

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

JÚLIA CABRAL MENDONÇA

**INTERAÇÃO ENTRE O ÓXIDO DE GRAFENO E GLIFOSATO UTILIZANDO
MODELAGEM MATEMÁTICA E FLUORESCÊNCIA MOLECULAR**

Caçapava do Sul

2023

JÚLIA CABRAL MENDONÇA

**INTERAÇÃO ENTRE O ÓXIDO DE GRAFENO E GLIFOSATO UTILIZANDO
MODELAGEM MATEMÁTICA E FLUORESCÊNCIA MOLECULAR**

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

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Carolina Ferreira de Matos Jauris

Caçapava do Sul

2023

JÚLIA CABRAL MENDONÇA

**INTERAÇÃO ENTRE O ÓXIDO DE GRAFENO E GLIFOSATO UTILIZANDO
MODELAGEM MATEMÁTICA E FLUORESCÊNCIA MOLECULAR**

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

Trabalho de Conclusão de Curso defendido e aprovado em: 03 de fevereiro de 2023.

Banca examinadora:

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

Prof. Dra. Zilda Barrato Vendrame
(UNIPAMPA)

Eng. Gabriele Züge
(UNIPAMPA)



Assinado eletronicamente por **ZILDA BARATTO VENDRAME, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 09/02/2023, às 16:24, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **CAROLINA FERREIRA DE MATOS JAURIS, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 10/02/2023, às 00:40, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



Assinado eletronicamente por **GABRIELE ZUGE, Aluno**, em 10/02/2023, às 12:07, conforme horário oficial de Brasília, de acordo com as normativas legais aplicáveis.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unipampa.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1053129** e o código CRC **B36377FB**.

“A vida é uma peça de teatro que não permite ensaios. Por isso, cante, chore, dance, ria e viva intensamente, antes que a cortina se feche e a peça termine sem aplausos”.

Autor desconhecido

RESUMO

Os contaminantes emergentes vêm chamando a atenção de muitos pesquisadores, visto que, apresentam vários efeitos negativos para a saúde humana e para o meio ambiente de forma geral. Estes poluentes estão presentes nas águas utilizadas para o abastecimento público, irrigação de plantações e em diferentes corpos hídricos, chegando aos ecossistemas aquáticos. No Brasil, a maior parte da economia vem do setor primário (agropecuária), sendo um país vasto em diversidade de cultivos e um grande exportador daquilo que produz. Dessa forma, há uma necessidade crescente da produção em escala, e é neste contexto, que os defensivos agrícolas, são inseridos. O glifosato é um agrotóxico não-seletivo, sistêmico e pós-emergente, representando 60% do mercado mundial de herbicidas, e o mais utilizado no Brasil e no estado do Rio Grande do Sul. O manejo inadequado e o uso excessivo de agrotóxicos, provocam alterações na fauna e flora de forma geral, também ocasionando a contaminação do ar, água e solo. A dificuldade de remover esta substância química da água, estabelece a necessidade do desenvolvimento e a utilização de técnicas para o tratamento, dentre elas, a adsorção é a mais utilizada para essa finalidade. Dessa forma, os materiais baseados em carbono se destacam como uma opção para remoção de contaminantes dos corpos hídricos, dentre eles, o óxido de grafeno (GO) é o que mais chama atenção para tal função, devido suas propriedades únicas e seus grupamentos funcionais, principalmente, os oxigenados. De acordo com a literatura encontrada, o GO demonstra eficiência na remoção de poluentes das águas. No entanto, o que os trabalhos não mostram é como ocorre a interação com o contaminante, com base nisso, o intuito deste trabalho é demonstrar como o GO e o glifosato interagem, para isso será utilizada a técnica de fluorescência molecular combinada a modelagem matemática. A primeira etapa do trabalho consistiu em sintetizar três diferentes tipos de GO, e em avaliar a fluorescência dos mesmos. Sequencialmente, foi realizada a otimização experimental e análises entre os GO's e o glifosato. Após analisar todos os resultados obtidos com os experimentos realizados ao longo de todo o trabalho, é possível dizer que a síntese da rota 1 do óxido de grafeno foi realizada com sucesso, de forma que é possível os grupamentos funcionais próprios do material. A supressão de fluorescência foi analisada por meio de adições pré-definidas de glifosato. Para a análise, utilizou-se o comprimento de onda no qual o GO apresentou maior pico de intensidade. Portanto, os resultados demonstraram que o GO1 apresentou atenuação gradativa nos valores de intensidade enquanto nas duas outras rotas, a intensidade não variou significativamente

quando em contato com o contaminante. Isso se deve, possivelmente, por terem uma menor quantidade de grupamentos carboxílicos, o glifosato não tem onde se ligar para criar estabilidade e assim diminuir a intensidade. Por fim, através do modelo matemático de Stern-Volmer adaptado foi possível comprovar que a ligação do GO1 com o glifosato é de uma força intermediária, sendo considerada uma interação estável com energia suficientemente grande para reter o contaminante.

Palavras-Chave: interação, materiais de carbono, contaminantes emergentes, fluorescência, herbicida e glifosato.

ABSTRACT

Emerging contaminants have been drawing the attention of many researchers, since they have several negative effects on human health and the environment in general. These pollutants are present in water used for public supply, irrigation of plantations and in different water bodies, reaching aquatic ecosystems. In Brazil, most of the economy comes from the primary sector (agriculture), being a country vast in diversity of crops and a major exporter of what it produces. Thus, there is a growing need for scale production, and it is in this context that agricultural pesticides are inserted. Glyphosate is a non-selective, systemic and post-emergent pesticide, representing 60% of the world herbicide market, and the most used in Brazil and in the state of Rio Grande do Sul. Inadequate handling and excessive use of pesticides cause changes in the fauna and flora in general, also causing air, water and soil contamination. The difficulty of removing this chemical substance from water establishes the need for the development and use of techniques for treatment, among them, adsorption is the most used for this purpose. Thus, carbon-based materials stand out as an option for removing contaminants from water bodies, among them, graphene oxide (GO) is the one that most draws attention to this function, due to its unique properties and its functional groups, mainly oxygenates. According to the literature found, GO demonstrates efficiency in removing pollutants from water. However, what the works do not show is how the interaction with the contaminant occurs, based on this, the purpose of this work is to demonstrate how GO and glyphosate interact, for which the molecular fluorescence technique will be used combined with mathematical modeling. The first stage of the work consisted of synthesizing three different types of GO, and evaluating their fluorescence. Sequentially, experimental optimization and analyzes between GO's and glyphosate were performed. After analyzing all the results obtained with the experiments carried out throughout the work, it is possible to say that the synthesis of route 1 of graphene oxide was successfully performed, so that the functional groups of the material are possible. Fluorescence quenching was analyzed using predefined additions of glyphosate. For the analysis, the wavelength at which GO presented the highest intensity peak was used. Therefore, the results demonstrated that GO1 presented a gradual attenuation in the intensity values while in the two other routes, the intensity did not vary significantly when in contact with the contaminant. This is possibly due to having a smaller amount of carboxylic groups, glyphosate has nowhere to bind to create stability and thus decrease the intensity. Finally, through the adapted Stern-Volmer mathematical model, it was possible to prove that

the binding of GO1 with glyphosate is of an intermediate strength, being considered a stable interaction with energy large enough to retain the contaminant.

Keywords: interaction, carbon materials, emerging contaminants, fluorescence, herbicide, and glyphosate.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família, aos meus pais Fernanda e Rodrigo por desde sempre me apoiarem em todas as escolhas da minha vida e por caminharem comigo durante a vida e principalmente nesses cinco anos intensos de graduação. A minha irmã Maria Luiza que sempre esteve pronta pra me dar carinho, atenção, amor, conselhos e por sempre me dizer que eu era capaz de ganhar o mundo. Aos meus avós por se fazerem presente na minha vida, essa conquista é de vocês também. Amo vocês sem o apoio de todos não seria nada.

Agradeço às minhas meninas Pâmela e Ingrid, não sei dizer o que seria da minha vida se não tivesse conhecido vocês, não consigo expressar o quanto são importantes pra mim, obrigada por se tornarem um pedacinho de mim e da minha história, por serem minha casa, meu abrigo, simplesmente por serem vocês. Eu espero que eu tenha conseguido demonstrar toda minha gratidão durante todos esses anos dividindo meus dias e noites com vocês, tenho certeza que a vida guarda coisas incríveis para nós ainda. Obrigada por dividirem os cinco anos mais intensos da minha vida comigo, por dividirem a casa comigo e por me deixar entrar na vida de vocês, que venha uma vida inteira de histórias e momentos para contar, amo vocês com todo meu coração minha “lindinha” e minha “docinho”.

Agradeço aos amigos que a graduação me trouxe, mas em especial aos que chegaram na minha vida no ano de 2022, sem a leveza da amizade de vocês eu não teria tido um dos melhores anos da minha vida, cada momento, cada risada, cada conversa, sem dúvida me engrateceu como pessoa, levo vocês com muito carinho e amor pra toda minha vida, amo vocês gente.

Agradeço ao GQMate pampa, vocês sem dúvida têm grande responsabilidade pela minha formação como pessoa e profissional, cada ensinamento, cada conselho, vou levar isso para minha vida para sempre. Prof Carol, obrigada por acreditar no meu potencial e por nunca desistir de mim, obrigada por ser inspiração. Aqui aproveito e agradeço aos meus professores da graduação, obrigada pelas oportunidades que me deram e por acreditarem em mim.

Agradeço aos meus cariocas favoritos Lohrenna e Gabriel, a vocês meus amigos minha eterna gratidão, obrigada pelos conselhos, pelas palavras de conforto que mesmo de longe sempre se fizeram presente na minha vida e por estarem me esperando de braços abertos todas as vezes que voltava pra o RJ, amo vocês.

Agradeço pôr fim a todos que de certa forma contribuíram para que eu pudesse chegar onde cheguei, mesmo que de maneira pequena sem cada pessoa que me ajudou eu não teria conseguido estar aqui nesse momento, por isso fica aqui meu muito obrigada!

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Vias de entrada de contaminantes emergentes em águas superficiais.....	20
Figura 2 – Fórmula estrutural do pesticida Glifosato.....	23
Figura 3 – Gráfico dos agrotóxicos mais utilizados no Brasil no ano de 2021.....	24
Figura 4 - Vendas de agrotóxicos por tonelada de ingrediente ativo por unidade federativa.....	25
Figura 5 – Rota de disseminação do glifosato no ambiente.....	26
Figura 6 - Diferentes alótropos do carbono.....	29
Figura 7 – Estrutura do grafeno.....	30
Figura 8 - Modelo estrutural de óxido de grafeno proposto por Lerf – Klinowski.....	32
Figura 9 – Comparação entre as estruturas das substâncias húmicas e do óxido de grafeno.....	34
Figura 10 – Estados de spin eletrônicos de moléculas fluorescentes.....	35
Figura 11 - Diferença entre os materiais primários da síntese de grafite. Lado A: Grafite sintético e Lado B: Grafite natural flake.....	38
Figura 12 - Fluxograma das etapas da obtenção do óxido de grafite.....	41
Figura 13 – Espectros de absorção UV-VIS da dispersão das diferentes rotas do óxido de grafite.....	44
Figura 14 – Gráfico apresentando a concentração de grupamentos carboxílicos nas diferentes rotas do óxido de grafeno.....	46
Figura 15 – Espectros de emissão de fluorescência do óxido de grafeno sintetizado, em distintos comprimentos de onda.....	47
Figura 16 – Espectros de fluorescência do óxido de grafeno sintetizado com grafite sintético em distintos comprimentos de onda.....	45
Figura 17 – Espectros dose – resposta respectivos as adições crescentes de concentração de glifosato no óxido de grafeno.....	50
Figura 18 - Curva resposta da supressão de fluorescência para adição de glifosato na solução de óxido de grafeno no $\lambda_{em} = 450nm$	52

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação dos diferentes contaminantes emergentes e seus usos.....19

LISTA DE ABREVIações

3D – rGO – Óxido de grafeno tridimensional

ANVISA – Agência nacional de vigilância sanitária

AMPA – Ácido aminometilfosfônico

CE – Contaminantes emergentes

EMBRAPA – Empresa brasileira de pesquisa agropecuária

ETA – Estação de tratamento de água

FEPAGRO – Fundação estadual de pesquisa agropecuária

GO – Óxido de grafeno

GR – O – Óxido de grafite

IBAMA – Instituto brasileiro do meio ambiente e recursos naturais renováveis

PIB – Produto interno bruto

RS – Rio Grande do Sul

SH – Substâncias húmicas

SNIS – Sistema Nacional de Informações de Saneamento

UV-VIS - Espectroscopia no ultravioleta visível

SUMÁRIO

1 Introdução.....	16
2 Justificativa	17
3 Objetivo geral.....	18
3.1 Objetivos específicos.....	18
4 Referencial Teórico.....	19
4.1 Contaminantes emergentes.....	19
4.2 Glifosato.....	22
4.2.1 A utilização do glifosato na agricultura à nível Brasil.....	23
4.2.2 Glifosato na agricultura do estado do Rio Grande do Sul.....	24
4.2.3 Presença de glifosato nos corpos hídricos.....	26
4.2.4 Problema ambiental da utilização do glifosato.....	27
4.2.4.1 Alternativas para remediação.....	28
4.3 Estruturas de carbono.....	28
4.3.1 Grafeno.....	30
4.3.2 Derivados do grafeno.....	31
4.4 Estrutura do óxido de grafeno.....	31
4.5 A semelhança do óxido de grafeno com substâncias húmicas.....	33
4.6 Fluorescência molecular.....	34
4.6.1 Supressão de fluorescência.....	36
4.7 Modelos matemáticos.....	36
5 Metodologia.....	37
5.1 Rotas de síntese de óxido de grafeno	37
5.1.1 Síntese do óxido de grafeno (GO ₁)	38
5.1.2 Síntese do óxido de grafite (GO ₂)	39
5.1.3 Síntese do óxido de grafite (GO ₃)	40
5.2 Caracterização do óxido de grafeno.....	41
5.2.1 Espectrofotometria de absorção molecular UV-Vis.....	41
5.2.2 Titulação Potenciométrica	42
5.3 Supressão de fluorescência molecular.....	42
5.4 Ensaio de complexação utilizando o óxido de grafeno com adições de glifosato.....	43
5.5 Modelos matemáticos.....	43
6 Resultados e discussão.....	43
6.1 Espectroscopia no UV-Visível.....	44

6.2 Titulação potenciométrica.....	45
6.3 Espectroscopia de Fluorescência Molecular.....	46
6.3.1 Óxido de grafeno.....	46
6.3.2 Adições de glifosato.....	49
6.4 Modelagem matemática.....	51
7 Conclusão.....	53
8 Referências bibliográficas.....	54

1 Introdução

Uma das principais ameaças à sobrevivência da humanidade nas próximas décadas é a possível falta de água potável. A água – além de responsável pelo equilíbrio ambiental – é essencial à vida e insubstituível em diversas atividades humanas. Sua disponibilidade com fácil acesso para consumo humano é de apenas 0,27% da água doce do planeta e 0,007% do total de água existente no mundo (SETTI et al., 2001). Apesar do valor percentual irrisório, estudos demonstram que essa quantidade seria suficiente para satisfazer as necessidades da população mundial, se não fossem a sua má distribuição na Terra e a poluição.

A falta de informação e o descaso com o tratamento de resíduos aliados com o descarte inadequado de contaminantes emergentes (CE) pode acarretar em danos irreversíveis ao meio ambiente e conseqüentemente, aos seres humanos (SUI et al., 2011). Efluentes aquosos contaminados com CE podem ser tratados por diversas formas como, por exemplo, através dos processos de filtração, osmose, processos oxidativos avançados, decantação, sedimentação e adsorção (MACHADO, et al., 2011; MACHADO, et al., 2016).

