UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

ALCEU TOTTI SILVEIRA JUNIOR

**Carbono modificado com
nanopartículas superparamagnéticas
como materiais estratégicos em
Química Analítica e Ambiental**

Versão corrigida da Tese defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
05/10/2017

(esta página foi intencionalmente deixada em branco)

ALCEU TOTTI SILVEIRA JUNIOR

**Carbono modificado com
nanopartículas superparamagnéticas
como materiais estratégicos em
Química Analítica e Ambiental.**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Ciências (Química)*

Orientador : **Prof. Dr. Henrique Eisi Toma**

São Paulo 2017

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP

S587c Silveira Junior, Alceu Totti
 Carbono modificado com nanopartículas
 superparamagnéticas como materiais estratégicos em
 Química Analítica e Ambiental / Alceu Totti Silveira
 Junior. - São Paulo, 2017.
 294 p.

Tese (doutorado) - Instituto de Química da
Universidade de São Paulo. Departamento de Química
Fundamental.
Orientador: Toma, Henrique Eisi

1. Nanopartículas superparamagnéticas. 2. Carvão
ativo magnetizável. 3. Tratamento de água. 4.
Eletroanálise magneticamente assistida. 5.
Nanotecnologia ambiental. I. T. II. Toma, Henrique
Eisi, orientador.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do
Título de Doutor em Ciências Química – Programa Química

(esta página foi intencionalmente deixada em branco)

DEDICATÓRIA

Às minhas filhas Lucila e Cecilia.

(esta página foi intencionalmente deixada em branco)

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Henrique Eisi Toma pela orientação, incentivo à pesquisa e ao desenvolvimento científico. Além disso, pela paciência e liberdade que me permitiu realizar este trabalho e também pela visão a frente de seu tempo em desenvolver a nanotecnologia em um país que não merece seus representantes na esfera política.

Ao Prof. Koiti Araki por todo apoio e orientação desde o período da graduação e iniciação científica. Por ter mostrado a responsabilidade que o Químico tem na sociedade e a necessidade de estar sempre buscando a inovação.

Aos meus pais e minha família pela existência e dedicação. Tive a oportunidade de nascer em uma família que me proporcionou uma educação baseada no amor e no respeito, onde as coisas são conquistados através do estudo, do trabalho e da honestidade. Obrigado pai e mãe! Durante a época do maternal meu pai me conta que cheguei em casa da escolinha e disse: "*Pai, eu também me chamo Alceu!!!*", pois até então eu era chamado de Junior. Obrigado mãe por esta oportunidade. Foi sua escolha que me possibilitou estar onde estou hoje.

A minha querida esposa Marcia e sua família, especialmente a Alice e o Zezé, que me ajudam e apoiam sempre. A vida em família não são flores todos os dias; é um aprendizado constante. Agradeço pela paciência, amor e carinho nesta etapa da minha vida.

Ao amigo Dr. Sergio Hiroshi Toma por todo apoio e por toda paciência durante os desafios da rotina.

Ao Instituto de Química pelo acolhimento desde o período da graduação, em nome de todos os funcionários e professores desta Instituição de Excelência, em

particular aos Profs.(as): Ana Maria, Mauro B., Denise S., Neyde, Liliana, Vera, Hans, Ornellas, Riveros, Paulo Teng (*in memoriam*), Jonas, Olivato, Claudimir, Lucio, Pedro V., Mauro R., Cecchini, Di Vitta, Elisabeth O., Wilhelm, M. Eunice, Peter T., Matsuo, Politti, Jivaldo, Jorge e Hermi.

Obrigado turma de Química-USP 1999. Alan, Pantro, Jesus, Cabelo, Joca, Lucas, Rodrigo, Jamile, Fabíola, Volnir, Antônio, Luciana, Capitão, Camila, Trintinália, Fábio S., Cristiane, Mafê, Graziela, Vanessa, Milene, e todos os outros. Aprendi muito com a última turma de bacharelado em Química do milênio!

A todos os contemporâneos do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia (LQSN) que me ajudaram e apoiaram desde os tempos da Iniciação Científica e muito me ensinaram: Ana Maria Alexiou, Izilda Bagatin, André Formiga, Luis Fernando, Marcelo Nakamura, Ronaldo, Jeferson, Juliano, Genebaldo Nunes (*in memoriam*), Ildemar, Fábio, Sofia, Greg, Fauze, Herbert, Makoto e Michele além de outros que me falham a memória.

Aos amigos e parceiros de trabalhos que muito me incentivaram todos os dias: André Zuin, Ulisses Condomitti, Sabrina Nóbrega, Fernando Menegatti, Delmarcio Gomes, André Parussolo, Manuel Huilla, Helton Pereira, Alexandre Chida, Vitor Zamarion, Caterina Gruendwalt, Bernardo Iglesias, Paulo Roberto Martins, Daiana Kotra, Jonnatan Julival, Thiago Matias, Maiara Klimuck, Robson Guimarães, Daniel Grasseschi, M. Luiza, M. Rosana, Roberta Mansini, Ana Mangoni, Júlio Rocha, Bruno Bitarães, Josué Martins, Felipe Furlan, Jorge Shinohara, Juan Sebastian, Paola Benavides, Wilmer Arcos, Geovanne Lemos, Daniel Santos, Evandro, Bill, João, Leo, Henrique, Akira, Vinícius e todos os outros que me esqueci agora.

Em particular aos colegas do IQ que contribuíram com seu trabalho e dedicação na realização de ensaios e apoio: Sônia Ribeiro, Ricardo Alexandre Couto, M. Aparecida Paiva, Alfredo Duarte, Rafael Macedo, Marcio Nardelli, Cléo, Welber Silva, Fernando Lopes, Patricia Di Vitta, Larissa Cicotti, David Balbino, Robson Edison, Rodolfo Tadeu, Antônio Passos, Ademir Bernardo, Marcos Rogério, Luis Mattos, Carlos Barbosa, Edvaldo Fernandes, Valter Sidinei, Valdivino dos Santos, Renato Colombo, Marcos Rogério, Marco Antônio, Ilton de Lima, Dorian Rozendo, Antônio dos Santos, André Lemos, Américo de Souza, e outros tantos que ajudaram no desenvolvimento das atividades diárias que possibilitaram este trabalho e que não estão listados.

Aos amigos e colegas do Bachema e da Geoklock que fizeram parte da minha formação profissional trabalhando na área ambiental. Além do enorme aprendizado agradeço o companheirismo e a oportunidade de construirmos um laboratório de qualidade ISO 17025.

Aos companheiros do RXK pela imensa contribuição e crescimento pessoal oriundo do xadrez com barreiras que tanto me ajudou a crescer e superar as adversidades do cotidiano.

Aos parceiros do 100Boleto que realizaram os treinos de ciclismo na USP com companheirismo e muito ajudaram na busca de uma vida mais saudável e menos estressante. *Mens sana in corpore sano.*

Gostaria também de agradecer aqueles que não foram incluídos mas que contribuíram para o desenvolvimento desta tese, da minha percepção da realidade e do pensamento científico além da busca do autoconhecimento.

(esta página foi intencionalmente deixada em branco)

EPÍGRAFE

“De fato, a água privilegiou os elementos inorgânicos na seleção natural das espécies que deram origem à Vida. (...) Por isso, a linguagem inorgânica da Vida precisa ser compreendida, em busca da sustentabilidade”

Toma, H.E.

(esta página foi intencionalmente deixada em branco)

RESUMO

SILVEIRA JR., A. T., **Carbono modificado com nanopartículas superparamagnéticas como materiais estratégicos em Química Analítica e Ambiental**. 2017. 294 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós- Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

O carbono, em suas muitas formas distintas, tem sido largamente empregado como material adsorvente, do tratamento de água à tecnologia industrial em virtude de sua boa performance, baixo custo e compatibilidades biológica e ambiental. Nesta tese foi verificada a associação sinérgica entre carvão ativo e nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro ensejando a exploração entre a capacidade adsortiva e o magnetismo para o desenvolvimento de processos de remoção de contaminantes de meios aquosos e melhorando sua análise por meio de concentração magnética. Para este propósito, nanopartículas magnéticas recobertas com ácidos oleico ou esteárico foram especialmente preparadas e combinadas com carvão ativo em proporções variadas (1, 5, 10, 20, 25, 50 % m/m), seguindo rigoroso controle químico. Os materiais de carbono magnetizáveis mantêm suas afinidades química e característica porosa do material precursor com alguma diminuição de sua área superficial, embora exibindo uma forte atração por campos magnéticos externos, permitindo sua fácil concentração e remoção. Estes materiais foram extensivamente caracterizados por técnicas como BET, FTIR, XRD, DLS, SEM, TG/DTA, VSM e SQUID. Por conveniência, o compósito a 10 % de nanopartículas de magnetita foi escolhido como o principal a ser utilizado na maioria das aplicações exibindo ampla área superficial ($700 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), volume e diâmetro médio de poro ($0,487 \text{ cc.g}^{-1}$ e $8,5 \text{ nm}$, respectivamente) e uma magnetização de saturação de 5 emu.g^{-1} , com histerese desprezível à temperatura ambiente. Suas características adsorventes foram exploradas com sucesso na captura de corantes orgânicos (pararosanilina e azul de metileno), nitrobenzeno, bisfenol-A e BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e o,m,p-xilenos), bem como para íons de metais pesados como Hg(II) , Pb(II) e Ag(I) em solução aquosa. Estudos eletroanalíticos foram feitos

explorando o efeito de pré-concentração magnética na superfície do eletrodo após realizar estudos de adsorção envolvendo o levantamento de isothermas afim de investigar parâmetros como capacidade adsortiva e constantes de adsorção. Em todos os casos, um elevado aumento de aumento na sensibilidade foi obtido através do confinamento magnético em relação aos métodos convencionais. Desta forma, o emprego do compósito de carbono com nanopartículas de óxido de ferro superparamagnéticas demonstrou ser uma ferramenta poderosa a ser explorada em Química Analítica e Ambiental.

Palavras-chave: nanopartículas superparamagnéticas, carvão ativo magnetizável, tratamento de água, eletroanálise magneticamente assistida, nanotecnologia ambiental.

ABSTRACT

SILVEIRA JR., A. T., **Carbon Modified with Superparamagnetic Nanoparticles as Strategic Materials in Analytical and Environmental Chemistry**, 2017, 294 p., Doctoral Thesis in Chemistry. Institute of Chemistry, University of São Paulo, São Paulo, 2017.

Carbon in many distinct forms has been widely employed as absorbing material in industrial and water technology because of its good performance, low cost and bio/environmental compatibility. In this doctoral thesis, a synergistic association of activated carbon with superparamagnetic Fe_3O_4 nanoparticles was carried out, aiming the exploitation of their combined absorption capability and magnetism, for developing new processes of removing contaminants from water and improving their analysis by means of magnetic concentration effect. For this purpose, magnetite nanoparticles coated with stearic or oleic acids were specially prepared and combined with activated carbon, at several proportions (1, 5, 10, 20, 25, 50 % m/m), following a rigorous chemical and analytical control. The magnetized carbon materials kept the original porous characteristics and molecular affinity of the original absorber, with some decrease of the active surface area, but exhibiting a strong attraction by the magnetic field, allowing their easy concentration and removal. Such materials were extensively characterized by BET, FTIR, XRD, DLS, SEM, TG/DTA, VSM and SQUID techniques. For convenience, the carbon material containing 10 % of magnetite was elected as principal, exhibiting a surface area of $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, average volume and porous diameter of $0,487 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ and 8,5 nm, respectively, and a saturation magnetization of 5 emu g^{-1} , with null hysteresis at room temperature. Its absorbing characteristics were successfully explored for the capture of organic dyes (pararosaniline, and methylene blue), bisphenol-A, and BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, and o,m,p-xylene), as well as hazardous, heavy metal ions, such as Hg(II) , Pb(II) and Ag(I) in aqueous solution. Electroanalytical studies were carried out by exploring the magnetic pre-concentration effect on the electrodes, after performing a detailed adsorption study involving the construction of isotherms, in order to

evaluate the equilibrium and mass capacity parameters. In all the cases, a great increase of sensitivity was attained by the magnetic confined method, in relation to the conventional methods. In this way, the use of carbon with superparamagnetic nanoparticles demonstrated a powerful strategy to be explored in environmental and analytical chemistry.

Keywords: superparamagnetic nanoparticles, magnetized carbon, water treatment, magnetic electroanalysis; environmental nanotechnology.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Distribuição da água no planeta Terra	49
Tabela 2. Padrões de lançamento de alguns efluentes inorgânicos. Adaptado de [36]	50
Tabela 3. Padrões de lançamento de alguns efluentes orgânicos. Adaptado de [36]	50
Tabela 4. Dados físico-químicos dos materiais	121
Tabela 5. Área superficial e porosidade dos compósitos.....	123
Tabela 6. Estimativa da quantidade de magnetita nos compósitos	149
Tabela 7. Parâmetros de adsorção utilizados nos ensaios de remoção de Pararosanilina, azul de metileno e nitrobenzeno	157
Tabela 8. Parâmetros de adsorção utilizados nos ensaios de remoção de uma mistura de benzeno, tolueno e o-xileno	158
Tabela 9. Parâmetros de adsorção utilizados nos ensaios de remoção de Hg(II) e Pb(II)	160
Tabela 10. Linearização dos dados da isoterma de adsorção de Pararosanilina em meio aquoso ...	176
Tabela 11. Linearização dos dados da isoterma de adsorção de Azul de metileno em meio aquoso	181
Tabela 12. Linearização dos dados da isoterma de adsorção de Nitrobenzeno em meio aquoso	184
Tabela 13. Dados obtidos da injeção do padrão de BTEX na faixa de concentração de 10-1000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ no CG-MS e os respectivos parâmetros das curvas analíticas de cada um de seus componentes.	185
Tabela 14. Resultados obtidos da quantificação usando FP para análise do padrão A750	277
Tabela 15. Condições de análise das pastilhas prensadas de ácido bórico para determinação de ferro nos compósitos e precursores.....	279
Tabela 16. Procedimento básico para análise quantitativa em espectrômetro de raios x por energia dispersiva (EDXRF).....	281

(esta página foi intencionalmente deixada em branco)

LISTA DE ABREVIATURAS, EXPRESSÕES E SIGLAS

Analito – *Espécie química de interesse em uma determinação analítica.*

BET – *Referência ao modelo de Brunauer, Emmet e Teller sobre a teoria de adsorção multicamadas.*

BPA – Bifenol A.

