro para café	102	Melitta
Tira Universal de pH	K36-014F	Kasvi
Ácido nítrico	65%	Anidrol
Peróxido de hidrogênio	35% e 50% P.A.	Neon
Suporte Universal	Diversos	-
Garras e mufas	Diversos	-
Termômetros analógicos	300°C	-
Pinça	Metálica LO 11 W4 426	ABC Stainless
Micrograf	HC11 Código da amostra Op. 37551/021	Nacional de Grafite
Permanganato de potássio	99,04% P.A.	Neon

Ácido sulfúrico	98,08% (65-66°Be) Comercial	Synth
Terra vegetal	Premium	Verde Já
Pedra colorida	Para aquários, decorações e paisagismo	AN Pedras & Co
Chorume	Aterro de Macaúbas, lixiviado período seco, código HA-72	GEAPS UFMG
Chorume	Procedência de Ecles Luiz dos Santos, percolado bruto (27.05.25)	Professora Nelcy Della Santana Mohallem
Chorume	Coletado diretamente na rota de coleta de RSU do bairro Santa Branca em Belo Horizonte	Caminhão compactador USIMECA de 15 m ³ placa RME3D40
Água destilada	Produzida por deionizador	Laboratório Liman
Espátulas	Metal, diversos fins	Metalic
Seringas e agulhas descartáveis	10 mL Emerald SAF – T	BD
Nitrato de chumbo II	99,0%	Sigma Aldrich
Adesivo plástico PVC	Tek Bond	Saint-Gobain
Álcool isopropílico		
Fita de carbono dupla face	Carbon conductive tape Double coated, 12 mm x 5 m L	Ted Pella, Inc
Silício	Pedaços de metal	-

Tabela 5 – Vidrarias, recipientes e materiais

Vidraria/recipientes/material	Capacidade
Tubos de vidro para digestão	100 mL
Tubos Falcon	50 mL
Suporte de polipropileno para tubos de ensaio	20 tubos
Frascos de vidro com tampa de borracha	50 mL
Placas de Petri	Média
Vidros de relógio	Médio
Funil de vidro	Grande
Balão de fundo redondo	500 mL
Frascos de plástico com tampa de plástico	50 mL
Provetas	50 mL
Béqueres	50, 100 e 500 mL
Balão volumétrico com tampa	25, 50 e 100 mL
Embalagens de plástico de sabonete líquido	500 e 1.000 mL
Bastão de vidro	-
Pipetas volumétricas	2,0 e 5,0 mL
Micropipetas	-
Tubos de microcentrífuga	-

4.1.1. Métodos

4.1.1.1. Síntese do óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado

Para a síntese do óxido de grafeno foi utilizada como plataforma inicial o método de Hummers modificado.

Utilizou-se 01 balão de fundo redondo de 500 mL e chapa aquecedora; mediu-se 50 mL de H_2SO_4 concentrado, que foi colocado em banho de gelo em recipiente de polipropileno; pesou-se 0,5 g de grafite micrograff em balança digital; adicionou-se o grafite ao ácido, ainda em banho de gelo e a solução foi colocada em agitação com vórtex (sem aquecimento); adicionou-se lentamente 3,5 g de KMnO_4 e manteve-se a agitação (sem vórtex); retirou-se a solução do banho de gelo e trocou-se o gelo por água; colocou-se um termômetro dentro da água (do recipiente) e manteve-se o aquecimento até 35°C ; desligou-se o aquecimento e observou-se por 2 horas, não deixando a temperatura ultrapassar 45°C (aumentando ou diminuindo a temperatura da chapa aquecedora quando necessário, inclusive trocando-se a água do recipiente se a temperatura aumentasse demais); retirou-se o recipiente de cima da chapa e prendeu-se o balão de fundo redondo no suporte universal, deixando-o próximo da placa (sem encostar) e retornou-se a agitação; colocou-se novamente a solução em banho de gelo (bastante gelo no recipiente); adicionou-se 50 mL de água destilada ao balão de fundo redondo; a solução foi deixada para resfriamento (reação exotérmica) por cerca de 30 minutos; mediu-se 1,5 mL de H_2O_2 50% e adicionou-se em um balão volumétrico de 25 mL e completou-se o balão com água destilada; adicionou-se lentamente (muito lentamente) a solução de peróxido de hidrogênio feita no item anterior ao balão de fundo redondo de 500 mL, pelas paredes (sem agitação); depois de 10 minutos a agitação foi retornada com cuidado; a solução foi deixada em agitação por 30 minutos e transferiu-se o óxido de grafeno sintetizado para tubos falcon de 50 mL, aproximadamente 20 mL em cada tubo; procedeu-se às lavagens do óxido de grafeno com água destilada em centrifugação 5.000 RPM por 30 minutos, medindo o pH dos tubos após as lavagens até igualar-se o pH do GO com o pH da água destilada utilizada; armazenou-se o GO para liofilização e síntese de óxido de grafeno reduzido (rGO) em estrutura tridimensional de esponja.

4.1.1.2. Síntese do óxido de grafeno reduzido em estrutura tridimensional (esponja)

Uma vez obtido o GO pelo método de Hummers modificado, procedeu-se à síntese do rGO em estrutura tridimensional (esponja), através da exposição a alta temperatura e pressão em reator hidrotérmico (autoclave) e a alta temperatura em estufa.

Foi sintetizado o óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado; para cada tentativa de síntese de esponja de rGO utilizou-se o conteúdo de um dos tubos

falcon de GO sintetizado; retirou-se o sobrenadante do tubo deixando aproximadamente 25/30 mL da dispersão de GO; procedeu-se à homogeneização do conteúdo sacudindo o tubo com movimentos manuais rápidos; uma vez homogeneizado, transferiu-se o GO para o tubo interno de teflon de 50 mL do cilindro da autoclave; colocou-se em recipiente metálico em banho com óleo silicone até o terço superior do cilindro da autoclave; colocou-se o recipiente metálico em chapa aquecedora, preso com mufas e garras em suporte universal, com o bulbo de termômetro de 300°C introduzido no óleo silicone; realizaram-se as tentativas de síntese de esponja de rGO por uso de autoclave por 12 e 24 horas, mantendo-se temperaturas constantes de 130, 180 e 200°C definidas para cada procedimento da síntese de esponja de rGO; o rGO foi transferido para frascos de plástico com tampas rosqueadas e filtros no volume de 25/30 mL e liofilizados por 48 horas; após a liofilização o rGO foi armazenado em placas de Petri para posteriores análises e demais procedimentos.

Para a síntese de esponja de rGO pelo método de aquecimento em estufa foi sintetizado o óxido de grafeno pelo método de Hummers modificado; para cada tentativa de síntese de esponja de rGO utilizou-se o conteúdo de um dos tubos falcon de GO sintetizado; retirou-se o sobrenadante do tubo deixando-se aproximadamente 25/30 mL da dispersão de GO; procedeu-se à homogeneização do conteúdo sacudindo o tubo com movimentos manuais rápidos; o GO foi transferido para frascos de plástico com tampas rosqueadas e filtros no volume de 25/30 mL e liofilizados por 48 horas; o GO liofilizado com estrutura tridimensional de esponja foi transferido para placas de Petri e colocado em estufa à temperatura acima de 70°C por 2 horas; após o processamento da estufa o rGO foi armazenado em placa de Petri para posteriores análises e demais procedimentos.

Foram realizados três processos de liofilização de amostras (Tabela 6).

Tabela 6 – Tentativas de liofilização de amostras de rGO e GO e tempos de exposição

Liofilização	Tipo de amostras	Tempo (h)	Observações
1	rGO autoclave	48	A amostra foi coberta com tecido do tipo “perfex” e o pó de rGO gerado pela sublimação vazou pelos poros do tecido.
2	rGO autoclave e GO	48	Foram feitos testes com filtros de café, analítico e filtrilo de seringa para tentar resolver o problema de vazamento de particulados ocorrido na primeira liofilização.
3	GO	50	Foi utilizado o filtrilo de seringa sobre a tampa.

4.2. Dispositivos de simulação de lençol freático e de fluxo de adsorção

Foi produzido um dispositivo (1.000 mL) para simular condições de percolação de chorume pelo solo, até um lençol freático, carregado por águas de precipitações (chuva) e um dispositivo (500 mL) para teste de fluxo de adsorção pela esponja tridimensional de rGO.

Figura 6 – a) Dispositivo de simulação de lençol freático, escala da imagem 1:3,8 cm; b) Dispositivo de fluxo de adsorção, escala da imagem 1:8,25 cm.

Fonte: autor.



4.3. Obtenção das soluções matrizes para os estudos de adsorção

Foram utilizadas três amostras de chorume provenientes do aterro sanitário de Macaúbas (Amostra 1), localizado em Sabará – MG, fornecida pelo GEAPS Membranas (Grupo de Estudos e Aplicações de Processos de Separação por Membranas) coordenado pela Professora Míriam Cristina Santos Amaral; de percolado bruto (Amostra 2) (proveniente de E. L. S.) fornecida pela Professora Nelcy Della Santana Mohallem; e coletada em reservatório de chorume de caminhão compactador de lixo (Amostra 3) do sistema de limpeza urbana de Belo Horizonte – MG, em rota de coleta de RSU do bairro Santa Branca.

Foram despejados 100 mL das amostras de chorumes, intercaladas com 150 mL de água destilada sobre os horizontes A de cada um dos dispositivos de simulação de lençol freático, que receberam a mesma numeração de identificação das amostras.

4.3.1. Tratamento químico das soluções matrizes para obtenção de amostras contaminadas por elementos potencialmente tóxicos

O preparo das soluções matrizes concentrou-se na identificação de elementos químicos potencialmente tóxicos, metais pesados (POURJAVID, 2014). Para amostras líquidas que contenham compostos orgânico/metálicos (CPOs/CPMs) é necessária uma etapa de digestão ácida para eliminação da matéria orgânica presente. Assim, a preparação das amostras utilizou técnicas de digestão com o uso de HNO_3 (65%) e H_2O_2

(35%), para garantir que os elementos químicos inorgânicos potencialmente tóxicos estivessem dissolvidos e acessíveis para a análise de espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS).

4.3.2. Procedimento para a coleta de amostras de chorume dos dispositivos de simulação de lençol freático

Utilizaram-se seringas de 10 mL descartáveis para cada dispositivo; inseriu-se a seringa com cuidado, evitando o desmonte do dispositivo, em sua base no terço superior para a retirada de 30 mL de cada uma das amostras; armazenaram-se as amostras em frascos de vidro com tampas devidamente identificadas.

4.3.3. Procedimento para a digestão ácida das amostras de chorume

Utilizou-se um bloco digestor para promover a digestão ácida das amostras em capela; a temperatura do bloco digestor foi ajustada para 130°C; Pipetou-se 2,5 mL de cada uma das três amostras e transferiu-se para tubos de vidro para digestão; para o branco analítico, transferiu-se 2,5 mL de água deionizada para um tubo de vidro para digestão; adicionou-se 5 mL de HNO₃ (65%) aos tubos de vidro para digestão com amostras e no tubo de vidro para digestão do branco analítico; colocaram-se os tubos de vidro para digestão no bloco digestor e aqueceu-se por aproximadamente 45 minutos a 130°C (foi observada a liberação de gases NOX); retiraram-se os tubos de vidro para digestão do bloco digestor e deixou-se esfriar por 5 minutos; foi adicionado lentamente 2,0 mL de H₂O₂ (35%) aos tubos de vidro para digestão; colocaram-se os tubos de digestão novamente no bloco digestor e aqueceu-se por mais 20 minutos (foi observada a coloração do digerido); retiraram-se os tubos de vidro para digestão do bloco digestor e deixou-se esfriar por 10 minutos; transferiram-se os digeridos para tubos falcon de 50 mL e completou-se o volume dos tubos até 25 mL com água destilada e agitou-se manualmente para homogeneizar; armazenaram-se as amostras na geladeira para a análise por FAAS e demais procedimentos.

4.4. Procedimento para a simulação de fluxo de adsorção

Uma vez obtida a esponja de rGO e determinado o elemento potencialmente tóxico e amostra digerida para estudo da eficiência do rGO como complemento em sistemas de tratamento de água, procedeu-se à simulação dos ensaios com o dispositivo de fluxo de adsorção. Para tanto foi realizado o seguinte procedimento:

O dispositivo de fluxo de adsorção com as esponjas de rGO e GO instaladas em seu receptáculo em cada ensaio foi montado em suporte universal com o uso de mufa e garra; foram utilizados 25 mL das soluções padrão de amostra digerida (digestão ácida) e de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em cada ensaio de fluxo de adsorção; foi colocado um béquer coletor de 100 mL na base do dispositivo de fluxo de adsorção; as soluções de amostra foram derramadas lentamente pelo gargalo do dispositivo de fluxo de adsorção, procurando-se observar as reações físicas que ocorreram no contato das soluções com as esponjas de rGO e GO; das soluções permeadas coletadas no béquer coletor foram pipetados 6 mL para as análises por FAAS e 5 mL para as análises por UV-VIS.

4.5. Análises químicas realizadas para obtenção de resultados

4.5.1. Caracterização de GO e rGO

Foram realizadas espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR) para caracterizar os grupos oxigenados presentes nas sínteses de GO e rGO; termogravimetria (TG/DTG) para caracterizar e dimensionar o percentual de perda em massa de grupos químicos presentes nas amostras de síntese de rGO; e microscopia eletrônica de varrição (MEV-EDS) para caracterizar a morfologia e constatar a adsorção de chumbo pela esponja de rGO.