Os contaminantes emergentes são compostos orgânicos, sintéticos ou naturais, usufruídos pela maioria da população, que acabam alcançando os ecossistemas aquáticos por meio dos esgotos domésticos, com ou sem tratamento. Em meio às diversas classes de CE, são encontrados aqueles conhecidos como agroquímicos (pesticidas, herbicidas e fungicidas). Muito utilizados pelos agricultores a fim de auxiliar na aceleração da produção em larga escala de alimentos, devido à grande demanda da economia nacional e populacional. Os pesticidas são um problema ambiental visto que, uma parte desses produtos não adsorvidos pelas plantações se depositam em corpos hídricos carregados pela ação de chuva ou vento por exemplo e outra parte dos resíduos deste poluente não tem correta destinação (embalagens onde são armazenados previamente até o uso) e acabam sendo despejados na natureza. Aplicação em excesso é outro problema.

Apesar das conseqüências desses contaminantes em relação à saúde da população continuam incertos, sua remoção dos sistemas aquáticos tem se tornado prioridade para pesquisadores (CABRERA-LAFAURIE; ROMÁN; HERNÁNDEZ-MALDONADO, 2015). A busca por novos materiais capazes de remover e degradar estes contaminantes têm se tornado fundamentais. Com base nisso, aumentou a demanda por nanomateriais de carbono por possuírem excelentes propriedades, ideais para as mais diversas aplicações (ROSA, 2021).

Os materiais provenientes de grafeno, como o óxido de grafeno (GO), têm conquistado grande espaço no meio científico, devido a disponibilidade de locais altamente ativos, grande área superficial e por conta de seus grupamentos funcionais diversificados como grupos epóxi, hidroxila, carboxila e carbonila, que o torna ainda mais interessante para aplicações ambientais, como por exemplo na remoção de poluentes da água (WANG et al., 2013a; LUJANIENÉ et al., 2017; WANG et al., 2015b; ZHANG et al., 2014).

As propriedades surpreendentes encontradas no GO advêm dos grupamentos funcionais presentes na rede de grafeno são algumas características: excelente dispersibilidade em água, é um material barato, não tóxico, e ecologicamente correto (ZHU et al., 2010; DREYER et al., 2011; EDA; CHHOWALLA, 2010). Importante dizer que o GO consiste em carbonos mistos sp^2 e sp^3 isso está relacionado aos grupos funcionais ricos em oxigênio, estes, que abrem o espaço óptico, fazendo com que o GO apresente fluorescência (MATHKAR et al., 2012).

Além de utilizar a oxidação tradicional do grafite ainda serão abordadas duas outras rotas de oxidação que utilizam em sua composição um grafite com tamanho de flake diferente, o que por consequência traz para o experimento uma complexação maior, pois com as duas rotas diferentes é possível observar uma maior diferenciação na interação com o glifosato, visto que podem apresentar GO's com maior ou menor oxidação (DOMINGUEZ, 2013).

Com base nas incríveis propriedades apresentadas pelo GO o torna, um material promissor a ser explorado minimamente, de forma que ainda existam lacunas a serem analisadas, um exemplo disso, é em relação a como ele se comporta e interage com contaminantes presentes em corpos hídricos, sendo a premissa deste estudo elucidar tal interações e quais grupamentos funcionais são essenciais na complexação do contaminante com o GO.

2 Justificativa

O Brasil é um dos países com maior força agrícola do mundo, a maior parte do produto interno bruto (PIB) do país é proveniente de atividades referentes à agricultura e à pecuária. Essa classificação só pode ser obtida com uma produção em larga escala, para isso ocorrer, são utilizados alguns muitos insumos agrícolas que aceleram o processo. Sabendo disso, o país também acaba sendo um dos maiores consumidores de pesticidas do planeta (ANVISA, 2018). Dessa maneira, se não receber o tratamento adequado, tal contaminante, será lançado de maneira imprópria em corpos hídricos causando a contaminação dos mesmos, para isso é necessária uma maneira de fazer a remoção dos pesticidas.

O óxido de grafeno é um nanomaterial muito famoso em diversas áreas de atuação como liberação de fármacos, remoção de poluentes da água, do solo e do ar (metais, orgânicos e microrganismos), seu uso e estudo vem atraindo bastante interesse por ele apresentar umas propriedades únicas, dentre elas pode-se dizer que ele é um excelente isolante térmico e elétrico, altamente dispersável em inúmeros solventes, principalmente em água, e tal capacidade é atribuída principalmente à sua borda ionizável (MATOS, 2015). Possui também, uma estrutura plana de átomos de carbono interligados em forma hexagonal, isto confere a oportunidade de obter materiais com diferentes funcionalidades.

Na agricultura e no meio ambiente o GO é um material promissor na remoção de contaminantes emergentes, como pesticidas, da água. (REFERENCIA). No entanto, na literatura, não foi encontrado nenhum registro de estudos que explicassem como ocorre a interação do óxido de grafeno para a remoção de pesticidas utilizando modelos matemáticos e fluorescência molecular. Por isso esse estudo pode trazer importantes informações a respeito da estrutura e reatividade do GO com a presença de substâncias químicas que normalmente estão presentes nas águas.

3. Objetivo geral

Esse trabalho tem como objetivo entender os mecanismos de interação entre diferentes tipos de óxido de grafeno e pesticida glifosato utilizando modelos matemáticos e a espectroscopia fluorescência molecular.

3.1 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar óxidos de grafeno com distintos graus de oxidação;
- Avaliar a eficiência de complexação do óxido de grafeno com o glifosato utilizando a fluorescência molecular;
- Entender a interação a nível molecular do óxido de grafeno com o glifosato aplicando modelagem matemática.

4. Referencial Teórico

4.1 Contaminantes emergentes

A expressão “contaminantes emergentes” (CE) é uma alusão aos produtos tóxicos que não são removidos ou eliminados pelos processos tradicionais de tratamento de água para consumo humano. O rol de contaminantes emergentes é vasto e engloba diversos itens utilizados comumente no dia a dia das pessoas (VERLICCHI et al., 2010), esses itens estão elencados no quadro 1, onde são divididos em classes e seus respectivos usos. A presença desses contaminantes no meio ambiente não está inserida nos programas de monitoramento de rotina e têm um elevado potencial de causar efeitos danosos ao ecossistema e a saúde dos seres humanos conforme sua ecotoxicidade (DEY et al., 2019).

Quadro 1 – Classificação dos diferentes contaminantes emergentes e seus usos.

CLASSE	EXEMPLOS DE SUBSTÂNCIAS	USO	REFERÊNCIAS
Fármacos	Cafeína, Carbamazepina, Atenolol, Fluoxetina, Codeína e Amoxicilina.	Estimulante, antiepilético, anti-hipertensivo antidepressivo, analgésico e antibiótico.	GEISSEN et al., 2015
Produtos de higiene pessoal	Galaxolide, DEET, isobomeol, triclosan	Fragrância, repelente de insetos, fragrância e agente antimicrobiano.	MONTAGNER, 2017
Pesticidas	Metolacoloro, atrazina, Glifosato, fipronil	Herbicida, Herbicida, Herbicida e inseticida.	MONTAGNER, 2017
Surfactantes não iônicos	Nonilfenol e Octifenol	Ambos surfactantes.	VIDAL, 2017
Hormônios Plastificantes	Etinilestradiol, Estrona, Testosterona, Estradiol, Estriol, Levonorgestrel, Dietilestilbestrol, Progesterona, Bis (2-etilhexil) Ftalato, Bisfenol A e Dietilftalato	Anticoncepcional, Hormônio reprodutivo, Hormônio reprodutivo, Hormônio reprodutivo, Hormônio reprodutivo, Anticoncepcional, Antineoplásico, Hormônio reprodutivo, Plastificante, Plastificante e Plastificante	MONTAGNER, 2017

Fonte: A autora, 2022

Portanto, os CE são candidatos a regulamentação futura, dependendo dos resultados obtidos em estudos de potencial de toxicidade, de efeitos na saúde humana, do potencial

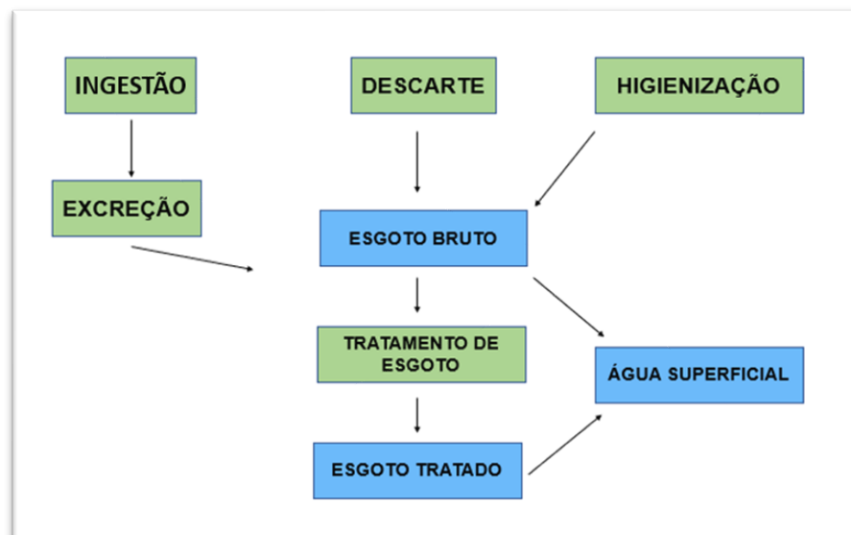
de bioacumulação e destinação em diferentes compartimentos ambientais e sua liberação e da concentração no meio ambiente. (MONTAGNER, 2017).

Esses estudos abrangem diferentes áreas da ciência e são considerados a base para elucidar novos paradigmas relacionados aos estilos de vida modernos. Compreender os riscos associados à exposição a centenas de novos compostos ainda não contemplados pela legislação vigente, pode prever e mitigar graves danos às gerações futuras (FARTO, 2021).

Produtos como os citados no Quadro 1, totalizam mais de mil compostos de classificação de contaminantes emergentes. Com toda essa quantidade de substâncias, segundo Canela et al. (2015), é, de fato, inviável legislar sobre a totalidade de compostos. Dessa forma, a preocupação relacionada a esses contaminantes vem crescendo devido ao aumento acentuado da população que cresceu três bilhões em 50 anos (ROKA, 2019).

O estilo de vida das populações urbanas, caracterizado pelo alto consumo desses itens faz do esgoto doméstico uma das principais vias de entrada de inúmeros destes contaminantes no meio ambiente. A Figura 1 mostra, esquematicamente, como esses contaminantes podem alcançar as redes de esgoto e, posteriormente, as águas superficiais.

Figura 1 - Vias de entrada de contaminantes emergentes em águas superficiais.



Fonte: Autora, 2022

Observando a figura é possível dizer que os contaminantes emergentes têm sua origem associada a mecanismos de descarte, higienização e excreção comumente

praticados nas grandes cidades. Esse esgoto, tratado ou não, chega às águas superficiais levando ao aparecimento de muitas substâncias químicas “estranhas” ao meio, incluindo os contaminantes emergentes. Há também outras fontes de contaminação, que incluem a lixiviação de substâncias e o lodo proveniente das estações de tratamento de esgoto, por exemplo.

Em um estudo realizado no sul do Brasil por Caldas et al. (2016), foram analisados 32 agrotóxicos e 26 fármacos e produtos de higiene pessoal em amostras de águas superficiais do Rio Grande do Sul (RS). O herbicida bentazon apresentou a concentração mais alta (6700 ng/L), seguido da avobenzona (5930 ng/L) produto muito utilizado em filtro solar, bisfenol A que é um composto orgânico sintético (4420 ng/L). (FALAR DO GLIFOSATO)

O índice de atendimento total de esgoto referido aos municípios atendidos com água (IN056), elaborado pelo Sistema Nacional de Informações de Saneamento – SNIS, indica a parcela da população total efetivamente atendida por rede coletora de esgoto em relação à população total residente. Em 2020, no Brasil, este índice atingiu 55%, enquanto no Rio Grande do Sul chegou a 33,5%. Já o índice de esgoto tratado referido à água consumida (IN046), expressa o percentual do volume de esgoto que foi submetido a tratamento em relação ao volume de esgoto gerado. No Brasil, este índice atingiu, em 2020, 50,8% enquanto no RS, chegou a apenas 25,7%.

Tendo em vista os dados divulgados no SNIS, a poluição da água potável por CEs traz grandes preocupações, pois eles têm uma relação direta com a saúde humana. Com isso, pesquisadores vêm avaliando a presença de uma imensa gama de compostos em amostras de rios, reservatórios, entradas e saídas de Estações de Tratamento de Água (ETA) (REICHERT et al., 2019).

A preocupação com relação à presença dos CEs em águas brasileiras surge em função de dois aspectos distintos: (a) a exposição da biota e dos seres humanos a esses compostos, seja via recreacional ou por meio da ingestão e/ou absorção dérmica e (b) a possibilidade de contaminação de mananciais de água bruta, com transferência destas substâncias para as estações de tratamento de água (ETAs) e para a água destinada ao abastecimento público (RAIMUNDO, 2011). Como muitos CEs são compostos de difícil degradação, o problema torna-se maior, pois os tratamentos convencionais (para água de abastecimento) e biológicos (para esgotos) não removem de forma satisfatória esses contaminantes da água, podendo afetar a qualidade da água potável produzida (ALVES et al., 2017). Outro fator preocupante em relação aos CEs em coleções hídricas está

relacionado às práticas agrícolas intensivas que levam à contaminação do solo e práticas inadequadas de manejo do solo que conseqüentemente podem causar a lixiviação de poluentes para as águas superficiais e subterrâneas, chegando até mesmo à água tratada (GAVRILESCU et al., 2015).

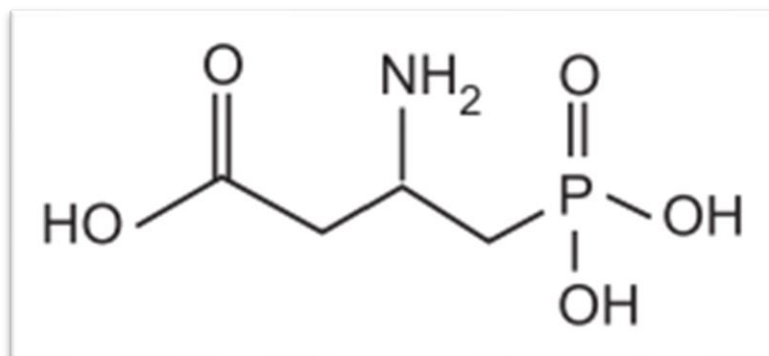
Portanto, saber como esses contaminantes interagem no meio no qual estão expostos e também compreender os riscos que esses elementos podem causar nos permite criar um plano para a resolução mitigando danos graves para as gerações futuras. Muitos efeitos tóxicos são atribuídos à exposição de longo prazo a essas concentrações extremamente baixas de compostos, especialmente em matrizes aquáticas, da ordem de nanogramas a picogramas por litro (PETRIE al., 2014).

4.2 Glifosato

O comércio mundial de pesticidas cresce a cada ano. Embora muitas mudanças e inovações surjam conforme as necessidades do mercado, dentre elas, o advento das culturas transgênicas, resistentes a algumas pragas, o uso de herbicidas continua sendo empregado, visto que, a maioria das inovações, não impede o florescimento de ervas daninhas no campo. O glifosato (N (fosfometil)) é considerado não seletivo, sistêmico e pós-emergente, representando 60% do mercado mundial de herbicidas. Além disso, apresenta alta eficiência na eliminação de ervas daninhas. Ele é empregado em diversos tipos de cultivo, por meio de pulverização, em geral, absorvido na planta através de suas folhas e dos caulículos novos. Dessa forma, transportado por toda a planta, agindo nos vários sistemas enzimáticos, inibindo o metabolismo de aminoácidos. As plantas tratadas com glifosato morrem lentamente, em poucos dias ou semanas e, devido ao transporte por todo o sistema, nenhuma parte da planta sobrevive.

O glifosato tem fórmula molecular $C_3H_8NO_5P$ (m.m. = 169,1 g/ mol) e, na forma de sal de isopropilamônio, apresenta-se acrescido do grupo $(CH_3)_2 CHNH_3 +$ (m.m. = 228,2 g/mol).