BTEX – *Lista específica de alguns compostos aromáticos presentes na gasolina: Benzeno, tolueno, etilbenzeno, o,m,p-xilenos.*

CAP – *Carvão ativo em pó.*

Carbon black ou Soat – *Fuligem, também conhecido como “negro de fumo”, trata-se do material de carbono produzido pela combustão incompleta de fontes carbonáceas, tipicamente, a partir de derivados de petróleo.*

Char – *Designa o produto de carbonização de um material natural ou sintético que não teve uma fase fluídica durante o processo de produção.*

Charcoal– *Material sólido, negro, poroso, obtido através da queima de matéria orgânica na ausência de ar. Conhecido popularmente como carvão vegetal.*

CETESB – *Companhia Ambiental do Estado de São Paulo.*

CHN – *Análise elementar de C, H e N.*

Cmag – *Compósito de carvão ativo Darco® contendo massas variáveis (1, 5, 10, 20, 25 e 50 %) de nanopartícula magnética de magnetita recoberta com estearato.*

Coal – *Designa o carvão de origem mineral.*

Coke – *Designa o carvão de origem mineral com baixa taxa de grafitização que sofreu tratamento a altas temperaturas.*

CONAMA – *Conselho Nacional do Meio Ambiente.*

DBO – *Demanda bioquímica de oxigênio.*

DLS – *“Dynamic light scattering” - Espalhamento de luz dinâmico.*

Dmag20 – *Compósito de carvão ativo Darco® contendo 20% massa de nanopartícula magnética de magnetita recoberta com oleato.*

DQO – *Demanda química de oxigênio.*

DRX – *Difração de raios-x de pó.*

DWSS – *“Drinking water supply and sanitation” – Programa da organização mundial de saúde sobre a disponibilização de água potável e saneamento.*

EDX ou EDXRFS– *Espectrometria de fluorescência de raios-x por energia dispersiva.*

ETE – *Estação de tratamento de esgoto.*

EtOH – *Etanol.*

FT-IR – *Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier.*

GAC – *Carvão ativo granular.*

GC/FID – *Cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama.*

GC/MS – *Cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas.*

Headspace – *Sistema de injeção cromatográfica onde a agulha da seringa do injetor penetra o vial da amostra retirando apenas a fase gasosa da amostra que está e equilíbrio com a fase líquida da mistura contendo a espécie de interesse.*

HPLC – *Cromatografia líquida de alta eficiência.*

ICP-OES – *Espectrometria de emissão ótica induzida por plasma.*

IUPAC – *União internacional de Química pura e aplicada.*

LC/MS – *Cromatografia líquida com detecção por espectrômetro de massas.*

LQSN – *Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia.*

MagNp – *Nanopartícula magnética de óxido de ferro.*

MagNp/APTS – *Nanopartícula magnética de óxido de ferro recoberta com aminopropiltriethoxisilano.*

MagNp/EnPTS – *Nanopartícula magnética de óxido de ferro recoberta com etilenodiaminopropiltriethoxisilano.*

MagNp/MPTS – *Nanopartícula magnética de óxido de ferro recoberta com mercaptopropiltriethoxisilano.*

MeOH – *Metanol.*

MEV – *Microscopia eletrônica de varredura.*

MGOe - *megagauss-oersteds ($\text{MGOe} = 7,957 \text{ kJ.m}^{-3}$).*

MS – *Magnetização de saturação.*

NB– *Nitrobenzeno.*

NHM – *Nanohidrometalurgia magnética.*

NpMag – *Nanopartícula magnética de óxido de ferro recoberta com oleato.*

NpSTA – *Nanopartícula magnética de óxido de ferro recoberta com estearato.*

PAH – *Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos*

pH – Concentração hidrogeniônica em escala logarítmica.

ppb – Concentração em partes por bilhão (equivalente a $\mu\text{g L}^{-1}$).

ppm – Concentração em partes por milhão (equivalente a mg L^{-1}).

ppt – Concentração em partes por trilhão (equivalente a ng L^{-1}).

RMN – Ressonância magnética nuclear.

SDD – Detector de silício de estado sólido.

SQUID – Instrumento de medida de magnetização baseado em dispositivo supercondutor de interferência quântica.

SUS – Sistema Único de Saúde.

TG – Análise termogravimétrica.

TOC – Compostos orgânicos totais.

TXRFS – Espectrometria de Fluorescência de raios-x por reflexão total.

u.a. – unidades arbitrárias.

USEPA – “United States Environmental Protection Agency” Agência norte americana de proteção ambiental.

VC – Voltametria cíclica.

Vial – Frasco de vidro transparente com tampa de rosca e septo.

VOC – Compostos orgânicos voláteis.

VSM – Instrumento de medida de magnetização de amostra vibrante.

(esta página foi intencionalmente deixada em branco)

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1.....	33
IMPACTOS DA ATIVIDADE HUMANA SOBRE O MEIO AMBIENTE: ÁGUAS EM FOCO	33
1.1 CONTEXTO SÓCIO-AMBIENTAL.....	34
1.2 POLUENTES AMBIENTAIS E ESPÉCIES QUÍMICAS DE INTERESSE	37
1.2.1 <i>Compostos orgânicos</i>	38
1.2.2 <i>Metais Pesados</i>	43
1.3 CLASSIFICAÇÃO DAS ÁGUAS	47
1.4 TRATAMENTO CONVENCIONAL DA ÁGUA	51
1.5 MONITORAMENTO E ANÁLISE DA ÁGUA	55
1.6 CONCLUSÕES	58
CAPÍTULO 2.....	59
COMPÓSITOS ADSORVENTES MAGNETIZÁVEIS I: ASPECTOS TEÓRICOS E OBJETIVOS.....	59
2.1 O FENÔMENO DA ADSORÇÃO	60
2.2 CARVÃO ATIVO	75
2.3 NANOPARTÍCULAS SUPERPARAMAGNÉTICAS.....	80
2.3.1 <i>Magnetismo – conceitos gerais</i>	80
2.3.2 <i>Métodos de síntese de nanopartículas superparamagnéticas</i>	90
2.3.3 <i>Usos de nanopartículas superparamagnéticas</i>	93
2.4 COMPÓSITOS ADSORVENTES MAGNETIZÁVEIS	99
2.5 OBJETIVOS	108
2.5.1 <i>Objetivos específicos</i>	108
CAPÍTULO 3.....	111
COMPÓSITOS ADSORVENTES MAGNETIZÁVEIS II: OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO	111
3.1 PREPARAÇÃO DOS ADSORVENTES	112
3.1.1 <i>Materiais</i>	112
3.1.2 <i>Técnicas de caracterização</i>	113
3.1.3 <i>Nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico</i>	117
3.1.4 <i>Síntese dos compósitos magnéticos à base de carvão ativo</i>	118
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS MAGNÉTICOS ADSORVENTES.....	120
3.2.1 <i>Dados físico-químicos</i>	120
3.2.2 <i>Verificação da dessorção das nanopartícula</i>	122
3.2.3 <i>Determinação da área superficial e porosidade</i>	123

3.2.4 Determinações térmicas	124
3.2.5 Espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR)	130
3.2.6 Análises associadas a determinação do tamanho de partículas e morfologia	132
3.2.7 Difração de raios x.....	138
3.2.8 Medidas de magnetismo	138
3.2.9 Fluorescência de raios x (EDX)	148
3.3 CONCLUSÕES SOBRE OS COMPÓSITOS SINTETIZADOS.....	151
CAPÍTULO 4	152
ENSAIOS DE ADSORÇÃO E ESTUDOS DE CASOS	152
4.1 ENSAIOS DE ADSORÇÃO – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	153
4.1.1 Ensaios de adsorção de espécies química de interesse (nitrobenzeno, corantes pararosnilina e azul de metileno, benzeno, BTEX, Hg ²⁺ e Pb ²⁺)	156
4.1.2 Estudo de caso: recuperação de prata metálica a partir de chapas de raios-x usadas..	161
4.1.3 Estudo de caso: Determinação de bisfenol A (BPA) em papéis térmicos empregando voltametria cíclica em eletrodos impressos e pré-concentração em Cmag10.....	162
4.1.4 Possibilidades analíticas: Magnificação do sinal analítico através da pré-concentração em adsorventes magnéticos	166
4.1.5 Robustez e Sustentabilidade: Reciclagem dos adsorventes magnéticos.....	167
4.2 ENSAIOS DE ADSORÇÃO – RESULTADOS	170
4.2.1 Ensaio de adsorção de espécies química de interesse (nitrobenzeno, corantes pararosnilina e azul de metileno, benzeno, BTEX, Hg ²⁺ e Pb ²⁺)	170
4.2.2 Estudo de caso: recuperação de prata metálica a partir de chapas de raios-x usadas..	197
4.2.3 Estudo de caso: Determinação de bisfenol A (BPA) presente em papéis térmicos empregando voltametria cíclica em eletrodos impressos e pré-concentração em Cmag10....	208
4.2.4 Possibilidades analíticas: Magnificação do sinal analítico através da pré-concentração em adsorventes magnéticos	217
4.2.5 Robustez e Sustentabilidade: Reciclagem dos adsorventes magnéticos.....	224
4.3 ENSAIOS DE ADSORÇÃO – CONCLUSÕES.....	227
CAPÍTULO 5	228
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	228
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	233
APÊNDICE 1	248
LISTA DE FIGURAS.....	248
APÊNDICE 2	257

CRONOLOGIA DA CIÊNCIA DA ADSORÇÃO. ADAPTADO DE [39].....	257
APÊNDICE 3.....	259
ASPECTOS BÁSICOS DO USO DO ESPECTRÔMETRO DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR ENERGIA DISPERSIVA E POR REFLEXÃO TOTAL.....	259
<i>Aspectos teóricos.....</i>	259
<i>Aspectos instrumentais – EDXRF – (EDX-720 Shimadzu).....</i>	268
<i>Aspectos instrumentais – TRXRF – (Bruker S2 – Picofox).....</i>	281
<i>Conclusões sobre a técnica.....</i>	287
SÚMULA CURRICULAR	289

(esta página foi intencionalmente deixada em branco)

APRESENTAÇÃO

Água. Um dos bens mais preciosos que os seres vivos se apropriaram involuntariamente e que neste planeta chamado Terra apresenta-se em relativa abundância, cobrindo cerca de 70 % de sua superfície. Porém, apenas 0,00013 % do volume total do planeta corresponde a toda água existente, sendo a disponibilidade de água potável para uso humano, apenas uma diminuta fração desta percentagem, principalmente em virtude da baixa disponibilidade de água doce de fácil acesso por motivos naturais. Ao longo da história, em virtude de sua atividade, o homem não tem sido capaz de gerenciar adequadamente os resíduos que produz, constituindo real fonte poluidora das águas. Deste modo, as sociedades ao longo do tempo perceberam a necessidade de realizar algum tipo de manipulação ou tratamento da água antes de poder consumi-la, visto que o uso indiscriminado de recursos hídricos poluídos acarreta doenças na população que o consome e que se não forem tratadas adequadamente irão certamente aumentar a quantidade de óbitos na comunidade. Mais preocupante nos dias atuais são os efeitos associativos e cumulativos de poluentes emergentes, dos quais ainda não se tem estudos seguros sobre o impacto na saúde por existir um intervalo de tempo relativamente grande entre o contato com estas substâncias e o aparecimento de doenças, sem falar de efeitos sinérgicos negativos para a saúde com outras substâncias dificultando a responsabilização do agente causador.

Com o intuito de promover uma purificação primitiva da água para abastecimento, algumas populações já se utilizaram de materiais granulados como a areia, pó de osso (*bone char*) e materiais orgânicos carbonizados; o emprego de materiais adsorventes baseados em carvões é conhecido pela humanidade desde os tempos mais remotos. Estes materiais apresentam grande área superficial e porosidade, além de serem estáveis térmica e quimicamente, sendo atualmente utilizados como adsorventes em processos de controle de poluição do ar e da água, bem como suportes para catalisadores. No campo do tratamento de águas e efluentes, estes materiais são capazes de remover uma ampla gama de compostos orgânicos e inorgânicos, incluindo poluentes orgânicos emergentes e metais pesados. Após atingirem a saturação, estes materiais adsorventes devem ser

separados do sistema aquoso por algum meio eficiente de segregação, seja através de sua decantação, flotação, filtração, centrifugação ou até mesmo sua utilização em leito fixo, para que em seguida possa ter sua correta destinação, seja para sua regeneração, reuso, incineração ou acondicionamento em aterros. Estes processos podem ser excessivamente complexos, lentos e onerosos como por exemplo na centrifugação, filtração e decantação, principalmente quando se trata de grandes volumes de água.

O avanço do estudo de novos materiais com propriedades magnéticas em escala nanométrica apresenta elevado potencial em aplicações tecnológicas em virtude de suas propriedades diferenciadas. Dentre estes, os que apresentam baixa coercividade à temperatura ambiente são de interesse especial. Esta singularidade permite que o processo de magnetização e desmagnetização do material possa ser prontamente controlado com a presença ou ausência de um campo magnético externo, o que propicia sua rápida separação de um meio fluídico na presença de um campo magnético apropriado e sua ampla dispersão na ausência dele. Deste modo, uma nova classe de compósitos, baseada na associação de partículas magnéticas com substratos adsorventes de carvão ativo apresentam potencial emprego no tratamento de águas e efluentes com vantagens que vão além da facilidade de separação. Esta nova abordagem que adiciona o controle de materiais comuns através da agregação do controle fino de sua atividade e uso, na escala nanométrica, tem fomentado o ressurgimento das ideias de Kim Eric Drexler presentes em seu livro *“Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology”*, (1986) e de seu antecessor, Richard Feynman em sua famosa apresentação intitulada *“There's plenty of room at the bottom”*, (1959). Ambos acreditavam na possibilidade de se obter materiais inteligentes em escala atômica para manipulação da matéria envolvendo a realização de tarefas como construção (síntese) de outras moléculas e materiais, usos em medicina e remediação ambiental.

Esta tese de doutorado foi desenvolvida no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Este laboratório é chefiado pelo professor Henrique Eisi Toma e tem se dedicado à pesquisa e desenvolvimento da Nanotecnologia, como por exemplo, na síntese de nanopartículas funcionalizadas de ouro, prata, óxido de titânio, óxido de

ferro, gerando superestruturas funcionais aplicáveis em áreas como sensoriamento eletroquímico, dispositivos eletrocromáticos, catálise, biomimetização, agentes de contraste em ressonância magnética nuclear e mais recentemente na exploração da nanohidrometalurgia. Outras áreas já consagradas no grupo compreendem a Química Supramolecular incluindo o desenvolvimento de sistemas metalorgânicos, compostos porfirínicos, ftalocianinas, complexos polipirrolidínicos, entre outros.

(esta página foi intencionalmente deixada em branco)

Capítulo 1

**Impactos da atividade humana sobre o meio ambiente:
águas em foco**

1.1 Contexto sócio-ambiental

O crescimento caótico de grandes centros urbanos, como vem acontecendo com a cidade de São Paulo, acarreta um alto custo a seus recursos naturais e meio ambiente. Na mesma proporção em que os órgãos reguladores (Secretaria de Meio Ambiente, CETESB) não conseguem acompanhar a dimensão do impacto das atividades domésticas e industriais com relação aos seus efluentes e rejeitos, a cada ano novos tipos de compostos com potencial efeito nocivo ao ser Humano, animais e meio ambiente são relatados na literatura [1-3]. A fiscalização fica prejudicada por não conseguir atender a alta demanda de solicitações devido à sobrecarga de trabalho e falta de adequação aos novos escopos gerados [4]. Neste panorama, apoiado por uma sociedade que negligencia o conhecimento a respeito da destinação de seus resíduos domésticos e muitas vezes não reflete sobre a real necessidade de certos hábitos de consumo, não se conhece a real dimensão do impacto dos produtos industrializados. Estes são adquiridos e utilizados no cotidiano, sejam alimentos processados, bebidas e suas embalagens, produtos de limpeza e higiene pessoal, fármacos, baterias e até os eletroeletrônicos, podendo gerar resíduos potencialmente poluidores, seja em sua manufatura, uso ou através de seu descarte inadequado. Esta mesma comunidade, frequentemente desatenta com a correta destinação de seu lixo, seja o pequeno papelzinho ou até mesmo em sua atividade doméstica ou industrial, também tem despejando na rede de esgotos óleos, tintas, solventes, combustíveis, entre outros [5].