4.5.2. Procedimento para análise FTIR-ATR

Foi coletada uma pequena quantidade, ponta de espátula, para a leitura espectral de identificação de grupos funcionais em amostras de GO e rGO pelo espectrofotômetro de infravermelho.

4.5.3. Procedimento para análise por termogravimetria

Foram coletados 0,06 g de rGO e armazenados em frasco de vidro com tampa de borracha para análise termogravimétrica por curva TG/DTG.

4.5.4. Presença de elementos potencialmente tóxicos metálicos nas soluções de amostras e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Foram realizadas análises por espectroscopia de absorção atômica em chama (FAAS) para constatar a ocorrência e determinar o teor de Zn, Cd e Pb presentes nas amostras selecionadas e nas amostras permeadas por esponjas de GO e rGO; e foram realizadas análises por espectroscopia UV-VIS, para construir curvas analíticas de concentração das soluções padrão de amostras selecionadas e nitrato de chumbo II, bem

como para analisar as amostras permeadas e de solução de nitrato de chumbo II, coletadas no béquer coletor em cada ensaio de fluxo de adsorção.

4.5.5. Procedimento para análise FAAS

Foram coletados 2 mL de cada uma das 3 amostras digeridas (digestão ácida) e da solução de nitrato de chumbo II, para cada elemento químico pesquisado antes e após os ensaios de fluxo de adsorção; foram solicitadas análises de teor dos elementos zinco (Zn), chumbo (Pb) e cádmio (Cd) em cada amostra.

4.6. Adsorção de elementos potencialmente tóxicos metálicos pelas esponjas de rGO e GO

Foram pipetados 2 mL da solução coletada pelo béquer coletor na base do dispositivo de fluxo de adsorção para cada elemento químico nas amostras permeadas dos ensaios de adsorção com as esponjas de rGO e GO; foi solicitado ao laboratório de absorção atômica por FAAS a análise de teor de zinco (Zn), Cádmio (Cd) e chumbo (Pb) nas amostras.

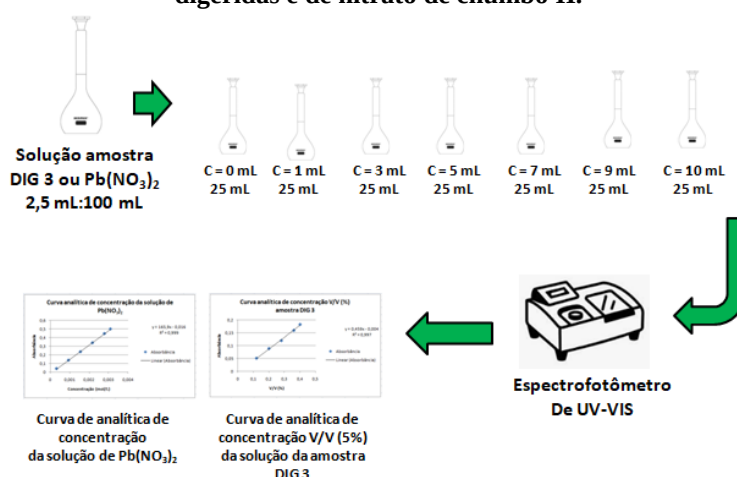
4.7. Curvas analíticas de concentração (calibração) para análise UV-VIS

Como será exposto adiante, o elemento químico selecionado como alvo para as análises foi o chumbo (Pb). Sikander *et al* (2021), determinou a ocorrência de bandas de absorção de soluções contendo Pb^{2+} na faixa entre 300 e 305 nm no espectro de UV-VIS. Utilizando-se da Lei de Beer-Lambert,

$$A = \epsilon l C \quad (\text{Equação 2})$$

foram realizadas análises espectroscópicas de absorção nas regiões do ultravioleta e do visível para a determinação da banda de absorção das soluções de amostras digeridas e nitrato de chumbo II, bem como para a construção de suas curvas analíticas de concentração. O intuito foi determinar a concentração (C) das amostras antes e após os ensaios de adsorção. Apesar das amostras produzidas no dispositivo de simulação de lençol freático, através da percolação de chorume, serem amostras de matrizes muito complexas, após a digestão ácida das amostras optou-se por fazer a análise no espectrofotômetro de UV-VIS para obter dados para comparação de resultados, com as amostras selecionadas para o projeto e com uma solução padrão de $Pb(NO_3)_2$ (Figura 7). As soluções padrão foram preparadas com 2,5 mL das respectivas matrizes para manter o padrão de diluição das soluções preparadas na digestão ácida.

Figura 7 – Fluxograma de construção das curvas analíticas das soluções padrão de amostras digeridas e de nitrato de chumbo II.



➤ Amostra digerida (digestão ácida)

Foram pipetados 2,5 mL da amostra digerida selecionada para um balão volumétrico de 100 mL, que foi completado com água destilada para a formação da solução padrão; foram feitas 7 soluções em balões volumétricos de 25 mL, utilizando-se a solução padrão da amostra digerida, nas seguintes concentrações: 0, 1, 3, 5, 7, 9 e 10 mL, correspondentes a 0, 0,04, 0,12, 0,20, 0,28, 0,36, 0,40 % (V/V) respectivamente; as soluções tiveram a sua absorbância (A) e comprimento de onda (λ) medidas em espectrofotômetro de UV-VIS e assim, foi construída a curva analítica de concentração V/V (%); após os ensaios de fluxo de adsorção com utilização da solução padrão, foram coletados 5 mL do béquer coletor do dispositivo de fluxo de adsorção, após cada ensaio, para análise de espectroscopia de UV-VIS e comparação com a curva analítica de concentração.

➤ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Solubilizou-se em um balão volumétrico de 100 mL, 2,5675 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (considerando-se densidade de 1,027 g/mL) que foi completado com água destilada, para a formação da solução padrão; foram feitas 7 soluções em balões volumétricos de 25 mL, utilizando-se a solução padrão de nitrato de chumbo II, nas seguintes concentrações: 0, 1, 3, 5, 7, 9 e 10 mL; as soluções tiveram a sua absorbância (A) e comprimento de onda (λ) medidas em espectrofotômetro de UV-VIS e assim, foi construída a curva analítica de concentração; após os ensaios de fluxo de adsorção com utilização da solução padrão, foram coletados 5 mL do béquer coletor do dispositivo de

fluxo de adsorção, após cada ensaio, para análise de espectroscopia de UV-VIS e comparação com a curva analítica de concentração.

4.8. Procedimento para microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Foram separadas três amostras em pequenas quantidades (ponta de espátula) de esponja de óxido de grafeno reduzido e colocadas em três tubos de microcentrífuga; dois tubos, com amostra de rGO não adsorvida e com amostra de rGO adsorvida com nitrato de chumbo II, foram completados com álcool isopropílico; e outro tubo com amostra de rGO adsorvida de nitrato de chumbo II foi completado com água destilada; os três tubos foram colocados em sonicação por 20 minutos para que as amostras fossem dissolvidas; três pequenos pedaços de silício metálico foram colados com fita de carbono dupla face em um pino de suporte (stub) de amostra para MEV-EDS, com a face espelhada do silício para cima; com o uso de micropipetas, uma pequena gota de cada amostra foi depositada na face superior dos pedaços de silício e os pinos stub foram acondicionados em furos numa esponja e armazenados em placas de Petri para a secagem das gotas; após a secagem a placa de Petri foi tampada com o uso de outra placa de Petri em posição inversa e lacrada com plástico filme; as amostras foram transportadas para o Centro de Microscopia Eletrônica da UFMG, onde foram realizadas as análises com MEV/EDS e mapeamento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir é apresentada a tabela 7 com a identificação dos códigos de amostras utilizadas nos diversos testes e análises químicas realizados no projeto.

Tabela 7 – Identificação de códigos de amostras

Código	Identificação
Lio 1	1ª liofilização
Lio 2	2ª liofilização
Lio 3	3ª liofilização
GO	Óxido de grafeno
rGO	Óxido de grafeno reduzido
Nit	Nitrato de chumbo II
Dig 3	Solução da amostra 3 processada por digestão ácida
Per	Amostra permeada em esponja
Café, analítico, seringa	Tipo de filtro utilizado na tampa do recipiente de amostra na liofilização
Exemplo	Per Lio 3 rGO Dig 3
Identificação	Amostra permeada, 3ª liofilização, esponja de rGO, solução 3 digerida

Para compreensão das etapas que foram desenvolvidas no projeto, a Figura 8 apresenta um fluxograma de etapas desde a obtenção das amostras 1, 2 e 3 de chorume até as análises químicas de eficiência adsortiva das esponjas de GO e rGO produzidas e as suas caracterizações estruturais e morfológicas.

Figura 8 – Fluxograma de etapas de desenvolvimento do projeto.



5.1. Dispositivos de simulação de lençol freático e fluxo de adsorção

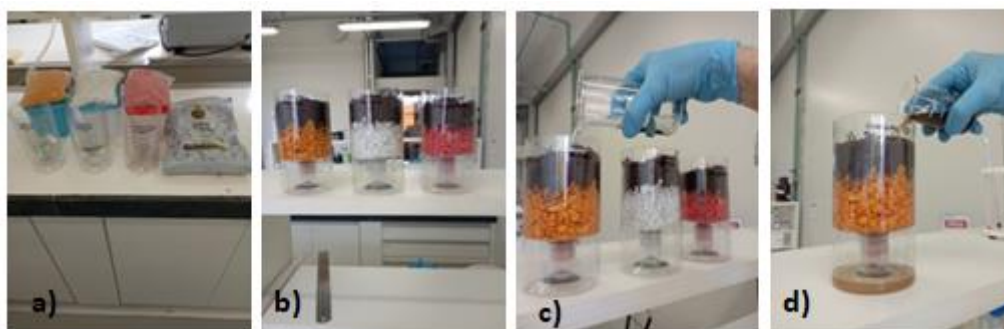
Considerando-se a quantidade de etapas experimentais desenvolvidas e os resultados obtidos ao longo da execução do projeto, optou-se por apresentar os

resultados seguindo a ordem de realização das atividades. Dessa forma, a primeira etapa correspondeu à construção dos dispositivos experimentais utilizados para a simulação de percolação para lençol freático e para os ensaios de fluxo de adsorção, os quais serviram de base para as etapas subseqüentes de contaminação simulada e avaliação do material adsorvente. Como um paliativo para as colunas de percolação utilizadas em laboratórios e visando a racionalização, custo e sustentabilidade do projeto, foram empregadas embalagens plásticas de polietileno de 1.000 mL (utilizadas para sabonetes líquidos), que após a higienização foram cortadas e adaptadas para os dispositivos de simulação de lençol freático. Nesse dispositivo os horizontes de solo foram simulados com o uso de terra vegetal e “pedras de aquário” dispostas em camadas e criando camadas porosas sobre uma camada impermeável, base do dispositivo, sendo que as tampas das embalagens, que foram cortadas, foram instaladas no interior dos dispositivos funcionando como funis e a simulação de uma “armadilha” geológica, onde as percolações de água e chorume puderam ser observadas externamente.

Concluída a construção dos dispositivos de simulação de lençol freático, procedeu-se à alimentação dos sistemas com água destilada e chorume em dias alternados. A água destilada foi utilizada para simular eventos de precipitação, enquanto as amostras de chorume foram adicionadas aos dispositivos correspondentes, identificados com o mesmo código de cada amostra (Figura 9). Os intervalos entre as aplicações foram estabelecidos de forma a garantir a completa percolação dos líquidos pelo meio poroso antes da adição subseqüente. Foram colocados em cada dispositivo 150 mL de água destilada e 100 mL de sua respectiva amostra de chorume.

Figura 9 – Preparo de dispositivos de simulação de lençol freático e colocação de água destilada e amostras de chorume. a) Materiais utilizados; b) Dispositivos montados; c) Colocação de água destilada; d) Colocação de amostra de chorume.

Fonte: autor.



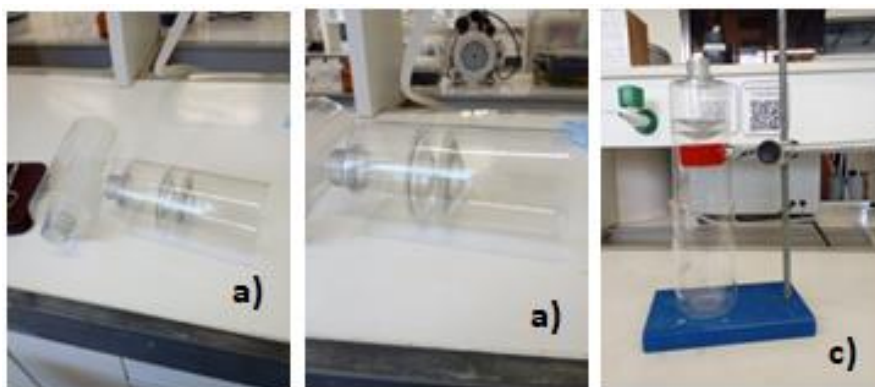
Para o preparo das amostras de chorume foram utilizadas amostras provenientes do aterro sanitário de Macaúbas (Amostra 1), de percolado bruto de chorume (Amostra 2) e do reservatório de chorume do “cocho” de caminhão compactador (Amostra 3) de coleta de RSU (figura 10).