Figura 2 – Fórmula estrutural do pesticida Glifosato



Fonte: Autora, 2022

O glifosato é um dos agentes tóxicos mais prevalentes em acidentes de intoxicação humana (CARNEIRO, 2015). É irritante, dérmico e ocular, e pode danificar fígado e rins se for ingerido em doses elevadas, e sua excreção ocorre principalmente pela urina – sendo a dose diária aceitável de 0,05 mg (JÚNIOR, 2002).

Ele não afeta o sistema nervoso por inibição da enzima colinesterase, como ocorre com os pesticidas carbamatos e organofosforados, e apresenta boa eficiência e baixa toxicidade, mas há evidências de impactos ao meio ambiente: resíduos de glifosato são encontrados no solo, em colheitas, gado de corte, leite e água (JÚNIOR, 2002). Do ponto de vista da segurança alimentar, no Brasil estima-se que a ingestão diária de glifosato esteja dentro dos limites aceitáveis (AMARAL, 2013).

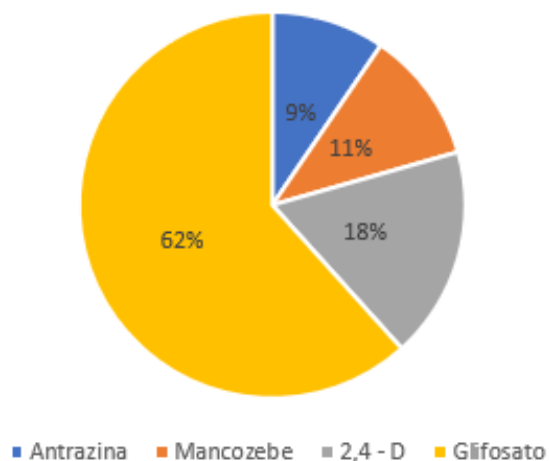
4.2.1 A utilização do glifosato na agricultura à nível Brasil

O setor agropecuário tem intensificado o consumo de agrotóxicos e insumos químicos no combate a doenças e pragas nos últimos anos, sobretudo para superar diversas dificuldades presentes no setor, promovendo a qualidade dos alimentos e elevando a produção para a demanda do mercado (SILVA, 2018).

O uso de agrotóxicos foi historicamente a alternativa mais acessível para assegurar a produtividade agrícola brasileira, o que conferiu ao país a entrada de forma competitiva no mercado internacional (VEIGA, 2007). Por ser um dos maiores produtores agrícolas, o Brasil está entre os maiores consumidores de agrotóxicos do mundo (CARNEIRO, 2015), e a exposição a estes compostos pode ocasionar efeitos adversos os traços de resíduos presentes no solo, água, ar e alimentos geram um alerta à saúde e ao meio ambiente (CASSAL, 2014).

Segundo uma pesquisa realizada pela BBC News Brasil 2019, o glifosato é o agrotóxico mais usado, principalmente, no cultivo de soja, milho e algodão, e representa mais de 60% do total de pesticidas aplicados por agricultores no Brasil (Figura 3)

Figura 3 – Gráfico dos agrotóxicos mais utilizados no Brasil no ano de 2021



Fonte: Modificado de BBC NEWS, 2021.

Além da área continental do país, o clima tropical e a ocorrência de mais de uma colheita por ano são alguns fatores que contribuem para esse alto consumo. No entanto, o monitoramento de pesticidas e outros CE's ainda é pequeno. Considerando a extensão do país, há relativamente poucos estudos para sua ocorrência, contendo aproximadamente de 60 a 70 estudos publicados entre 1997 e 2017 (YANG, 2017).

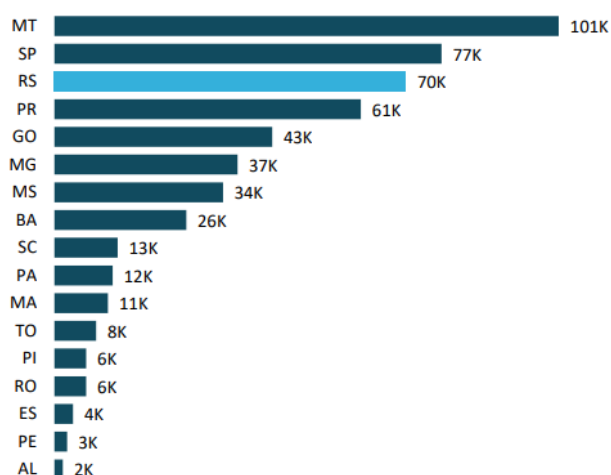
O uso de plantas geneticamente modificadas resistentes ao glifosato, especialmente soja, milho e algodão, traz uma preocupação adicional: o uso em excesso do herbicida. Além disso, o Brasil não possui leis específicas que restrinjam o uso de glifosato nem a quantidade de resíduos deste pesticida no solo (CASTRO, 2012).

4.2.2 Glifosato na agricultura do estado do Rio Grande do Sul

Em termos nacionais, o Rio Grande do Sul (RS) destaca-se na produção de uma série de produtos agropecuários. Na agricultura, é o caso das culturas do arroz, da maçã, do fumo, da uva, do trigo e da soja. Na pecuária, o destaque é a participação gaúcha na criação de suínos e frangos e na produção leiteira (BARROS, 2019).

Cabe destacar que, é o terceiro estado mais consome agrotóxicos no Brasil, ficando atrás apenas do estado de Mato Grosso, o maior produtor de soja do território nacional e do estado de São Paulo, cuja produção de cana-de-açúcar é a maior do país (VON DENTZ; BARROS, 2019). A seguir na Figura 4, é demonstrada a quantidade de ingredientes ativos consumidos por uma parcela de estados brasileiros.

Figura 4 - Vendas de agrotóxicos por tonelada de ingrediente ativo por unidade federativa.



Fonte: Adaptado Muraro, 2020

Na região do Planalto do Rio Grande do Sul, é muito comum, os prejuízos dos mais diversos graus, a culturas subsequentes, como o milho e principalmente o trigo, devidos aos resíduos desses herbicidas. Estas constatações podem ser também confirmadas com pesquisadores das estações e dos centros de pesquisa da Fundação Estadual de Pesquisa Agropecuária - FEPAGRO, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – EMBRAPA, e outros da Região. Os problemas com os resíduos de herbicidas são tão sérios no cultivo convencional, que na FEPAGRO, é evitado realizar experimentos com trigo em áreas onde anos anteriores foi cultivado soja convencional.

Contudo sabendo quais os cultivos que mais utilizam o glifosato como ativo para remoção de pragas, é possível ter uma noção do motivo pelo qual o Rio Grande do Sul emprega tanto deste princípio ativo. O glifosato atua firmemente no combate a ervas daninhas que prejudicam o crescimento da soja e, como o RS é um grande produtor desse grão, é comum que os produtores de pequena ou grande escala, optem pela utilização deste herbicida.

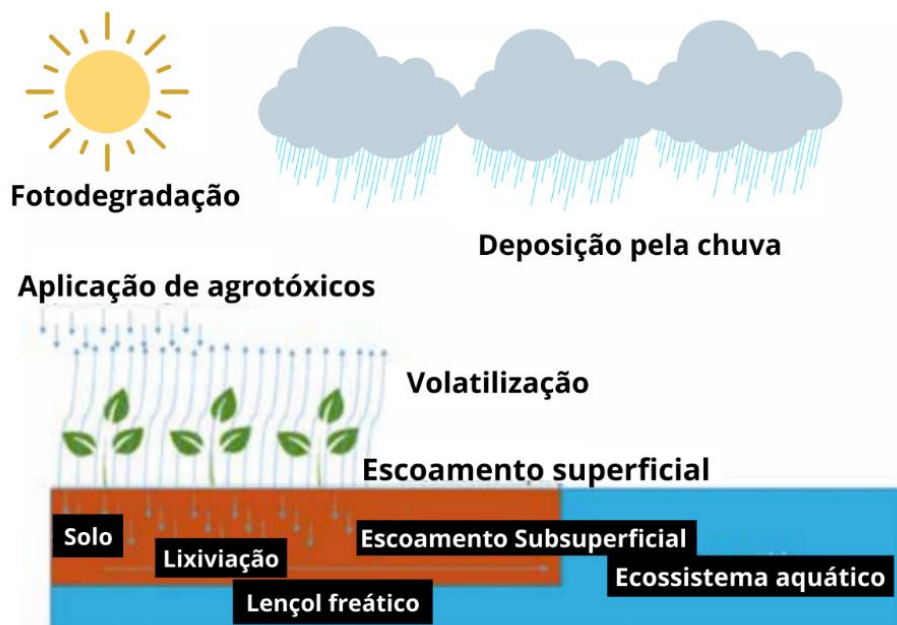
4.2.3 Presença de glifosato nos corpos hídricos

A utilização de substâncias tóxicas na agricultura é considerada uma das fontes de contaminação das águas, devido a utilização acelerada de inseticidas, herbicidas, fungicidas e uma parcela significativa de praguicidas. Entretanto, mesmo que esses componentes cheguem em pouca quantidade, a bioacumulação conseqüentemente pode fazer com que sua ação seja altamente prejudicial a cadeia alimentar (FARIA, 2004).

A água é um dos meios primários onde os agrotóxicos são transportados, ou seja, dos locais que foram aplicados para outros compartimentos do ciclo hidrológico. Sendo assim, as substâncias podem atingir as águas superficiais através do escoamento das águas da chuva e da irrigação e também pela drenagem e percolação (RIBEIRO; VIEIRA, 2010).

Diante disso, quando os agrotóxicos são injetados e atingem o ambiente aquático, acabam sendo expostos a diversos processos físicos, químicos e microbiológicos. Alguns desses processos que podem ocorrer são: fotodegradação, volatilização, sedimentação, biodegradação, bioacumulação e biotransformação (BRITTO, 2015). Como mostra a Figura 5.

Figura 5 – Rota de disseminação do glifosato no ambiente.



Fonte: A autora, 2022

Para o glifosato as principais vias de dissipação na água são por degradação microbiológica e a união com sedimentos. O glifosato não se degrada rapidamente na

água, mas, na presença da microflora da água o glifosato se decompõe em metabólito (ácido aminometilfosfônico - AMPA) (GIESY et al., 2000), e eventualmente em dióxido de carbono. Também é observado outras vias metabólicas, inclusive da posterior degradação do AMPA em fosfato inorgânico e $\text{CH}_3\text{-NH}_3$, e pela via das sarcosina a glicina.

4.2.4 Problema ambiental da utilização do glifosato

Um herbicida quando utilizado, espera-se que apresente um tempo determinado de ação, após o qual deverá desaparecer rapidamente no ambiente (GEBLER & SPADOTTO, 2004). No momento da aplicação do glifosato, parte do produto é diretamente absorvida, ficando nas plantas daninhas, e parte é encaminhado para o solo. Quando presente nos tecidos vegetais, contribui para reduzir sua disponibilidade no ambiente. Quando no solo, é biodegradado por organismos heterotróficos (ANDREA et al., 2004).

O uso excessivo de agrotóxicos pode gerar diversos problemas ao meio ambiente, contaminando o ar, a água e o solo, ocasionando a morte de animais e plantas. Além de gerar a bioacumulação deste composto. Assim, essas substâncias podem se deslocar do ambiente através de diversos fatores, como o vento, a água da chuva para locais distantes de onde foram aplicados, fenômeno conhecido como deriva. Embora, mesmo sendo regiões distantes do planeta, sem possuir nenhum tipo de agricultura, como as regiões polares, essas substâncias podem estar presentes (GRISOLIA, 2005).

No que tange ao potencial de periculosidade ambiental, o Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) classifica os produtos à base de glifosato como “Produto perigoso” - Classe III, embora existam algumas formulações enquadradas na Classe II - “Produto muito perigoso” (BRASIL-MAPA-ANVISA-IBAMA, 2021). Pensando no problema que a presença do glifosato pode causar, medidas precisam ser tomadas para resolver a questão.

O desafio da remoção desta substância química da água, estabelece a necessidade do desenvolvimento e emprego de técnicas mais eficientes de tratamento, bem como, a adsorção, oxidação, a precipitação química e a volatilização, e de processos de separação por membranas, como a microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa (CEBALLOS, 2009).

4.2.4.1 Alternativas para remediação

Existem diversos métodos para realizar o tratamento de água, porém a adsorção é uma das mais utilizadas por conta de seu custo relativamente baixo e à sua facilidade de operação (KIM, 2007). Ela baseia-se em um processo no qual uma substância (gás, líquido ou sólido) fica presa à superfície de um sólido. É um fenômeno de superfície, no qual o soluto é removido de uma fase e acumulado na superfície da segunda fase. Diferentes tipos de materiais foram utilizados como adsorventes, como carvão ativado, nanotubos de carbono e aerogéis (ZIETZSCHMANN, 2014; TOFIGHY, 2011; HAN, 2017.) A adsorção possui diversas aplicações como, catalisador em processos de secagem, controle da poluição, purificação de correntes fluidas, removendo os compostos indesejados presente nas mesmas (RUTHVEN, 1984).

Mesmo com diversos estudos acerca de materiais adsorventes, desenvolver um método de adsorção ideal e com alta capacidade para descontaminação de um corpo hídrico, ainda parece ser um desafio (CHEN, 2013). Com isso, os materiais a base de carbono têm se tornado potenciais candidatos como adsorventes de alto desempenho, devido às suas excelentes propriedades, como alta mobilidade dos portadores de carga, flexibilidade mecânica, estabilidade térmica e química (ALLEN, 2009; GEIN, 2009; RAO, 2009) e especialmente sua grande área de superfície específica (STOLLER, 2008).

No entanto, o alótropo do carbono, grafeno, em seu estado puro como adsorvente fornece apenas a força de van der Waals para se ligar aos adsorbatos, pois existem apenas os átomos de carbono sp^2 nas folhas de grafeno. Desta forma, este material não é um bom adsorvente para inúmeros contaminantes, como os íons metálicos. Porém, a capacidade de adsorção do grafeno pode ser significativamente aumentada através da adição de grupos funcionais ou de outros materiais (CHANDRA, 2010). Um fator crucial para se obter uma remoção/adsorção eficiente, está na escolha do material adsorvente. Dessa forma, para avaliar se o adsorvente é adequado ao adsorvato, é necessário conhecer seus dados cinéticos e de equilíbrio de adsorção (JAURIS, 2016).

4.3 Estruturas de carbono

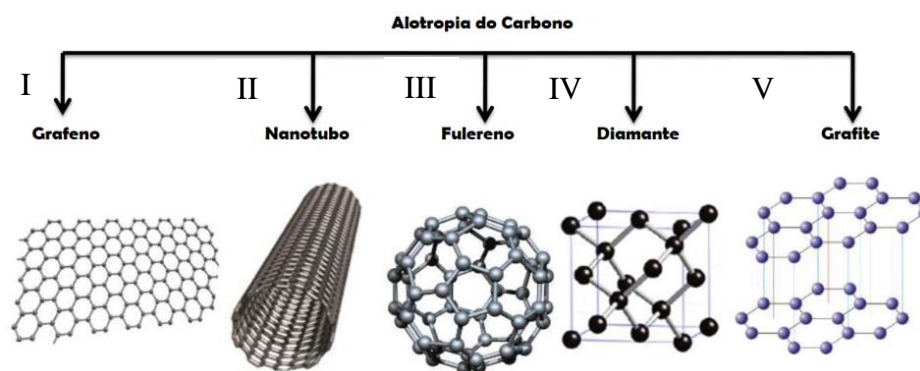
O carbono, é o elemento da tabela periódica que fornece a base para a vida na Terra, também é importante para muitas aplicações tecnológicas, da medicina aos materiais

sintéticos (HIRSCH, 2010). A diversidade estrutural resultante de compostos orgânicos e moléculas é acompanhada por uma ampla gama de propriedades físicas e químicas.

O que origina esta diversidade é uma propriedade chamada de alotropia, a qual consiste na estruturação de materiais do mesmo elemento químico, entretanto, há diferença nas configurações estruturais, por causa da hibridação dos orbitais moleculares (sp^1 , sp^2 , sp^3) (NOSSOL, 2020).

O carbono é um átomo extremamente versátil, também é um dos elementos de maior abundância na natureza e para os seres vivos tem importância vital (SANTOS, 2012). Ele é capaz de fazer diversas ligações, por isso é encontrado em formas alotrópicas distintas, alguns destes diferentes formatos podem ser observados na Figura 6.