Desde o período da revolução industrial a sociedade elevou a uma nova dimensão a problemas ambientais já existentes com a administração dos recursos

hídricos, incluindo a geração e má administração de rejeitos industriais de todos os tipos, o desenvolvimento exacerbado da agricultura contribuindo com o desgaste do solo e o uso indiscriminado de fertilizantes e pesticidas, a produção e transporte dos produtos associados ao ramo do petróleo, entre outros [6] . A alta concentração de indústrias em curtos e médios espaços territoriais, muitas vezes próximas a rios e lagos, também contribui por aumentar a concentração de rejeitos potencialmente tóxicos, muitas vezes não tratados adequadamente ou até expor o ambiente a riscos de derramamentos sem precedentes. No dia 05 de Novembro de 2015 ocorreu uma enorme tragédia entre as cidades de Mariana e Ouro Preto, ambas localizadas no centro do Estado de Minas Gerais, com o rompimento de duas barragens da empresa mineradora Samarco, o que gerou uma avalanche de lama (Figura 1) contendo rejeitos de mineração, levando à morte de dezenas de pessoas e a devastação de tudo que estava no caminho do rio de lama, acarretando na destruição da cidade, além da aniquilação do rio Doce e de grande parte da vida ali presente. Este mar de lama seguiu adiante, passando por outras cidades e chegando ao Estado do Espírito Santo, onde após alguns dias atingiu o mar. Negligenciando todo papel da brutalidade hidrodinâmica de uma enxurrada dessa proporção sobre o meio ambiente, que atingiu uma área de 10.000 km², a presença deste material no meio aquático teve uma série de impactos como a elevação da turbidez, alteração do pH, salinidade, concentração de microrganismos, TOC, DQO, DBO e etc. o que levou a mortandade de peixes, plantas e outros organismos aquáticos, impactando inclusive a fonte de água potável dos moradores das regiões afetadas, que ficaram sem abastecimento por um longo período. Não foi citado aqui toda sorte de metais tóxicos potencialmente presentes neste material.

Figura 1. Imagem dos arredores de Mariana – MG, divulgadas em 13 de Novembro de 2015. Extraído de [7]

Pode-se citar ainda toda sorte de poluição natural ou oriunda da atividade humana, que gerada na forma gasosa e/ou particulada, produzida por queimadas, motores a combustão interna, refinarias, indústrias de produtos e matérias-primas, entre outros e que retorna para a superfície terrestre, seja por ação da gravidade ou precipitação pluviométrica e que muitas vezes não se deposita na mesma que região que o produz, dificultando a localização de seu produtor. Ao atingir o solo estes materiais poluentes comprometem não apenas sua área superficial, infiltrando-se e atingindo os lençóis freáticos, comprometendo inclusive as águas subterrâneas. Este panorama tem levado a poluição severa de corpos d'água (poços, rios, lagos, represas, águas profundas,...) além de sobrecarregar o sistema de tratamento de esgotos (naquelas regiões que o possuem), levando a danos à saúde humana e a toda macrorregião biótica [8], sem comentar sobre os altos custos gerados ao

sistema único de saúde SUS no tratamento de doenças “modernas” que não são diretamente associadas à poluição.

1.2 Poluentes ambientais e espécies químicas de interesse

No Brasil a principal fonte poluidora de corpos d’água localizados próximos a centros urbanos é o esgoto doméstico. O esgoto não tratado que é despejado diretamente nas ruas, córregos e rios é responsável por enriquecer estes lugares com matéria orgânica em quantidades superiores à capacidade destes biomas de trata-las naturalmente através dos processos aeróbios e anaeróbios. Deste modo estas águas poluídas passam a ter propriedades físico-químicas que inviabilizam a presença de vida aquática através da elevação da turbidez, elevados níveis de TOC, DBO, DQO, nitrogênio, fósforo e potássio entre outros, o que é fruto da diminuição da quantidade de oxigênio dissolvido. Além disso, este efluentes apresentam frequentemente grandes quantidades de sólidos suspensos que reduzem a disponibilidade de luz para que determinados processos fotossintéticos possam ocorrer. Este material em um determinado momento acaba precipitando, alterando o conteúdo e as propriedades do leito do corpo d’água, tornando este ambiente desfavorável para o desenvolvimento da vida de muitos invertebrados.

A presença de poluentes químicos de natureza diversa no esgoto doméstico é oriunda do descarte inadequado de efluentes, do uso indiscriminado de diversos produtos químicos pela população em geral, incluindo produtos de limpeza e higiene pessoal, fármacos, metabólitos de produtos alimentícios, drogas de uso recreativo, entre outros [9]. Nesta classe de poluentes podem se incluir compostos altamente

estáveis e que persistem no ambiente, como por exemplo os metais pesados e os compostos orgânicos persistentes, resistindo à degradação química, biológica ou fotolítica. Alguns têm capacidade de se acumular em organismos vivos, sendo tóxicos para estes, incluindo o homem. Atuam negativamente de diversas formas como irritantes e alergênicos, alguns deles como disruptores dos sistemas reprodutivo, imunitário e endócrino, sendo também apontados como carcinogênicos. Outra característica muito importante é o fato de serem transportados a longas distâncias pela água, vento ou pelos próprios animais.

A indústria e o comércio oferecem uma ampla gama de produtos que abrangem os compostos químicos orgânicos como combustíveis e solventes; óleos e aditivos; plásticos e embalagens; pesticidas e defensores agrícolas; produtos para higiene pessoal e doméstica; fármacos e cosméticos; pigmentos e corantes, que durante sua produção, armazenamento, transporte, uso e descarte, potencialmente oferecem risco de atingir áreas que não estão preparadas ou que não apresentam capacidade de degradação adequada destes compostos, tornando estes meios sujeitos a danos inerentes da interação com estas substâncias.

1.2.1 Compostos orgânicos

Considerando os compostos orgânicos comumente encontrados como fonte poluidoras do solo, águas superficiais e águas subterrâneas, a classe dos compostos orgânicos voláteis (VOC) constitui um destacado exemplo. Os VOC compreendem os compostos que possuem carbono na composição e apresentam temperatura de ebulição entre 40 e 260 °C. Estes compostos constituem gases

refrigerantes como fréons; solventes clorados de baixa massa molar como diclorometano; solventes usados em lavagem à seco como tetracloreto; trihalometanos provenientes do tratamento de água para potabilidade com cloro como bromofórmio e clorofórmio; combustíveis como gasolina e diesel, solventes aromáticos usados em materiais sintéticos usados em acabamentos de casas, aditivos de pintura, vernizes, solventes de tintas, como o tolueno; a lista é enorme e o mais preocupante é a exposição que temos a estas espécies em nosso cotidiano.

Uma das maiores fontes de contaminação nesta linha de compostos é proveniente do vazamento de tanques de combustíveis de postos de abastecimento armazenados no subsolo[10]. Um tanque de gasolina ou diesel que vaza leva a contaminação do solo, os componentes voláteis vão lentamente se encaminhando para a atmosfera, enquanto o excesso migra para o solo, até atingir as águas subterrâneas. Sendo a gasolina uma mistura de muitos hidrocarbonetos voláteis e semivoláteis, incluindo benzeno, tolueno, etilbenzeno e o-, m- e p- xilenos (BTEX), estes estabelecimentos deveriam manter um monitoramento constante de seu terreno e avaliar possíveis contaminações do solo.

Em função da sua versatilidade, compostos nitroaromáticos são largamente utilizados em diversos segmentos industriais, incluindo-se a produção de tintas, plásticos, produtos farmacêuticos e de uso veterinário, alimentos e explosivos. Com uma produção mundial estimada em $1,7 \cdot 10^6$ toneladas/ano [11], estes compostos aparecem como importantes agentes de contaminação ambiental, destacado pela sua elevada resistência à degradação microbiana e pelos efeitos deletérios provocados em ambientes aquáticos contaminados. Em geral, admite-se que espécies nitroaromáticas sejam responsáveis por efeitos crônicos de relevância,

como carcinogênese e mutagenicidade [12]. Em particular o nitrobenzeno e seus derivados apresentam toxicidade a vários órgãos em seres humanos. A diretiva da União Européia número 2001/59/EC declara que o NB é tóxico inclusive a organismos aquáticos e pode causar efeitos adversos da exposição continua neste meio [13].

Na linha de corantes encontra-se o corante pararosanilina (Figura 2), que é um pigmento relevante na análise de substâncias químicas e bactérias do tipo Gram positivo e negativo, além de outros microrganismos [14]. A classe de corantes, baseada na família dos trifenilmetanos é largamente utilizada na indústria têxtil, na pigmentação do naylon, lã, algodão, seda, etc., sendo utilizados inclusive em ensaios bacteriológicos e histopatológicos, bem como na identificação de patógenos de interesse na clínica médica. Podem também apresentar ampla atividade bactericida e fungicida [15]. Entretanto, esta categoria de corante pode apresentar riscos quanto à neoplasia de tecidos biológicos e intoxicações por atividades ocupacionais, e oferece risco de contaminação ambiental por descarte indevido ou derramamento accidental.

Figura 2. Estrutura do corante tris-4aminofenil-metanol (pararosanilina)

Os desreguladores endócrinos são definidos como agentes exógenos que interferem na síntese, transporte, recepção, ação, ou eliminação dos estrogênios naturais do corpo e abrangem uma grande faixa de classes de estruturas distintas, dentre as quais estão os hormônios estrogênicos. Esta classe de hormônios é produzida naturalmente pelos organismos ou sintetizada industrialmente e vendida como fármacos. Um dos primeiros estudos correlacionando a dispersão ambiental de estrogênios naturalmente excretados por humanos e efeitos ecotoxicológicos foi realizado na Inglaterra, com peixes, a jusante de pontos de lançamento de estações de tratamento de esgoto (ETE's). Verificou-se que os peixes machos produziam a proteína vitelogenina, normalmente produzida por fêmeas sob a influência do hormônio estrogênico 17 β -estradiol. Além da feminilização de peixes machos, a exposição prolongada aos estrogênios também tem sido associada com o aumento da incidência de câncer de mama, de testículos e da infertilidade masculina [16].

Uma substância com estas características é o bisfenol A (BPA), usado como um aditivo da indústria de plásticos como nos policarbonatos, em resinas epóxi, na indústria do papel, na fabricação de couros, sendo posteriormente encontrado em águas pluviais e lixiviado de aterros sanitários e lixões, atingindo a rede de esgoto doméstico, quando existe, ou sendo levado diretamente a corpos d'água [17, 18]. Tem sido reportado que o BPA (Figura 3) tem causado um aumento na incidência de câncer e uma diminuição dos gametas masculinos devido a atividade estrogênica. Diversos métodos oxidativos e adsorptivos de tratamento de água tem sido empregados como ozonização, radiação ultravioleta, fotocatalise, cloração e adsorção em carvão ativo, para a remoção do BPA da água. Entretanto estes métodos oxidativos não são capazes de remover completamente esta substância

devido a sua estabilidade química em solução sendo o processo adsorptivo o mais promissor.

Figura 3. Estrutura do aditivo bisfenol A

O uso seguro de materiais a base de BPA tem suscitado uma série de indagações em virtude de novas pesquisas baseadas em sua exposição à saúde humana. Em trabalho de revisão da literatura múltiplos estudos tem mostrado níveis mensuráveis de BPA em tecidos e fluidos humanos, incluindo amostras de urina, leite materno e no líquido amniótico de gestantes [19]. Durante muito tempo acreditava-se que o contato entre bebidas e produtos alimentícios com materiais feitos a base de policarbonatos, principalmente em recipientes para estes fins, fossem a principal fonte de contaminação por BPA. Experimentos realizados usando dados cruzados de pessoas sob restrição do uso de materiais contendo BPA indicam a existência de fontes relevantes adicionais de BPA que não a de origem de recipientes alimentícios. Descobertas relacionadas a exposição do BPA a partir do uso de materiais médicos, selantes odontológicos e papéis térmicos usados em recibos[18] constituem fortes evidências que a contaminação humana por BPA não está restrita ao uso de certas embalagens de produtos alimentícios

A dispersão desta classe de contaminantes no ambiente se dá após serem eliminados pelo esgoto, onde ocorre o lançamento direto nos corpos d'água ou após

a passagem por tratamento. A destinação no solo também é possível pela deposição de resíduos animais, que posteriormente atingem mananciais superficiais por escoamento, ou aquíferos por infiltração. Já se tem relato de estrogênios naturais (estrone, 17 β -estradiol e estriol) encontrados no esgoto in natura, no esgoto tratado, em água superficial e em água tratada [20]. A atividade destes estrogênios pode ser minimizada por mecanismos de biodegradação, fotólise, de adsorção aos sedimentos suspensos e aos sedimentos do leito do corpo d'água, e adsorção ao solo.

As águas captadas em mananciais superficiais podem passar por diferentes tipos de tratamentos para potabilização. Atualmente, a eficiência de um sistema convencional completo (contando com as etapas de coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção e polimento) largamente utilizado no Brasil ainda não foi completamente esclarecida, uma vez que são monitoradas apenas cerca de duas centenas e meia de substâncias. Há trabalhos que identificam a falência deste tratamento convencional para a classe dos micropoluentes, como poluentes presentes em concentrações traço o que inclui metais pesados associados em microemulsões e os compostos orgânicos persistentes [21].

1.2.2 Metais Pesados

Os metais pesados estão entre os poluentes mais perigosos aos humanos devido a sua elevada toxicidade[22]. Este termo, "metal pesado", é aplicado aos elementos químicos que possuem densidade superior a 6 g/mL constituindo, em geral, os metais de transição e alguns elementos representativos como chumbo,

estanho[23]. Vale salientar que atualmente têm sido recomendado a utilização do termo metal tóxico ao invés de metal pesado por ser um termo mais específico. Sua presença em meios aquosos está associada a emissões naturais e atividades mineradora, industrial e agrícola, sendo normalmente relacionada a problemas de cunho poluidor e tóxico. Muitos destes elementos são benéficos em pequenas quantidades para os microrganismos, plantas e animais; porém, acima de determinadas concentrações tornam-se perigosos podendo ser introduzidos na cadeia alimentar, contaminando organismos consumidos pelo homem. Muitos deles têm grande afinidade por enxofre, o que acaba por inativar a função enzimática de certas enzimas. Os grupos carboxílicos e amino de proteínas também são comprometidos por formarem ligações químicas com estas espécies. Cátions de cádmio, cobre, chumbo e mercúrio se ligam a membranas celulares, impedindo processos de transporte através da parede celular. Metais pesados podem também precipitar biocompostos contendo grupos fosfato ou catalisar sua decomposição.

