

**UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CÂMPUS DE BOTUCATU**

**INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS DE BOTUCATU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA**

**“Funcionalização de Carvão Ativado com Ligante Melamina para
adsorção de Espécies Metálicas de Meio Aquoso”**

ADRIELLI CRISTINA PERES DA SILVA

Botucatu- SP

2022

ADRIELLI CRISTINA PERES DA SILVA

**“Funcionalização de Carvão Ativado com Ligante Melamina para adsorção de
Espécies Metálicas de Meio Aquoso”**

Tese apresentada ao Instituto de
Biociências, Câmpus de Botucatu,
UNESP, para obtenção do título de
Doutorado no Programa de Pós-
graduação em Biotecnologia. Área de
concentração: Biotecnologia Ambiental.

Orientador

Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro

Botucatu- SP

2022

Ficha Catalográfica

S586“ Silva, Adrielli Cristina Peres da
“Funcionalização de Carvão Ativado com Ligante Melamina
para adsorção de Espécies Metálicas de Meio Aquoso” /
Adrielli Cristina Peres da Silva. -- Botucatu, 2022
152 p. : il., tabs., fotos

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),
Instituto de Biociências, Botucatu
Orientadora: Gustavo Rocha de Castro

1. carvão ativado. 2. espécies metálicas. 3. adsorção. 4.
extração em fase sólida. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do
Instituto de Biociências, Botucatu. Dados fornecidos pelo autor(a).

ADRIELLI CRISTINA PERES DA SILVA

Tese apresentada ao Instituto de Biociências, Câmpus de Botucatu, UNESP, para obtenção do título de Doutorado no Programa de Pós-graduação em Biotecnologia. Área de concentração: Biotecnologia Ambiental.

Botucatu, novembro de 2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro (Orientador)

Departamento de Ciências Químicas e Biológicas, IBB – UNESP

Prof. Dr. Margarida Juri Saeki

Departamento de Ciências Químicas e Biológicas, IBB – UNESP

Prof. Dr. Carla dos Santos Riccardi

Departamento de Bioprocessos e Biotecnologia, FCA – UNESP

Prof. Dr. Kassandra Sussi Mustafé Oliveira

Departamento de Engenharia Rural e Socioeconomia, FCA – UNESP

Prof. Dr. Diego Rafael Nespeque Correa

Instituto Federal de São Paulo – IFSP – Câmpus Sorocaba

DADOS CURRICULARES

DADOS PESSOAIS

Nome: Adrielli Cristina Peres da Silva

Data de Nascimento: 09/11/1991

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: São Manuel – SP

Filiação: Mauricio da Silva

Sueli Inês Peres da Silva

Nome em citações Bibliográficas: SILVA, A. C. P.

FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação em Química

Faculdade de Ciências, Câmpus de Bauru, UNESP, SP, Brasil

Período: 02/2011 - 12/2015.

Mestrado em Biotecnologia

Programa de Pós-graduação em Biotecnologia, do IBB-UNESP, Botucatu-SP;

Título do Projeto: Funcionalização do PVC para Aplicação em Procedimentos de Extração em Fase Sólida de Espécies Metálicas;

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Artigos Publicados

- PASTA, P. C.; **SILVA, A. C. P.**; JORGETTO, A. O. J.; RABELO, J.; MINATEL, I. O.; CASTRO, R. S. D.; MARTINES, M. A. U.; SCHNEIDER, J. F.; PEDROSA, V. A.; SAEKI, M. J.; CASTRO, G. R. Use of *Typha angustifolia* L. as biosorbent to remove chloramphenicol in aqueous samples. *European Journal of Advanced Chemistry Research*, v. 3, p. 64-86, 2022.
- **SILVA, A. C. P.**; JORGETTO, A. O.; WONDRAČEK, M. H. P.; SAEKI, M. J.; PEDROSA, V. A.; COLMENARES, Y. N.; MASTELARO, V. R.; SUTILI, F. K.; MARTINES, M. A. U.; PASTA, P. C.; CASTRO, G. R. A global pollutant (PVC-polyvinyl chloride) applied as heavy metal binder from aqueous samples: green principles from synthesis to application. *Environmental Technology*, v. 42, p. 1-13, 2021.
- IVASSECHEN, J. R.; JORGETTO, A. O.; WONDRAČEK, M. H. P.; **SILVA, A. C. P.**; ZARA, L. F.; PEDROSA, V. A.; ROCHA, B. P.; SAEKI, M. J.; CASTRO, G. R. Adsorptive properties of mesoporous silica modified with lewis base molecule and its application in the preconcentration of Cu(II), Co(II), and Cd(II) from aqueous media. *Turkish Journal of Chemistry*, v. 42, p. 547 - 561, 2018.
- **SILVA, A. C. P.**; JORGETTO, A. O.; WONDRAČEK, M. H. P.; GALERA, R. M.; SCHNEIDER, J. F.; SAEKI, M. J.; PEDROSA, V. A.; ZARA, L. F.; CASTRO, G. R. Properties, characteristics and application of grinded *Malpighia emarginata* seeds in the removal of toxic metals from water. *Groundwater for Sustainable Development*, v. 6, p. 50 - 56, 2018.
- WONDRAČEK, M. H. P.; JORGETTO, A. O.; **SILVA, A. C. P.**; IVASSECHEN, J. R.; SCHNEIDER, J. F.; SAEKI, M. J.; PEDROSA, V. A.; YOSHITO, W. K.; COLAUTO, F.; ORTIZ, W. A.; CASTRO, G. R. Synthesis of mesoporous silica-coated magnetic nanoparticles modified with 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole and its application as Cu(II) adsorbent from aqueous samples. *Applied Surface Science*, v. 367, p. 533 - 541, 2016.

- **SILVA, A. C. P.**; JORGETTO, A. O.; WONDRACEK, M. H. P.; SAEKI, M. J.; SCHNEIDER, J. F.; PEDROSA, V. A.; MARTINES, M. A. U.; CASTRO, G. R. Characterization of corn (*Zea mays*) leaf powder and its adsorption properties regarding Cu(II) and Cd(II) from aqueous samples. *Bioresources* (Raleigh, N.C), v. 10, p. 1099 - 1114, 2015.
- JORGETTO, A. O.; **SILVA, A. C. P.**; WONDRACEK, M. H. P.; SILVA, R. I. V.; VELINI, E. D.; SAEKI, M. J.; PEDROSA, V. A.; CASTRO, G. R. Multilayer adsorption of Cu(II) and Cd(II) over Brazilian Orchid Tree (Pata-de-vaca) and its adsorptive properties. *Applied Surface Science*, v. 345, p. 81 - 89, 2015.
- JORGETTO, A. O.; **SILVA, A. C. P.**; CAVECCI, B.; BARBOSA, R. C. B.; MARTINES, M. A. U.; CASTRO, G. R. Cassava root husks as a sorbent material for the uptake and pre-concentration of Cadmium(II) from aqueous media. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, v. 5, p. 206 - 212, 2014.
- JORGETTO, A. O.; SILVA, R. I. V.; SAEKI, M. J.; BARBOSA, R. C.; MARTINES, M. A. U.; JORGE, S. M. A.; **SILVA, A. C. P.**; SCHNEIDER, J. F.; CASTRO, G. R. Cassava root husks powder as green adsorbent for the removal of Cu(II) from natural river water. *Applied Surface Science*, v. 288, p. 356 - 362, 2013.

Capítulos de Livro

- SILVA, J. M.; WONDRACEK, M. H. P.; **SILVA, A. C. P.**; JORGETTO, A. O.; SAEKI, M. J.; PEDROSA, V. A.; CASTRO, G. R. Adsorption of Cd(II) and Cu(II) on onion Biomass (*Allium cepa*) from aqueous solution. In: Editora Científica Digital (Org.). *Open Science Research IV*. São Paulo: Editora Científica Digital, v. 4, p. 1356-1374, 2022.
- CASTRO, G. R.; RABELO, J.; **SILVA, A. C. P.**; PASTA, P. C.; JORGETTO, A. O. ; SAEKI, M. J. ; PEDROSA, V. A. ; SCHNEIDER, J. F. ; CASTRO, R. S. D.; MARTINES, M. A. U. Utilização de biomassa (*Typha* sp) em experimentos de adsorção para remoção de espécies metálicas de amostras de água. 1ed.: p. 129-156, 2022.

- **CASTRO, R. S. D.; VIEITES, R. L.; SILVA, A. C. P.** Desenvolvimento e aceitação de sorvete de abacate com cacau. 1ed.: Educação e Pesquisa em Química, v. 6, p. 102-117, 2022.
- **SILVA, A. C. P.; PASCOTTO, V. M.; HAMANO, B. M. S.; FRANCISCO, Y. L.; CASTRO, C. F. B.; GREATTI, M. M. V. S.; MINATEL, I. O.** Análise de parâmetros microbiológicos da água da represa Jurumirim, Avaré -SP In: Meio Ambiente em Foco.1 ed. Belo Horizonte: Poisson, v.8, p. 52-59, 2019.
- **SILVA, A. C. P.; CASTRO, G. R.; JORGETTO, A. O.; WONDRAČEK, M. H. P.** Food and beverage consumption and health: Cassava production, nutritional properties and health effects. In: Food and beverage consumption and health: Cassava production, nutritional properties and health effects.1 ed. New York: Nova Science Publishers, Inc., v.01, p. 1-23, 2014.

Aos meus pais, Mauricio da Silva e Sueli Inês Peres da Silva, ao meu irmão Marcelo Augusto Peres da Silva, ao meu sobrinho Pedro Samuel, aos meus avós que permanecem comigo mesmo do outro lado do plano espiritual, por fazerem parte da minha vida.

AGRADECIMENTOS

Todos os agradecimentos a Deus, pelo dom da vida, e por cuidar de cada sonho. Por me manter forte, dando-me condições para continuar sempre. Não tendo palavras suficientes, minha eterna gratidão...

À minha família, por representarem simplesmente tudo. Por comemorarem comigo cada sonho conquistado e por tudo que sou...

Aos meus amigos queridos, que sempre acreditaram e que nunca deixaram faltar um abraço, seja nas dificuldades ou alegrias da vida.

Ao meu orientador, Gustavo Rocha de Castro, por todo incentivo e ajuda por todos esses anos de Iniciação Científica, Mestrado e Doutorado. Agradeço imensamente pelo comprometimento de sempre, pela dedicação e por sempre acreditar em mim.

Ao Programa de Pós-graduação em Biotecnologia do Instituto de Biociências de Botucatu, pela oportunidade e também por me proporcionar tanto conhecimento.

Aos colegas e funcionários do Departamento de Ciências Químicas e Biológicas, por toda ajuda dedicada e também pela parceria de sempre, José Cavalcante Souza Vieira, Alexandre de Oliveira Jorgetto, Paula Chiachia Pasta, Toncler da Silva, Giliardi Marinho de Almeida, dentre outros.

À professora Margarida Juri Saeki por toda ajuda, pela boa vontade e por toda dedicação em qualquer momento. Obrigada por compartilhar seu conhecimento.

Aos professores que aceitaram o convite para compor a banca de Defesa da Tese, e assim contribuir muito para com a concretização deste trabalho: Doutora Margarida Juri Saeki, Doutora Carla dos Santos Riccardi, Doutora Kassandra Sussi Mustafé Oliveira e Doutor Diego Rafael Nespeque Corrêa.

Aos docentes e assistentes, Doutor Valber de Albuquerque Pedrosa, Doutor Pedro de Magalhães Padilha, Doutor Willian Fernando Zambuzzi, Gabriela Cristina Gomes Valim Athanazio, Fábio Henrique Fava, Danielle Fernandes da Silva e Patricia Luciane de S. Ramos por também contribuírem muito com este trabalho e por todos os incentivos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 3300406-4.

Agradecimentos pela concessão da Bolsa de Doutorado, pelo incentivo ao desenvolvimento da pesquisa. Também ao Programa de Pós-graduação em Biotecnologia, pela atenção e disponibilidade demonstradas durante todos esses anos.

Meu muito obrigada!

EPÍGRAFE

“Faça o teu melhor, na condição que você tem, enquanto você não tem condições melhores, para fazer melhor ainda”

Mário Sérgio Cortella

RESUMO

Diante da crescente exposição de metais pesados, houve-se a necessidade de um aprofundamento em pesquisas por parte da comunidade científica. Nesta perspectiva, o presente trabalho relata o desenvolvimento de um material adsorvente, feito a partir da folha de *Typha* sp., a qual foi submetida ao processo de ativação e, posteriormente, à funcionalização por meio do ancoramento de moléculas de 1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina (melamina) para aplicação nos estudos de adsorção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) de meio aquoso. A funcionalização do material foi constatada por espectroscopia vibracional em infravermelho, a qual indicou bandas em 3467, 3424 e 1338 cm^{-1} atribuídas à vibração de estiramento de $-\text{NH}_2$, o que pode ser um indicativo sobre a ocorrência do ancoramento do ligante na superfície do material. Análise elementar de nitrogênio corroborou os resultados da espectroscopia na região do infravermelho e apresentou 2,21% de nitrogênio no material funcionalizado, enquanto 1,30% no carvão ativado. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X mostrou a modificação da composição da superfície do material após a reação de funcionalização. Quanto aos estudos de adsorção, também se constatou que o material apresenta uma cinética rápida, com maior tendência a ser descrito pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Quanto ao pH do meio, cujo valor favorece o processo adsorptivo, foi determinado em 6,0, ($\text{pH}_{\text{PZC}} = 7,5$), o qual também corresponde ao valor aproximado de águas naturais. A capacidade máxima de adsorção foi de 0,4388, 0,4025 e 0,2792 mmol g^{-1} para Cu(II), Pb(II) e Cd(II), respectivamente. O modelo que descreve a adsorção do material, foi o modelo de Langmuir, com coeficiente de correlação de 0,99 para as três espécies citadas. Para posterior aplicação em procedimento de pré-concentração, estudos dos parâmetros como massa e vazão foram otimizados. Em análise aos resultados obtidos, o material sintetizado apresenta boas propriedades adsorptivas para as espécies metálicas, se destacando dentre os materiais presentes na literatura, o que o caracteriza com grande potencial para a aplicação em remediação de áreas contaminadas.

Palavras-chave: carvão ativado; espécies metálicas; adsorção; extração em fase sólida

ABSTRACT

In the face of the increasing release of heavy metals, arose a need for a more profound research by the scientific community. Based on this perspective, this work reports the production of an adsorbent material to perform the adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from water. The material was prepared from the activation of the leaves of *Typha* sp. in a heating oven under nitrogen atmosphere (N₂), followed by its chemical functionalization with 1,3,5-triazine-2,4,6-triamine (melamine). The functionalization of the material was demonstrated *via* infrared vibrational spectroscopy, which exhibited vibrational bands 3467, 3424, and 1338 cm⁻¹. These bands were assigned to the stretching of –NH₂ groups, indicating the effective anchoring of the ligand at the surface of the material. The results from the elemental analysis corroborated those obtained by infrared vibrational spectroscopy, demonstrating a nitrogen content of 2,21% for the functionalized material, whereas the activated carbon provided 1,30%. The X-ray photoelectron spectroscopy analysis indicated the modification of the material's surface after the functionalization step. As for the adsorption studies, it was also found that the material has fast kinetics, with a greater tendency to be described by the pseudo-second order kinetic model. Furthermore, concerning the effect of pH of the medium, we verified that the optimal pH condition for the adsorption of metal species was obtained at 6.0, close to the material's pHPZC=7,5), is approximately within the range observed for natural waters. The maximum adsorption capacities were 0.4388, 0.4071, and 0.2792 mmol g⁻¹ for Cu(II), Pb(II), and Cd(II), respectively. The model that better describes the adsorption behavior of the adsorbent material was the Langmuir model, which provided a correlation coefficient of 0.99 for the three aforementioned metal species. Prior to the application of the material in pre-concentration experiments, parameters such the mass of the material and flow rate were optimized. Our results demonstrated that the synthesized material presented good adsorptive properties towards metal species, standing out among those present in the literature, consisting of a promising adsorbent for the remediation of contaminated areas.

Keywords: activated carbon; metallic species; adsorption; solid-phase extraction

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação gráfica da relação entre a concentração do elemento e seu efeito no organismo.....	08
Figura 2. Superfície do carvão ativado com os principais grupos funcionais na superfície.....	22
Figura 3. Representação dos poros que podem estar presentes no carvão ativado.....	23
Figura 4. Representação das etapas envolvidas no processo de ativação física.....	25
Figura 5. Molécula do ligante na superfície do material após funcionalização, atribuindo polaridade à estrutura.....	28
Figura 6. Representação dos diferentes tamanhos dos poros presentes na estrutura do carvão ativado.....	29
Figura 7. Classificação das isotermas.....	34
Figura 8. Classificação das isotermas por Giles.....	35
Figura 9. Foto da inflorescência da <i>Typha</i> sp (à esquerda), o sistema do moinho de facas e, à direita, o bioissorvente de folha de <i>Typha</i> sp.....	47
Figura 10. Pó do material de folha de <i>Typha</i> sp distribuído em barcas e cadinhos, os quais foram adicionados no interior do tubo metálico do forno de aquecimento.....	48
Figura 11. Sistema de forno tubular usado na pirólise e ativação do carvão feito a partir de folha de <i>Typha</i> sp.....	48
Figura 12. Temperatura e tempo de aquecimento para a obtenção do carvão ativado feito a partir da folha de <i>Typha</i> sp.....	49
Figura 13. Principais etapas envolvidas no processo de ativação química.....	50
Figura 14. Sistema para reação de funcionalização do carvão ativado com ligante 1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina (melamina) à esquerda e material obtido após a lavagem e filtração.....	51
Figura 15. Esquema para representar as análises de caracterização que o material foi submetido.....	52
Figura 16. Mecanismos de um processo de absorção de um fóton por um elétron ligado ao átomo.....	59

Figura 17. Fluxograma sobre as etapas após caracterização do material.....	60
Figura 18. Fluxograma sobre a otimização do sistema.....	61
Figura 19. Experimento de adsorção em método de batelada utilizando um agitador axial e filtração do sobrenadante para análise quantitativa.....	64
Figura 20. Experimento de adsorção em método de fluxo utilizando uma bomba peristáltica.....	66
Figura 21. Esquema para elucidação do mecanismo de reação para a funcionalização do material carvão ativado.....	70
Figura 22. Representação quanto ao teor de cinzas presente no material quando submetido à diferentes temperaturas.....	72
Figura 23. Determinação do pH_{PZC} do carvão ativado funcionalizado com o ligante melamina (CA-MEL).....	76
Figura 24. Estrutura do ligante 1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina (melamina).....	77
Figura 25. Espectro de infravermelho referente ao material de carvão ativado (CA), ligante melamina e carvão ativado funcionalizado com ligante melamina (CA-MEL).....	77
Figura 26. Espectros de XPS para as amostras de carvão ativado (CA) e de carvão ativado funcionalizado com melamina (CA-MEL).....	80
Figura 27. Espectros de XPS em alta resolução, estabelecendo comparação entre os elementos químicos, referentes ao material carvão ativado, CA (à esquerda) e carvão ativado funcionalizado, CA-MEL (à direita).....	81
Figura 28. Microscopia do CA. a)160x; b)600x; c)2400x e d)5000x.....	84
Figura 29. Microscopia do CA-MEL. a)160x; b)600x; c)2400x e d)5000x.....	85
Figura 30. Estudo comparativo entre os métodos batelada e em fluxo, em adsorção do metal cobre.....	88
Figura 31. Estudo cinético da adsorção no material CA-MEL em meio aquoso. (a): Cu(II); (b): Pb(II) e (c): Cd(II).....	90
Figura 32. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para sorção de (a): Cu(II); (b): Pb(II) e (c):Cd(II).....	94
Figura 33. Efeito do pH da solução no processo de adsorção de íons metálicos (a) Cu(II), (b) Pb(II) e (c) Cd(II) na superfície do material adsorvente.....	95

Figura 34. (a) Estudo de adsorção de Cu(II), Pb(II) e Cd(II) em função da concentração para se determinar a capacidade máxima para cada espécie em estudo; (b) Linearização de Langmuir com coeficiente de correlação linear obtidos para cada espécie.....98

Figura 35. Classificação das isotermas de acordo com o método de Giles.....100

Figura 36. Estudo para otimização do sistema em fluxo para aplicação do material em pré-concentração das espécies metálicas: teste de massa.....108

Figura 37. Estudo para otimização do sistema em fluxo para aplicação do material em pré-concentração das espécies metálicas: teste de vazão.....109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores de composição elementar do carvão ativado, CA.....	53
Tabela 2. Teor de cinzas de acordo com as temperaturas.....	71
Tabela 3. Principais grupos presentes na superfície do carvão.....	73
Tabela 4. Valores referentes à porcentagem (% m/m) de N nas amostras.....	77
Tabela 5. Valores referentes à porcentagem (% m/m) de cada elemento (C, O e N) nas amostras.....	80
Tabela 6. Valores referentes ao modelo cinético de pseudo-primeira e segunda ordem para os metais Cu(II), Cd(II) e Pb(II).....	93
Tabela 7. Parâmetros obtidos pela aplicação da equação de Langmuir para as espécies metálicas em estudo.....	102
Tabela 8. Parâmetros obtidos pela aplicação da equação de Freundlich para as espécies metálicas em estudo.....	103
Tabela 9. Capacidade de adsorção de vários adsorventes para o metal Cu(II).....	104
Tabela 10. Propriedades periódicas das espécies metálicas em estudo.....	105

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Isoterma e descrição para cada tipo.....	36
Quadro 2. Isoterma e descrição para cada subgrupo.....	36
Quadro 3. Atribuição de picos no espectro de XPS do C1s, N1s e O1s.....	83

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS	Do Inglês, <i>atomic absorption spectrophotometer</i> , espectrometria de absorção atômica.
AFS	Do Inglês, <i>atomic fluorescence spectrometry</i> , espectrometria de fluorescência atômica.
BET	Brunauer, Emmett, Teller.
CPE	Do Inglês, <i>cloud-point extraction</i> , extração no ponto nuvem.
EDS	Do Inglês, <i>energy dispersive spectroscopy</i> , espectroscopia de energia dispersiva.
EDX	Do Inglês, <i>energy-dispersive X-ray spectroscopy</i> , espectroscopia de energia dispersiva de raios X.
ELL	Do Inglês, <i>liquid-liquid extraction</i> , extração líquido-líquido.
FAAS	Do Inglês, <i>flame atomic absorption spectrometry</i> , espectrometria de absorção atômica em chama.
FTIR	Do Inglês, <i>fourier transform-infrared spectroscopy</i> , espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier.
GFAAS	Do Inglês, <i>graphite furnace atomic absorption spectrophotometer</i> , espectrometria de absorção atômica em forno de grafite.
HG-AAS	Do Inglês, <i>hydride generation atomic absorption spectrometry</i> , geração de hidreto acoplado a espectrometria de absorção atômica.

ICP OES	Do Inglês, <i>inductively coupled plasma atomic emission spectrometry</i> , espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado.
ICP-MS	Do Inglês, <i>inductively coupled plasma mass spectrometry</i> , espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
OMS	Organização mundial da saúde.
PPO	Pseudo-primeira Ordem.
PSO	Pseudo-segunda Ordem.
PZC	Do Inglês, <i>point zero charge</i> , ponto de carga zero.
SPE	Do Inglês, <i>solid-phase extraction</i> , extração em fase sólida.
US EPA	Do inglês, <i>United States environmental protection agency</i> , agência de proteção ambiental dos estados unidos.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 O meio aquoso como principal vetor de distribuição dos contaminantes ambientais.....	5
2.2 Metais.....	7
2.2.1 Cobre	9
2.2.2 Cádmio.....	10
2.2.3 Chumbo	11
2.3 Monitoramento de metais potencialmente tóxicos.....	13
2.4 Técnicas analíticas para análise traço de metais	14
2.4.1 Técnicas de pré-concentração utilizadas na análise de traço	15
2.5 Método de extração em fase Sólida (EFS).....	18
2.5.1 Materiais sorventes empregados como suportes sólidos em SPE.....	20
2.5.1.1 Carvão ativado (CA).....	21
2.5.1.2 Funcionalização do carvão ativado	25
2.5.1.3 Caracterização da superfície do carvão ativado.....	28
2.5.1.4 Processos de adsorção na superfície do material	30
2.5.2 Isotermas de adsorção	32
2.5.2.1 Lagmuir.....	37
2.5.2.2 Freundlich.....	39
2.5.2.3 Cinética de adsorção	40
2.5.2.4 Pseudo-primeira ordem	40
2.5.2.5 Pseudo-segunda ordem	41
3 OBJETIVOS	43
3.1 Objetivos Gerais.....	43
3.1.1 Objetivos Específicos	44

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	45
4.1 Vidrarias	45
4.2 Reagentes, Solventes e Soluções.....	45
4.3 Preparo do material adsorvente: carvão ativado funcionalizado com ligante 1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina	46
4.3.1 Rendimento	51
4.3.2 Caracterização do material.....	52
4.3.2.1 Teor de cinzas.....	53
4.3.2.2 Método de Boehm para a determinação de grupos ácidos e básicos da superfície do material	54
4.3.2.3 Determinação do pH_{PZC} (pH no ponto de carga zero)	56
4.3.2.4 Análise elementar de nitrogênio.....	57
4.3.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho médio	58
4.3.2.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	58
4.3.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	60
4.3.3 Caracterização quanto às propriedades adsorptivas do material.....	60
4.3.3.1 Estudos de adsorção em batelada	63
4.3.3.2 Estudos de adsorção em fluxo contínuo	64
4.3.3.3 Análise quantitativa das espécies metálicas em estudo	67
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
5.1 Preparo do material adsorvente: carvão ativado funcionalizado com ligante 1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina	69
5.1.1 Rendimento	70
5.1.2 Caracterização do material.....	71
5.1.2.1 Teor de cinzas.....	71
5.1.2.2 Método de Boehm para a determinação de grupos ácidos e básicos da superfície do material	73
5.1.2.3 Determinação do pH_{PZC} (pH no ponto de carga zero)	74

5.1.2.4	Análise elementar de nitrogênio	76
5.1.2.5	Espectroscopia na região do infravermelho médio	77
5.1.2.6	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	79
5.1.2.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	84
5.1.3	Caracterização quanto às propriedades adsortivas do material.....	86
5.1.3.1	Otimização do sistema – estudo comparativo: método em batelada simples e em fluxo contínuo	87
5.1.3.2	Estudo em função do tempo mínimo de contato (cinético)	89
5.1.3.3	Estudo em função do pH	95
5.1.3.4	Estudo em função da capacidade máxima de adsorção da espécie metálica	97
5.1.4	Otimização do sistema em fluxo para estudos de pré-concentração das espécies metálicas	107
6.	CONCLUSÕES	110
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	112

1 INTRODUÇÃO

Sabe-se que os problemas ambientais têm crescido substancialmente nos últimos anos. Dentre muitas causas pontuadas nos objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS), disponível na agenda 2030 da ONU BR (ONU, 2015), uma das que garantem maiores destaques, está relacionada ao crescimento econômico desordenado, que se associa à grande demanda por recursos naturais para atender a população, cada vez mais numerosa e consumista, com o objetivo de satisfazer suas necessidades diárias (ASHTARI et al., 2005; GHAEI; AHMADI; SOYLAK, 2007). Esta demanda exige, muitas vezes, de processos e também produtos provenientes de indústrias que utilizam métodos de beneficiamento parcialmente ou não sustentáveis para a transformação da matéria-prima. Além dos países desenvolvidos, as nações em desenvolvimento sofrem grandes impactos da poluição que são acometidos por meio do solo, ar e água. Dentre os compartimentos ambientais, os recursos hídricos atuam como principal depositário dos efluentes oriundos dos processos industriais (ASHTARI et al., 2005; GHAEI; AHMADI; SOYLAK, 2007). Os mananciais hídricos, mesmo que representados por baixos teores, responsabiliza-se por diversos efeitos sobre o meio ambiente, já que a água é o principal vetor de distribuição e atua diretamente nos ciclos ecobiológicos globais (TOMAZELLI, 2003).

Considerando os vários tipos de poluentes ambientais, os metais se classificam como um dos mais preocupantes devido à toxicidade e não-biodegradabilidade, assumindo uma posição de destaque dentre as pesquisas mundiais. Em baixas concentrações, eles podem atuar em sistemas biológicos nos organismos vivos e desempenham uma variedade de funções: como elementos estruturais e de mecanismos de ações em nervos e músculos, como componentes de reações de oxidação e redução por meio da troca de elétrons para a formação de cátions (NORDBERG et al., 2007). Porém, ainda que em baixas concentrações, podem gerar diversos problemas, como alterações das características físico-químicas da água, redução da biodiversidade e contaminação de organismos vivos. Esses íons metálicos, quando descartados sem tratamento prévio, são altamente móveis e podem se acumular nos organismos. Em altas concentrações, essas espécies anteriormente classificadas como essenciais (micronutrientes), podem ser consideradas tóxicas e até potencialmente tóxicas, atuando como um dos principais fatores impactantes para o ambiente. De acordo com a classificação, de um total de

92 elementos de ocorrência natural, aproximadamente 30 dessas espécies são pertencentes a classe de potencialmente tóxicas para os seres humanos (SARKAR, 2002). Ainda em relação aos metais, à vista de suas propriedades físicas no estado sólido, apresentam alto ponto de fusão e ebulição, alta refletividade, brilho, alta condutividade elétrica e térmica, dentre outras propriedades mecânicas: dureza e ductilidade. Além das propriedades citadas, os metais também podem ser avaliados por meio da análise de sua estrutura cristalina e por meio de suas ligações químicas, levando em consideração as suas propriedades magnéticas e seu comportamento quando em solução aquosa. Essas espécies podem estar presentes nos três compartimentos ambientais, ou seja, no solo, água e também no ar, nas mais variadas formas químicas, inclusive como contaminantes (QUINÁGLIA, 2006). Em geral, no meio aquoso, essas espécies se concentram de forma livre, dissolvida ou complexadas em matéria orgânica (monômeros de geopolímeros, ácidos húmicos e fúlvicos), que podem ser solúveis, adsorvidos nas partículas coloidais e nos particulados orgânicos e inorgânicos em suspensão na água; bem como insolubilizados (como carbonatos e sulfetos) (ZAGATTO; BERTOLETTI, 2006). Quando denominados metais pesados, são responsáveis por diversos efeitos sobre o ambiente e aos seres vivos porque apresentam caráter de não degradabilidade, causando efeitos deletérios sobre uma população inteira dentro de um ecossistema (NORDBERG et al., 2007).

No ambiente, esses metais estão se apresentando, principalmente, com altas concentrações e suas principais fontes antrópicas são oriundas de processos como a fundição e combustão, garantindo a transferência de pequenas partículas pelo ar atmosférico, bem como indústrias de mineração, agricultura, fabricação de baterias, galvanoplastia, produção de tintas e pigmentos, dentre outros. Além dessas emissões diretas, alguns processos secundários podem mobilizar os elementos metálicos que não estavam disponíveis anteriormente para os organismos e acumulam-se em plantas e animais ao longo de seus ciclos de vida (BAGHERI et al., 2012; MARQUES et al., 1999). Diante da exposição dessas espécies, as propagações dentre os seres vivos são aumentadas, principalmente por dois processos: bioacumulação e biomagnificação. No processo de bioacumulação, as espécies metálicas são absorvidas pelos organismos de forma direta, por meio da exposição e interação estabelecida com os constituintes do meio (solo, sedimento ou água) ou de forma indireta, pela ingestão de alimentos que contém essas substâncias (VOUTSAS;

MAGOULAS; TASSIOS, 2002). Os fenômenos citados são reconhecidos por meio de algumas macrófitas aquáticas, as quais atuam como indicadores para monitoramento desses ambientes, já que absorvem ou acumulam contaminantes pelas raízes, (no caso das plantas flutuantes) e também por toda sua extensão enquanto submersas (RAHMAN; HASEGAWA, 2011). Quando o processo de bioacumulação é progressivo em cada nível trófico da cadeia alimentar, tal processo é denominado biomagnificação e essa contaminação pode gerar, conseqüentemente, um aumento nas concentrações em relação ao nível trófico anterior, alcançando ordens de grandeza diferentes (BAIRD e CANN, 2011; MANAHAN, 1997; REEVE, 2002).

Diante de todos esses efeitos, muitos estudos referentes a este assunto têm se tornado de interesse público e também de comunidades científicas em geral, que vem se preocupando com o desenvolvimento de metodologias de análises para monitoramento e também de remediação que sejam eficazes e viáveis economicamente para tais aplicações. O desenvolvimento de métodos de análises simples, eficazes e sensíveis é de grande importância para o controle da poluição acometida ao meio ambiente (ASHTARI et al., 2005; REZANIA et al., 2016), já que, mesmo havendo métodos para controle da poluição para resíduos industriais, atualmente não são conhecidos métodos que possibilitam um controle absoluto. Logo, para avaliar os fatores relacionados ao impacto causado por uma espécie metálica no ambiente, estudos de análise de especiação devem ser desenvolvidos, pois os mecanismos de ação de um determinado íon metálico sobre os organismos vivos dependem tanto da forma (espécie) na qual esse elemento se encontra, bem como de sua concentração total (MOREIRA e GUSHIKEN, 1985).

Dentre os estudos sobre determinação e quantificação das espécies metálicas em amostras ambientais, algumas técnicas instrumentais podem ser destacadas para tais aplicações: a espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS, do inglês, *flame atomic absorption spectrometry*), espectrometria de absorção com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS, do inglês, *grafite furnace atomic absorption spectrophotometer*), espectrometria de fluorescência atômica (AFS, do inglês, *atomic fluorescence spectrometry*), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES, do inglês, *inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, do inglês, *inductively coupled plasma mass spectrometry*). Dentre as técnicas descritas, a técnica de FAAS se apresenta como a mais aplicada devido

à simplicidade funcional do método. Por outro lado, quando se trata de quantificação direta de espécies metálicas em baixa concentração, algumas dificuldades são esperadas devido à interação e efeito de matriz e, sobretudo, pela necessidade de alta sensibilidade instrumental (GHAEDI; AHMADI; SOYLAK, 2007). No entanto, pode-se utilizar uma técnica de extração e pré-concentração que antecede à técnica de FAAS, garantindo que o sinal gerado se torne maior por disponibilidade da espécie e também aumento da concentração, melhorando também os limites de detecção e, posteriormente quantificação pela técnica (BAGHERI et al., 2012; HERRERO LATORRE et al., 2012; SOYLAK; UNSAL, 2010; WANG et al., 2013). Assim, alguns métodos de extração e pré-concentração de íons metálicos a partir de amostras aquosas são encontrados na literatura: precipitação/coprecipitação, extração líquido-líquido (LLE) e extração em fase sólida (EFS) (MASHHADIZADEH; KARAMI, 2011; SULEIMAN et al., 2009). Esta última é a mais popular dentre as citadas, já que algumas vantagens lhe são atribuídas, como: viabilidade econômica atribuída à reutilização da fase sólida, menor interação e efeito da matriz, facilidade na obtenção de fatores de enriquecimento, possibilidade de acoplamento com diferentes técnicas analíticas e, no geral, está em conformidade com os princípios da Química Verde, quando se diz respeito ao baixo consumo de solventes orgânicos, o que também implica em diminuição de resíduos gerados, causando menos impactos ambientais (GHAEDI et al., 2009; LLAVIER et al., 2021; SHARMA et al., 2012; XIANG et al., 2013). O desenvolvimento de materiais para aplicações no método citado, tem recebido atenção especial por parte de pesquisadores da área (MASHHADIZADEH; AMOLIDIVA, 2013; REZANIA et al., 2016). Neste sentido, muitos resíduos provenientes da agricultura, bem como materiais encontrados na natureza, atribuem efetividade na síntese de carvão ativado por conversão termo-química para, posteriormente, serem aplicados na remoção de compostos orgânicos, corantes e espécies metálicas (CRINI, 2006). Esses materiais são os mais comuns estudados para este fim, já que são renováveis, visto que a síntese e aplicação também contam com metodologias mais acessíveis e de baixo custo, se comparado com outros materiais.

Frente ao exposto, o atual projeto conta com a utilização da *Typha domingensis* como matéria-prima na produção de carvão ativado. Também conhecida como Taboa, a qual é uma planta nativa da América do Sul, ela se apresenta com coloração castanho claro à marrom e é classificada como herbácea, planta perene, rizomatosa

e aquática; típica de ambientes de água doce como lagoas e brejos (MATOS; LOURENÇO; BOVE, 2020). Apresentando-se como uma planta aquática abundante em margens de corpos d'água e pelo fato de ser bastante vigorosa, podendo atingir até 3 metros de altura, é uma planta que cresce e se reproduz rapidamente e, por isso, muitas vezes pode ser considerada como daninha (MARCONDES et al., 2002). Esses fatores mencionados são bastante relevantes para a sua aplicação como precursor e, após o processo de carbonização, o material é utilizado como suporte sólido que, após reação de funcionalização, possibilita o ancoramento de moléculas contendo grupos de interesse, que se apresentam com pares de elétrons não-ligantes, podendo atuar como bases de Lewis na complexação de espécies metálicas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O meio aquoso como principal vetor de distribuição dos contaminantes ambientais

Do total da superfície da Terra, uma porção equivalente a 70% está coberta por água, compreendendo os lagos, rios, precipitações, umidade, oceanos, geleiras e também como água subterrânea (BAIRD; CANN, 2011). Sabe-se que esse valor é correspondente a 1,4 bilhões de quilômetros cúbicos de água líquida, mas que 97,6% é atribuído à quantidade de água salgada nos oceanos, que é inadequada para consumo humano, quando na ausência de processo de dessalinização (CAMPOS; JARDIM, 2003). Além dessa alta porcentagem que corresponde à água salgada, 2% apresentam-se geograficamente indisponível para a população, pois constituem as grandes geleiras ao redor do planeta. Desse valor, aproximadamente 0,28% da água líquida do planeta encontra-se em aquíferos no subsolo, e apenas o restante compreende as formas mais disponíveis, as quais temos acesso e que estão presentes em lagos, rios, salinas e a água retida nos corpos dos organismos vivos (HIRATA et al., 2019). Portanto, a disponibilidade de água para abastecer a população ambiental é restrita. Além disso, a sua demanda se torna maior, visto que a população vem se tornando crescente, tornando esse, um assunto de grande interesse mundial (MANAHAN, 1997).

A água atua como o mais eficiente solvente do planeta, chamado de solvente universal. Tal definição está atribuída ao fato dela se associar a substâncias diversas,

inclusive com aquelas que podem contaminá-la. Sabe-se que a água é responsável por cerca de 80% do nosso corpo e o fato de manter-se hidratado, é essencial para o funcionamento correto das funções de todo o nosso organismo, atuando em processos biológicos e, por exemplo, como papel fundamental na transferência de minerais presentes no solo para as plantas, além de atuar como o principal meio onde se dão, grande parte, dos processos metabólicos dos organismos, o que lhe atribui importância vital (KARMANN, 2000). A dependência por uma certa ingestão diária de água está diretamente relacionada à atividade fisiológica de excreção. O termo excretar corresponde ao ato de eliminar, por meio da urina, os resíduos tóxicos que adentram ou que são produzidos no nosso corpo. Sendo assim, diante do baixo consumo de água pelo indivíduo, haverá, conseqüentemente, o comprometimento das atividades vitais, dentre elas a da excreção dos resíduos corporais tóxicos, que em acúmulo, pode desencadear intoxicações e, posteriormente, graves problemas de saúde. Assim como em um processo fisiológico, a água que está presente em nossas células se associa com as substâncias tóxicas do nosso organismo da mesma forma que as águas dos rios também se associam com os poluentes que estão dispersos no meio, os quais são carregados para dentro de seus leitos, dando início a uma cascata de conseqüências que podem ser consideradas graves, tanto para os seres vivos, quanto para o meio ambiente. De maneira geral, além da contaminação por agentes químicos, a água também pode ser contaminada por organismos patogênicos, como bactérias, fungos e vírus (PAIVA e SOUZA, 2018).

Diante da reconhecida importância deste bem natural, é evidente que ele está sendo cada vez mais degradado por conseqüências das emissões de uma infinidade de poluentes, os quais são decorrentes de ações antrópicas e que refletem diretamente na saúde dos diversos seres vivos que são dependentes da água, compreendendo praticamente todas as espécies. Essas ações causadas, mesmo que por uma parte da população, trazem conseqüências graves ao mundo todo, na forma de diversas doenças e até mesmo a morte (BAIRD e CANN, 2011; MANAHAN, 1997; REEVE, 2002). Portanto, torna-se indispensável que o ser humano tenha consciência e que com ela, também atue visando sempre a manutenção da vida neste planeta e que aprenda a lidar com os dejetos que produz, reduzindo-os, eliminando-os, ou até mesmo buscando sempre alternativas sustentáveis para substituí-los, bem como até mesmo formas de reaproveitá-los, pensando na minimização da exposição, para que, ao final, não sejamos responsáveis, mesmo que indiretamente, pela extinção dos

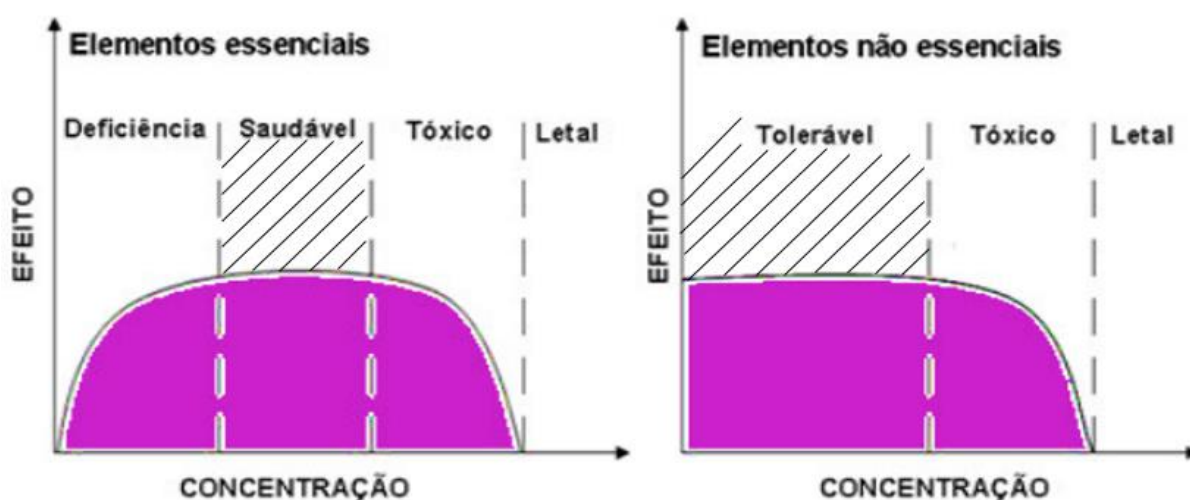
seres vivos que aqui habitam e, mais especificamente, a humanidade. Assim como consta no item 6 dos objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS), disponível na agenda 2030 da ONU BR, “garantir disponibilidade e manejo sustentável da água e saneamento para todos. Até 2030, alcançar o acesso universal e equitativo a água potável e segura para todos” (ONU, 2015).

2.2 Metais

Dentre as várias definições encontradas na literatura, ressalta-se que os metais são definidos como elementos que, em sistemas biológicos reagem perdendo um ou mais elétrons para formarem íons (presença de cargas) mais especificamente como cátions (NORDBERG et al., 2007). Podem ser encontrados nos mais diversos compartimentos ambientais, tais como solo, água, ar, sedimentos, organismos vivos e em variadas formas químicas e propriedades. Essas espécies podem se apresentar como elementos essenciais (micronutrientes), ou como contaminantes (QUINÁGLIA, 2006). De certa forma, a diferença quanto ao termo designado para tais classificações está principalmente vinculada à concentração desses elementos em determinados âmbitos. Dentre as espécies metálicas, as que se classificam como essenciais compreendem àquelas com atuação no metabolismo dos organismos. É importante ressaltar sobre o equilíbrio imprescindível relacionado à sua concentração. (NORDBERG et al., 2007; SARKAR, 2002). Quando a demanda por um metal essencial não se apresentar com suprimento adequado, ou mesmo que seja insuficiente, ele limita o desenvolvimento desse organismo. Por outro lado, quando em excesso, ele exerce efeitos nocivos, pois assim são considerados tóxicos, inativando enzimas, já que todo metal de transição bivalente reage prontamente com o grupo amino ($-NH_2$) e com o grupo das sulfidrilas ($-SH$), ambos presentes nas proteínas e, contudo, frente ao exposto, classifica-se como letal para o organismo (LIMA; MERÇON, 2011). Diante do que foi apresentado acima, enfatiza-se a necessidade de se estabelecer o equilíbrio em relação à concentração das espécies, Figura 1. Em relação aos metais que desempenham as funções citadas, bem como em concentrações estabelecidas de forma equilibrada, compreendem: ferro (Fe), zinco (Zn), cobre (Cu), molibdênio (Mo) e selênio (Se), que garantem a sobrevivência e saúde dos seres humanos e dos animais, acarretando em melhorias no

desenvolvimento do organismo e funções biológicas, passando de deficiente para um organismo saudável.

Figura 1. Representação gráfica da relação entre a concentração do elemento e seu efeito no organismo.



Fonte: Adaptado de Galvão, 2003.

Sendo assim, sabendo que dos 92 elementos químicos de ocorrência natural e da presença e atuação de algumas espécies em importantes rotas metabólicas, bem como na composição de proteínas (Fe-hemoglobina) e vitaminas (B-12), cerca de 30 metais e metalóides são classificados como potencialmente tóxicos para os seres humanos e, portanto, devem ser monitorados no ambiente (SARKAR, 2002). Neste sentido, as espécies metálicas tóxicas e potencialmente tóxicas se classificam por não serem degradáveis, participando de ciclos biológicos globais nos quais as águas atuam como principais vetores de distribuição, garantindo a ocorrência de bioacumulação e biomagnificação em organismos aos longos dos seus ciclos de vida. (BAGHERI et al., 2012).

O aumento da concentração dessas espécies no meio ambiente tem como fator principal as atividades antrópicas que, mesmo de forma indireta, são responsáveis pela emissão direta para a atmosfera, decorrentes de processos como combustão e fundição. As espécies metálicas que são liberadas por essas fontes descritas, geralmente se classificam como partículas nanométricas e por serem menos densas, apresentam grande potencial de transporte, disseminando a contaminação no

ambiente. Já os metais que são depositados em ambientes aquáticos são retidos em sedimentos como depositário final. Diante da exposição desses contaminantes, algumas ações antropogênicas, tais como a alteração do meio por aumento de íons hidrônios (H_3O^+) causando acidificação, depleção de oxigênio e até mesmo a drenagem de áreas alagadas promovem mobilidade a essas espécies, possibilitando a interação com os organismos ao longo dos seus ciclos de vida (BAGHERI et al., 2012; NORDBERG et al., 2007).