Figura 6 - Diferentes alotropos do carbono



Fonte: Site ciência em ação,2021

O grafeno (I) consiste em uma folha plana de átomos de carbono com hibridização sp^2 , densamente compactados e com espessura de apenas um átomo, configurados em uma estrutura cristalina hexagonal semelhante a favos-de-mel. O nanotubo de carbono (II) pode ser representado esquematicamente pelo enrolamento de forma cilíndrica e concêntrica de uma folha de grafeno, de modo a apresentar diâmetro nanométrico e comprimento na ordem de micrômetros ou centímetros. Os fulerenos (III), são moléculas altamente estáveis constituídas por átomos de carbono com hibridização sp^2 , onde a forma mais estável é o C₆₀. No diamante (IV) os átomos de carbono estão covalentemente ligados a outros quatro átomos de carbono formando um tetraedro regular, apresentando hibridização sp^3 . A estrutura cristalina do grafite (V) é formada pelo empilhamento de camadas de grafeno, onde os átomos de carbono são ligados covalentemente. (MATOS, 2015; KROTO et al, 1985).

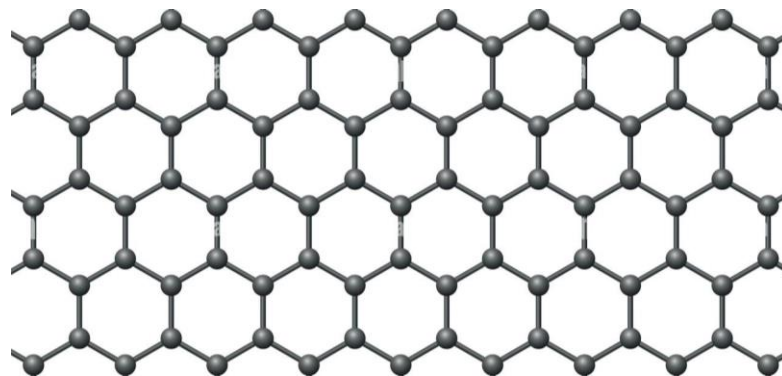
As diferentes estruturas de carbono têm gerado um grande interesse tecnológico e científico, devido à sua vasta aplicabilidade em diferentes áreas, como em setores siderúrgico, industrial e eletroquímico. Tais materiais ainda podem apresentar propriedades específicas, dependendo dos processos que passam, para determinados tipos de aplicação (ALMEIDA, 2020). Dentre todas as formas possíveis de se encontrar o carbono na natureza, o grafeno vem se destacando bastante no meio, pois apresenta características que chamam bastante atenção.

4.3.1 Grafeno

Desde sua descoberta em 2004 pelos cientistas Andre Geim e Konstantin Novoselov, o grafeno vem chamando muita atenção pois apresenta características e propriedades únicas e muito interessantes. Tal composto apresenta uma estrutura bidimensional com espessura monoatômica, na qual os átomos de carbono têm hibridização sp^2 e suas ligações formam hexágonos, que lembram “favos de mel”.

Devido a essas ligações o grafeno apresenta altas condutividades elétrica ($\sigma = 64$ mS/cm) e térmica ($k = 5 \times 10^3$ W.m⁻¹ /K), excelentes propriedades mecânicas (módulo de Young de 1100 GPa) e grande área superficial (2630 m² /g) (MARTÍN; ESCARPA, 2014; NOSSOL, 2020).

Figura 7 – Estrutura do grafeno



Fonte: Adaptado de PHIRI; GANE; MALONEY, 2021.

Uma das grandes propriedades que vêm sendo estudadas e investigadas a respeito do grafeno é a sua capacidade de auxiliar e ser responsável pelo processo de purificação e remoção de contaminantes em corpos hídricos (BORDONI, 2014).

4.3.2 Derivados do grafeno

Dentre os estudos dos derivados do grafeno um composto que vem ganhando força em pesquisa e estudo científico é o óxido de grafeno (GO), composto por uma camada única de átomos de carbono em uma rede hexagonal, contudo, apresenta grupos funcionais oxigenados ao longo da folha. Os átomos de carbono integrantes do GO têm dois tipos distintos de hibridação: na região não funcionalizada (sp^2) e na região funcionalizada (sp^3). Essa presença de grupos funcionais dá ao material características isolantes, feição oposta ao grafeno (NOSSOL, 2020).

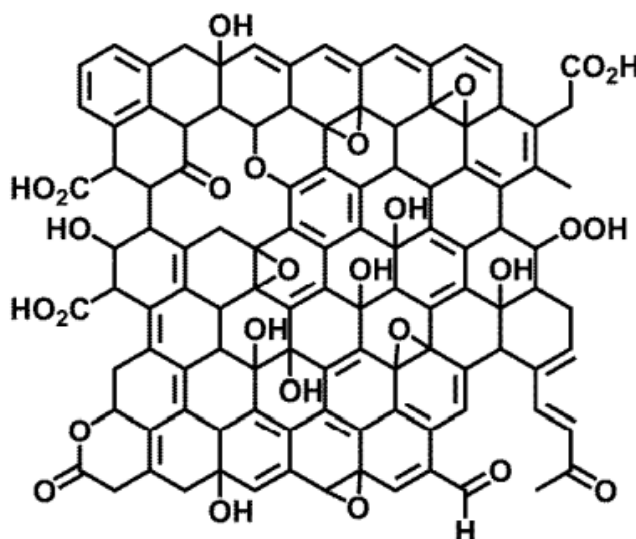
Existem outros derivados do grafeno que chamam bastante atenção dos cientistas e pesquisadores como o óxido de grafeno reduzido (rGO), que têm sido estudado para aplicações ambientais, este pode ser obtido através da redução do óxido de grafeno empregando diferentes processos (ÁVILA et al., 2017; ELEFTHERIOU et al., 2017) e o óxido de grafeno tridimensional (3D-rGO), as estruturas são constituídas de folhas de grafeno individuais unidas, formando um sistema tridimensional (SUN; XU; GAO, 2013). O grafeno 3D tem sido comumente utilizado na remoção de poluentes, com sua estrutura única de grande área superficial e presença de poros, essas características dão ao material a capacidade de remoção de contaminantes do meio aquoso, pois este apresenta excelente capacidade de adsorção (LEÃO, 2020).

4.4 Estrutura do óxido de grafeno

O óxido de grafeno consiste em uma rede hexagonal de carbonos, que além de apresentar hibridização sp^2 , apresentam também hibridização sp^3 , trazendo grupos funcionais epóxido e hidroxila no seu plano basal, enquanto que suas bordas são decoradas principalmente por grupos carbonila e carboxila (SILVA, 2013). O GO é altamente dispersável em inúmeros solventes, principalmente em água, e tal capacidade é atribuída principalmente à sua borda ionizável contendo os grupamentos carboxílicos.

O modelo apresentado na Figura 8, é o modelo estrutural mais reconhecido no meio científico, o de Lerf-Klinowski (CHUA; SOFER; PUMERA, 2012). Cada lamela de óxido de grafeno no óxido de grafite apresenta duas partes distintas distribuídas de forma aleatória: regiões aromáticas planas com anéis benzênicos não oxidados e regiões estruturalmente “enrugadas”, constituídas por anéis de seis membros alifáticos com grupamentos C=C, C-OH e O-C-O nos planos basais e grupos C=O e COOH nas extremidades (LERF et al., 1998; HE et al., 1998).

Figura 8 - Modelo estrutural de óxido de grafeno proposto por Lerf – Klinowski.

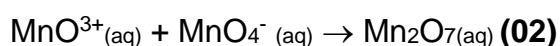
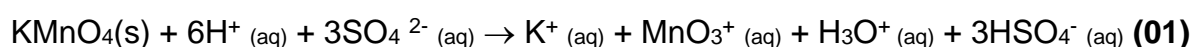


Fonte: Todd e Bielawski (2014)

O GO é considerado uma molécula anfifílica, pois é composto em maior parte de seu plano basal hidrofóbicos, por anéis aromáticos de benzeno não oxidados e poucos grupos funcionais (epoxilas, e hidroxilas) e por conta de suas bordas hidrofílicas compostas principalmente por grupos funcionais carboxilados (MATOS, 2015).

Um dos modos de isolar o grafeno do grafite pode ser através de processos de oxidação do grafite (aumenta a separação entre as folhas por meio de acréscimo de grupos funcionais oxigenados), seguido da esfoliação do óxido de grafite em água, originando o óxido de grafeno (MEHL et al, 2014).

Existem diversas formas de se obter a oxidação do grafite, podendo ser através de métodos químicos e/ou térmicos, obtendo como produto final o óxido de grafite (Gr-O), onde átomos de carbono sp^2 são oxidados a sp^3 , e vários grupamentos funcionais oxigenados (carbonilas, carboxilas, hidroxilas e epoxilas) são adicionados à estrutura do material. O método mais comum para essa etapa é denominado método de Hummers Offeman (HUMMERS, 1958) Este método consiste basicamente na geração do agente oxidante Mn_2O_7 através da reação entre H_2SO_4 e $KMnO_4$, (DREYER, 2010) conforme ilustrado nos esquemas 01 e 02.



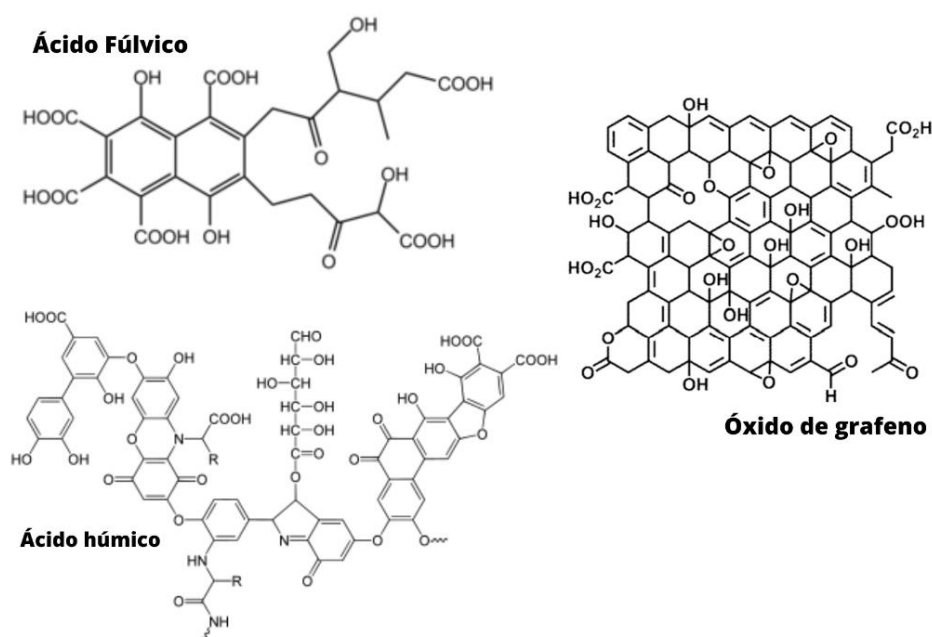
Existem na literatura algumas variações nessa etapa, como por exemplo, variação nos agentes oxidantes (ZHU, 2010; SHEN, 2009; MARCANO, 2010) e nas suas proporções, (KRISHNAMOORTHY, 2013) presença de agentes intercalantes (WU, 2009) ou variações nas condições de reação (KRISHNAMOORTHY, 2013; YAN, 2011; BEI, 2009). As variações possíveis nestas etapas levam a Gr-Os com diferentes graus de oxidação, além de diferentes tamanhos de folhas. FALAR ALGO DE GO E GLIFOSATO

4.5 A semelhança do óxido de grafeno com substâncias húmicas

As substâncias húmicas, são compostos orgânicos oriundos da decomposição de resíduos vegetais e animais, que podem ser utilizados como insumos alternativos para o manejo de diversas culturas. Suas propriedades químicas, microbiológicas e físicas podem garantir um incremento na produtividade em decorrência dos benefícios que promove para a estrutura física e química do solo e para o metabolismo da planta (CASTRO et al., 2019).

Esses compostos podem ser classificados de acordo com sua solubilidade, sendo os ácidos fúlvicos solúveis em meio aquoso ácido ou básico, ácidos húmicos solúveis em meio alcalino, e huminas que é a fração insolúvel ou residual (ZANDONADI, 2006). Tais compostos influenciam em inúmeros processos químicos e bioquímicos como a capacidade de retenção de nutrientes, transporte de cátions e reações fisiológicas em microrganismos (JESUS et al., 2016).

Figura 9 – Comparação entre as estruturas das substâncias húmicas e do óxido de grafeno.



Fonte: Baldotto, 2014 e adaptado pela autora, 2022.

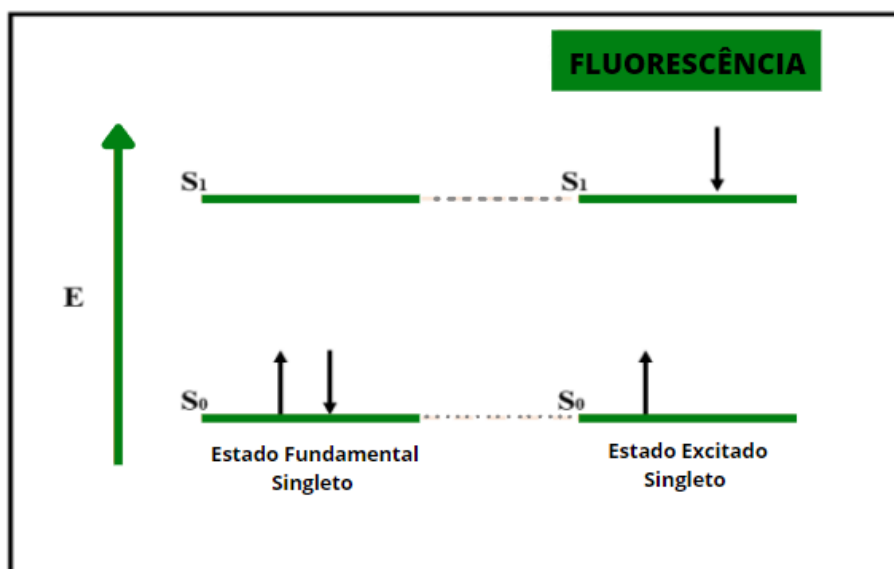
A natureza essencialmente aniônica dos ácidos húmicos e óxidos de grafeno, em pHs neutros e básicos, torna ambos apropriados para a ligação de poluentes catiônicos inorgânicos e orgânicos em águas naturais ou residuais (CHOWDHURY; BALASUBRAMANIAN, 2014; KERNDORFF; SCHNITZER, 1980; AMIROV et al., 2017). Por sua similaridade em relação a composição química e grupamentos funcionais, ambos são considerados bons adsorventes de poluentes em água, mas suas rotas de obtenção são distintas (TOMBÁCZ, 2019).

4.6 Fluorescência molecular

Os métodos analíticos são de extrema importância para entender as interações moleculares. A luminescência molecular é a emissão de radiação eletromagnética proveniente de moléculas que foram excitadas (COELHO, 2004). Esse fenômeno é denominado de fotoluminescência, quando a absorção de fótons de luz é o fenômeno responsável pela excitação da molécula pela elevação de elétrons de valência de um orbital menos energético para um orbital de maior energia.

Conforme Skoog, Holler e Crouch (2007), quando um elétron no estado excitado de energia preserva a orientação de spin que apresentava no estado fundamental ocorre a emissão fluorescente, dessa maneira mantendo sua multiplicidade de spin como singleto e todo esse processo ocorre rapidamente (10^{-7} a 10^{-9} s). Na figura 10 temos demonstrado os spins eletrônicos de moléculas fluorescentes, temos que S_0 é o estado fundamental singleto, e S_1 é o primeiro estado excitado singleto.

Figura 10 - Estados de spin eletrônicos de moléculas fluorescentes.



Fonte: Adaptado Zuge, 2020

A espectroscopia de fluorescência molecular é muito útil na caracterização e análise de interações entre complexos, o que se deve à alta seletividade da técnica e à detecção de grupos que fazem parte da porção cromófora em baixas concentrações (ARGUEIHO et al., 2017; NARIMOTO, 2006 ; SANTOS, 2014).