Figura 10 – a) Amostra 1; b) Amostra 2; c) Origem da amostra 3.
Fonte: autor.



Para o preparo do dispositivo de fluxo de adsorção foram utilizadas embalagens plásticas de polipropileno de 500 mL (utilizadas para sabonetes líquidos), que foram devidamente higienizadas. As bases de duas embalagens foram cortadas e adaptadas para funcionar como o receptáculo das esponjas de rGO e GO no interior do dispositivo. O dispositivo foi montado em suporte universal (figura 11) e foi colocado um béquer de 500 mL em sua base para atuar como recipiente coletor da amostra adsorvida.

Figura 11 – Dispositivo de fluxo de adsorção. a) Preparo; b) Dispositivo montado.
Fonte: autor.



Uma vez maturado o líquido percolado nos sistemas dos dispositivos de simulação de lençol freático, procedeu-se à coleta das amostras percoladas na base dos dispositivos. Foram utilizadas seringas (10 mL) e agulhas descartáveis. As amostras foram coletadas inserindo-se as agulhas no terço superior das “armadilhas” geológicas

dos dispositivos e transferindo-se 30 mL de cada dispositivo para frascos de vidros identificados e com tampas (figura 12).

Figura 12 – a) Coleta de amostra com seringa em dispositivo de simulação de lençol freático; b) Armazenamento das amostras percoladas.

Fonte: autor.

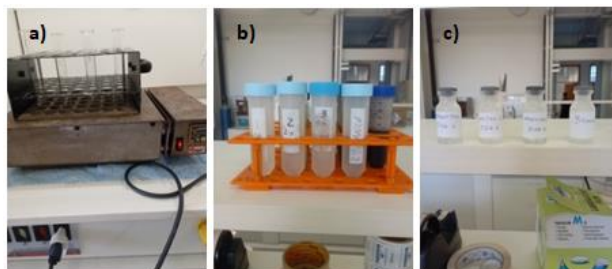


5.2. Digestão ácida das amostras percoladas do dispositivo de simulação de lençol freático

Obtidas as amostras de percolados dos dispositivos de simulação de lençol freático, procedeu-se à etapa de digestão ácida das amostras. A matriz de chorume é complexa e possui compostos de materiais orgânicos, inorgânicos, microrganismos e patógenos. Como o objetivo do projeto é o estudo da eficácia do uso de esponja de rGO como complemento ao tratamento de água realizado por ETAs e, uma vez que essas estações são capazes de tratar os componentes orgânicos, microrganismos e patógenos de efluentes contaminados, mas possuem capacidade limitada para tratar elementos potencialmente tóxicos metálicos, procedeu-se à análise somente dos elementos químicos selecionados na fase de pesquisas do referencial teórico, quais sejam: Zn, Cd e Pb nas amostras percoladas. Para tanto, foi realizada a digestão ácida das amostras com a utilização de bloco digestor, ácido nítrico e peróxido de hidrogênio (figura 12) conforme procedimento. As amostras digeridas, bem como a amostra digerida usada como “branco”, foram transferidas para tubos Falcon e seu volume foi completado com água destilada até 25 mL. De cada amostra foram retirados 6 mL, sendo 2 mL para cada elemento potencialmente tóxico pesquisado, para envio ao laboratório de análise de absorção atômica em chama (FAAS). Os elementos solicitados para análise de teor foram zinco, cádmio e chumbo e as amostras para análise foram armazenadas em frascos de vidro com tampa de borracha (figura 13); os tubos Falcon com as amostras digeridas foram conservados em geladeira para procedimentos posteriores.

Figura 13 – Digestão ácida. a) Bloco digestor contendo tubos de vidro para digestão; b) Amostras digeridas em tubos Falcon; c) Amostras em frascos de vidro para análise FAAS.

Fonte: autor.



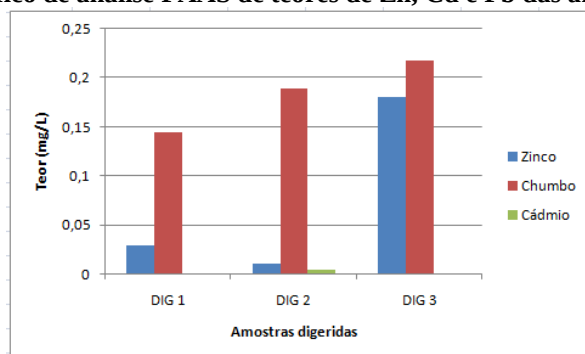
O resultado da análise por FAAS (Quadro 2) revelou que das três amostras de chorume a que se mostrava mais interessante para o objetivo do projeto era a amostra 3, originária do chorume de reservatório de caminhão compactador, pois, essa apresentou o maior teor de chumbo entre as amostras e acima do permitido pela legislação vigente sobre limites de contaminação para água potável (Portaria GM/MS nº 888/21) (anexo 2). A amostra apresentou teor de chumbo de 0,2176 mg/L, sendo que o máximo permitido pela portaria é 0,01 mg/L. Os teores de cádmio e zinco das amostras ficaram abaixo dos limites permitidos pela portaria, excetuando-se o cádmio na amostra 2 (0,0048 mg/L, limite da portaria: 0,003 mg/L). O teor de zinco da amostra 3 foi 0,1809 mg/L (limite da portaria: 5 mg/L); e o teor de cádmio na amostra 3 foi 0,0008 mg/L (limite da portaria: 0,003 mg/L). Dessa forma, a amostra 3 foi selecionada para os testes de adsorção com esponja de rGO e o chumbo foi selecionado como o elemento potencialmente tóxico alvo do projeto.

Quadro 2 – Resultado de análises FAAS das amostras digeridas

Código da amostra	Elementos químicos	Volume (mL)	Resultado encontrado em mg/L
DIG 01	Zn	2	0,1229
	Pb	2	0,4268
	Cd	2	0,0234
DIG 02	Zn	2	0,1042
	Pb	2	0,4717
	Cd	2	0,0269
DIG 03	Zn	2	0,2756
	Pb	2	0,4998
	Cd	2	0,0229
DIG Branco	Zn	2	0,0947
	Pb	2	0,2822
	Cd	2	0,0221

O gráfico de comparação de teores dos elementos, obtidos por FAAS (figura 14) apresenta os resultados dos teores de Zn, Cd e Pb analisados por FAAS das amostras 1, 2 e 3.

Figura 14 – Gráfico de análise FAAS de teores de Zn, Cd e Pb das amostras digeridas.



5.3. Síntese de esponja de rGO

Uma vez preparada e selecionada a amostra 3 para os testes com o dispositivo de fluxo de adsorção, iniciou-se a etapa de síntese de esponja tridimensional de rGO. Para tanto, o primeiro passo foi a síntese de GO pelo método modificado de Hummers. Foram realizadas três sínteses (Figura 15) utilizando-se ácido sulfúrico concentrado e permanganato de potássio para reagir com o grafite, criando camadas de grafeno e produzindo os grupos oxigenados (epóxidos, hidroxilas e carbonilas) e, utilizando o peróxido de hidrogênio para interromper a reação do permanganato de potássio.

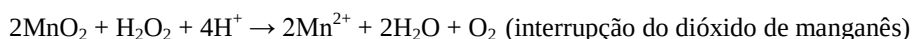
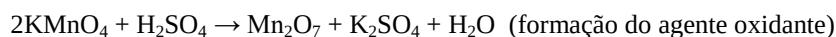
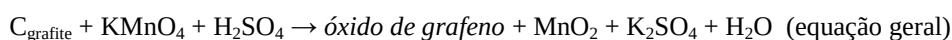
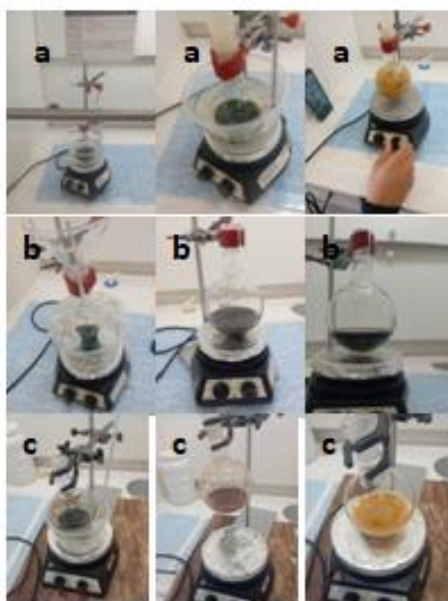
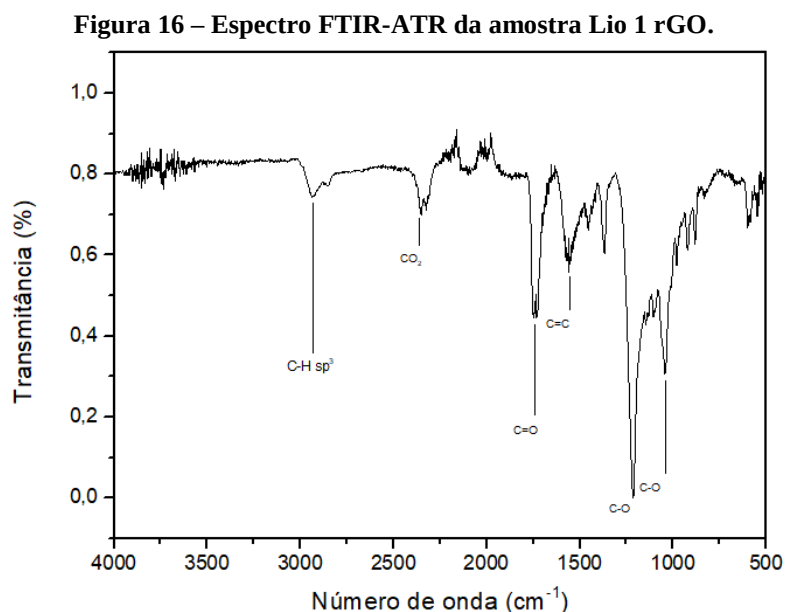


Figura 15 – Sínteses de GO. a) 1ª síntese de GO: acidificação (esquerda), oxidação (centro), interrupção (direita); b) 2ª síntese de GO: acidificação (esquerda), oxidação (centro), interrupção (direita); c) 3ª síntese de GO: acidificação (esquerda), oxidação (centro), interrupção (direita).

Fonte: autor.



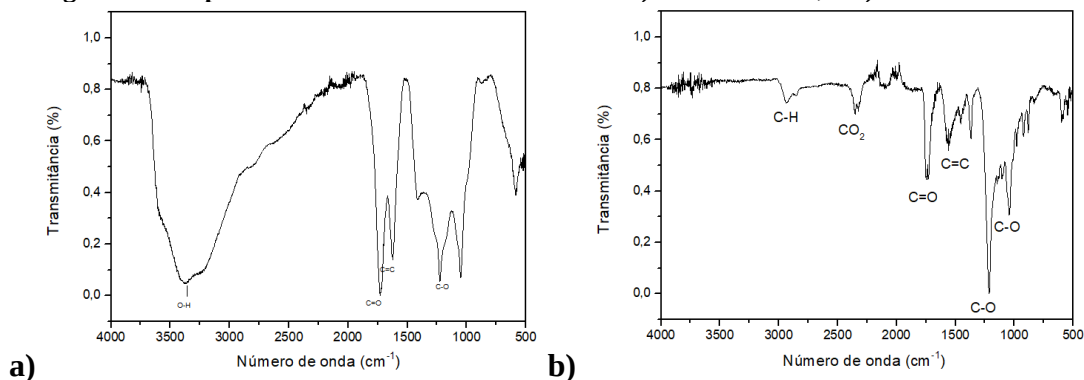
Após a primeira síntese de GO, produziu-se o rGO através do processo com utilização de reator hidrotérmico (autoclave) e liofilização. O rGO foi caracterizado por FTIR-ATR (figura 16) para a verificação da formação dos grupos funcionais oxigenados característicos do óxido de grafeno reduzido.



Como pode ser verificado na (figura 16) do espectro FTIR-ATR foram formados os grupos oxigenados, que estão em menor intensidade do que o esperado em espectros de GO como pode ser comparado na figura 17. A ausência de uma banda característica de grupos O-H ($3400 - 3200 \text{ cm}^{-1}$) indica que o óxido de grafeno foi reduzido. A banda observada em aproximadamente 2250 cm^{-1} é atribuída à absorção de CO_2 atmosférico e constitui um artefato instrumental comumente observado em espectros de FTIR-ATR, não estando relacionada à composição química da amostra.

Foram realizadas para efeito comparativo, análises por FTIR-ATR de amostras de esponja de GO e esponja de rGO (figura 17), esponjas essas obtidas pelo processo de exposição a temperatura acima de 80°C em estufa, produzidas à partir da liofilização 2 e, posteriormente, essas esponjas foram utilizadas no pré-teste do dispositivo de fluxo de adsorção, sendo que foram realizadas análises FAAS dos permeados coletados no béquer coletor do dispositivo de fluxo de adsorção nesses ensaios.

Figura 17 – Espectros de FTIR-ATR das amostras: a) Lio 2 GO café; e b) Lio 2 rGO café.