2.2.1 Cobre

O metal cobre, símbolo Cu (do latim *cuprum*, da ilha de Chipre), tem ocorrência natural na forma de carbonatos, sulfetos e óxidos, dentre outras combinações que formam mais de 350 minerais que podem, facilmente, ser encontrados com valência 2. O metal possui brilho avermelhado e é predominante em rochas, solo, água, sedimentos e até no ar, correspondendo a 0,0068% da crosta terrestre (AZEVEDO e CHASIN, 2003; VAITSMAN et al., 2001; WHO, 1998). A concentração pode se tornar maior no ambiente em decorrência do descarte inapropriado de efluentes, destacando a mineração. Também podem estar presentes em lixões, na queima de combustíveis fósseis, resíduos industriais, dentre outros. No geral, sua aplicação se estende por diversos países e é utilizado, principalmente, como metal ou ligas. De acordo com as suas propriedades dúcteis e maleáveis, atua na indústria elétrica para a construção de geradores e cabos elétricos; bem como na trefilação para a formação de fios, para a construção de chapas metálicas, tubos, conexões, dentre outros produtos. Também é utilizado comumente na fabricação de hélices para navios, na cunhagem de moedas e até em armamentos, pela propriedade de alta resistência, que também se destaca para o metal. Também são regularmente utilizados na agricultura como veneno agrícola e como algicida em sua forma $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (sulfato de cobre penta hidratado), no tratamento de água, conservante de madeira, couro e tecidos, compreendendo os 61 elementos metálicos de maior utilização (AZEVEDO e CHASIN, 2003; VAITSMAN et al., 2001; WHO, 1998). O cobre é um elemento traço essencial, compondo diversas enzimas, atuando na assimilação de ferro e seu aproveitamento na síntese da hemoglobina do sangue e também contribuir para a manutenção óssea e do sistema nervoso. Em contrapartida, o excesso desse metal nos organismos está associado a casos crônicos como asma, hipertensão,

depressão, esquizofrenia, convulsões, aumento do nível de colesterol e necrose do fígado (CETESB, 2005; NORDBERG et al., 2007; VAITSMAN et al., 2001). Por meio da exposição à doses mais elevadas, entre casos agudos, se destacam a irritabilidade no nariz e boca, dores de cabeça, náuseas e diarreia. Na água, os efeitos tóxicos dependem da biodisponibilidade deste metal, o que varia para cada espécie de acordo com a forma química, a qual é um fator determinante para esta classificação. A ingestão de água com elevados níveis do metal, pode ocasionar uma série de sintomas como vômitos, cólicas e até mesmo uma contaminação mais acentuada ou crônica, como no caso de danos ao fígado e rins, levando até mesmo a óbito (AGENCY..., 2004).

2.2.2 Cádmio

O metal cádmio, símbolo Cd (do latim *cadmia*, e do grego *kadmeia*, antigo nome para o carbonato de zinco), é pertencente ao mesmo grupo da tabela periódica que o mercúrio e o zinco, e muitas das suas propriedades são semelhantes a do zinco, que de certa forma lhe garante maior associação, como encontrada na crosta terrestre. Na natureza, ele é encontrado na forma de sulfeto (CdS), como esfarelita (ZnS) e é obtido como subproduto da mineração e extração do zinco, cobre e chumbo; sendo responsável pela propagação no meio ambiente e, conseqüentemente por seus riscos à saúde (AZEVEDO e CHASIN, 2003). Utilizado nas baterias de Ni-Cd, como material protetor aderido eletroliticamente em peças de automóveis e aviões, aparelhos de rádios e televisão (NORDBERG et al., 2007; VAITSMAN et al., 2001). Sua forma de exposição também está associada à processos de incineração de resíduos de materiais que apresentam o metal em sua composição (BAIRD; CANN, 2011). No âmbito aquático, a introdução do metal é explicada por fatores como intemperismo, erosão do solo, por meio de processos industriais, vazamento de aterros e contaminações do solo acometidos pela concentração em lodos e lançamentos de fertilizantes (QUINÁGLIA, 2006). Essas substâncias são lançadas em meio aquoso, cujo meio que é representativo para lagos e rios e que atuam como depositários finais, se apresentam como forma iônica (Cd^{2+}) que é a mais disponível para as espécies aquáticas e sua absorção pelos organismos varia consideravelmente de acordo com os aspectos envolvidos para o meio como pH, dureza, temperatura e teor de matéria orgânica (WHO, 1992). Após exposto no meio ambiente, o cádmio, por ser um metal

considerado não essencial para os seres vivos e de alta toxicidade, pode ser absorvido pelo organismo e assim, causar efeito agudo e crônico, em decorrência à deposição em interação com órgãos como fígado, rins e pâncreas; causando disfunções, desencadeando efeitos patológicos e câncer (CETESB, 2005). A contaminação dos seres humanos pelo metal cádmio é uma consequência final do processo de bioacumulação, a qual é iniciada por intermédio das plantas aquáticas, invertebrados, peixes e mamíferos, para posteriormente esse metal assumir concentração maior nos níveis tróficos subsequentes. O referido metal se concentra em raízes e folhas e é classificado como um dos mais tóxicos em ambiente de água doce (AZEVEDO e CHASIN, 2003; WHO, 1992). A eficiência do processo de bioacumulação citado, depende substancialmente da exposição do metal que será incorporado por adsorção ao material orgânico e às superfícies de minerais que, particularmente, em contato com o ácido húmico, torna-se efetivamente mais viabilizado à medida que a concentração de íons hidrônios (H_3O^+) é diminuída, além do potencial redox que também é levado em consideração (QUINÁGLIA, 2006). Outro fator que merece atenção é quanto às formas químicas do metal quando em sedimentos, já que podem tornar-se menos suscetíveis à mobilização, seja por atividade biológica ou ressuspensão de sedimentos (MADDOCK et al., 2007).

2.2.3 Chumbo

O metal chumbo (do latim *plumbum*, o que explica o símbolo do seu átomo ser Pb) se apresenta bastante abundante na crosta terrestre, quase sempre como sulfeto de chumbo (galena – PbS) mas também é encontrado na forma de carbonato de chumbo (cerussita – $PbCO_3$), sulfato de chumbo (anglesita – $PbSO_4$) e clorofosfato de chumbo (piromorfita – $Pb_5Cl(PO_4)_3$). As diferentes formas comumente predominantes na natureza, com ocorrência natural, têm como fontes naturais as emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e aerossóis aquáticos, enquanto as fontes antrópicas compreendem as atividades de mineração e fundição do metal primário, oriundo do minério, ou secundário, da recuperação de sucatas ou baterias (PAOLIELLO E CHASIN, 2001). A concentração iônica livre é o fator mais importante para classificar o metal quanto à toxicidade, e este, após ser absorvido, assume o fluxo sanguíneo por meio da interação estabelecida na hemoglobina e é transportado diretamente para órgãos e sistemas, onde exerce seu efeito tóxico se ligando às

determinadas enzimas. Além do sangue, o metal pode ser transportado por pequenas vascularizações para os ossos e assim armazenado de forma inerte, se tornando nocivo quando é mobilizado (OLIVEIRA, 2008). Nas questões toxicológicas, os mecanismos de toxicidade propostos envolvem processos bioquímicos fundamentais, os quais incluem a habilidade do chumbo de inibir ou imitar a ação do cálcio e de interagir com proteínas atuando, principalmente na interferência quanto ao funcionamento de membranas celulares e enzimas, formando complexos estáveis com ligantes que funcionam como doadores de elétrons, compreendendo o enxofre, fósforo, nitrogênio ou oxigênio (grupamentos $-SH$, $-H_2PO_3$, $-NH_2$, $-OH$) (BOSSO e ENZWEILER, 2008). A exposição ao metal pode apresentar sérias consequências também ao sistema nervoso, que atua como sendo o conjunto de órgãos mais sensível ao envenenamento pelo referido metal, sendo que a encefalopatia é um dos mais sérios desvios tóxicos em adultos e crianças. Na ausência de limite preciso constatado em literatura, a toxicidade durante a fase da infância pode ter efeitos permanentes, implicando em menor quociente de inteligência e também deficiência cognitiva. Essas consequências são decorrentes às exposições de PbS até mesmo menores do que uma concentração de $10 \mu g.dL^{-1}$, enquanto nos adultos, o sistema nervoso central também é afetado por concentrações relativamente baixas, (PbS em torno de $40 \mu g.dL^{-1}$ (DE GENNARO, 2002; LANPHEAR, 2000). No que diz respeito às concentrações, estudos indicam efeitos claros quando em níveis de PbS de 40 a $60 \mu g.dL^{-1}$, evidenciando também outros sintomas como gastrointestinais. Em diversos testes neurocomportamentais, que também mostraram efeitos com concentrações até inferiores, de aproximadamente $30 \mu g.dL^{-1}$ (DE GENNARO, 2002; LANPHEAR, 2000). SCHWARTZ e colaboradores (2000) em que relataram que a função cognitiva pode diminuir progressivamente após a exposição ocupacional prolongada (HANNINEN et al., 1998). Ao estudarem 54 trabalhadores de uma fábrica de baterias, expostos diretamente ao metal citado, encontraram alterações neuropsicológicas, indicando que concentração de PbS na faixa de 51,8 a $101,4 \mu g.dL^{-1}$, podem causar danos prolongados, ou até mesmo permanentes, na função do sistema nervoso central. Por meio desse estudo, foi confirmado que as deficiências funcionais do sistema nervoso central não estavam diretamente relacionadas com o tempo de exposição ao metal chumbo, e sim com a simples exposição de PbS. Além disso, ele pode alterar processos genéticos ou cromossômicos inibindo reparo de DNA e agindo como

iniciador e promotor na formação de câncer, por meio de alterações no crescimento celular (KLAASSEN, 2001).

2.3 Monitoramento de metais potencialmente tóxicos

Dentre os tipos de contaminantes existentes, há um considerável número de substâncias ricas em nutrientes, cuja composição é de carbono, nitrogênio e fósforo, caracterizando-as como contaminantes orgânicos. Já os pertencentes à classe de inorgânicos são os metais e metalóides (MOZETO e JARDIM, 2002). Os metais, assim como já citado, podem ser classificados como tóxicos e potencialmente tóxicos, os quais estão presentes nos compartimentos ambientais e assumem concentrações substancialmente altas em sistemas aquáticos, que atuam como principal depositário. As concentrações das espécies podem sofrer variações dependendo da área, já que a exposição decorre de processos naturais ou antrópicos (YABE e OLIVEIRA, 1998). Dentre os processos de ordem natural que garantem a exposição dos metais no compartimento aquático, o intemperismo de rochas e a erosão de solos ricos desses metais são os fenômenos que mais contribuem para o aparecimento (MORTATTI e PROBST, 1998). Já as fontes antrópicas são extensas e se classificam como elementares, as quais são realizadas no interior de lares, o que assume relativamente baixa proporção quando se compara com atividades industriais, por exemplo, que geram valores consideráveis de resíduos e efluentes que acabam também por contaminarem corpos d'água. Além das atividades industriais, outros processos estão relacionados com a deposição desses metais, os garimpos de ouro e mineração, as águas superficiais provenientes de áreas cultivadas com adubos químicos e defensivos agrícolas, as precipitações atmosféricas de cinzas ou pequenas partículas provenientes de queimadas naturais (ESTEVES, 1998; NRIAGU e PACYNA, 1988; RAMALHO et al., 2000).

As consequências para a saúde humana relacionadas à exposição a esses metais são evidentes e extensas quando em análise da concentração e biodisponibilidade desses elementos no ambiente. Atualmente, autoridades governamentais de proteção ambiental vêm intensificando ações de conduta para estabelecer limites de tolerância cada vez menores dessas espécies enquanto que o nível de conhecimento e conscientização tem aumentado progressivamente nas últimas décadas. Sendo assim, as ações sustentam a disposição de minimizar os

impactos ambientais causados pelo homem e também de proteger a saúde pública, o bem-estar da sociedade e o equilíbrio ecológico (BRASIL, 2005).

Com base nesses fatos ressaltados, o monitoramento dos referidos elementos que se classificam como contaminantes inorgânicos, é de extrema importância. Além do monitoramento, a síntese de materiais e o desenvolvimento para aplicação de métodos analíticos, que sejam considerados simples, rápidos e eficientes, assumem um papel de grande interesse na comunidade científica, haja vista que essas técnicas se mostrem adequadas e indispensáveis, possibilitando o almejado controle quantitativo de tais elementos, que vêm aumentando significativamente em diferentes amostras ambientais, (BAGHERI et al., 2012; GHAEDI et al., 2015).

2.4 Técnicas analíticas para análise traço de metais

O desenvolvimento de técnicas analíticas altamente sensíveis, com limites de detecção e quantificação muito baixos, vem crescendo muito nas últimas décadas. Essa necessidade surge concomitantemente com os rígidos limites de contaminação impostos pelas autoridades reguladoras, como a Resolução do CONAMA 357, assim como a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (U.S. Environmental Protection Agency, EPA) e também a Organização Mundial de Saúde (World Health Organization, WHO) aliados aos recentes avanços tecnológicos. Essas técnicas compreendem: análise eletroquímica, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, (GFAAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massa acoplada ao plasma induzido (ICP-MS) (WONDRACEK et al., 2016). No entanto, as técnicas citadas contam com equipamentos caros e exigem sempre altos custos de instalação ou mesmo de operação, além da demanda por elevada experiência de profissionais e qualificações exigidas para manuseio e interpretação de resultados. Somando-se a essas dificuldades mencionadas, poucos laboratórios contam com essa infraestrutura atualmente, principalmente nos países em desenvolvimento. Portanto, em análise a essas limitações encontradas no país, é de grande interesse de pesquisadores, a utilização de técnicas analíticas de baixo custo, precedidas de um procedimento de pré-concentração e com utilização de solventes não-tóxicos, as quais podem atuar como uma alternativa executável, em virtude da viabilidade econômica apresentada para superar a baixa sensibilidade intrínseca atribuída a esses equipamentos de

menor porte (MOLINARI, 2014). Neste sentido, espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) surge como uma técnica alternativa que cumpre com os pré-requisitos exigidos no atual cenário científico do país. É uma técnica considerada simples, com baixo custo relativo e disseminada, permitindo a quantificação de espécie metálica presente em baixas concentrações em amostras aquosas, desde que seja seguido por procedimentos de pré-concentração antes da análise. Dessa forma, mesmo com a baixa eficiência relacionada ao limite de detecção/quantificação em comparação com a espectrometria de absorção com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para analisar elementos traços e ultra traços em amostras de água ou resíduo, torna-se possível a aplicação desta para contornar as dificuldades mencionadas, sendo então, considerada como economicamente viável, acessível para a detecção de metais tóxicos e potencialmente tóxicos (MOLINARI, 2014; WONDRACEK et al., 2016).

2.4.1 Técnicas de pré-concentração utilizadas na análise de traço

Com base na utilização da análise de espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e sabendo da real necessidade de uma etapa anterior que compreenda o processo de pré-concentração para analisar elementos traços e ultra traços, a determinação direta de metais exige cuidados e conhecimento para com o procedimento, garantindo a eficiência e possibilitando um desenvolvimento tecnológico em muitos aspectos da Química Analítica. Em casos de amostras complexas, a quantificação do metal é muitas vezes dificultada, principalmente pela baixa concentração do analito, mas também pela interferência da matriz e baixa seletividade e/ou sensibilidade da técnica disponível. Para sanar tais problemas, alguns procedimentos que envolvem o preparo da amostra foram propostos em literatura e esses visam a separação e pré-concentração de íons metálicos em baixas concentrações, os quais compreendem a evaporação de solvente, eletrodeposição, precipitação/coprecipitação, extração no ponto nuvem (CPE, do inglês, *cloud point extraction*), extração líquido-líquido (ELL, do inglês, *extraction liquid-liquid*) e extração em fase sólida (SPE, do inglês, *solid phase extraction*). Essa última tem assumido um

lugar de destaque entre as demais técnicas mencionadas e também amplamente utilizada para tais aplicações.

Dentre as técnicas citadas, a de pré-concentração de um íon em solução é, possivelmente, a de maior simplicidade de execução, que conta com um método de evaporação do solvente (LUNA, 2003). Sobre o método, ele é baseado no processo de destilação, onde as substâncias geralmente se encontram em uma única fase e, após o aquecimento com o devido controle de temperatura, os microcomponentes são separados da matriz pelo processo de evaporação (sublimação), com base na diferença no ponto de ebulição das substâncias. Dessa forma, é amplamente utilizado devido à simplicidade do método que conta com equipamentos e vidrarias de custos relativamente baixos, apresentando alto coeficiente de concentração absoluta, rapidez com que se processa e com mínimo de erro em branco. Em contrapartida, em relação à desvantagem do método, destaca-se a facilidade de perda do analito por meio de volatilização com o solvente, exigindo assim, maior controle da temperatura aplicada no processo de destilação, bem como uma alta variação nas temperaturas dos solventes no mesmo sistema e, além disso, a concentração dos demais componentes da matriz que se torna elevada após o processo da evaporação do solvente (LUNA, 2003).

Outra técnica de pré-concentração largamente aplicada é a Eletrodeposição por voltametria de redissolução anódica, que pode ser aplicada na determinação de espécies metálicas. Ela se apresenta com algumas vantagens, compreendendo a alta sensibilidade, precisão, custo instrumental relativamente baixo e que, ao se processar, demanda pequena quantidade de reagentes, gerando o mínimo de resíduo por análise (BERGAMINI et al., 2006). Em detalhes, a técnica combina o processo de eletrodeposição do metal sobre a superfície de um eletrodo, o qual compreende o processo de pré-concentração com a medida da corrente elétrica. Não obstante, é imprescindível o conhecimento quanto à composição de amostras já que a eficiência para as amostras complexas é desconhecida até então. Além disso, é importante a determinação do tempo necessário de uma deposição exaustiva. Dentre as desvantagens mínimas citadas, a inviabilidade do método se dá também pela aplicação da técnica em amostras de águas naturais, já que elas podem contaminar o suporte para amostras por apresentarem matérias orgânicas que podem ser responsáveis pela formação de complexos estáveis e inertes para a detecção. Ainda, a presença de matéria orgânica pode estabelecer competitividade com a espécie de

interesse pela superfície do eletrodo de trabalho. Esse fenômeno pontuado pode reduzir a sensibilidade do método e gerar sinais de interferentes (CARVALHO; DA ROSA, 2008).

A precipitação/coprecipitação é uma técnica de separação/pré-concentração que está relacionada com a separação de fases. Para garantir esse fenômeno de separação, é importante ter a informação quanto à solubilidade entre o analito e os potenciais interferentes. Sabendo da diferença de solubilidade das substâncias envolvidas, a precipitação da espécie de interesse pode ser alcançada pela combinação de um elemento coprecipitante e um agente quelante adequado. Dentre as vantagens oferecidas pela coprecipitação, como técnica de enriquecimento, são a rapidez, bem como simplicidade na manipulação do procedimento (AYDIN; SOYLAK, 2007), e fácil obtenção de reagentes com elevado grau de pureza. No entanto, possui como desvantagem a baixa seletividade e, também, a coprecipitação de interferentes que causam elevada absorção de fundo quando na técnica de espectrometria de absorção atômica, comprometendo assim a quantificação da espécie metálica (AYDIN; SOYLAK, 2007).

O método de extração líquido-líquido (ELL) é classificada como uma das principais técnicas para aplicação em método de pré-concentração. Nela, um solvente apolar é adicionado em uma solução aquosa contendo um íon metálico complexado. Na mistura citada, comumente o agente quelante inicia a formação de um complexo neutro mais solúvel na fase do solvente orgânico do que na água e, como resultado final, torna-se viável a extração do metal da fase aquosa para a orgânica. O procedimento citado é largamente aplicado, pois a técnica é considerada simples e não apresenta demanda por equipamentos robustos, cumprindo com o objetivo proposto, além da variedade e disponibilidade de solventes comercialmente disponíveis. Em contrapartida, algumas desvantagens são mencionadas, tais como a presença de impurezas de solventes que interagem com a amostra, a formação de emulsões que acarretam em aumento significativo do tempo de análise e, consequentemente causando a diminuição da frequência analítica. Outros problemas que são pontuados em trabalhos, estão relacionados às amostras que se apresentam muito hidrofílicas, estas promovem apenas uma extração parcial; e talvez uma das mais importantes, é a elevada geração de resíduos, que recebe toda a atenção da comunidade científica, indo contra as vertentes da Química Verde. Mesmo diante de todas as desvantagens ressaltadas, a ELL, ainda assim, é considerada uma das

principais técnicas de preparação de amostras e ainda tem sido muito utilizada na separação de diversos tipos de substâncias (QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001)

Há também outro método de pré-concentração e separação que é a extração de ponto de nuvem, a qual compreende a adição de uma solução aquosa contendo surfactante, e este, acima da concentração micelar crítica, ocasionada pela adição de dois componentes básicos (solução de sal e surfactante). Em agitação, no momento que a solução se torna turva, diz-se que o surfactante atinge o ponto de nuvem devido a diminuição de sua solubilidade em meio aquoso, e então a solução, anteriormente descrita, se separa em duas fases isotrópicas; uma de elevada concentração de surfactante, mas baixo volume contendo os compostos extraídos da solução original; e outra de maior volume, mas com baixa concentração de surfactante, as denominadas fases rica e pobre, em relação ao surfactante, respectivamente. Sendo assim, a técnica é amplamente utilizada tanto para um analito de caráter inorgânico quanto para orgânico, tais como íons metálicos, pesticidas, proteínas e etc (ANDRADE et al., 2017; SOMERA et al., 2012). O processo atua interagindo com sistemas de micelas, as quais se concentram na fase rica, por se apresentarem com baixo volume e analito concentrado. Assim, ele pode ser solubilizado no interior da micela, mais especificamente no núcleo hidrofóbico. A grande vantagem da técnica descrita é a utilização de tensoativo comercial para atuarem como extratores, já que se apresentam com características toxicológicas e ecotoxicológicas aceitáveis, com preços relativamente baixos (DUARTE; CANSELIER, 2005).

2.5 Método de extração em fase Sólida (EFS)

Sendo uma técnica de separação que compreende as duas fases (sólido e líquido), a extração em fase sólida (EFS), do inglês *solid phase extraction* (SPE), é baseada nos princípios da cromatografia líquida de baixa pressão. Diante das várias desvantagens apresentadas pela técnica de extração líquido-líquido (ELL), a EFS foi introduzida para suprir tais necessidades, já que esta tem como objetivo a remoção de interferentes da matriz, isolando-o para não interferir nas análises de determinação, bem como na concentração do analito, atribuindo confiabilidade ao método descrito. Em análise aos diversos trabalhos de literatura, constata-se que este é um método mais comumente utilizado com a finalidade de preparo de amostra, pois, além de contar com diversas vantagens, apresenta variedades de aplicações nas áreas de

bioquímica e química orgânica (JARDIM, 2010). A técnica apresenta outra finalidade que é pré-concentrar o analito e, assim, aumentar o sinal gerado (absorção, emissão ou outro), o que também torna viável a determinação/quantificação de analitos quando estes estão presentes em baixas concentrações. Com base nessa última consideração, a técnica é amplamente empregada para análise de espécies metálicas em amostras ambientais, bem como também de fármacos e outras substâncias, já que se apresenta como uma alternativa para análises de traço e pode atuar como uma etapa na sequência analítica (JARDIM, 2010).

Com relatos de utilização em meados da década de 1970, a SPE atingiu uma aplicação mais aceitável e, conseqüentemente mais empregada, em decorrência às vantagens frente à ELL. Essas vantagens compreendem a simplicidade de manuseio de equipamentos e disponibilidade destes juntamente com o sorvente para a aplicação, porcentagens mais significativas de recuperação de analitos, extração com alta reprodutibilidade, capacidade de aumentar a concentração seletiva de analitos, volume reduzido de solventes orgânicos e resíduos tóxicos, e também por ser uma técnica amiga do meio ambiente (GHAEDI et al., 2009; HERNÁNDEZ-BORGES et al., 2007; HUANG et al., 2008; NGEONTAE et al., 2009; SHARMA et al., 2012; XIANG et al., 2013). Não obstante, a baixa seletividade que a técnica apresenta é um fator que requer muito cuidado, pois, por exemplo, quando em contato com outros íons metálicos coexistentes na amostra, esses podem estabelecer relativa interferência, dificultando a determinação da espécie de interesse (NGEONTAE; AEUNGMAITREPIROM; TUNTULANI, 2007). Sua aplicação conta com a fase sólida que é dispersa na solução da amostra ou mesmo acomodada em uma coluna, que por meio dela, a amostra é percolada, possibilitando a separação de uma ou várias espécies de interesse, de acordo com a afinidade no processo de interação com a fase sólida. A eficácia e confiabilidade da aplicação da técnica dependem de alguns fatores imprescindíveis e que estão relacionados com a natureza do sorvente, bem como qual finalidade de aplicação, seja para enriquecimento e remoção de íons metálicos, para as quais se devem considerar o analito, a matriz e a técnica utilizada para detecção final (PYRZYNSKA; KUBIAK; WYSOCKA, 2016). Por fim, o mecanismo de sorção pode incluir adsorção, complexação ou troca iônica. E também para contornar as dificuldades apresentadas pelo método, é imprescindível um estudo quanto ao desenvolvimento de adsorventes e rotas sintéticas, com o objetivo de garantir uma seletividade para a determinação de íons metálicos, além de aumentar

a sensibilidade da técnica (LLAVER et al., 2021; MASHHADIZADEH; AMOLI-DIVA, 2013; XIANG et al., 2013).

2.5.1 Materiais sorventes empregados como suportes sólidos em SPE

O estudo voltado para o processo de adsorção de espécies metálicas, por meio de suportes sólidos modificados, é comumente encontrado na literatura. Suas aplicações compreendem a quantificação mais segura das espécies e também a descontaminação de meio aquoso. Sabe-se que há uma ampla variedade de materiais que podem ser utilizados como sorventes para SPE e são classificados como materiais porosos inorgânicos, materiais porosos inorgânicos organofuncionalizados, polímeros sintéticos orgânicos, polímeros naturais orgânicos, dentre outros (SKOOG, 2006). Dentre as classificações atribuídas às variedades de materiais, destacam-se de acordo com as características que atuam como pré-requisito para a aplicação: estrutura homogênea, elevada área superficial e alta resistência química e mecânica (MENEZES; MOREIRA; CAMPOS, 1996). Assim, muitos são os exemplos de materiais que podem atuar como suportes sólidos na técnica de extração em fase sólida, tais como: PVC (SILVA et al., 2021), sílica (ABDEL-FATTAH; HAGGAG; MAHMOUD, 2011; LOSEV et al., 2015; RADI et al., 2016), alumina (EZODDIN et al., 2010), nanotubos de carbono (ÁLVAREZ MÉNDEZ et al., 2015; PENG et al., 2015), resinas quelantes comerciais (RASMUSSEN; QIAN; SLOTH, 2013; ZHANG et al., 2017), materiais magnéticos (MAGODA; NOMNGONGO; MABUBA, 2016), bioadsorventes (ALVES et al., 2010; CASTRO et al., 2011; TEODORO et al., 2017), polímero impresso ionicamente, (IIPS) (GERMINIANO et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2013; SHAKERIAN et al., 2016; TARLEY et al., 2015) e carvão ativado (GABADON et al., 1996; KANG et al., 2008; KARDIRVELU et al., 2000; MOHAN e PITTMAN JR, 2006a; MOHAN et al., 2006b; MOHAN e SINGH, 2002; STARVIN e RAO, 2004). Em análise a esses materiais citados, a grande área superficial e a presença de grupos bastante reativos permitem a eficácia da reação de funcionalização, por meio da qual a superfície é modificada quimicamente por imobilização de grupos funcionais orgânicos contendo átomos de oxigênio, enxofre e nitrogênio, com o objetivo de aumentar a sua capacidade de sorção e/ou troca iônica, bem como a sua especificidade em relação a um analito (GOMES et al., 1998; MOREIRA e GUSHIKEN,

1985; MENEZES; MOREIRA; CAMPOS, 1996; NAKANISHI; TOMITA; KATO, 2015; PEREIRA et al., 2010; TAPASWI et al., 2014; WANG et al., 2013).

2.5.1.1 Carvão ativado (CA)

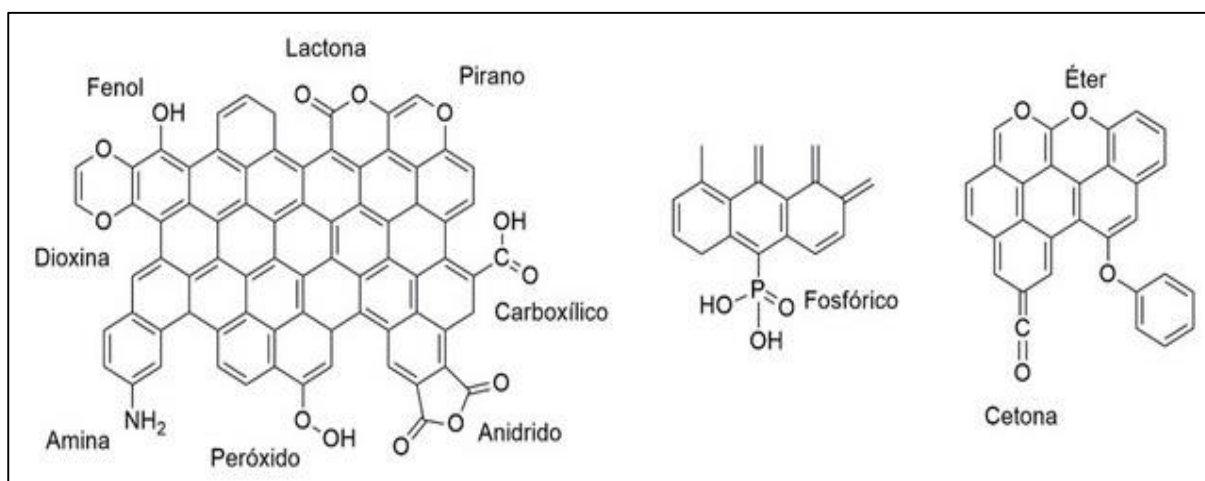
O carvão ativado (CA) é constituído basicamente por carbono, classificado como um sólido amorfo e caracterizado também pela estrutura física, a qual se apresenta com alto grau de porosidade e, conseqüentemente elevada área superficial, fator que infere diretamente em seu volume. Uma classificação que atua como um diferencial quanto à propriedade adsortiva do referido material, está relacionado à área interna, que se apresenta, na maior parte, com rede de poros estreitos, onde a maior parte do processo de sorção ocorrerá, e cujo tamanho e forma dos poros influenciarão na seletividade da sorção, pelo efeito de peneira molecular (RODRIGUEZ-REINOSO e SABIO-MOLINA, 1998). Sua obtenção é por meio da carbonização e ativação de materiais carbonáceos, cujos processos citados podem ocorrer simultaneamente ou por etapas, por outros processos químicos de funcionalização ou transformação de compostos orgânicos (BANSAL; GOYAL, 2005).

Segundo Marsh e Rodriguez-Reinoso (2006), as características atribuídas ao material são únicas, as quais garantem uma alta capacidade de adsorção de uma infinidade de substâncias, principalmente às que comprometem diretamente o meio ambiente, dentre elas os diversos tipos de soluções e gases, caracterizando-o assim como um importante material no uso de técnicas despoluidoras atualmente, embora necessita-se de conhecimento aprofundado para atribuir eficiência ao seu uso. Quimicamente pontuando, a sua superfície se apresenta com heteroátomos, ou seja, átomos de elementos químicos presentes na estrutura carbônica, os quais se diferem de carbono e hidrogênio (oxigênio, nitrogênio, fósforo, dentre outros), os quais são também disponibilizados em grupos orgânicos, como: carbonilas ($C=O$), carboxilas ($-COOH$), enóis ($H_2C=CH-OH$), hidroxilas ($-OH$), bem como as lactonas (éster cíclico); estes influenciam diretamente em suas propriedades e, sendo assim, determinam o caráter de acidez/basicidade do carvão ativado e que podem ser responsáveis por um papel decisivo nas interações entre o carvão ativado e o sorvato (MESTRE et al., 2007). Em relação ao átomo de oxigênio, os grupos funcionais formados com este elemento, atuam como os principais responsáveis pelo processo de adsorção, ainda mais especificamente pelos adsorvatos polares em soluções aquosas, devido à

eletronegatividade e reatividade geradas pelos pares de elétrons não-ligantes (MARSH e RODRIGUEZ-REINOSO, 2006). Em toda a extensão do material, o oxigênio está ligado nos limítrofes dos anéis aromáticos ou em átomos de carbono na superfície (BANSAL e GOYAL, 2005). Ainda segundo Bansal e Goyal (2005), a presença de compostos de carbono e oxigênio em sua superfície, atribuem polaridade e, contudo, como consequência dessa propriedade, uma influência significativa na molhabilidade, ou seja, na facilidade de interação com a molécula de água, devido ao seu caráter hidrofílico, relacionado à polaridade. Mais especificamente, essa propriedade permite tal interação do material com o meio aquoso, onde as espécies metálicas estão dissolvidas.

Em relação à estrutura do material, por meio de vários tipos de análises, físicas, químicas e até de espectroscopia, é possível identificar os elementos e grupos que o constituem, bem como a sua natureza, porém, sua precisão é comprometida e seus resultados comumente se diferem muito entre os estudos, devido à superfície do carvão ativado ser complexa e difícil de ser reproduzida (BANSAL; GOYAL, 2005). Assim, em análise a diversos artigos que constam na literatura, os principais elementos e grupos funcionais que se apresentam na superfície dos carvões ativados, estão apresentados na Figura 2. Eles são os responsáveis pelas propriedades adsorptivas, estabelecendo interação com as espécies metálicas.

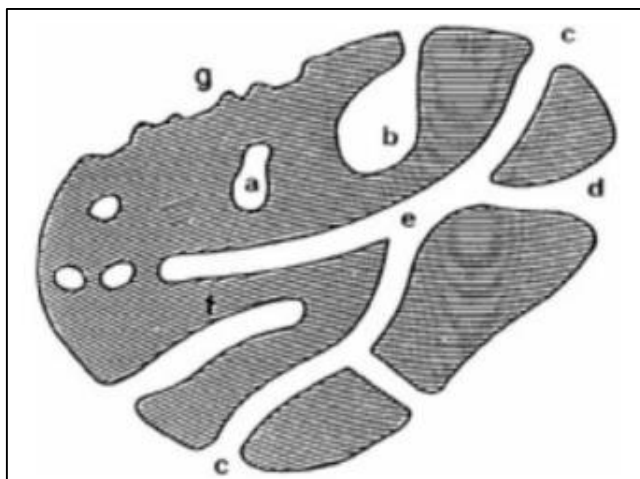
Figura 2. Superfície do carvão ativado com os principais grupos funcionais na superfície.



Fonte: MOREIRA et al., 2019.

O carvão ativado pode ser classificado de acordo com o diâmetro de seus poros, que podem se apresentar abertos ou fechados, assim como apresentado na Figura 3.

Figura 3. Representação dos poros que podem estar presentes no carvão ativado.



Nota: Legenda - **(a)** poros fechados; **(b)** a **(g)** poros abertos, de diversas formas de ocorrência.

Fonte: Adaptado da referência (ROUQUEROL, 1994).

Os poros podem variar de microporos a macroporos, o que será comentado posteriormente. De acordo com o diâmetro dos poros, eles são classificados por uma área específica que pode compreender entre 300 e $\sim 4000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, medida pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller), cujo intervalo atribuído é considerado um dos maiores dentre todos os materiais adsorventes (YANG, 2013). Ainda assim, o material pode ser submetido a diversos tratamentos específicos, que podem ser de caráter físico ou químico, e com isso, ele pode sofrer um aumento dos microporos (TSAÍ; CHANG; LEE, 1997; LEGROURI et al., 2005; ROUQUEROL, 1994).

O carvão ativado pode ser produzido por meio do processo de pirólise de uma matéria prima carbonácea, tais como a madeira, pericarpo de coco, carvão mineral ou até mesmo os resíduos agrícolas (BANSAL e GOYAL, 2005). Todavia, é de extrema importância primeiramente avaliar os precursores na produção de carvão, já que existe influência significativa quanto à composição e a estrutura dos materiais, visto em literatura que alguns possuem baixa quantidade de cinzas quando comparados a outros tipos de resíduos agrícolas. Também em relação às condições de pirólise, onde

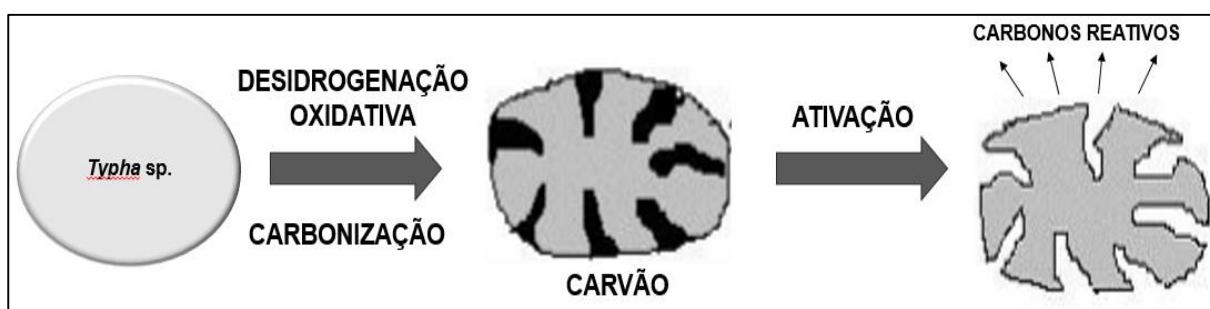
as quantidades de oxigênio e hidrogênio diminuem com o aumento da temperatura, a área específica e o volume dos poros aumentam à maneira que a temperatura de pirólise também aumenta, atingindo um máximo em 500 °C e, a partir desse limite, a tendência é de redução para muitos materiais. Como já mencionado acima, todos os materiais carbonáceos podem ser transformados em carvões ativados, porém, as propriedades do produto final são diferentes de acordo com o precursor de matéria carbonácea, natureza do agente de ativação, das condições da carbonização e do processo de ativação (BANSAL e GOYAL, 2005). O processo ocorre em duas etapas: a carbonização e a ativação. O processo de carbonização compreende o aquecimento com altas temperaturas do material precursor para transformar-se em carvão, cujo processo tem ocorrência sob atmosfera controlada e temperatura ajustada para a pirólise. Durante a carbonização, a maioria dos elementos constituintes, tais como o oxigênio, hidrogênio e nitrogênio são eliminados como gases voláteis pela decomposição da matéria prima no processo. Por conseguinte, os grupos de átomos de carbono elementar residuais são então reorganizados, assumindo as ligações em anéis aromáticos, mas de forma aleatória, deixando pequenos espaços livres entre eles, os quais dão origem à estrutura porosa do carvão ativado, tornando-o um excelente material adsorvente, pela característica atribuída quanto à área superficial. Durante o processo de carbonização, esses poros são preenchidos por substâncias originadas por meio da decomposição térmica e com alguns carbonos desorganizados e instáveis, os quais podem condensar e se religarem. A etapa posterior é a de ativação, ela desobstrui esses poros que anteriormente foram preenchidos pela decomposição térmica e, com esse processo, aumenta tanto a porosidade como a área superficial, podendo ser classificada como física ou química.

Na ativação química, utiliza-se um agente químico que atua diretamente no processo reacional, alguns exemplos são: ácido fosfórico (H_3PO_4), cloreto de zinco (ZnCl_2), dentre outros compostos alcalinos metálicos (PEGO, 2016; PEREIRA et al., 2008). Esses agentes atuam principalmente na retirada de água e essa desidratação auxilia, conseqüentemente, na degradação térmica, contribuindo assim para a constante formação de poros (HAYASHI et al., 2000). Esse método se apresenta com ótimas vantagens, como pelo fato de requerer temperaturas mais baixas, e com isso o desenvolvimento de um carvão ativado com características que implicam em maior rendimento, maior área superficial, e homogeneidade na distribuição de poros, especialmente mesoporos (PEREIRA et al., 2008). Como desvantagens, destaca-se

o uso de produtos químicos e a necessidade de lavagem do material produzido, implicando na formação de resíduos.

Já a ativação física, é caracterizada pelo uso de gases e vapores e não contam com a utilização de produtos químicos e/ou reativos, o que a torna viável economicamente, bem como a ausência de lavagem, a qual está em consonância com a Química Verde (WU et al., 2005). Além disso, há uma gaseificação no material sob atmosfera de vapor de água e/ou dióxido de carbono (CO_2) ou nitrogênio (N_2), com o objetivo de eliminar carbonos reativos, aumentando ainda mais a sua porosidade., conforme exibido na Figura 4.

Figura 4. Representação das etapas envolvidas no processo de ativação física.



Fonte: Adaptado de COSTA, 2014.

O carvão ativado é um material bastante utilizado como filtro para compostos químicos presentes na água e ar, que atuam como contaminantes. Seu uso está relacionado mais especificamente ao tratamento de efluentes que causam problemas ao homem e à natureza. Na indústria química, o material já foi citado como adsorvente do corante vermelho do congo (NAMASIVAYAM e KAVITHA, 2002), compostos fenólicos (GUILARDUCI et al., 2006), íons metálicos tóxicos (KADIRVELU; THAMARAISELVI; NAMASIVAYAME, 2001; KARTHIKEYAN et al., 2005) e muitos outros. No presente trabalho, a aplicação é baseada em sistema de meio aquoso, para a adsorção de espécies metálicas. Assim sendo, o processo ocorre em forma de suspensão, onde a interação é estabelecida pelo tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato. Além da natureza da matéria carbonácea, a capacidade de adsorção está relacionada também a diversos fatores como temperatura e pH da água.

2.5.1.2 Funcionalização do carvão ativado

Como já relatado, diversos materiais têm sido usados na adsorção de íons metálicos de meio aquoso. Esses materiais se apresentam com propriedades adsorptivas e são eles: argilas (AWASTHI; JADHAO; KUMARI, 2019), sílicas (DIAGBOYA e DIKIO, 2018), zeólitas (HAILU et al., 2017) carvão ativado (SALEEM et al., 2019) dentre outros (BHATTACHARYYA; GUPTA, 2007; WONG et al., 2003). Desta forma, o carvão ativado é comumente aplicado em adsorção dessas espécies, muito relatado em literatura, porém, esses materiais apresentam certas limitações em relação à capacidade de remoção, baixa seletividade e necessitam, muitas vezes, de tempo maior para o equilíbrio, além de estabilidade mecânica e térmica (RADI et al., 2016). Assim, com a necessidade de aumentar a capacidade de sorção e também sua especificidade em relação a um analito, o material é submetido à reação de funcionalização e então sua superfície é modificada quimicamente (PENN e WANG, 1994). Esse processo compreende o ancoramento de diferentes moléculas que contém átomos de oxigênio, nitrogênio e/ou enxofre, onde, no geral, grupos organofuncionais ligados às matrizes poliméricas, estabelecem interações específicas com os adsorvatos (PAN et al., 2009). A interação se estabelece porque os grupos citados podem atuar como base de Lewis por apresentarem pares de elétrons não-ligantes e, de acordo com as propriedades reativas, possibilitam as interações físico-químicas, tais como a coordenação de espécies metálicas (FERREIRA et al., 2011). Muitos são os exemplos de grupos funcionais que compreendem a funcionalização de materiais poliméricos, encontrados na literatura: etilenodiamina (EDA, $C_2H_8N_2$) (PISSETTI et al., 2008), imidazol ($C_3H_4N_2$) e benzimidazol ($C_7H_6N_2$) (PISSETTI et al., 2015), viniltrimetoxissilano ($C_5H_{12}O_3Si$) (ZHOU et al., 2010), tiol (SH), amino (NH_2) (NEGHLANI; RAFIZADEH; TAROMI, 2011), dentre outros.

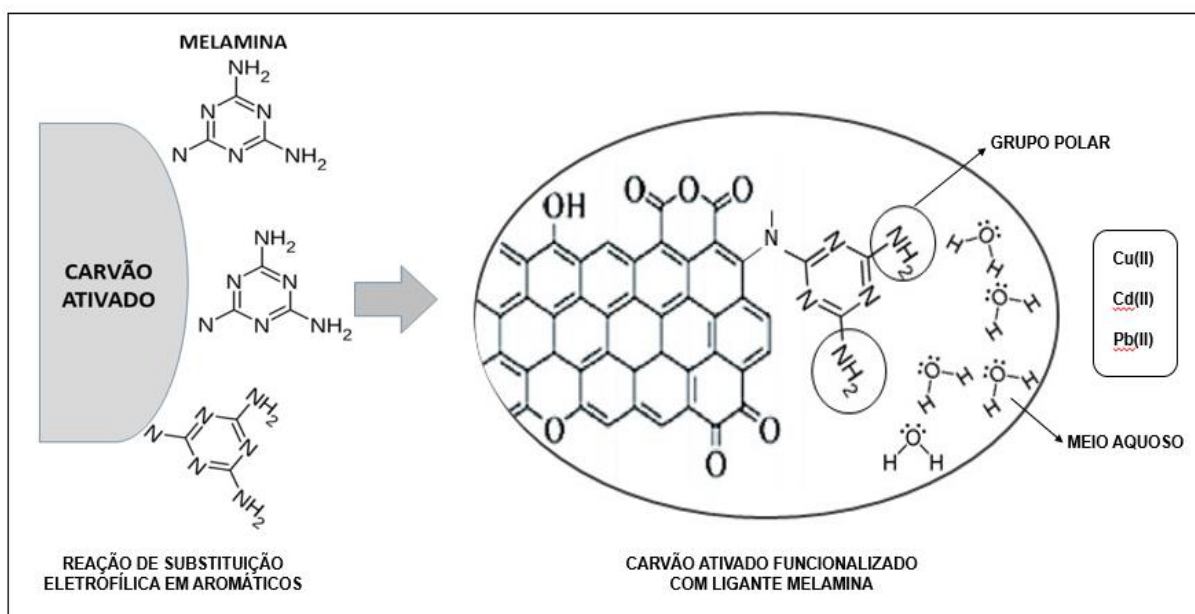
O carvão ativado, quando granular, se apresenta como um material adsorvente para uma classe de contaminantes orgânicos com caráter hidrofóbico, dentre eles, pesticidas e compostos causadores de gosto e odor na água, quando presentes em baixas concentrações. Além disso, a partir do final da década de 1970, foi constatada a presença de atividade biológica também atribuída ao carvão ativado (SONTHEIMER et al., 1978). Essa atividade biológica está relacionada ao processo de biofiltração, o qual foi verificado a partir de estudos iniciais e que garantiram a contínua investigação por seu potencial de reduzir a instabilidade da água e decompor substâncias orgânicas recalcitrantes. À vista disso, em análise à estrutura interna do carvão ativado, é possível identificar uma estrutura altamente hidrofóbica, correspondente à

sua composição de aromáticos, organizadas pela maior parte de sua extensão. Assim, considerando a aplicação do material para a remoção de espécies metálicas em sistemas aquosos, essas características hidrofóbicas do carvão ativado tornam-se inviáveis para esse objetivo, já que a água se apresenta com característica hidrofílica, indo contra o favorecimento de interação do material com o meio (TERZYK, 2003).