Portanto, como mencionado anteriormente, GO e substâncias húmicas (principalmente ácidos húmicos) compartilham semelhanças estruturais, especialmente em termos de grupos funcionais (TOMBÁ CZ et al., 2019). Eles consistem em anéis aromáticos e grupos funcionais reativos responsáveis pela alta capacidade de complexação com metais (STEVENSON, 1994; PAUL, 2016). A análise de substâncias húmicas baseia-se na redução (inibição) da intensidade de fluorescência da amostra, geralmente causada por interações moleculares (MANCIULEA et al., 2009), que podem ser decorrentes de estados excitados, rearranjos moleculares, formação de complexos para o estado fundamental e

a transferência de energia colisional (ESTEVEZ DA SILVA et al., 1998a; ESTEVES DA SILVA et al., 1998b; MOUNIER et al., 2011).

4.6.1 Supressão de fluorescência

De acordo com Manciualea et al. (2009), o ensaio de inibição ou extinção de fluorescência é um processo de redução da intensidade de fluorescência de uma amostra, resultando na atenuação do sinal de fluorescência devido às interações moleculares que ocorrem no meio. A têmpera na amostra pode ser conseguida por dois mecanismos que podem ocorrer independentemente ou simultaneamente. A primeira é a complexação do metal aos sítios fluorescentes da molécula, conhecida como extinção estática. A segunda é a supressão dinâmica, que ocorre devido à colisão de moléculas fluorescentes com íons metálicos e, portanto, envolve um processo de transferência de energia (SENESI, 1990; MANCIULEA et al., 2009; WU et al., 2013).

De acordo com Bozkurt et al. (2012), o mecanismo que descreve simplifadamente essa extinção de fluorescência é descrito pela equação (1) de Stern - Volmer:

$$I_0/I = 1 + KSV \cdot (Q)$$

Onde,

I_0 = é a intensidade de fluorescência na ausência de inibidor;

I = é a intensidade de fluorescência na presença de inibidor;

Q = é a concentração do inibidor;

KSV = é a constante de extinção de Stern -Volmer.

O óxido de grafeno apresenta uma alta eficiência em supressão de emissão da fluorescência relatada para os fluoróforos orgânicos tradicionais, que é atribuída principalmente pelo forte efeito de empilhamento $\pi - \pi$ e a interação eletrostática entre o fluoróforo e as moléculas de GO (ZHU, et al., 2016).

4.7 Modelos matemáticos

A partir da equação de Stern – Volmer descrita anteriormente também é possível determinar se a interação é de natureza estática ou dinâmica. Uma supressão de

fluorescência estática envolve a formação do aduto não-fluorescente que acaba por suprimir a emissão do fluoróforo. Na interação dinâmica, o supressor deve difundir-se no fluoróforo durante o tempo de vida do mesmo e desativá-lo por um caminho não-radiativo. No processo dinâmico, porém, não se forma o aduto uma vez que pode haver algum tipo de efeito estérico entre as moléculas (NA et al, 2016).

A determinação do termo kq (concentração) na equação anteriormente citada define a natureza desta interação. Em uma supressão por difusão controlada, ou seja, no decaimento da fluorescência ideal após contato entre as espécies, o kq é de $10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A interação será estática se o $kq > 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, e será dinâmica se $kq < 10^{10} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A determinação do kq ocorre pela razão entre o K_{sv} e τ_0 . Em outras palavras, a constante de supressão bimolecular fornece informações a respeito da acessibilidade do supressor ao fluoróforo (LAKOVICZ, 2006). Se o modo de interação for estático, a constante de associação, K_a (L mol^{-1}), pode indicar a força de interação entre ambas as moléculas.

Para comparação com o modelo de Stern – Volmer foi utilizado também o modelo matemático de Ryan – Weber é um método que consiste na titulação de adições-padrão de solução da solução de glifosato a um volume fixado de amostra sob agitação constante, utilizando o modelo de complexação onde são feitas as leituras de fluorescência e sequencialmente é confeccionado um gráfico de intensidade versus concentração do material adicionado e os dados são adicionados a uma equação. Para realizar o gráfico, em termos da constante de estabilidade condicional (K) e da concentração do ligante (C_L), sugerida pelos autores para modelar utilizando a equação a seguir.

$$I = \frac{(I_{ML}-100)}{2 K C_L} \left[(K C_L + K C_M + 1) - \sqrt{(K C_L + K C_M + 1)^2 - 4 \cdot K^2 \cdot C_L C_M} \right] + 100$$

Sabendo que I_{ML} é o valor limite no qual a fluorescência não diminui com a adição do material, o I é a fluorescência emitida, e os dados são obtidos por uma curva não linear da fluorescência emitida em função da concentração de material adicionado (C_M).

5 Metodologia

5.1 Rotas de síntese de óxido de grafeno

Existem diferentes rotas para se obter o óxido de grafeno, de acordo com a rota escolhida, é possível obter GOs com mais ou menos grupamentos oxidados e defeitos,

nesse trabalho foram utilizadas três rotas. Essa escolha levou em consideração grafites distintos, sendo um sintético e outro natural, agentes intercalantes e redutores.

Figura 11 – Diferença entre os materiais primários da síntese de grafite. Lado A: grafite sintético e Lado B: Grafite natural flake.



Fonte: Autora, 2022

5.1.1 Síntese do óxido de grafite (GO1)

Para obter a síntese do óxido de grafite, foram adicionados 60 mL de H_2SO_4 (ácido sulfúrico) em um balão volumétrico de 500 mL contendo 1,0 g de grafite sintético da marca Sigma-Aldrich, $< 20 \mu\text{m}$. Em banho de gelo, ele foi mantido em agitação magnética por 15 minutos. Adicionou-se 3,5 g de KMnO_4 (permanganato de potássio), removeu-se o banho de gelo, e agitou-se magneticamente por mais duas horas. Posteriormente, a mistura retornou ao banho de gelo e foram adicionados durante quarenta minutos, 200 mL de água destilada, lentamente, mantendo em agitação magnética, após a adição a solução permaneceu agitando por mais 10 minutos.

Por fim, adicionou-se aproximadamente 3 mL de H_2O_2 (peróxido de hidrogênio 35%), após foi deixado decantar e dado início à segunda etapa do procedimento, onde o sólido resultante foi separado e passou por processos de lavagem, primeiramente com 500 mL de água destilada e posteriormente com 250 mL de uma solução de HCl (ácido clorídrico 10%),

250 mL de etanol, 250 mL de acetona e por último duas vezes com 500 mL de água destilada. Nesta etapa de lavagem, é sempre deixado que ocorra a decantação para assim descartar o sobrenadante e fazer as lavagens subsequentes.

Para a obtenção do óxido de grafeno (GO1), o Gr-O sintetizado anteriormente, deve ser levado à esfoliação, em banho de ultrassom durante 30 minutos. Destaca-se que, não foi preciso a centrifugação para a obtenção do óxido de grafeno, em virtude do tamanho do flake de grafite usado em sua síntese. Cabe destacar que todas as rotas utilizadas nesse trabalho, necessitam obrigatoriamente ser esfoliadas para obter como resultado final o óxido de grafeno.

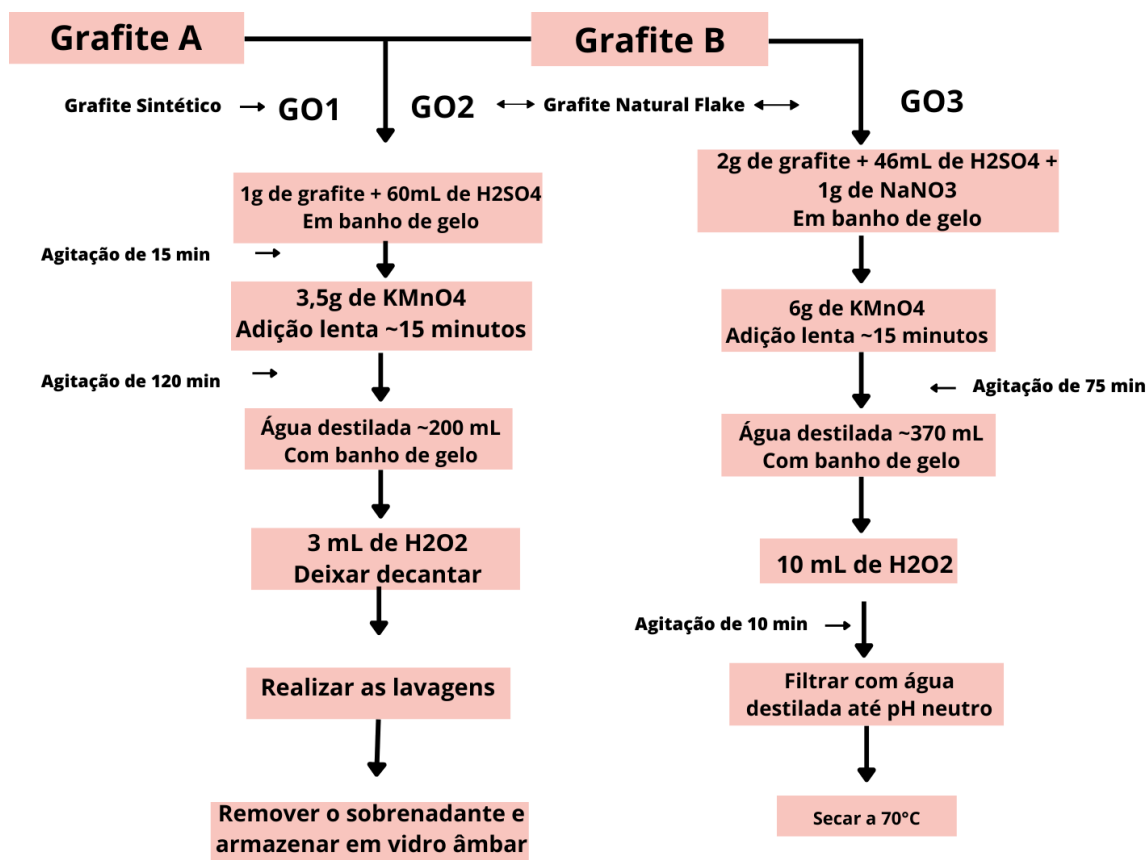
5.1.2 Síntese do óxido de grafite (GO2)

Para este método foram adicionados, em um balão redondo de 500 mL, 60 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4), no qual já havia adicionado 1g de grafite, todo esse sistema foi colocado em banho de gelo e agitado, com ajuda de um agitador magnético, durante 15 minutos. Passado esse tempo, pesou-se 3,5 g de permanganato de potássio ($KMnO_4$) e durante 15 minutos adicionou-se lentamente a mistura anterior, foi deixado esses reagentes agitando, sem banho de gelo, por 120 minutos. Em um béquer foi adicionado 200 mL de água destilada e com ajuda de uma pipeta de Pasteur, a água foi adicionada ao balão, lentamente pois quando colocado água em ácido temos uma reação extremamente exotérmica e muito perigosa (neste momento o banho de gelo foi recolocado, com ainda mais gelo visando manter a temperatura da substância sob controle). Terminado a aplicação da água foi adicionado cerca de 3 mL de peróxido hidrogênio (H_2O_2) e deixado agitar por 10 minutos. Tendo sido feita a agitação, foi deixado decantar e retirar o sobrenadante daquele balão, para iniciar o processo de lavagens. As lavagens foram feitas iguais ao método utilizado na síntese do óxido de grafite descrito anteriormente na rota 1. No final da última decantação, retira-se o sobrenadante e a parte mais densa é espalhada em uma placa de Petri e colocada na estufa a $70^\circ C$, por cerca de 3 horas, para secagem (não se pode exceder tal temperatura pois caso aconteça volta-se a ter grafite ao invés do óxido). O material resultante deste procedimento é definido como Gr-O2. Para finalizar tal procedimento e para se obter o GO2, é necessário que se realize a esfoliação do óxido de grafite, para realizar tal etapa é necessário diluir uma parte desse sólido em uma quantidade pré-estabelecida de água destilada, geralmente utiliza-se 1 g de Gr-O2 em 100mL de água destilada.

5.1.3 Síntese do óxido de grafite (GO3)

Em um balão de fundo redondo de 500 mL foram adicionados 2 g de grafite, 1 g de NaNO_3 e 46 mL de H_2SO_4 , sob forte agitação e baixa temperatura (banho de gelo) durante 15 minutos. Após esse tempo foram adicionados lentamente 6 g de KMnO_4 e deixados sob agitação vigorosa por 75 minutos. Após essa etapa foram adicionados lentamente 370 mL de água destilada. O sistema ficou sob agitação durante 10 minutos. Por fim foram adicionados 10 mL de solução aquosa de H_2O_2 e a mistura final foi deixada sob agitação durante 30 minutos. A mistura foi então filtrada e lavada com água destilada por várias vezes, até atingir pH neutro. O sólido obtido então foi seco a 70°C por 4 horas e será denominado de Gr-O3. Para obtenção do óxido de grafeno, a partir da rota 2 é necessário que seja realizada a diluição de parte desse sólido em água e posteriormente submeter a banho ultrassônico por 30 minutos a fim de separar as folhas do óxido de grafite, após esse procedimento têm-se como resultado final o GO3.

Figura 12 – Fluxograma das etapas de obtenção do óxido de grafite.



Fonte: Autora, 2022

5.2 Caracterização do óxido de grafeno

5.2.1 Espectrofotometria de absorção molecular UV – Vis

A técnica de espectrofotometria de absorção molecular, foi utilizada para que fosse possível identificar e determinar a concentração do óxido de grafeno anteriormente sintetizado. Para tal estudo foi utilizado o espectrofotômetro da marca Kasuaki IL-593S que se encontra nas dependências do laboratório de química de materias, na Universidade Federal do Pampa, campus Caçapava do Sul.

As leituras de absorbância de dispersões de óxido de grafeno, tiveram como base o comprimento de onda de 228 nm que é descrita pela seguinte equação utilizada por Matos (2015) em seu estudo, que realiza dispersões de óxido de grafeno pela mesma rota adotada por este estudo.

$$C = \frac{Abs_{228nm} + 0,02}{54,3}$$

5.2.2 Titulação Potenciométrica

A concentração e quantidade de grupamentos oxigenados presentes nas diferentes rotas de obtenção do óxido de grafeno sintetizadas nesse experimento foi determinada a partir da realização de titulação potenciométrica. Tal procedimento consiste em adicionar-se NaNO_3 até completar a concentração de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, esse composto químico atuou como eletrólito de suporte. Também foi necessário realizar a dispersão do óxido de grafeno em banho ultrassônico e mantê-lo em agitação constante com o objetivo de o sistema não sofrer influência de CO_2 atmosférico. O agente titulante que foi utilizado consiste em uma solução aquosa de NaOH $0,025 \text{ mol L}^{-1}$, que previamente foi padronizada com biftalato de potássio.

5.3 Supressão de fluorescência molecular

Todo o procedimento foi otimizado através de ensaios referentes ao ajuste de parâmetros experimentais, dessa forma, os GOs foram lidos em toda faixa espectral em comprimentos de onda de emissão a fim de fixar os comprimentos com maior intensidade, para posterior análises com as adições de glifosato.

A princípio foram realizados testes com diferentes comprimentos de onda de emissão dentro da faixa do visível (220 nm à 900 nm). Na literatura (REFERENCIA) é reportado que o pico mais intenso do óxido de grafeno encontra-se na faixa de 450 nm para a emissão (λ_{em}). Esse valor foi encontrado na análise do GO1, já para as duas rotas seguintes observou-se picos intensos nos valores de 350 nm. Esses comprimentos foram fixados e as leituras com as adições de glifosato foram realizadas.

As medidas de fluorescência, bem como, o efeito de supressão da fluorescência foi monitorado durante a adição de quantidades crescentes de glifosato ao GO, que foram lidos no espectrofluorímetro marca Shimadzu, modelo RF-5301PC, nas dependências da Universidade Federal do Pampa, campus Caçapava do Sul. A supressão da fluorescência foi avaliada na modalidade de emissão e as amostras foram analisadas em cubetas de quartzo com os 4 lados polidos e volume de 3,5 mL.