Pode-se observar, na Figura 17, referente à amostra de esponja de GO (Lio 2 GO café), a presença de bandas características dos grupos oxigenados típicos do óxido de grafeno, incluindo a banda larga atribuída ao estiramento O-H ($3400\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$), a banda correspondente ao grupo carbonila C=O ($\sim 1750\text{ cm}^{-1}$) e as bandas associadas às ligações C-O ($1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$). No espectro da amostra de esponja de rGO (Lio 2 rGO café), observa-se o desaparecimento da banda O-H e a redução da intensidade das bandas atribuídas aos grupos C=O e C-O, indicando a remoção parcial dos grupos oxigenados durante o processo de redução. Em conjunto, essas alterações espectrais evidenciam a conversão do óxido de grafeno (GO) em óxido de grafeno reduzido (rGO).

Na terceira síntese de GO todas as etapas da síntese apresentaram-se dentro dos critérios característicos do método modificado de Hummers, inclusive com a apresentação das cores esperadas em cada etapa. Essa síntese foi utilizada para a produção de esponjas de GO na liofilização 3 (como será descrito posteriormente) e, suas esponjas foram utilizadas nos ensaios definitivos com o dispositivo de fluxo de adsorção. A análise FAAS também foi realizada para esses ensaios de fluxo de adsorção com as amostras dessa síntese de GO.

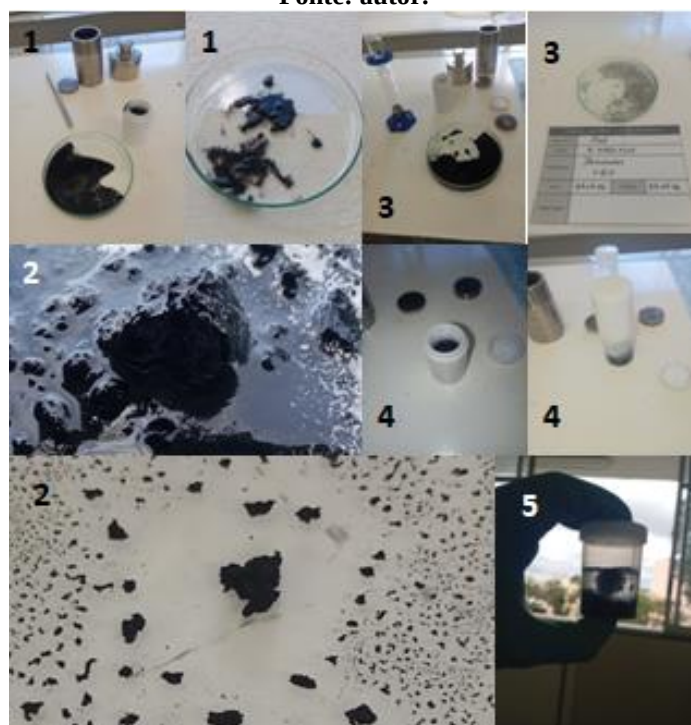
5.3.1. Síntese de esponja de rGO em reator hidrotérmico

Foram realizadas cinco tentativas de obtenção da esponja de rGO pelo processo com utilização de reator hidrotérmico, ou seja, exposição de amostras de GO à temperaturas acima de 100°C e pressões elevadas; todas as tentativas se mostraram insuficientes para a formação da estrutura tridimensional de esponja de rGO. O GO foi reduzido em todas as tentativas, pois, a reação de redução é produzida pela exposição do óxido de grafeno à temperatura acima de 60°C , porém, a estrutura de esponja esperada conforme Chabot *et al* (2014) não foi atingida. Foram utilizadas diversas temperaturas

(130, 180 e 200°C) e exposições por 12 e 24 horas e pôde ser observado visualmente que o GO era reduzido pela produção de cor escura no processo e, pôde-se também observar a aglutinação de partículas, com a formação de grânulos maiores à medida que aumentou-se a temperatura e o tempo de exposição em autoclave, mas sem a formação de uma estrutura tridimensional uniforme (figura 18).

Figura 18 – Tentativas de síntese de esponja de rGO por autoclavagem. As fotos estão numeradas conforme a ordem de tentativas; destaca-se a formação de grânulos da tentativa 2 e a demonstração da formação de duas fases da tentativa 5.

Fonte: autor.



Também, pode-se observar com o aumento de temperatura e tempo de exposição em autoclave a formação de duas fases distintas, o que é um indicativo de que o GO perdeu a sua característica de hidrofiliabilidade, tornando-se hidrofóbico, o que é esperado no rGO e desejado para a utilização como material complementar para os processos de tratamento de ETAs.

As dispersões de rGO obtidas nas duas primeiras tentativas foram submetidas à desumidificação sob vácuo em dessecador, com o objetivo de verificar se o processo com o uso de autoclave havia iniciado a formação da estrutura tridimensional característica da esponja. Após a secagem, observou-se apenas a formação de grânulos, não sendo identificada a formação da estrutura porosa esperada. A formação desses grânulos sugere que a redução do óxido de grafeno promoveu a aproximação e o rearranjo das folhas grafênicas, favorecendo o restabelecimento das interações π - π e o

aumento das forças de Van der Waals entre as camadas. Como consequência, ocorreu a aglomeração do material em estruturas granulares, indicando que as condições empregadas não foram suficientes para promover a auto-organização necessária à formação da esponja tridimensional de rGO.

As tentativas de síntese de esponja de rGO em reator hidrotérmico foram feitas utilizando-se 25 mL das dispersões de óxido de grafeno sintetizadas e armazenadas em tubos falcon de 50 mL. Para tanto, foi retirado o sobrenadante do tubo utilizando-se uma pipeta Pasteur até o volume de 25 mL. Procedeu-se, então, à homogeneização da solução de GO com movimentos manuais intensos para mistura. A dispersão de GO foi transferida para um cilindro de Teflon de 50 mL, que foi acondicionado no cilindro do autoclave.

Após o encerramento dos ciclos com o uso de autoclave, esperou-se que o sistema esfriasse até a temperatura ambiente e o conteúdo do cilindro de Teflon foi transferido para uma placa de Petri de vidro. Em todas as tentativas observou-se a formação de duas fases e a água foi retirada com a utilização de pipeta Pasteur diretamente do cilindro de Teflon e descartada. Como a perda da característica de hidrofiliabilidade do GO se acentua com o tempo de exposição à alta temperatura e pressão, ficou evidenciada a necessidade de aumentar o tempo de exposição em autoclave. Ainda assim, pôde-se observar visualmente que ocorreram aglutinações do rGO desde a primeira tentativa, com um epicentro de maior volume evidenciado na placa de Petri e diversas outras pequenas aglomerações espalhadas no entorno desse epicentro. Isso sugere que uma estrutura tridimensional começou a se formar, o que demonstra a perda de alguns grupos funcionais oxigenados e o retorno à estrutura hexagonal com aumento das ligações π - π .

O processo de desumidificação das duas primeiras tentativas foi feito colocando-se a placa de Petri com as dispersões de rGO em um dessecador com vácuo, onde permaneceram por aproximadamente 120 horas (5 dias). O resultado, obviamente, foi uma redução do volume das estruturas de rGO que começaram a ser formadas. Procedeu-se, então, à pesagem do material em balança digital e foram encontrados 0,0505 g correspondentes à 25 mL de dispersão de rGO.

Após a série de tentativas ficou, então, evidenciado que a estrutura tridimensional de esponja de rGO não seria obtida pelo método com o uso de autoclave, em contradição com o citado por Chabot *et al* (2014):

“(item 2.1.3.1) A produção de esponja de óxido de grafeno tem sido largamente reportada, utilizando um autoclave em temperaturas moderadamente altas (90-200°C) e elevada pressão de solução para reduzir GO e induzir a automontagem.”

Assim, foi necessária a mudança da rota de síntese, para tal, foi adotado o método de redução da esponja de óxido de grafeno por exposição à temperaturas acima de 60°C em estufa.

5.3.2. Secagem por liofilização de dispersões de GO e rGO

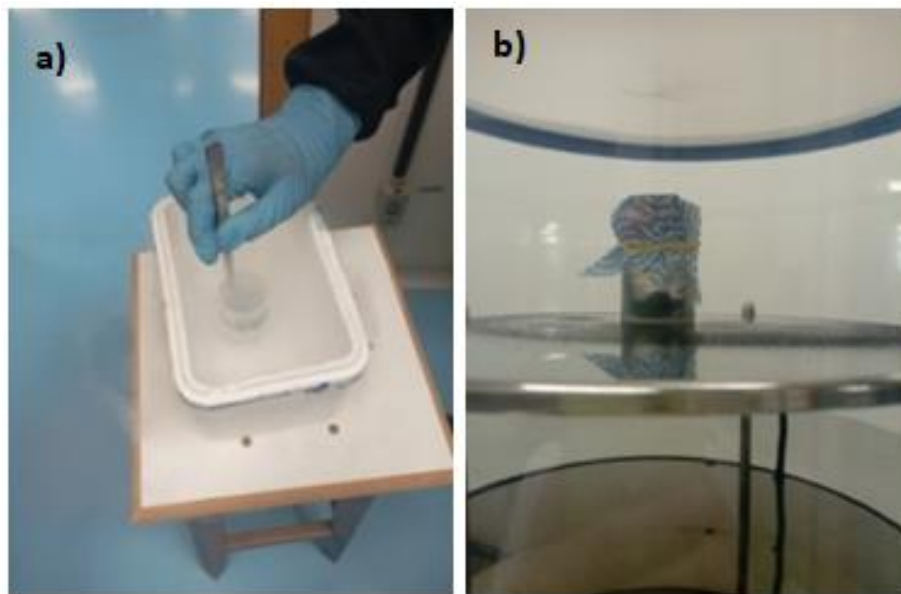
A liofilização retira a umidade das amostras por sublimação preservando suas estruturas. Nesse processo, o equipamento liofilizador produz vácuo e temperaturas baixíssimas em suas câmaras de amostras (próximo a -46°C e 100 mbar). As dispersões foram congeladas com o uso de nitrogênio líquido, para que a sublimação, passagem direta da água do estado sólido para o estado gasoso ocorresse. A aplicação de alto vácuo provoca a baixa pressão, o que faz com que a água congelada da amostra sublime. O processo de sublimação evita que a amostra sofra degradação térmica, ou, no caso do óxido de grafeno, seja exposta à reação química de redução devido à exposição a altas temperaturas para retirada de umidade por evaporação. Foram realizados três processos de liofilização de amostras.

5.3.2.1. Liofilização da amostra Lio 1 rGO (48 horas)

Na primeira tentativa de liofilização, o rGO da amostra ao sublimar vazou em forma de particulados pelos poros do “perfex” que tampava o recipiente plástico com a amostra, devido à convecção formada pela bomba de vácuo do liofilizador, perdendo parte da massa da amostra (figura 19). Não ocorreu a formação esperada de estrutura tridimensional de esponja e ficou evidente que na próxima tentativa de liofilização deveria ser utilizado outro tipo de tampa no recipiente plástico da amostra, sendo que essa deveria ser permeável para permitir a passagem do gás gerado pela sublimação, mas que fosse capaz de preservar a estrutura do GO ou do rGO e evitar o vazamento de particulados.

Figura 19 – Liofilização da amostra Lio 1 rGO. a) Congelamento com N₂; b) Evidência de vazamento de particulados de rGO pelos poros do perfex.

Fonte: autor.

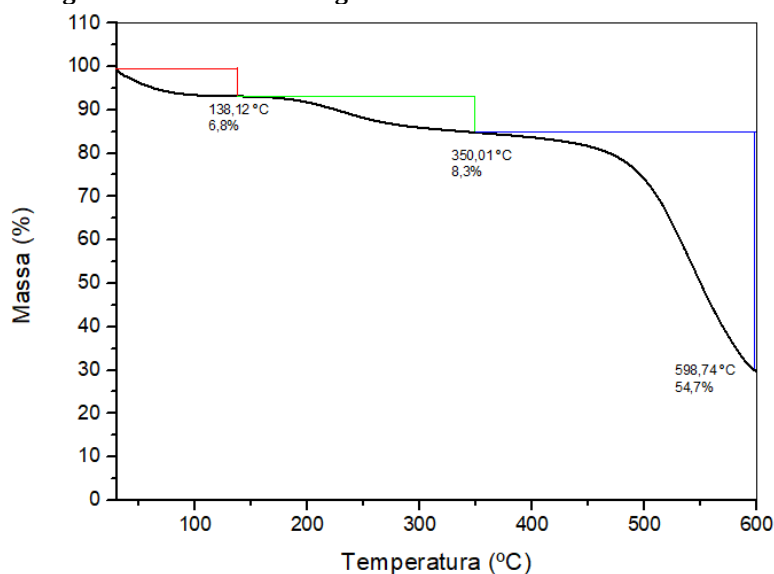


Apesar de não ter sido formada a estrutura tridimensional de esponja, foi recolhido 0,006 g da amostra Lio 1 rGO para realizar análise termogravimétrica por curvas TG/DTG para confirmação da composição química do óxido de grafeno reduzido (figura 20).