Assim, os processos de modificação nos grupos terminais internos do carvão ativado, são frequentemente descritos. Esses processos utilizam agentes reticulantes com o objetivo de alcançar funcionalização, uma vez que a combinação das propriedades intrínsecas de cada composto resultará em um material com características diferentes, atribuindo a este material, características hidrofílicas e, assim, mais adsorptivas (SEO et al., 2005). Portanto, com a possibilidade de produzir novos materiais por meio de funcionalização, há um aumento de suas potenciais aplicações para estes fins. A grande maioria das reações de funcionalização de superfície de materiais que atuam como matrizes, contam com duas etapas: na primeira, ocorre a cloração e, na segunda etapa, ocorre a substituição do átomo de cloro por molécula contendo bases de Lewis; cujos processos são descritos nas funcionalizações de sílica e celulose, por exemplo. Já o carvão ativado, por conter muitos átomos de oxigênio pertencentes às funções orgânicas oxigenadas, cujo elemento se classifica com alta reatividade, como descrito anteriormente, e que garante a reação de funcionalização por meio de uma única etapa, na qual o ligante é ancorado na superfície, modificando-a assim, quimicamente (AJMAL et al., 1998; MORIZONO; OSHIMA; BABA, 2012; PERAZA et al., 1998). A obtenção de materiais organofuncionalizados por meio de uma única etapa, ou seja, por método de síntese direta, necessita de menor consumo de reagentes e, conseqüentemente, implica em menos resíduos gerados, além de cumprir o objetivo em menor tempo; indicativos que apontam o método como promissor para este fim. Por fim, o mecanismo de sorção depende da natureza do material, o qual se processará por adsorção, complexação ou troca iônica; garantindo uma aplicabilidade no método de extração em fase sólida (EFS) e pré-concentração de íons metálicos quando em matrizes ambientais como água, solo e sedimento. O objetivo do ancoramento do ligante na superfície do material compreende a inserção de moléculas contendo grupos de interesses, que apresentam pares de elétrons não-ligantes, podendo estabelecer complexação das espécies metálicas em meio aquoso. O ligante utilizado na funcionalização do material, com molécula de 1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina (melamina), apresenta um

anel com triazina e grupamentos aminos (NH_2) nas extremidades, apresentando os elétrons disponíveis no elemento nitrogênio, responsáveis pela coordenação das espécies metálicas. Além disso, a presença desses grupos atribui polaridade à estrutura, garantindo a interação com o meio aquoso contendo as espécies metálicas e tornando a adsorção ainda mais favorecida, (Figura 5).

Figura 5. Molécula do ligante na superfície do material após funcionalização, atribuindo polaridade à estrutura.



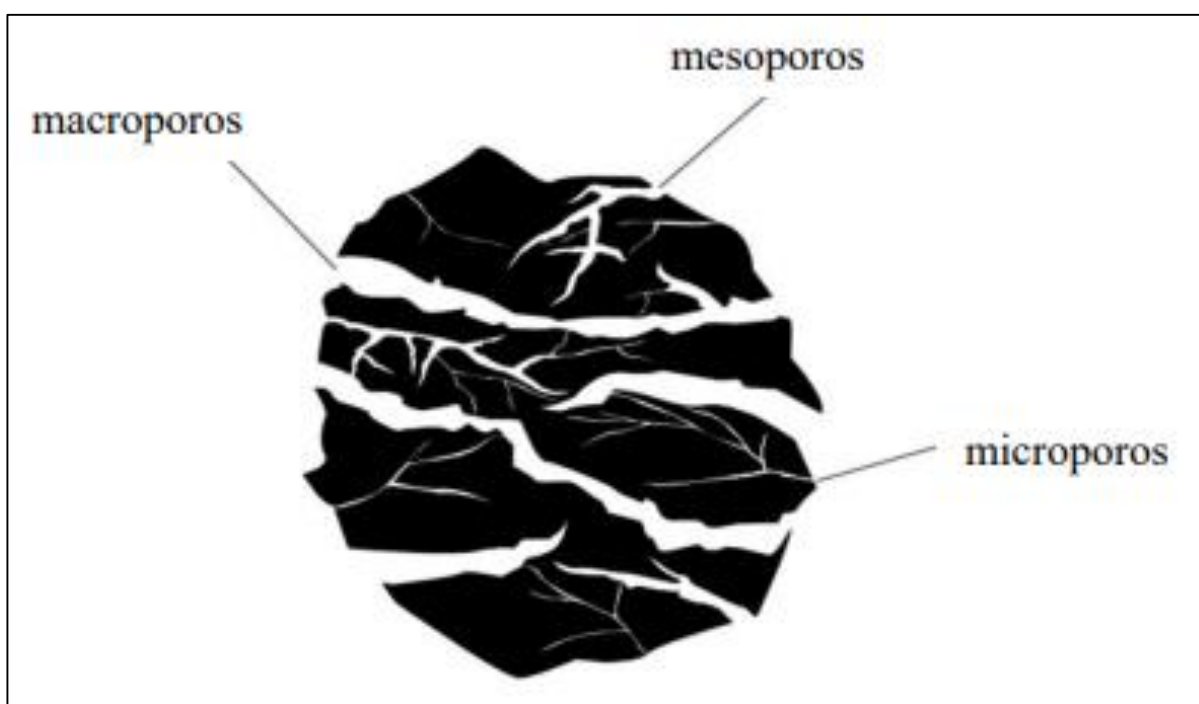
Fonte: Próprio autor.

2.5.1.3 Caracterização da superfície do carvão ativado

No que se refere à caracterização dos carvões ativados, em relação à porosidade, avalia-se as estruturas por meio da identificação de empilhamento de maneira aleatória, dando formação a uma estrutura porosa. A distribuição bem como o seu volume de poros se classificam pelas variáveis de produção (RUTHVEN, 1984). De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada – IUPAC (1994), sua classificação pode ser como microporos, mesoporos ou macroporos, (Figura 6). Os microporos atuam como os principais responsáveis pela grande área superficial e se apresentam com diâmetro menor que 2 nanômetros (nm) e com relevância no que diz respeito ao processo de adsorção, principalmente de moléculas de dimensões

pequenas (gases e solventes comuns). Já os mesoporos se apresentam com tamanho intermediário, com diâmetro entre 2 e 50 nm, os quais apresentam funções de adsorver moléculas com dimensões maiores. Os macroporos possuem diâmetro acima de 50 nm e possuem pouca influência no processo de adsorção, atuando no transporte de moléculas gasosas e para a acessibilidade de outras substâncias aos poros inferiores.

Figura 6. Representação dos diferentes tamanhos dos poros presentes na estrutura do carvão ativado.



Fonte: GERT STRAND, 2001.

Quando em relação à área específica, a do carvão ativado se apresenta alta, comumente variando de 800 a 1500 m² g⁻¹, mas podendo alcançar um valor maior, de até 4000 m² g⁻¹, dependendo dos fatores contribuintes e das condições de produção. Assim, a capacidade de adsorção é diretamente proporcional à área superficial, e seu aumento influencia outras propriedades que são atribuídas à capacidade de adsorção. No que diz respeito à alta área superficial dos carvões ativados, alguns fatores são determinantes neste sentido e se relacionam ao processo de produção, especialmente no processo de ativação, onde o material é submetido a altas temperaturas e, assim à oxidação (BANSAL e GOYAL, 2005). Ainda segundo os autores, o método BET foi

desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller, o qual descreve a área específica de materiais porosos, especialmente os carvões ativados. O método conta com a adsorção de gás nitrogênio (N_2) sob efeito de diversas pressões e na temperatura de $-196,15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Assim, a área específica é então determinada usando o volume de nitrogênio que foi necessário para recobrir, em monocamada, a superfície do material.

Tendo como um dos fatores mais importantes, o estudo da composição química da superfície do material compreende a identificação de ligação ou interação eletrostática estabelecida entre o adsorvente e o adsorvato durante o processo. Essa ligação ou interação se estabelece em decorrência das características químicas das moléculas dos adsorvatos, as quais também são de grande importância para garantir uma alta adsorção. Já as características químicas estão relacionadas aos grupos funcionais da superfície dos carvões ativados, como as carboxilas, lactonas, lactóis e fenóis, de caráter ácido, pironas, cetonas e cromenos, de caráter básico (MARSH e RODRIGUES-REINOSO, 2006). Outro fator de muita relevância é sobre a forma que os anéis aromáticos são ordenados de forma aleatória na estrutura, de tal forma que é levado em consideração a variação no arranjo das nuvens de elétrons nos átomos de carbono, proporcionando assim, um desemparelhamento nos elétrons e, conseqüentemente, na formação de valências livres, deixando a superfície muito reativa e influenciando as propriedades de adsorção dos carvões ativados (BANSAL e GOYAL, 2005). Um grande interesse sobre a superfície química dos carvões está relacionado à modificação com moléculas de interesse, onde a superfície garante maior vantagem de aplicação quando o objetivo está em seletividade, visando a adsorção de uma molécula específica em detrimento a outra.

2.5.1.4 Processos de adsorção na superfície do material

O processo de adsorção é descrito como um fenômeno estabelecido pela deposição de uma determinada substância na interface (superfície) de um adsorvente, podendo ser classificada como física ou química. A adsorção física é estabelecida por forças eletrostáticas (Van der Waals), enquanto a adsorção química é normalmente regida por ligações químicas, mais especificamente por compartilhamento de elétrons (covalente) entre os constituintes e, dessa forma, há maior dificuldade no processo de dessorção do adsorvato, devido à alta interação estabelecida. Assim como ocorre na adsorção física, o processo termodinâmico é caracterizado como exotérmico, porém,

o calor de adsorção no processo químico, se apresenta com maior intensidade. No processo de adsorção química, resultado de forças moleculares, a interação se estabelece com apenas uma monocamada e, após essa adsorção, a superfície do adsorvente é alterada superficialmente (TEIXEIRA et al., 2001). Essa interação ocorre na superfície do carvão, entre adsorvente e adsorvato, sendo que o primeiro tende a atrair e, posteriormente reter em sua superfície, átomos, moléculas e até íons de líquidos ou gases, os quais atuam como adsorvato. Deste modo, duas forças físicas são estudadas no fenômeno citado: a energia superficial e a tensão superficial. A primeira é a capacidade de um sólido adsorver uma certa substância, de certa forma a energia superficial é diretamente proporcional à quantidade de poros. Já a tensão superficial se restringe a adsorvatos líquidos e é a força suficiente e necessária para manter as moléculas coesas. Por fim, para que se estabeleça um processo de adsorção, é necessário que o material sólido tenha alta energia superficial, assim, maior porosidade e, então, conseqüentemente, capacidade de adsorção (BANSAL e GOYAL, 2005). No que tange ao carvão ativado, considera-se algumas características singulares: estrutura porosa, a qual está relacionada à capacidade de adsorção, assim como descrito anteriormente; estrutura química, que influencia no processo de interação com o caráter de adsorvatos, polares e apolares; sítios ativos quando em definição aos limítrofes dos anéis aromáticos, que determinam as reações com outros átomos. Além disso, levando em consideração esses fatores, ressalta-se que a definição do modelo que descreve a adsorção, compreende a estrutura porosa, bem como a química. Não só em relação à estrutura, as características físicas e químicas pertencentes ao adsorvato, também é de extrema importância para serem levadas em consideração e, assim, a adsorção também pode ser afetada por diversos fatores como a estrutura e organização dos poros, superfície química do adsorvente e suas propriedades, presença dos grupos funcionais e composição química, solubilidade do soluto, concentração de íons hidrônios (expressa a nível de pH do meio), temperatura, agitação e tempo de contato (FOUST et al., 1982). A eficiência da adsorção não é classificada por únicos fatores levantados, mas depende também de suas habilidades em adsorver certa substância, dependendo das propriedades químicas e físicas que este material em específico possui e estes podem ser produzidos e modificados de diferentes formas para atender diferentes objetivos (GERT STRAND, 2001).

2.5.2 Isotermas de adsorção

O processo de adsorção compreende a capacidade de um material em concentrar em sua superfície, determinadas substâncias que podem estar atribuídas na fase líquida ou gasosa (NASCIMENTO et al., 2014). Relembrando o que já foi citado anteriormente, o material que serve de suporte para essa operação descrita é denominado adsorvente (ou adsorbente) e a substância que estabeleceu a interação, juntamente com a superfície do material, é chamada adsorvato (ou adsorbato). Essa interação citada, estabelecida entre o adsorvente e o adsorvato, pode ser classificada de acordo com a sua natureza, podendo ser física ou química (BONIOLO, 2008). O processo de adsorção, de natureza física, é também denominado fisiossorção, o qual é caracterizado pelo fato de se estabelecer ligações menos intensa entre eles, como no caso das ligações de Van der Waals, bem como as forças eletrostáticas, a qual se estabelece pela natureza de cargas opostas, ou seja, quando em atração estabelecida entre as superfícies das substâncias. Descreve-se que o processo estabelecido pela interação é reversível, a energia de adsorção é menor que 20 kcal mol^{-1} , cuja energia citada se iguala à de condensação, dentre as transformações físicas, e o processo ocorre em multicamadas. Já a adsorção de natureza química, denominada quimiossorção, é caracterizada por ligações intermoleculares mais fortes, ou seja, de maior intensidade, como as ligações covalentes ou de coordenação, envolvendo o compartilhamento de elétrons. Ela é classificada como uma ligação de compartilhamento de elétrons por meio de uma nuvem eletrônica entre as espécies envolvidas, no caso, na superfície de adsorvente e adsorvato. Em relação à energia envolvida, neste processo citado, é maior que 20 kcal mol^{-1} , comparado com as reações químicas e, ao contrário do que no processo de fisiossorção. Neste, o processo de adsorção é irreversível e a adsorção ocorre em monocamada (MURANAKA, 2010; NASCIMENTO et al., 2014). Além dessas classificações citadas, o processo de adsorção depende também de outros fatores, os quais podem ser afetados pela estrutura molecular, o tamanho da partícula do material adsorvente em relação à interação do adsorvato no meio ao qual está inserido, concentração de íons hidrônios (H_3O^+) do meio, tempo de contato para a interação e equilíbrio cinético, bem como a temperatura que também é um fator bastante relevante, quando se leva em consideração a energia cinética das moléculas do adsorvato, quando em solução, juntamente com a superfície do adsorvente (SOHN e KIM, 2005).

Para se conhecer as propriedades e informações quanto à interação estabelecida entre a superfície do adsorvente e o adsorvato, é necessário determinar as isotermas de adsorção. Elas fornecem informações da partição da massa entre duas fases, à temperatura constante. Dessa forma, representa-se por meio de equações químicas, as quais descrevem o comportamento do processo adsorptivo. A equação (1) demonstrada a seguir, relaciona o equilíbrio entre o analito, o qual foi adsorvido e está na interação com a superfície do material adsorvente e a sua quantidade remanescente na solução. Estabelece-se que, a capacidade de adsorção é diretamente proporcional à remoção do analito, o qual compreende a espécie metálica dissolvida em meio aquoso, ou seja, quanto maior for a capacidade de adsorção por grama de adsorvente, maior será a capacidade para remoção dos analitos na solução (NASCIMENTO et al., 2014).

$$q = \frac{(C_o - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

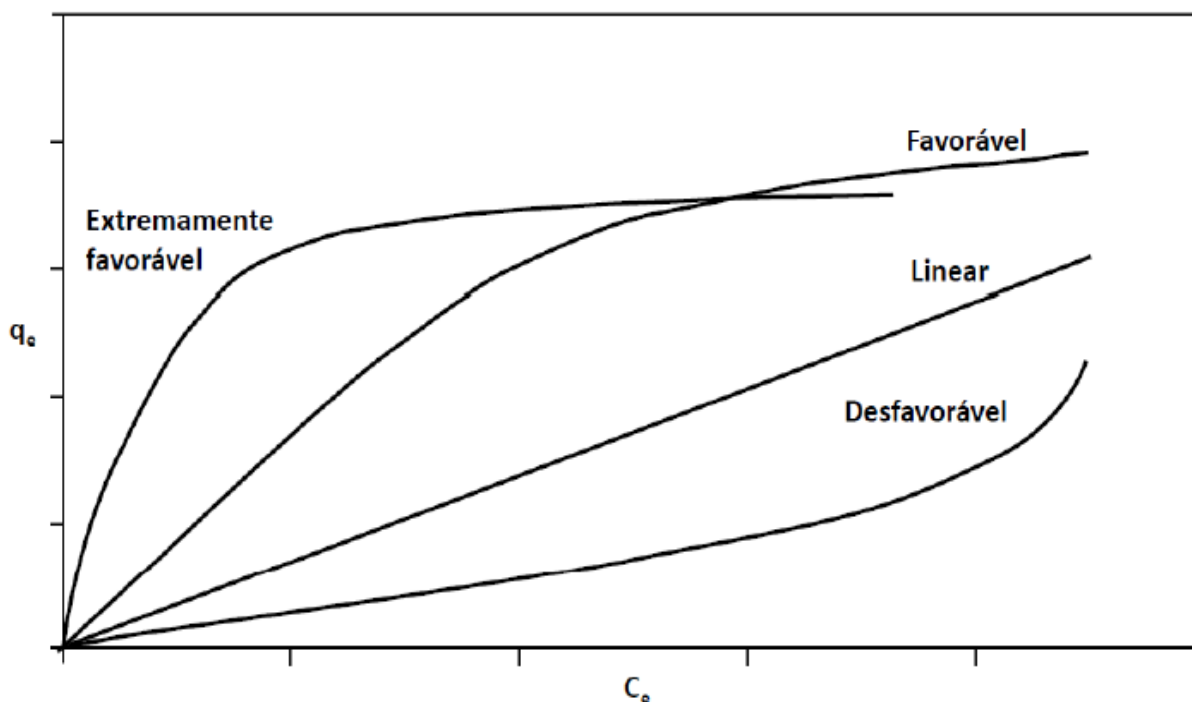
onde: q é a capacidade de adsorção; C_o e C_e correspondem à concentração inicial da espécie metálica e no equilíbrio; V é o volume de solução; m é a massa do adsorvente.

Ao construir-se um gráfico de C_e versus q_e e em análise ao seu comportamento, em relação à isoterma apresentada, é possível se obter informações que dizem respeito às propriedades adsorptivas do material. Onde a isoterma linear indica uma relação direta entre a quantidade de substância adsorvida na fase sólida e a sua concentração na solução de início. E, assim como citado, a quantidade de adsorvato interagindo na superfície do material adsorvente é diretamente proporcional à adsorção (SOHN e KIM, 2005).

Ao analisar o comportamento da isoterma, é possível inferir que, quando esta apresenta concavidade voltada para baixo, considera-se ideal para o processo de adsorção, indicando favorecimento. Esse favorecimento é confirmado já que uma considerável massa de adsorvato pode ser adsorvida em uma pequena quantidade disponível de adsorvente. Quando a adsorção não é favorecida, onde a interação entre o adsorvato e o adsorvente não é estabelecida, as isotermas apresentam concavidade voltada para cima, a qual representa uma baixa capacidade de adsorção. Na Figura 7, em um gráfico de C_e versus q_e , verifica-se esses comportamentos citados, classificados de acordo com quatro ocasiões: quando extremamente

favorável, favorável, linear ou desfavorável; e, por meio desses comportamentos, a análise em relação à concavidade quando essa voltada para baixo ou para cima, para classificação de processo onde a adsorção é favorável e desfavorável, respectivamente (NASCIMENTO et al., 2014).

Figura 7. Classificação das isotermas.

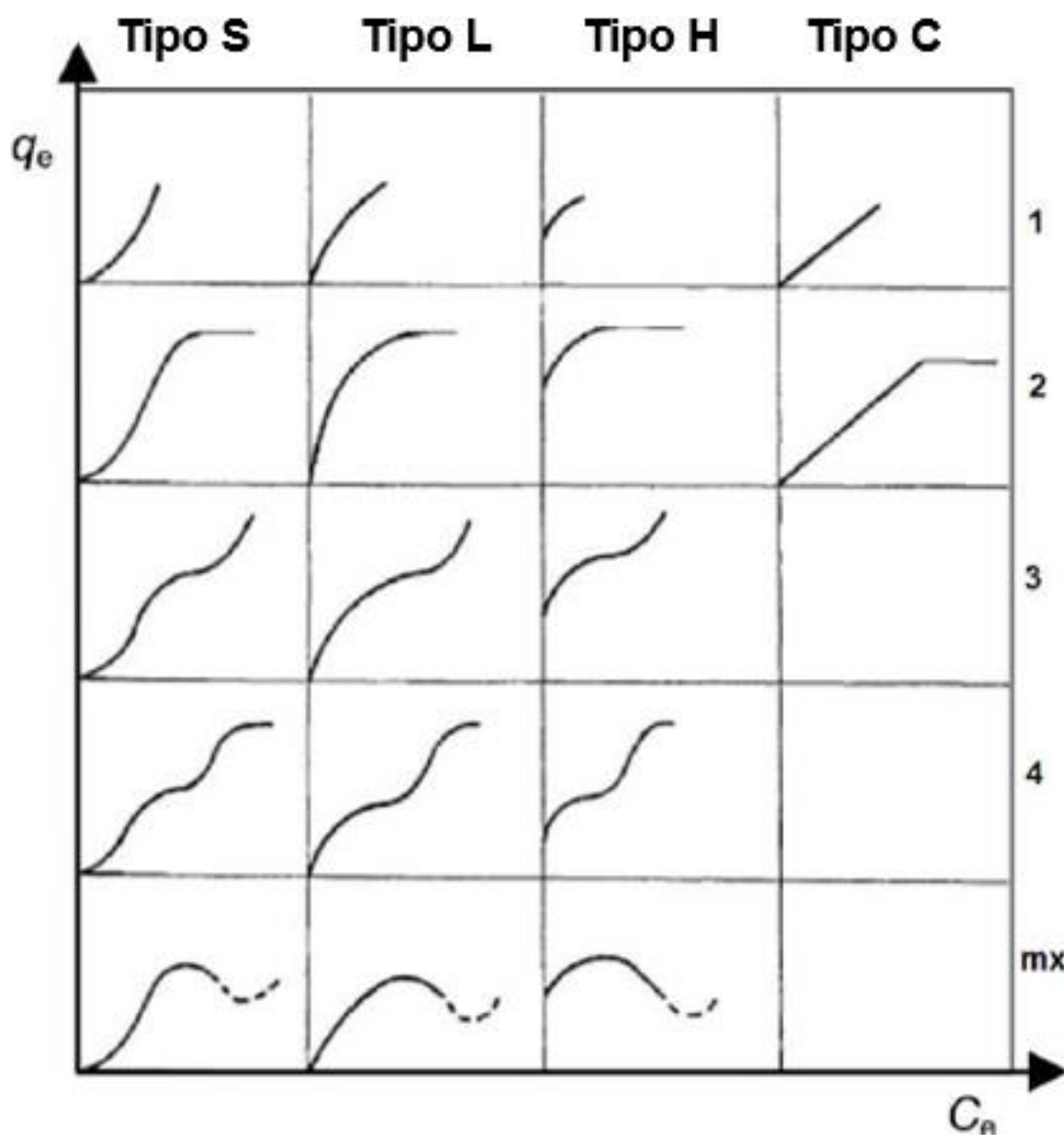


Fonte: NASCIMENTO et al., 2014.

Além da classificação quanto ao processo adsorptivo do material, quando favorável ou desfavorável, também é possível atribuir uma classificação ainda mais aprofundada das isotermas. Na Figura 8, representada a seguir, um gráfico proposto por Giles é apresentado, o qual está disponível em forma de tabela, representando os variados comportamentos das isotermas de adsorção sólido-líquido, entre o adsorvato e o adsorvente. Essas isotermas representadas são derivadas em classes, as quais constam na seguinte organização: na horizontal, na parte superior (*Type: S, L, H e C*), onde S é da classificação Sigmoidal, L para Langmuir, H quando para alta afinidade (do inglês *high affinity*) e C para constante de partição (em inglês *constant partition*), fazendo a distinção adequada de acordo com a inclinação da parte inicial da curva. A isoterma do tipo S representa a situação na qual as interações estabelecidas entre adsorvente e adsorvato são menos intensas que as restantes com o solvente. A

isoterma L, a curvatura inicial apresenta concavidade voltada para baixo e segue praticamente constante, representando a disponibilidade de sítios ativos. Na curva tipo H, verifica-se uma alta afinidade do adsorvato com o adsorvente. Já a C conta com uma parte inicial com comportamento linear quando o número de sítios ativos é constante (NASCIMENTO et al., 2014). Na vertical, em função da capacidade máxima de adsorção, os subgrupos (1, 2, 3, 4 e mx) (GILES et al., 1960).

Figura 8. Classificação das isotermas por Giles.



Fonte: GILES et al., 1960.

Dentre as representações acima, em análise ao comportamento, verifica-se as descrições atribuídas para cada isoterma, de acordo com o tipo, (Quadro 1) e o subgrupo (Quadro 2).

Quadro 1. Isotherma e descrição para cada tipo.

Isotherma	Descrição:
Tipo S (Spherical)	Curvatura linear e convexa, descrevendo um processo com adsorção inicial baixa; aumentando à medida que o número de moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente também aumenta.
Tipo L (Langmuir)	Curvatura não linear e côncava. Descreve a interação do analito com o material adsorvente, a qual acontece com alta afinidade e o aumento da concentração do analito diminui a disponibilidade dos sítios de adsorção.
Tipo H (High Affinity)	Alta interação estabelecida e grande afinidade do adsorvente pelo analito.
Tipo C (Constant Partition)	Possui uma partição constante do analito entre a solução e o adsorvente.

Fonte: GILES et al., 1960.

Quadro 2. Isotherma e descrição para cada subgrupo.

Isotherma (Subgrupo)	Descrição:
1	Indica que a quantidade adsorvida do analito é diretamente proporcional à concentração do analito na solução.
2	Isotherma representa uma alta adsorção de substâncias em sua superfície, tornando-a saturada. Já a velocidade de adsorção se iguala à velocidade de dessorção.
3 e 4	Isotherma apresenta um aumento após o ponto de inflexão, o que indica a formação de multicamadas do analito na superfície do adsorvente.

mx	Possui um ponto considerando o máximo de adsorção numa concentração alta do analito, sendo que, ao longo do tempo, a adsorção decai.
-----------	--

Fonte: GILES et al., 1960; OLIVEIRA, 2013; ZUIM, 2011.

Por meio das representações de cada isoterma, as quais descrevem o comportamento de adsorção de substâncias na superfície do material, é possível interpretar, seguido de análise de dados experimentais, o mecanismo de adsorção. Dentre os modelos que descrevem a adsorção de substâncias na superfície do material adsorvente, os mais utilizados são o modelo de Langmuir e o Freundlich (MURANAKA, 2010; NASCIMENTO et al., 2014; PAN; JIANG; XU, 2013; WAN NGAH e HANAFIAH, 2008).

2.5.2.1 Langmuir

De acordo com o modelo proposto por Langmuir, a adsorção na superfície do material ocorre de forma homogênea e a energia de adsorção não varia em toda a superfície do material. Além disso, considera-se que a adsorção é estabelecida por uma camada uniforme e cada sítio ativo oferece lugar para estabelecer a interação de apenas um analito, formando-se uma monocamada (PATILHA; HERALDY; HIDAYAT, 2016). Quando ocorre uma saturação de adsorvato na superfície do material e acarreta na formação de uma monocamada (θ), podemos atribuir esse processo a uma capacidade máxima de adsorção, constatando-se que foi atingido o equilíbrio de adsorção quando a velocidade de adsorção se iguala à de dessorção (CASTELLAN, 1995). Sendo assim, a velocidade de adsorção é diretamente proporcional à concentração do analito no equilíbrio na fase líquida (C_e) e a área da superfície do adsorvente ($1 - \theta$), representado na Equação 2.

$$\text{taxa de adsorção} = K_{ads} C_e (1 - \theta) \quad (2)$$

Para processos onde é descrito que a superfície do material adsorvente está totalmente coberta por uma monocamada, sem espaços para a adsorção, θ assume o valor igual a um. A velocidade de dessorção, pode ser expressa pela Equação 3.

$$\text{taxa de dessorção} = K_{des}\theta \quad (3)$$

Considerando o momento que se estabelece a monocamada, descrito como equilíbrio, a velocidade de adsorção é igual a velocidade de dessorção, logo, as equações 2 e 3 podem ser igualadas, assumindo a Equação 4.

$$K_{ads} C_e (1 - \theta) = K_{des}\theta \quad (4)$$

Na equação anterior, ao substituir o valor de K da adsorção e dessorção, assim:

$K_L = \frac{K_{ads}}{K_{des}}$, é possível obter a Equação 5.

$$\theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

Substituindo $\theta = \frac{q_e}{q_{max}}$ na Equação 5, determina-se a Equação 6:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (6)$$

E assim, aplicando a linearização, é possível obter a Equação 7:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (7)$$

onde: q_e descreve a quantidade do analito após a adsorção, por grama de adsorvente no equilíbrio dinâmico; q_{max} é a capacidade máxima de adsorção; K_{ads} é a constante de adsorção; K_{des} é a constante de dessorção; K_L é a constante de Langmuir; C_e é a concentração no equilíbrio do analito na fase líquida.

A afinidade que se estabelece entre a superfície do adsorvente com o analito, relaciona-se com a energia livre de adsorção. É possível aplicar a constante de Langmuir, K_L , para prever se a adsorção é favorável ou desfavorável por meio dessa afinidade. Assim, calcula-se o fator de separação ou parâmetros de equilíbrio (R_L), que pode ser representado pela Equação 8 (NASCIMENTO et al., 2014).

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L C_o)} \quad (8)$$

O processo de adsorção é dependente do valor de R_L . Em análise a este valor, torna possível classificar o processo como sendo dificultado quando o R_L assume valores maiores que 1 ($R_L > 1$); linear quando $R_L=1$, favorável para a adsorção quando $0 < R_L < 1$ e irreversível quando $R_L=0$. Assim, também se verifica e válido ressaltar que, em momentos que o R_L assume valor negativo, a equação de Langmuir não se aplica (ZUIM, 2011).

2.5.2.2 Freundlich

De acordo com o referido modelo, a superfície do material se apresenta de forma heterogênea, onde se verifica energias de adsorção que podem variar nos sítios adsorptivos. Desta forma, o processo ocorre em multicamadas, ou seja, com menos energia quando em monocamadas. O modelo de Freundlich pode ser expresso pela Equação 9:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

E também pode ser representada na forma linearizada, como a seguir:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (10)$$

onde: q_e é a quantidade de analito adsorvido por grama de adsorvente (mg g^{-1}); C_e é a concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}); $1/n$ é a intensidade de adsorção; K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich.

Assim como citado anteriormente, como a superfície do material se apresenta de forma heterogênea, o n está relacionado à heterogeneidade na energia dos sítios ativos. Assim, quando o valor de n é igual a 1, todos os sítios ativos possuem a mesma energia de adsorção, e quanto maior o valor desse fator, maior será a heterogeneidade dos sítios ativos (NASCIMENTO et al., 2014).

2.5.2.3 Cinética de adsorção

Quando se estuda a cinética de adsorção, considera-se a avaliação quanto ao mecanismo em um certo intervalo de tempo, este, necessário para atingir um equilíbrio dinâmico. Desta forma, ele é descrito pela transferência de massa presente em solução (estado líquido) para a superfície do material adsorvente (fase sólida), em função do tempo. Além disso, no processo de adsorção, alguns fenômenos são ressaltados como: ocorrência em temperatura constante, adsorção nos sítios superficiais e difusão do analito para o interior dos poros do material adsorvente (MURANAKA, 2010).

Quando o material adsorvente está em contato com a fase aquosa com o analito dissolvido, a sua concentração torna-se melhor ao longo do tempo, até atingir o equilíbrio dinâmico, assim, a velocidade para ocorrência da saturação do analito na superfície do material é a mesma da velocidade de dessorção (NASCIMENTO et al., 2014). A partir dos dados experimentais obtidos nos estudos cinéticos, é possível aplicá-los aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação de Lagergren) (LAGERGREN, 1898) e pseudo-segunda ordem (Equação de Ho) (HO e MCKAY, 1998).

2.5.2.4 Pseudo-primeira ordem

O termo “pseudo” (falso) é designado para enfatizar que, dentre todas as reações que estão ocorrendo concomitantemente, quando avaliado o processo adsorptivo, apenas a cinética de adsorção está sendo considerada (MURANAKA, 2010). Esse modelo é proposto por Lagergren e descreve a taxa de adsorção em função da quantidade de analito adsorvida no equilíbrio e a quantidade de espécies adsorvidas em um determinado tempo. A capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) pode ser determinada pela técnica de extrapolação dos dados em um tempo infinito, ou mesmo considerando que o parâmetro q_e é ajustável e pode ser determinado por tentativa e erro (HO e MCKAY, 1998; HO, 2004). A equação de pseudo-primeira ordem pode ser expressa pela Equação 11.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (11)$$

onde: K_1 é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem; q_e e q_t são as capacidade de adsorção no equilíbrio e no tempo t .

Aplicando a integral para os limites de $t = 0$ a $t = t$ e 0 e $q_t = q_t$, temos a Equação 12.

$$\int_0^{qt} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)} = \int_0^t K_1 dt \quad (12)$$

Por métodos de substituição, é possível resolver a integral (Equação 13):

$$u = q_e - q_t \quad (13)$$

Aplicando o método da derivada, temos:

$$\frac{du}{dq_t} = (q_e - q_t) \rightarrow du = -dq_t \quad (14)$$

Integrando a equação 14 após a substituição, temos a Equação 15:

$$\int -\frac{du}{u} = -\ln u \quad (15)$$

Após a substituição da equação 15, temos:

$$-\ln(q_e - q_t) = K_1 t + c \quad (16)$$

Resolvendo a equação no limite de $t = 0$ e $q_t = 0$, obtemos o valor da constante:

$c = -\ln q_e$ limite de $t = t$ e $q_t = q_t$, substituindo a constante na Equação 16 na Equação 15, temos:

$$-\ln(q_e - q_t) = K_1 t - \ln q_e \quad (17)$$

Rearranjando a Equação anterior e, posteriormente, linearizando-a, temos:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2,303} \quad (18)$$

2.5.2.5 Pseudo-segunda ordem

A equação de pseudo-segunda ordem descreve um processo em função do tempo, o qual é levado em consideração a variação da adsorção do analito na

superfície do material adsorvente. Por meio dele, considerando um intervalo de tempo, verifica-se a proporcionalidade que se apresenta como o quadrado da diferença entre a quantidade de analito adsorvido no equilíbrio e a quantidade nesse intervalo de tempo. O processo de adsorção compreende o compartilhamento de elétrons entre o material e as espécies metálicas, cuja interação se estabelece pela disponibilidade de pares de elétrons não-ligantes e, conseqüentemente afinidade. O modelo é aplicado a sistemas com baixas concentrações de adsorvato (HO e MCKAY, 1998; HO, 2004). A equação de pseudo-segunda ordem pode ser expressa pela Equação 19:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (19)$$

onde: K_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem; q_e e q_t são as capacidade de adsorção no equilíbrio e no tempo t .

Aplicando a integral para os limites de $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ e $q_t = q_t$:

$$\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = \int_0^t K_2 dt \quad (20)$$

Para resolver a integral, é necessário utilizar o método das substituições, onde:

$$u = q_e - q_t \quad (21)$$

Aplicando o método da derivada por partes, temos:

$$\frac{du}{dq_t} = (q_e - q_t) \quad du = -dq_t \quad (22)$$

Integrando a Equação 21, após a substituição, temos:

$$\int -\frac{du}{u^2} = \frac{1}{u} \quad (23)$$

Após a substituição da Equação 21 na Equação 23, temos:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = K_2 t + c \quad (24)$$

Resolvendo a equação no limite de $t = 0$ e $q_t = 0$, obtemos o valor da constante:

$$C = \frac{1}{q_e} \quad (25)$$

No limite de $t = t$ e $q_t = q_e$ e substituindo a Equação 25 na Equação 24, obtemos:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (26)$$

Em função da capacidade de adsorção no tempo t , temos:

$$qt = \frac{t}{\frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (27)$$

Linearizando-a:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (28)$$

Por fim, construindo o gráfico de t/q_t versus t , obtém-se os dados da velocidade inicial (h).

$$h = K_2 q_e^2 \quad (29)$$

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos Gerais

O presente estudo teve como objetivo principal a síntese de um carvão ativado por meio da taboa *in natura* e, posteriormente, reação de funcionalização utilizando moléculas de 1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina (comercialmente conhecida como melamina), para aplicação como fase sólida em estudos de adsorção, bem como a otimização do sistema para a aplicação em estudo de pré-concentração das espécies metálicas Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em meio aquoso.

3.1.1 Objetivos Específicos

Submeter a macrófita aquática *Typha* sp (*in natura*) em trituração, peneiração e lavagem. Com o pó obtido no processo, sintetizar um carvão ativado por meio da pirólise de 500 °C de aquecimento, sob atmosfera inerte de nitrogênio (N₂), e determinar o rendimento após a pirólise. Posteriormente, determinar o teor de cinzas presentes, por meio do aquecimento gradativo em forno tipo mufla. Após a obtenção do carvão ativado, funcionalizar o material utilizando um ligante, com moléculas de 1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina (melamina). Identificar e quantificar os grupos ácidos e básicos presentes na superfície do carvão ativado pelo método de titulação Boehm. Determinar o ponto de carga zero (PZC) e o pH ideal para a adsorção dos metais Cu(II), Cd(II) e Pb(II). Determinar o nitrogênio total da amostra usando o método semi-micro Kjeldhal. Caracterizar os grupos funcionais presentes na superfície do material por meio da espectroscopia da região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Identificar a composição e concentração de elementos presentes na amostra de material, por meio da técnica de Espectrometria de Fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Analisar a morfologia do material por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Para os estudos de adsorção, estabelecer uma comparação entre o método em batelada simples, usando um agitador axial, e o sistema em fluxo contínuo, por meio de uma bomba peristáltica. Para a otimização do sistema, avaliar a cinética de adsorção, a qual compreende a determinação do tempo mínimo de contato para estabelecer o equilíbrio dinâmico, utilizando os modelos de isotermas de pseudo-primeira e segunda ordem. Determinar o pH ideal para a aplicação do material, utilizando as solução com valores de pH variando em uma faixa de 1 a 6, para os metais Cu(II), Cd(II) e Pb(II). Determinar a capacidade máxima quando em contato com as espécies metálicas em estudo, utilizando as isotermas de adsorção dos modelos matemáticos de Langmuir e Freudlich. Otimizar os parâmetros massa e vazão do sistema em fluxo, utilizando a bomba peristáltica, com o objetivo de posterior aplicação em método de pré-concentração, usando o material como suporte sólido na extração em fase sólida (EFS).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Vidrarias

Para o presente estudo, foram utilizadas vidrarias convencionais de um laboratório de Química Analítica. Para a lavagem da *Typha* sp, algumas vidrarias específicas como balão de fundo redondo, conjunto de *soxhlet* e condensador de bolas. Para a funcionalização do material, balão de reação e condensador de bolas.

4.2 Reagentes, Solventes e Soluções

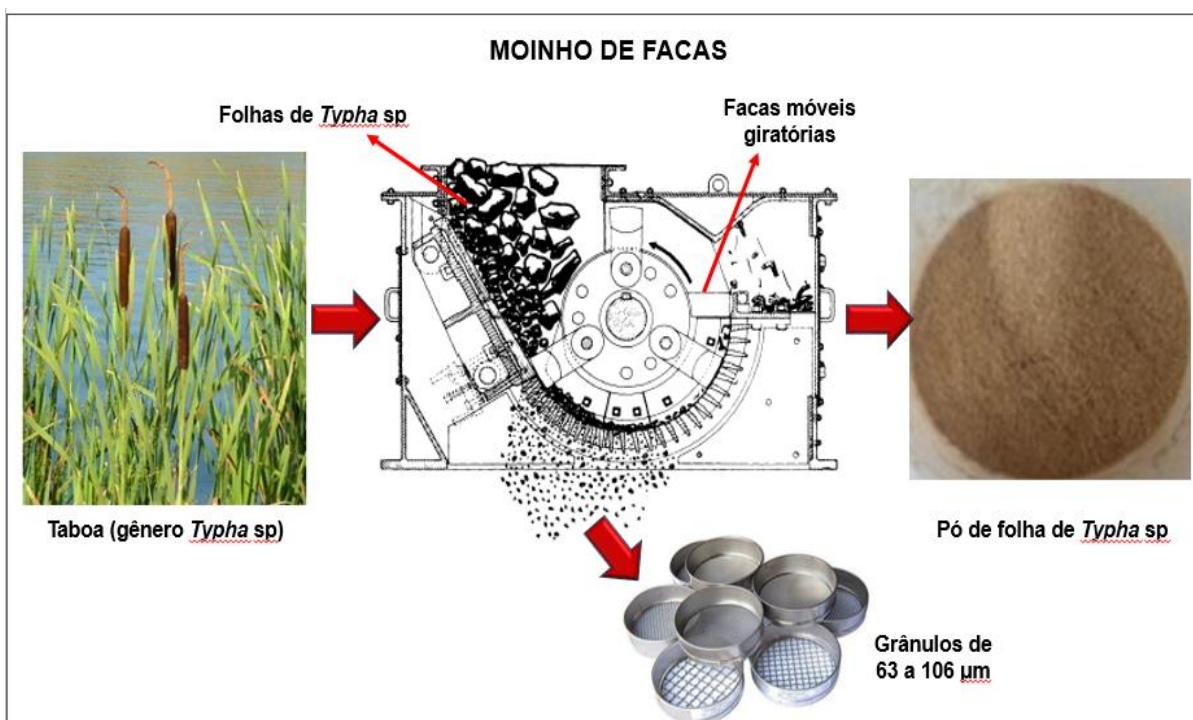
Todos os reagentes utilizados foram de alta pureza ou de grau analítico. No decorrer do trabalho, foi utilizado água deionizada (condutividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$), a qual foi obtida a partir de um sistema Direct-Q (Millipore, França). Para a reação de funcionalização, utilizou-se álcool etílico P.A. (Dinâmica, Brasil), trietilamina (Sigma-Aldrich; 99%), reagente 2,4,6-Triamina-1,3,5-triazina, comercialmente conhecido como melamina (Merck; $\geq 99\%$). Para o preparo das soluções de metal, as soluções foram preparadas partindo de uma solução estoque (400 mg L^{-1}) de Cu(II), Cd(II) e Pb(II). Para alguns estudos de adsorção, também foram preparadas por dissolução de quantidades calculadas dos respectivos sais: nitrato de cobre, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, nitrato de cádmio $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ e nitrato de chumbo $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; ambos da mesma marca (VETEC, Brasil). Para a quantificação das espécies metálicas, a titulação foi processada com um agente titulante, solução de sal dissódico ácido etilenodiamino tetra-acético, EDTA, P.A. (VETEC, Brasil). As soluções tampão foram específicas para a titulação de cada metal; utilizou-se acetato de sódio com ácido acético (Dinâmica, Brasil) para a quantificação de cobre e hexametilenotetramina (urotropina) (Dinâmica, Brasil), para cádmio e chumbo. O indicador utilizado foi alaranjado de xilenol (Sigma-Aldrich). Para ajustar o pH, foram utilizadas soluções diluídas de ácido nítrico (HNO_3) (Carlos Erba, Itália) e hidróxido de sódio (NaOH) (Sigma-Aldrich). Todos os recipientes foram previamente lavados em banho de ácido nítrico (HNO_3) ($10\% \text{ v v}^{-1}$), por pelo menos 24 h, enxaguada três vezes com água deionizada de elevada pureza e posteriormente secos à temperatura ambiente antes do uso.

4.3 Preparo do material adsorvente: carvão ativado funcionalizado com ligante 1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina

O que diz respeito quanto à escolha do material carbonáceo, a *Typha* sp é prontamente encontrada em áreas de lodos, atuando nesses *habitats* como espécies pioneiras, em decorrência do tamanho de suas sementes que podem ser dispersas por anemocoria, e quando presentes em profundidades no solo, pode sobreviver por longos períodos (VAN DER VALKS e DAVIS, 1976). Além da facilidade de dispersão de sementes e sua capacidade de manter-se na ausência de luz solar por um período consideravelmente longo, a *Typha* sp tem seu crescimento acelerado e, assim, consegue atender a demanda de utilização para tal aplicação mesmo em grande escala.

As amostras das folhas de *Typha* sp foram coletadas no mês de junho de 2017, por volta das 11h30 min, na região de Itaporanga, (-23.630297, -49.491056) no estado de São Paulo. As folhas coletadas foram lavadas com água ultrapura (condutividade de 18,2 MΩ cm⁻¹). Após a lavagem, o material foi submetido à estufa de circulação a ar, sob temperatura de 70 °C, onde permaneceu até a completa secagem. O material seco foi triturado no moinho de facas tipo Willye (NL-226-02 – New Lab) com rotação fixa de 1730 rpm e peneirada por um sistema de separação granulométrica, utilizando peneiras (Tamis) granulométricas até obter grânulos de 63 a 106 µm, como apresentada na Figura 9. Essa fração foi estabelecida para facilitar a adição do material em sistema extrator *soxhlet*, bem como pensando na eficiência no processo de lavagem, o que facilita na interação com o solvente. Assim, para remover as impurezas presentes no biossorvente, o material foi lavado também neste sistema descrito, com água ultrapura, o qual atuou como solvente extrator durante 24 horas, sob temperatura de 100 °C, onde o volume de água foi substituído enquanto ainda apresentava coloração escura. Após o processo de lavagem, o material foi adicionado em um recipiente previamente limpo, o qual permaneceu em estufa de circulação a ar, até a sua completa secagem. O material seco permaneceu em dessecador até a utilização.

Figura 9. Foto da inflorescência da *Typha* sp (à esquerda), o sistema do moinho de facas e, à direita, o biosorvente de folha de *Typha* sp.



Fonte: Próprio autor.

Para o processo de carbonização, uma massa de 10 g do pó do material de folha de *Typha* sp já lavado e seco em estufa, foi distribuído de forma homogênea em barcas e cadinhos de porcelana (Chiarotti m-43), os quais foram colocados no reator tubular em aço, exatamente no centro desse tubo metálico, (Figura 10).

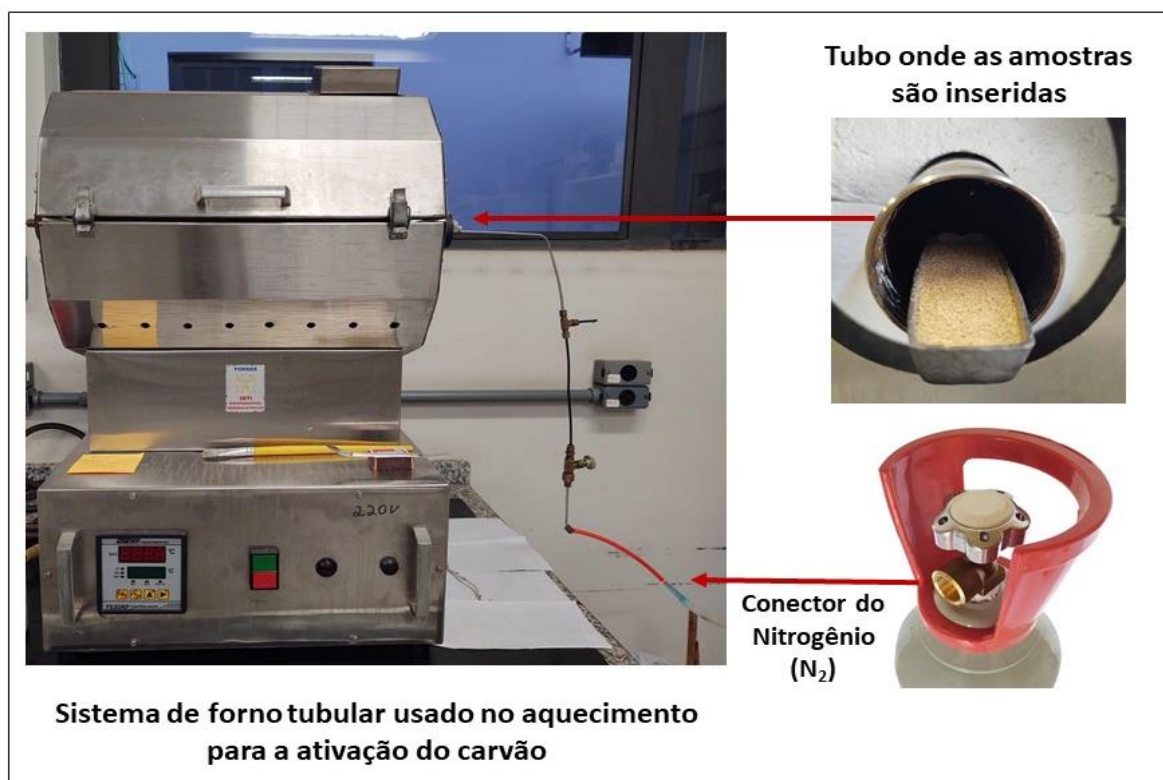
A quantidade de pó adicionada em cada recipiente foi inferior à capacidade total dos recipientes, pois são submetidos à temperatura de 500 °C, sob fluxo de nitrogênio (N₂). Após a inserção dessas amostras na parte interna do tubo, as extremidades foram fechadas. Por meio de um orifício em uma das tampas, foi conectado o nitrogênio (N₂), Figura 11, que operou sob um fluxo de 100 mL min⁻¹ para o processo de ativação, enquanto na outra tampa, da outra extremidade, conectou-se uma mangueira para eliminar vapores e gases para a parte externa do laboratório. Para iniciar o processo de pirólise, o forno tubular horizontal (FT – 1200 – Gás) em que o reator se encontra inserido, foi submetido ao aquecimento.