5.4 Ensaio de complexação utilizando o óxido de grafeno com adições de glifosato

Foi utilizado o agroquímico glifosato, da marca roundup original. Em sua composição apresentam-se os seguintes componentes e respectivas concentrações: sal de isopropilina (480 g/L), ácido de fosfonatil glicina (360 g/L) e alguns componentes inertes (684 g/L). Para realizar este teste foi necessário primeiramente preparar uma solução padrão de glifosato de 10 µL/g. Para os estudos de interação entre os GOs e o glifosato foram utilizadas alíquotas de 20 mL de cada GO com concentração de 0,89 mg/mL

O tempo de contato GO + glifosato foi de três minutos, em um agitador magnético, e com o tempo de espera a posterior a agitação de dois minutos. As adições de glifosato foram crescentes na faixa de 0 a aproximadamente 0,07672 mol/L.

5.5 Modelos Matemáticos

A aplicação dos modelos matemáticos foi realizada utilizando duas plataformas: excel versão 2019 e origin 2021. No excel foram desenvolvidas planilhas com os cálculos utilizando as equações estabelecidas pelos modelos adotados. No aplicativo origin, foram utilizadas as respostas dos cálculos do excel para a confecção do gráfico e posterior reta de ajuste dos dados.

A equação adaptada de Stern-Volmer, a seguir foi a escolhida para a adequação dos dados obtidos pelos experimentos. Dos termos ainda não apresentados, “f” é a fração de fluoróforos acessíveis pelo ligante ($f \approx 1,00$). De maneira alternativa, o K_a (constante de associação) também pode ser determinado pelo plot de $F_0/(F_0-F)$ (eixo Y) por $1/Q$ (eixo X), no qual K_a corresponde ao quociente entre coeficiente linear e angular (FERREIRA, 2018).

$$\frac{F_0}{F_0 - F} = \frac{1}{f [Q] K_a} + \frac{1}{f}$$

As forças de interação são as que seguem: $< 10^4 \text{ L mol}^{-1}$ (fraca), 10^4 L mol^{-1} (intermediária) e $> 10^4 \text{ L mol}^{-1}$ (forte). Ressalta-se aqui que a força de interação ideal é a intermediária (CHAVES,2015).

6 Resultados e discussão

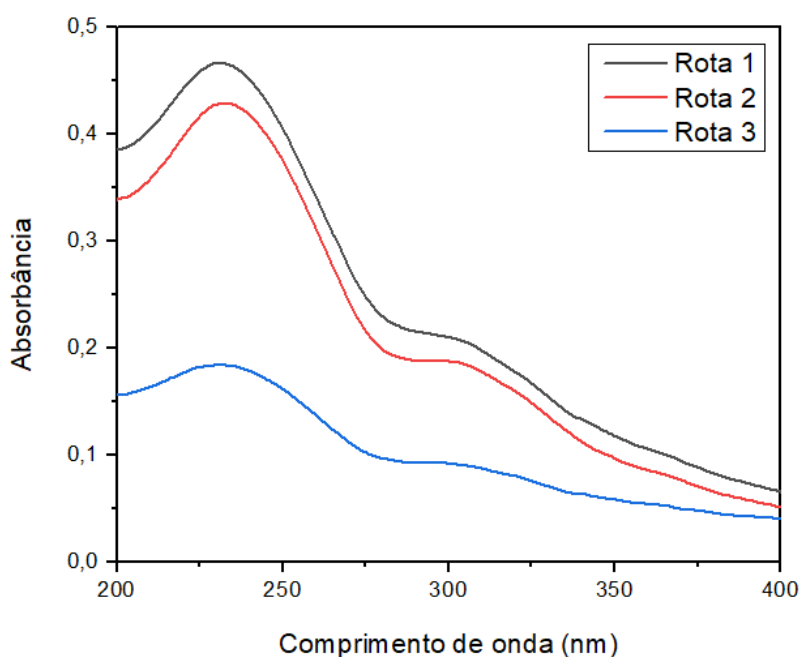
A seguir estão expostos os resultados obtidos através das caracterizações das diferentes rotas de obtenção do óxido de grafeno e as análises de fluorescência molecular para o óxido de grafeno com as adições de glifosato.

6.1 Espectroscopia no UV-Visível

Os espectros típicos do GO apresentam duas bandas características, uma em 300 nm atribuída a transição $n \rightarrow \pi^*$ da ligação C=O e outra em 228 nm associada a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ da ligação C-C de aromáticos (transições eletrônicas relacionadas a absorção) (LOH,2010; EDA, 2010), observado na Figura 13.

O pico de absorção da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ foi muito forte, enquanto a transição $n \rightarrow \pi^*$ foi exibida como uma pequena curva, em todas as três rotas analisadas, no espectro de absorção no UV-visível. De acordo com Ingle, James e Stanley (1988), isso se deve ao fato de que a absorvidade molar foi alta para a transição $\pi \rightarrow \pi^*$, mas muito baixa para a transição $n \rightarrow \pi^*$.

Figura 13 - Espectro de absorção UV-Vis da dispersão das diferentes rotas do óxido de grafeno.



Fonte: autora, 2022

Com base no gráfico acima é possível observar as bandas de absorção obtidas através da análise efetuada pelo espectrofotômetro, tais bandas indicam o grau de oxidação de cada rota sintetizada. Quanto mais deslocadas no sentido do crescimento do comprimento de onda, significa que menos grupamentos funcionais a amostra apresentará, e quanto menos grupamentos na amostra, maior a quantidade de anéis aromáticos no óxido de

grafeno, tendo mais anéis o GO impossibilita a formação de mais ligações com outras substâncias.

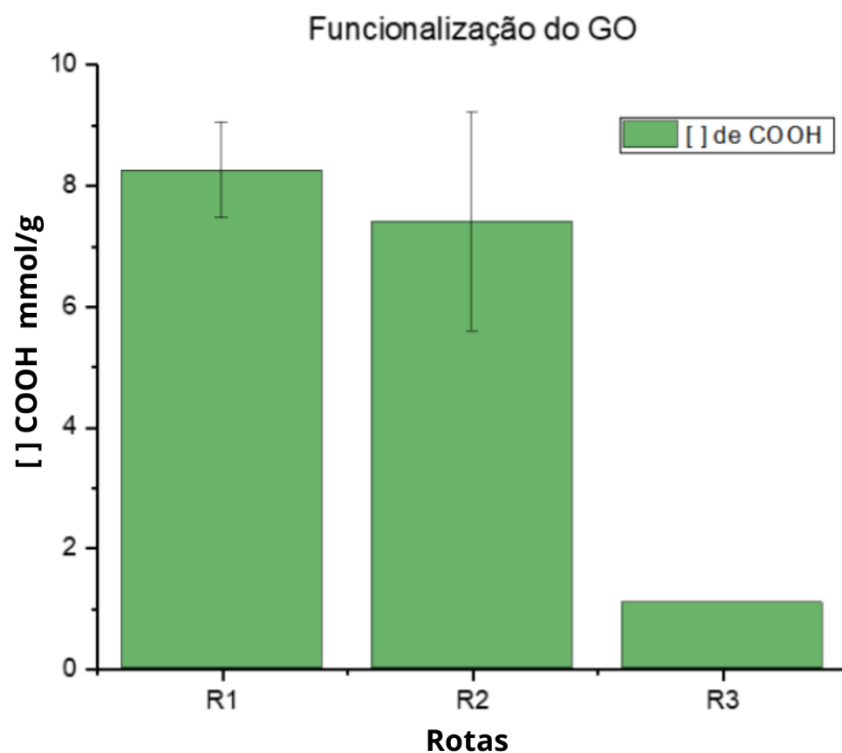
Portanto o gráfico obtido nos mostra que R1 e R2 apresentam semelhante quantidade de grupamentos funcionais na amostra, porém o que as diferencia em questão de possibilitar melhor ligação com o glifosato é a quantidade de anéis na amostra, sendo R2 a que apresenta essa característica. Enquanto isso R3 é aquela que menos grupamentos funcionais dentre as três rotas.

6.2 Titulação potenciométrica

Na Figura 14 é possível observar o grau de funcionalização do óxido de grafeno que foi previamente constatado por meio de titulação potenciométrica, metodologia utilizada na quantificação dos grupos funcionais ácidos (- COOH). Após a realização de triplicatas de todas as três rotas do GO verificou-se que na rota 1 (GO1) a concentração de grupamentos carboxílicos encontrados foi de 8,25 mg/L, na rota 2 (GO2) o valor foi de 7,40 mg/L na terceira e última rota o valor foi bem inferior, de apenas 1,09 mg/L.

Sabendo dos valores obtidos das concentrações do GO dentro das amostras pode-se dizer que a quantidade de grupamentos funcionais dentro da solução influencia, diretamente na capacidade do glifosato e do óxido de grafeno de interagirem entre si, pois quanto mais grupamentos no GO, maior o número de sítios de adsorção e provavelmente melhor será a interação. Quanto maior foi a concentração obtida em cada uma das rotas sintetizadas do óxido de grafeno maior também foi a concentração de grupamentos carboxílicos encontrados.

Figura 14 - Gráfico apresentando a concentração de grupamentos carboxílicos nas diferentes rotas do óxido de grafeno.



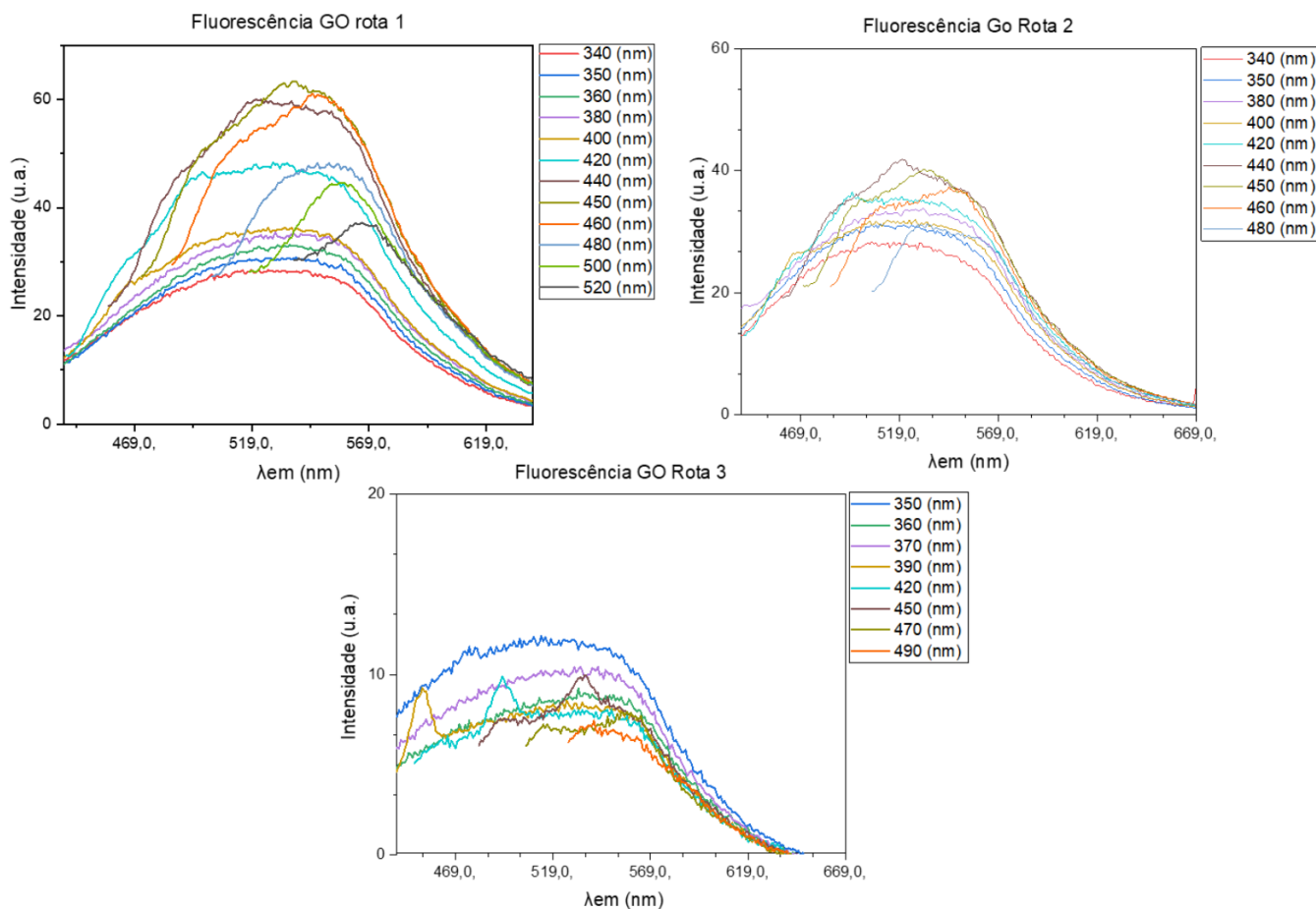
Fonte: autora, 2023

6.3 Espectroscopia de Fluorescência Molecular

6.3.1 Óxido de grafeno

Os gráficos apresentados na Figura 15, demonstram os espectros de fluorescência da dispersão do óxido de grafeno. O comportamento da luminescência do óxido de grafeno foi observado, onde ele apresentou fluorescência na região visível. O pico com intensidade máxima que se sobressaiu foi no comprimento de onda de emissão observada em 450 nm, tal comprimento de onda é similar àqueles que são encontrados na literatura (SHANG, 2012; LI, 2012)

Figura 15 - Espectros de emissão de fluorescência do óxido de grafeno sintetizado, em distintos comprimentos de onda de excitação.

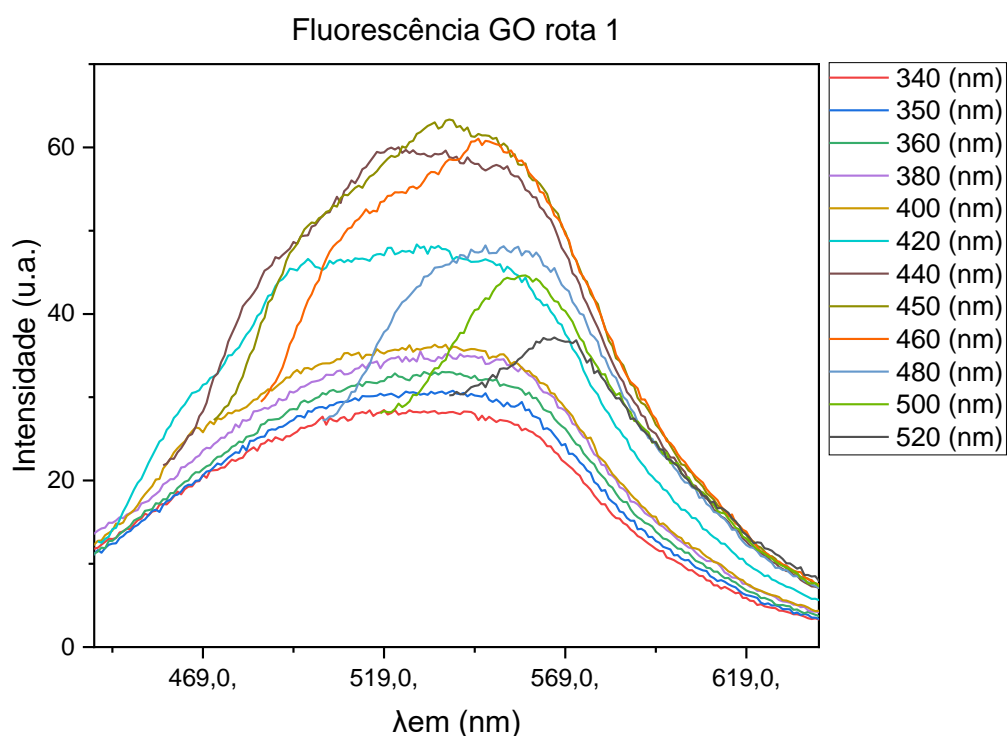


Fonte: Autora, 2022

A luminescência do óxido de grafeno é uma consequência da recombinação dos pares elétron-buraco nos sítios de sp^2 , que se comporta como centros de luminescência. Os espectros de luminescência de óxido de grafeno apresentam uma banda ampla que compreende desde a faixa ultravioleta (UV) até o infravermelho próximo (NIR) (EDA, 2010). Uma propriedade instigante da sua luminescência, é a posição de pico de fluorescência variável, ela se altera de acordo o comprimento de onda de excitação utilizado (DONG,2012).