Os resultados demonstraram a formação do óxido de grafeno reduzido com perda de massa em três patamares: início em 27,27°C e fim em 138,12°C, com perda de massa de 6,8% referente a moléculas de H₂O; início em 138,12°C e fim em 350,01°C, com perda de massa de 8,3% referente às moléculas de grupos oxigenados; início em 350,01°C e fim em 598,75°C com perda de massa de 54,7% referente à pirólise de átomos de carbono.

O segundo patamar indica que o rGO, apesar de reduzido manteve considerável quantidade de grupos oxigenados, 8,3% de sua massa, empiricamente, espera-se em torno de 30% de grupos oxigenados no GO. Esses resultados encontrados encontram-se concernentes com os estudos realizados por Farah *et al* (2020) com óxidos de grafeno reduzidos.

Figura 20 – Análise termogravimétrica da amostra Lio 1 rGO.



5.3.2.2. Liofilização das amostras Lio 2 rGO analítico, Lio 2 GO café e Lio 2 GO seringa (48 horas)

Para a segunda tentativa de liofilização foram utilizadas amostras de GO e rGO (obtido em autoclave) e foram produzidas tampas revestidas internamente com filtro de café, com filtro analítico e tampa com a instalação externa de filtrilo de seringa (Figura 21). O intuito foi verificar e determinar um modelo de vedação de recipiente plástico que permitisse a sublimação da amostra, a volatização do gás e a preservação da estrutura da amostra, obviamente, procurando sintetizar a estrutura tridimensional de esponja. Os resultados foram bastante reveladores: 1) a estrutura tridimensional de esponja não foi formada na amostra de rGO; 2) a estrutura tridimensional de esponja foi formada nas amostras de GO; 3) as tampas revestidas internamente com os filtros de café e analítico demonstraram nas paredes internas dos recipientes plásticos a projeção de particulados; 4) a tampa com a instalação externa de filtrilo de seringa exibiu o recipiente plástico com uma quantidade mínima, quase limpo, de particulados; 5) a pesagem das amostras que possuíam um mesmo volume inicial de solução (25 mL) antes da liofilização demonstrou que a tampa com filtro de seringa apresentava um peso de massa menor do que as tampas de filtros de café e analítico, indicando que uma maior quantidade de umidade foi sublimada nessa amostra em relação às outras (tabela 8).

Esses dois fatores: não projeção de particulados (preservação de estrutura) e maior sublimação de umidade determinaram a tampa com filtrilo de seringa como o

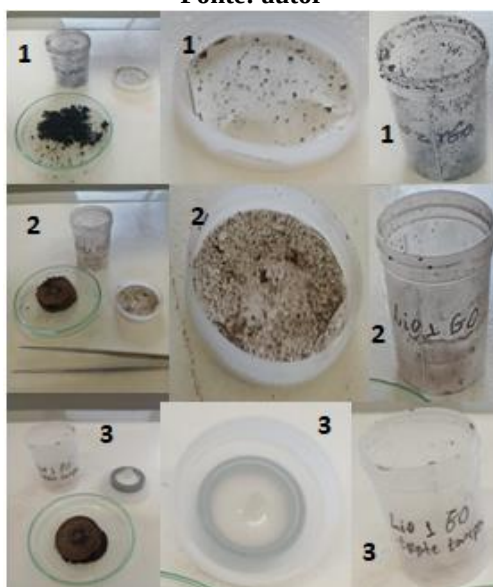
melhor modelo de tampa de recipientes de liofilização para a continuidade dos experimentos.

Tabela 8 – Comparação entre a eficiência dos filtros de tampas de recipientes plásticos para liofilização de amostras

Tipo de tampa	Tipo de amostra	Massa liofilizada (g)	Observações
Filtro analítico	rGO (autoclave)	0,0786	Amostra ficou granulada e não formou esponja; demonstrou projeção de particulados no recipiente plástico.
Filtro de café	GO	0,0745	A amostra apresentou a formação de estrutura tridimensional esponjosa; demonstrou maior projeção de particulados no recipiente do que a amostra com filtro analítico.
Filtrilo de seringa	GO	0,0518	Apresentou a formação de estrutura tridimensional esponjosa; demonstrou uma quantidade mínima de projeção de particulados no recipiente plástico.

Figura 21 – Testes de liofilização com tampas diversas: 1) Tampa com filtro analítico; 2) Tampa com filtro de café; 3) Tampa com filtrilo de seringa.

Fonte: autor



O segundo teste de liofilização comprovou a necessidade de mudança na rota de síntese da esponja de rGO. Ao contrário do que havia sido identificado através do referencial teórico, ficou evidente que o processo com utilização de reator hidrotérmico não estava conseguindo produzir a estrutura de esponja, porém, a liofilização de amostras de GO conseguia esse resultado e, como uma das formas de produzir a redução do óxido de grafeno é o tratamento térmico de amostras com exposição a temperaturas elevadas (acima de 60°C), optou-se em produzir nova síntese de GO, liofilizar as amostras em recipientes plásticos com tampas de filtrilo de seringa e fazer o

tratamento térmico das amostras liofilizadas em estufa, para obter assim, esponjas de rGO no resultado final.

5.3.2.3. Liofilização das amostras Lio 3 GO seringa (48 horas)

A terceira tentativa de liofilização foi feita de forma objetiva utilizando-se somente amostras de GO em recipientes com tampas em que foram instalados externamente filtrilos de seringa, o liofilizador operou com temperatura de -46°C e na pressão de 100 mbar. As amostras continham um volume de 30 mL de solução de GO cada e foram liofilizadas por aproximadamente 50 horas (Figura 22).

Figura 22 – a) Amostras de GO para liofilização com tampa de filtrilo de seringa; b) Amostras de GO após a liofilização apresentando volume expandido com estrutura de esponja; c) Amostras de GO com o volume sendo adensado e apresentando estrutura esponjosa e a cor escura característica.

Fonte: autor.



O resultado das amostras, como esperado, foi uma estrutura esponjosa de GO, apresentando volume bastante expandido devido à baixa pressão de 100 mbar. Após a retirada das amostras do liofilizador e o transporte das mesmas para o laboratório, as amostras foram armazenadas sobre bancada e começaram a apresentar um comportamento de adensamento de sua estrutura, ao mesmo tempo em que a sua cor passou a apresentar o escurecimento característico do óxido de grafeno.

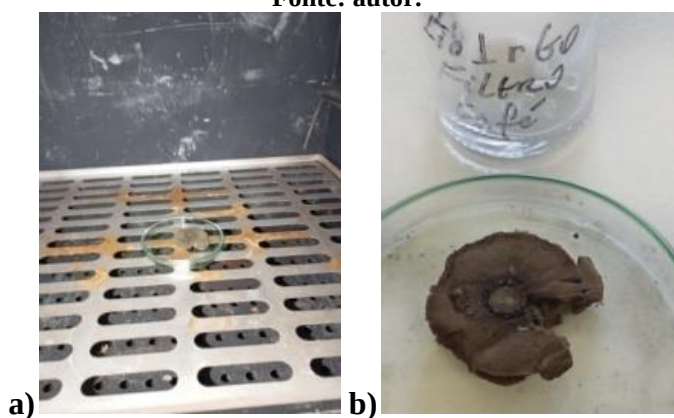
5.3.3. Redução de amostra de GO para rGO em estufa

Após a definição de uma nova estratégia para a redução do óxido de grafeno, optou-se por descontinuar a rota de síntese baseada na rota hidrotérmica, uma vez que os resultados obtidos não conduziram à formação da estrutura tridimensional desejada. Em substituição, foi adotado um método de redução térmica, baseado na exposição da esponja de óxido de grafeno (GO) a temperaturas superiores a 60°C em estufa. Dessa forma, foi realizado um ensaio preliminar utilizando uma amostra de esponja de GO previamente obtida por liofilização, com o objetivo de avaliar a viabilidade da conversão do material em esponja de óxido de grafeno reduzido (rGO). A amostra de

GO utilizada havia sido processada na segunda tentativa de liofilização e apresentava estrutura tridimensional de esponja. A amostra foi depositada em uma placa de Petri e colocada em estufa a temperatura acima de 70°C por 2 horas (figura 23). Para análises por FTIR-ATR foram retirados pequenos fragmentos de amostras antes e depois do processamento em estufa, conforme já abordado anteriormente nas análises realizadas com as amostras Lio 2 GO café e Lio 2 rGO café, ficando comprovada a formação de estrutura tridimensional de esponja de óxido de grafeno reduzido. As sínteses de esponja de rGO passaram, então, a serem feitas seguindo essa rota de síntese.

Figura 23 – a) Amostra de esponja de GO em estufa; b) Amostra de esponja de GO em placa de Petri.

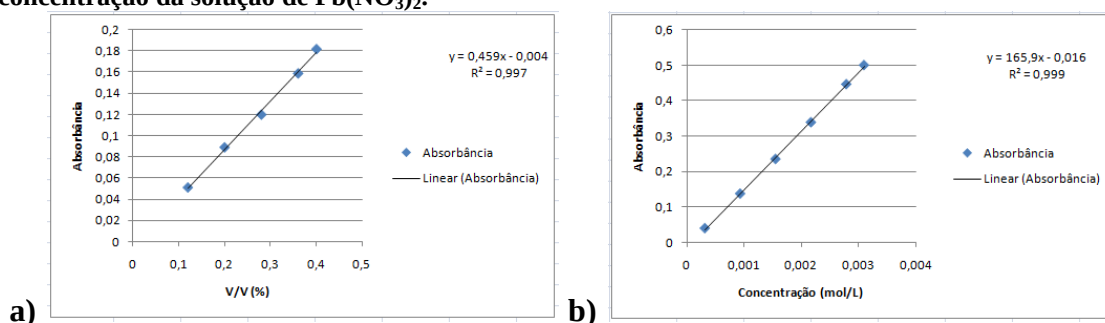
Fonte: autor.



5.4. Curvas analíticas para quantificação de chumbo em solução

No intuito de obter-se parâmetros para comprovação da eficiência de adsorção da esponja de rGO (e de GO) foram preparadas soluções padrão com a amostra DIG 3 e, com nitrato de chumbo II para os testes de fluxo de adsorção. Para a quantificação indireta da concentração de chumbo nas amostras e avaliação da eficiência dos ensaios de adsorção, foram construídas curvas analíticas por espectrofotometria na região do ultravioleta-visível (UV-VIS), utilizando-se os valores de absorbância obtidos para soluções padrão preparadas em diferentes concentrações. As curvas analíticas apresentaram $r = 0,997$ para a solução da amostra DIG 3 e $r = 0,999$ para a solução de nitrato de chumbo II (figura 24).

Figura 24 – a) Curva analítica V/V (%) da solução da amostra DIG 3; b) Curva analítica de concentração da solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

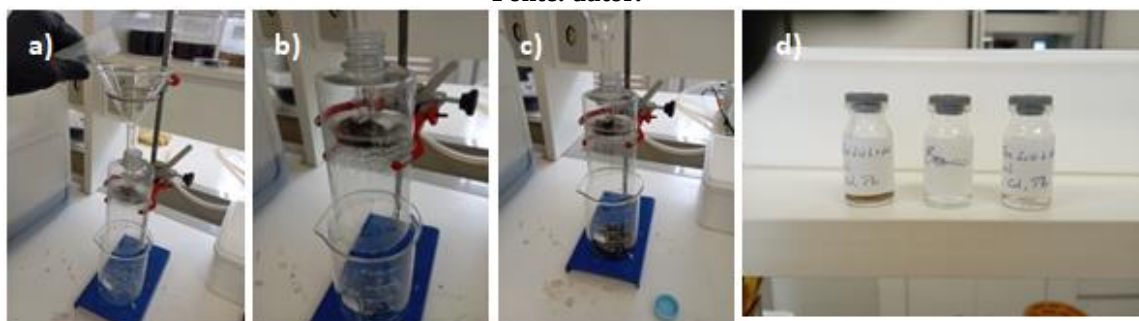


5.5. Pré-teste com o dispositivo de fluxo de adsorção

Com a finalidade de verificar a eficácia do sistema de fluxo de adsorção foram realizados testes com amostras de esponjas de rGO e GO, utilizando-se da solução padrão da amostra DIG 3 produzida para a curva analítica. O sistema funcionou de forma satisfatória (figura 25) e puderam ser feitas diversas observações. Os ensaios foram realizados com as amostras de esponjas Lio 2 rGO e Lio 2 GO. Em ambos os ensaios foram adicionados ao sistema de fluxo de adsorção 32,5 mL de solução padrão da amostra DIG 3. Durante os ensaios de adsorção, observou-se que a esponja de óxido de grafeno reduzido (rGO) não manteve integralmente sua integridade estrutural ao entrar em contato com a solução, ocorrendo o desprendimento e o carreamento de parte do material para o béquer coletor juntamente com o efluente permeado. A esponja de óxido de grafeno (GO), por sua vez, apresentou maior estabilidade mecânica e melhor preservação da estrutura tridimensional durante o ensaio. Entretanto, também foi observado o desprendimento de pequenas quantidades de material, embora em proporção significativamente inferior a verificada para a esponja de rGO.

Figura 25 – Pré-teste com o sistema de fluxo de adsorção. a) Teste com esponja de rGO; b) Aspecto da esponja de rGO após o pré-teste; c) Aspecto da esponja de GO após o pré-teste; d) Amostras de soluções adsorvidas de rGO e GO após centrifugação para análise FAAS.

Fonte: autor.