Figura 10. Pó do material de folha de *Typha* sp distribuído em barcas e cadinhos, os quais foram adicionados no interior do tubo metálico do forno de aquecimento.



Fonte: Próprio autor.

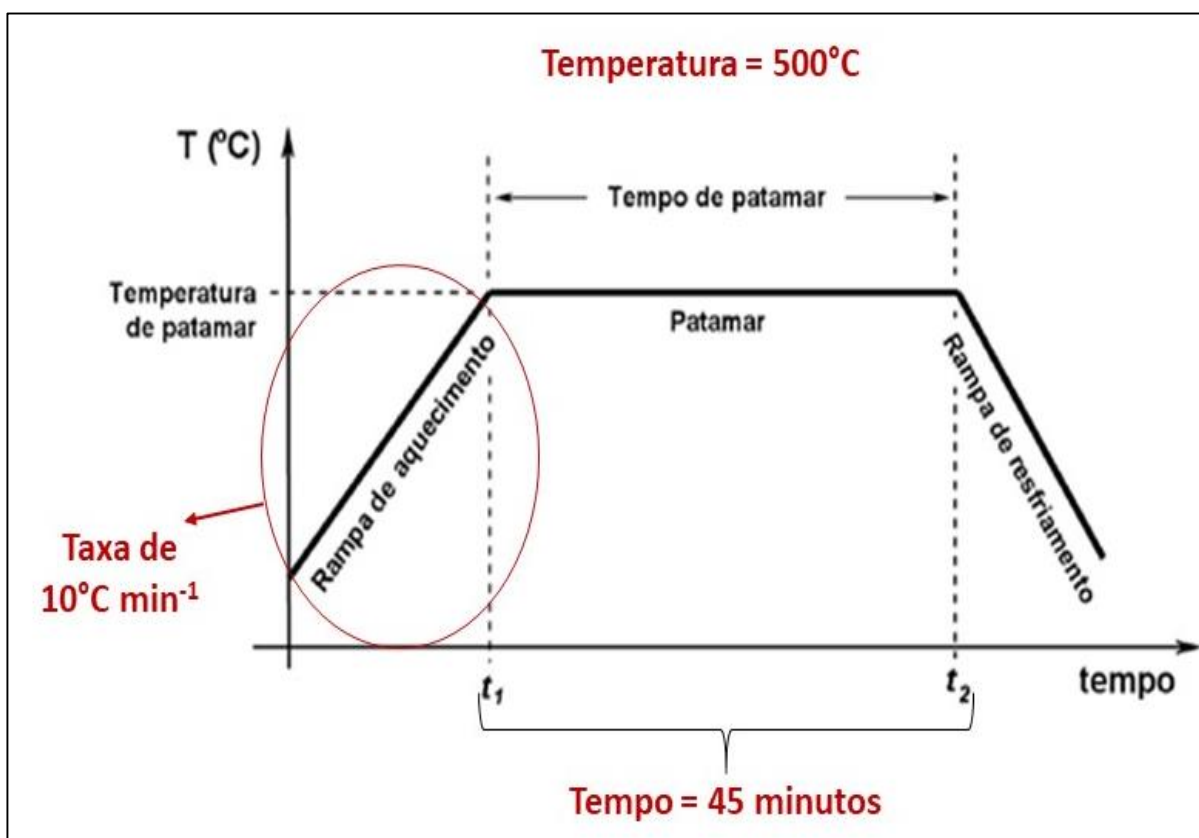
Figura 11. Sistema de forno tubular usado na pirólise e ativação do carvão feito a partir de folha de *Typha* sp.



Fonte: Próprio autor.

O processo de aquecimento contou com as seguintes configurações: A temperatura do forno, inicialmente em temperatura ambiente, foi elevada à temperatura de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$), sendo que este aumento ocorreu de forma gradativa, à taxa de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$; onde o aquecimento se processou de forma lenta para suscitar maior rendimento, como já visto em literatura (BEN e RAGAUSKAS, 2013). Quando atingido a temperatura de $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, foi mantida por 45 minutos, tempo suficiente para a obtenção do carvão. O resfriamento foi também gradativo, feito até a temperatura ambiente, como consta na representação da Figura 12. Na temperatura ambiente, feito com o forno desligado, aguardou-se um intervalo de tempo, de pelo menos 2 horas, para que o mesmo pudesse ser aberto para a retirada das amostras, que foram pesadas posteriormente para a determinação do rendimento da produção.

Figura 12. Temperatura e tempo de aquecimento para a obtenção do carvão ativado feito a partir da folha de *Typha* sp.



Fonte: Próprio autor.

O material carbonáceo obtido foi lavado com água ultrapura para a remoção de resíduos e desobstrução dos poros formados por meio da ativação com nitrogênio, apresentado na Figura 13.

Figura 13. Principais etapas envolvidas no processo de ativação química.



Fonte: Adaptado de OLIVEIRA, 2016.

O carvão ativado, obtido a partir do procedimento descrito anteriormente, foi seco em estufa e armazenado em dessecador até seu uso.

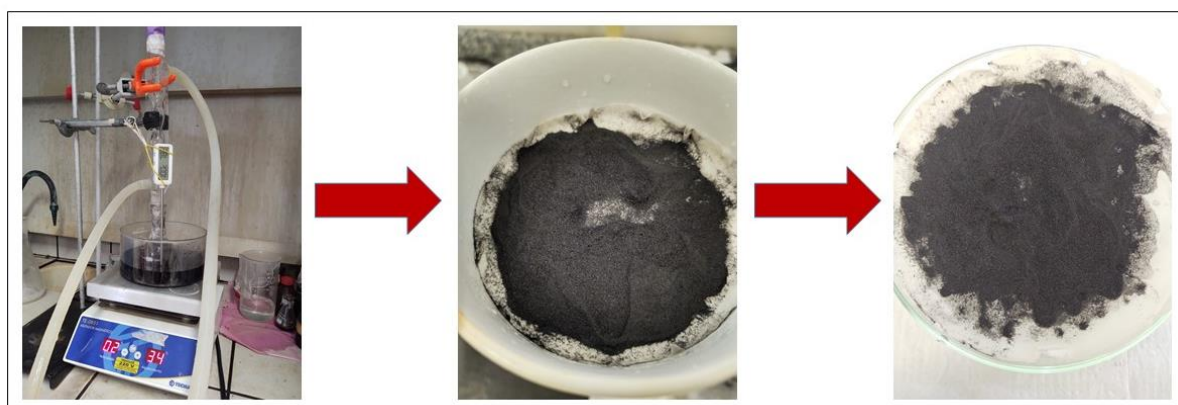
Para compor a síntese de um material adsorvente, assim como proposto no objetivo do trabalho, o pó de carvão ativado foi submetido a uma reação de modificação de sua superfície, a qual foi realizada por meio de uma única etapa, cuja rota sintética foi seguida com base nos trabalhos consultados na literatura, para a incorporação de grupamento amino na superfície (NEGHLANI; RAFIZADEH; TAROMI, 2011). Desta forma, um sistema composto de um balão de 100 mL acoplado a um condensador de bolas, foi submetido a um banho de glicerina, mantendo a temperatura da bomba refrigerada com temperatura de 18 °C para evitar perdas pelo processo de evaporação, enquanto o balão permaneceu sob temperatura ambiente, aproximadamente 25 °C, e agitação constante com um agitador magnético.

Com o objetivo de promover a dissolução completa do ligante 1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina (melamina) no processo reacional, preparou-se 5 mL de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) (Sigma-Aldrich), à 0,1 mol L⁻¹, (volume e concentração suficientes para a completa solubilização). A solução preparada foi transferida para o balão de reação juntamente com 25 mL de álcool etílico, sob aquecimento de 80 °C. A temperatura foi mantida em 80 °C e em seguida, adicionou-se 50 mg do ligante melamina, aumentando a temperatura para 100 °C, após o qual se apresentou totalmente solúvel. Sob agitação constante, na temperatura já citada, adicionou-se 0,5

mL de trietilamina, aguardando um intervalo de tempo de 30 minutos para a desprotonação e, posteriormente, adicionou-se 1,0 g de carvão, previamente ativado em estufa de circulação a ar, sob temperatura de 50 °C. O sistema permaneceu também com agitação por 48 horas sob refluxo, (Figura 14). Após o término da reação de modificação, o material foi filtrado e seco em estufa (temperatura de 50 °C). Posteriormente foi lavado com solução de etanol/ água (1:3, v:v) até o pH da solução se apresentar entre 5,0 e 6,0.

Por fim, o material foi seco novamente em estufa e armazenado em dessecador até a utilização nas etapas subsequentes, as quais compreendem a caracterização e, na sequência, estudos de adsorção.

Figura 14. Sistema para reação de funcionalização do carvão ativado com ligante 1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina (melamina) à esquerda e material obtido após a lavagem e filtração.



Fonte: Próprio autor.

4.3.1 Rendimento

Após o processo de carbonização do material, o qual ocorreu por meio do forno de aquecimento tubular, sob atmosfera de N_2 para a ativação, calculou-se o rendimento do carvão (R_c) com o objetivo de se verificar a perda de material no processo de pirólise. Essa perda pode ser significativa em alguns casos e, conhecendo-a, é possível estimar também a temperatura adequada para uma otimização desta carbonização. O rendimento do carvão (R_c), representando em porcentagem, pode sendo calculado por meio da Equação 30.

$$R_c = \frac{m_{\text{final do carvão}}}{m_{\text{inicial da matéria prima}}} \times 100 \quad (30)$$

Em que:

R_c =Rendimento do carvão (%);

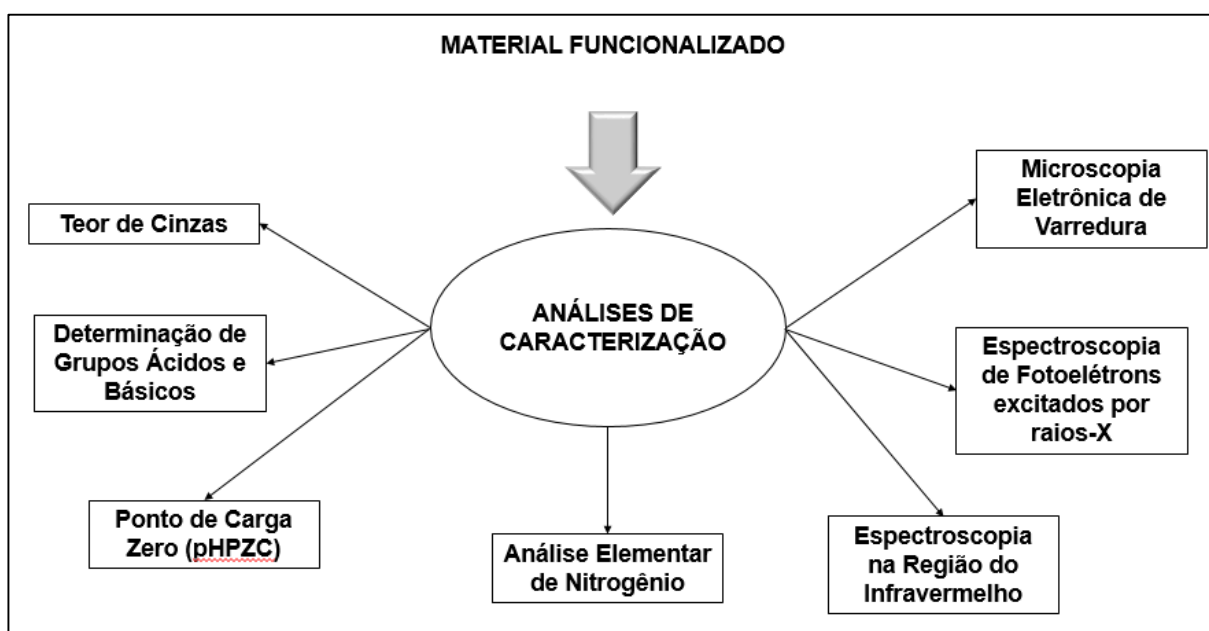
m_{final} =Massa final do carvão (g);

m_{inicial} =Massa inicial do material sorvente de *Typha* sp (g).

4.3.2 Caracterização do material

Para testar o material funcionalizado em estudos de adsorção, o mesmo foi submetido anteriormente à análises de caracterização para verificar a ocorrência da inserção da molécula de 1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina (melamina) em sua superfície, bem como para conhecer sua composição e identificar algumas propriedades importantes, as quais podem estar associadas ao processo de adsorção. As análises estão representadas por meio do fluxograma, como mostra o esquema, representado na Figura 15.

Figura 15. Esquema para representar as análises de caracterização que o material foi submetido.



Fonte: Próprio autor.

4.3.2.1 Teor de cinzas

O carvão ativado pode ser definido como um sólido, consideravelmente amorfo, o qual possui porosidade elevada e, conseqüentemente, alta área superficial. Em relação à composição, ele apresenta duas porções bem definidas: a primeira como resultado da carbonização parcial ou mesmo devido à ativação, onde contém elementos como oxigênio e hidrogênio, ligados quimicamente à superfície; a segunda parte composta por elementos inorgânicos, essa correspondente às cinzas presentes no material. A determinação do teor de cinzas no carvão ativado é bastante importante e está relacionada com a propriedade adsortiva do material. A presença destas, reduzem a adsorção pois podem bloquear a porosidade da matriz carbônica (RAO et al., 2000). A composição elementar do carvão ativado se apresenta conforme os valores representados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de composição elementar do carvão ativado, CA.

Elemento	Porcentagem (%)
Carbono (C)	90
Hidrogênio (H)	0,5
Nitrogênio (N)	0,5
Oxigênio (O)	5
Enxofre (S)	1
Cinzas	5-6

Fonte: YAGSI, 2004.

Por fim, com o objetivo de se determinar o percentual de cinzas presentes no carvão ativado, realizou-se um procedimento com base na norma ASTM D 2866-94, que consistiu em acondicionar cadinhos em forno do tipo mufla, (marca Marconi, modelo MA 385) sob temperatura de 650 °C por um período de 1 hora. Após o tempo descrito, estes foram pesados e, em seguida, adicionou-se 1 g de carvão totalmente seco. O conjunto (cadinho + amostra de carvão) foi novamente levado à mufla sob temperatura de 650 °C por um período de 8 h. Após resfriamento em dessecador, até

a temperatura ambiente, foi realizada a pesagem do cadinho com as cinzas, sendo o percentual destas, calculado conforme Equação 31.

$$\%_{\text{cinzas}} = \frac{M_{\text{residuo}}}{M_{\text{inicial}}} \times 100 \quad (31)$$

Em que:

$\%_{\text{cinzas}}$ = Teor de cinzas do carvão (%);

m_{final} = Massa residual do carvão calcinado (g);

m_{inicial} = Massa inicial de carvão (g).

4.3.2.2 Método de Boehm para a determinação de grupos ácidos e básicos da superfície do material

O método de Boehm fornece informações qualitativas e também quantitativas sobre a superfície do carvão ativado. O método compreende o processo reacional descrito pela neutralização seletiva de grupos ácidos, presentes na superfície do CA, com bases de forças diferentes (JANKOWSKA; SWIATKOWSKI; CHOMA, 1991), enquanto que os grupos básicos são neutralizados por solução ácida (SALAME e BANDOZ, 1999). Nessa técnica, considera-se que o hidróxido de sódio (NaOH) neutraliza os grupos ácidos, presentes na superfície do material como ácido carboxílico, lactônicos e fenólicos. O carbonato de sódio (Na_2CO_3) neutraliza os grupos carboxílicos e lactônicos, enquanto o bicarbonato de sódio (NaHCO_3) neutraliza apenas os grupos carboxílicos. As informações sobre os grupos ácidos se mantêm limitadas a alguns compostos, tais como ácidos carboxílicos, lactônicos e fenólicos; ignorando outros grupos presentes, como por exemplo cetonas, éteres, aldeídos e pironas; assim como outros grupos contendo nitrogênio, fósforo ou enxofre (CHIANG; HUANG; CHIANG, 2002; SALAME e BANDOZ, 1999).

As análises foram conduzidas em triplicata para o carvão ativado e também para o carvão ativado funcionalizado com melamina. Para a determinação de grupos ácidos, soluções de ácido clorídrico (HCl), bicarbonato de sódio (NaHCO_3) e hidróxido de sódio (NaOH) foram preparadas na concentração de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, sendo que a última foi padronizada com padrão primário hidrogenoftalato de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$). Massas de 0,250 g de carvão ativado em pó foram pesados em balança analítica (marca: Shimadzu; modelo AUW220D) e, posteriormente adicionadas em três

erlenmeyers de 250 mL. Em cada um dos erlenmeyers, um volume de 30 mL de uma das bases foi adicionado, assim, o erlenmeyer foi fechado com filme em PVC e a mistura de carvão ativado com solução de base foi submetida ao processo de agitação constante, por tempo de 24 horas à temperatura ambiente. Decorrido o tempo descrito, a mistura foi filtrada em um sistema de filtração à vácuo e uma alíquota de 10 mL do filtrado foi adicionada a um volume de 15 mL da solução de ácido clorídrico (HCl) e o excesso do ácido, quantificado por titulação de retorno com solução padronizada de concentração de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de Sódio (NaOH), usando-se indicador de fenolftaleína (1%, em solução alcoólica). Também foi executado um teste sem a adição do material adsorvente, classificado como branco para método analítico (BOEHM, 1994). A partir da diferença entre o volume de solução de hidróxido de sódio (NaOH) gasto na titulação da amostra e do branco, foi determinada a quantidade de grupo ácido, em termos de mmol g^{-1} . A quantidade de grupos carboxílicos (-COOH) foi determinada por meio do cálculo a partir da reação com o bicarbonato de sódio (NaHCO_3). A quantidade de grupos lactônicos (-COO-R) foi determinada por meio da diferença entre a quantidade de grupos determinados na reação com carbonato de sódio (Na_2CO_3) e bicarbonato de sódio (NaHCO_3), descrita anteriormente. Já os grupos fenólicos (-OH), calculado pela diferença entre a quantidade de grupos encontrada na titulação de hidróxido de sódio (NaOH) e bicarbonato de sódio (Na_2CO_3) (BOEHM, 1994; GUIMARÃES, 2006; MEDEIROS, 2008).

Para a determinação de grupos básicos, uma massa de 0,250 g de carvão ativado foi pesada em balança analítica (marca: Shimadzu; modelo AUW220D) e, posteriormente transferida para um erlenmeyer com volume de 250 mL. Adicionou-se então um volume de 30,0 mL de solução padrão do ácido clorídrico (HCl) com concentração de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$ e o erlenmeyer foi fechado com filme em PVC e submetido à agitação constante por 24 horas, à temperatura ambiente. Decorrido o tempo de agitação, a mistura foi filtrada em sistema de filtração à vácuo e três alíquotas de 10,0 mL do filtrado foram tituladas com solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$, usando o indicador fenolftaleína (1%, em solução alcoólica). Realizou-se também o teste em branco (ausência do material adsorvente) e a diferença dos volumes foi convertida em termos de mmol de base neutralizada pelo ácido por grama de carvão (BOEHM, 1994; GUIMARÃES, 2006; MEDEIROS, 2008).

A quantidade de grupos básicos por grama de carvão foi calculada de acordo com a Equação 32.

$$M_{\text{grupos}} = \frac{N_{\text{ácido}} \cdot V_d \cdot V_t - N_{\text{base}} \cdot (V_{\text{base}} - V_m)}{V_d \cdot m_{\text{total}}} \quad (32)$$

Em que:

$N_{\text{ácido}}$ = Concentração da solução de HCl em (mol L⁻¹);

V_d = Volume da alíquota do filtrado tomado para titulação (mL);

V_t = Volume da solução de HCl usado no ensaio de adsorção (mL);

N_{base} = Concentração da solução de NaOH em (mol L⁻¹);

V_{base} e V_m = Volumes das soluções padrão de NaOH gastos nas titulações do branco e da amostra, respectivamente (mL);

m_{total} = Massa total analisada.

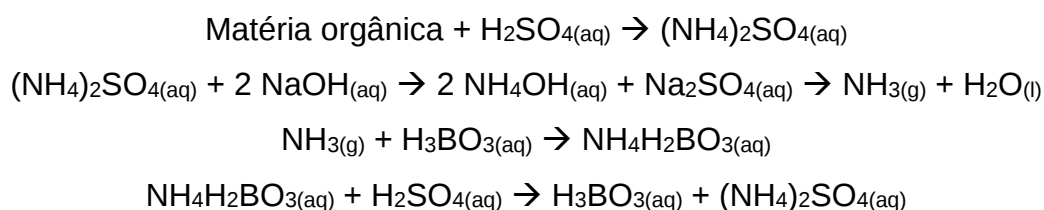
4.3.2.3 Determinação do pH_{PZC} (pH no ponto de carga zero)

Para se obter informações a respeito da carga da superfície do material, um experimento foi realizado com o objetivo de investigar o ponto de carga zero (PZC, do inglês, *point of zero charge*). Para a determinação, pesou-se 10,0 mg de carvão ativado (CA) funcionalizado com ligante 1,3,5-Triazina-2,4,6- triamina, (MEL). A partir desse ponto, para facilitar a escrita, será utilizada a sigla CA-MEL para referenciar o material funcionalizado. O material pesado foi transferido para um tubo Falcon com 25 mL de amostras de água com diferentes faixas de pH (1-12). O pH foi ajustado com uma solução de ácido nítrico (HNO₃) e hidróxido de sódio (NaOH) (0,1 mol L⁻¹) utilizando o pHmetro (marca Metrohm 827). Os tubos contendo amostras do material, com diferentes pH's, foram submetidos a agitação por 24 horas. Decorrido o tempo descrito, deixou-se o material decantar no interior do tubo Falcon e em seguida, o pH do sobrenadante foi determinado utilizando o mesmo pHmetro. A partir dos valores de pH obtidos, construiu-se o gráfico do pH_{inicial} versus o pH_{final}, e o pH_{PZC} foi determinado quando o pH final se mantém constante, ou seja, quando pH_{inicial}=pH_{final} (SCHIMMEL, 2008; TAN et al., 2008) ou o ponto em que a curva de ΔpH (pH_{final} – pH_{inicial}) em função do pH_i intercepta o eixo x (ALFREDO et al., 2015).

4.3.2.4 Análise elementar de nitrogênio

Com o objetivo de verificar se o carvão ativado foi funcionalizado com o ligante melamina, a análise elementar de nitrogênio foi realizada nos dois materiais para um comparativo. Assim, determinou-se a porcentagem de nitrogênio presente no carvão ativado (CA) e no carvão ativado funcionalizado com melamina (CA-MEL).

A análise elementar de nitrogênio foi realizada na Faculdade de Ciências Agronômicas UNESP – Câmpus de Botucatu-SP, no Departamento de Solos e Recursos Ambientais. Para a determinação do nitrogênio total nas amostras de carvão ativado e de CA-MEL, foi utilizado o método semi-micro Kjeldahl, EMBRAPA (2000). O método citado se processa em três etapas: digestão (solubilização) da amostra, na sequência a destilação à vapor e, por último, a aplicação da técnica de titulação. Na primeira etapa, a amostra é adicionada em um bloco digestor e, posteriormente, aquecida sob temperatura de 335 °C com ácido sulfúrico (H₂SO₄) concentrado e sulfato de cobre (CuSO₄), até obter um líquido incolor ou levemente esverdeado. Após o processo de digestão, a amostra é transferida para o equipamento de destilação de nitrogênio com hidróxido de sódio (NaOH). O íon amônio (NH₄⁺) presente na amostra sofre transformação para hidróxido de amônia (NH₄OH) e quando aquecido, produz amônia (NH₃) que será complexada com ácido bórico (H₃BO₃). Assim, na última etapa, a amostra é titulada com ácido sulfúrico (H₂SO₄) e indicador misto (verde de bromocresol e vermelho de metila) para a quantificação do nitrogênio presente. As reações químicas envolvidas na determinação de nitrogênio total da amostra estão representadas a seguir:



Então, a quantidade de ligante ancorado no carvão ativado foi determinado a partir do valor de porcentagem obtido para o nitrogênio, comparando o material antes e após funcionalização.

4.3.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho médio

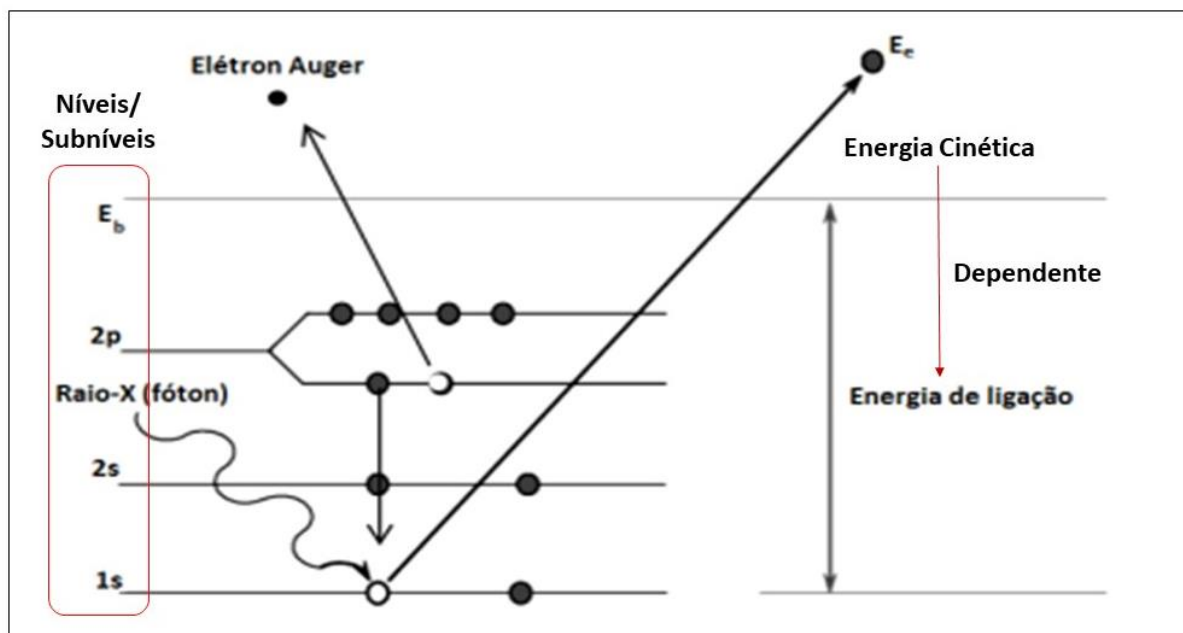
A análise no FTIR (do inglês, *fourier transform spectroscopy*) permite a análise qualitativa de compostos orgânicos. Essa análise ocorre por meio da identificação de bandas no espectro infravermelho, em frequências específicas, que também são influenciadas pela presença de grupos funcionais próximos (acoplamento). Assim, em análise a um espectro, geralmente é possível obter mais informação do que apenas os valores de posição ou de absorção de algumas bandas, onde ela permite até uma análise quantitativa simples em decorrência das intensidades de absorção das bandas que são proporcionais à concentração (DE SOUZA e POPPI, 2012). Dessa forma, com o principal objetivo de identificar os grupos funcionais característicos do material em cada etapa de síntese, foram realizadas as caracterizações por espectroscopia na região de infravermelho médio. Para a realização das análises, utilizou-se um espectrômetro de infravermelho, FTIR, da marca Nicolet Nexus 670 (Thermo, EUA), operando no modo de transmitância. Os espectros foram adquiridos na faixa de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, com resolução de 4 cm^{-1} e 200 varreduras; os quais foram obtidos por meio da leitura no equipamento em temperatura ambiente, utilizando pastilhas feitas de brometo de potássio (KBr) contendo 200,0 mg de KBr juntamente com 2,0 mg de amostra, prensadas à 2 ton cm^{-2} , suficientes para a formação das pastilhas, com auxílio de uma prensa hidráulica, em um molde de diâmetro de 1,4 cm. As amostras para identificação e, posteriormente comparação, compreenderam: carvão ativado em forno com aquecimento à temperatura de $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$, por 45 minutos, ligante melamina puro e o material após o processo de funcionalização (CA-MEL).

4.3.2.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), técnica também conhecida como ESCA (do inglês, *electron spectroscopy for chemical analysis*) é frequentemente empregada em análise química de superfície de materiais. A técnica permite medir a energia dos orbitais atômicos, valor este característico para cada elemento e, assim, fornece informação a respeito da composição elementar e também sobre os grupos funcionais pertencentes às estruturas de materiais. A técnica descrita é processada usando fótons de raios X monocromáticos, cuja fonte energética é responsável por excitar o elétron da camada interna. Dessa forma, após a absorção

da energia aplicada, esse elétron pode ser extraído para fora do átomo e, com isso, posteriormente sua energia cinética pode ser mensurada, a qual depende da energia de ligação. O mecanismo do processo é mostrado na Figura 16.

Figura 16. Mecanismos de um processo de absorção de um fóton por um elétron ligado ao átomo.



Fonte: Adaptado de VAN DER HEIDE, 2011.

Assim, após a análise, gera-se um espectro decorrente da energia cinética do fotoelétron, e a intensidade dos picos está relacionada à concentração do elemento. Dessa forma, uma análise quantitativa das espécies que estão na superfície do material pode ser realizada e será de grande importância para inferir quanto à funcionalização, garantindo a presença de grupos pertencentes à molécula de Melamina, para atuar na coordenação de espécies metálicas. As medidas de Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios X foram realizadas com o equipamento K-Alpha XPS – Thermo Scientific, com fonte de radiação Al-K α (1486 eV), do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), no modo *survey* e alta resolução. As varreduras em alta resolução foram realizadas na região dos picos do C, N e O, com calibração do espectro a partir do pico C1s (284,5 eV). Para o tratamento dos dados, utilizou-se o software CASAXPS® e os picos foram ajustados usando um *background* simulado a partir da função de Shirley.

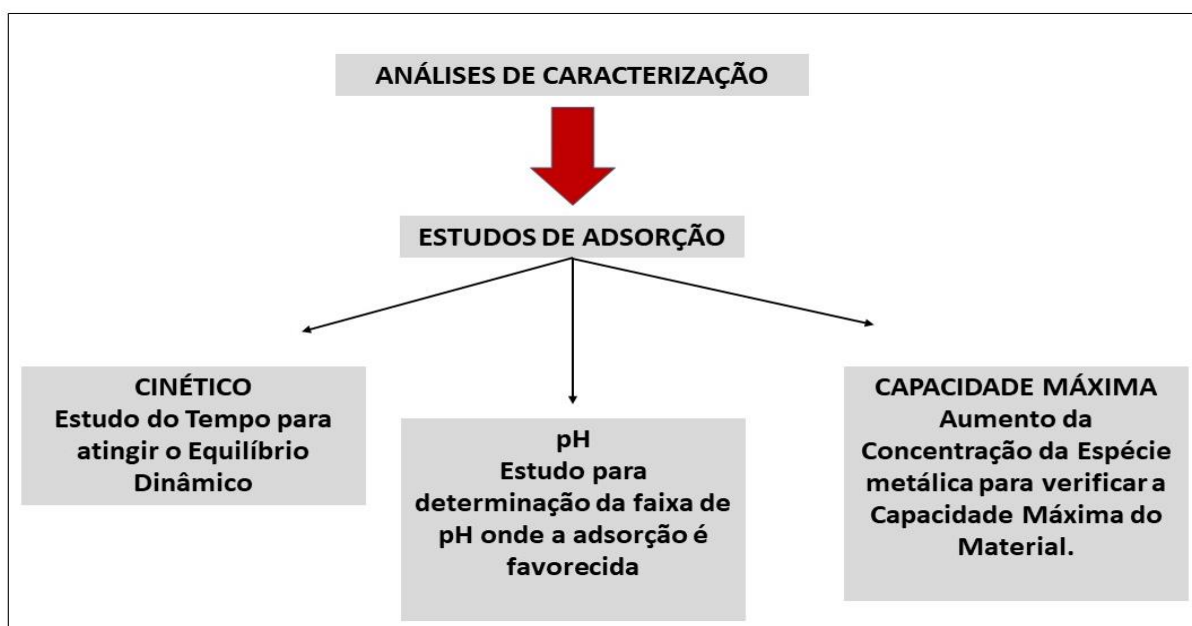
4.3.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia, com relação ao formato e textura das partículas, foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) FEI Company, modelo Quanta 200 com detector de elétrons secundários, localizado no Centro de Microscopia Eletrônica do IBB-UNESP (CME). A fixação da amostra foi processada com recobrimento do material com filme de ouro e para esta análise, o material foi prensado à 2 ton cm^{-2} com o auxílio de uma prensa hidráulica, garantindo a homogeneidade da superfície da pastilha. As pastilhas foram fixadas no porta amostra utilizando um suporte (*stub*) de alumínio e lamínula de vidro, sendo posteriormente metalizada com ouro, utilizando o equipamento metalizador Baltec SCD 050, com voltagem de 20 kV e a energia K-alfa do nitrogênio de 0,3924 keV.

4.3.3 Caracterização quanto às propriedades adsorptivas do material

Após as etapas de análise de caracterização, como já mencionado, realizou-se uma sequência de estudos para se determinar as propriedades adsorptivas do material, que compreende o experimento de cinético, pH e capacidade máxima de adsorção, de acordo com o fluxograma resumido, representado a seguir (Figura 17).

Figura 17. Fluxograma sobre as etapas após caracterização do material.

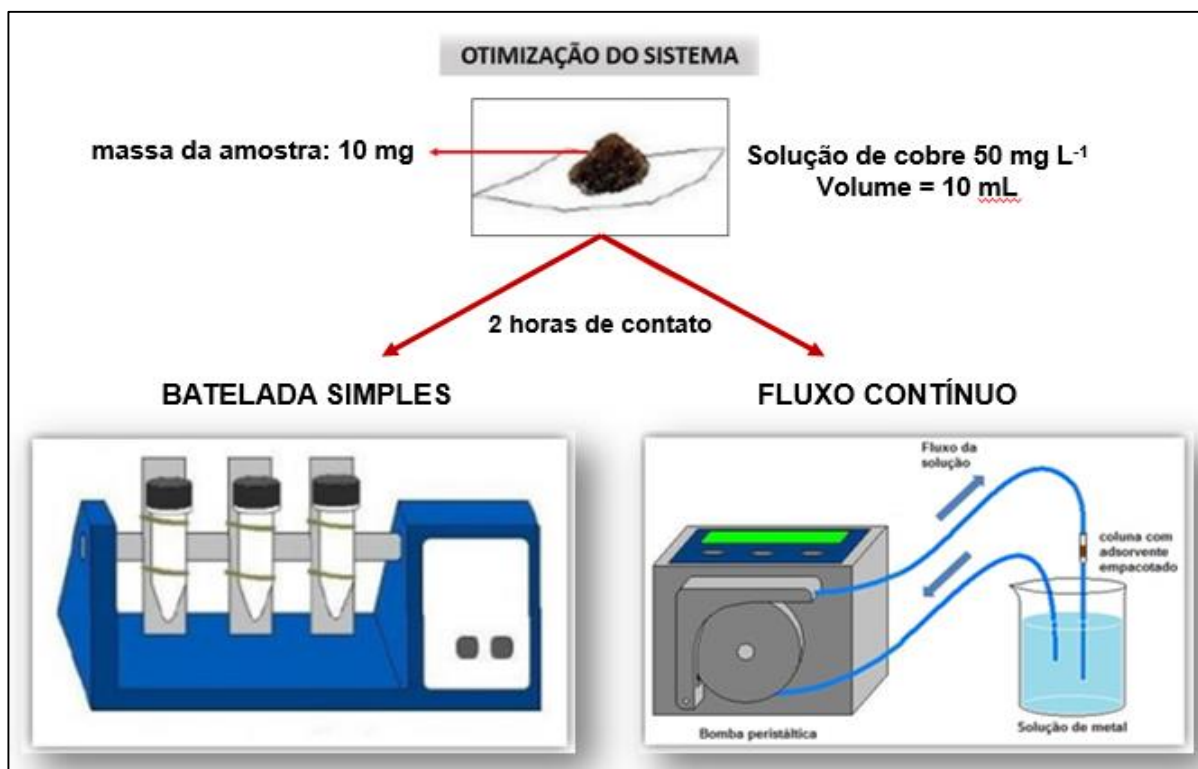


Fonte: Próprio autor.

As propriedades adsorptivas do material foram investigadas quando em análise aos dois métodos: em sistema de batelada simples e em fluxo contínuo. À vista disso, dois experimentos foram realizados com a mesma massa de material, mantendo também a mesma solução e concentração da espécie metálica, Cu(II). A determinação do metal é com base em suas propriedades e também devido ao fato de ter se apresentado com elevada adsorção em estudos prévios, desenvolvidos anteriormente. Assim, no sistema em batelada, as misturas permaneceram em contato no interior de um tubo tipo Falcon, pelo mesmo intervalo de tempo e, posteriormente, recolheu-se o sobrenadante para a quantificação do metal Cu(II) em cada solução. Já no sistema em fluxo, a solução da espécie metálica foi percolada em um tubo *tygon* (diâmetro, $\varnothing=2,057$ mm) com auxílio de uma bomba peristáltica, que impulsionava a solução para passar por uma coluna empacotada com o material funcionalizado. Após um certo intervalo de tempo, com o sistema em ciclo, uma alíquota era recolhida para posterior quantificação.

Para melhor compreensão, um fluxograma está representado por meio da Figura 18.

Figura 18. Fluxograma sobre a otimização do sistema.



Fonte: Próprio autor.

Com o intuito de elucidar as propriedades adsorptivas do material em estudo, alguns parâmetros foram investigados: tempo mínimo de contato para equilíbrio cinético, determinação do pH ideal para a ocorrência de adsorção das espécies metálicas e a capacidade máxima de adsorção de cada cátion metálico (cobre, cádmio e chumbo) em meio aquoso. As informações citadas são de extrema importância e permitem também uma classificação quanto ao tipo de interação estabelecida entre a fase sólida e a líquida no processo em equilíbrio. Os experimentos foram realizados partindo de uma pesagem do material que corresponde a uma massa de 10 mg, a qual foi transferida para um tubo tipo Falcon de 50 mL juntamente com 10 mL de cada solução contendo os íons metálicos em questão (cobre, cádmio e chumbo), sob temperatura ambiente, onde as variáveis foram ajustadas de acordo com o respectivo estudo.

Para a determinação do tempo mínimo de contato para equilíbrio cinético, foram pesadas oito amostras com 10 mg do material funcionalizado, as quais foram transferidas para os respectivos tubos tipo Falcon. Um volume de 10 mL da solução da espécie metálica em estudo, com concentração de 50 mg L^{-1} , foi adicionado no tubo, juntamente com a massa citada. A mistura foi submetida à agitação constante em um sistema de homogeneizador de tubos, onde cada mistura permaneceu em agitação por um intervalo de tempo que compreendeu: 1, 5, 10, 30, 60, 120, 180 e 240 minutos.

Para a determinação do valor de pH ideal para a ocorrência de adsorção das espécies metálicas, foram pesadas seis amostras com 10 mg do material funcionalizado, as quais foram transferidas para os respectivos tubos tipo Falcon. Um volume de 10 mL da solução da espécie metálica em estudo, com concentração de 50 mg L^{-1} , foi adicionado no tubo, juntamente com a massa citada. A mistura foi submetida à agitação constante no mesmo sistema de homogeneizador de tubos, onde cada mistura permaneceu em agitação por um intervalo de tempo igual à 1 hora, tempo este determinado por meio do estudo anterior, o qual foi estendido para garantir que todas as misturas atingissem o equilíbrio, com tempo hábil para o processo de filtração de cada uma. Em cada mistura, fixou-se um valor de pH, onde a faixa variou-se de 1 a 6, não excedendo esse valor máximo, pois a solução metálica estaria propensa a atingir um processo de precipitação, acarretando na formação de oxianions, ausentando o íon do metal de forma livre para a adsorção. O pH de cada

solução foi ajustado utilizando soluções diluídas de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), usando um pHmetro da marca Metrohm 827.

Por fim, para a determinação da capacidade máxima de adsorção de cada cátion metálico, foram pesadas nove amostras com 10 mg do material funcionalizado, as quais foram transferidas para os respectivos tubos tipo Falcon. No referido tubo contendo a massa citada, adicionou-se um volume de 10 mL da solução da espécie metálica, cujos valores de concentração foram determinados para cada amostra que compreendia um ponto, sendo: 5, 10, 25, 50, 75, 100, 200, 300 e 400 mg L⁻¹. A mistura foi submetida à agitação constante no mesmo sistema descrito anteriormente, onde cada mistura permaneceu em agitação por um intervalo de tempo igual à 1 hora, tempo este determinado por meio do estudo citado, desenvolvido no atual estudo, bem como o valor de pH, ajustada também por meio do mesmo estudo, o qual obteve maior adsorção entre 5 e 6.

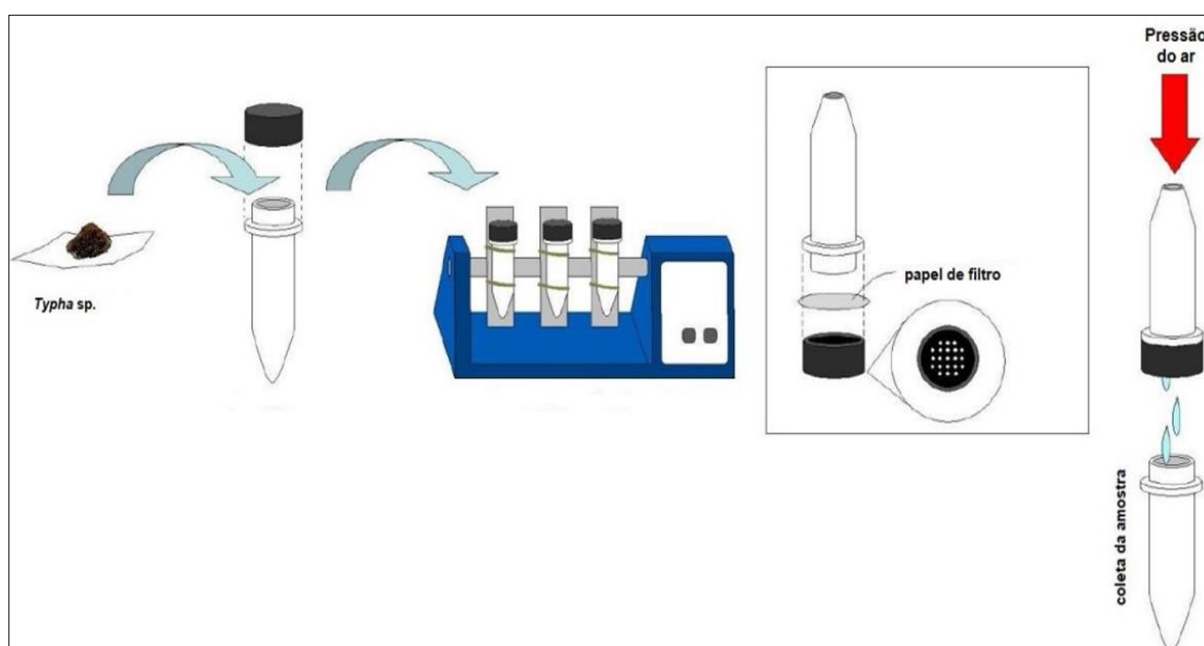
Após decorrido o tempo para cada estudo citado, o sistema que compreende o tubo tipo Falcon permaneceu em repouso, posteriormente adicionado em uma centrífuga, para promover a decantação das partículas do material, e uma alíquota do material foi recolhida para a quantificação da espécie metálica.

4.3.3.1 Estudos de adsorção em batelada

A primeira parte do estudo foi desenvolvido em método de batelada, classificada como simples, onde o tubo tipo Falcon contendo a mistura (amostra e solução do cátion metálico) foi fixado na parte central do agitador axial, o qual permaneceu sob agitação constante no intervalo de tempo citado. Após decorrido o tempo de agitação para cada amostra, o tubo permaneceu em repouso por alguns minutos, até o material se decantar na parte inferior e, assim, recolheu-se o sobrenadante. Um sistema de filtração foi montado, utilizando um tubo menor, onde uma das extremidades foi cortada para servir de saída, onde seria conectada a mangueira da bomba de pressão de ar para promover o processo de filtração. A tampa do tubo se apresentou com furos pequenos, os quais foram distribuídos por todo o diâmetro, com pequena distância entre eles, para receber o papel filtro (Whatman-40) que foi cortado de forma circular para preencher todo o espaço do diâmetro. Esse sistema de filtro foi utilizado para filtrar qualquer resíduo do material que pertencia à mistura mesmo após a decantação. O filtrado que foi recolhido no processo descrito

anteriormente, foi submetido à análise quantitativa pelo método de titulação, para determinar a concentração de espécie metálica. Por meio da variação entre a concentração inicial da solução de metal e a concentração da solução final, pelo sobrenadante, após o processo de agitação, foi possível determinar o que ficou retido no material, por meio da adsorção. O sistema descrito está representado na Figura 19.

Figura 19. Experimento de adsorção em método de batelada utilizando um agitador axial e filtração do sobrenadante para análise quantitativa.



Fonte: CASTRO et al., 2014.