Os autores Sierra et al. (1996) destacam que, o comprimento de onda de excitação ideal para registrar o espectro de emissão do composto fluorescente é normalmente selecionado de acordo com seu espectro de absorção. Na maioria dos casos, esse comprimento de onda corresponde à absorção máxima e fornece um sinal de alta fluorescência.

Figura 16: Espectro de fluorescência do óxido de grafeno sintetizado com grafite sintético em distintos comprimentos de onda.



Fonte: Autora, 2023

Segundo Cushing (2014), esse formato de espectro de fluorescência pode ocorrer devido a protonação dos estados excitados do grupo $-COOH$ e também a influência dos grupos $-OH$ (polares). Quando disperso em um solvente polar e excitado por uma fonte de luz, o óxido de grafeno possui algumas diferenças no processo de luminescência. Em interação com um solvente polar, o processo de luminescência ganha uma etapa a mais de relaxação, a solvatação.

É importante notar que, na maioria dos casos, a luminescência de materiais orgânicos se origina de quatro transições eletrônicas entre orbitais moleculares antiligantes e ligantes (transições dependentes de transmitância, analisando fótons). De acordo com Li et al. (2012), para alcanos sem elétrons n e π , temos a transição eletrônica $\sigma^* \rightarrow \sigma$; a transição $\sigma^* \rightarrow n$ é a transição que ocorre em álcoois, aminas e éteres; a transição $\pi^* \rightarrow \pi$ geralmente ocorre em aromáticos moléculas e as transições $\pi^* \rightarrow n$ comumente observadas em cetonas, aldeídos e ésteres. Dentre os quatro tipos de transições eletrônicas, a transição $\sigma^* \rightarrow \sigma$ possui o maior gap de energia entre o orbital antiligante e o ligante. Os autores revelam ainda que a transição $\pi^* \rightarrow n$ tem a menor energia intersticial entre os orbitais moleculares antiligante e ligante e, portanto, exibe a transição de comprimento de onda

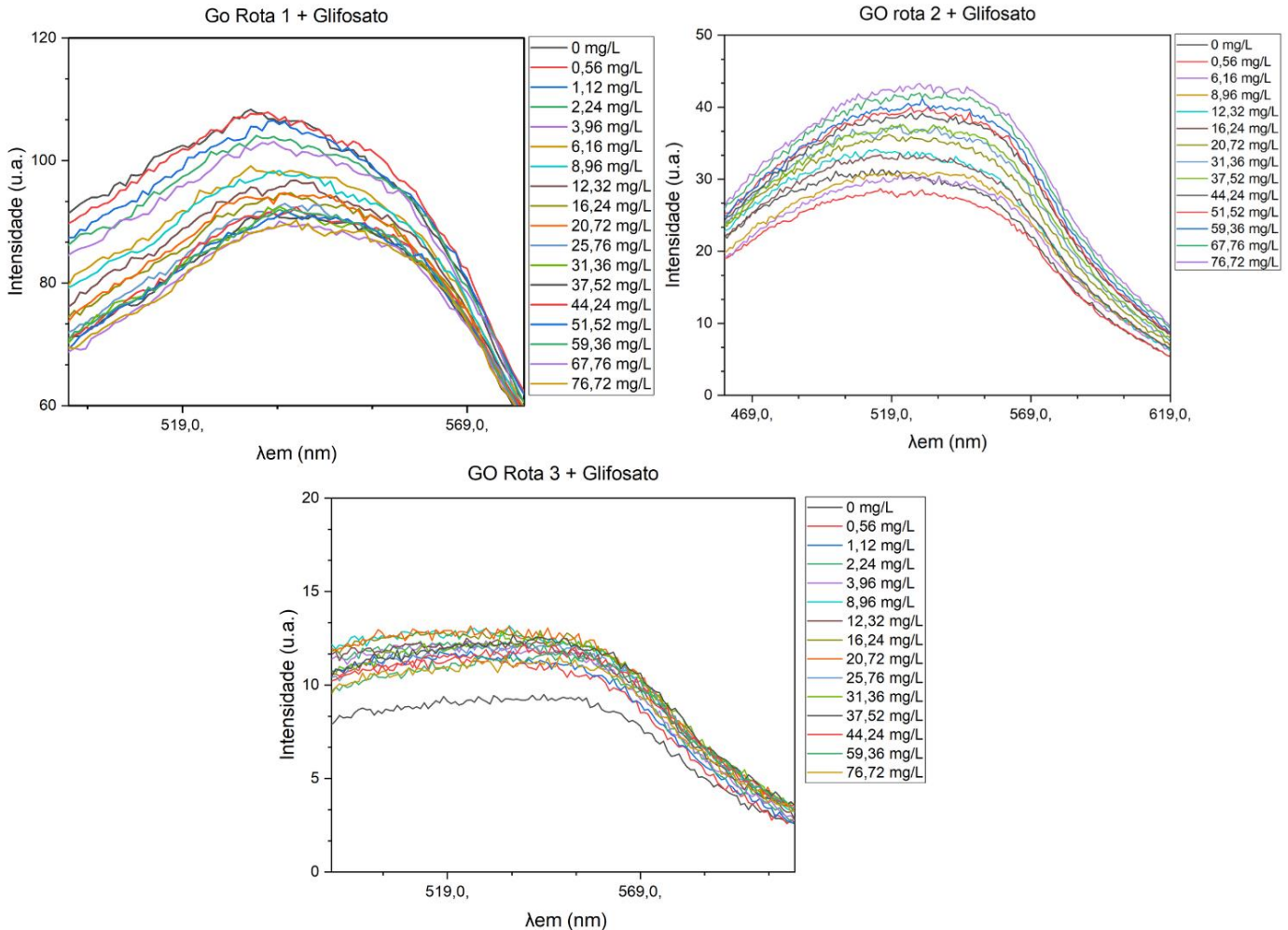
mais longa. Essa transição de um anti-ligante para um ligante é explicada pela Regra de Hund, que menciona essa ocorrência de transições devido ao orbital já estar ocupado (SUBRAMANIAN; OLIVEIRA, 1997).

6.3.2 Adições de glifosato

Os estudos realizados ao longo deste trabalho, tiveram como intuito avaliar as melhores condições, para analisar a supressão de fluorescência do óxido de grafeno frente ao glifosato. Após a realização das medidas dos espectros de fluorescência das diferentes rotas do óxido de grafeno, observou-se em quais comprimentos de onda cada GO apresentava maior pico de emissão. Tendo essas informações, as análises da adição de glifosato nas amostras foram realizadas nesses comprimentos de onda específicos. Para a rota 1 o comprimento de onda aderido foi o de 450 nm, em 440 nm para a rota 2 e para a última rota o maior pico foi em 350 nm.

A supressão de fluorescência, na etapa seguinte, foi acompanhada através da titulação (adição), de doses controladas de glifosato. A Figura 17 apresenta os resultados obtidos após a realização das análises de adição do glifosato em cada uma das amostras de óxido de grafeno.

Figura 17 - Espectros dose-resposta respectivos as adições crescentes de concentrações de glifosato no óxido de grafeno.



Fonte: Autora, 2022

Os dados apresentados na Figura 17, indicam que a solução de GO sintetizado pela rota 1, independente do espectro de emissão, sofre supressão do sinal de fluorescência com a adição de quantidades crescentes de glifosato, visto que as adições são capazes de provocar a atenuação gradativa no valor de intensidade no $\lambda_{em} = 450$ nm, resultado da interação entre o composto fluorescente e o pesticida, através da complexação do glifosato no GO. Mas, percebe-se que a partir de uma determinada concentração adicionada de glifosato essa supressão da fluorescência ocorre uma certa estabilidade, isso está associado possivelmente aos sítios de complexação do óxido de grafeno já estarem ocupados, dessa forma, não reduzindo mais a fluorescência.

Nas rotas 2 e 3, a interação não funciona da mesma forma que na rota 1. Mesmo que a amostra tenha sido excitada nos comprimentos de onda onde se apresentaram os

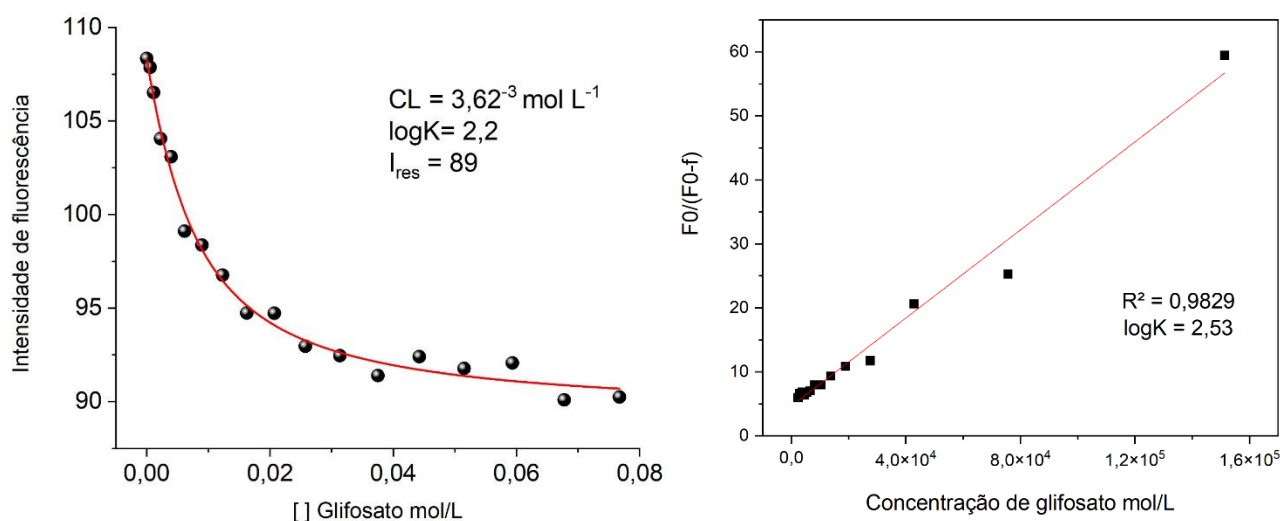
maiores picos de fluorescência, a intensidade que se obteve foi muito baixa e quando se adicionou o glifosato na amostra a intensidade não se alterava tão claramente. A tendência da curva com as adições é sempre de baixar a intensidade, porém nessas duas rotas, a partir de um certo ponto, quanto maior a concentração do pesticida a intensidade voltava a se elevar, isso pode se dar devido ao fato de o glifosato não estar conseguindo se ligar eficientemente a um óxido de grafeno menos oxidado que é o caso dessas duas rotas.

A explicação plausível desse comportamento em particular, está associada a quantidade de grupamentos funcionais dentro da amostra analisada, onde quanto mais oxidado for o GO, maior será a interação. A rota 1 é a que mais possui grupamentos funcionais (mais oxidada), logo, é a teve melhor interação com o glifosato, em contrapartida a rota 3 (menos oxidada) vai ter a menor interação com o agroquímico, por ter menos grupos nas bordas e por deixar menos possibilidade da molécula do pesticida se conectar ao GO em análise.

6.4 Modelagem matemática

Com base nos resultados anteriores, foi possível aplicar o modelo matemático somente no sistema GO1+glifosato, em virtude dos outros sistemas possuírem valores muito baixos de intensidade. A Figura 18 mostra a curva de intensidade de fluorescência versus concentração de glifosato adicionada e o ajuste dos dados do modelo de Stern-Volmer, onde o coeficiente de correlação obtido foi de 0,98. A linha vermelha no gráfico representa o melhor ajuste baseado na equação (1). Tendo utilizado como base de dados a curva representada na Figura 17 (gráfico do GO1 com adição de glifosato), foi possível com a equação adaptada, calcular somente o K_{sv} , e conseqüentemente obteve um $\log K$ de 2,53 para a constante que representa a capacidade de ligação entre o glifosato e o GO1, esses valores foram inferiores aos encontrados na literatura (TADINI et al., 2019; DOS SANTOS et al., 2020).

Figura 18 - Curva resposta, de supressão de fluorescência para adição de glifosato na solução de óxido de grafeno no $\lambda = 450\text{nm}$.



Fonte: Autora, 2023

Analisando a Figura 18 e de acordo com a metodologia proposta neste trabalho é possível afirmar que, o GO1 e o glifosato apresentam uma interação intermediária. Segundo Chaves (2015) é a interação desejada, visto que, aquela que se deve buscar pois é uma interação que se mantém por um período adequado para análises e evidencia que no óxido de grafeno sintetizado existem grupamentos funcionais suficientes para que a molécula do pesticida interaja de forma eficiente com o GO.

A aplicação dos dados no modelo matemático adotado, só foi possível de ser realizada, no óxido de grafeno sintetizado pela rota 1. Isso ocorre, devido a anterior comprovação por titulação potenciométrica que esta rota possui quantidades mais significativas de grupamentos funcionais em sua composição, permitindo que o glifosato tenha maiores chances de se ligar a molécula de GO, proporcionando assim, uma maior variação entre as intensidades emitidas e captadas pela análise do espectrofluorímetro, sendo capaz do modelo ajustar os dados da melhor forma.

Entretanto, essa situação não ocorre com as outras duas rotas, visto que, a variação de fluorescência não é suficientemente alta para que seja possível aplicar o modelo. Por serem rotas menos funcionalizadas, a intensidade de fluorescência é baixa, o que pode ser explicado por uma menor quantidade de grupamentos funcionais, principalmente no GO3 devido a adição do agente intercalante na amostra, interfere diretamente na emissão de fluorescência, incapacitando a aplicação na equação.

Pesquisas anteriores indicam que as constantes de alta estabilidade dos ácidos húmicos estão associadas a grupos contendo oxigênio aumentados, como -COOH e -OH, bem como ligações π - π no C=C de anéis aromáticos (GUO et al., 2015). Estes grupos funcionais foram observados para o GO utilizando principalmente a técnica de análise UV-Vis. Os resultados mostram que a predominância de estruturas conjugadas e aromáticas, bem como de grupos contendo oxigênio, esses responsáveis pela complexação do GO com o glifosato.

Portanto, cabe destacar que, não é todo óxido de grafeno que possui a capacidade de remover com eficiência o glifosato da água, pois há a necessidade de o material apresentar uma quantidade grande de grupamentos oxidados para interagir de forma eficiente e estável com o pesticida.

7 Conclusão

Com base nos resultados apresentados, constatou-se que as sínteses das três diferentes rotas de óxido de grafeno foram realizadas com sucesso. No geral, elas apresentaram GO's com intensidades e concentrações dentro dos parâmetros aceitáveis. A titulação potenciométrica destacou a quantidade de grupamentos funcionais presentes na solução, dessa maneira, a rota de apresentou maior quantidade de grupamentos carboxílicos foi a rota 1, enquanto as duas outras rotas se apresentaram com menores valores, logo, sendo menos oxidadas.

A partir dos resultados da análise de fluorescência molecular combinada com o modelo matemático, o GO1 apresentou a ocorrência de uma atenuação gradativa nos valores de intensidade em $\lambda_{em} = 450$ nm de acordo com o aumento das concentrações de glifosato resultado da interação entre o composto fluorescente e o composto orgânico. Enquanto que nas duas outras rotas, a intensidade não apresentava estabilidade, devido ao menor grau de grupamentos oxigenados, logo, o glifosato não tinha onde se ligar para criar estabilidade e assim diminuir a intensidade.

Sendo assim após a aplicação dos modelos matemáticos pode-se concluir que nem todo óxido de grafeno é capaz de interagir de forma eficaz com o glifosato presente nos corpos hídricos, dependerá da quantidade de grupamentos funcionais presentes na amostra, principalmente, os oxigenados e condições ótimas onde o material e o herbicida apresentem carga global diferentes, para que seja possível a interação.