Particularmente, os efluentes industriais contendo metais pesados oriundos dos ramos metalúrgicos, como o de pilhas e baterias, polpa e papel, produção de eletroeletrônicos, entre outros, são os mais ricos desta classe de contaminantes. Os processos típicos de tratamento deste tipo de efluente industrial compreendem filtração, sistemas de osmose, precipitação, processos de oxidação ou redução, troca-iônica e adsorção. Apesar de vantagens e desvantagens de cada método, o sistema de adsorção em meios porosos e complexantes oferece uma alternativa muito eficiente para o tratamento de águas, uma vez que é uma das poucas metodologias que é capaz de atingir os baixos limites de concentração impostos pela legislação[24].

Mercúrio e seu minério, cinábrio, são conhecidos e usados desde os tempos mais remotos da história da humanidade. Eles foram empregados como remédios, em processos de amalgamação, artigos de decoração até aproximadamente o início século 20. Nos idos de 1970 eram produzidas 10 mil toneladas de mercúrio por ano globalmente. O mercúrio é normalmente refinado através do aquecimento de seu minério, levando a sua vaporização e posterior condensação [25].

Embora o mercúrio tenha sido usado antigamente como remédio, sua natureza tóxica foi descrita desde os escritos de praticantes de medicina antigos como Hipócrates e Avicena. Com o início da Revolução Industrial, o mercúrio e seus compostos foram crescentemente empregados em processos de manufatura de produtos químicos. Antes da introdução de compostos orgânicos de mercúrio na agricultura em 1914, a maioria dos casos de envenenamento por mercúrio eram resultado do contato ocupacional com espécies inorgânicas deste metal. No entanto, casos agudos de envenenamento por intoxicação crônica com mercúrio inorgânico são comparativamente raros em relação aos com compostos orgânicos de mercúrio. As possibilidades deste tipo de contaminação cresceram com o largo emprego desta classe de compostos na manufatura de feltros, munições, pesticidas, termômetros, tintas, aditivos para sementes, baterias, produtos odontológicos, e nas indústrias eletroquímica, cloro-álcali e na produção de petróleo [26]. Como resultado direto da introdução desta classe de compostos organo-mercuriais em aditivos para a agricultura, a incidência de envenenamento humano aumentou significativamente, corroborada pela contaminação indireta, através do bio-processamento [27] por certos microrganismos presentes nos solos e raízes de plantas e nos meios aquáticos, pela acumulação em peixes e outros animais na cadeia alimentar [25, 28].

O ciclo do mercúrio compreende sua liberação para o meio-ambiente desde sua ocorrência natural em formações geológicas e erupções vulcânicas, passando pelos rejeitos de manufatura de produtos químicos nas indústrias correlatas contendo o elemento ou uma composição dele até sua lixiviação ou liberação através do carreamento pelas águas pluviais, incorreta destinação de resíduos de produtos, ação de microrganismos no ambiente, o que disponibiliza esta classe de compostos para áreas bucólicas, onde ficam passíveis de serem absorvidos por seres vivos e proporcionar sua acumulação e envenenamento.

Dentre os metais potencialmente tóxicos mais preocupantes por sua toxicidade e larga utilização tem-se o chumbo [3]. A contaminação da água pelo chumbo tem sido objeto de várias pesquisas. Água potável com baixo pH e baixas concentrações de sais dissolvidos pode carregar quantidades de chumbo vindas de soldas, encanamentos e ferragens, cisternas e reservatórios. O limite máximo de descarte de chumbo em corpos receptores permitido pela legislação é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$.

Na linha dos metais com potencial econômico de interesse temos a prata, por ser um material relativamente nobre empregado em utensílios domésticos e na joalheria, a qual possui propriedades como altas condutividades térmicas e elétricas. Sua relevância econômica está em crescimento em virtude da disseminação em aplicações tecnológicas, incluindo o crescente emprego em produtos antibacterianos. Atualmente tem se mostrado como um contaminante ambiental, associado com resíduos eletrônicos, filmes e chapas fotográficas provenientes de raios-x, através de relatos da inibição do crescimento de microrganismos no meio ambiente e possível toxicidade a organismos maiores devido a presença de íons prata em baixas concentrações [29]. Por esta razão existe um interesse intrínseco

na remoção e reciclagem da prata [30-32], visando condições sustentáveis, abrangendo aspectos ambientais e econômicas.

Em vista do que foi exposto anteriormente e devido à importância do controle da poluição de metais pesados ter aumentado significativamente nas últimas décadas [33], compostos orgânicos e metais tóxicos, tais como Hg(II) e Pb(II) tornaram-se um perigo ecotoxicológico de interesse primordial devido à sua tendência de se acumularem em órgãos vitais em seres humanos e animais ou o acarretamento de intoxicação e morte imediata. Eles não se degradam em produtos finais inofensivos no metabolismo e acumulam-se na cadeia alimentar, representando assim um grande perigo para a vida organismos no meio ambiente.

1.3 Classificação das águas

Embora 71% da superfície do planeta seja recoberta por uma relativamente fina camada de água, sua distribuição geográfica não favorece o acesso às regiões distantes das costas marítimas (Figura 4). Uma rápida observação das cores representadas da porção oceânica, nota-se que a profundidade média da água está em torno de 4000 m, o que é muito inferior a 1% de todo volume do planeta. Além disso, a enorme quantidade de água disponível nos oceanos é salgada e não é adequada para o abastecimento doméstico e industrial, sendo necessário seu tratamento quando não existe outra fonte de água doce. Mesmo considerando a contribuição da água salgada, apenas 0,00013% do volume total do planeta corresponde a toda água existente, sendo a quantidade de água doce acessível menor do que 0,8% desta fração [34].

Figura 4. Mapa Mundi com indicação de altitude e profundidade. Extraído de [35]

Os diversos compartimentos em que a água doce se apresenta, estão apresentados na Tabela 1. A partir destas informações nota-se que a maior parte da água doce também não está localizada em regiões de fácil acesso (geleiras e águas subterrâneas), restando os corpos d'água continentais que estão em contato direto com a atmosfera serem os mais acessíveis para o abastecimento (lagos, reservatórios, rios e riachos). Estes compartimentos constituem as águas superficiais e são as que mais sofrem com a interação das atividades humanas em virtude de sua proximidade. A infeliz gestão destes recursos hídricos de fácil acesso em localizações de grande concentração de pessoas tem levado a ampla contaminação destes corpos d'água e vai de contra a lógica do racional, inviabilizando sua utilização, dificultando e encarecendo seu tratamento.

Tabela 1 - Distribuição da água no planeta Terra. Adaptado de [34]

Reservatórios	Volume / km³	Percentual / %
Oceanos	1.320.305.000	97,24
Geleiras e calotas polares	29.155.000	2,14
Águas subterrâneas	8.330.000	0,61
Lagos	124.950	0,009
Mares	104.125	0,008
Umidade do solo	66.640	0,005
Atmosfera	12.911	0,001
Rios	1.250	0,0001
Total	1.358.099.876	100

A qualidade da água que constitui o corpo d'água está intimamente associada com o tipo de tratamento que receberá de acordo com sua finalidade. A legislação vigente classifica os diversos compartimentos d'água e prevê uma série de restrições de uso, baseadas em sua composição, localização e destino. Além disso, predispõe sobre o que pode ser descartado nestes corpos d'água e em que condições. A resolução nº 357 do CONAMA [36] 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, além de outras providências. No que tange especificamente a questão dos efluentes, o artigo 3º da Resolução nº 430/2011 do mesmo órgão [37] traz claramente a necessidade de tratamento prévio dos efluentes gerados pelas fontes poluidoras, obedecendo as condições, padrões e exigências dispostos naquele documento. Ao que é de responsabilidade dos órgãos ambientais, o parágrafo único deste artigo no item I traz a possibilidade de acrescentar outras condições e padrões para o lançamento de efluentes (ou torná-los mais restritivos) e no item II, prevê a exigência de

tecnologia ambientalmente adequada e economicamente viável para o tratamento de efluentes. Neste aspecto fica clara por parte da legislação vigente as necessidades de monitoramento de novas espécies de interesse e pelo desenvolvimento de novas tecnologias, preferencialmente nacionais, para o emprego no controle e tratamento de águas e efluentes.

Alguns padrões de lançamentos de efluentes inorgânicos e orgânicos previstos na Seção II do artigo 16 da mesma Resolução estão descritos nas tabelas 2 e 3. Outros padrões como condições de pH, temperatura, entre outros podem ser consultados na referida Resolução. A escolha da seleção dos itens presentes nestas tabelas se justifica pela seu estudo neste trabalho e pelo que foi exposto nas seções anteriores.

Tabela 2. Padrões de lançamento de alguns efluentes inorgânicos. Adaptado de [37]

Parâmetros Inorgânicos	Valores máximos (mg.L⁻¹)
Cádmio total	0,2
Chumbo total	0,5
Cobre dissolvido	1,0
Ferro dissolvido	15,0
Mercúrio total	0,01
Níquel total	2,0
Prata total	0,1

Tabela 3. Padrões de lançamento de alguns efluentes orgânicos. Adaptado de [37]

Parâmetros Orgânicos	Valores máximos (mg.L⁻¹)
Benzeno	1,2
Etilbenzeno	0,84
Fenóis totais	0,5
Tolueno	1,2
Xilenos	1,6

Deve-se ressaltar que os valores encontrados nestas tabelas não são para o descarte direto em quaisquer corpos d'água; os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características de qualidade em desacordo com os padrões de seu enquadramento, que são específicos para sua determinada utilização. Deste modo, entende-se que os valores para o descarte de efluentes devam ser os menores possíveis, inferiores inclusive aos descritos, e que seu descarte não pode ser realizado diretamente em nenhum corpo d'água deliberadamente. A fiscalização dos efluentes é realizada pela CETESB no estado de São Paulo, que desenvolve uma ação rotineira de verificação junto às empresas no que tange a emissão destes rejeitos, analisando amostras do efluente bruto e o tratado, bem como do corpo receptor antes e depois do lançamento, para verificação quanto ao atendimento aos padrões legais.

1.4 Tratamento convencional da água

Antigamente era possível utilizar a água doce proveniente dos corpos d'água diretamente para os mais variados fins. O que determinava a inviabilização do uso da água de um determinado local era a elevada presença de microrganismos patogênicos, coliformes fecais, decomposição de matéria orgânica, materiais provenientes de águas contaminadas com esgotos domésticos, evidenciado pela elevada disseminação de doenças como a cólera e a tifo. Outra classe de contaminantes que impede o consumo direto da água é a dos minerais contendo espécies químicas tóxicas como metais pesados, compostos nitrogenados e de enxofre de ocorrência natural. A contaminação proveniente do uso das águas pelas

mais variadas atividades humanas em larga escala, como agricultura, pecuária, industrial e doméstica tem alterado significativamente a concentração de espécies que poluem estes compartimentos, deixando-os impróprios para seu uso ou reuso direto, necessitando de tratamento para viabilizar seu emprego.

O tratamento que um tipo de água terá dependerá intimamente do uso. No Brasil, as normas e padrões para a potabilidade da água destinada a o consumo humano em vigor nos dias atuais estão dispostas na Portaria nº 2914 de 12 de Dezembro de 2011 do Ministério da Saúde. De uma forma geral, os baixos valores permitidos para a presença de contaminantes são os principais responsáveis pela qualidade da água. Em comparação com os valores permitidos para águas de uso industrial (e.g. resfriamento de caldeiras) os valores de tolerância para os mesmos compostos apresenta uma tolerância de uma a duas ordens de grandeza superiores.

As principais operações do tratamento convencional para potabilidade consistem na separação primária de materiais arrastados pela fonte d'água (e.g. folhas de árvores), adição de cloro, seguida por ajuste de pH, coagulação, floculação, decantação, filtração, desinfecção e polimento, representadas simplificadaamente na Figura 5. Estas operações têm como objetivos principais a remoção do material particulado, bactérias e algas; remoção da matéria orgânica dissolvida, que atribui cor e odor á água e remoção ou destruição de microrganismos patogênicos tais como bactérias e vírus. Estas operações variam de acordo com o corpo d'água fornecedor e com seu destino [38].

Figura 5. Representação esquemática de uma estação de tratamento de água para potabilidade.

A ideia geral do tratamento é a remoção de materiais presentes na água, inicialmente baseado em seu tamanho; vão sendo retirados materiais da água captada na entrada das estações de tratamento através de grades de contenção e dependendo da turbidez ela pode seguir para decantação direta. As partículas que se encontram nas águas apresentam diâmetros que variam entre 10^{-1} a 10^{-7} mm, sendo a turbidez causada por partículas “grandes”, com tamanho superior a 10^{-4} mm, enquanto que as menores, apresentam dimensões moleculares, sendo consideradas dissolvidas e são aquelas responsáveis pela cor, odor e sabor. Desta forma, águas com elevada turbidez apresentam partículas com tamanho adequado para a decantação primária onde a ação da gravidade e um tempo adequado de residência no tanque será suficiente para sua precipitação. A partir deste ponto se faz necessária uma intervenção química para promover a desestabilização das partículas menores através dos processos de coagulação/floculação, onde adicionam-se agentes químicos para gerar íons carregados para desestabilizar os colóides de carga oposta; neste ponto ocorre a diminuição da repulsão existente inicialmente entre as partículas e sua posterior aglomeração, tendo como resultado partículas maiores que serão capazes de precipitar. Após a separação deste

material a água passa através de filtros de leito fixo contendo areia, cascalho e muitas vezes carvão ativo granulado. O mecanismo de filtração baseia-se na retenção de partículas maiores do que os poros que constitui o material filtrante; este processo ocorre inclusive em escala molecular através da adsorção de substâncias orgânicas e inorgânicas que não foram removidas nas etapas anteriores em virtude de muitas vezes não apresentarem cargas elétricas nem dipolos permanentes para possibilitar sua agregação ou desestabilização coloidal. Muitas vezes são moléculas que atribuem gosto, cheiro e cor a água, sendo esta etapa fundamental para o tratamento da água. Em seguida, em muitos países como no Brasil, é adicionado cloro na forma de cloro gasoso ou hipoclorito, que por ser bastante reativo, é capaz de oxidar ou inativar determinados microrganismos, além de certas substâncias orgânicas e inorgânicas, deixando a água desinfetada. Para finalizar é realizada a fluoretação, onde é adicionado um silicato fluoretado para reduzir a incidência de cáries dentárias.

Para a realização do tratamento de águas e efluentes para diversos fins segue-se o mesmo princípio de separação, embora o principal objetivo seja a eliminação daqueles elementos nocivos para sua aplicação. No caso de água para uso em caldeiras deseja-se que a água usada seja adequada para a geração de vapor, não podendo apresentar valores elevados de dureza nem de sólidos totais, que são responsáveis pela incrustação nos dutos e maquinários; de uma forma geral, a água para uso industrial requer um tratamento para preservação dos equipamentos onde a água irá circular ou ser transformada em vapor.