4.3.3.2 Estudos de adsorção em fluxo contínuo

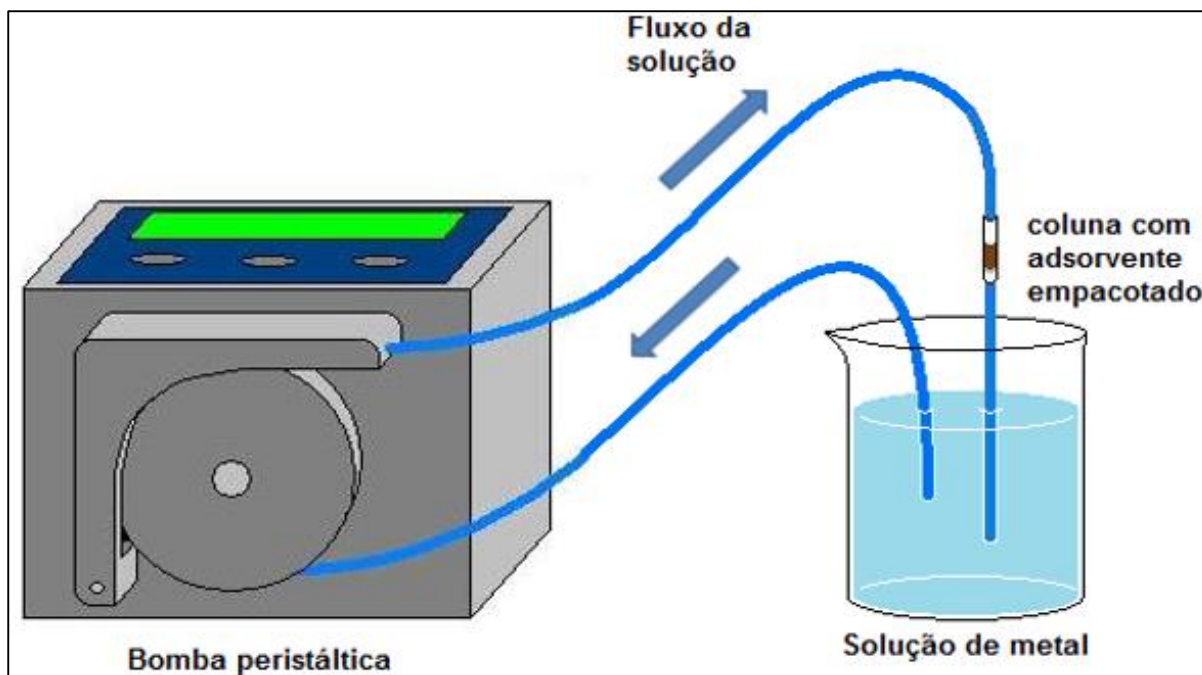
A segunda parte do estudo foi testar a eficiência do material no processo de adsorção quando por meio da utilização de um sistema em fluxo contínuo. No referido sistema, uma bomba peristáltica (marca Watson Marlow), permitiu o ajuste da vazão do fluxo da solução da espécie metálica, a qual é percolada em ciclo por meio de um tubo *tygon* ($\varnothing=2,057$ mm) a partir de um béquer com uma barra magnética sobre um sistema de agitação constante. Uma extremidade do tubo fica submersa na solução da espécie metálica, no béquer, e então é succionada pelo sistema da bomba, garantindo que a percolação ocorra passando pela etapa de peristaltismo, a qual é controlada de acordo com a vazão desejada, configurada em seu display para,

posteriormente a solução ser percolada até a outra extremidade do tubo, onde constam as partículas do material adsorvente empacotadas, denominada coluna. A coluna na extremidade do tubo *tygon* foi composta por um pedaço do próprio tubo, com um pequeno chumaço de algodão em seu interior, que foi adicionado de forma homogênea entre o diâmetro do tubo, impedindo a passagem das partículas pertencentes ao material adsorvente. Esse sistema permaneceu acoplado no tubo maior, descrito anteriormente.

Assim como descrito, a bomba é programada com a vazão de interesse, a qual foi testada anteriormente utilizando três valores diferentes, sendo 4, 8 e 12 mL min⁻¹. A faixa de valores foi determinada em testes anteriores, determinando que com vazão inferior à 4 mL min⁻¹, a sucção não era favorecida pois o sistema de peristaltismo se apresentava muito lento. Já em vazão com valor superior à 12 mL min⁻¹ o sistema de peristaltismo é muito acelerando, o que implicou em maior pressão na coluna, comprometendo a integridade da conexão entre as extremidades do tubo *tygon*. Em análise aos resultados correspondentes à adsorção, a vazão que teve maior influência no processo foi fixada para compor a otimização do sistema. Assim como a vazão, a massa de material atua como um parâmetro de grande importância a ser avaliado. Essa massa é destinada a compor o empacotamento da coluna e também foi testada, variando de 2,5 a 20 mg. A faixa foi estabelecida de forma que o mínimo de massa atribuisse homogeneidade das partículas que seriam acomodadas no interior do tubo, de acordo com o seu diâmetro (quando inferior) e não ultrapassando 20 mg devido à pressão atribuída em relação à passagem da solução por entre as partículas do material empacotado. De acordo com os resultados correspondentes à adsorção, a que teve maior influência no processo, foi fixado para compor a otimização do sistema.

Tendo a massa e a vazão da bomba, estabelecidos experimentalmente como parâmetros otimizados, a solução permaneceu ciclando por um certo intervalo de tempo, possibilitando assim a interação da solução da espécie metálica com o material que estava empacotado na coluna. Como a solução permaneceu neste ciclo por um intervalo de tempo e a vazão controlava a velocidade de passagem entre o material, houve-se a necessidade de adicionar uma barra magnética no interior do béquer, que estava sobre um agitador magnético, como já descrito, para favorecer a homogeneização dos íons metálicos quando em contato na solução durante o processo. O sistema da bomba peristáltica está representado na Figura 20.

Figura 20. Experimento de adsorção em método de fluxo utilizando uma bomba peristáltica.



Fonte: CASTRO et al., 2014.

Para empacotar o material, um pedaço de tubo *tygon* foi cortado e adaptado. Um pequeno chumaço de algodão foi adicionado na parte interna deste tubo, na extremidade que compreende a coluna, e uma seringa da marca Embramap foi acoplada a essa parte do tubo para facilitar a passagem da amostra, como em um sistema de filtração.

Uma massa de 10 mg do material, valor determinado por meio da etapa de otimização do sistema, foi pesada e adicionada no interior da seringa contendo água e, assim, deixou a amostra com água passar no chumaço de algodão. Para o empacotamento, essa passagem ocorreu somente pela ação da gravidade, pois assim também evitaria caminhos preferenciais no interior da coluna, sobre a superfície do algodão. Levando em consideração esse processo mencionado, a amostra também se distribuiria de forma homogênea, atuando de forma eficiente na interação com a solução da espécie metálica, já que no referido empacotamento, seria possível estabelecer maior organização, permitindo que a passagem da solução acontecesse de forma gradativa.

Sendo assim, o processo consiste em três etapas: na primeira, uma alíquota da amostra é empacotada no *tygon*, que fica disponível em forma de coluna, com

camada do material distribuída uniformemente sobre um pequeno chumaço de algodão. Na coluna representada, a solução de metal é percolada com vazão fixa, controlada pela bomba peristáltica, por um certo intervalo de tempo. Na etapa seguinte, após finalizar o processo de ciclagem, retira-se uma alíquota da solução contida no béquer e a concentração da espécie metálica é determinada pela técnica de titulação, onde leva-se em consideração a concentração inicial da espécie metálica e a concentração da alíquota, após o tempo de ciclagem estabelecido para cada estudo.

4.3.3.3 Análise quantitativa das espécies metálicas em estudo

Para quantificar as espécies metálicas em estudo nos processos descritos, utilizou-se a técnica de volumetria de complexação (complexometria). A complexação é descrita quando se estabelece uma ligação química entre íons metálicos e moléculas ligantes, o qual ocorre por meio de ligações envolvendo o compartilhamento de elétrons, classificada como ligação coordenada. Essa ligação ocorre devido ao fato dessas moléculas se apresentarem com elementos químicos com pares de elétrons não-ligantes e, assim, comportando-se como bases de Lewis; enquanto a maioria dos íons metálicos e, principalmente os metais referenciados no presente trabalho, interagem com esses doadores de elétrons para formarem compostos de coordenação (SKOOG et al., 2006). Essa reação citada compreende o conceito de ácidos e bases de Lewis. O átomo metálico central atua como aceitador de elétrons (ácido de Lewis) e os ligantes, que apresentam os pares de elétrons, podem ser classificados como monodentados (ou unidentados), bidentados ou até polidentados. Os monodentados possuem um grupo doador, o bidentado dois e os polidentados com mais de dois grupos, formando complexos com maior estabilidade energética em decorrência ao efeito de coordenação múltipla estequiométrica (MACEDO; ALMEIDA; QUADROS, 2021; SKOOG et al., 2006).

Dessa forma, essa técnica compreende uma análise quantitativa, podendo ser usada para a determinação da concentração de um analito, no caso do presente estudo, a concentração de espécies metálicas como cobre, cádmio e chumbo. O método é baseado na determinação do volume de titulante, agente complexante em questão, que é gasto para alcançar uma mudança na coloração proveniente do

indicador utilizado para cada metal, a qual se caracteriza pela reação estequiométrica de complexação (MACEDO; ALMEIDA; QUADROS, 2021).

No contexto histórico, essa técnica foi descrita pela primeira vez no ano de 1946, para a determinação de cálcio e magnésio utilizando o EDTA dissódico (ácido etilenodiaminotetracético) como titulante. As soluções de EDTA, cuja estrutura propicia a multicoordenação na complexação do metal, são particularmente úteis e comumente utilizadas para essas quantificações, já que o reagente complexa o metal na proporção de 1:1, não levando em consideração a carga do cátion (exceto metais alcalinos, como no caso do lítio, por exemplo). Após a quelação com o metal com alta estabilidade, a estrutura é semelhante a uma gaiola, onde o cátion é efetivamente envolvido e isolado das moléculas do solvente no meio (GLÓRIA; CATANI; MATUO, 1964; SKOOG et al., 2006). Assim como descrito, o EDTA dissódico atua como titulante e por meio dele, é possível quantificar o metal presente na alíquota. Para essa identificação, é necessária adição de um indicador metalocrômico, já que a solução de EDTA dissódico é incolor mesmo após a complexação.

Para a determinação por meio da técnica descrita um sistema para a titulação foi montado, o qual utilizou-se uma bureta de 25 mL, que foi preenchida com a solução padronizada de EDTA dissódico e no erlenmeyer, a solução metálica a ser quantificada, juntamente com a adição de uma solução tampão (ácido acético, 1,2 mol L⁻¹ / acetato de sódio, 3,5 mol L⁻¹ para a titulação de cobre e hexametilenotetramina – urotropina, 10%) e o indicador alaranjado de xilenol (0,2%). A solução de EDTA dissódico é adicionada lentamente na solução do metal, no erlenmeyer, enquanto a mistura permanece sob agitação constante, até atingir o ponto final, identificado pela alteração da coloração. A nova coloração sinaliza o término da titulação considerando que o EDTA dissódico complexa os íons metálicos que, anteriormente, encontravam-se interagindo com a molécula do indicador (MACEDO; ALMEIDA; QUADROS, 2021; SKOOG et al., 2006). Na presença de cátions metálicos (cobre, cádmio e chumbo) a solução de alaranjado de xilenol, resulta na formação de complexos intensamente coloridos (vermelho a azul) e, assim que se adiciona o EDTA dissódico à mistura, a reação resulta na alteração de cor devido à complexação preferencial com EDTA (RIBEIRO e CRESPI, 1996). No caso dos experimentos descritos, a adição do corante resultou na coloração vermelha e após a adição do EDTA, a solução passou a uma coloração amarelo-claro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Preparo do material adsorvente: carvão ativado funcionalizado com ligante 1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina

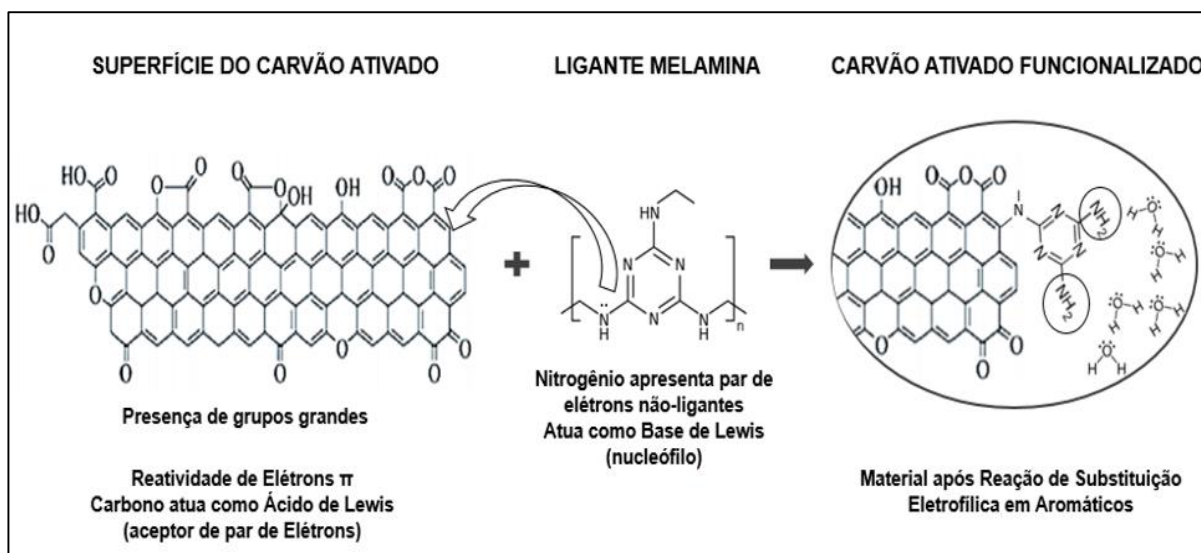
Para a obtenção do material com propriedades adsorptivas, cada etapa foi processada seguindo as definições dos parâmetros estabelecidos por trabalhos publicados em literatura, os quais se apresentaram com resultados satisfatórios, de acordo com o objetivo proposto (ZHANG et al., 2005).

Na primeira etapa, a carbonização foi então processada com o objetivo de eliminar da superfície, átomos de elementos químicos como oxigênio, hidrogênio e nitrogênio na forma de gases voláteis. Essa liberação acontece por meio da decomposição da matéria-prima e, assim, posteriormente, os grupos de átomos de carbono elementar residuais são então reorganizados, assumindo as ligações em anéis aromáticos de forma aleatória, cuja reorganização possibilita a formação de espaços entre a superfície do material, com obstrução de passagem, acarretados por interações estabelecidas. Com o objetivo de desobstrução da passagem, liberando esses resíduos que aderiram essas lacunas, a segunda etapa compreendeu a ativação física do carvão por meio da atmosfera de nitrogênio (N_2), sob um fluxo constante (BANSAL e GOYAL, 2005; AHMADPOUR, 1996).

O processo de funcionalização, demonstrado na Figura 21, é descrito por uma possível reação de substituição eletrofílica aromática por grupamento amina ($-NH_2$), onde o nucleófilo se apresenta com par de elétrons não-ligante, atuando como base de Lewis. Mais especificamente, o carvão ativado se apresenta com superfície de compostos aromáticos e estes não sofrem reações de adição pelo fato da aromaticidade já atribuir estabilidade adicional ao composto e qualquer reação de adição acarretaria em perda da aromaticidade do composto. Sendo assim, a reação orgânica descrita é classificada como substituição, cujo mecanismo permite a restituição da aromaticidade no produto final. A reação de substituição acontece pelo fato do anel aromático possuir elétrons π , garantindo reações que são predominantemente com as de bases de Lewis (reagentes eletrofílicos); contudo, os ciclos aromáticos, quando possuem um ou mais grupos com grande poder de atrair elétrons (grupos carboxílicos, carbonilas, etc) ligados ao sistema insaturado, é possível que a dupla ligação atue como ácido de Lewis e, neste caso, o sistema está

sujeito ao ataque por espécies nucleofílicas (grupo amino) proveniente do ligante (SOLOMONS e FRUHLE, 2001).

Figura 21. Esquema para elucidação do mecanismo de reação para a funcionalização do material carvão ativado.



Fonte: Próprio autor.

As quantidades de carvão e de ligante foram determinadas com base nos trabalhos consultados na literatura, para a incorporação de grupo amino na superfície (NEGHLANI; RAFIZADEH; TAROMI, 2011), mantendo assim a proporção para a funcionalização e levando em consideração que o grupo amino atua como orto-para-dirigentes, apresentando-se como ativante das posições 2,4,6 do anel (SOLOMONS; SNYDER; FRYHLE, 2018).

5.1.1 Rendimento

Após o processo de moagem, a biomassa de folhas de *Typha* sp foi peneirada para a padronização do tamanho das partículas, visto que o tamanho das partículas está relacionado diretamente com o rendimento da produção do carvão (DEMIRBAS, 2004). Outro fator considerável está relacionado com os componentes presentes na estrutura da biomassa: celulose, hemicelulose e lignina. A decomposição da hemicelulose ocorre entre 200 e 300 °C, seguido da decomposição da celulose entre 200 e 500 °C e da lignina entre 200 e 600 °C, de classificação primária, tendo essa etapa como a principal para a ocorrência de maior degradação de biomassa. Assim,

de acordo com a temperatura testada no presente trabalho, a temperatura de 500 °C estabelecida por 45 minutos foi suficiente para garantir a carbonização do máximo de constituintes (RANGABHASHIYAM e BALASUBRAMANIAN, 2019). Além disso, considerando os estudos citados anteriormente, em temperatura acima de 600 °C, o processo é classificado como secundário e as reações ocorrem dentro da matriz sólida, em fase de vapor ou na fase sólida. Assim, ao exceder a temperatura descrita anteriormente, verifica-se que o rendimento de produção se apresenta de forma constante, e, assim, este não atua mais como parâmetro significativo quanto ao rendimento mássico (RANGABHASHIYAM e BALASUBRAMANIAN, 2019). O rendimento do carvão (R_c) foi de 35%, e valores de rendimento superiores a 30% são encontrados na literatura como sendo desejados pelas indústrias, pois expressam potencial para a finalidade energética (ZANUNCIO et al., 2014; LOUREIRO et al., 2019). Além disso, considerando os aspectos produtivos, obter valores acima do referencial citado para o rendimento gravimétrico em carvão vegetal, acarretam em menores rendimentos em líquidos e em gases não condensáveis, já que esses são subprodutos do processo de pirólise (NEVES et al., 2011; PROTÁSIO et al., 2011).

5.1.2 Caracterização do material

5.1.2.1 Teor de cinzas

Sobre a determinação quanto ao teor de cinzas, os valores médios percentuais em relação à temperatura de carbonização estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Teor de cinzas de acordo com as temperaturas.

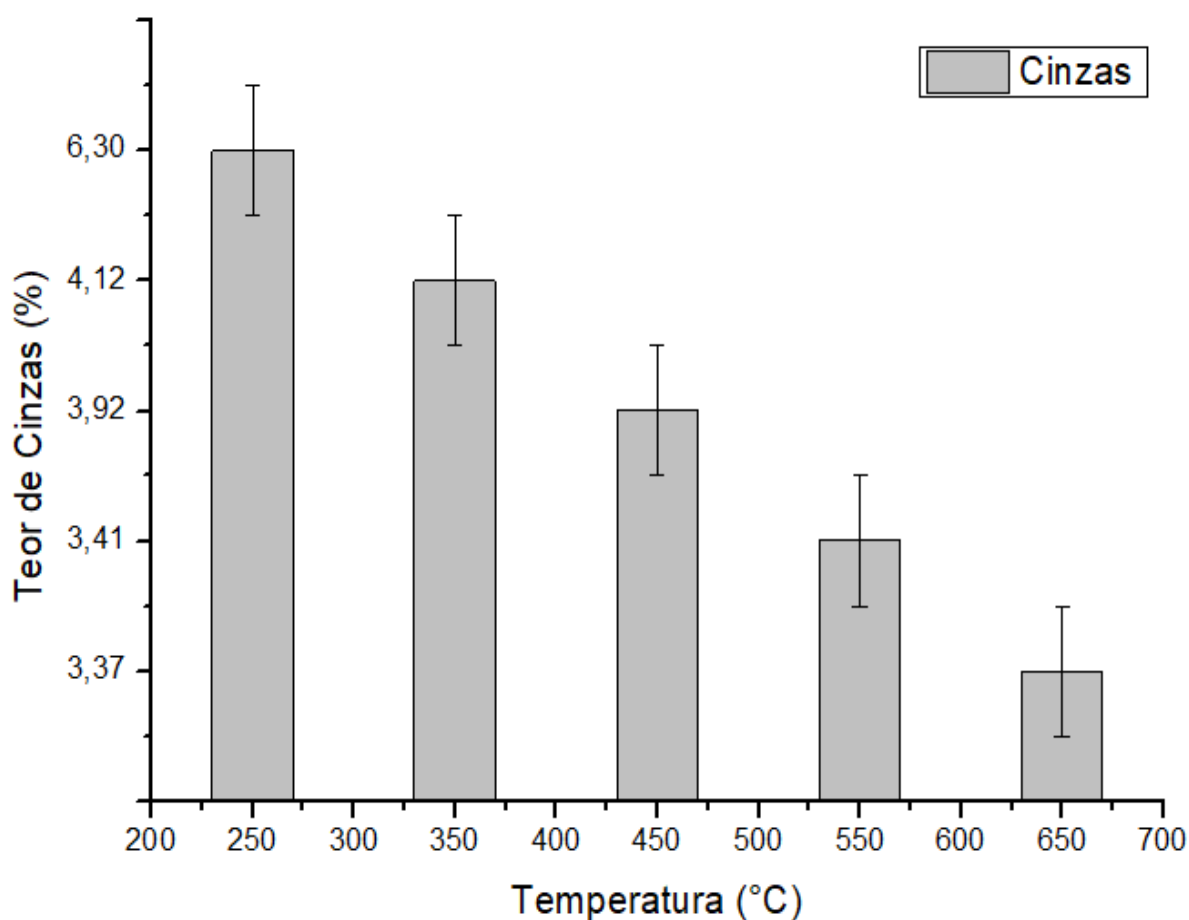
Temperatura	Teor de Cinzas
(°C)	(%)
250	6,30
350	4,12
450	3,92
550	3,41
650	3,37

Fonte: Próprio autor.

A proporção de minerais inorgânicos infere diretamente na porcentagem de cinzas, a qual, conseqüentemente, também tem relação com o poder calorífico do material. Quanto mais minerais inorgânicos presentes, maior o teor de cinzas e, assim, como esses minerais inorgânicos não participam do processo de pirólise, acabam dificultando a queima do material, ou seja, o poder calorífico será menor. Sendo assim, diminuindo o poder calorífico, o processo não é desejável, já que ocorre uma perda de energia no sistema, acarretando em dificuldade no processo de carbonização (SANTOS, 2008).

Por fim, em análise aos valores obtidos, os quais também são apresentados em gráfico (Figura 22), quando na temperatura entre 450 e 550 °C, o teor varia de 3,92 e 3,41%, cujos valores são consideravelmente desejáveis.

Figura 22. Representação quanto ao teor de cinzas presente no material quando submetido à diferentes temperaturas.



Fonte: Próprio autor.

5.1.2.2 Método de Boehm para a determinação de grupos ácidos e básicos da superfície do material

Em relação ao método de Boehm, a análise não permite uma conclusão precisa, mas fornece fortes indícios em relação aos grupos presentes na superfície do material. Em análise aos resultados obtidos, as quantidades (em mmol g⁻¹) são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Principais grupos presentes na superfície do carvão.

Amostra	Grupos Ácidos (mmol g ⁻¹)			Grupos Básicos (mmol g ⁻¹)
	Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos	
CA	3,19	0,29	0,43	2,90
CA-MEL	2,02	0,25	0,08	5,52

Fonte: Próprio autor.

Para atribuir maior precisão ao método analítico, processou-se o experimento utilizando o branco da amostra, ou seja, na ausência do material, juntamente com solução padrão de NaOH ou HCl. A incerteza padrão, a qual é referente à bureta utilizada no experimento, corresponde à metade da menor divisão (+/- 0,005 mL).

Em análise aos grupos, é geralmente aceito que bicarbonato de sódio neutraliza apenas grupos carboxílicos (pk < 6,37). O carbonato de sódio titula grupos carboxílicos e lactonas (pk < 10,25). Já o Hidróxido de Sódio neutraliza os dois grupos citados (grupos carboxílicos e lactonas) como também os grupos fenólicos (pK < 15,74). A titulação de Boehm mostra que a superfície do material é rica em grupos ácidos, cuja propriedade é atribuída à presença dos grupos carbonílicos e não-carbonílicos, este último pelos constituintes carboxílicos, lactônicos e fenólicos. Os grupos lactônicos e fenólicos, são relativamente fracos e podem sofrer dissociação somente em valores de pH mais alto que os grupos carboxílicos. Quando o teor de grupos carboxílicos é relativamente alto, considera-se que a funcionalização é referente a esse grupo, principalmente se o pH estiver situado na faixa que favorece a desprotonação destes grupos (BUENO e CARVALHO, 2007).

Os resultados apresentados mostram que ambas amostras se apresentam com grupos ácidos e básicos em suas superfícies. Houve uma diminuição significativa dos grupos carboxílicos e fenólicos quando o material adsorvente foi funcionalizado, mas o grupo lactônico praticamente permaneceu na mesma quantidade. Essa diminuição pode estar relacionada à desprotonação do material após reação de substituição eletrofílica, ou por atuar diretamente na reação de substituição, se ausentando da superfície do material para o grupamento amino permanecer. Em relação aos grupos básicos, houve um aumento significativo para o CA-MEL, comparado com o CA, o que pode ser atribuído à presença de grupamento amino, do ligante, o que se torna possível inferir quanto à ocorrência da modificação. Ainda sobre os resultados, o caráter ácido se sobrepõe na superfície do CA, já que os três grupos responsáveis pela acidez, (carboxílicos, lactônicos e fenólicos) são predominantes no material. Com relação ao CA-MEL, predomina-se o caráter básico, atribuído aos grupos funcionais hidroxila, carbonila e carboxila (de ácidos carboxílicos), os quais apresentam propriedades anfóteras do carvão ativado, juntamente com os grupos cetona, éter, pirona e cromeno (BANSAL e GOYAL, 2005; RAMÓN et al., 1999).

Portanto, de acordo com os dados apresentados referentes aos possíveis grupos de superfície, torna-se possível sugerir que o carvão ativado, funcionalizado com o ligante melamina (CA-MEL), apresenta-se com superfície predominantemente básica, e, portanto, tem maior afinidade por espécies catiônicas, ou seja, espécies que se apresentam com cargas positivas, que são características predominantes dos metais pesados, garantindo assim, que o referido material se apresenta com propriedades adsorptivas para complexação de espécies metálicas.

5.1.2.3 Determinação do pH_{PZC} (pH no ponto de carga zero)

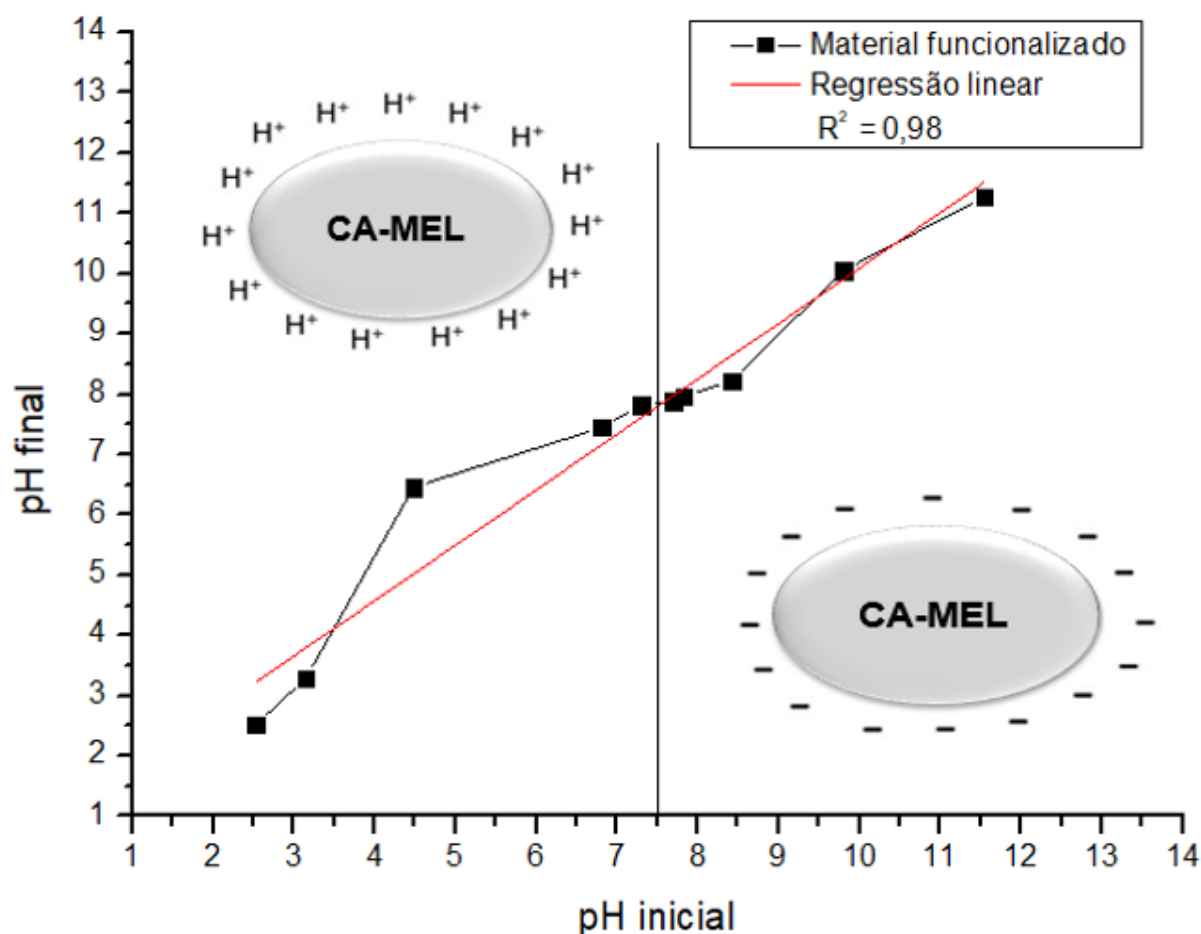
Quanto à análise de PZC, esta é de grande importância para determinar exatamente o pH no qual o balanço de cargas positivas e negativas, presentes superficialmente no material, se torna nulo, ou seja, o pH se apresenta, necessariamente igual nas duas condições, inicial e final. Dessa forma, o pH_{PZC} do material adsorvente permite prever a carga superficial predominante na superfície do material, submetidos em diferentes condições, sendo positiva se $pH < pH_{PZC}$, ou negativa se $pH > pH_{PZC}$ (JORGETTO et al., 2014). Além disso, considera-se que o processo adsorptivo pode ser prejudicado ou favorecido, de acordo com o pH do meio,

quando em processos de extração em fase sólida de espécies metálicas. Ainda neste sentido, considera-se que a superfície do material é protonada e se apresenta com carga positiva se o pH for menor que o valor de PZC e, assim, a adsorção de ânions é favorecida. Em faixa de pH superior ao valor de PZC, predominantemente haverá a presença de carga negativa, resultante do processo de desprotonação na superfície do material e, portanto, a adsorção de cátions é favorecida. Por fim, conhecendo o valor de pH_{PZC} , torna-se possível verificar a eficiência quanto à adsorção de espécies metálicas, inferindo que esta é diminuída, quando se estabelece concorrência com os íons hidrônios (H_3O^+), predominantes em pH inferior, podendo ainda haver forças de repulsão eletrostática entre a superfície protonada do material e os cátions metálicos (BAUTISTA-TOLEDO et al., 2005). No entanto, o processo adsortivo pode ser favorecido se o meio se apresentar com valor de pH igual ou levemente maior que o do pH_{PZC} , por favorecer a atração eletrostática entre a superfície do material, carregada negativamente, e os cátions metálicos positivos. Em contrapartida, em pH muito elevado, ou seja, fortemente alcalino, pode haver a formação de oxiânions na solução de analitos, ou seja, íon poliatômico carregado negativamente e que contém óxido em sua composição, seguido da precipitação dos íons metálicos, influenciando no processo adsortivo e, com isso, ocorre uma diminuição quanto à disponibilidade desse analito no processo de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014).

Com o valor de pH determinado, considerando o ponto de carga zero (PZC) do material funcionalizado, torna-se possível identificar o valor exato de pH das soluções das espécies metálicas que os estudos devem ser processados, uma vez que a superfície do material não encontraria dificuldade para estabelecer a interação com o adsorvato, que é um dos principais objetivos do referido trabalho. Além disso, ao identificar esse valor exato, o qual acarreta em favorecimento do processo adsortivo, é possível se ter conhecimento quanto ao valor referente ao meio de aplicação, com objetivo de remediação ambiental, considerando a compatibilidade com rios, lagos e afins.

Por fim, para estabelecer o valor de pH no PZC, determinou-se o valor em que o pH se manteve igual no início e ao final de 24 horas, de forma constante verificada no gráfico e, sendo assim, nessa faixa descrita, o material se comporta como um tampão. De acordo com a Figura 23, representada a seguir, o pH do PZC foi de 7,5. Abaixo deste valor, a superfície do material se apresenta com carga positiva e acima desse valor, a superfície apresenta carga negativa.

Figura 23. Determinação do pH_{PZC} do carvão ativado funcionalizado com o ligante melamina (CA-MEL).



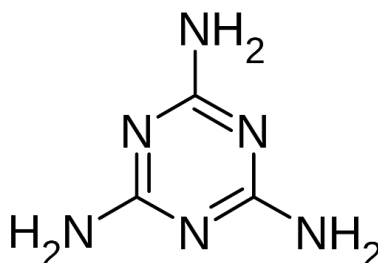
Fonte: Próprio autor.

5.1.2.4 Análise elementar de nitrogênio

Como a estrutura do ligante, assim representada na Figura 24, se apresenta com três grupos pertencentes à mesma função, amina ($-NH_2$), o material foi submetido à análise elementar de nitrogênio, considerando que neste trabalho, este é o principal elemento químico de interesse, à nível de estudo comparativo, já que ele pode atuar como sendo o responsável pela reação de modificação da superfície do carvão ativado. Assim, para estimar a fração do referido grupo ancorado em sua superfície, realizou-se a análise de quantificação do pó de carvão ativado e também do material após a reação de funcionalização, desenvolvido seguindo o método da Embrapa,

semi-micro kjeldahl, quantificando 13 g/kg (0,92 mmol g⁻¹) de N. Posteriormente, comparou-se os resultados.

Figura 24. Estrutura do ligante 1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina (melamina).



Fonte: Próprio autor.

Dessa forma, as concentrações de nitrogênio, antes e após o processo de funcionalização estão representados na Tabela 4, e teve um aumento de 0,91% de nitrogênio após a reação de funcionalização, o que é possível inferir que a funcionalização ocorreu.

Tabela 4. Valores referentes à porcentagem (% m/m) de N nas amostras.

Amostra	Quantidade de N (%)
CA	1,30
CA - MEL	2,21

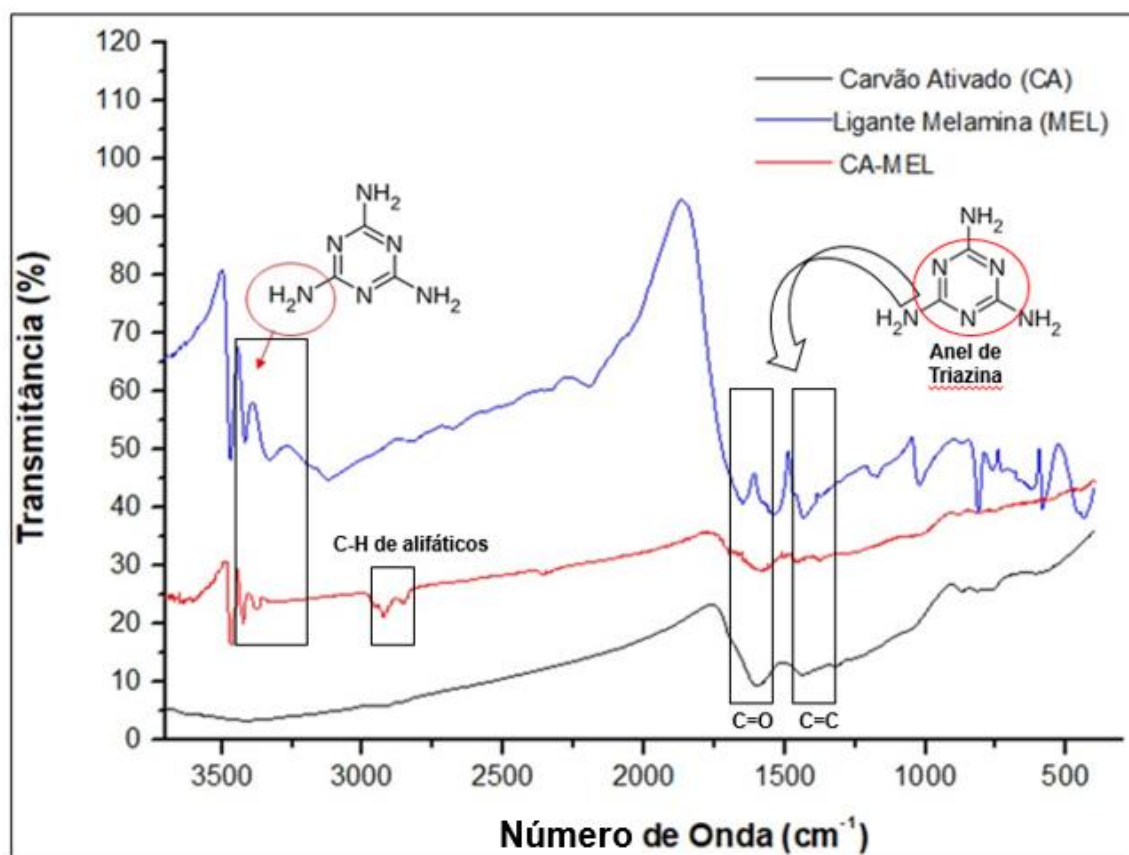
Fonte: Próprio autor.

5.1.2.5 Espectroscopia na região do infravermelho médio

Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada com o principal objetivo de verificar os grupos funcionais presentes no material após processo reacional para modificação e, assim, comparar com o material de partida, carvão ativado, para garantir a ocorrência de uma funcionalização. Para melhor visualização das bandas atribuídas aos grupos funcionais e, com isso facilitar a comparação, os espectros foram agrupados entre: carvão ativado feito a partir de sua folha (CA), ligante melamina (MEL) e carvão ativado após reação de modificação (CA-MEL). Além disso, para a interpretação, pesquisou-se tabelas com os valores das

bandas identificadas no infravermelho e verificou-se conformidades com os dados referentes aos grupos funcionais da literatura, quando em utilização de materiais biossorventes similares. Os principais grupos funcionais presentes nos biossorventes são: hidroxila, carbonila, tiol, sulfonato, amina, amida e imina (VOLESKY, 2007). Já no carvão ativado, o oxigênio é o elemento principal e o átomo do referido elemento está presente na rede de carbono, principalmente como grupos funcionais: carbonila, carboxila, hidroxila e enóis; cujos grupos atuam como sendo os responsáveis pela adsorção do material, bem como na reatividade, pois apresentam pares de elétrons não-ligantes, podendo também ser modificado por meio de reações para impregnação com vários compostos (GUO e LUA, 1999; JUANG; WU; TSENG, 2002). Por último, como o ligante melamina se apresenta com três grupos amina ($-NH_2$), é importante a sua constatação também na superfície do material após reação de modificação. Os espectros estão inseridos na Figura 25.

Figura 25. Espectro de infravermelho referente ao material de carvão ativado (CA), ligante melamina e carvão ativado funcionalizado com ligante melamina (CA-MEL).



Fonte: Próprio autor.

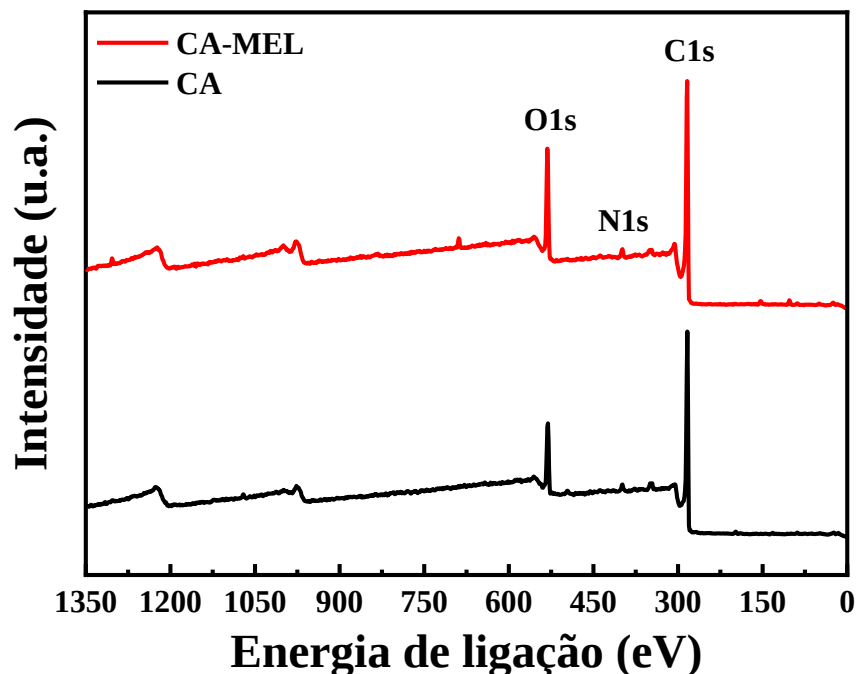
Ainda em análise aos espectros de FTIR obtidos e apresentados na Figura 25, pode-se confirmar a similaridade de bandas com as dos outros materiais da literatura, referentes a carvão ativado das folhas de taboa *in natura* (SHI et al., 2010; REN et al., 2011). Verifica-se a presença de uma banda, a qual pode ser observada por volta de 1600 cm^{-1} e possivelmente atribuída ao estiramento de grupos C=O, pertencentes às funções aldeídos, cetonas, carboxilas e lactonas, presentes no carvão ativado (ANISUZZAMAN et al., 2015). Observa-se também, estiramentos vibracionais na região de 1436 cm^{-1} , possivelmente de ligações do tipo C=C ou de anel aromático, sendo que as presenças desses grupos funcionais são, geralmente, atribuídas aos grupos que contém carbonila e aromatização do precursor (GUO e ROCKSTRAW, 2007). Analisando o espectro referente ao carvão ativado com ligante melamina, verifica-se a presença de bandas de absorção em 3467 , 3424 e 1338 cm^{-1} que podem ser atribuídos à vibração de estiramento -NH_2 (grupamento amino), enquanto que aqueles em 1600 e 1430 cm^{-1} são atribuídos ao anel de triazina, presente na estrutura do ligante melamina (SILVERSTEIN et al., 2005).

5.1.2.6 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

A referida técnica permite a identificação de espécies presentes no material e ainda torna possível obter informações com relação à quantidade relativa dos elementos químicos presentes para a caracterização das funcionalidades das superfícies de biocarvões (BANDOSZ, 2009; CHINGOMBE et al., 2005; MORENO-CASTILLA et al., 2000) a partir das energias de ligação dos fotoelétrons C1s, N1s e O1s (FIGUEIREDO et al., 1999), podendo ser corroborativo com as outras técnicas descritas anteriormente. A Figura 26 a seguir, representa um comparativo dos espectros referentes ao material antes (carvão ativado) e após a funcionalização com as moléculas do ligante melamina.

Mediante a análise, verifica-se a presença de picos característicos aos elementos de carbono, nitrogênio e oxigênio. O pico analisado na energia de ligação próximo de 300 eV corresponde ao carbono com emissão de elétrons da camada 1s (C1s), já o pico próximo à 400 eV está relacionado ao N1s e em 530 eV , ao O1s, ambos relacionados com a composição do material nas duas situações descritas, antes e após a funcionalização (CAZETTA et al., 2013; VOLGMANN et al., 2010; XIAO et al., 2013).

Figura 26. Espectros de XPS para as amostras de carvão ativado (CA) e de carvão ativado funcionalizado com melamina (CA-MEL).



Fonte: Próprio autor.

Os resultados (Tabela 5.) mostram que o carvão ativado é constituído majoritariamente por átomos do elemento carbono, oxigênio e nitrogênio, além de outros elementos que foram detectados pela técnica, mas que não apresentam significância para o presente estudo comparativo.

Tabela 5. Valores referentes à porcentagem (% m/m) de cada elemento (C, O e N) nas amostras.

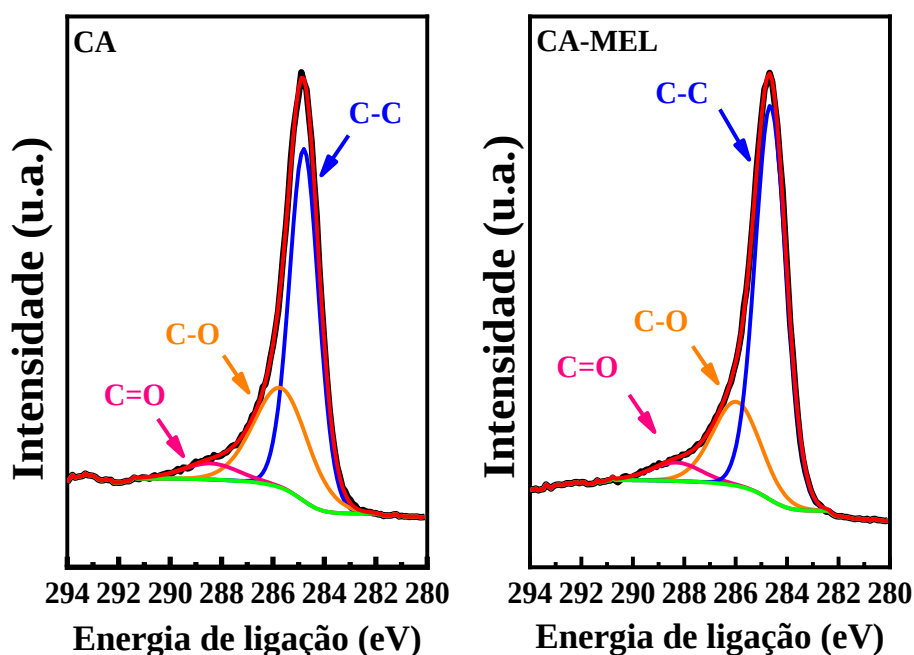
CA		CA-MEL	
Elemento Químico	Concentração (%)	Elemento Químico	Concentração (%)
C1s	85,0 ± 0,4	C1s	81,6 ± 0,3
O1s	13,3 ± 0,3	O1s	16,4 ± 0,2
N1s	1,7 ± 0,2	N1s	2,0 ± 0,1

Fonte: Próprio autor.