Uma vez comprovada a eficácia do sistema de fluxo de adsorção foram realizados os ensaios de adsorção com as esponjas de GO e rGO produzidas na terceira liofilização com redução do óxido de grafeno por exposição a temperatura elevada em estufa.

5.6. Resultados dos ensaios de fluxo de adsorção com esponja de rGO e GO

As soluções permeadas coletadas pelo béquero coletor passaram por centrifugação (5.000 RPM x 10 minutos), para coleta de amostra do sobrenadante para análise por FAAS. Foram recolhidos 2 mL de cada solução permeada e foi feita a análise de teor de chumbo (Quadros 3 e 4).

Foram realizados seis ensaios com o dispositivo de fluxo de adsorção utilizando as esponjas de GO produzidas na terceira liofilização. Para a liofilização foram preparadas 6 amostras com 30 mL de dispersão de GO cada. Dessas amostras, 4 esponjas de GO foram expostas em estufa com temperatura acima de 80°C por duas horas, para promover a redução do óxido de grafeno. As esponjas de rGO que foram utilizadas nos ensaios de fluxo de adsorção originaram amostras com os códigos de amostras permeadas (Per): Per Lio 3 rGO Dig 3 (em duplicatas 1 e 2) para ensaios com a solução da amostra DIG 3; e, Per Lio 3 rGO Nit (em duplicata 1 e 2) para os ensaios com as amostras da solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, todas permeadas no dispositivo de fluxo de adsorção. Além dessas, foram realizados ensaios com esponjas de GO, cujas amostras receberam a codificação Per Lio 3 GO Dig 3 (em duplicatas 1 e 2), essas para as amostras permeadas com solução da amostra DIG 3. Assim, duas esponjas de rGO foram utilizadas para testes com solução da amostra DIG 3; duas esponjas de GO foram utilizadas para testes com solução da amostra DIG 3; e duas esponjas de rGO foram utilizadas para testes com solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Os resultados das análises por espectroscopia de absorção atômica por chama (FAAS) estão nos Quadros 3 e 4.

Quadro 3 – Resultados dos teores de Pb das análises de FAAS dos ensaios com fluxo de adsorção com soluções da amostra DIG 3

Ensaio	Amostra	Teores (mg/L)			
		Pb amostra DIG 3	Pb amostras DIG 3 Permeadas	Teor de Pb adsorvido	Eficiência de adsorção (%)
1	Per Lio 3 rGO Dig 3 (1)	0,2176	0,0450	0,1726	79,32
2	Per Lio 3 rGO Dig 3 (2)	0,2176	0,0618	0,1558	71,60
3	Per Lio 3 GO Dig 3 (1)	0,2176	< 0,02	< 0,02	~100
4	Per Lio 3 GO Dig 3 (2)	0,2176	< 0,02	< 0,02	~100

Teor máximo de potabilidade de água (mg/L): Pb = 0,01; LD do espectrômetro de FAAS: < 0,02

Quadro 4 - Resultados dos teores de Pb das análises de FAAS dos ensaios com fluxo de adsorção com soluções de nitrato de chumbo II

Ensaio	Amostra	Teores (mg/L)			
		Solução Pb(NO ₃) ₂	Pb amostras Pb(NO ₃) ₂ Permeadas	Teor de Pb adsorvido	Eficiência de adsorção (%)
5	Per Lio3 rGO Nit 1	14.872,55	15.548,60	(676,05)	Inconclusivo
6	Per Lio3 rGO Nit 2	14.872,55	14.612,55	260	1,75

Na análise de teor de Pb por FAAS (Quadro 3) das soluções da amostra DIG 3 evidenciou-se que as amostras dos ensaios 1 e 2 tiveram o Pb adsorvido com eficiência de adsorção da esponja de rGO de 75,46% (média), porém, as amostras não se tornaram potáveis em relação ao Pb. As amostras dos ensaios 3 e 4 tiveram o Pb adsorvido com eficiência de adsorção da esponja de GO próximo de 100%.

Na análise de teor de Pb por FAAS (Quadro 4) com solução de nitrato de chumbo II, evidenciou-se que a amostra do ensaio 6 teve eficiência de adsorção da esponja de GO de 1,75% e, a amostra do ensaio 5 obteve um resultado inconclusivo. Lembrando de que a solução de nitrato de chumbo II foi utilizada para se analisar o chumbo isolado de outros componentes que podem estar na matriz da amostra DIG 3; a solução de nitrato de chumbo II não é utilizada para parâmetros de potabilidade, mas tão somente de análise qualitativa ou semi-quantitativa de adsorção de Pb pelas esponjas de rGO. As esponjas de GO apresentaram resultados com uma capacidade de adsorção maior do que as esponjas de rGO, provavelmente, devido a maior intensidade de ocorrência de grupos oxigenados no GO do que no óxido de grafeno reduzido.

Foram realizados dois ensaios 1 e 2 (Quadro 5), para análise de espectroscopia na região do UV-VIS utilizando as curvas analíticas construídas, para referenciar concentrações das soluções após os ensaios de adsorção. Foram retirados dos béqueres coletores 5 mL de cada amostra permeada para as análises. Os volumes coletados foram diluídos em balões de 25 mL mantendo o padrão das curvas analíticas (% V/V) construídas para a solução da amostra DIG 3.

Quadro 5 - Resultados das análises de UV-VIS dos testes com fluxo de adsorção

Teste	Amostra	λ (nm)	A	C curva analítica (% v/v)	C da amostra permeada (% v/v)	C adsorvida (% v/v)	Eficiência adsorvida (%)
1	Per Lio 3 rGO Dig 3	302	0,078	0,2026	0,1786	0,024	11,85
2	Teste Per Lio 2 GO Dig 3	301	0,078	0,2026	0,1786	0,024	11,85

λ = comprimento de onda; A = Absorbância; C = concentração

Os resultados das análises de espectroscopia por UV-VIS realizadas com os ensaios de fluxo de adsorção com esponjas de GO e rGO (Quadro 5), demonstraram eficiência de adsorção de ambas as esponjas de GO e rGO de 11,85% em relação às concentrações da solução da amostra DIG 3. Portanto, na análise por espectroscopia de UV-VIS, as esponjas de rGO e GO se mostraram com comportamento adsorptivo semelhante.

5.7. Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o objetivo de caracterizar a morfologia e a composição química das esponjas de óxido de grafeno reduzido (rGO) produzidas, amostras do material foram submetidas à análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Adicionalmente, foi empregada a espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) para identificação qualitativa dos elementos químicos presentes nas amostras. Também foi realizado o mapeamento químico por EDS, permitindo a obtenção de mapas bidimensionais da distribuição espacial dos elementos constituintes das esponjas.

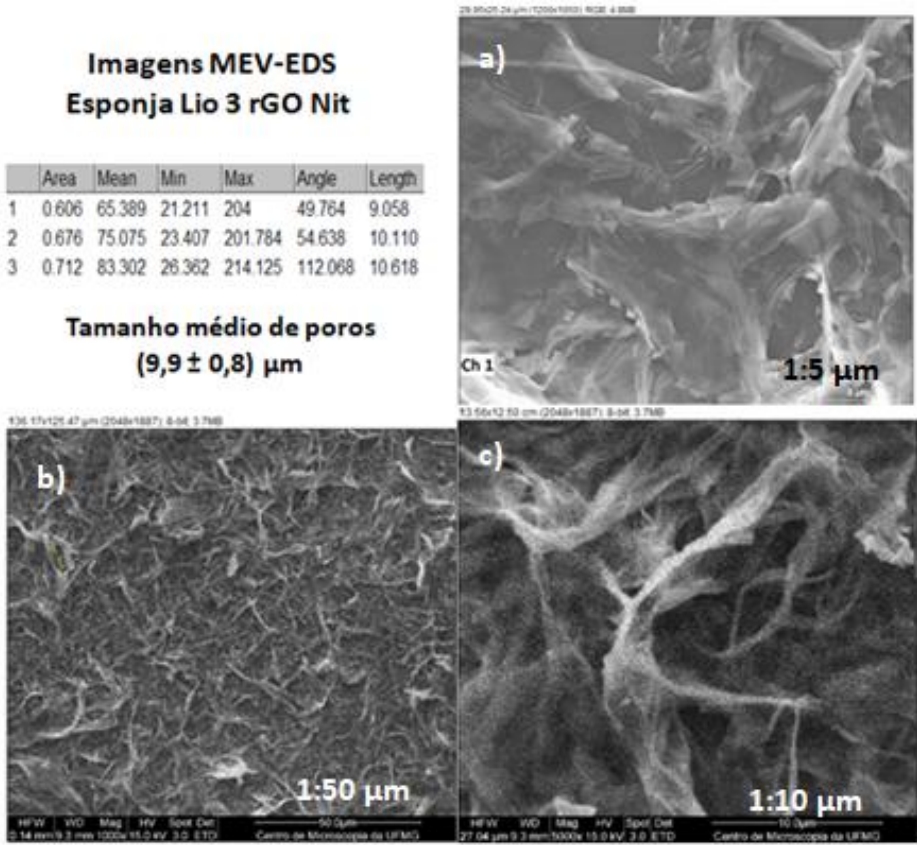
Nas imagens por microscopia eletrônica de varredura (Figura 26), podem-se ser observadas as amostras de rGO após ensaio de adsorção com solução de nitrato de chumbo II. Utilizando-se o software Image J, foram mensurados poros das amostras para cálculo de tamanho médio dos poros. A amostra de rGO adsorvida com nitrato de chumbo II apresentou um tamanho médio de poros de 9,93 μm (9.930 nm). Segundo a IUPAC, estruturas esponjosas são consideradas como macro poros, quando o tamanho de seus poros é superior a 50 nm. Os macro poros facilitam a drenagem de líquidos pelo interior da estrutura esponjosa de rGO, favorecendo a adsorção através de interações de seus grupos oxigenados com os íons metálicos, no caso, com os íons Pb^{2+} .

Nas imagens de microscopia eletrônica, através da análise por elétrons retroespalhados (BSE), também se pôde observar a presença de regiões nas amostras com contrastes mais claros (Figura 26). Com essa técnica de imagens por elétrons retroespalhados, a maior quantidade de elétrons presentes em metais com maior número atômico (Z) faz com que as regiões das imagens onde esses elementos químicos estejam localizados apareçam mais brilhantes. Na análise MEV por elétrons retroespalhados, essas áreas mais claras correspondem a aglomerações de elementos químicos com número atômico (Z) maiores. Como o número atômico do chumbo é 82 e ele é o elemento das amostras com maior Z, isso evidencia a adsorção do chumbo nessas áreas.

Lembrando de que nas imagens o chumbo pode estar aglomerado em algumas regiões, porém, ele foi adsorvido em todos os sítios de adsorção de grupos oxigenados presentes na superfície das amostras que tiveram contato com a solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Essas informações evidenciam uma estrutura tridimensional de esponja de rGO nas amostras com adsorção de chumbo.

Figura 26 – Análise por MEV/EDS. a) Regiões da esponja de rGO adsorvida com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, escala 1:5 μm , evidenciando áreas de contraste mais claras com a presença de chumbo; b) Esponja de rGO adsorvida com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, escala 1:50 μm , com tamanho médio de poros de 9,93 μm ; c) Regiões da esponja de rGO adsorvida com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, escala 1:10 μm , evidenciando áreas de contraste mais claras com a presença de chumbo.

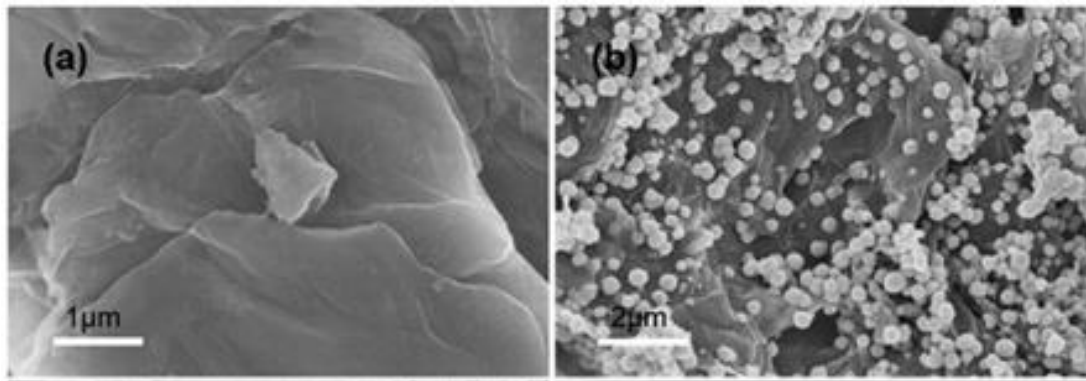
Fonte: Centro de Microscopia Eletrônica da UFMG.



Segundo Liu *et al* (2020), que trabalhou com pesquisas sobre a adsorção do Fe_3O_4 em óxido de grafeno reduzido, a caracterização por imagens de microscopia eletrônica de varredura demonstra os sítios de adsorção condizentes com a aglomeração de íons metálicos que interagem com os grupos oxigenados do rGO, formando nas

imagens aglomerados de contraste mais claros evidenciando esses sítios de adsorção no óxido de grafeno reduzido (Figura 27).

Figura 27 – a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de óxido de grafeno; b) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de óxido de grafeno reduzido apresentando nas cores claras de contraste sítios de adsorção preenchidos por Fe.