O tratamento clássico de efluentes contendo íons de metais potencialmente tóxicos envolve processos físico-químicos como a precipitação química, podendo ser

feita, por exemplo, pela adição de uma base (geralmente hidróxido de cálcio) ao efluente, de modo que haja a formação de espécies metálicas insolúveis sob a forma de hidróxidos e/ou óxidos; algumas vezes também são empregados compostos de enxofre que irão precipitar na forma de sulfetos e/ou sulfatos insolúveis. Processos subsequentes de sedimentação e filtração são então realizados para que, posteriormente, a água tratada possa ser recuperada. Contudo, estas técnicas tradicionais podem ser inadequadas para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo íons de metais potencialmente tóxicos em baixas concentrações devido à formação de espécies coloidais muito estáveis, levando a diminuição da eficiência operacional convencional.

1.5 Monitoramento e análise da água

Conforme já abordado, a poluição dos corpos d'água pode levar a sérias consequências ao bem estar de todos os seres vivos que dele dependem e, portanto, o monitoramento e identificação dos poluentes presentes nestes sistemas e seu posterior tratamento deve ser garantido. Neste sentido os órgãos regulamentadores devem estabelecer os critérios para a averiguação destas condições, incluindo metodologias reconhecidas e certificadas internacionalmente. Na Europa existe a União Europeia de Abastecimento e Saneamento de água (WSS) que estabelece as diretrizes do uso dos recursos hídricos dos países constituintes, levando em conta a estreita relação entre o avanço da urbanização, variações climáticas e o uso racional dos limitados recursos d'água. Nos Estados Unidos existe a agência de proteção ambiental (USEPA), um órgão federal regulamentador que é

referência mundial acerca do estabelecimento de normas e condições de análise. Muitos países se baseiam nestas diretivas para o estabelecimento de seus critérios, inclusive o Brasil. Aqui a portaria nº 2.914, de 12 de dezembro de 2011 do Ministério da Saúde dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, onde deixa claro que são os estados que devem controlar a qualidade das águas através de secretarias regionais. No Estado de São Paulo existem órgãos como o DAEE que gerencia os recursos hídricos brutos, do ponto de vista do uso dos corpos d'água constituintes das bacias hidrográficas do Estado; a SABESP, que é a responsável pelo fornecimento de água, coleta e tratamento de esgotos; por fim a CETESB, que realiza o monitoramento da qualidade das águas constituintes do Estado, corpos d'água incluindo águas superficiais e águas subterrâneas, além de controlar, fiscalizar, monitorar e licenciamento de atividades geradoras de poluição, com a preocupação fundamental de preservar e recuperar a qualidade das águas, do ar e do solo.

Do ponto de vista do monitoramento da qualidade da água, mais pormenorizadamente, das técnicas instrumentais empregadas para este fim têm-se uma gama de métodos consagrados como os eletroanalíticos (condutimetria, potenciometria,...), cromatografia gasosa (GC-FID, GC-MS...), cromatografia líquida de alta eficiência, (HPLC), cromatografia de íons (IC), espectrometria de emissão óptica induzida por plasma (ICP-OES), espectrometria de absorção atômica (FAAS, GFAAS,...), espectrofotometria em diversas regiões do espectro eletromagnético (uv-vis, NIR, FT-IR,...) espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) e por reflexão total (TXRF), entre outras. De uma maneira geral, espera-se

obter através destas técnicas a oportunidade de se atender critérios de qualidade em determinações analíticas, que proporcionem especificidade, acurácia, precisão, linearidade, ampla faixa de aplicação, baixos limites de detecção e quantificação, robustez e reprodutibilidade da metodologia. Muito importante em quaisquer destas técnicas constitui-se a preparação da amostra, amostragem, métodos de injeção, entre outros.

1.6 Conclusões

Independente de todas as políticas públicas que nossos representantes em âmbito federal, estadual e municipal possam adotar, se faz imprescindível o uso racional da água, bem como o seu descarte e tratamento adequados. O risco inerente a má administração pública dos tempos atuais, principalmente no que tange a adequação de uma infraestrutura de abastecimento e coleta de água, esgoto e chuvas adequada para o aumento populacional, além da lenta renovação de represas e aquíferos, com oscilações baseadas em longos períodos de estiagem nos últimos tempos, como a que aconteceu na região metropolitana de São Paulo nos verões de 2014 e 2015, traz uma insegurança quanto a quantidade e qualidade da água disponível para abastecimento no futuro.

O descarte inadequado de efluentes já constitui crime com penas previstas em lei. Novos limites de tolerância, baseados em novos e contínuos estudos tem mostrado a dificuldade de lidar com os valores e espécies já monitoradas, ainda mais com o surgimento de incipientes espécies causadoras de moléstias, muitas vezes não relacionadas diretamente com o seu uso e consumo indiscriminado. Têm-se o risco de consumir água de abastecimento doméstico contendo uma série de compostos que não são monitorados, em níveis relativamente baixos, mas sem o conhecimento de limites de tolerância válidos.

Capítulo 2

**Compósitos adsorventes magnetizáveis I: Aspectos
teóricos e objetivos**

2.1 O Fenômeno da Adsorção

O uso de sólidos para remover substâncias a partir de soluções aquosas ou gasosas tem sido realizado desde os tempos bíblicos. Embora certos fenômenos associados com a adsorção terem sido observados neste período, as primeiras observações quantitativas foram realizadas apenas em meados do século XVIII por Scheele e Fontana, que reportaram experimentos de sequestro de gases por carvão e argilas [39]. Processos modernos em que a adsorção é empregada estão associados com observações realizadas por Lowitz's sobre a ação descolorante de soluções contendo impurezas de materiais orgânicos. Estudos sistemáticos realizados por Saussure no início do século XIX mostraram a associação entre a captura de gases por sólidos porosos e a liberação de energia na forma de calor, descobrindo o caráter exotérmico de certos processos adsortivos.

Este processo de segregação de fases, chamado de adsorção, envolve nada mais do que a partição preferencial de substâncias de um seio fluídico para a superfície de uma fase sólida de um substrato. Ele difere do termo absorção no sentido que as substâncias aderidas ao substrato se encontram preferencialmente na superfície deste, ao invés de estarem em seu interior, como no caso da absorção. Esta diferenciação das definições não é estritamente correta, uma vez que o processo adsortivo em materiais porosos ocorre muitas vezes em áreas internas do material, ocorrendo inclusive o preenchimento de micro e mesoporos com a condensação de materiais em regiões capilares, assemelhando-se a absorção no sentido restrito da palavra. Para todos os fins, entende-se o processo adsortivo como sendo a interação de uma substância ou mistura com a superfície de um substrato, mesmo que seja uma superfície interna.

Uma das técnicas muito empregadas no tratamento de águas e efluentes compreende o processo adsorativo em materiais porosos [40-42]. Este é um processo comumente utilizado no tratamento de água para potabilidade e nas indústrias com o intuito de diminuir os níveis de compostos indesejáveis em efluentes [43]. Este processo também pode ser empregado no fracionamento, separação ou até purificação de líquidos e gases em processos industriais como a desidratação de gases e limpeza de efluentes industriais [44].

A adsorção é um fenômeno natural que compreende a interação entre entidades gasosas, líquidas ou sólidas, de dimensões nano e microscópicas (átomos, íons, moléculas, biomoléculas, polímeros, vírus, bactérias,...) com um substrato, normalmente a superfície de uma fase sólida [43, 45, 46]. Os componentes que se agregam à superfície são chamados adsorvatos e a superfície do substrato que os recebe é conhecida como adsorvente. À saída destes materiais a partir do substrato nomeia-se dessorção [47]. O processo de adsorção é governado pelo equilíbrio entre as espécies na fase fluídica e na fase sólida (substrato); tanto quanto for menor a afinidade pela fase fluídica, maior será a tendência pela adsorção na fase sólida. Em virtude de o adsorvato estar concentrado na superfície do adsorvente, a área superficial do adsorvente possui ampla função na eficiência deste processo, o que pode apresentar maior amplitude quando se emprega um material de dimensões pequenas e com alta porosidade.

Na medida em que ocorre o contato entre as entidades que compõem o fluido (átomos, íons, moléculas,...) e aquelas que compõem a superfície do adsorvente, uma força atrativa pode provocar sua fixação na superfície. A intensidade desta força é dependente da composição de ambas fases e de fatores termodinâmicos

como temperatura, pressão, força iônica e pH. Esta interação pode ser tão forte que a adsorção apresenta características de uma reação química, sendo este tipo de processo denominado quimiossorção. Nesta situação são formadas ligações químicas propriamente ditas entre o adsorvente e o adsorvato, normalmente preenchendo uma monocamada de adsorvato na superfície do adsorvente, levando a alteração da composição da superfície do adsorvente [48, 49]; nestes casos a adsorção pode ser irreversível ou de difícil dessorção. Em outras situações, a interação atrativa entre o adsorvente e o adsorvato é oriunda basicamente de forças intermoleculares, onde as forças de atração entre as entidades que compõe o adsorvato e adsorvente sobrepuja as interações existentes no seio do material fluídico [50]. Comumente chamadas de forças de Van der Waals, de natureza mais fraca do que ligações químicas formais, este processo é chamado fisiossorção. Neste caso são comuns processos rápidos e reversíveis, não alterando irreversivelmente a superfície e composição química do adsorvente, sendo também o modelo para a adsorção em múltiplas camadas [51].

A energia de interação de London-van der Waals $U_s(z)$ de uma molécula no estado gasoso sobre uma superfície planar [52] é dada pela Equação 1

$$U_s(z) = C_1 z^{-9} - C_2 z^{-3}$$

Equação 1

Onde C_1 e C_2 são constantes, e z é a distância entre a molécula e a superfície. O primeiro termo descreve as forças repulsivas que ocorrem quando a molécula encontra-se muito próxima à superfície (repulsão de Born) e o segundo representa as interações atrativas fluido – substrato. O potencial de interação U_z

exibe um mínimo relativo próximo à superfície do adsorvente (z_m) e tende a zero para longas distâncias, como pode ser observado na Figura 6. A energia de interação atrativa no mínimo do potencial gás-sólido é tipicamente dez vezes superior à energia térmica ($k_b T$). Como consequência, as moléculas gasosas se acumulam na proximidade da superfície dentro de uma determinada faixa de temperatura.

Figura 6. Potencial de interação gás-sólido em função da distância entre ambos, para uma superfície plana e homogênea. Extraído de [52]

O processo de adsorção de um soluto a partir de uma solução diluída sobre um sólido pode ser observado sobre a ótica de três fatores preponderantes, como a natureza do material adsorvente, natureza do adsorvato e as condições do processo de contato entre ambos. A composição química da superfície do adsorvente, sua distribuição, área, porosidade, tamanho de grão ou partícula, além de seus processos de ativação e disponibilidade são fatores determinantes da natureza de um material adsorvente [53]; seu conhecimento é fundamental para o emprego em

um processo adsorptivo específico, visto que em nível molecular compõe o cerne da atividade interativa entre as espécies. Já o perfil químico do adsorvato, responsável por fatores como dose, polaridade, dose, caráter hidrofílico, acidez, semelhantemente às propriedades do adsorvente, mas em uma escala diferente, afeta a maneira como ocorrem às interações com os grupos funcionais que compõe a superfície do adsorvente. Por fim, as condições do processo de interação e parâmetros operacionais como temperatura; polaridade do solvente ou meio ao qual o adsorvato de interesse se encontra, modo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, o que inclui tipo e velocidade de agitação; concentração inicial do adsorvato; pH da solução; e presença de espécies competitivas interferentes pelos sítios do adsorvente afetam substancialmente o sucesso ou fracasso de um processo adsorptivo [54].

A esta altura devem ser estabelecidos os critérios que determinam a dinâmica do processo de adsorção, onde possam ser descritos os mecanismos responsáveis pela cinética do processo no qual as entidades são, de fato, adsorvidas pelo adsorvente. O mecanismo de adsorção de um adsorvato em sólidos porosos envolve o contato inicial entre a superfície das espécies envolvidas; adsorção nos sítios desta superfície imediatamente acessível; difusão das moléculas do adsorvato através da microporosidade que compõe o adsorvente; e por fim a adsorção em sítios internos. Frequentemente é associado ao processo difusional o caráter preponderante e responsável pela etapa determinante da velocidade em processos adsorptivos sobre materiais microporosos, como carvões ativados [55].

Uma das formas mais comuns de mensurar a extensão e o tipo de um processo adsorptivo é através do levantamento de uma isoterma de adsorção. Estas

foram classicamente construídas para a adsorção de gases sobre a superfície de sólidos, através de medidas da diferença entre a pressão aplicada e a pressão parcial medida para um sistema fechado sob temperatura constante. A forma destas isotermas de fluidos puros sobre superfícies planas de materiais porosos depende do balanceamento entre as forças intermoleculares entre o fluido e o adsorvente e entre as entidades que compõem o fluido, tanto como a efeitos associados ao confinamento destas moléculas nos poros estreitos. A IUPAC propôs a classificação dos poros através da medida de sua abertura interna, admitindo como modelo poros cilíndricos, de forma que microporos possuem diâmetro interno menor do que 2 nm, mesoporos apresentando diâmetros de 2 a 50 nm e macroporos abrangendo tamanhos superiores a 50 nm [56].

O mecanismo de adsorção em macroporos é diferente daquele em meso e microporos, pois sua abertura é relativamente tão grande, sendo considerado como se fosse uma superfície plana (Figura 7). O comportamento adsortivo em microporos é dominado quase que inteiramente por interações entre as moléculas do fluido e as paredes do poro que o comprimem; de fato, os potenciais de adsorção das paredes opostas se sobrepõem e temos o preenchimento do microporo. Distintamente é a adsorção nos mesoporos, onde o potencial no centro não é mais dominante (situação “b” da Figura 7) e portanto o comportamento adsortivo indica não depender apenas do balanço das interações atrativas entre as moléculas fluido-parede, mas também das interações do fluido em si, o que pode acarretar na condensação capilar dentro do poro.

Figura 7. Ilustração esquemática do potencial de adsorção, ϵ , sobre a superfície planar de um macroporo (a), mesoporo (b) e microporo (c).

Baseado em um extensivo estudo da literatura realizado por Brunauer, Demming e Teller, a IUPAC [56] publicou em 1985 uma classificação de seis tipos de isotermas de adsorção (Figura 8).

Figura 8. Classificação das isotermas segundo a IUPAC [56]

A isoterma do tipo I é côncava ao eixo da pressão relativa (p/p^0) e a quantidade de material adsorvida (q) aproxima-se de um valor limitante na medida em que p/p^0 aproxima-se da unidade. Este tipo de isoterma é exibida normalmente empregando-se sólidos microporosos tendo relativamente pequenas áreas superficiais (e.g. peneiras moleculares, carvões ativos e certos óxidos porosos), sendo o processo de adsorção limitado pelo acesso ao volume microporoso do material. Normalmente são obtidas quando a adsorção está limitada a, ao menos, algumas poucas camadas de moléculas, caracterizando-se uma condição de quimiossorção [52].

O tipo II de isotermas são tipicamente obtidos em processos adsorptivos de materiais macro ou não porosos, onde adsorção irrestrita em mono-multicamadas

pode ocorrer. O ponto de inflexão “B” indica o estágio no qual a cobertura da monocamada está completa e que a adsorção em multicamadas iniciou-se.