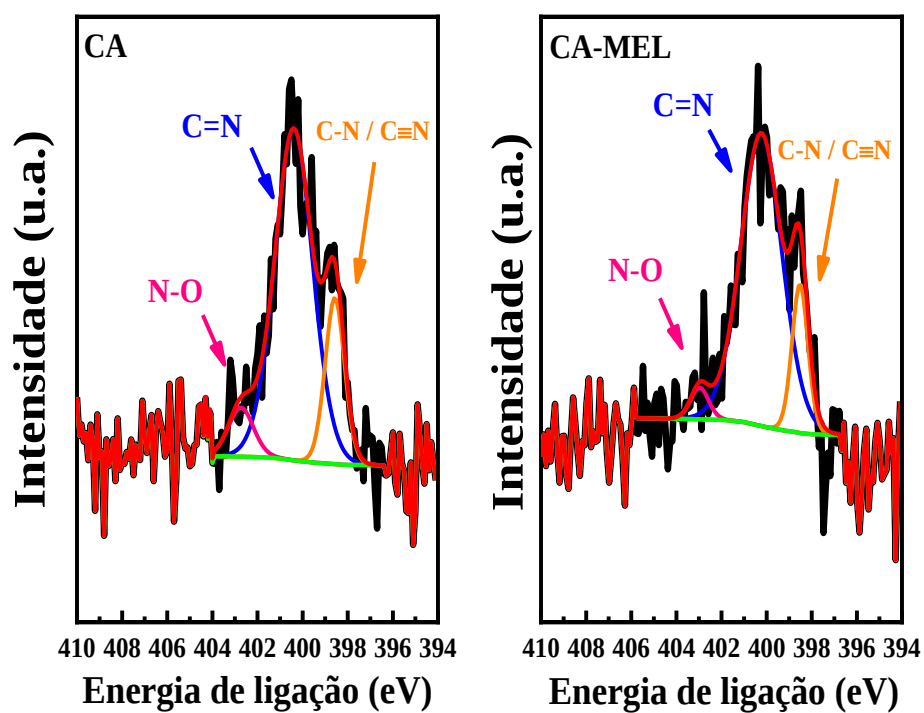
De acordo com as concentrações obtidas no estudo comparativo para cada elemento, determinadas na amostra de carvão ativado e carvão ativado funcionalizado, verifica-se uma diminuição na concentração de C1s e um aumento na concentração de O1s e N1s para a amostra de CA-MEL. Essa variação no estudo comparativo pode estar relacionada também ao processo de funcionalização, após a inserção dos grupamentos aminos ($-NH_2$) pertencentes à estrutura do ligante. Diante do comparativo referente aos espectros obtidos, é possível inferir que a funcionalização ocorreu, corroborando os resultados das análises anteriores.

A seguir, Figura 27, com o objetivo de deixar os picos mais resolvidos, os espectros em alta resolução foram deconvoluídos e analisados. Dessa forma, é mostrado de forma mais aprofundada, um comparativo dos elementos químicos (carbono, oxigênio e nitrogênio), disponíveis separadamente, de acordo com cada tipo de ligação, ambos referentes ao material, antes e após funcionalização, denominados como CA e CA-MEL. Essa análise é de forma individual, com a apresentação de três picos decompostos no espectro de XPS em modo alta resolução.

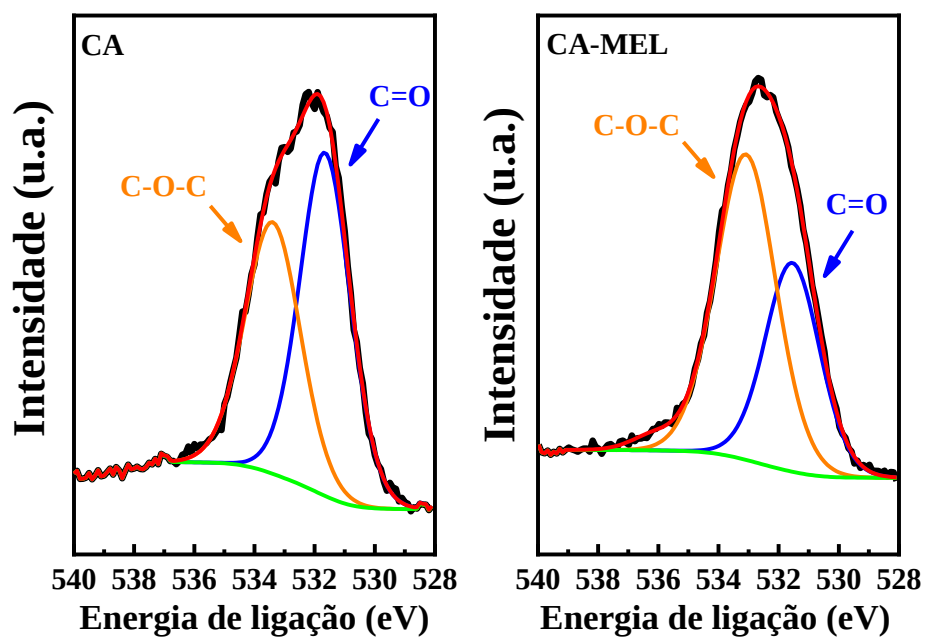
Figura 27. Espectros de XPS em alta resolução, estabelecendo comparação entre os elementos químicos, referentes ao material carvão ativado, CA (à esquerda) e carvão ativado funcionalizado, CA-MEL (à direita).



(a) C1s



(b) N1s



(c) O1s

Quanto à interpretação das gaussianas do C1s, O1s e N1s do espectro de XPS, as energias atribuídas estão apresentadas na tabela a seguir (Quadro 3.).

Quadro 3. Atribuição de picos no espectro de XPS do C1s, N1s e O1s.

Energia de Ligação (eV)	Atribuição
284,8 ± 0,1	Estruturas aromáticas e alifáticas. Ligação de átomos de C com H e átomos de C: C-C;
285,8 ± 0,2	Ligação C-O simples (álcool, éter, ácido carboxílico);
288,0 ± 0,3	Ligação C=O (carbonila) para C1s;
400,5 ± 0,1	Ligação dupla de C=N;
398,7 ± 0,1	Ligação simples de C-N ou tripla C ≡ N;
402,6 ± 0,2	Ligação simples de N-O;
531,7 ± 0,1	Ligação de C=O (carbonila) para O1s;
533,4 ± 0,1	Ligação de C-O-C.

Fonte: Próprio autor.

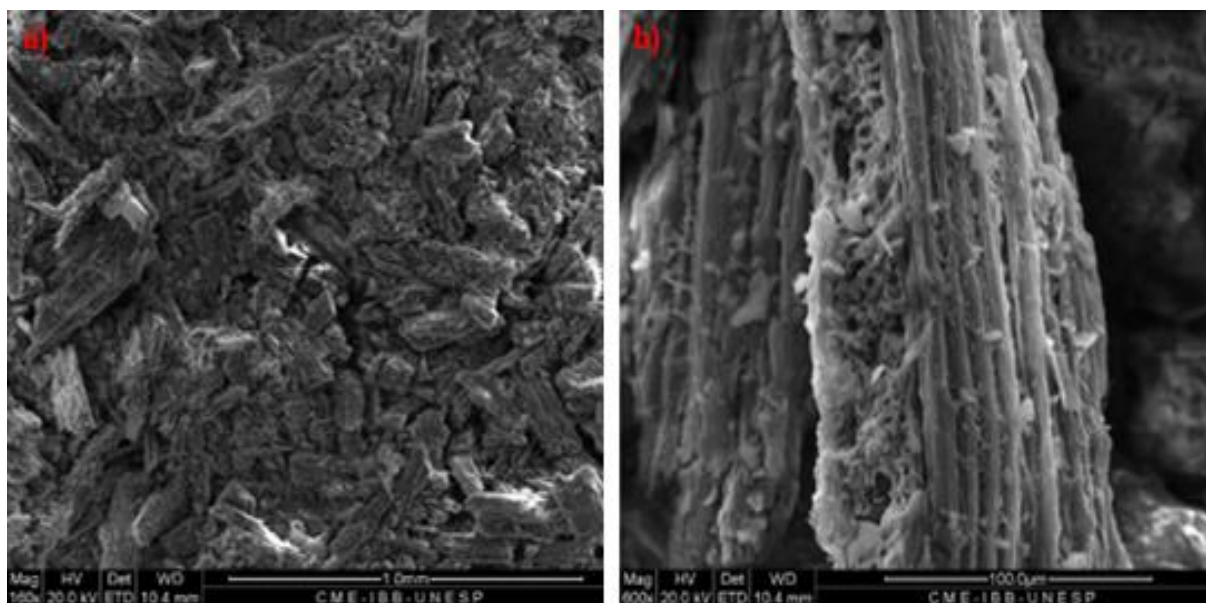
Em análise aos espectros de XPS do C1s, N1s e O1s, com a atribuição dos picos correspondentes (Tabela 8.), verifica-se as gaussianas com energias de ligação em 285,8 eV, as quais estão identificando ligações de C-C pertencentes às cadeias alifáticas e aromáticas, composição do material carvão ativado. Energia de ligação em 285,8 eV atribuída às ligações de C-O de hidroxilas e carboxilas e 288,0 eV de ligação C=O de carbonilas, ambas também esperadas para a superfície do material, o qual comporta-se como suporte sólido. Além disso, corroborando as energias de ligação para o C1s, verifica-se o pico alargado do O1s, com energia de ligação de 531,7 eV (ligação de C=O) e também de 533,4 eV (ligação simples de C-O), comprovando a presença de grupos comumente encontrados na superfície do carvão ativado. Para os átomos do elemento nitrogênio, encontra-se mais dificuldade para a devida atribuição por conta da variedade de espécies que o elemento pode formar com outros elementos, as quais podem se apresentar com diferentes estados de oxidação e, com isso, dificultar a designação dos picos analisados. Neste sentido, destaca-se a faixa correspondente para as energias de ligação, variando de 400,5 eV, compreendendo as formas reduzidas do elemento nitrogênio (no caso das aminas) à 402,6 eV,

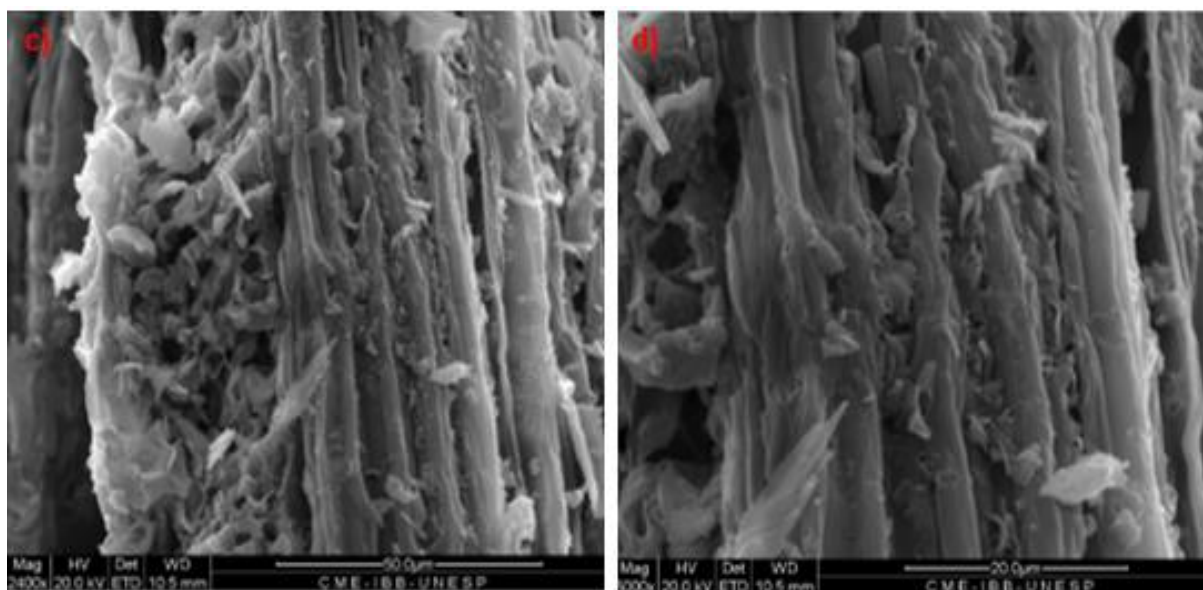
compreendendo as formas oxidadas, como os grupos nitro ou mesmo nitratos. Quando em análise às energias de ligação, o elemento nitrogênio se caracteriza como o mais importante para o presente estudo, a variação da intensidade é perceptível, com um aumento significativo para o material após funcionalização, o qual se apresenta com grupamento amino ($-NH_2$) em sua composição. Assim, portanto, os resultados da análise de XPS estão em consonância com os obtidos pela espectroscopia na região do infravermelho.

5.1.2.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica se destaca como ferramenta ideal para investigação da morfologia de partículas. Por meio desta técnica, é possível analisar a textura, tamanho e o formato que as partículas assumem. Essas informações são de grande importância pois elas complementam a conclusão quanto às propriedades adsorptivas do material. A Figura 28 apresenta a imagem do carvão ativado puro e a Figura 29 apresenta o carvão ativado após a funcionalização com o ligante melamina, ambas obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o uso de feixe de elétrons secundários.

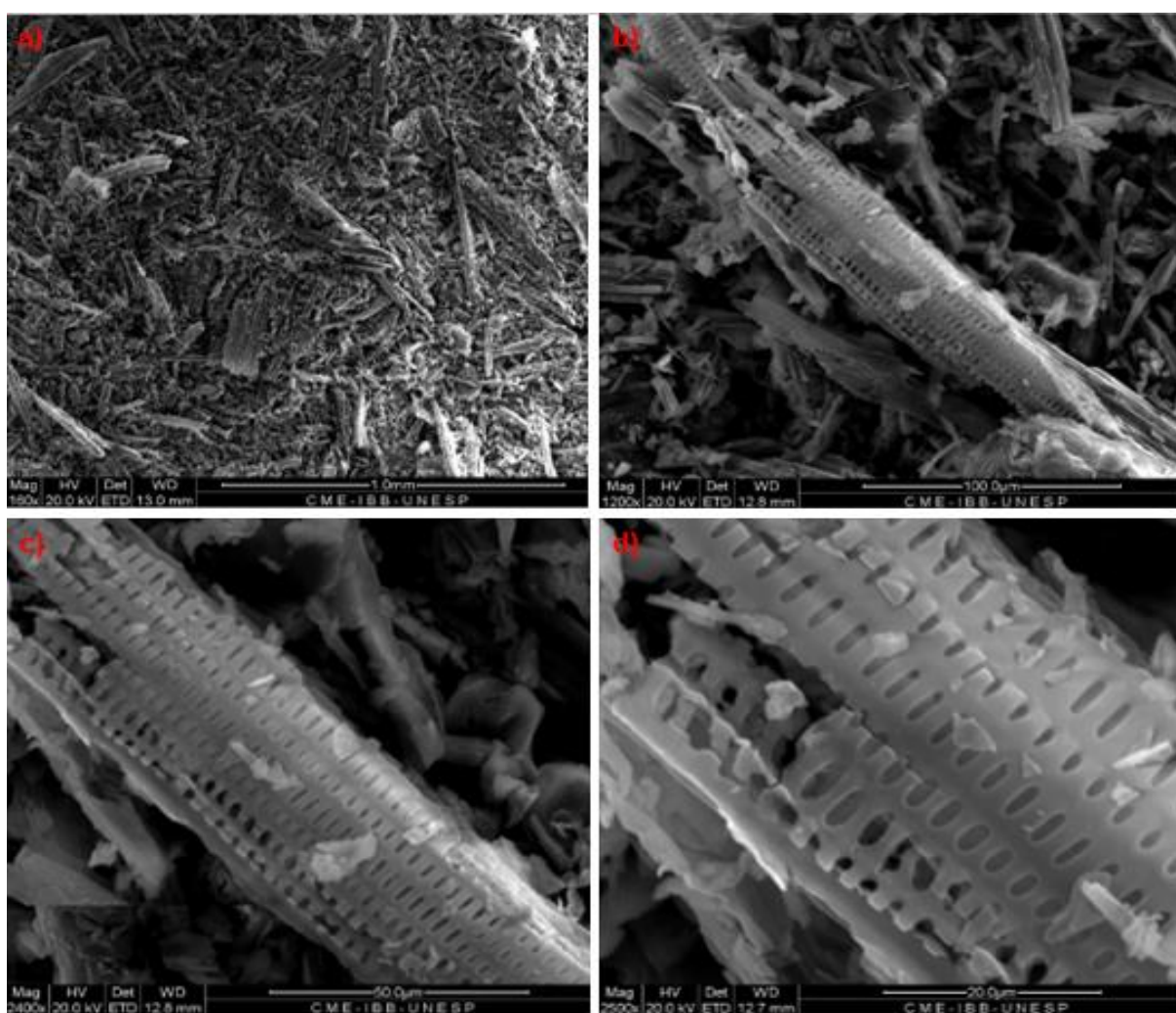
Figura 28. Microscopia do CA. a)160x; b)600x; c)2400x e d)5000x.





Fonte: Próprio autor.

Figura 29. Microscopia do CA-MEL. a)160x; b)600x; c)2400x e d)5000x.



Fonte: Próprio autor.

Com um levantamento das propriedades adsorptivas do material, pode-se inferir quanto à superfície de contato, por exemplo, a qual está diretamente relacionada à alta adsorção, ou mesmo em relação à disponibilidade das partículas para permitirem a interação no interior dos poros.

É possível constatar que o material de carvão ativado se apresenta com partículas de formatos aproximadamente cilíndricos e alongados por toda a extensão da partícula. Já o material carvão ativado funcionalizado com melamina, se apresenta com as partículas com tamanhos e formatos variados, sem forma predominante. Por outro lado, ao analisar cada uma dessas partículas de forma mais ampliada e detalhada, verifica-se que a sua extensão é preenchida com porosidades uniformes e regulares que, ao analisar a superfície toda, é possível verificar uma superfície heterogênea que se apresenta com placas paralelas, com uma elevada quantidade de canais, característica relevante de plantas fibrosas (ANISUZZAMAN et al., 2015; GIBSON, 2012).

5.1.3 Caracterização quanto às propriedades adsorptivas do material

Para o conhecimento de propriedades adsorptivas do material, alguns parâmetros importantes foram investigados, como: tempo mínimo de contato do material com a solução metálica para atingir o equilíbrio de adsorção, efeito do pH e capacidade máxima de adsorção em meio aquoso para cada cátion metálico investigado: cobre, cádmio e chumbo. Por meio desses estudos, torna-se possível o acesso às informações que garantem as melhores condições para promover a adsorção dessas espécies, além da estimativa quanto ao mecanismo de interação que se estabelece entre a fase sólida e a líquida no equilíbrio dinâmico. Sendo assim, as propriedades adsorptivas do material foram testadas por meio de dois sistemas: em batelada, por meio de um homogeneizador de tubos, axial, e por meio de fluxo contínuo, utilizando uma bomba peristáltica. A partir dos valores obtidos no estudo comparativo entre os sistemas, realizou-se a otimização do sistema de acordo com as propriedades citadas acima.

5.1.3.1 Otimização do sistema – estudo comparativo: método em batelada simples e em fluxo contínuo

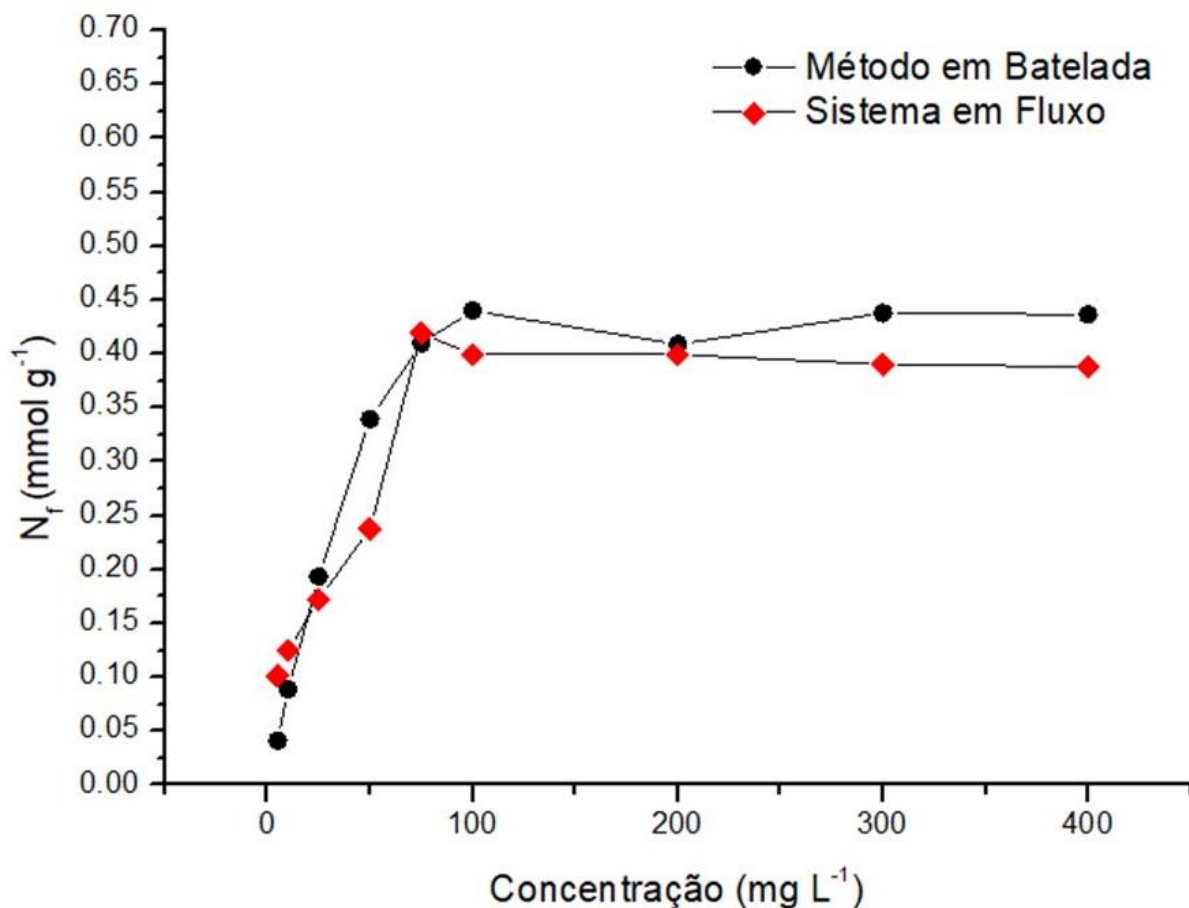
Por meio deste estudo, dois métodos foram testados com o objetivo de avaliar as propriedades adsorptivas do material. Para se determinar sob condição mais próxima ao processo adsorptivo, testou-se em um sistema em batelada simples, usando um homogeneizador axial e, posteriormente, em sistema de fluxo contínuo, usando uma bomba peristáltica. No sistema em batelada simples, a amostra (em pó) permaneceu em contato com a solução da espécie metálica, cuja mistura permaneceu sob agitação constante dentro do tubo tipo Falcon. Já no método em fluxo contínuo, a solução é forçada a passar pela coluna, onde o material é empacotado de forma homogênea no interior do tubo *tygon*.

Frente aos métodos descritos, em batelada simples e em sistema de fluxo contínuo, os dois são utilizados com o mesmo objetivo, o qual compreende o estudo de adsorção para verificar a capacidade adsorptiva do material, ou seja, quando o material é saturado com a espécie metálica até se determinar a sua capacidade máxima. Para analisar os fatores que contribuem para com o processo adsorptivo, realizou-se um experimento cinético, o qual determina o tempo mínimo de contato para que a interação entre a superfície do material com a espécie metálica se estabeleça, atingindo assim um equilíbrio de adsorção. Analisou a faixa de pH da solução da espécie metálica que favoreceu o processo adsorptivo. Por fim, investigou-se a capacidade máxima do material na adsorção de cada espécie metálica em estudo.

No sistema em batelada simples, o material permanece em contato com a solução da espécie metálica, sob agitação constante, no interior de um tubo tipo Falcon de 50 mL (diâmetro=29,1 mm) em um intervalo de tempo. Já no sistema em fluxo contínuo, assim como mencionado, a solução contendo a espécie metálica é percolada pelo interior de um tubo *tygon*, ($\varnothing=2,057\text{ mm}$). Sendo assim, neste último, a solução contendo a espécie metálica é forçada a passar pelos espaços entre as partículas do material empacotado em coluna, no interior do tubo, estabelecendo maior pressão para estabelecer a interação. Já em sistema de batelada simples, o material está em contato com a solução da espécie metálicas e não necessita de uma pressão para estabelecer a devida interação, apenas a agitação constante é que

possibilita maior contato entre ambos. O resultado quanto à otimização do sistema está representado a seguir, na Figura 30.

Figura 30. Estudo comparativo entre os métodos batelada e em fluxo, em adsorção do metal cobre.



Fonte: Próprio autor.

Quanto aos resultados obtidos, tanto no método em batelada simples quanto no método em fluxo contínuo, obtiveram resultados semelhantes para a adsorção testada. Dessa forma, é possível inferir que não há necessidade de se estabelecer uma passagem forçada da solução que passa entre o material empacotado. A interação é estabelecida mesmo quando a mistura está sob agitação, dentro do tubo tipo Falcon, pois este fator pode estar relacionado com a composição do material, o qual se apresenta com grupamentos aminos em toda a superfície. Esses grupos garantem um caráter polar da superfície, além da composição básica do carvão ativado, que também apresenta grupos polares, ou seja, que contam com sobra de

cargas, também denominadas pares de elétrons não-ligantes e, que, pelo fato de se apresentarem com este caráter, podem interagir com a solução aquosa, onde as espécies metálicas estariam dissolvidas. Esse mecanismo acontece sem requerer uma pressão na percolação da solução em contato com o material adsorvente (AZIZIAN, 2004; HO e MCKAY, 1999; SCHEER, 2002).

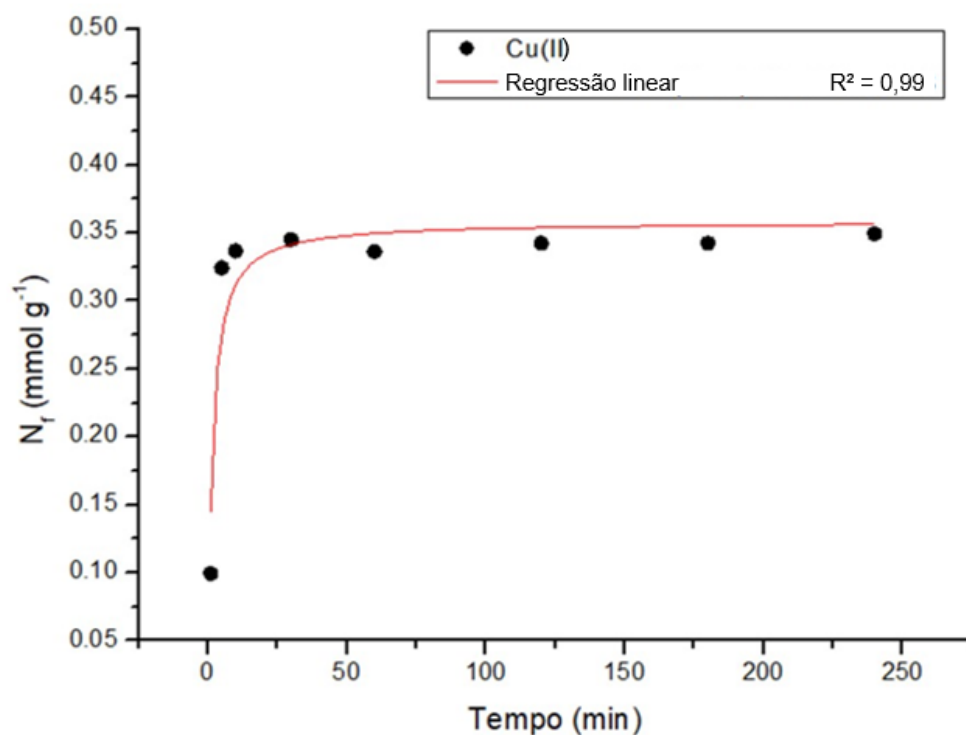
Frente ao exposto, o método aplicado no desenvolvimento do trabalho foi o de batelada simples, já que por meio deste, foi possível realizar vários experimentos em uma única etapa. O agitador axial pode receber até dez tubos, cujo fator foi determinante para esta otimização de tempo. Mas, para um estudo e/ou mesmo em uma aplicação posterior, em grande escala, o sistema em fluxo pode ser o mais compatível, o qual pode atuar como um filtro, permitindo a passagem de um volume maior de água. O estudo de otimização dos parâmetros para o funcionamento da bomba peristáltica será apresentado ainda neste trabalho, testando a massa de material a ser empacotada na coluna, e também a vazão de percolação da solução da espécie metálica.

5.1.3.2 Estudo em função do tempo mínimo de contato (cinético)

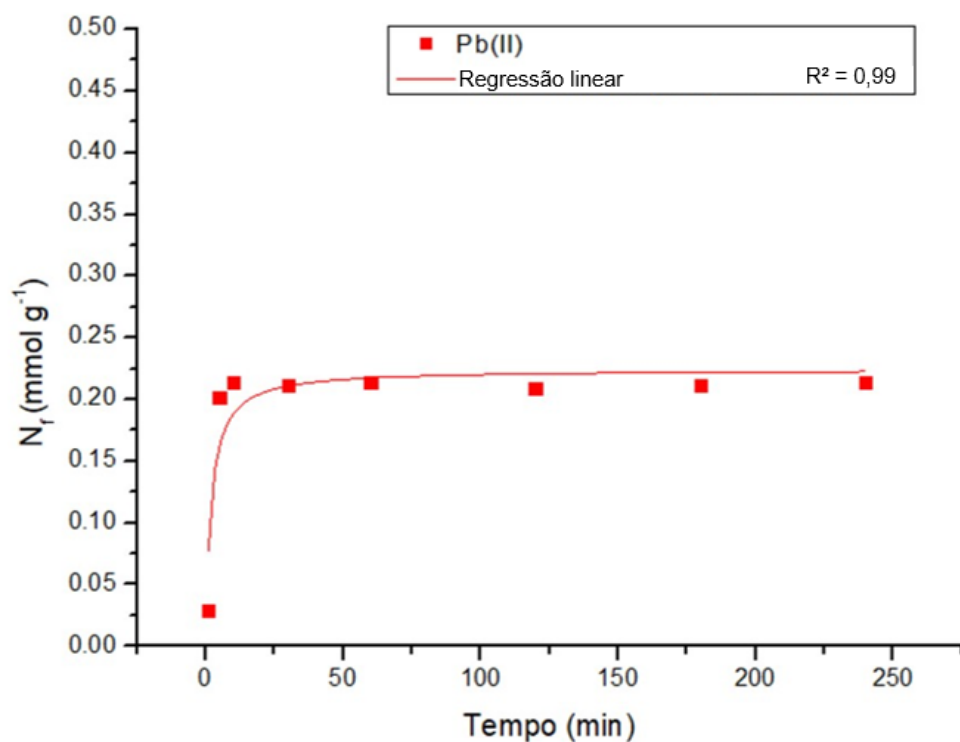
O estudo em função do tempo mínimo de contato foi realizado com o objetivo de verificar a cinética do processo adsorptivo das espécies metálicas pelo material adsorvente do presente estudo. Portanto, realizou-se experimentos variando o tempo de contato do material com a solução com a espécie metálica, a qual teve o pH ajustado de acordo com o obtido pelo pH_{PZC} . Dessa forma, o perfil de adsorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II), por meio da determinação do tempo de contato dinâmico mínimo necessário para que o material atinja o equilíbrio, foi avaliado em função do tempo no intervalo de 1 a 240 minutos. Os resultados obtidos estão representados na Figura 31. De acordo com os resultados, é possível verificar que o material apresenta uma cinética rápida, necessitando de pouco tempo de contato, mais especificamente 5 minutos, para alcançar o equilíbrio de adsorção.

Por fim, para o referido trabalho, essa informação se apresenta com muita relevância para o estudo. Considerando que, pensando na possibilidade de uma futura aplicação do material, usando um sistema para uma escala maior, ressalta-se que a propriedade quanto à cinética rápida, quando em estudo de tempo mínimo de contato para atingir o equilíbrio dinâmico, é crucial e tal aplicação pode ser promissora.

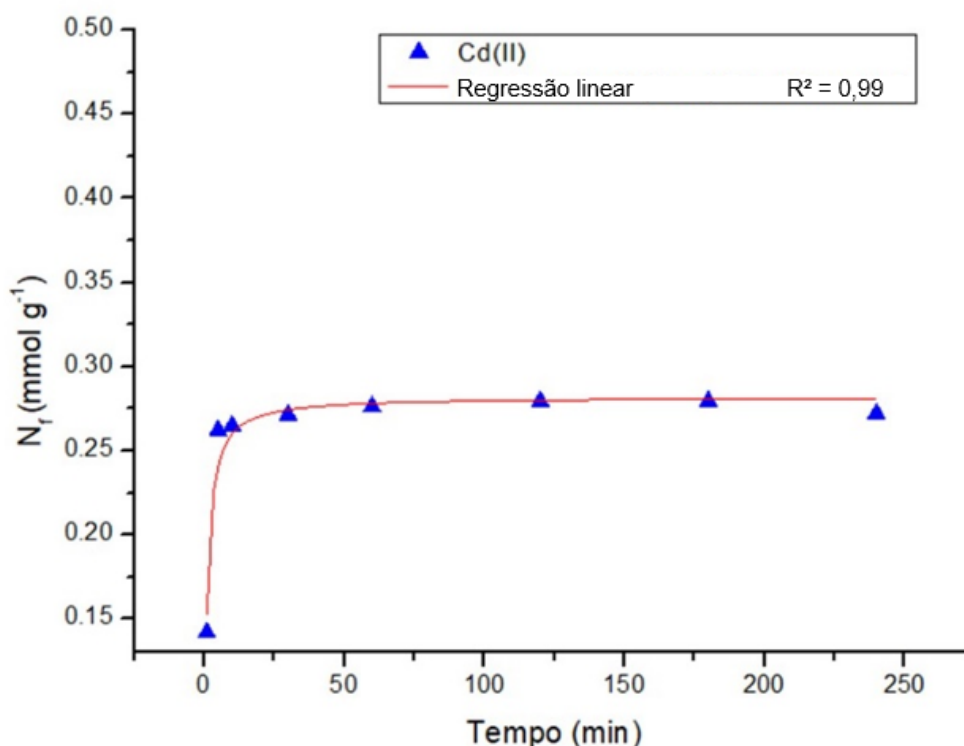
Figura 31. Estudo cinético da adsorção no material CA-MEL em meio aquoso. (a): Cu(II); (b): Pb(II) e (c): Cd(II).



(a)



(b)



(c)

Fonte: Próprio autor.

Após a construção dos gráficos de N_f (mmol g⁻¹) em função do tempo de contato para o experimento cinético, é possível verificar o mecanismo que define o processo de adsorção das espécies metálicas, compreendendo a transferência de massa na solução e também a reação química. Sendo assim, dois modelos foram utilizados e aplicados para interpretar os resultados experimentais. Segundo SPINELLI e colaboradores (SPINELLI et al., 2005), uma boa correlação dos dados cinéticos, revela o mecanismo de adsorção. Comumente utiliza-se alguns modelos para descrever as cinéticas de adsorção: PPO - pseudo-primeira ordem (LAGERGREN, 1898) e PSO - pseudo-segunda ordem (HO e MCKAY, 1999) para a maior parte dos sistemas adsorvente-adsorvato.

O modelo cinético pseudo-primeira ordem descreve um processo de adsorção onde a velocidade de ocupação dos sítios, durante o processo de adsorção, é diretamente proporcional ao número de sítios livres, ou seja, desocupados (SAEED; AKHTER; IQBAL, 2005). Quanto à forma linear da equação de pseudo-primeira ordem está representada pela Equação 31 (AKSU, 2002; CÁCERES et al., 2010).

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (31)$$

Onde q_e e q_t são as concentrações de íons metálicos adsorvidos pela superfície do material (mg g^{-1}) durante o equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente; o k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de adsorção, calculada por meio da inclinação da reta $\log(q_e - q_t)$ versus t .

Em estudo ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, ele descreve o processo de adsorção dos íons metálicos nos sítios ativos do material adsorvente como sendo de natureza química (quimissorção), estabelecido pelo compartilhamento de elétrons, disponíveis em nuvem eletrônica, a qual é estabelecida entre o adsorvente e o adsorvato (HO, 1998).

A equação linear do modelo cinético de pseudo-segunda ordem é representada pela Equação 32.

$$\frac{t}{N_{ft}} = \frac{1}{K_2 N_e^2} + \frac{1}{N_e} \quad (32)$$

Onde N_{ft} representa a capacidade de adsorção avaliada em um certo intervalo de tempo (mmol g^{-1}); N_e corresponde à capacidade de adsorção avaliado no equilíbrio de contato (mmol g^{-1}); k_2 é equivalente a constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1}$), e t é o tempo de contato para cada experimento (min), o qual variou de 1 a 240 minutos.

Em análise por gráfico, o modelo pseudo-segunda ordem serve para descrever o mecanismo se a curva t/N_{ft} versus t for linear (DA'NA e SAYARI, 2011; JORGETTO et al., 2015). De acordo com a Tabela 6, é possível verificar as constantes dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, a taxa de adsorção de cada espécie metálica em estudo, Cu(II), Cd(II) e Pb(II), calculadas a partir das isotermas cinéticas lineares, juntamente com os coeficientes de correlação (R^2) e N_f obtido experimentalmente.

Tabela 6. Valores referentes ao modelo cinético de pseudo-primeira e segunda ordem para os metais Cu(II), Cd(II) e Pb(II).

Metal	Pseudo-primeira ordem				Pseudo-segunda ordem		
	N_f (exp) (mmol g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	q_e (cal.) (mmol g ⁻¹)	R^2	K_2 (mmol g ⁻¹ min ⁻¹)	N_f (cal.) (mmol g ⁻¹)	R^2
Cu(II)	0,349	0,216	0,999	0,171	2,87	0,349	0,999
Cd(II)	0,279	0,229	0,999	0,306	3,59	0,278	0,999
Pb(II)	0,214	0,248	0,999	0,143	4,65	0,215	0,999

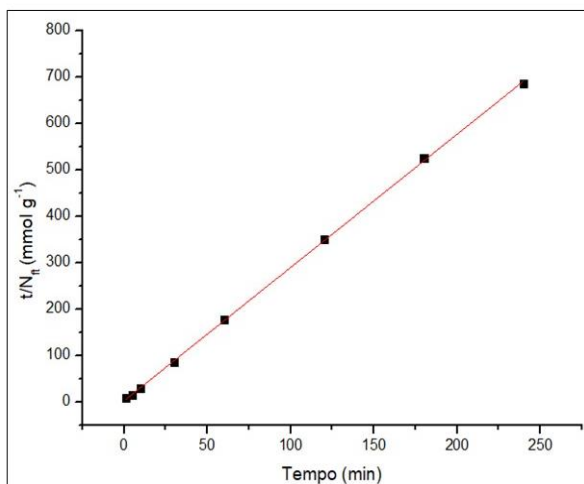
Fonte: Próprio autor.

Por meio dos gráficos e também em análise aos valores obtidos e representados na Tabela 6, é possível verificar que o modelo de pseudo-primeira ordem não se aplica aos dados de adsorção dos íons em estudo no material adsorvente. Fato este que é possível concluir em análise aos valores de constante de velocidade, K_1 , comparados aos valores de K_2 , cuja constante do último é consideravelmente maior. Também se conclui em relação à linearidade (R^2) que foi baixa e também pela grande diferença entre os valores de N_f (mmol g⁻¹) medidos experimentalmente, comparados com o q_e calculado por esse modelo (FENG; GUO; LIANG, 2009).

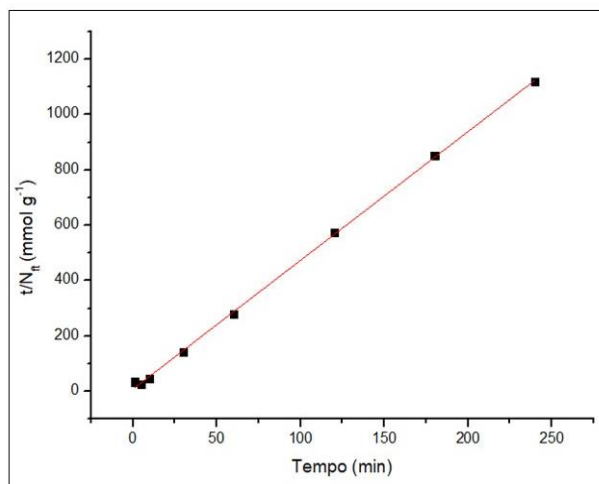
Em relação ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, verifica-se que este apresentou concordância com os dados de sorção para todos os íons do presente estudo. De acordo com as curvas t/N_t versus t , o índice de correlação (R^2) se apresentou mais próxima à 1, além da proximidade entre os valores teóricos de N_f e os valores obtidos experimentalmente. Sendo assim, com base na análise dos coeficientes de correlação (Figura 32), é possível concluir que a adsorção das espécies metálicas na superfície do material adsorvente ocorre por meio do processo de quimissorção, ou seja, este modelo caracteriza a adsorção química, a qual envolve o compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato, como na coordenação química e ligação covalente (LIANG; GUO; FENG, 2009). A adsorção química pode ser rápida se a energia de ativação for nula ou mínima. O adsorvato

então é atraído pelos sítios específicos, presentes na superfície do material, e tende a formar uma monocamada (OLIVEIRA, 2013).

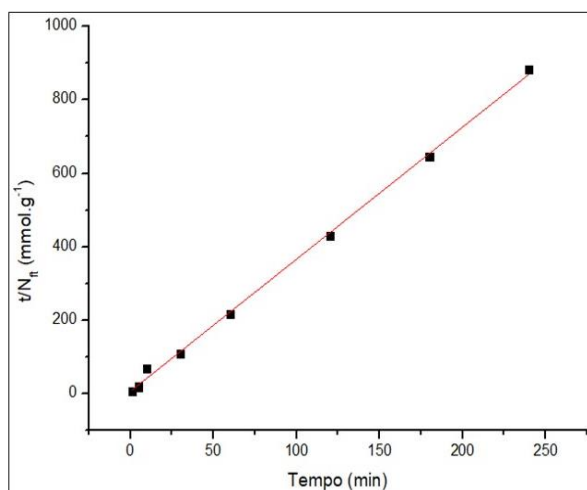
Figura 32. Modelo cinético de pseudo-segunda ordem para sorção de (a): Cu(II); (b): Pb(II) e (c):Cd(II).



(a)



(b)



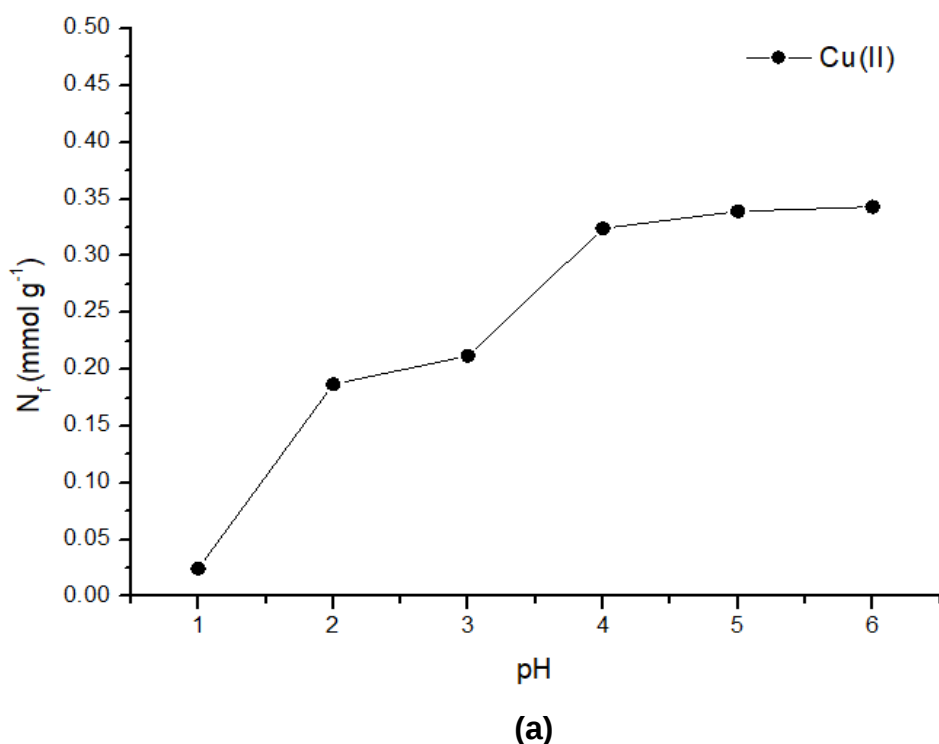
(c)

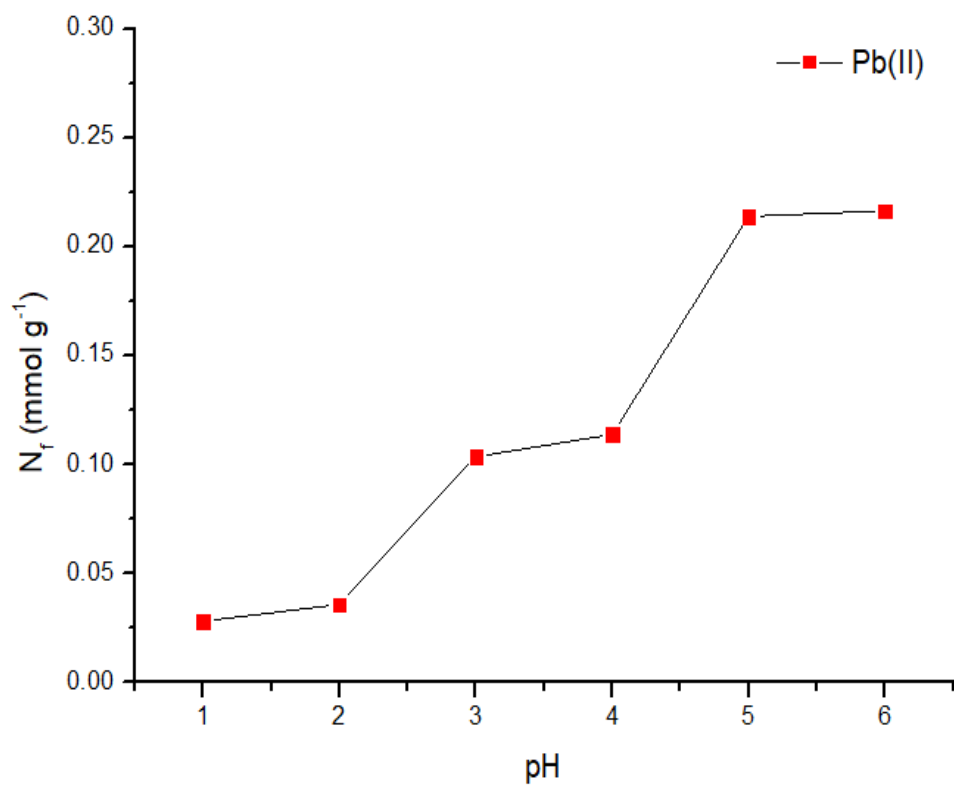
Fonte: Próprio autor.