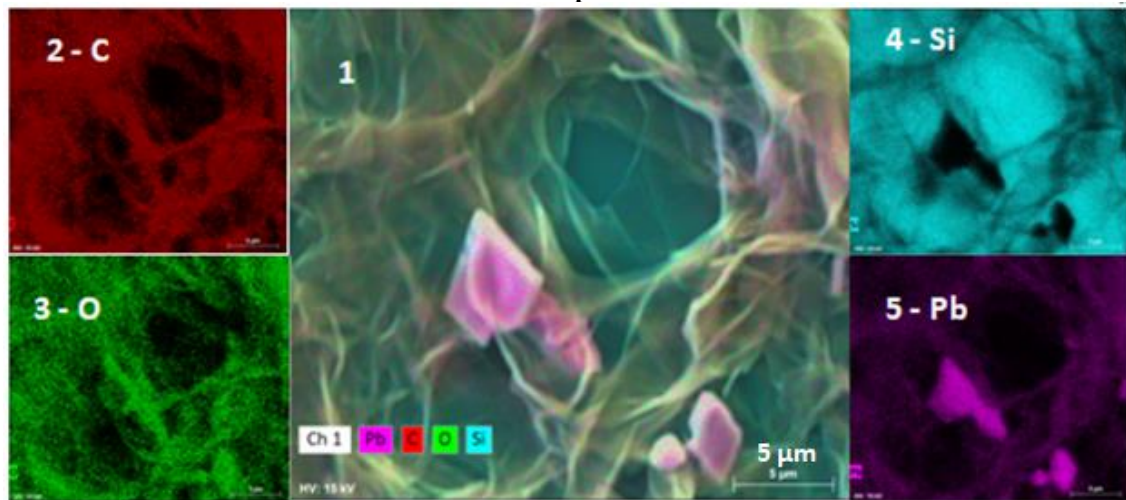
A análise por espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS) associada ao mapeamento químico permitiu avaliar a distribuição elementar da amostra de esponja de rGO, após o ensaio de adsorção com solução de nitrato de chumbo II. Conforme observado na figura 28, os mapas elementares evidenciam a presença de carbono e oxigênio, elementos característicos da estrutura do óxido de grafeno reduzido, bem como sinais atribuídos ao chumbo distribuídos sobre toda a superfície do material.

A detecção de chumbo por EDS sugere a retenção desse elemento na superfície da esponja após o contato com a solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, indicando a ocorrência de interação entre o adsorbato e o adsorvente. Essa retenção pode estar associada à elevada área superficial do material e à presença de grupos oxigenados remanescentes na estrutura do rGO, capazes de atuar como sítios de adsorção para íons metálicos. Entretanto, deve-se ressaltar que a análise por EDS possui caráter predominantemente qualitativo ou semiquantitativo, sendo influenciada pela topografia da amostra, profundidade de análise e composição do substrato utilizado para fixação.

A presença de silício detectada na análise é atribuída principalmente ao suporte utilizado durante a preparação da amostra para microscopia eletrônica, não fazendo parte da composição original do material adsorvente.

Figura 28 – EDS e mapeamento da amostra Lio 3 rGO Nit. 1) Mapeamento de composição química da amostra Lio 3 rGO Nit; 2) Carbono contido na amostra; 3) Oxigênio contido na amostra; 4) Silício contido na placa de suporte da amostra fixada no stub; 5) Chumbo adsorvido da solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ pela esponja de rGO.

Fonte: Centro de Microscopia Eletrônica da UFMG.



Em conjunto, os resultados de EDS e do mapeamento químico confirmam a presença de chumbo na superfície da esponja após o ensaio de adsorção, fornecendo evidências complementares da capacidade do rGO em remover íons Pb^{2+} de soluções aquosas.

6. CONCLUSÃO

O presente trabalho permitiu o desenvolvimento e a avaliação de uma esponja tridimensional de óxido de grafeno reduzido (rGO) com potencial aplicação na remediação de águas contaminadas por lixiviados de resíduos sólidos urbanos. Inicialmente, foram construídos dispositivos experimentais capazes de simular a percolação de chorume em lençóis freáticos, possibilitando a obtenção de matrizes aquosas contaminadas para os ensaios de adsorção.

As análises por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) permitiram identificar a presença de Zn, Cd e Pb nas amostras estudadas, sendo o chumbo selecionado como elemento-alvo devido à sua maior relevância para os objetivos do trabalho e ao seu potencial risco ambiental. A etapa de síntese do óxido de grafeno pelo método modificado de Hummers foi realizada com sucesso, produzindo material com características compatíveis às descritas na literatura. Posteriormente, a obtenção das esponjas tridimensionais por liofilização mostrou-se eficiente, especialmente quando utilizada a configuração de tampa com filtrilo de seringa, que favoreceu a preservação da estrutura porosa do material.

A rota inicialmente proposta para redução do óxido de grafeno por tratamento hidrotérmico em autoclave não apresentou resultados satisfatórios para a formação das esponjas de rGO, sendo necessária a adoção de uma rota alternativa baseada no tratamento térmico das esponjas de GO em estufa. Essa estratégia mostrou-se eficaz, permitindo a obtenção das esponjas de rGO, fato confirmado pelas análises de FTIR-ATR e TG/DTG.

Os ensaios de adsorção realizados em dispositivo de fluxo demonstraram a capacidade das esponjas de GO e rGO em remover Pb^{2+} de soluções aquosas. As esponjas de GO se mostraram com maior eficiência adsorptiva de Pb^{2+} em meio aquoso do que as esponjas de rGO e, o estudo pode estar subestimado, pois, podem ter sido adsorvidos outros compostos e elementos potencialmente tóxicos além do chumbo. Embora tenha sido observado carregamento parcial do material durante os ensaios, os resultados obtidos indicam que ambos os materiais apresentam potencial para aplicação como adsorventes complementares em sistemas de tratamento de água.

As análises por microscopia eletrônica de varredura associada à espectroscopia por dispersão de energia (MEV/EDS) confirmaram a morfologia tridimensional das

esponjas produzidas e evidenciaram a presença de chumbo adsorvido na superfície do rGO após os ensaios, corroborando os resultados obtidos pelas análises químicas. O mapeamento elementar demonstrou distribuição do metal adsorvido ao longo da estrutura do material, confirmando sua interação com os sítios ativos presentes na esponja.

Dessa forma, os resultados obtidos permitem concluir que a esponja de óxido de grafeno reduzido apresenta potencial para aplicação na remoção de chumbo em águas contaminadas, podendo atuar como material complementar aos processos convencionais empregados em Estações de Tratamento de Água (ETAs).

Como perspectivas futuras, estudos adicionais serão necessários para aprimorar a resistência mecânica do material, avaliar sua regeneração e ampliar a investigação para outros contaminantes. A técnica de ICP/MS (Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente) deverá ser utilizada para as análises químicas de eficiência adsortiva das esponjas de GO e rGO, por se tratar de uma técnica capaz de detectar teores de elementos potencialmente tóxicos em partes por bilhão (ppb). Os resultados alcançados demonstraram a viabilidade da utilização de esponjas de GO e rGO como adsorventes promissores para aplicações ambientais, sendo necessário o estudo de viabilidade técnica e econômica.

7. REFERÊNCIAS

BIBI, Amina; **SAYADI** Sami; **ABU-DIEYEH**, Mohammed; **ZOUARI**, Nabil; **AL-GHOUTI**, Mohammed A. *Adsorption of phenol and bisphenol-A by activated carbon and graphene oxide: a comparative study*. Springer Nature Link, volume 32, 2025.

CHABOT, Victor; **HIGGINS**, Drew; **YU** Aiping; **XIAO**, Xingcheng; **CHEN**, Zhongwei; **ZHANG**, JiuJun. *A review of graphene and graphene oxide sponge: material synthesis and applications to energy and the environment*. Energy and Environmental Science. Royal Society of Chemistry. Review, Received 11th October 2013, Accepted 11th February 2014. DOI: 10.1039/c3ee43385d. www.rsc.org/ees.

D'ALMEIDA, Maria Luiza Otero; **VILHENA**, André. *Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado*. IPT/CEMPRE, 2.ed. São Paulo, 2000.

FARAH, Shereen; **FARKAS**, Attila; **MADARÁSZ**, János; **LÁSZLÓ**, Krisztina. *Comparison of thermally and chemically reduced graphene oxides by thermal analysis and Raman spectroscopy*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2020.

JAHAN, N.; **ROY**, H.; **REAZ**, A.H.; **ARSHI**, S.; **RAHMAN**, E.; **FIROZ**, S.H.; **ISLAM**, M.S. *A comparative study on sorption behavior of graphene oxide and reduced graphene oxide towards methylene blue, Case stud.* Chem. Environ. Eng. 6 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100239>.

LEITE, Nayanne Maria Gonçalves; **PINHEIRO**, Antônio Rondinelly da Silva; **MADEIRA**, Carina Santos Ribeiro; **BRITO**, Rondon Madeira de; **SOUZA**, Maxwell Onajart Abidiel Júnior de; **ARAÚJO**, Carlos Henrique da Nóbrega Linhares; **MELO**, José Ulisses Lourenço de; **RIBEIRO**, George Nascimento. *A influência da disposição final dos resíduos sólidos nos recursos hídricos: uma revisão sistemática*. Brazilian Journal of Development, 2021.

LIU, Zahnmeng; **GAO**, Zhimin; **XU**, Lichun; **HU**, Fengping. *Polyrrole modified magnetic reduced graphene oxide composites: synthesis, characterization and application for selective lead adsorption*. RSC advances, 2020.

MOSHARI, Mohsa; **MEHREHJEDY**, Amin; **HEIDARI-GOLAFZANIA**, Mahdi; **RABBANI**, Mahboubeh; **FARHADI**, Saeed. *Adsorption study of lead ions onto*

sulfur/reduced graphene oxide composite. Chemical Data Collections, volume 11, 2021.

NIU, Zhiqiang; CHEN, Jun; HNG, Huey Hoon; MA, Jan; CHEN, Xiaodong. **A leaving strategy to prepare reduced graphene oxide foams**. Advanced Materials, 2012.

OLIVEIRA, Anthony Garotinho Barros Assed Matheus de; LIMA, Andreza Menezes; CARVALHO, Roberto Bentes de; PINHEIRO, Wagner Anacleto. **Síntese de Óxido de Grafeno**. Revista Matéria, 2022.

OLIVEIRA, Dorian Lesca de; SANTANA, Genilson Pereira. **Influência do aterro municipal de Manaus sobre as águas superficiais da circunvizinhança: um enfoque ao estudo de metais pesados**. Instituto de Geografia, UFU. 2009. Em: Caminhos de Geografia – revista online (<http://www.ig.ufu.br/revista/caminhos.html>).

PAIVA, Donald L.; LAMPMAN Gary M.; KRIZ George S.; VYVYAN, James R. **Introdução à espectroscopia**. Cengage Learning, 4ª edição, 2010.

POURJAVID, Mohammad R.; ARABIEH, Masoud; SEHAT, Ali A.; REZAEI, Mohammad; HOSSEINI, Majid H.; YOUSEFI, Seyed R.; JAMALI Mohammad. **Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Pb(II) and Cd(II) in Natural Samples After Column Graphene Oxide-based Solid Phase Extraction Using 4-Acetamidthiophenol**. In J. Braz. Chem. Soc. Vol. 25, No 11, 2063-2072. Sociedade Brasileira de Química, 2014.

RIGUETTI, Priscilla Fracalossi; CARDOSO, Cláudia Andrea Lima; CAVALHEIRO, Alberto Adriano; LEUZI, Ervim; FIORUCCI, Antônio Rogério; SILVA, Margarete Soares da. **Manganês, zinco, cádmio, chumbo, mercúrio e crômio no chorume de aterro sanitário em Dourados – MS, Brasil**. Ambiente & Água – an interdisciplinary journal of applied Science, 2014.

SAEIDI, Navid; PARVINI, Mehdi; NIAVARANI, Zahra. **High surface area and mesoporous graphene/activated carbon composite for adsorption of Pb(II) from wastewater**. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015.

SIKKANDER, A. Mohamed; YASMEEN, KHADEEJA. **Characterization of bacterial culture on ZnO e Pb(NO₃)₂ nanoparticles**. Journal Chemical Technology, 2021.

THAKUR, Abhinay; **KUMAR**, Ashish; **SINGH**, Ambrish. **Article Adsorptive Removal of Heavy Metals, Dyes, and Pharmaceuticals: Carbon-based Nanomaterials in Focus**, 2023. In www.elsevier.com/locate/carbon.

WANG, Jiachen; **QIAO**, Zhen. **A comprehensive review of landfill leachate treatment technologies**. Frontiers in Environmental Science. Volume 12, 2024.

8. ANEXOS

ANEXO 1 – Análise FAAS de amostras digeridas de 14.04.26

Laboratório de Espectrometria de Absorção Atômica (LEAA)
Departamento de Química – ICEx - UFMG

Formulário de requisição de análises

Data da requisição: 08/04/26

Nome do Usuário: Frederico Fortes Ribeiro e-mail: fredfortes1@hotmail.com

Nome do Orientador: Marcelo Machado Viana Nº do laboratório: 306 Anexo 3

As amostras possuem matéria orgânica? NÃO ☐ SIM ☒

ATENÇÃO: A quantidade MÍNIMA de amostra necessária é de 2 mL por elemento a ser dosado.