A isoterma do tipo III é convexa em relação ao eixo de pressão relativa sobre toda a faixa de adsorção e não exibe o ponto de inflexão. Isto é um indicativo de que as interações atrativas adsorvato-adsorvente são relativamente fracas e que as interações entre as moléculas do adsorvato apresentam um papel importante.

Isotermas do tipo IV são típicas de materiais mesoporosos que tem como característica marcante a condensação capilar em um valor limitante de pressão relativa, o que pode ser observado pela rápida ascensão da curva neste ponto. A porção inicial corresponde a formação da monocamada, atingindo a região do platô, quando surge a inflexão em B, correspondendo a formação de multicamadas até que então acontece a condensação dentro dos poros, preenchendo o poro completamente, ao que então observa-se a formação de um novo platô na curva.

A isoterma do tipo V é incomum, mas obtida com certos adsorventes porosos; ela está relacionada com a isoterma do tipo III, onde a interação adsorvente-adsorvato é fraca, mas neste caso ocorre condensação capilar.

A isoterma do tipo VI é um caso especial que representa adsorção multicamadas em degraus, dependendo do sistema e da temperatura, em uma superfície uniforme não porosa, particularmente por adsorvatos apolares e esfericamente simétricos, como no caso da adsorção de Ar e Kr sobre a superfície de planos de carbonos grafitados na temperatura do nitrogênio líquido.

Com o objetivo de estudar os equilíbrios químicos envolvidos em processos adsorptivos de gases na superfície de sólidos foram desenvolvidas uma série de teorias ao longo do século XX, sendo o modelo proposto por Irving Langmuir um dos

pioneiros. Usando uma abordagem cinética, Langmuir foi capaz de descrever a isoterma do tipo I assumindo o processo adsorptivo limitado ao preenchimento de uma monocamada. Além disso, a adsorção ocorreria em uma camada saturada com moléculas do adsorvato na superfície do adsorvente sendo energeticamente equivalente ao longo de sua extensão [53]; baseia-se que as forças intermoleculares presentes ao longo desta monocamada diminuem com a distância entre a superfície do adsorvente e o adsorvato, assim justificando esta uniformidade; o estabelecimento da interação de um dado adsorvente pelo adsorvato não influencia na formação de outra interação vizinha [57-59], sendo todos os sítios equivalentes e igualmente disponíveis para a adsorção. Deste modo o adsorvente apresenta uma capacidade finita pelo adsorvato, o que leva a um valor de saturação de ocupação, no momento em que todos os sítios disponíveis da superfície do adsorvente estão comprometidos com moléculas do soluto adsorvidas [57].

Considerando o equilíbrio de adsorção de uma espécie “E” sobre uma superfície adsorvente “S”,

A constante de equilíbrio de adsorção pode ser expressa como

$$K = \frac{[ES]}{[E] \cdot [S]} \quad \text{Equação 3}$$

Sendo θ a fração dos sítios de adsorção contendo as espécies adsorvidas “ES”, a fração de sítios vazios será igual a $(1 - \theta)$. Portanto,

$$\frac{[ES]}{[S]} = \frac{\theta}{1 - \theta} \quad \text{Equação 4}$$

Seja a concentração das espécies “E” no equilíbrio em solução igual a C_{eq} , a constante de equilíbrio de adsorção pode ser reescrita da seguinte forma,

$$K = \frac{\theta}{C_{eq}(1 - \theta)} \quad \text{Equação 5}$$

rearranjando têm-se,

$$\theta = \frac{K \cdot C_e}{(1 + KC_e)} \quad \text{Equação 6}$$

A determinação experimental da extensão da adsorção de uma determinada espécie sobre um material adsorvente pode ser realizada através da determinação da quantidade deste analito adsorvida por grama de adsorvente, q_e (mg.g^{-1}), representando a quantidade de soluto na fase sólida na condição de equilíbrio. Este valor pode ser determinado pela Equação 7, onde C_0 (mg.L^{-1}) é a concentração inicial do analito, C_e (mg.L^{-1}) é a concentração da fase líquida no equilíbrio, V (L) é o volume da solução e m (g) é a massa do adsorvente [60].

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad \text{Equação 7}$$

Considerando que

$$\theta = \frac{q_e}{q_{max}} \quad \text{Equação 8}$$

segue então,

$$q_e = \frac{K_L \cdot C_e q_{max}}{(1 + K_L C_e)} \quad \text{Equação 9}$$

Deste modo, ao construir uma curva de q_e vs. C_e espera-se obter uma função com uma curvatura característica na medida em que se aproxima da saturação dos sítios, até atingir o valor estacionário em q_{max} . O modelo de Langmuir é descrito através da Equação 9 e pode ser utilizado para descrever o processo de adsorção de uma diversidade de substâncias sobre a superfície de materiais adsorventes [61]. Nesta equação, q_{max} (mg.g^{-1}) e K_L (L.mg^{-1}) são as constantes de Langmuir e estão relacionadas com a capacidade e energia de adsorção, respectivamente [62]. Valores negativos para estas constantes são atribuídos à falha do modelo para explicar o processo de adsorção [63]. É possível obter as constantes q_{max} e K_L a partir da linearização da equação de Langmuir, conforme a Equação 10

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} K_L} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad \text{Equação 10}$$

Observando-se esta equação, nota-se que a partir da construção de uma curva de (C_e/q_e) versus C_e obter-se-á uma reta e através de sua linearização é possível determinar os valores de q_{max} a partir do inverso do coeficiente angular e o valor de K_L pelo inverso do produto do valor do coeficiente angular pelo valor de q_{max} . O valor de q_{max} representa a capacidade máxima de adsorção em uma monocamada [59, 61].

Uma das características da isoterma de Langmuir é a definição de um fator adimensional, R_L , derivado da Equação 10 e calculado através da Equação 11. Este fator indica o perfil da isoterma e se o processo é favorável ou desfavorável [64].

$$R_L = \frac{1}{(1 + C_0 K_L)} \quad \text{Equação 11}$$

Na Equação 11, C_0 (mg.L^{-1}) é a concentração inicial do analito. A adsorção é considerada favorável se ($0 < R_L < 1$), desfavorável se ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$) e irreversível se ($R_L = 0$).

O modelo de Freundlich descreve um processo reversível e não fica restrito à formação de uma monocamada [57]. Sendo assim, assume-se que um aumento na concentração do adsorvato acarrete em um aumento da quantidade adsorvida sobre a superfície do adsorvente. Teoricamente, empregando este modelo da isoterma de Freundlich uma quantidade pseudo-infinita pode acontecer [59].

A expressão da isoterma de Freundlich está representada na Equação 12, onde q_e (mg.g^{-1}) representa a quantidade de soluto na fase sólida no equilíbrio, C_e (mg.L^{-1}) é a concentração da fase líquida no equilíbrio, K_F (L.g^{-1}) é um indicador da capacidade de adsorção e n reflete a intensidade de adsorção de acordo com o modelo [65]. Em geral K_F avalia o aumento da capacidade de adsorção do adsorvente para um aumento na concentração do adsorvato [62]. Tanto K_F quanto n são constantes empíricas de Freundlich obtidas através da linearização da Equação 12, obtendo-se a Equação 13.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 12}$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Equação 13}$$

Um gráfico de $(\ln q_e)$ versus $(\ln C_e)$ possibilita encontrar os valores de K_F e n através dos coeficientes linear e angular, respectivamente. A expressão da isoterma de Freundlich é caracterizada pelo fator de heterogeneidade da superfície $(1/n)$. Quanto mais baixo for o valor do recíproco de n , mais heterogênea será a superfície do adsorvente [58]. A magnitude do coeficiente n reflete a capacidade de adsorção e é um indicador de seu favorecimento. Valores entre 2 a 10 indicam boa capacidade adsorptiva, 1 a 2 capacidade moderada e menor que a unidade indicam pobre capacidade de adsorção [66, 67]. Este modelo é empregado nos mais diversos processos de adsorção além de ser altamente aplicável para superfícies heterogêneas, indicando adsorção em multicamadas [68].

A estimativa da dinâmica da sorção através da determinação da velocidade de adsorção de um determinado processo é um fator importante na concepção e planejamento do uso de um adsorvente, uma vez que o tempo de residência do adsorvato e os fatores do processo como concentração, temperatura, agitação e as dimensões do vaso reator determinarão a cinética de adsorção. Uma abordagem cinética para estes estudos em batelada pode ser usada na condição de equilíbrio a fim de se elucidar o mecanismo de adsorção sobre a superfície de um sólido. Em 1898 Lagergren [69], expressou a equação cinética de pseudo-primeira ordem para o processo de adsorção de um sistema sólido-líquido na faixa de baixa concentração, podendo ser escrita segundo a Equação 14,

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t) \quad \text{Equação 14}$$

onde q_e e q_t (mg.g^{-1}) são as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo t , respectivamente. k (min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem de adsorção. A

Equação 14 pode ser integrada com as condições de contorno $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, chegando a Equação 15 [70],

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = kt \quad \text{Equação 15}$$

e esta equação pode ser rearranjada, levando a Equação 16

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - kt \quad \text{Equação 16}$$

Com o objetivo de obter as constantes de velocidade pode-se plotar o logaritmo da diferença das capacidades adsorptivas no equilíbrio e no tempo t , respectivamente, versus o tempo, para diferentes condições experimentais. De posse destas informações torna-se possível aperfeiçoar processos e esclarecer os mecanismos de ensaios adsorptivos.

Sendo o investimento financeiro um importante parâmetro na procura e comparação entre materiais adsorventes, materiais de baixo custo estão relacionados àqueles que são abundantes na natureza e requerem pouco ou

nenhum processamento prévio para sua utilização. Também podem ser incluídos os subprodutos e resíduos oriundos das atividades agrícola e industrial. Neste sentido, diversos trabalhos têm investigado o uso destes materiais na adsorção de substâncias potencialmente tóxicas. No Brasil, a abundância de alguns destes materiais potencialmente adsorventes incentivou estudos sobre a sua aplicação, dentre os quais destacamos o carvão ativo, quitosana, zeólitas, argilas, biomassa e turfa [71-74]. Em um país com elevado potencial de produção de carvão, o seu uso como adsorvente, principalmente na forma ativada, é uma excelente alternativa a ser considerada.

2.2 Carvão ativo

A produção industrial de carvões ativos no mundo teve seu alicerce estabelecido no início do século 20 em substituição ao emprego de material granulado produzido por carbonização de ossos de animais. Algumas décadas antes já se produzia carvão ativo em pó a partir de madeira como matéria-prima, embora relatos de seu uso no tratamento de água contaminada para remoção de sabor e odor tenha ocorrido apenas por volta de 1930 [75].

O carvão ativo é um adsorvente microporoso que apresenta elevado poder adsorvente em virtude de sua grande área superficial, da presença de uma série de grupos funcionais em sua superfície e de uma ampla heterogeneidade de poros de diferentes tamanhos e profundidades [76]. A transformação adequada de uma fonte carbonácea através de processos químicos e/ou físicos leva a sua formação (Figura 9). Tipicamente uma fonte de carbono rica neste elemento como carvão vegetal,

turfa, ou algum material orgânico de origem vegetal ou animal é previamente tratado por um processo de cominuição e lavagem sendo em seguida levado a carbonização em atmosfera inerte (pirólise), sendo desta forma extraída a fração de carbono livre de seu constituinte anterior. Após este processo de carbonização o material necessita ser oxidado, sendo muitas vezes tratado com vapor de água ou gás carbônico (ativação física). Uma alternativa é o tratamento químico com espécies desidratantes podendo ser ácidos, bases, além de outros agentes oxidantes desta natureza, antes do processo de carbonização (ativação química). Ambos processos de ativação são responsáveis pela criação de uma diversidade de poros no material a medida em que ocorrem reações químicas entre as superfícies do material pirolisado e o agente de ativação, sendo inseridos grupos funcionais no material carbonáceo.

Figura 9. Esquema simplificado do processo de obtenção de um carvão ativo. O processo de ativação física está descrito pelas setas maciças e a ativação química pelas setas pontilhadas.

O processo de ativação por vapor costuma ser realizado diretamente sob aquecimento do material já carbonizado onde é mantida uma atmosfera circulante do gás de ativação sob temperaturas normalmente superiores a aquelas usadas na pirólise. Isto expõe a superfície do material às espécies de oxidantes, promovendo a oxidação e assim tornando o carvão suscetível à adsorção, situação em que espécies externas de interesse interagem através de ligações químicas de diversas naturezas com a superfície do material adsorvente.

Na ativação química tradicional o processo de desidratação da superfície do carvão ocorre simultaneamente com a carbonização; se faz um pré-tratamento com o agente ativante químico seguido da pirólise que é realizada em temperaturas normalmente mais baixas (450 – 900 °C) do que no tratamento por ativação gasosa (900 – 1200 °C). O material precursor se carboniza e se ativa em uma única etapa. Entretanto estes processos de aquecimento costumam deixar no material ativado alguma fração de impurezas adsorvidas no material, sendo necessário um estágio adicional de lavagem para remover o agente químico.

Uma vez ativado o carvão apresenta porosidade interna comparável a uma rede de túneis (Figura 10) que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente [77, 78]. Os precursores utilizados devem apresentar elevada porcentagem de carbono para então serem ativados. A maior parte destes materiais carbonáceos já apresenta certo grau de porosidade, apresentando áreas superficiais em torno de 10-15 m²/g, sendo que no decorrer da ativação o material resultante chega a valores maiores, de até duas ordens de grandeza, superando algumas vezes os 1000 m²/g [77].

Figura 10. Imagem pictórica apresentando diferentes tipos de poros em um sólido de dimensões micrométricas ampliado em relação a forma do poro. Adaptado de [77].

Seguida da oxidação o carvão ativo pode ser processado para diferentes tipos de uso, com várias propriedades diferentes. A mais comum, carvão ativo granular (CAG) é um material parecido com grãos de areia negros que contém uma granulometria maior do que o carvão ativo em pó (CAP), sendo cada um deles aplicável em segmentos diferentes. Outras variedades incluem o carvão impregnado com metais catalisadores como Rh, Pd e Pt, além de polímeros recobertos com carvões. Uma nova tendência inclui o uso de materiais a base de grafenos, além dos nanotubos de carbono, que atribuem características de condutividade elétrica aos materiais.

Estruturalmente o carvão ativo constitui-se de uma rede tridimensional de carbono que apresenta estrutura global amorfa, embora apresente alicerces grafíticos de carbonos do tipo sp^2 entrelaçados com carbonos do tipo sp^3 estabelecendo a ligação entre os planos, proporcionando a formação de cavidades e incorporando variados graus de porosidade. Nos vértices e bordas das estruturas

podem ser encontrados grupos funcionais contendo elementos como hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, enxofre e combinações deles, o que proporciona uma peculiaridade deste tipo de material. Esta estrutura química da superfície (Figura 11) influencia fortemente a porosidade e capacidade de adsorção e pode ser derivada tanto da composição do material bruto precursor quanto da forma de ativação, ou até de um pós tratamento específico[3, 79]. Alguns dos grupos funcionais superficiais encontrados em carvões ativos incluem: álcoois, fenóis, quinonas, lactonas, cetonas, éteres, ácidos carboxílicos, anidridos carboxílicos [80-82].