8 Referências bibliográficas

Allen, M.J., V.C. Tung, and R.B. Kaner. Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chemical reviews*, v. 110, n. 1, p. 132-145, 2009. ISSN 0009-2665.

ALMEIDA, Anna Flávia de et al. **Síntese do óxido de grafeno e incorporação do óxido de ferro visando suas aplicações em adsorção de corantes**. 2020.

Amaral, L.M.S.D.A. (2013). Análise crítica dos valores de Ingestão Diária Aceitável estabelecidos para praguicidas no Brasil, em relação as agências internacionais e a Agência Agência de Proteção Ambiental Americana, e suas implicações na avaliação do risco.

Amarante Junior, O.P. de; Brito, N.M.; et al. **Glifosato: Propriedades, Toxicidade, Usos e Legislação**. *Revista Química Nova*, v. 25, n. 4, p. 589–593, 2002

Amarante Junior, O.P. de; Brito, N.M.; et al. **Métodos de Extração e Determinação do Herbicida Glifosato: Breve Revisão**. *Revista Química Nova*, v. 25, n. 3, p. 420–428, 2002.

ANDRÉA, M. M.; PAPINI, S.; PERES, T. B.; BAZARIN, S.; SAVOY, V. L. T.; MATALLO, M. B. Glyphosate: influência na biota do solo e ação de minhocas sobre sua dissipação em terra agrícola. **Planta Daninha**, Viçosa, v.22, n.1, p.95-100, 2004.

ÁVILA, Elizete Souza et al. Síntese e caracterização de óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido para aplicação ambiental. *Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade*, v. 3, n. 1, p. 19-24, 2017.

BEI, F., HOU, X., CHANG, S. L. Y., SIMON, G. P., LI, D., Interfacing Colloidal Graphene Oxide Sheets with Gold Nanoparticles. *Chemistry – A European Journal*, v. 17, p.5958-5964, 2011.

Benbrook, C.M. Trends in glyphosate herbicide use in the United States and globally. **Environmental Sciences Europe**, v. 28, n. 1, p. 1–15, 2016.

BRITTO, F. B. Monitoramento e modelagem da qualidade da água e agroquímicos em corpos hídricos no Baixo São Francisco sergipano. 165f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Sergipe, Aracaju, 2015.

CALDAS, Sergiane Souza et al. Multi-residue method for determination of 58 pesticides, pharmaceuticals and personal care products in water using solvent demulsification dispersive liquid–liquid microextraction combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry. **Talanta**, v. 146, p. 676-688, 2016

CANELA, Maria Cristina et al. **Cafeína em águas de abastecimento público no Brasil/** Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas–INCTAA. São Carlos-SP: Editora Cubo, 100p, 2014.

CARNEIRO, F.F.; Rigotto, R.M.; et al. **Dossiê ABRASCO: Um Alerta sobre os Impactos dos Agrotóxicos na Saúde.** 2015.

Cassal, V.B., Azevedo, L.F. De, Ferreira, R.P., Gonçalves, D., & Simão, R.S. (2014). Agrotóxicos: uma revisão de suas consequências para a saúde pública. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Digital (REGET)*, 437–445.

Castro, A.S. Avaliação da degradação do Herbicida Glifosato e o metabólito AMPA no solo da bacia do Arroio Donato – Pejuçara (RS). **Revista Atitude**, v. 12, p. 125–130, 2012.

Ceballos, B.S.O.d., L.A. Daniel, and R.K.X. Bastos. Tratamento de água para consumo humano: panorama mundial e ações do Prosab. Desenvolvimento e otimização de tecnologias de tratamento de águas para abastecimento público, que estejam poluídas com microrganismos, toxinas e microcontaminantes, 2009.

Chandra, V., et al. Water-dispersible magnetite-reduced graphene oxide composites for arsenic removal. *ACS nano*, v. 4, n. 7, p. 3979-3986, 2010. ISSN 1936-0851.

Chaves, O. A., et al. *Molecules*, 2015, 20, 19526-19539.

CHIMENEZ, TIAGO ANDRADE. **Espectroscopia de fluorescência como ferramenta para caracterização de biodiesel e monitoramento de processos de degradação**. 2011. Tese de Doutorado. Dissertação de Mestrado. UFGD, Dourados–MS.

CUSHING, S. K. et al. Origin of Strong Excitation Wavelength Dependent Fluorescence of Graphene. *AC Nano*, v. 8, n. 1, p. 1002–1013, 2014.

CISZEWSKI, M.; MIANOWSKI, A. Capacitive behavior of highly-oxidized graphite. *Materials Science-Poland*, v. 32, n. 3, p. 307–314, 2014.

DEY, Saptarshi; BANO, Farhat; MALIK, Anushree. **Pharmaceuticals and personal care product (PPCP) contamination—a global discharge inventory**. In: **Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology**. Butterworth-Heinemann, 2019. p. 1-26.

DOMINGUES, Sergio Humberto. **Filmes finos, transparentes e condutores baseados em grafeno**. 2013.

DONG, Y. et al. Blue luminescent graphene quantum dots and graphene oxide prepared by tuning the carbonization degree of citric acid. *Carbon*, v. 50, n. 12, p. 4738–4743, 2012

DOS SANTOS, J. V.; FREGOLENTE, L. G.; MOREIRA, A. B.; FERREIRA, O. P.; MOUNIER, S.; VIGUIER, B.; BISINOTI, M. C. Humic-like acids from hydrochars: Study of the metal complexation properties compared with humic acids from anthropogenic soils using PARAFAC and time-resolved fluorescence. *Science of the Total Environment*. Amsterdam: Elsevier, v. 722, 10 p., 2020.

DREYER, D. R., PARK, S., BIELAWSKI, C. W., RUOFF, R. S., **The chemistry of graphene oxide**. *Chemical Society Reviews*, v. 39, p.228-240, 2010.

EDA, B. G. et al. **Blue Photoluminescence from Chemically Derived Graphene Oxide**. *Advanced Materials*, v. 22, p. 505–509, 2010.

FARTO, Cindy Deina et al. CONTAMINANTES EMERGENTES NO BRASIL NA DÉCADA 2010-2019–PARTE I: OCORRÊNCIA EM DIVERSOS AMBIENTES AQUÁTICOS. *Revista de Gestão de Água da América Latina*, v. 18, n. 2021, 2021.

Ferreira, R. C., et al. **Revista Virtual da Química**, 2018, 10, 432-447.

GAO, W. The chemistry of graphene oxide. *Graphene Oxide: Reduction Recipes, Spectroscopy, and Applications*, v. 39, n. 1, p. 61–95, 2015.

Gavrilescu, M., Demnerová, K., Aamand, J., Agathos, S., & Fava, F. (2015). Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*, 32(1), 147-156

Geim, A.K. Graphene: status and prospects. *Science*, v. 324, n. 5934, p. 1530-1534, 2009. ISSN 0036-8075.

GEISSEN, V.; MOL, H.; KLUMPP, E.; UMLAUF, G.; NADAL, M.; VAN DER POEG; M., VAN DE ZEE, S.E.A.T.M; RITSEMA, C.J. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*, v. 3, n. 1, p. 57–65, 2015.

GIESY, J. P.; DOBSON, S.; SOLOMON, K. R. Ecotoxicological risk assessment for roundup herbicide. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, New York, v.167, n.1, p.35-120, 2000

GOGOI, Anindita et al. **Occurrence and fate of emerging contaminants in water environment: a review. Groundwater for Sustainable Development**, v. 6, p. 169-180, 2018

Han, Q., et al. Three-dimensional hierarchical porous graphene aerogel for efficient adsorption and preconcentration of chemical warfare agents. *Carbon*, v. 122, p. 556- 563, 2017. ISSN 0008-6223.

HUMMERS, W. S., OFFEMAN, R. E., Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society*, v. 80, p.1339-1339, 1958.

Jauris, I.M. Adsorção de interferentes endócrinos em grafeno e derivados: avaliação teórica e experimental. 2016. Tese de Doutorado, Centro Universitário Franciscano.

Kim, S.D., et al. Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water research*, v. 41, n. 5, p. 1013-1021, 2007. ISSN 0043-1354.

KRISHNAMOORTHY, K., VEERAPANDIAN, M., YUN, K., KIM, S. J., The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon*, v. 53, p.38-49, 2013.

Kroto, H. W. H., J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley R. E., C60: **Buckminsterfullerene**. *Nature* 1985, 318, 162-163

Lakovicz, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**, Terceira Ed., 2006, 954

Leão, M.B. **Síntese, caracterização e toxicidade de nanomateriais tridimensionais baseados em grafeno visando aplicação como adsorventes de poluentes emergentes de sistemas aquosos**. Dissertação de mestrado, UNIPAMPA. 2020.

MARCANO, D. C., KOSYNKIN, D. V., BERLIN, J. M., SINITSKII, A., SUN, Z., SLESAREV, A., ALEMANY, L. B., LU, W., TOUR, J. M., **Improved Synthesis of Graphene Oxide**. *ACS Nano*, v. 4, p.4806-4814, 2010.

MATOS, Carolina Ferreira de. **Materiais nanocompósitos multifuncionais formados por látices poliméricos e grafeno ou óxido de grafeno: síntese, caracterização e propriedades**. 2015.

MATOS, C.; GALEMBECK, F.; ZARBIN, A. J. G. Nanocompósitos Multifuncionais de Látex de Borracha Natural e Nanoestruturas de Carbono. *Revista Virtual de Química*, v. 9, n. 1, p. 73–96, 2017.

MEHL, H.; MATOS, C. F.; NEIVA, E. G.; DOMINGUES, S. H.; ZARBIN, A. J. **Efeito da variação de parâmetros reacionais na preparação de grafeno via oxidação e redução do grafite**. *Química Nova*, v. 37, n. 10, p. 1639-1645, 2014.

MERTEN, G. H.; MINELLA, J. P. **Qualidade da água em bacias hidrográficas rurais: um desafio atual para a sobrevivência futura**. *Agroecologia e desenvolvimento rural sustentável*, v. 3, n. 4, p. 33-38, 2002.

MONTAGNER, Cassiana C.; VIDAL, Cristiane; ACAYABA, Raphael D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Química Nova*, v. 40, p. 1094-1110, 2017.

MOUNIER, S.; ZHAO, H.; GARNIER, C.; REDON, R. **Copper complexing properties of dissolved organic matter: PARAFAC treatment of fluorescence quenching.** Biogeochemistry, v. 106, p. 107–116, 2011.

MURARO, Samuel Conte. **Uso de agrotóxicos no Rio Grande do Sul e as consequências econômicas na saúde do trabalhador.** 2020.

Na, N., et al. **Molecules**, 2016, 21, 1-14

NGUYEN, D.A.; LEE, Y.R.; RAGHU, A.V.; et al., "**Morphological and physical properties of a thermoplastic polyurethane reinforced with functionalized graphene sheet**", Polymer International, v. 58, pp. 412-417, 2009.

NOSSOL, Arlene Bispo dos Santos et al. Síntese e aplicação de hexacianoferrato de zinco e seus nanocompósitos à base de nanoestruturas de carbono na degradação de contaminantes emergentes. 2020.

PETEFFI, GP et al. **Avaliação do risco ecotoxicológico devido à presença de bisfenol A e cafeína em águas superficiais na Bacia do Rio dos Sinos-Rio Grande do Sul [1]** Brasil. Revista Brasileira de Biologia, v. 79, p. 712-712, 2018.

Raimundo, C. C. M. (2011). **Contaminantes emergentes em Água Tratada e seus Mananciais: Sazonalidade, Remoção e Atividade Estrogênica** (Tese de doutorado). Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas

Rao, C.e.N.e.R., et al. Graphene: the new two-dimensional nanomaterial. Angewandte Chemie International Edition, v. 48, n. 42, p. 7752-7777, 2009. ISSN 1433-7851.

RAMÍREZ-MALULE, Howard; QUIÑONES-MURILLO, Diego H.; MANOTAS-DUQUE, Diego. **Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis.** *Emerging Contaminants*, v. 6, p. 179-193, 2020.

REICHERT, Gabriela et al. Emerging contaminants and antibiotic resistance in the different environmental matrices of Latin America. **Environmental Pollution**, v. 255, p. 113140, 2019.

RIBEIRO, D.H.B.; VIEIRA, E. **Avaliação do potencial de impacto dos agrotóxicos no meio ambiente**. 2010. Artigo em Hypertexto.

ROKA, Krishna. **Anthropocene and Climate Change**. *Climate Action*, p. 20-32, 2020

SANTOS, F. A. **Processamento de grafeno oxidado na forma de filmes ultrafinos e aplicações em sensores**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - 66 Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/>

SHEN, J., HU, Y., SHI, M., LU, X., QIN, C., LI, C., YE, M., Fast and Facile Preparation of Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Nanoplatelets. *Chemistry of Materials*, v. 21, p.3514-3520, 2009.

SILVA, E. K. L. **Utilização de herbicida pós-emergente no controle de plantas daninhas na cultura do milho híbrido AG 1051**. Areia, PB, 2016. 34p. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Agronomia).

Stoller, M.D., et al. Graphene-based ultracapacitors. *Nano letters*, v. 8, n. 10, p. 3498-3502, 2008. ISSN 1530-6984.

SNOW, Daniel D. et al. **Detection, occurrence, and fate of emerging contaminants in agricultural environments** (2019). *Water Environment Research*, v. 91, n. 10, p. 1103-1113, 2019.

SUBRAMANIAN, N.; OLIVEIRA, S. F. Algumas considerações sobre a regra de Hund e a estrutura eletrônica de átomos no ensino de química. *Química Nova*, v. 20, n. 3, p. 313-318, 1997

SUN, Haiyan; XU, Zhen; GAO, Chao. Multifunctional, ultra-flyweight, synergistically assembled carbon aerogels. *Advanced materials*, v. 25, n. 18, p. 2554-2560, 2013.

TADINI, A. M.; MOUNIER, S.; MILORI, D. M. B. P. Modeling the quenching of fluorescence from organic matter in Amazonian soils. *Science of The Total Environment*, v. 698, 2020

TRIVEDI, P.; AXE, L.; DYER, J. Adsorption of metal ions onto goethite: single-adsorbate and competitive systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 191, n. 1-2, p. 107-121, 2001

Tofighy, M.A. and T. Mohammadi. Adsorption of divalent heavy metal ions from water using carbon nanotube sheets. *Journal of hazardous materials*, v. 185, n. 1, p. 140-147, 2011. ISSN 0304-3894.

VAZQUEZ-ROIG, Pablo et al. **Assessment of the occurrence and distribution of pharmaceuticals in a Mediterranean wetland** (L'Albufera, Valencia, Spain) by LCMS/MS. *Analytical and bioanalytical chemistry*, v. 400, n. 5, p. 1287-1301, 2011

Veiga, M.M. Agrotóxicos: eficiência econômica e injustiça socioambiental Pesticides: economic efficiency and social and environmental injustice. *Ciência e saúde Coletiva*, v. 12, n. 1, p. 145–152, 2007.

VERLICCHI, P. et al. **Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options**. *Journal of Hydrology*, v. 389, n. 3– 4, p. 416–428, 2010.

WU, Z.-S., REN, W., GAO, L., LIU, B., JIANG, C., CHENG, H.-M., Synthesis of high-quality graphene with a pre-determined number of layers. *Carbon*, v. 47, p.493- 499, 2009.

YAN, J., ZHAO, Z., PAN, L., Growth and characterization of graphene by chemical reduction of graphene oxide in solution. *physica status solidi (a)*, v. 208, p.2335- 2338, 2011

YANG, G. C. C. Global challenges and solutions of emerging contaminants: An editorial overview and beyond. *Chemosphere*, v. 168, p. 1222–1229, 2017.

Zietzschmann, F., et al. Impact of EfOM size on competition in activated carbon adsorption of organic micro-pollutants from treated wastewater. *Water research*, v. 65, p. 297-306, 2014. ISSN 0043-1354.

ZHU, Y., MURALI, S., CAI, W., LI, X., SUK, J. W., POTTS, J. R., RUOFF, R. S., Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications. *Advanced Materials*, v. 22, p.3906-3924, 2010.