Código da amostra	Elementos a dosar	Volume (mL)	Tipo aprox. Unidade:	Resultado encontrado Unidade: <u>mg/L</u>
01-Amostra 1 Dig 1	Zn, Pb, Cd	6	Desconhecido	Zn = 0,1229 Pb = 0,4268 Cd = 0,0234
02- Amostra 2 Dig 2	Zn, Pb, Cd	6	Desconhecido	Zn = 0,1042 Pb = 0,4717 Cd = 0,0269
03- Amostra 3 Dig 3	Zn, Pb, Cd	6	Desconhecido	Zn = 0,2756 Pb = 0,4998 Cd = 0,0229
04- Branco				Zn = 0,1111 Pb = 0,4717 Cd = 0,0239
05-				
06-				
07-				
08-				
09-				
10-				

OBS. As Amostras estão muito próximas ao valor do branco. Acho que pode considerar menor que o limite do espalhido. Somente a terceira deu um valor mensurável para Zn.

Para preenchimento do analista:

Método utilizado: ☒ Rotina ☐ Adição de padrões ☐ Adição por referência

Data de saída: 14 / 04 / 26

A realização das análises está condicionada ao preenchimento correto e completo desta requisição.
 Dúvidas? Contatar: atomica@quim.ufmg.br

ANEXO 2 – Análise FAAS de amostras digeridas de 23.05.26

Laboratório de Espectrometria de Absorção Atômica (LEAA)

Departamento de Química – ICEX - UFMG

Formulário de requisição de análises

Data da requisição: **23/05/2026**

Nome do Usuário:

e-mail:

Frederico Fortes Ribeiro

fredfortes1@hotmail.com

Nome do Orientador:

Nº do laboratório:

Marcos Machado Viana

306 Anexo 3

As amostras possuem matéria orgânica?

NÃO ☐

SIM ☒

ATENÇÃO: A quantidade MÍNIMA de amostra necessária é de 2 mL por elemento a ser dosado.

Código da amostra	Elementos a dosar	Volume (mL)	Teor aprox. Unidade: _____	Resultado encontrado Unidade: <u>mg/L</u>
01- Per Lio 3, GO	Zn, Cd, Pb	6 mL	2222	Zn = 0,0461 Cd = < 0,02 Pb = < 0,08
02- Per Lio 3, GO	Zn, Cd, Pb	6 mL	2222	Zn = 0,0509 Cd = < 0,02 Pb = < 0,08
03- Branco	Branco	6 mL		Zn = 0,0731 Cd = < 0,02 Pb = 0,1348
04-				
05-				
06-				
07-				
08-				
09-				
10-				
11-				
12-				
13-				
14-				
15-				

OBS: _____

Para preenchimento do analista:

Método utilizado:



☒

Rotina

☐

Adição de padrões

☐

Adição por referência

Data de validação: 25 / 05 / 26

A realização das análises está condicionada ao preenchimento correto e completo desta requisição.

Dúvidas? Contatar atmica@qui.ufmg.br

ANEXO 3 – Análise FAAS de amostras digeridas de 25.05.26

[Laboratório de Espectrometria de Absorção Atômica (LEAA)]
Departamento de Química – ICEX - UFMG

Formulário de requisição de análises

Data da requisição: **25/05/26**

Nome do Usuário: **Frederico Fortes Ribeiro** qqq@leaa.ufmg.br
frederico@ufmg.br

Nome do Orientador: **Marcelo Machado Viana** Nº do laboratório: **306**

As amostras possuem matéria orgânica? NÃO ☒ SIM ☐

ATENÇÃO: A quantidade MÍNIMA de amostra necessária é de 3 mL por elemento a ser dosado.

Código da amostra	Elementos a dosar	Volumo (mL)	Tipo aprox. Unidade:	Resultado encontrado Unidade: µg/L
01- Lio 3 rGO Fig. 3.1	Zn, Cd, Pb	3	Desconhecido	Zn = 0,3138 Cd = < 0,02 Pb = 0,2471
02- Lio 3 rGO Fig. 3.2	Zn, Cd, Pb	3	Desconhecido	Zn = 0,0612 Cd = < 0,02 Pb = 0,2639
03- Branco Fig. 3	Zn, Cd, Pb	3	Desconhecido	Zn = 0,1111 Cd = 0,0244 Pb = 0,2021
04-				
05-				
06-				
07-				
08-				
09-				
10-				
11-				
12-				
13-				
14-				
15-				

OBS: _____

Para preenchimento do analista:
Método utilizado: ☒ Rotina ☐ Adição de padrões ☐ Adição por referência

Data de saída: **25 / 05 / 26**

A realização das análises está condicionada ao preenchimento correto e completo desta requisição.
Dúvidas? Contatar: atomica@leaa.ufmg.br

ANEXO 4 – Análise FAAS de amostras digeridas de 26.05.26

Laboratório de Espectrometria de Absorção Atômica (LEAA)

Departamento de Química – ICEX - UFMG

Formulário de requisição de análises

Data da requisição: 26/05/26

Nome do Usuário:

qqq@le:

Frederico Fortes Ribeiro

fredfortes1@hotmail.com

Nome do Orientador:

NR do laboratório:

Marcelo Machado Viana

As amostras possuem matéria orgânica?

NÃO

☒

SIM

☐

ATENÇÃO: A quantidade MÍNIMA de amostra necessária é de 2 mL por elemento a ser dosado.

Código da amostra	Elementos a dosar	VOLUME (mL)	Tipo aprox. Unidade:	Resultado encontrado Unidade: µg/L
01- Lio 3 GO Qy.3.1	Zn, Cd, Pb	5	Desconhecido	Zn = 0,2589 Cd = 0,0254 Pb = 0,1909
02- Lio 3 GO Qy.3.2	Zn, Cd, Pb	5	Desconhecido	Zn = 0,1186 Cd = < 0,020 Pb = 0,3145
03- Branco Qy.3	Zn, Cd, Pb	5	Desconhecido	Zn = 0,0833 Cd = < 0,020 Pb = 0,3201
04-				
05-				
06-				
07-				
08-				
09-				
10-				
11-				
12-				
13-				
14-				
15-				

OBS: _____

Para preenchimento do analista:

Método utilizado:

☒

Rotina

☐

Adição de padrões

☐

Adição por referência



Data de saída: 26 / 05 / 26

A realização das análises está condicionada ao preenchimento correto e completo desta requisição.

Dúvidas? Contatar: atomica@qui.ufmg.br

ANEXO 5 – Análise FAAS de amostras digeridas de 27.05.26

Laboratório de Espectrometria de Absorção Atômica (LEAA)

Departamento de Química – KEX - UFMG

Formulário de requisição de análises

Data da requisição: 27/05/2026

Nome do Usuário:

e-mail:

Frederico Fortes Ribeiro

fredfortes1@hotmail.com

Nome do Orientador:

Nº do laboratório:

Marcelo Machado Viana

306 Anexo 3

As amostras possuem matéria orgânica?

NÃO

SIM

X

ATENÇÃO: A quantidade MÍNIMA de amostra necessária é de 2 mL por elemento a ser dosado.

Código da amostra	Elementos a dosar	Voluma (mL)	Típer aprox. Unidade: mg/L	Resultado encontrado Unidade: mg/L
01- LQ3, rGO N(1), 1	Zn, Cd, Pb	5 mL	7777	Zn = 0,0640 Cd = < 0,020 Pb = 15548,60
02- LQ3, rGO N(1), 2	Zn, Cd, Pb	5 mL	7777	Zn = 0,0626 Cd = < 0,020 Pb = 14612,55
03- Branco	Branco	5 mL		Zn = 0,0610 Cd = < 0,020 Pb = 14672,55
04-				
05-				
06-				
07-				
08-				
09-				
10-				
11-				
12-				
13-				
14-				
15-				

OBS: _____

Para preenchimento do analista:

Método utilizado:



X

Rolima

Adição de padrões

Adição por referência

Data de saída: 28 / 05 / 26

A realização das análises está condicionada ao preenchimento correto e completo desta requisição.

Dúvidas? Contatar atomica@quim.ufmg.br

ANEXO 6 – Portaria nº 888 GS/MS de 2021 – Anexos 9 e 11 de referência para potabilidade



Ministério da Saúde
Gabinete do Ministro

PORTARIA GM/MS Nº 888, DE 4 DE MAIO DE 2021

Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS nº 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade

ANEXO 9

TABELA DE PADRÃO DE PO

TABELA DE PADRÃO DE POTABILIDADE PARA SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS INORGÂNICAS QUE REPRESENTAM RISCO À SAÚDE			
Parâmetro	CAS(1)	Unidade	VMPC(2)
Antimônio	7440-36-0	mg/L	0,005
Arsênio	7440-38-2	mg/L	0,01
Bário	7440-39-3	mg/L	0,7
Cádmio	7440-43-9	mg/L	0,003
Chumbo	7439-92-1	mg/L	0,01
Cobre	7440-50-8	mg/L	2
Cromo	7440-47-3	mg/L	0,05
Fluoreto	7782-41-4	mg/L	1,5
Mercurio Total	7439-97-6	mg/L	0,001
Níquel	7440-02-0	mg/L	0,07
Nitrato (como N)(3)	14797-55-8	mg/L	10
Nitrato (como N)(3)	14797-55-0	mg/L	1
Selênio	7782-49-2	mg/L	0,04
Urânio	7440-61-1	mg/L	0,03

ANEXO 11

TABELA DE PADRÃO ORGANOLEPTICO DE POTABILIDADE.

Parâmetro	CAS	Unidade	VMPC(1)
Alumínio	7429-90-5	mg/L	0,2
Amônia (como N)	7664-41-7	mg/L	1,2
Cloro	16887-00-6	mg/L	250
Cor Aparente (°)		UT	15
1,2 diclorobenzeno	95-50-1	mg/L	0,001
1,4 diclorobenzeno	106-46-7	mg/L	0,0003
Dureza total		mg/L	300
Ferro	7439-89-6	mg/L	0,3
Gosto e odor		Intensidade	5
Manganês	7439-95-5	mg/L	0,1
Monoclorobenzeno	108-90-7	mg/L	0,02
Sódio	7440-23-5	mg/L	200
Sólidos dissolvidos totais		mg/L	500
Sulfato	14808-79-8	mg/L	250
Sulfeto de hidrogênio	7783-06-4	mg/L	0,05
Turbidez (3)		UT	5
Zinco	7440-66-6	mg/L	5

NOTAS:

(1) Valor máximo permitido.

(2) Unidade Hazen (mgPt-Co/L).

(3) Unidade de turbidez.

ANEXO 7 – Análise Térmica – TG/DTG de rGO de 30.04.26 amostra Lio 1 rGO



ID desta solicitação: HDRYRTLIS3389

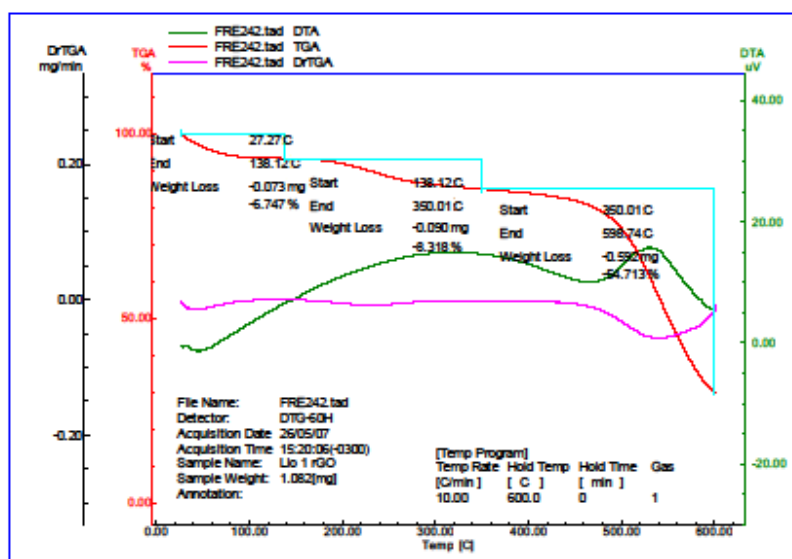
Se preferir, você pode, no documento, colocar o link para esta consulta:
<https://ne.qui.ufmg.br/confanalise.php?codigo=HDRYRTLIS3389>

ANÁLISE TÉRMICA – TG/DTA e/ou DSC

As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Química da UFMG, utilizando equipamentos Shimadzu sob as seguintes condições operacionais:

- Equipamento: DTG-60/DTG-60H (TG/DTA)
- Cadinho: Alumina (TG/DTA)
- Atmosfera: Ar sintético (100 mL min⁻¹)
- Aquecimento: 10 °C min⁻¹
- Faixa de temperatura: Ambiente até 600 °C (TG/DTA)

FRE242_Lio 1 rGO



NÚCLEO DE EXTENSÃO E PRESTAÇÃO DE SERVIÇOS (NEPS)

Departamento de Química – ICEx – UFMG

Av. Antônio Carlos, 6627, CEP 31270-901 Belo Horizonte/MG – Brasil
nucleo@qui.ufmg.br +55 31 3409 3602