5.1.3.3 Estudo em função do pH

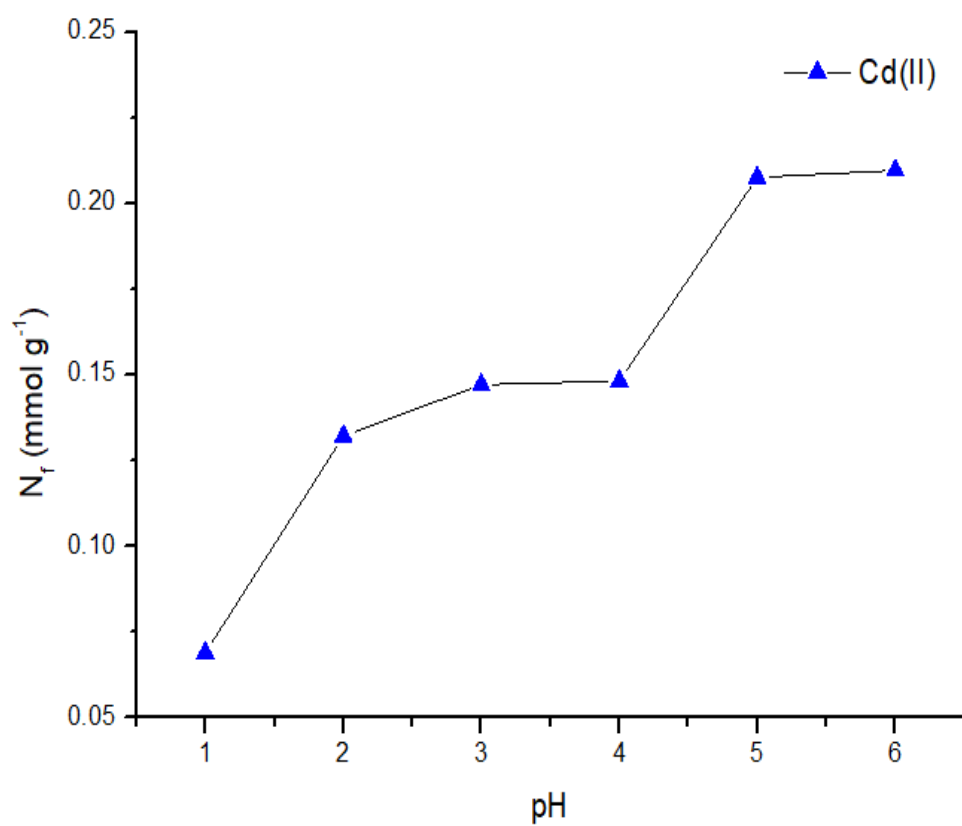
O estudo do potencial hidrogeniônico (pH) é bastante importante quando está em estudo do processo de adsorção de espécies metálicas no material adsorvente. O pH da solução é um dos fatores que mais influenciam na adsorção de íons metálicos, principalmente quando se estuda os processos de extração em fase sólida, já que o equilíbrio pode ser afetado em decorrência da protonação dos sítios de adsorção, fator este atribuído à elevada concentração de íons hidrônios (H_3O^+), a qual corresponde a um valor mínimo para pH. Sendo assim, verificou-se a influência deste parâmetro nos processos de adsorção dos metais Cu(II), Pb(II) e Cd(II), e esse estudo foi realizado utilizando soluções aquosas de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH) de várias concentrações para o ajuste dos valores de pH, o qual variou-se de 1 a 6. Os resultados dos valores de adsorção (mmol g^{-1}) de acordo com o pH está representado na Figura 33 e, de acordo com o comportamento gráfico, é possível verificar a influência dos íons hidrônios (H_3O^+) no processo de adsorção, quando usada em alta ou baixa concentração, implicando diretamente em uma competitividade pelos sítios de interação.

Figura 33. Efeito do pH da solução no processo de adsorção de íons metálicos (a) Cu(II), (b) Pb(II) e (c) Cd(II) na superfície do material adsorvente.





(b)



(c)

Fonte: Próprio autor.

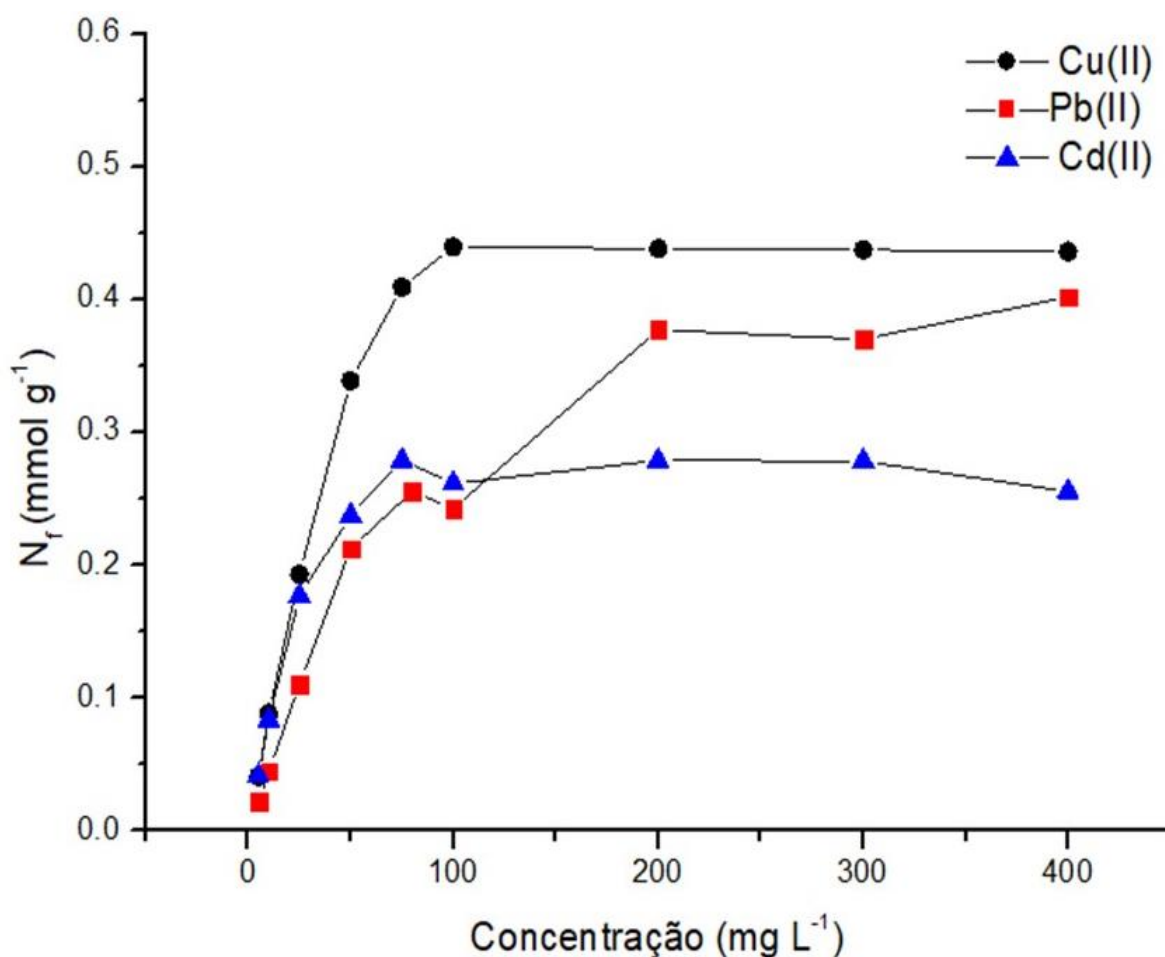
Analisando os gráficos contendo os valores de adsorção para todas as espécies metálicas, verifica-se que o comportamento é praticamente o mesmo, o qual demonstra que a adsorção atinge o ponto máximo a partir do $\text{pH} = 5$, adsorvendo aproximadamente $0,35 \text{ mmol g}^{-1}$ de Cu(II) e $0,20$ para Pb(II) e Cd(II) ; ambos na mesma concentração (100 mg L^{-1}). É visto que, a partir desse valor, até o $\text{pH} = 6$, a adsorção se mantém constante e não apresenta mais influência dos íons hidrônios sobre o equilíbrio de adsorção dessas espécies. É perceptível também que, em valores de pH abaixo de 3, o processo de adsorção é dificultado devido ao fato de que nesta faixa de pH , predomina-se uma alta concentração de íons hidrônios (H_3O^+), deixando os sítios de adsorção protonados, e, com isso, então, ocorre uma competitividade pelos sítios de adsorção. Já com valores de pH maiores que 6 não foram investigados, pois a partir dessa faixa, os íons precipitam em forma de hidróxidos, impossibilitando a adsorção e os estudos. Os valores obtidos no presente estudo corroboram com os valores obtidos por meio do estudo do pH_{PZC} , garantindo que, a partir de um determinado pH , a superfície do material se encontra desprotonado e assim a adsorção é favorecida. Outro fator importante está relacionado ao estudo das aplicações do material em amostras reais, que compreendem os rios e lagos. Por terem valores de pH , comumente encontrados entre 5 e 6, considera-se que o meio não terá influência no processo de adsorção, a qual, por sua vez, será favorecida, e de acordo com o presente estudo, é possível inferir que na faixa descrita não há também protonação da superfície do material, favorecendo o processo adsortivo.

5.1.3.4 Estudo em função da capacidade máxima de adsorção da espécie metálica

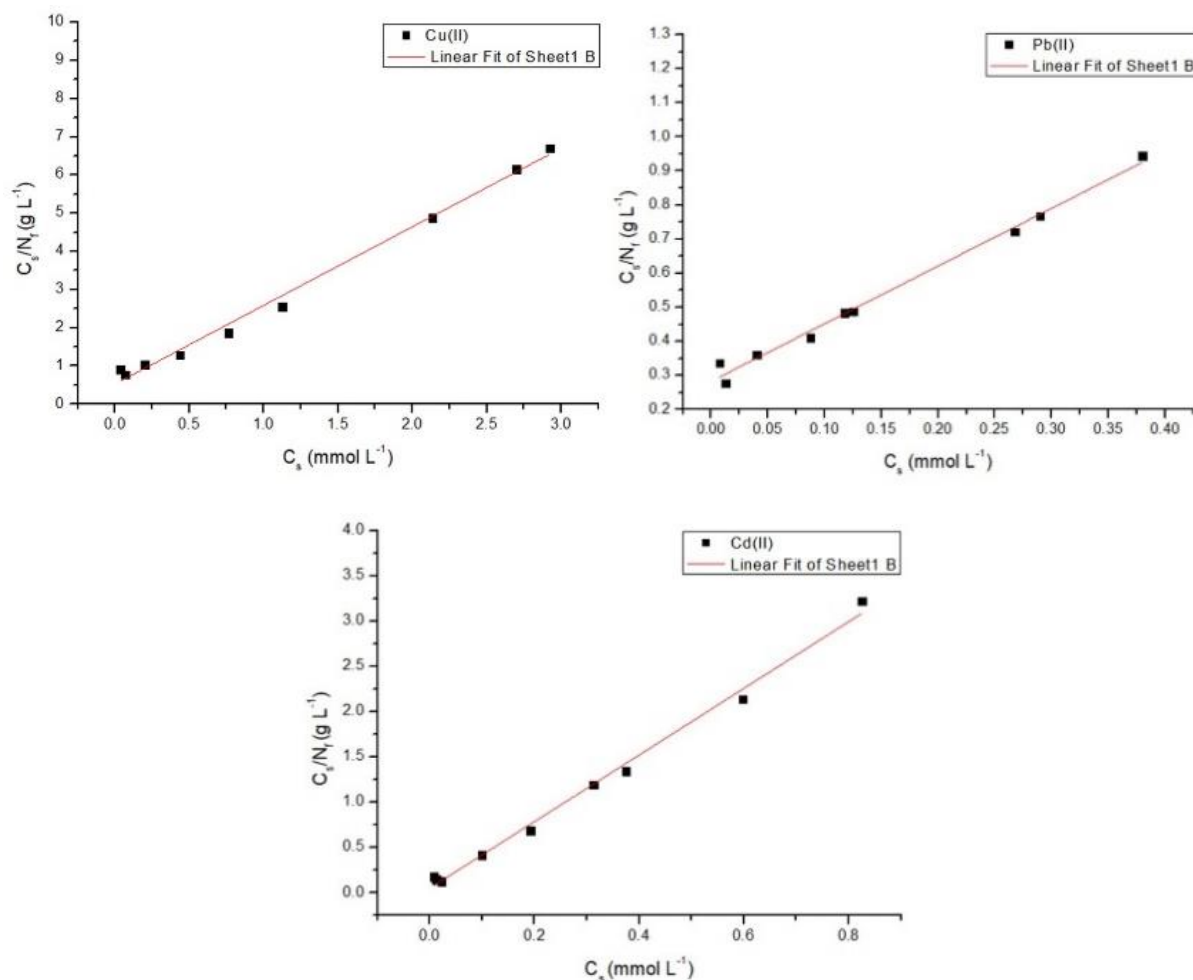
Com o objetivo de verificar a adsorção em função da concentração da espécie metálica, um estudo foi realizado para determinar a capacidade máxima de adsorção quando em contato do material com as espécies metálicas Cu(II) , Pb(II) e Cd(II) . Por meio dos estudos anteriores, determinou-se o tempo mínimo de contato para se estabelecer o equilíbrio dinâmico de adsorção, bem como o valor de pH ótimo para favorecer o processo adsortivo. Com o ajuste dessas variáveis, aumentou-se gradativamente a concentração das espécies metálicas de 1 até 400 mg L^{-1} para verificar a capacidade de adsorção do material, em relação à massa, considerando que o limite máximo de concentração foi estabelecido de acordo com o valor tolerável para não ocorrer a precipitação das espécies metálicas, sendo assim, inviável para o

referido estudo. A Figura 34 apresenta os dados experimentais da capacidade de adsorção (q_e) versus concentração das espécies metálicas em estudo, apresentando assim, um gráfico de uma isoterma de adsorção, representando um comportamento no qual a capacidade máxima é dependente da concentração dos íons das espécies metálicas em fase aquosa, e seu aumento atinge progressivamente a saturação dos sítios de interação do material.

Figura 34. (a) Estudo de adsorção de Cu(II), Pb(II) e Cd(II) em função da concentração para se determinar a capacidade máxima para cada espécie em estudo; (b) Linearização de Langmuir com coeficiente de correlação linear obtidos para cada espécie.



(a)

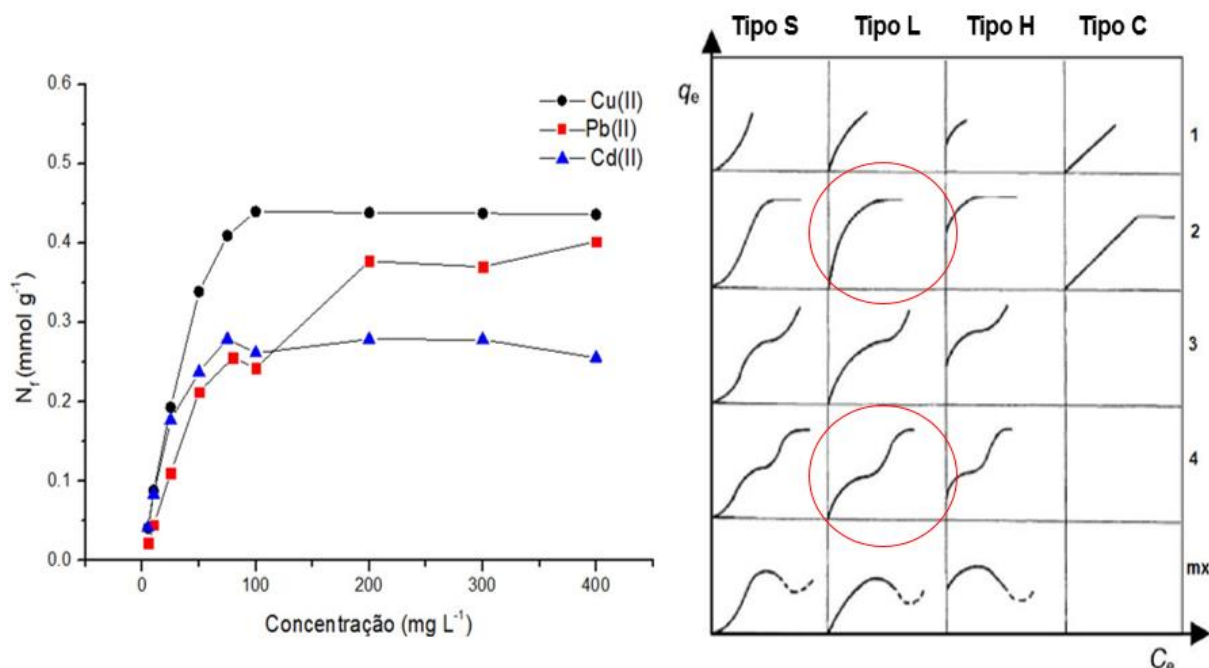


(b)

Fonte: Próprio autor.

Assim, ao analisar o gráfico, verifica-se tendência à adsorção, que é maior para $\text{Cu(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Cd(II)}$. Verifica-se que o aumento da concentração da espécie metálica é diretamente proporcional ao processo de adsorção até um certo valor. Depois, quando atingido esse patamar, verifica-se uma adsorção que se torna constante, cujos valores de N_f são: 0,4388, 0,4071 e 0,2792 mmol g^{-1} , para Cu(II) , Pb(II) e Cd(II) , respectivamente. Quanto à classificação das isotermas de adsorção, de acordo com o método de Giles (GILES et al., 1960), podem ser de quatro classes (S, L, H e C), e também de cinco subgrupos (1, 2, 3, 4 e mx), como apresentado na Figura 35.

Figura 35. Classificação das isotermas de acordo com o método de Giles.



Fonte: Adaptado de GILES et al., 1960.

Mediante a comparação com os modelos propostos por Giles, representados na Figura 35, o modelo de Langmuir (Tipo L) é o que mais apresenta similaridade com o modelo obtido no presente estudo. Neste modelo, há um número definido de sítios para estabelecer a interação necessária, consequentemente o processo de adsorção e, quando ocorre a ocupação de todos os sítios presentes na superfície do material, ocorre a formação de monocamada. Já em relação à classificação dos subgrupos, representados e organizados na horizontal, as espécies metálicas Cu(II) e Cd(II) apresentam isoterma semelhante ao modelo do subgrupo 2, e quanto ao Pb(II), sua isoterma é semelhante ao modelo do subgrupo 4, o qual apresenta ponto de inflexão, indicando a formação de multicamadas (GILES et al., 1960; PATILHA; HERALDY; HIDAYAT, 2016).

Como é observado, os valores de N_f podem sofrer variação de acordo com a natureza do material adsorvente, do íon metálico em estudo e também do meio. Para melhor compreensão quanto ao mecanismo de adsorção das espécies metálicas na superfície do material, dois modelos foram utilizados para descrever o processo, o modelo de Langmuir e o de Freundlich. O primeiro descreve um processo de adsorção de forma homogênea e que ocorre em monocamadas, após saturação de todos os

sítios reacionais na superfície do material, o qual considera-se também que as moléculas adsorvidas não estabelecem interação entre si e os analitos adsorvem em sítios definidos (ALVES, 2012; MURANAKA, 2010). Já o segundo, este descreve a adsorção em multicamadas, considerando a superfície heterogênea, decorrente de interações entre si. O referido modelo não prevê a saturação da superfície.

Pela equação de Langmuir, é possível definir a quantidade de metal adsorvido sobre a superfície do material, N_f (mmol g⁻¹), submetido a uma solução com determinada concentração de metal (mmol L⁻¹) no equilíbrio, de acordo com a Equação 33, o que torna possível uma classificação do material quanto às propriedades adsorptivas.

$$\frac{C_s}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{bN_s} \quad (33)$$

Onde C_s é a concentração da solução em equilíbrio (mmol L⁻¹); N_f é a concentração de íons metálicos adsorvidos por meio da interação com a superfície (mmol g⁻¹); N_s a quantidade máxima de íons de metal adsorvido na monocamada por grama de adsorvente (mmol g⁻¹), que depende do número de sítios de adsorção, e b é uma constante de adsorção que está relacionada à afinidade do adsorvato com esses sítios de ligação.

De acordo com a equação linearizada de Langmuir, os resultados obtidos com base na determinação do coeficiente angular ($1/N_s$), permitem estimar a capacidade máxima de adsorção do material (N_s). Já com base nos valores obtidos para b , para valores altos, sugere-se que as ligações mais intensas estão estabelecidas entre os íons metálicos dissolvidos e presentes em solução, com os sítios de interação que estão no material adsorvente, ou seja, ocorre por uma forte interação estabelecida entre a superfície do material com as espécies metálicas dissolvidas, presentes no meio.

Por outro lado, quanto ao modelo de Freundlich, assim como já mencionado anteriormente, está associado a um mecanismo de adsorção reversível quando em uma superfície heterogênea. A distribuição de energia de adsorção não é uniforme e o processo ocorre em multicamadas (SPINELLI et al., 2005). A equação de Freundlich (Equação 34) está representada a seguir:

$$\log N_f = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_s \quad (34)$$

Onde K_f e $1/n$ são as constantes de Freundlich, as quais estão relacionadas com a capacidade de adsorção, bem como a intensidade de adsorção, respectivamente.

Os parâmetros obtidos pela equação de Langmuir e Freundlich, linearizadas, estão apresentados nas Tabelas 7 e 8, apresentadas a seguir. Analisando essas tabelas, é possível identificar os valores atribuídos aos parâmetros de q_e (experimentais), $q_{\text{máximo}}$ (calculados), ambos representados em mmol g^{-1} , K como a constante em mmol L^{-1} e o coeficiente de correlação linear (R^2) de Langmuir; bem como q_e (experimentais) em mg g^{-1} , K de Freundlich, n é o coeficiente de correlação linear (R^2) para Freundlich.

Tabela 7. Parâmetros obtidos pela aplicação da equação de Langmuir para as espécies metálicas em estudo.

Parâmetros				
Metal	q_e (exp) mmol g^{-1}	q_{max} (cal.) mmol g^{-1}	K_L (mmol L^{-1})	R^2
Cu(II)	0,439	1,88	0,259	0,993
Cd(II)	0,279	19,0	0,0143	0,994
Pb(II)	0,403	3,53	0,167	0,991

*exp=experimental; cal=calculado

Fonte: Próprio autor.

Por meio da análise dos valores obtidos experimentalmente, pode-se observar que a capacidade máxima de adsorção experimental se aproxima dos dados calculados pelo modelo de Langmuir, esse fato tem muita relevância para o presente estudo, pois é possível inferir que apresenta um bom ajuste do modelo para as espécies metálicas testadas, com coeficientes de correlação (R^2)=0,99 para todas as espécies metálicas. A análise ao q_{max} nos remete ao conhecimento quanto ao número total de sítios presentes no material adsorvente para a cobertura da monocamada, ou seja, a saturação de sua superfície (PATILHA; HERALDY, HIDAYAT, 2016). A

constante de Langmuir, representada por K_L , está relacionada com a energia livre de adsorção, onde os valores altos indicam uma forte afinidade da espécie metálica pelos sítios adsorptivos, que podem ser verificados para as espécies metálicas em estudo (NASCIMENTO et al., 2014). O parâmetro de equilíbrio, $R_L > 0$ indica que o processo de adsorção foi favorecido. Já os valores negativos evidenciam a não aplicabilidade da isoterma de Langmuir na condição.

Aplicando-se os dados experimentais na equação de Freundlich linearizada, enfatizando o q_e (experimentais), obtém-se as constantes experimentais K_F e n , com o coeficiente de correlação (R^2) para cada espécie metálica, também apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros obtidos pela aplicação da equação de Freundlich para as espécies metálicas em estudo.

Parâmetros				
Metal	q_e (exp) mg g ⁻¹	K_F [(mg g ⁻¹)/(mg L ⁻¹) ^{1/n}]	n	R^2
Cu(II)	0,439	3,73	-0,291	0,895
Cd(II)	0,279	2,59	-0,318	0,813
Pb(II)	0,403	6,00	-0,269	0,979

*exp=experimental; cal=calculado.

Fonte: Próprio autor.

Comparando as tabelas referentes aos dados obtidos para os modelos de adsorção de Langmuir e Freundlich, verifica-se que, o modelo mais adequado para descrever os dados experimentais da adsorção das espécies metálicas em estudo é o de Langmuir, já que o de Freundlich, apresentou adsorção desfavorável, constatado a partir da intensidade de adsorção (n) que se apresentou menor que 1. Dessa forma, relata-se que o material se apresenta com maior afinidade pelo solvente do que pela espécie metálica. Quando se obtém valor de n igual a 1, a adsorção será linear e as energias serão iguais para todos os sítios de adsorção. Para valores de n superiores a 1, o processo de adsorção é favorecido (ALVES, 2012; MURANAKA, 2010). Além disso, outro fator relevante para o estudo, é em relação à constante de Freundlich (K_F), onde será evidenciada uma capacidade de adsorção alta, em função desse valor,

sendo assim, proporcional. Além disso, verifica-se o coeficiente de correlação (R^2) para as três espécies, que, em comparação ao modelo de Langmuir, se apresentam inferiores.

Em análise aos resultados referentes à adsorção, verifica-se que o material funcionalizado apresenta seletividade pelo metal Cu(II), onde a adsorção máxima foi de 0,4388 mmol g⁻¹, e este valor é consideravelmente alto e se apresenta com destaque dentre os materiais aplicados em estudos já vistos na literatura. A seguir, alguns materiais são expostos para uma comparação dos resultados de adsorção, quando em estudo com o metal Cu(II), Tabela 9.

Tabela 9. Capacidade de adsorção de vários adsorventes para o metal Cu(II).

Adsorvente	Capacidade de Adsorção (mmol g⁻¹)	Referência
Folha de Árvore (Pata de vaca)	0,140	(JORGETTO et al., 2015)
Casca de Café	0,118	(OLIVEIRA et al., 2008)
Biossorvente: <i>Uncaria gambir</i>	0,156	(TONG; KASSIM; AZRAA, 2011)
Folha de Milho em pó	0,0890	(SILVA et al., 2014)
Sílica modificada com 4-amino-2-mercaptopirimidina	0,0123	(JORGETTO et al., 2015)
Sílica modificada com cálix[4]arene	0,0260	(MEMON et al., 2015)
Sílica gel modificada com dietilenotriamina-alginato de cálcio	0,1230	(MORI et al., 2014)
Sílica modificada com polihexametileno guanidina	0,0600	(LOSEV et al., 2015)
Nanocompósito de Polipirrole polimérico/sílica	0,0200	(LIM; SONG; KIM, 2012)

Carvão Ativado funcionalizado com ligante Melamina	0,4388	Presente trabalho.
---	--------	--------------------

Fonte: Próprio autor.

Sobre as propriedades periódicas dos elementos químicos, o raio atômico compreende a distância entre o centro de um átomo e os limites externos de sua eletrosfera. O raio iônico, assim como o nome sugere, é a distância entre o núcleo do átomo e o elétron mais afastado do núcleo, com referência ao seu íon; já o raio iônico hidratado é formado quando o íon atrai moléculas de água em região periférica e quanto menor o íon, maior o raio iônico hidratado. Tabela 10 mostra os valores das propriedades periódicas das espécies metálicas em estudo, representados em Angström (Å).

Tabela 10. Propriedades periódicas das espécies metálicas em estudo.

Metal	Raio Atômico (Å)	Raio Iônico (Å)	Raio Iônico hidratado (Å)
Cu	1,45	0,87	4,19
Cd	1,61	1,09	4,26
Pb	1,54	1,33	4,01

*Å: Ångstrom.

Fonte: (COTTON et al., 1999; HUHEEY et al., 1993).

Em relação às propriedades dos elementos em estudo, o tamanho do raio iônico aumenta na sequência Cu(II) < Cd(II) < Pb(II), enquanto o raio iônico hidratado, condição a que se refere o estudo adsorptivo, apresenta a sequência Pb(II) < Cu(II) < Cd(II), atribuindo maior adsorção para o metal Chumbo (Pb). Já em relação ao raio atômico, essa propriedade se mostrou significativa para o estudo da adsorção das espécies metálicas, se apresentando na ordem crescente: Cu(II) < Pb(II) < Cd(II), indicando que quanto menor o raio atômico, maior a adsorção em meio aquoso. Além dessa análise, ao verificar os valores de N_f obtidos pelas isotermas da Figura 34, verifica-se que o Cu(II) apresentou adsorção maior que a de Pb(II), cujos valores de

raio atômico são 1,45 Å e 1,54 Å, respectivamente, garantindo que a adsorção se apresentou de forma favorável para a primeira espécie metálica, já que seu tamanho de raio é reduzido e ele consegue facilmente acessar os sítios de adsorção, sem sofrer impedimento estérico dos ligantes, presentes na estrutura CA-MEL (SHACKELFORD, 2008). Em análise à capacidade máxima experimental do metal Cd(II), constata-se que o material não apresentou alta afinidade pelo mesmo, o que pode estar relacionado ao fato de ser uma base de Lewis mole, não tendo compatibilidade com a superfície do material adsorvente, além de apresentar maior raio atômico, apresentando dificuldade para acessar os sítios de adsorção do material.

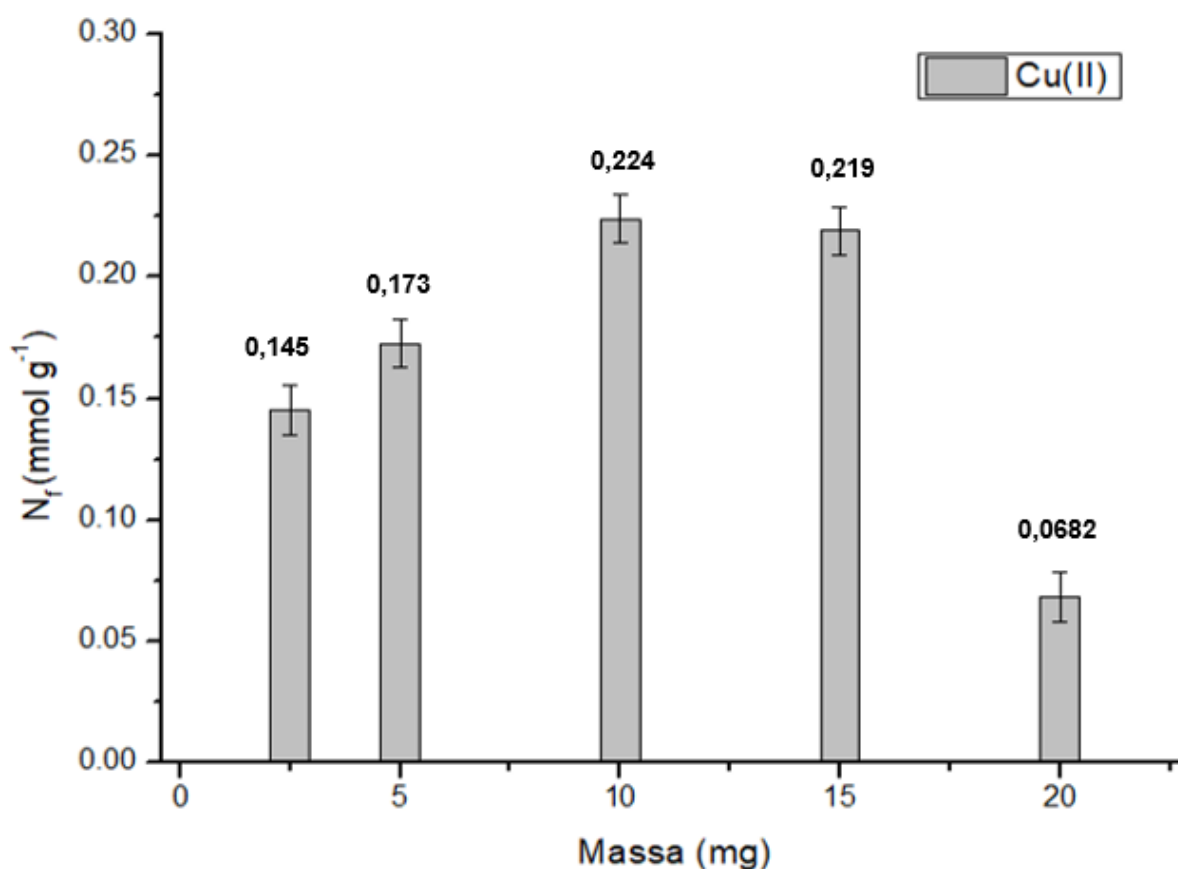
Outro fator relacionado ao processo adsorptivo de espécies metálicas, está relacionado ao conceito de ácidos e bases duros e moles de Lewis. Essa teoria foi proposta por meio de estudo, onde Pearson, em 1963, classificou ácido ou base entre duro, mole ou intermediário. Como pré-requisito para atribuir tal classificação, considera-se o seu tamanho, (raio atômico, como já citado anteriormente) e a polarizabilidade da espécie, fator muito importante para a análise e que se apresentou muito significativa no atual trabalho. Assim, a espécie será classificada como dura quando seu tamanho é pequeno e se apresenta pouco polarizável, enquanto a espécie mole será maior, consideravelmente grande e mais polarizável, como no caso do cádmio. Já as espécies intermediárias, como o próprio nome diz, apresentarão propriedades intermediárias das citadas entre mole e dura. Além do conhecimento prévio e teórico quanto à classificação, estabelece-se que, por meio de regra prática, ácidos duros apresentam afinidade por bases duras, e que ácidos moles apresentam afinidade por bases moles. Essa afinidade está relacionada, especificamente, à formação de complexos, os quais são estabelecidos com maior estabilidade. Quanto em análise aos íons estudados, com base no conceito apresentado, é possível ordená-los de acordo com a sua dureza, de forma crescente, como segue: Cu(II) < Pb(II) < Cd(II), sendo que este último metal, segundo o conceito proposto por Pearson, é classificado como ácido mole, enquanto os outros dois restantes, como ácidos intermediários. Ainda em análise aos referidos valores de N_f , o material apresentou maior afinidade (consequentemente maior seletividade) pelo ácido de Lewis de dureza intermediária Cu(II), seguida pelo Pb(II). Esse fator pode estar relacionado, provavelmente à complexação mais efetiva dessas duas espécies pelos grupos aminos da estrutura do material (nitrogênios apresentam caráter básico) e, como a

estrutura do ligante conta com 3 grupos superficiais, a quantidade também está associada ao caráter citado (PEARSON, 1988).

5.1.4 Otimização do sistema em fluxo para estudos de pré-concentração das espécies metálicas

Diante do levantamento quanto às propriedades adsorptivas do material, realizou-se um estudo para a otimização de parâmetros para aplicação em pré-concentração das espécies metálicas. A técnica de pré-concentração permite uma análise detalhada dos componentes que constituem a amostra, ela tem como objetivo a obtenção de uma sub-fração da original, mas por sua vez, enriquecida com as substâncias de interesse analítico. Suas principais características compreendem uma detecção pontual, ausente de interferentes e que se processa em um tempo razoável (QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001). A avaliação quanto ao estudo de pré-concentração foi realizada por meio do sistema em fluxo contínuo, utilizando a bomba peristáltica, já mencionada anteriormente. Neste estudo, um sistema com bomba peristáltica é usado para impulsionar a solução no interior de um tubo *tygon* ($\varnothing=2,057$ mm), a qual passa pelas partículas da amostra que estão empacotadas em coluna ainda no interior do tubo. Por meio dessa passagem, os íons das espécies metálicas, que estão em solução aquosa, ficam adsorvidos na superfície do material. A solução contendo a espécie metálica em estudo permanece circulando, e a cada passagem pela coluna, mais íons metálicos ficam adsorvidos na superfície do material. Desta forma, após um tempo, a concentração da espécie metálica retida na coluna será maior e, posteriormente, por um sistema de eluição, utilizando um eluente que será percolado na coluna, a espécie metálica é recuperada e quantificada. Para a otimização desse processo, a massa foi testada em um intervalo de 2,5 e 20 mg, com os valores de N_f obtidos, fixou a massa e testou-se a vazão, a qual variou entre 4 e 12 mL min⁻¹, usando uma solução de Cu(II), com concentração de 25 mg L⁻¹, espécie metálica que apresentou maior valor de adsorção dentre os estudos anteriores. Os resultados estão representados na sequência (Figura 36 e 37).

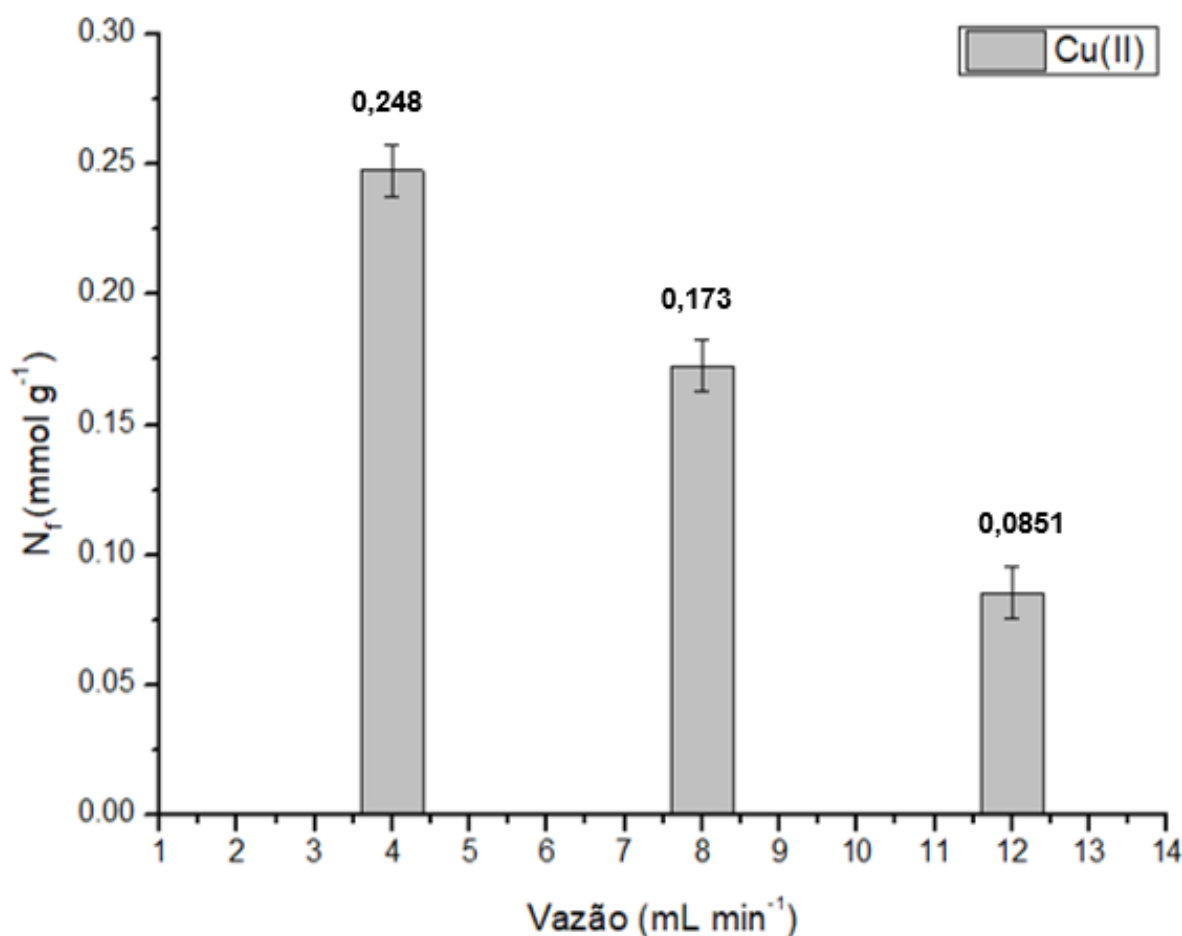
Figura 36. Estudo para otimização do sistema em fluxo para aplicação do material em pré-concentração das espécies metálicas: teste de massa.



Fonte: Próprio autor.

Em análise ao gráfico, verifica-se que ao processar os experimentos usando massa de 10 mg, a adsorção foi mais significativa. Com valores de massa abaixo desse valor, o volume do material ocupado na coluna é baixo, considerando a distribuição sobre a superfície do chumaço de algodão. Sendo assim, há uma diminuição quanto à superfície de contato para a interação com a espécie metálica. Com valor de massa acima de 20 mg, houve uma dificuldade no empacotamento do material na coluna, considerando o estreitamento do tubo *tygon*. Com a utilização de 15 mg, a adsorção se manteve muito similar quando em teste usando 10 mg, porém, o sistema foi otimizado pensando também no menor consumo de reagentes.

Figura 37. Estudo para otimização do sistema em fluxo para aplicação do material em pré-concentração das espécies metálicas: teste de vazão.



Fonte: Próprio autor.

Em análise ao gráfico, verifica-se que ao processar os experimentos com a bomba operando com vazão de 4 mL min⁻¹, a adsorção foi mais significativa, o que pode ser explicado pelo fato de manter um considerável tempo de contato entre a solução e a superfície do material. Assim, é possível inferir também que, quando a solução passa mais lentamente por entre o material empacotado na coluna, a adsorção é maior (ADAMSON e GAST, 1997).

6. CONCLUSÕES

Com base nos objetivos propostos na parte inicial do referido trabalho, os quais compreendem, resumidamente, a síntese e caracterização de um material adsorvente, para posteriormente avaliar a capacidade de adsorção das espécies metálicas Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em meio aquoso, é possível concluir que a funcionalização do carvão ativado utilizando o ligante com moléculas de 1,3,5-Triazina-2,4,6-triamina se processou em uma única etapa e, assim, apresenta vantagem pelo curto tempo de reação para a obtenção do produto final. Além disso, a reação conta com solventes não-tóxicos ao utilizar apenas água e etanol e não gera acúmulo de resíduos, já que a síntese utiliza baixo consumo de reagentes e cujos princípios são pautados de acordo com as vertentes da Química Verde.

Quanto às análises de caracterização, determinou-se um considerável rendimento na síntese de carvão, obtendo-se 35% de amostra após o processo de pirólise; 3,37% (450 °C) e 3,41% (550 °C) de cinzas, valores que apresentam conformidade com outros apresentados em literatura. Verificou-se por meio da técnica de espectroscopia na região do infravermelho, a presença de bandas na região de 3467, 3424 e 1338 cm^{-1} associadas ao grupamento amino, pertencentes à composição do ligante, os quais são responsáveis pela coordenação das espécies metálicas, cuja constatação torna possível inferir sobre a ocorrência da funcionalização inicial. Por meio da titulação pelo método de Boehm, foi possível constatar o caráter básico predominante na superfície do material, o que pode garantir maior interação do ligante e, posteriormente, maior efetividade na complexação das espécies metálicas. A determinação do ponto de carga zero (pH_{PZC}) apresentou a faixa de pH onde a carga global encontra-se próximo à neutralidade, favorecendo o processo de adsorção das espécies envolvidas. O método semi-micro kjeldahl que determinou 1,30% de nitrogênio para o carvão ativado e 2,21% para o carvão ativado funcionalizado, resultado este que foi corroborado pela análise quantitativa por meio de XPS, e ambos podem ser comprobatórios quanto à ocorrência da reação de funcionalização. A microscopia eletrônica de varredura apresentou partículas com tamanhos variados e com alta superfície de contato, o que pode estar relacionada também com a adsorção.

Quanto aos estudos de adsorção das espécies metálicas em estudo, constata-se que o material apresenta uma cinética rápida para os três metais avaliados, atingindo o equilíbrio em apenas 5 minutos de contato. O modelo mais adequado para

descrever os dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem, garantindo que o processo de adsorção é classificado como quimiossorção, descrito pela coordenação estabelecida por meio dos pares de elétrons não-ligantes do adsorvente com o adsorvato. Os resultados de adsorção referentes ao estudo em função do pH se apresentaram maiores em pH próximo de 6,0 ($pH_{pzc}=7,5$) considerando que em valores de pH inferiores, há uma alta concentração de íons hidrônios (H_3O^+), os quais podem estabelecer certa competitividade com as espécies metálicas pelos sítios de adsorção. Após o estudo da linearização das isotermas, de acordo com a equação de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção para as espécies metálicas foram de 0,4388, 0,4071 e 0,2792 mmol g⁻¹, para Cu(II), Pb(II) e Cd(II), respectivamente, apresentando concordância por meio dos coeficientes de correlação (R^2) que foram todos obtidos com valor de 0,99, descrevendo que o mecanismo de adsorção acontece em monocamada. Já em comparação aos métodos utilizados, verifica-se que ambos testados para se determinar a adsorção, tanto em batelada quanto em fluxo, estes não apresentam diferença significativa no processo.

Por fim, em análise aos resultados obtidos, conclui-se que o material apresenta boas propriedades adsorptivas, com grande potencial para aplicação como biossorvente das espécies metálicas Cu(II), Cd(II) e Pb(II) de meio aquoso. Além disso, o presente trabalho apresenta uma otimização de parâmetros para aplicação do material em sistema de pré-concentração em fluxo, os quais podem avaliar outras propriedades adsorptivas relacionadas, atribuindo-lhe também, condições que implicam em favorecimento no processo adsorptivo para possíveis aplicações em amostras reais. Para esse sistema, utiliza-se a bomba peristáltica já citada no presente trabalho, e após o tempo que a solução permanece ciclando em contato com a amostra empacotada em coluna, um eluente é adicionado para promover a dessorção das espécies metálicas anteriormente retidas na coluna. O eluato recolhido é submetido a análises de quantificação direta e essa aplicação é amplamente empregada como uma etapa na sequência analítica voltada para análise de espécies metálicas em amostras ambientais, já que pré-concentrar o analito acarreta em um aumento no sinal gerado (absorção, emissão ou outro), o que torna possível a quantificação de analitos em baixas concentrações, fazendo deste, um trabalho muito relevante para a finalidade de monitoramento de ambientes aquáticos.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-FATTAH, T. M.; HAGGAG, S. M. S.; MAHMOUD, M. E. Heavy metal ions extraction from aqueous media using nanoporous sílica. **Chemical Engineering Journal**, v. 175, p. 117-123, 2011.

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surfaces**. 6th ed., New York, John Wiley e Sons, 1997.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for copper. Atlanta, 2004. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp132.pdf>>. Acesso em 02 mar. 2022.

AHMADPOUR, A.; DO, D. D. The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation. **Carbon**, v. 34, n. 4, p. 471-479, 1996.

AJMAL, M.; KHAN, A. H.; AHMAD, S.; AHMAD, A. Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes. **Water Research**, v. 32, p. 3085-3091, 1998.

AKSU, Z. E. A. Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium (VI) and nickel (II) onto dried activated sludge. **Water Research**, v. 36, p. 3063-3073, 2002.

ALFREDO, A. P. C.; GONÇALVES, G. C.; LOBO, V. S.; MONTANHER, S. F. Adsorção de Azul de Metileno em Casca de Batata Utilizando Sistemas em Batelada e Coluna de Leito Fixo. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 7, n. 6, p. 1909-1920, 2015.

ÁLVAREZ MÉNDEZ, J.; BARCIELA GARCÍA, S.; GARCÍA MARTÍN, R. M.; PEÑA CRECENTE, C.; HERRERO LATORRE. Determination of cadmium and lead in urine samples after dispersive solid-liquid extraction on multiwalled carbon nanotubes by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 106, p. 13-19, 2015.

ALVES, O. C. O. Remoção de aminoácidos aromáticos de soluções aquosas por adsorvente preparado de resíduo agrícola. Tese de Doutorado. UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil, 2012.

ALVES, V. N. Desenvolvimento de uma metodologia de pré-concentração em fluxo utilizando cascas tratadas de Moringa oleifera como bioadsorvente para determinação de Zn (II) em matrizes alcoólicas, Dissertação de Mestrado, UFU, Uberlândia, MG, Brasil, 2010.

ANDRADE, J. K.; ANDRADE, C. K.; FELSNER, M. L.; QUINÁIA, S. P.; ANJOS, V. E. Pre-concentration and speciation of inorganic antimony in bottled water and natural water by cloud point extraction with Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 133, p. 222-230, 2017.