Figura 11. Modelo bidimensional para a estrutura macromolecular de um fragmento de carvão ilustrando a rede, grupos funcionais e porosidade

A superfície dos carvões ativos apresenta um caráter ácido-base, oriunda do resultado de processos oxidativos e dependente do histórico de sua composição e formação [40]. As estruturas superficiais contendo grupos funcionais oxigenados são geralmente muito estáveis, embora quando sob aquecimento elevado possam sofrer decomposição.

Materiais como o carvão ativo, grafite, negro de fumo apresentam vasto emprego para a remoção de materiais indesejáveis na natureza [83], como a purificação de águas residuais [84], efluentes industriais [85], redução direta de gases poluentes [86], bem como no suporte de catalisadores [87], uma vez que apresentam uma enorme área superficial, uma diversidade de grupos funcionais na superfície capacitando-os para o sequestro de uma ampla gama de analitos. A possibilidade de se obter estes materiais com baixo custo torna-os atrativos para emprego em larga escala. Modificações em sua superfície ampliam sua capacidade adsortiva e especificidade por determinados alvos.

2.3 Nanopartículas Superparamagnéticas

2.3.1 Magnetismo – conceitos gerais

O fenômeno da magnetização dos corpos encanta o ser humano desde sua descoberta, provavelmente muito antes da descoberta da escrita. Estes fenômenos não foram documentados pelos egípcios, nem pela civilização pré-grega, sendo o primeiro relato escrito de 585 A.C. por Thales de Mileto, descrevendo a atração de *lodestone* (magnetita) por ferro como sendo em virtude de sua “alma”. Naquela

época acreditava-se que tudo o que se movia indicava vida, ou que apresentava "alma" ou "divindade". A primeira discussão pseudocientífica veio de Lucrécio na primeira metade do século I A.C., Nesta época já se tinha uma visão atomística da matéria, embora ainda recheada de misticismo sobre as almas e divindades associadas aos átomos e suas interações. Ele acreditava que partículas emanadas da magnetita se moviam no ar e sugavam as peças de ferro quando aproximadas [88]. Pierre Pelerin de Maricourt, em 1269, descreveu uma grande quantidade de experimentos sobre magnetismo, devendo-se a ele as denominações polo norte e polo sul às extremidades do imã, bem como a descoberta de que a agulha da bússola apontava exatamente para o norte geográfico da Terra. O primeiro estudo verdadeiramente científico sobre o magnetismo foi feito por Gilbert (1540-1603) [89], que publicou seu clássico *On the magnet* em 1600. Ele estudou magnetos de ferro e formalizou que o planeta Terra tem um campo magnético intrínseco, derrubando muitas superstições que envolviam o magnetismo. Mas foi apenas após a invenção do eletromagneto em 1820 por Oersted (1775-1851) e os trabalhos de Michael Faraday (1791-1867), que a pesquisa de materiais magnéticos foi impulsionada, pois então foram obtidos campos magnéticos mais poderosos do que aqueles produzidos por magnetitas ou magnetos feitos a partir delas. Além disso ele descobriu que fenômenos elétricos e magnéticos estão inter-relacionados. De acordo com essa teoria, denominada eletromagnetismo, cargas elétricas em movimento geram campo magnético, e campo magnético em movimento gera corrente elétrica. Esses estudos foram estendidos por Maxwell que estabeleceu bases teóricas sólidas sobre a relação entre o campo elétrico e o magnético, ou seja, sobre as ondas eletromagnéticas[90].

Hoje em dia é possível conseguir campos magnéticos com ímãs permanentes à base de novos materiais contendo elementos terras raras em ligas, como a de samário-cobalto ($\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$) ou neodímio-ferro-boro ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$), apresentando campos magnéticos relativamente fortes. Sua intensidade pode ser medida pelo seu produto energético máximo, variando entre 12 a 15 MGOe, nos ímãs aglomerados de neodímio e de 24 a 54 MGOe nos ímãs sinterizados [91]. Mas afinal, qual a origem do magnetismo?

Forças magnéticas podem ser observadas no movimento de partículas carregadas (Figura 12), como muito bem descrito por Faraday e equacionado por Maxwell; em escala atômica isto traduz-se na combinação dos momento angular orbital e do momento angular do spin eletrônico [92].

Figura 12. Imagem pictórica dos momentos magnéticos associados a órbita do elétron ao redor no núcleo (a) e ao seu spin (b). Adaptado de [92].

A magnetização $\vec{M}$ é definida como o momento magnético total da amostra por unidade de volume (Equação 17),

$$\vec{M} = \frac{\sum \vec{\mu}_i}{V}$$

Equação 17

sendo, desta maneira, o acoplamento entre esses momentos angulares ($\vec{\mu}_i$) ao longo de todo o volume (V) do objeto o fator determinante de como o material irá se comportar na presença de um campo magnético externo, ou eventualmente, apresentar um campo magnético intrínseco. Um campo magnético externo $\vec{H}$ aplicado sobre uma amostra pode magnetizá-la um material dando origem a formação de pólos em sua superfície, sendo algumas vezes chamados também de linhas de magnetização. A intensidade destas linhas é definida como densidade de fluxo magnético $\vec{B}$ e relaciona com o campo segundo a Equação 18,

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad \text{Equação 18}$$

onde μ_0 é a permeabilidade no vácuo. Através desta equação observa-se que o fluxo magnético é dependente tanto de características intrínsecas da amostra como do campo externo aplicado.

As propriedades magnéticas de um material são caracterizadas não apenas pela magnitude e sinal da magnetização $\vec{M}$, mas na maneira em que a magnetização varia com o campo externo aplicado $\vec{H}$, dando origem a grandeza conhecida como susceptibilidade magnética, χ .

$$\frac{d\vec{M}}{d\vec{H}} = \chi \quad \text{Equação 19}$$

Esta grandeza adimensional é influenciada por uma série de parâmetros termodinâmicos como temperatura, pressão, campo, não sendo essencialmente constante como a equação prevê; em geral, para materiais com ordenamento magnético, tanto a susceptibilidade quanto a magnetização dependerão da memória

magnética da amostra. Desta forma, somente para materiais simples podemos esperar que,

$$\vec{M} = \chi \cdot \vec{H} \quad \text{Equação 20}$$

e χ seja uma constante. Para este casos então,

$$\vec{B} = \vec{\mu}_0 \vec{H}(1 + \chi) \quad \text{Equação 21}$$

Desta forma os materiais podem apresentar diversos valores de susceptibilidade magnética, sendo classificados de acordo com o sinal e magnitude; podem ser diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos.

Materiais diamagnéticos quando colocados na presença de um campo magnético externo, estabelecem em suas entidades constituintes momentos magnéticos individuais de intensidade relativamente fraca, em sentido contrário ao que foi submetido e que desaparece assim que o campo externo é removido (Figura 13). Em razão desse comportamento, esse tipo de material não é atraído por ímãs.

Figura 13. Representação de uma fração de um material diamagnético na ausência (e) e na presença (d) de um campo magnético H . Observa-se a inexistência de momentos magnéticos individuais pré-existentes na ausência do campo magnético externo e que na presença do campo orientam-se em direção oposta ao campo. Adaptado de [92]

Pertencem ao grupo dos materiais paramagnéticos os objetos que possuem elétrons desemparelhados ao longo de suas entidades constituintes e que ao serem submetidos a um campo magnético externo, seus momentos magnéticos individuais ficam alinhados no mesmo sentido do campo ao qual foram submetidos, perdendo este alinhamento quando o campo externo é retirado através de flutuações térmicas (Figura 14). São objetos fracamente atraídos pelos ímãs [90].

Figura 14. Representação de uma fração de um material paramagnético na ausência (e) e na presença (d) de um campo magnético H . Observa-se a existência de momentos magnéticos desorientados pré-existent mesmo na ausência do campo magnético externo e que na presença do campo orientam-se na mesma direção do campo. Adaptado de [92]

Já a classe dos materiais ferromagnéticos constitui as espécies que apresentam magnetismo coletivo, nas quais os elétrons desemparelhados das entidades que constituem o material interagem entre si no volume da amostra formando associações ou domínios magnéticos entre os momentos de dipolo magnéticos permanentes, diferentemente daqueles paramagnéticos, associando-se preferencialmente em uma determinada direção, de acordo com características estruturais e de natureza eletrônica. Desta forma estes materiais podem já apresentar magnetização (momento magnético resultante do acoplamento dos spins

das entidades que o constitui diferente de zero, estando orientados preferencialmente em uma direção – eixo fácil de magnetização) na ausência de um campo magnético externo, conforme Figura 15 (a). Quando submetidos a um campo desta natureza podem adquirir orientação de formas diferentes, acoplando-se antiferromagneticamente (b) ou ferrimagneticamente (c). No primeiro caso (b) ocorre um processo de anulação dos spins pela interação antiparalela entre domínios adjacentes ou sub-retículos, anulando a resultante magnética; no segundo caso (c) ocorre um acoplamento paralelo resultante no mesmo sentido do campo ao qual foram submetidos, mesmo tendo uma anulação parcial, permanecendo a magnetização quando o campo é removido, sendo neste caso como se possuíssem uma memória magnética, constituindo objetos fortemente atraídos por ímãs.

Figura 15. Representação do acoplamento de momentos magnéticos de spins individuais de um ferromagneto (a), antiferromagneto (b) e de um ferrimagneto (c). Adaptado de [93]

O exemplo clássico de material onde existem interações ferrimagnéticas é a magnetita. Estruturalmente (Figura 16) ela é um óxido de ferro de valência mista de composição Fe_3O_4 ou melhor descrevendo, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{O} \cdot \text{Fe}_2^{\text{III}}\text{O}_3$, apresentando-se em uma estrutura conhecida como espinélio invertido (Figura 16). Nesta situação, metade dos cátions trivalentes de ferro estão localizados em posições octaédricas ($\text{Fe}_{\text{Oh}}^{\text{III}}$) e a

outra metade estão em posições tetraédricas ($\text{Fe}_{\text{Td}}^{\text{III}}$). Já os cátions divalentes estão todos localizados apenas em posições octaédricas ($\text{Fe}_{\text{Oh}}^{\text{II}}$) [92, 94].

Figura 16. (a) Estrutura cúbica de face centrada do espínlio invertido da magnetita, onde as esferas vermelhas representam os cátions de Fe em sítios tetraédricos, as amarelas correspondentes aos cátions de Fe em sítios octaédricos e as esferas menores de cor verde os ânions de oxigênio. (b) Magnificação de um tetraedro e um octaedro adjacente evidenciando o compartilhamento de um átomo de oxigênio [95].

O fator crítico é o arranjo dos momentos de spin dos cátions de ferro, representado na Figura 17. Os momentos de spin de todos os íons de ferro(III) em posições octaédricas estão alinhados paralelos uns aos outros; entretanto, neste arranjo, apresentam momentos de spin opostos aos íons de ferro(III) em posições tetraédricas, acarretando em um acoplamento similar ao comportamento antiferromagnético entre estes íons de ferro (III) ao longo do retículo. Desta forma os momentos de spin de todos os íons ferro(III) se cancelam mutuamente e não existe contribuição à magnetização do sólido pelo acoplamento dos spins destes cátions. Já os íons de ferro(II) apresentam os momentos de seus spin alinhados paralelamente na mesma direção ao longo do retículo, em todas as posições octaédricas, acoplando-se entre si de forma ferromagnética. Desta forma, globalmente, tem-se uma situação classificada como ferrimagnética; existe uma

resultante magnética não nula proveniente da competição entre o acoplamento de spins antiparalelos sendo este o momento resultante responsável pela magnetização do sólido.

Figura 17. Diagrama esquemático mostrando a configuração do momento magnético para os cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} na magnetita.

Muitas pesquisas científicas têm seu foco na síntese de nanopartículas magnéticas, viabilizando diversos precursores, variados recobrimentos e tamanhos destes materiais[94, 96]. Uma série de fenômenos são observados quando estas partículas tem tamanho reduzido, diferentemente daquelas observadas no sólido estendido[97, 98]. Muitos estudos mostram que as propriedades magnéticas fundamentais de um material como a coercividade e a susceptibilidade magnética, apresentam valores que dependem do tamanho, da forma e da composição do sólido. A susceptibilidade magnética está associada a capacidade de magnetização de um dado sistema em função do campo magnético externo e a coercividade refere-se a capacidade do sistema em manter-se com uma determinada magnetização na ausência do campo magnético externo[99]. Desta forma a escolha adequada de uma rota sintética é desejada para que sejam produzidos materiais distintos, podendo gerar produtos ferromagnéticos com alta energia magnética e alta

magnetização remanente até materiais que apresentem o regime superparamagnético.

Existem diversas técnicas e maneiras para a realização de uma determinação da curva de magnetização para um material; um caso típico pode ser realizado conforme a Figura 18 (a): a amostra é pesada e colocada dentro de um equipamento gerador de campo magnético, como um eletroímã. Sob uma programação adequada de campo de magnetização é medida a variação do fluxo que atravessa a amostra. Este valor é plotado em relação ao campo aplicado e obtém-se a curva de magnetização da amostra. O material é considerado superparamagnético quando não é observada histerese, ou seja remanência, em temperaturas acima da temperatura de bloqueio, além de apresentar sobreposição das curvas de magnetização (Figura 18 (b)) em um gráfico de M vs. H , sendo, M a magnetização, H o campo magnético externo aplicado, M_s a magnetização de saturação, M_r a magnetização remanente e H_c a coercividade [100-102].

Figura 18. Ilustração de curva de magnetização (*loop* de histerese) de um material com comportamento ferromagnético constituído por monodomínio (a) e um típico de um material em regime superparamagnético (b). Nota-se a sobreposição das curvas de magnetização durante o processo de medida para uma substância superparamagnética. Extraído de [102]

A vantagem de se ter um material com comportamento superparamagnético reside na modulação adequada de sua magnetização; isto é, é possível magnetizar este material em uma dada situação e ao retirar o campo ele perderá a magnetização, não apresentando remanência. Isto atribui uma espécie de controle ao uso deste objeto; pode-se explorar as propriedades intrínsecas advindas da magnetização em usos como atração magnética para fins de separação, alteração no tempo de relaxação, para emprego em agentes de contraste para obtenção de imagens por RMN, efeitos de hipertermia para gerar altas intensidades de calor de forma local, entre outros.

2.3.2 Métodos de síntese de nanopartículas superparamagnéticas

O desenvolvimento da química das nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro vem abrindo grandes perspectivas na química, com especial destaque para as aplicações na química analítica [103]. Embora a magnetita seja um mineral abundante ela é usualmente sintetizada através de variados métodos, dependendo das necessidades de seu emprego final [104].

O método geral é baseado na co-precipitação de hidróxidos de ferro (II) e (III), sob condições estequiométricas e alcalinas, sob agitação, atmosfera e calor controlados, conforme a Equação 22,

Este método emprega sais de ferro, usualmente cloretos ou sulfatos solúveis, de forma muito eficiente, gerando nanopartículas com altos valores de magnetização

de saturação. O desafio advém da multiplicidade de tamanhos de nanopartículas obtidos em razão das condições de síntese. Além disso são obtidas partículas que são prontamente oxidadas na presença do ar e em condições ácidas, através da exposição da ampla superfície deste material, o que muitas vezes acarreta em um rearranjo estrutural do retículo cristalino ocasionado pela oxidação de levando a formação de um outro óxido conhecido como maghemita, com uma pequena redução na magnetização de saturação, maior resistência térmica e coloração marrom. Sua formação está associada ao envelhecimento natural de partículas de magnetita expostas a condições adversas [94].