ANISUZZAMAN, S. M.; JOSEPH, C. G.; DAUD, W. M. A. B. W.; KRISHNAIAH, D.; YEE, H. S. Preparation and characterization of activated carbon from *Typha orientalis* leaves. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 6, n. 1, p. 9-21, 2015.

ASHTARI P.; WANG, K.; YANG, X.; HUANG, S.; YAMINI, Y. Novel separation and preconcentration of trace amounts of copper(II) in water samples based on neocuproine modified magnetic microparticles. **Analytica Chimica Acta**, v. 550, n. 1-2, p. 18-23, 2005.

AWASTHI, A.; JADHAO, P.; KUMARI, K. Clay nano-adsorbent: structures, application and mechanism for water treatment. **SN Applied Sciences**, v. 1, n. 9, p. 1-21, 2019.

AYDIN, F.; SOYLAK, M. A novel multi-element coprecipitation technique for separation and enrichment of metal ions in environmental samples. **Talanta**, v. 73, n. 1, p. 134-141, 2007.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. (Ed.). Metais: Gerenciamento da toxicidade. São Paulo: **Atheneu**, p. 554, 2003.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, p. 47-52, 2004.

BAGHERI, H.; AFKHAMI, A.; SABER-TEHRANI, M.; KHOSHSAFAR, H. Preparation and characterization of magnetic anocomposite of Schiff base/silica/magnetite as a preconcentration phase for the trace determination of heavy metal ions in water, food and biological samples using atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 97, p. 87-95, 2012.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4ª. Ed. Bookman, Porto Alegre, 2011.

BANDOSZ, T. J. Surface Chemistry of Carbon Materials. In **Carbon Materials for Catalysis**. Serp, P., & Figueiredo, J.L. (Eds.). p. 58-78, 2009.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. Activated carbon adsorption. **Taylor e Francis Group**, Boca Raton, p. 497, 2005.

BAUTISTA-TOLEDO, I.; FERRO-GARCIA, MA; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILHA, C.; FERNÁNDEZ, J. V. Remoção de bisfenol A da água por carvão ativado. Efeitos das características do carbono e da química da solução. **Ciência e Tecnologia Ambiental**, v. 39, n. 16, p. 6246-6250, 2005.

BEN, H.; RAGAUSKAS, A. J. Comparison for the compositions of fast and slow pyrolysis oils by NMR characterization. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 577-584, 2013.

BERGAMINI, M. F.; VITAL, S. I.; SANTOS, A. L.; STRADIOTTO, N. R. Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120. **Eclética Química**, v. 31, n. 2, p. 45-52, 2006.

BHATTACHARYYA, K.G.; SEN GUPTA, S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. **Adv. Colloid Interface Science**, v.140, p.114–131, 2007.

BOEHM, H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. **Carbon**, v. 32, p. 759-769, 1994.

BOEHM, H. P. Surface oxides on carbono and their analysis: a critical assesment. **Carbon**, v. 40, n. 145, p. 145-149, 2002.

BONIOLO, M. R. Biossorção de Urânio nas cascas de banana. Dissertação (MESTRADO). Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares – Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

BOSSO, S. T.; ENZWEILER, J. Ensaios para determinar a (bio) disponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisão. **Química Nova**, v.31, n. 2, p. 394-400, 2008.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 02 mar. 2021.

BUENO, C. I. C.; CARVALHO, W. A. Remoção de Chumbo (II) em sistemas descontínuos por carvões ativados com ácido fosfórico e com vapor. **Química Nova**, v. 30, n. 08, p. 1911-1918, 2007.

BUENO, M. Y. B. Remoção de Pb, Cr e Cu por Processo Combinado Biossorção / Bioflotação utilizando a Cepa *Rhodococcus Opacus*. Tese de Doutorado, PUC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

CAMPOS, M. L. A. M.; JARDIM, W. F. Aspectos relevantes da biogeoquímica da hidrosfera. **Química Nova na Escola**, Caderno Temático de Química na Escola, n. 5, p. 18-27, 2003.

CARVALHO, L. M.; DA ROSA, M. B. Voltammetric determination of metals in waters and biological fluids using sample mineralization with ultraviolet radiation. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1336-1342, 2008.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de Físico-Química**. 1ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnico Científicos, 1995.

CASTRO, G. R.; JORGETTO, A. O.; WONDRAK, M. H. P.; SILVA, A. C. P. Cassava use for environmental purpose: Removal of metal species from water. In: Cassava, production, nutritional properties and health effects. New York, p. 139-159, 2014.

CASTRO, R. S. D.; CAETANO, L.; FERREIRA, G.; PADILHA, P. M.; SAEKI, M. J. S.; ZARA, L. F.; MARTINES, M. A. U.; CASTRO, G. R. Banana peel applied to the solid phase extraction of copper and lead from river water: preconcentration of metal ions with a fruit waste. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 6, p. 3446- 3451, 2011.

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental – www.cetesb.sp.gov.br acessado em dezembro de 2005.

CHIANG, H. L.; HUANG, C. P.; CHIANG, P. C. The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment, **Chemosphere**, v. 47, n. 3, p. 257-265, 2002.

CHINGOMBE, P.; SAHA, B.; WAKEMAN, R. J. Surface modification and characterization of a coal-based activated carbon. **Carbon**, v. 43, n. 15, p. 3132-3143, 2005.

COSTA, T. G.; BIANCHI, M. L.; PROTÁSIO, T. P.; TRUGILHO, P. F.; PEREIRA, A. J. Qualidade da madeira de cinco espécies de ocorrência no cerrado para produção de carvão vegetal. **Cerne** 20, p. 37-46, 2014.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G.; MURILLO, C. A.; BOCHMANN, M. **Advanced inorganic chemistry**. 6a ed. New York: John Wiley e Sons; p. 259, 599 e 1303, 1999.

CRINI, G. Recents developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, v. 30, p. 38–70, 2005.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1061–1085, 2006.

DA'NA, E.; SAYARI, A. Adsorption of copper on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: Equilibrium properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 1, p. 445-453, 2011.

DE GENNARO, L. D. Lead and the developing nervous system. **Growth Development and Aging**, v. 66, n. 1, p. 43-50, 2002.

DEMIRBAS. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 72, p. 243-248, 2004.

DE SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise dos componentes principais: um tutorial, parte I. **Química Nova**, v. 35, p. 223-229, 2012.

DIAGBOYA, P. N. E.; DIKIO, E. D. Silica-based mesoporous materials; emerging designer adsorbents for aqueous pollutants removal and water treatment. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 266, p. 252-267, 2018.

DUARTE, L. J. N.; CANSELIER, J. P. Extração no ponto nuvem de compostos orgânicos homólogos e isômeros. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 426-432, 2005.

EMBRAPA. Métodos de Análises de Tecidos Vegetais Utilizados na Embrapa Solos. Circular Técnica No 6 - **Manual de Solos**, p. 41, 2000.

ESTEVES, F.A. Fundamentos de Limnologia. 2ª ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

EZODDIN, M.; SHEMIRANI, F.; ABDI, K. H.; SAGHEZCHI, M. K.; JAMALI, M. R. Application of modified nano-alumina as a solid phase extraction sorbent for the preconcentration of Cd and Pb in water and herbal samples prior to flame atomic absorption spectrometry determination. **Journal of Hazardous Materials**, v. 178, n. 1/3, p. 900-905, 2010.

FERREIRA, G.; CAETANO, L.; CASTRO, R. S. D.; PADILHA, P. M.; CASTRO, G. R. Synthesis, characterization, and application of modified silica in the removal and preconcentration of lead ions from natural river water. **Clean Technology and Environmental Policy**, v.13, n. 2, p. 397-402, 2011.

FIGUEIREDO, J. L.; PEREIRA, M. F. R.; FREITAS, M. M. A.; ORFAO, J. J. M. Modification of the surface chemistry of activated carbons. **Carbon**, v. 37, n. 9, p.1379-1389, 1999.

FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L. B. **Princípios das operações unitárias**. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, p. 670, 1982.

GERMINIANO, T. O.; CORAZZA, M. Z.; SEGATELLI, M. G.; RIBEIRO, E. S.; YABE, M. J. S.; GALUNIN, E.; TARLEY, C. R. T. Synthesis of novel copper ion-selective material based on hierarchically imprinted cross-linked poly(acrylamide-co-ethylene glycol dimethacrylate). **Reactive and Functional Polymers**, v. 82, p. 72-80, 2014.

GERT STRAND. Activated carbon for purification of alcohol: and some useful distillation tips. Malmoe: Box 50221, p. 28, 2001.

GHAEDI, A. M.; GHAEDI, M.; VAFAEI, A.; IRAVANI, N.; KESHAVARZ, M.; RAD, M.; TYAGI, I.; AGARWAL, S.; GUPTA, V. K. Adsorption of copper (II) using modified activated carbon prepared from Pomegranate wood: Optimization by bee algorithm and response surface methodology. **Journal of Molecular Liquids**, v. 206, p. 195-206, 2015.

GHAEDI, M.; AHMADI, F.; SOYLAK, M. Preconcentration and separation of nickel, copper and cobalt using solid phase extraction and their determination in some real samples. **Journal Hazardous Materials**, v. 147, n. 1-2, p. 226-23, 2007.

GHAEDI, M.; TAVALLALI, H.; SHOKROLLAHI, A.; ZAHEDI, M.; MONTAZEROZHORI, M.; SOYLAK, M. Flame atomic absorption spectrometric determination of zinc, nickel, iron and lead in different matrixes after solid phase extraction on sodium dodecyl sulfate (SDS)-coated alumina as their bis (2-hydroxyacetophenone)-1, 3-propanediimine chelates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2/3, p. 1441-1448, 2009.

GIBSON, L. J. Inside Plants: An Engineering's View of the Arnold Arboretum. 2012. Harvard University. Disponível em: < <http://arnoldia.arboretum.harvard.edu/pdf/articles/2012-70-2-inside-plants-an-engineer-s-view-of-the-arnold-arboretum.pdf> >

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N; SMITH, D. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, v. 846, p. 3973–3993, 1960.

GLÓRIA, N. A.; CATANI, R. A.; MATUO, T. Método do EDTA na determinação do cálcio e magnésio" trocável" do solo. Anais da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, v. 21, p. 219-228, 1964.

GOMES, L. A. M.; PADILHA, P. M.; MOREIRA, J. C.; FILHO, N. L. D.; GUSHIKEN, Y. Determination of metal ions in ethanol fuel after preconcentration on a 5-amino-1,3,4-thiadizole-2-thiol modified silica gel. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 5, p. 494-498, 1998.

GUILARDUCI, V. V. DA S.; MESQUITA, J. P.; MARTELLI, P. B.; GORGULHO, H. de F. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226–1232, 2006.

GUIMARÃES, I. S. Oxidação de carvões ativados de endocarpo de coco da baía com soluções de HNO₃ e uma investigação sobre o método de Boehm. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, p. 63, 2006.

GUO, J.; LUA, A. C. Textural and chemical characterizations of activated carbon prepared from oil-palm stone with H₂SO₄ and KOH impregnation. **Microporous and mesoporous materials**, v. 32, p. 111-117, 1999.

GUO, Y. P.; ROCKSTRAW, D. A. Carvões Ativados Preparados a partir de Casca de Arroz por Ativação de Ácido Fosfórico em Uma Etapa. **Materiais Microporosos e Mesoporosos**, v. 100, p. 12-19, 2007.

GUPTA, V. K.; RASTOGI, A. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by nonliving algal biomass *Oedogonium* sp. from aqueous phase. **Journal Hazardous Materials**, v. 153, p. 759–766, 2008.

HAILU, S. L.; NAIR, B. U.; REDI-ABSHIRO, M.; TESSEMA, DIAZ, I.; TESSEMA, M. Preparation and characterization of cationic surfactant modified zeolite adsorbent material for adsorption of organic and inorganic industrial pollutants. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 3319-3329, 2017.

HANNINEN, H.; AITIO, A.; KOVALA, T.; LUUKKONEN, R.; MATIKAINEN, E.; MANNELIN, T. Occupational exposure to lead and neuropsychological dysfunction. **Occupation and Environmental Medicine**, v. 55, n. 3, p. 202-209, 1998.

HAYASHI, J.; KAZEHAHA, A.; MUROYAMA, K.; WATKINSON, A. P. Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation. **Carbon**, v. 38, p. 1873-1878, 2000.

HERNÁNDEZ-BORGES, J.; BORGES-MIQUEL, T. M.; RODRÍGUEZ-DELGADO, M. A.; CIFUENTES, A. Sample treatments prior to capillary electrophoresis-mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1153, n. 1/2, p. 214-226, 2007.

HERRERO LATORRE, C.; MÉNDEZ, J. A.; GARCÍA, J. B.; MARTÍN, S. G.; CRECENTE, P. Carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbents prior to atomic spectrometric determination of metal species: a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 749, p. 16-35, 2012.

HIRATA, R.; SUHOGUSOFF, A. V.; MARCELLINI, S. S.; VILLAR, P. C.; MARCELLINI, L. Estudo de águas subterrâneas. A revolução silenciosa das águas subterrâneas no Brasil: uma análise da importância do recurso e os riscos pela falta de saneamento. [São Paulo]: Instituto Trata Brasil. Disponível em: <https://repositorio.usp.br/directbitstream/e7d9e125-7b22-4706-915b-a397f8a91784/2928658.pdf>. Acesso em: 08 nov. 2022., 2019.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Trans IChemE**, v. 76, p. 332-340, 1998.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren Kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, p. 171-177, 2004.

HUANG, X.; CHANG, X.; HE, Q.; CUI, Y.; ZHAI, Y.; JIANG, N. Tris(2-aminoethyl) amine functionalized sílica gel for solid-phase extraction and preconcentration of Cr(III), Cd(II) and Pb(II) from waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 1, p. 154-160, 2008.

HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. Inorganic chemistry: principles of structure and reactivity. 4^a ed. New York: Harper Collins College; p. 160, 161, 226 e 227, 1993.

JANKOWSKA, H.; SWIATKOWSKI, A.; CHOMA, J. **Active Carbon**. Chichester: Ellis Horwood, 1991.

JARDIM, I. C. S. F. Extração em fase sólida: fundamentos teóricos e novas estratégias para preparação de fases sólidas. **Scientia Chromatographica**, v. 2, n. 1, p. 13-25, 2010.

JIANG, L.; HU, X.; YIN, D.; ZHANG, H.; YU, Z. Occurrence, distribution and seasonal variation of antibiotics in the Huangpu River, Shanghai, China. **Chemosphere**, v. 82, n. 6, p. 822-828, 2011.

JORGETTO, A. O.; SILVA, A. C. P.; CAVECCI, B.; BARBOSA, R. C.; MARTINES, M. A. U.; CASTRO, G. R. Cassava root husks as a sorbent material for the uptake and preconcentration of cadmium(II) from aqueous media. **Orbital: the Electronic Journal of Chemistry**, v. 5, n. 3, p. 206-212, 2014.

JORGETTO, A. O.; SILVA, A. C. P.; WONDRAK, M. H. P.; SILVA, R. I. V.; VELINI, E. D.; SAEKI, M. J.; PEDROSA, V. A.; CASTRO, G. R. Multilayer adsorption of Cu(II) and Cd(II) over Brazilian Orchid Tree (Pata-de-vaca) and its adsorptive properties. **Applied Surface Science**, v. 345, p. 81-89, 2015.

JORGETTO, A. O.; SILVA, R. I. V.; SAEKI, M. J.; BARBOSA, R. C.; MARTINES, M. A. U., JORGE, S. M. A.; SILVA, A. C. P.; SCHNEIDER, J. F.; CASTRO, G. R. Cassava root husks powder as green adsorbent for the removal of Cu(II) from natural river water. **Applied Surface Science**, v. 288, p. 356-362, 2014.

JUANG, R.; WU, F.; TSENG, R. Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 201, p. 191-199, 2002.

KADIRVELU, K.; THAMARAISELVI, K.; NAMASIVAYAM, C. Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbono prepared from an agricultural solid waste. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 76, n. 1, p. 63–65, 2001.

KANG, K. C.; KIM, S. S.; CHOI, J. W.; KWON, S. H. Sorption of Cu²⁺ and Cd²⁺ onto acid- and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 14, n. 1, p. 131-135, 2008.

KARMANN, I. Ciclo da água, água subterrânea e sua ação geológica. In: TEIXEIRA, W.; TOLEDO, M. C. M. de; FAIRCHILD, T. R.; TAIOLI, F. (Orgs.). Decifrando a Terra. São Paulo: Companhia Editora Nacional, 2000.

KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R. Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 124, n. 1-3, p. 192– 199, 2005.

KLAASSEN, C. D. Casarett and Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons; Sixth Edition; McGraw-Hill; 812-837; USA; 2001;

LAGERGREN, S. Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LANPHEAR, B. P.; DIETRICH, K.; AUINGER, P.; COX, C. Cognitive deficits associated with blood lead concentrations <10 microg/dL in US children and adolescents. **Public Health Rep**, v. 115, n. 6, p. 521-529, 2000.

LATORRE, C.; MÉNDEZ, J. A.; GARCÍA, J. B.; MARTÍN, S. G.; CRECENTE, R. M. P. Carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbents prior to atomic spectrometric determination of metal species: a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 749, p. 16-35, 2012.

LEGROURI, K.; KHOUYA, E.; EZINE, M.; HANNACHE, H.; DENOYEL, R.; PALLIER, R.; NASLAIN, R. Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid. **Journal of Hazardous Materials**, v. 118 p. 259–263, 2005.

LIANG, S.; GUO, X.; FENG, N.; TIAN, Q. Adsorção de Cu²⁺ e Cd²⁺ de solução aquosa por casca de laranja modificada com ácido mercapto-acético. **Colóides e Superfícies B**, v. 73, p. 10-14, 2009.

LIM, C. W., SONG, K., KIM, S. H. Synthesis of PPy/silica nanocomposites with cratered surfaces and their application in heavy metal extraction. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, p. 24-28, 2012.

LIMA, V. F.; MERÇON, F. Metais Pesados no Ensino de Química. Química Nova na Escola, vol. 33, nº 4, novembro 2011. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc33_4/199-CCD-7510.pdf>. Acesso em: 22/01/2021.

LLAVER, M.; FIORENTINI, E. F.; OVIEDO, M. N.; QUINTAS, P. Y.; WUILLOUD, R. G. Elemental speciation analysis in environmental studies: latest trends and ecological impact. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 18, n. 22, 12135, 2021.

LOSEV, V. N.; BUYKO, O. V.; TROFIMCHUK, A. K.; ZUY, O. N. Sílica sequentially modified with polyhexamethylene guanidine and Arsenazo I for preconcentration and ICP–OES determination of metals in natural waters. **Microchemical Journal**, v. 123, p. 84-89, 2015.

LOUREIRO, B. A.; VIEIRA, T. A. S.; COSTA, L. J.; SILVA, A. B.; ASSIS, M. R.; TRUGILHO, P. F. Selection of superior clones of *Corymbia* hybrids based on wood and charcoal properties. *Maderas*. **Ciencia y Tecnología, Concepción**, v. 21, n. 4, p. 619-630, 2019.

LUNA, A. S. **Química analítica ambiental**. Rio de Janeiro: UERJ, 2003.

MACEDO, A. N.; ALMEIDA, M. R.; QUADROS, A. L. Carbonato de cálcio ou cálcio quelado: Elucidando essa dúvida por meio de estudo de caso. **Química Nova**, v. 44, p. 659-666, 2021.

MADDOCK, J. E. L.; CARVALHO, M. F.; SANTELLI, R. E.; MACHADO, W. Contaminant metal behavior during re-suspension of sulphidic estuarine sediments. **Water, Air and Soil Pollution**, n. 181, p. 193-200, 2007.

MAGODA, C.; NOMNGONGO, P. N.; MABUBA, N. Magnetic iron–cobalt/silica nanocomposite as adsorbent in micro solid-phase extraction for preconcentration of arsenic in environmental samples. **Microchemical Journal**, v. 128, p. 242-247, 2016.

MANAHAN, S. E. **Environmental Science e Technology**. Boca Raton: Lewis Publishers, p. 844, 1997.

MARCONDES, D. A. S.; VELINI, E. D.; MARTINS, D.; TANAKA, R. H.; CARVALHO, F. T.; CAVENAGHI, A. L.; BRONHORA, A. A. Eficiência de fluridoneno controle de plantas aquáticas submersasno reservatório de Jupia. **Planta Daninha**, v. 21, n. spe, p. 69-77, 2002.

MARQUES, P. A.; PINHEIRO, H. M.; TEIXEIRA, J. A.; ROSA, M. F. Removal efficiency of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) by waste brewery biomass: pH and cation association effects. **Desalination**, v. 124, p. 137-144, 1999.

MARSH, H.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Activated Carbon**. [S.l: s.n.], 2006.

MASHHADIZADEH, M. H.; AMOLI-DIVAA, M. Atomic absorption spectrometric determination of Al³⁺ and Cr³⁺ after preconcentration and separation on 3-mercaptopropionic acid modified silica coated-Fe₃O₄ nanoparticles. **Journal Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, p. 251-258, 2013.

MASHHADIZADEH, M. H.; KARAMI, Z. Solid phase extraction of trace amounts of Ag, Cd, Cu, and Zn in environmental samples using magnetic nanoparticles coated by 3-(trimethoxysilyl)-1-propanthiol and modified with 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole and their determination by ICP-OES. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1/3, p. 1023-1029, 2011.

MATOS, A. M. M. V; LOURENÇO, A. R.; BOVE, C. P. Typhaceae in Flora do Brasil 2020 em construção. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <http://floradobrasil.jbrj.gov.br/reflora/floradobrasil/FB15032>. Acesso em: 13 jul. 2020.

MEDEIROS, L. L. Remoção de cobre (II) de soluções aquosas por carvões ativados de bagaço de cana-de-açúcar e endocarpo de coco da baía isentos de tratamentos químicos superficiais. Programa de Pós-Graduação em Química, UFPB. Tese de Doutorado, p. 99, 2008.

MEMON, F. N.; KARA, H.; SHAHABUDDIN, M.; AYYILIDIZ, H. F.; KENARD, A.; TOPKAFA, M.; SHERAZI, S. T. H.; MEMON, N. A.; DURMAZ, F.; TARHAN, I. Application of central composite design for the optimization of on-line solid phase extraction of Cu²⁺ by calix[4]arene bonded sílica resin. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 146, p. 158-168, 2015.

MENEZES, M. L.; MOREIRA, J. C.; CAMPOS, J. T. S. Adsorption of various ions from acetone and ethanol on silica gel modified with 2,3 and 4-aminobenzoate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 179, n. 1, p. 207-210, 1996.

MESTRE, A. S.; PIRES, J.; NOGUEIRA, J. M. F.; CARVALHO, A. P. Activated carbons for the adsorption of ibuprofen. **Carbon**, v. 45, p. 1979-1988, 2007.

MOHAN, D.; PITTMAN, C. U. Arsenic removal from water / wastewater using adsorbents — A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, p. 1–53, 2006.

MOHAN, D.; SINGH, K. P. Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse - an agricultural waste. **Water Research**, v. 36, p. 2304, 2002.

MOLINARI, F. P. (Ed.). Cassava: production, nutritional properties and health effects. **New York: Nova Science Publishers**, 2014.

MOREIRA, A. C. O.; REIMANN, M. T. W.; SALLES, T. R.; RODRIGUES, H. B.; BRUCKMANN, F. S.; RHODEN, C. R. B. In: 59º Congresso Brasileiro de Química, João Pessoa-PA, **Magnetização fácil e direta do carvão ativado**, 2019.

MOREIRA, J. C.; GUSHIKEN, Y. Preconcentration of metal ions on silica gel modified with 3 (1-imidazolyl) propyl groups. **Analytica Chimica Acta**, v. 176, p. 263-267, 1985.

MORENO-CASTILLA, C.; LÓPEZ-RAMÓN, M. V.; CARRASCO-MARÍN, F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. **Carbon**, v. 38, n. 14, p. 1995-2001, 2000.

MORI, M.; SUSUKI, T.; SUGITA, T.; NAGAI, D.; HIRAYAMA, K.; ONOZATO, M.; ITABASHI, H. Heavy metal adsorptivity of calcium-alginate-modified diethylenetriamine-sílica gel and its application to a flow analytical system using flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 840, p. 42-48, 2014.

MORIZONO, H.; OSHIMA, T.; BABA, Y. Liquid-liquid extraction of transition metal íons with na alkylhistidine extractant. **Separation and Purification Technology**, v. 80, n. 2, p. 390-395, 2012.

MORTATTI, J.; PROBST, J. L. **Hidrogeoquímica de bacias de drenagem**, 1998.

MOZETO, A. A.; JARDIM, W. de F. A Química ambiental no Brasil. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 7-11, 2002.

MURANAKA, C. T. Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (poa) para tratamento de efluentes contendo fenol. Tese de Doutorado, Escola Politécnica USP, São Paulo, SP, Brasil, 2010.

NAKANISHI, K.; TOMITA, M.; KATO, K. Synthesis of amino-functionalized mesoporous silica sheets and their application for metal ion capture. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 3, n. 1, p. 70-76, 2015.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. **Dyes and Pigments**, v. 54, n. 1, p. 47-58, 2002.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1ª ed. Imprensa Universitária, Fortaleza, 2014.

NEGHLANI, P. K.; RAFIZADEH, M.; TAROMI, F. A. Preparation of aminated-polyacrylonitrile nanofiber membranes for the adsorption of metal ions: Comparison with microfibers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 182-189, 2011.

NEVES, T. A.; PROTÁSIO, T. de P.; COUTO, A. M.; TRUGILHO, P. F.; SILVA, V. O.; VIEIRA, C. M. M. Avaliação de clones de Eucalyptus em diferentes locais visando à produção de carvão vegetal. **Pesquisa Florestal Brasileira**, Colombo, v. 31, n. 68, p. 319-330, 2011.

NGEONTAE, W.; AEUNGMAITREPIROM, W.; TUNTULANI, T. Chemically modified sílica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II). **Talanta**, v. 71, n. 3, p. 1075-1082, 2007.

NGEONTAE, W.; AEUNGMAITREPIROM, W.; TUNTULANI, T.; IMYIM, A. Highly selective preconcentration of Cu(II) from seawater and water samples using amidoamidoxime sílica. **Talanta**, v. 78, n. 3, p. 1004–1010, 2009.

NORDBERG, G. F.; NOGAWA, K.; NORDBERG, M.; FRIBERG, L. Cádmio. In: Capítulo 23 do **Manual de Toxicologia de Metais**. 3ª edição. Amsterdã, Holanda: Elsevier; p. 479, 2007.

NRIAGU, J. O.; PACYNA, J. M. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace metals. **Nature**, v. 333, p. 134-139, 1988.

OLIVEIRA, F. M. Resíduos agroindustriais como adsorventes para remoção de azul de metileno em meio aquoso. PPGQ/GO – Goiânia – GO, 163p. (dissertação de mestrado), 2016.

OLIVEIRA, R. F. Estudo de adsorção de cromo hexavalente em altas concentrações. Dissertação de Mestrado, UFRS, Porto Alegre, RS, Brasil, 2013.

OLIVEIRA, W. E.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; ROCHA, S. D. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 3, p. 1073-1081, 2008.

ONU BR – NAÇÕES UNIDAS NO BRASIL – ONU BR. A **Agenda 2030**, 2015. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/pos2015/agenda2030/>>

PAIVA, R. F. P. S.; SOUZA, M. F. P. Associação entre condições socioeconômicas, sanitárias e de atenção básica e a morbidade hospitalar por doenças de veiculação hídrica no Brasil. **Cad. Saúde Pública**; 34(1):e00017316, 2018.

PAN, B.; PAN, B.; ZHANG, W.; LV, L.; ZHANG, Q.; ZHENG, S. Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, p. 19–29, 2009.

PAN, J.; JIANG, J.; XU, R. Adsorption of Cr(III) from acidic solutions by crop straw derived biochars. **Journal of Environmental Sciences**, v. 25, n. 10, p. 1957–1965, 2013.

PAOLIELLO, M. B.; CHASIN, A. M. **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos**. Salvador: CRA, p. 144, 2001.

PATILHA, E.; HERALDY, E.; HIDAYAT, M. The langmuir isotherm adsorption equation: The monolayer approach. 10th Joint Conference on Chemistry: **Materials Science and Engineering**, v. 107, p. 1–9, 2016.

PEARSON, R. G. **Inorganic Chemistry**, v. 27, p. 734, 1988.

PEGO, M. F. F. Modificação superficial de carvão ativado utilizando tratamento corona. 2016. 214 p. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia da Madeira)-Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2016.

PENG, H.; ZHANG, N.; HE, M.; CHEN, B.; HU, B. Simultaneous speciation analysis of inorganic arsenic, chromium and selenium in environmental waters by 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane modified multi-wall carbon nanotubes packed microcolumn solid phase extraction and ICP-MS. **Talanta**, v. 131, p. 266-272, 2015.

PENN, L. S.; WANG, H. Chemical Modification of Polymer Surfaces: A Review. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 5, p. 809-817, 1994.

PERAZA, M. A.; FIERRO, F. A.; BARBER, D. S.; CASAREZ, E.; RAEL, L. T. Effects of micronutrients on metal toxicity. **Environmental Health Perspectives Supplements**, v. 106, p. 203-216, 1998.

PEREIRA, A. S.; FERREIRA, G.; CAETANO, L.; MARTINES, M. A. U.; PADILHA, P. M.; SANTOS, A.; CASTRO, G. R. Preconcentration and determination of Cu(II) in a fresh water sample using modified silica gel as a solid-phase extraction adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 399-403, 2010.

PEREIRA, E.; OLIVEIRA, L. C. A.; VALLONE, A.; SAPAG, K.; PEREIRA, M. Preparation of Activated Carbon at Low Carbonization Temperatures: Utilization of FeCl₃ as an alternative activating Agent. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 6, p. 1296–1300, 2008.

PISSETTI, F. L.; YOSHIDA, I. V. P.; GUSHIKEM, Y.; KHOLIN, Y. V. Metal ions adsorption from ethanol solutions on ethylenediaminmodified poly(dimethylsiloxane) elastomeric network. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 328, p. 21-27, 2008.

PROTÁSIO, T. de P.; SANTANA, J. de D. P. de; GUIMARÃES NETO, R. M.; GUIMARÃES JÚNIOR, J. B.; TRUGILHO, P. F.; RIBEIRO, I. B. **Avaliação da qualidade do carvão vegetal de Qualea parviflora**. Pesquisa Florestal Brasileira, [S. l.], v. 31, n. 68, p. 295, 2011.

PYRZYNSKA, K.; KUBIAK, A.; WYSOCKA, I. Application of solid phase extraction procedures for rare earth elements determination in environmental samples. **Talanta**, v. 154, p. 15-22, 2016.

QUEIROZ, S. C. N.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 68-76, 2001.

QUINÁGLIA, G. A. Caracterização dos níveis basais de concentração de metais nos sedimentos do sistema estuarino da Baixada Santista. 2006. Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo - USP, São Paulo. 239 p. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>>. Acesso em 12 fev. 2016.

RADI, S.; TOUBI, Y.; MASSAOUDI, M.; BACQUET, M.; DEGOUTIN, S.; MABKHOT, Y. Efficient extraction of heavy metals from aqueous solution by novel hybrid material based on sílica particles bearing new Schiff base receptor. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 112-118, 2016.

RAHMAN, M. A.; HASEGAWA, H. Aquatic arsenic: Phytoremediation using floating macrophytes. **Chemosphere**, v. 83, n. 5, p. 633-646, 2011.

RAMALHO, J. F. G. P.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; VELLOSO, A. C. X. Contaminação da microbacia de Caetés com metais pesados pelo uso de agroquímicos. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 35, p. 1289-1303, 2000.

RAMÓN, M. V. L.; STOECKLI, F.; CASTILLA, C. M.; MARÍN, F. C. On the Characterization of acid and basic surface sites on carbons by various techniques. **Carbon, Elmsford**, v. 37, n. 8, p. 1215-1221, 1999.

RANGABHASHIYAM, S.; BALASUBRAMANIAN, P. The potential of lignocellulosic biomass precursors for biochar production: Performance, mechanism and wastewater application-A review. **Industrial Crops e Products**, v. 128, p. 405-423, 2019.

RAO, K. T. V.; SOUZANCHI, S.; YUAN, Z.; RAY, M. B.; XU, C. C. Simple and green route for preparation of tin phosphate catalysts by solid-state grinding for dehydration of glucose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF). **RSC Advances**, v. 7, p. 48501-48511, 2000.

RASMUSSEN, R. R.; QIAN, Y.; SLOTH, J. J. SPE HG-AAS method for the determination of inorganic arsenic in rice-results from method validation studies and a survey on rice products. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, n. 24, p. 7851-7857, 2013.

REEVE, R. N. **Introduction to Environmental Analysis**. John Wiley e Sons LTD, Chichester, 2002.

REZANIA, S.; TAIB, S. M.; DIN, M. F. M.; DAHALAN, F. A.; KAMYAB, H. Comprehensive review on phytotechnology: heavy metals removal by diverse aquatic plants species from wastewater. **Journal of hazardous materials**, v. 318, p. 587-599, 2016.

RIBEIRO, C. A.; CRESPI, M. S. Use of cationic surfactant-xylene orange indicator in metals complexometry by back-titration with EDTA. **Ecletica Química**, v. 21. p. 43-47, 1996.

RODRIGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 76-77, p. 271-294, 1998.

ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solid. **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.

RUTHVEN, D. M. Principle of Adsorption and Adsorption Processes. **New York: John Wiley e Sons**, p. 433, cap. 2-3, 1984.

SAEED, A.; AKHTER, W.; IQBAL, M. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. **Separation and Purification Technology**, v. 45, n. 1, p. 25-31, 2005.

SALAME, I. I.; BANDOZ, T. J. Study of water adsorption on activated carbons with diferente degrees of surface oxidation. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 210, n. 2, p. 367-374, 1999.

SALEEM, J., SHAHID, U., HIJAB, M.; MACKEY, H.; MCKAY, G. Production and applications of activated carbons as adsorbents from olive stones. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 9, p. 775-802, 2019.

SANTOS, I. D. Holocelulose e extrativos na densidade básica e contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal. Dissertação de Mestrado, UNB, Brasília, DF, Brasil, 2008.

SARKAR, B. (Ed.). **Heavy Metals in the Environment**. New York: Marcel Dekker, p. 725, 2002.

SCHEER, A. P.; MEIEN, O. F.; VASCO DE TOLEDO, E. C.; MACIEL, F. R.; WOLF, M. M. A **Adsorção de Misturas Líquidas e Seu Tratamento por Métodos Numéricos**. III Encontro Brasileiro de Adsorção - III EBA, Recife - PE, 2002.

SCHIMMEL, D. Adsorção de corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial. 2008. 83 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SCHWARTZ M. V. Staying slim with insulin in mind. **Science**, v. 289, p. 2066-2067, 2000.

SEO, D. C.; CHO, J. S.; LEE, H. J.; HEO, J. S. Phosphorus retention capacity of filter media for estimating the longevity of constructed wetland. **Water Research**, v. 39, n. 11, p. 2445-2457, 2005.

SHACKELFORD, James F. **Ciência dos materiais**. 6. ed. Sao Paulo: Pearson Education do Brasil, p. 556, 2008.

SHAKERIAN, F.; KIM, K. H.; KWON, E.; SZULEJKO, J. E.; KUMAR, P.; DADFARNIA, S.; SHABANI, A. M. H. Advanced polymeric materials: synthesis and analytical application of ion imprinted polymers as selective sorbents for solid phase extraction of metal ions. **TrAC: Trends in Analytical Chemistry**, v. 83, p. 55-69, 2016.

SHARMA, R. K.; PANDEY, A.; GULATI, S.; ADHOLEYA, A. An optimized procedure for preconcentration, determination and on-line recovery of palladium using highly selective diphenyldiketone monothiosemicarbazone modified sílica gel. **Journal of Hazardous Materials**, v. 209-210, p. 285-292, 2012.

SHI, Q.; ZHANG, J.; ZHANG, C.; LI, C.; ZHANG, B.; HU, W.; XU, J. T.; ZHAO, R. Preparation of activated carbon from cattail and its application for dyes removal. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 1, p. 91-97, 2010.

SILVA, A. C. P.; JORGETTO, A. O.; WONDRACEK, M. H. P.; SAEKI, M. J.; PEDROSA, V. A.; COLMENARES, Y. N.; MASTELARO, V. R.; SUTILI, F. K.; MARTINES, M. A. U.; PASTA, P. C.; CASTRO, G. R. A global pollutant (PVC-polyvinyl chloride) applied as heavy metal binder from aqueous samples: green principles from synthesis to application. **Environmental Technology**, v. 43, p. 3742-3754, 2021.

SILVA, A. C. P.; JORGETTO, A. O.; WONDRAČEK, M. H. P.; SAEKI, M. J.; SCHNEIDER, J. F.; PEDROSA, V. A.; MARTINES, M. A. U.; CASTRO, G. R. Characterization of Corn (*Zea mays*) leaf powder and its adsorption properties regarding Cu(II) and Cd(II) from aqueous samples. **BioResources**, v. 10, n. 1, p. 1099-1114, 2014.

SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; Spectrometric Identification of Organic Compounds. 7a Ed. John Wiley e Sons Inc., Hoboken, 2005, (Cap. 2).

SKOOG, A. D.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. Capítulo 17 – Reações e titulações de complexação. In: **Fundamentos de Química Analítica**. Editora Thomson. Tradução da 8ª edição, 2006.

SOHN, S.; KIM, D. Modification of Langmuir isotherm in solution systems – definition and utilization of concentration dependent factor. **Chemosphere**, v. 58, p. 115-123, 2005.

SOLOMONS, T. W. G.; FRUHLE, C. B. Química Orgânica, 7ª edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro, p. 76-77, 2001.

SOLOMONS, T. W. G.; SNYDER, C. R.; FRYHLE, C. B. Química orgânica. 12. ed. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018. v. 1 / 2018.

SOMERA, B. F. O.; BARRETO, F. M.; BARRETO, W. J.; TARLEY, S. R. G.; TEIXEIRA, C. R. Extração/pré-concentração de íons cobre no ponto nuvem explorando a formação de complexos com DMIT [4,5-dimercapto-1,3-ditiol-2- tionato]. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1600-1605, 2012.

SONTHEIMER, H.; HEILKER, E.; JEKEL, M. R.; NOLTE, H.; VOLLMER, F. H. The Mülheim process. **Journal American Water Works Association**, v. 70, n. 7, p. 393-396, 1978.

SOYLAK, M.; UNSAL, Y. E. Chromium and iron determinations in food and herbal plant samples by atomic absorption spectrometry after solid phase extraction on single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) disk. **Food and Chemical Toxicology**, v. 48, n. 6, p. 1511-1515, 2010.

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FAVERE, V. T.; KIMURA, I. Y. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxiânions Cr(VI), Mo(VI) e Se(VI) pelo sal de amônio quartenário de quitosana. **Polímeros**, v. 15, p. 218–223, 2005.

STARVIN, A. M.; RAO, T. P. Removal and recovery of mercury(II) from hazardous wastes using 1-(2-thiazolylazo)-2-naphthol functionalized activated carbon as solid phase extractant. **Journal of Hazardous Materials**, v. 113, n. 1-3, p. 75-79, 2004.

SULEIMAN, J. S.; HU, B.; PENG, H.; HUANG, C. Separation/preconcentration of trace amounts of Cr, Cu and Pb in environmental samples by magnetic solid-phase extraction with Bismuthiol- II-immobilized magnetic nanoparticles and their determination by ICP-OES. **Talanta**, v. 77, n. 5, p. 1579-1583, 2009.

TAN, W.; LU, S.; LIU, F.; FENG, X.; ELE, J.; KOOPAL, L. K. Determination of the point-of-zero charge of manganese oxides with different methods including an improved salt titration method. **Soil Science**, v. 173, n. 4, p. 277-286, 2008.

TAPASWI, P. K.; MOORTHY, M. S.; PARK, S. S.; HÁ, C-S. Fast, selective adsorption of Cu²⁺ from aqueous mixed metal ions solution using 1,4,7-triazacyclononane modified SBA-15 silica adsorbent (SBA-TACN). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 211, p. 191-199, 2014.

TARLEY, C. R. T.; CORAZZA, M. Z.; SOMERA, B. F.; SEGATELLI, M. G. Preparation of new ion-selective cross-linked poly(vinylimidazole- co -ethylene glycol dimethacrylate) using a double-imprinting process for the preconcentration of Pb^{2+} ions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 450, p. 254-263, 2015.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. The most important methods for the characterization of porosity of styrene-divinylbenzene based resins. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808, 2001.

TEODORO, M. T. F.; DIAS, F. S.; DA SILVA, D. G.; BEZERRA, M. A.; DANTAS, A. F.; TEIXEIRA, L. S. G.; PEREIRA, A. L. C. Determination of copper total and speciation in food samples by flame atomic absorption spectrometry in association with solid-phase extraction with bamboo (*Bambusa vulgaris*) fiber loaded with bathocuproine. **Microchemical Journal**, v. 132, p. 351-357, 2017.

TERZYK, A. P. Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. **Colloid Interface Science**, v. 268, n. 2, p. 301-329, 2003.

TOMAZELLI, A. C. Estudo comparativo das concentrações de Cd, Pb e Hg em seis bacias hidrográficas do estado de São Paulo. Tese de Doutorado, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto-SP, p. 124, 2003.

TONG, K. S.; KASSIM, M. J.; AZRAA, A. Adsorption of copper ion from its aqueous solution by a novel biosorbent *Uncaria gambir*: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. Equilibrium, Kinetics, and Thermodynamic Studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, p. 145-153, 2011.

TSAÍ, W. T.; CHANG, C. Y.; LEE, S. L. Preparation and characterization of activated carbons from corn cob. **Carbon**, v. 35, p. 1198-200, 1997.

VAITSMAN, D. S.; AFONSO, J. C.; DUTRA, P. B. Para que servem os elementos químicos. Rio de Janeiro: **Interciência**, p. 286, 2001.

VAN DER HEIDE, P. X-ray Photoelectron Spectroscopy: **An introduction to Principles and Practices**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2011.

VAN DER VALKS, A. G. e DAVIS, C. B. The seed banks of prairie glacial marshes. **Canadian Journal of Botany**, v. 54, p. 1832-1838, 1976.

VOLESKY, B. Review: Biosorption and me. **Water Research**, v. 41, n. 18, p. 4017-4029, 2007.

VOLGMANN, K.; VOIGTS, F.; MAUS-FRIEDRICHS, W. The interaction of oxygen molecules with iron films studied with MIES, UPS and XPS. **Surface Science**, v. 604, p. 906-913, 2010.

VOUTSAS, E.; MAGOULAS, K.; TASSIOS, D. Prediction of the biaccumulation of persistent organic pollutants in aquatic food webs. **Chemosphere**, v. 48, p. 645-651, 2002.

WANG, M.; QU, R.; SUN, C.; YIN, P.; CHEN, H. Dynamic adsorption behavior and mechanism of transition metal ions on silica gels functionalized with hydroxyl-or amino-terminated polyamines. **Chemical Engineering Journal**, v. 221, p. 264-274, 2013.

WAN NGAH, W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Remoção de íons de metais pesados de águas residuais por resíduos de plantas quimicamente modificados como adsorventes: uma revisão. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3935-3948, 2008.

WHO – World Health Organization. Cadmium: environmental aspects. Geneva: WHO, p. 156, 1992. (Environmental Health Criteria 135).

WHO – World Health Organization. Copper. Geneva: WHO, p. 360, 1998. (Environmental Health Criteria 200).

WONDRACEK, M. H. P.; JORGETTO, A. O.; SILVA, A. C. P.; IVASSECHEN, J. R.; SCHNEIDER, F.; SAEKI, M. J.; PEDROSA, V. A.; YOSHITO, W. K.; COLAUTO, F.; ORTIZ, W. A.; CASTRO, G. R. Synthesis of mesoporous sílica-coated magnetic nanoparticles modified with 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole and its application as Cu(II) adsorbent from aqueous samples. **Applied Surface Science**, v. 367, n. 30, p. 533-541, 2016.

WONG, K. K.; LEE, C. K.; LOW, K. S.; HARON, M. J. Removal of Cu and Pb from electroplating wastewater using tartaric acid modified rice husk. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 4, p. 437-445, 2003.

WU, F.; TSENG, R. L.; JUANG, R. S. Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 283, p. 49-56, 2005.

XIANG, G.; LI, L.; JIANG, X.; HE, L.; FAN, L. Thiol-modified magnetic sílica sorbent for the determination of trace mercury in environmental water samples coupled with cold vapor atomic absorption spectrometry. **Analytical Letters**, v. 46, n. 4, p. 706-716, 2013.

XIAO, J. D.; QIU, L. G.; JIANG, X.; ZHU, Y. J.; YE, S.; JIANG, X. Magnetic porous carbons with high adsorption capacity synthesized by a microwave-enhanced high 76 temperature ionothermal method from a Fe-based metal-organic framework. **Carbon**, v. 59, p. 372-382, 2013.

YABE, M. J. S.; OLIVEIRA, E. Metais pesados em águas superficiais como estratégia de caracterização de bacias hidrográficas. **Química Nova**, v. 21, n. 5, p. 551-556, 1998.

YAGSI, N. U. Production and Characterization of Activated Carbon from Apricot Stones. 2004. Dissertação (Mestrado) – The Middle East Technical University, Ankara.

YANG, W.; DING, P.; ZHOU, L.; YU, J.; CHEN, X.; JIAO, F. Preparation of diamine modified mesoporous sílica on multiwalled carbon nanotubes for the adsorption of heavy metals in aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 282, p. 38-45, 2013.

ZAGATTO, P. A.; BERTOLETTI, E. (Ed.). **Ecotoxicologia aquática: Princípios e aplicações**, São Carlos: RiMa, p. 478, 2006.

ZANUNCIO, A. J. V.; LIMA, J. T.; MONTEIRO, T. C.; TRUGILHO, P. F.; LIMA, F. S. Secagem ao ar livre da madeira para produção de carvão vegetal. **Floresta e Ambiente, Seropédica**, v. 21, n. 3, p. 401-408, 2014.

ZHANG, W.; QI, Y.; QIN, D.; LIU, J.; MAO, X.; CHEN, G.; WEI, C.; QIAN, Y. Determination of inorganic arsenic in algae using bromine halogenation and on-line nonpolar solid phase extraction followed by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. **Talanta**, v. 170, p. 152-157, 2017.

ZHANG, X.; SCHUBERT, S.; GRUENEWALD, M.; AGAR, D. W. Studies on the kinetics of carbon dioxide absorption with immobilised amines (IA). **The Chemical Engineering Journal**, v. 107, p. 97-102, 2005.

ZHOU, H.; SU, Y.; CHEN, X.; YI, S.; WAN, Y. Modification of silicalite-1 by vinyltrimethoxysilane (VTMS) and preparation of silicalite-1 filled polydimethylsiloxane (PDMS) hybrid pervaporation membranes. **Separation And Purification Technology**, v. 75, n. 3, p. 286-294, 2010.

ZUIM, D. R.; CARPINÉ, D.; DISTLER, G. A. R.; SCHEER, A. P.; MAFRA, L. I.; MAFRA, M. R. Adsorption of two coffee aromas from synthetic aqueous solution onto granular activated carbon derived from coconut husks. **Journal of Food Engineering**, v. 104 p. 284–292, 2011.