Variações desta metodologia empregando outros precursores, aditivos como nitrato de sódio, modo de agitação e tipo de atmosfera levam também a produção de partículas com variadas propriedades e tamanhos; o que torna este método interessante do ponto de vista ambiental é o emprego de materiais não perigosos, sem o uso de solventes orgânicos ou condições bruscas, sendo realizado em meio aquoso, além do método de separação ser magnético, com o uso de ímãs permanentes, sem a necessidade de empregar métodos custosos como centrifugação ou filtração.

Para obter nanopartículas com distribuição estreita de tamanho pode-se empregar métodos usuais como o da microemulsão, síntese hidrotermal e decomposição térmica. Cada um deles terá sua complexidade e rendimento variados, dependendo do que se tem à disposição para realizar a síntese.

O método de microemulsão emprega a técnica de se obter micelas reversas empregando tensoativos para manter nanogotas do material hidrofílico em um dado solvente orgânico; então os substratos inorgânicos precursores são quimicamente

convertidos através do contato seletivo destas micelas conforme o processo de agitação e temperatura, sendo observada a eliminação de água no processo [105].

Já a síntese hidrotermal emprega altas pressões e temperaturas relativamente altas, sendo o controle de tempo, escolha do solvente e tempo críticos para o rendimento da síntese.

O método para a produção das nanopartículas por decomposição térmica usualmente é dividido em duas etapas (Figura 19): a produção de um precursor de orgânico de ferro e em seguida sua posterior decomposição em alta temperatura empregando um solvente de alto ponto de ebulição, refluxo, adição de surfactantes, agitação e atmosfera inerte. Esta metodologia promove a obtenção de nanopartículas com estreita faixa de distribuição de tamanho e em virtude das partículas obtidas apresentarem naturalmente uma capa hidrofóbica do precursor o que usualmente protege o interior da nanopartículas frente a processos oxidativos.

Figura 19 - Obtenção de complexo metalo-orgânico e posterior síntese de nanopartícula de magnetita com capa lipofílica por decomposição térmica. Adaptado de [106].

Uma nanopartícula desta natureza pode ser considerada como apresentando ao menos duas partes distintas; seu núcleo magnético constituído do cristalito de óxido de ferro na estrutura da magnetita e sua área superficial externa. É nesta região que ocorrem as reações químicas que podem levar a processos oxidativos que alteram a composição e estrutura do óxido e eventualmente acarretarão na mudança de suas propriedades e perda da magnetização. Uma maneira de impedir isto, ou ao menos retardar este processo, reside na incorporação química de uma capa protetora que altera a composição superficial da partícula. São estas espécies ancoradas na superfície as responsáveis pela proteção a ataques químicos além de contribuírem por prevenir a aglomeração entre as nanopartículas entre si durante sua formação e uso.

2.3.3 Usos de nanopartículas superparamagnéticas

Outro ponto vital na escolha de um agente de recobrimento é a possibilidade de atribuir uma funcionalidade ao lado externo da nanopartícula recoberta; neste sentido é possível agregar novos atributos as funcionalidades já existentes das moléculas. Por exemplo, a escolha adequada de um agente coordenante com grupos tiol a superfície de uma nanopartícula leva a um novo tipo de material (Figura 20) capaz de sequestrar cátions de interesse como no caso de íons de Hg^{2+} e separá-los de um meio fluídico através de separação magnética e confinamento adequado sobre a superfície de um eletrodo, como no trabalho publicado pelo grupo [107].

fator de pré-concentração do analito na superfície das nanopartículas, além de demonstrar a possibilidade de se remover íons Hg^{+2} com estas nanopartículas.

Outra aplicação de desenvolvimento de nanopartículas magnéticas com recobrimento conveniente foi demonstrado em outro trabalho publicado pelo grupo [108]. Neste trabalho foi concebido o conceito da nanohidrometalurgia magnética (NHM); a partir de uma solução de cobre (II) é possível evitar as etapas comumente empregadas de complexação usando agentes quelantes orgânicos, uso de solventes e etapas de extração para poder gerar concentrados de cobre (II) após dias para poder realizar o processo eletrolítico. Empregando a técnica de NHM, desenvolveu-se uma nanopartícula magnética modificada com o reagente etilenodiaminopropiltrietoxisilano (MagNp/EnPTS) como agente de recobrimento da nanopartícula (Figura 23)

Figura 23. Interação da nanopartículas de magnetita contendo recobrimento de EnPTS (MagNp/EnPTS) e sua interação com espécies iônicas de Cu(II)

A partir da complexação das espécies de cobre (II) na superfície das nanopartículas magnéticas é possível separar estas do seio da solução e acertadamente realizar sua eletrodeposição direta, de maneira semelhante ao observado na Figura 22, sem a necessidade de solventes e etapas de extração (Figura 24). Em um experimento típico, partindo de 200 mL de uma solução de cobre

concentrada (2×10^{-2} mol.L) e tratando-a com 700 mg de MagNp/EnPTS, sob agitação a pH neutro, após 10 min as partículas são adequadamente confinadas na superfície do eletrodo com auxílio de um ímã permanente, de forma a cobrir totalmente sua superfície e é retirada a solução para iniciar o processo de eletrodeposição. Para isto adiciona-se ao sistema uma solução de eletrólito suporte (KNO_3 $1,0 \times 10^{-1}$ mol.L $^{-1}$), conectam-se os eletrodos a uma fonte de tensão e corrente e 1,2 V são aplicados entre o cátodo e o ânodo, mantendo-se uma corrente de 0,5 A durante 3 min.

Figura 24. Voltamogramas de onda quadrada (150mV.s^{-1}) de soluções eletrolíticas contendo suspensão de (a) MagNp/EnPTS contendo cobre que foram adequadamente confinadas na superfície do eletrodo de ouro e (b) a análise reversa por stripping, confirmando a eletrodeposição do metal.

Após este processo de eletrólise a solução do eletrólito suporte foi retirada e adicionou-se de volta a solução de cobre remanescente, já usada, com teor de cobre menor do que a inicial (Figura 25). Então retirou-se o ímã, liberando de volta as nanopartículas recicladas, prontas para um novo processo de complexação. Então após 10 min de agitação repetiu-se o processo de confinamento e descarga eletrolítica. Desta forma, ao fim de 3 ciclos de complexação e eletrólise foi observado

o desaparecimento de cobre na solução e o surgimento de cobre na superfície do eletrodo, conforme monitorado por EDXRF (Figura 26). Para cada uma das quatro análises as nanopartículas foram retiradas da solução, lavadas e secas. O eletrodo foi retirado da montagem, enxaguado com água e seco.

Figura 25. Monitoramento da diminuição do teor de cobre na solução ao longo dos ciclos de complexação e eletrólise pela observação das bandas de energia $K\alpha$ e $K\beta$ por EDXRF. A intensidade do sinal da transição $K\alpha$ e $K\beta$ do Cu diminuem a cada ciclo. Na figura (a) representa a situação inicial, seguidos pelos ciclos (b) e (c), até desaparecer em (d).

Figura 26. Monitoramento do aumento do teor de cobre na superfície do eletrodo de ouro ao longo dos ciclos de complexação e eletrodeposição ("a" inicialmente até "d") pela observação das bandas de energia $K\alpha$ e $K\beta$ do cobre por EDXRF. Nota-se a presença da banda de energia associada a transição L_L do ouro, a qual é atenuada na medida em que o cobre metálico é depositado sobre sua superfície.

O desenvolvimento destas nanopartículas superparamagnéticas funcionalizadas adequadamente demonstrou neste trabalho a possibilidade de captura, transporte e eletrodeposição de cobre a partir de soluções aquosas, levando a uma elevação da capacidade analítica tanto por fluorescência de raios x quanto por análise do sinal eletroquímico devido ao confinamento magnético na superfície do eletrodo. De acordo com a performance obtida, uma nova abordagem para o processo hidrometalúrgico pode ser desenvolvida, permitindo a produção do metal sob condições competitivas e que sustentam o conceito da química verde [108, 109].

2.4 Compósitos adsorventes magnetizáveis

Aliando as propriedades dos carvões ativos com as dos materiais nanoparticulados de óxido de ferro que se comportam em regime superparamagnético, novos materiais com propriedades singulares podem ser desenvolvidos para os mais diversos fins como captura, remoção, monitoramento, além de poderem ser utilizados para fins de concentração de metais para fins eletrolíticos. A obtenção um material compósito desta natureza possibilita sua dispersão em amplos volumes aquosos e sua posterior separação magneticamente facilitada. Uma maneira de ilustrar o uso deste tipo de material encontra-se na Figura 27.

Figura 27. Representação do uso de adsorventes magnéticos para captura de contaminantes e purificação de sistemas aquosos. Inspirado de [110]

Conforme proposto na Figura 27, uma porção de água contaminada pode ser tratada com adsorvente magnético adequado (1) de modo a potencializar o contato entre os contaminantes e o adsorvente (2), até que sejam obtidos adsorvatos no meio líquido (3); então, através de separação magnética (4) empregando campo magnético externo obtido com ímãs permanentes ou eletroímãs, o adsorvato pode ser separado do meio líquido agora purificado (5). Esta água pode ser adequadamente destinada, livre de seus contaminantes e do adsorvente pois ambos encontram-se complexados e prontamente atraídos pelo campo magnético externo. Pensando em uma aplicação apenas no sentido restrito do tratamento de águas contaminadas tem-se elucidada uma maneira de tratamento que propicia a segregação do material contaminado agora separado, sem a necessidade de filtros

grandes e que exijam manutenções e limpezas periódicas, maximizando o contato entre as espécies adsorventes e complexantes com as espécies de interesse através da ampla dispersão do adsorvente no meio líquido de interesse, exigindo menos tempo e complicações de separação.

Uma aplicação que surge do emprego deste tipo de material é mostrado na Figura 28. Nela é possível observar que o material contaminante prontamente adsorvido no compósito magnético constitui um objeto valioso do ponto de vista analítico; ele carrega as substâncias que constituem-se nos contaminantes daquele meio. Desta forma é possível realizar a análise deste material seja direta ou indiretamente.

Figura 28. Representação do uso de adsorventes magnéticos para análise de contaminantes em meios líquidos. Adaptado de [110]

Do ponto de vista analítico os contaminantes adsorvidos no compósito magnético (6) podem ser analisados diretamente (7) através de métodos espectrofotométricos, técnicas eletroquímicas, técnicas termogravimétricas, entre outras. Do ponto de vista ambiental este material (8) pode ser levado a sua reciclagem, reuso ou apenas a destinação final em aterros adequados. Indiretamente pode ser realizada uma análise deste material (9) através da dispersão deste material (10) em um meio extrativo adequado (solvente, solução ácida, básica, salina, ...) onde os contaminantes são liberados do compósito (11), o regenerando inclusive (14). Uma vez solubilizados, estas substâncias de interesse (12) podem ser separadas do compósito magnético que fica segregado na presença do campo magnético externo, podendo serem empregadas técnicas (13) instrumentais consagradas como GC-MS, HPLC, LC-MS, além de outros métodos espectrofotométricos como a EDXRF, TRXFS, técnicas eletroquímicas, entre outras.

As nanopartículas magnéticas de óxido de ferro ficam aderidas na superfície do material adsorvente de forma efetiva e estável em uma dada faixa de temperatura e pH, atribuindo ao compósito suas características magnéticas (Figura 29).

Figura 29. Micrografia de um compósito adsorvente contendo carvão ativo e nanopartículas magnéticas em sua superfície.

As propriedades do carvão ativo aliadas com as funcionalidades das partículas superparamagnéticas de óxido de ferro são responsáveis pela obtenção de um novo tipo de material, um substrato magnético poroso com ampla atividade adsorbtiva para remoção e análise de compostos-alvo [111, 112], aliada a facilidade da separação magnética, minimizando o tempo e etapas de separação como filtração, flotação ou coagulação, além de permitir elevados níveis de remoção de compostos na faixa de partes por bilhão. Outro fator singular é a possibilidade de regeneração do material, seja por aquecimento, eletrólise do adsorvente e lavagem com soluções ou solventes apropriados.

A principal forma de utilização do carvão ativo convencional é seu uso na forma granular em leitos fixos, fazendo parte do interior de colunas de filtração, que após a saturação dos sítios ativos de adsorção, acaba se tornando um estorvo pela dificuldade de remoção e regeneração em um determinado processo ou planta de tratamento, muitas vezes tendo que ser adequadamente destinado a aterro ou a processo de incineração. Além disso, neste tipo de arranjo, o tempo de contato entre o adsorvente e adsorvato é muito menor quando comparado com um processo em que o adsorvente possa ser prontamente dispersado e posteriormente confinado com a ajuda de ímãs ou eletroímãs, permitindo sua separação para processo de reciclagem ou até para promover uma correta destinação dos resíduos.

Existem poucos trabalhos na literatura que relatam a obtenção e caracterização de materiais, compósitos, partículas na escala micro e nanométrica, contendo carbono e ferro apresentando propriedades magnéticas e adsorventes empregando materiais e métodos acessíveis. Além disso, a literatura ainda apresenta um diminuto uso desta classe de materiais sendo empregada

efetivamente em situações reais. Projeto de tratamento de efluentes empregando micro partículas magnéticas de magnetita finamente divididas [113]; obtenção de nanopartículas de C/Fe magnéticas a partir de hidrocarbonetos sob ação de plasma [114]; microesferas magnéticas ocas de carbono grafítico com potencial uso para adsorção e carreamento de drogas [115]; impregnação de partículas de carvão finamente dividido dentro de estruturas de óxidos de ferro magnéticos [116]; produção de nanopartículas magnética de carbono por tratamento com plasma [117]; síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro dispersas na estrutura porosa de um carvão ativado [118]. Estas fontes fornecem a obtenção de materiais diferentes aos obtidos neste trabalho, no que tange ao tamanho e estrutura dos compósitos obtidos, além de matérias primas e processo de obtenção empregados, inviabilizando sua produção em larga escala.

Seguindo a mesma ideia empregada em trabalhos anteriores, foi testado e comprovada a possibilidade de se produzir um tipo de nanopartícula funcionalizada com ácido graxo associada a carvão ativo. Este trabalho realizado pelo grupo demonstrou a viabilidade de empregar este material como modificador da superfície de eletrodos, bem como na captura e remoção de íons mercúrio e chumbo (II) de soluções aquosas e sua pré-concentração na superfície de eletrodos para realizar sua análise por métodos eletroquímicos, atingindo baixos limites de detecção [112].

Um compósito de carvão ativo contendo 20% em massa de nanopartículas de magnetita recobertas com oleato (NpMag) obtidas através de processo de decomposição térmica foi obtido pela incorporação em carvão ativo comercial. Este procedimento foi feito pela suspensão do carvão ativo e das nanopartículas em tolueno sonicadas separadamente por 60 min e em seguida juntamente por mais 60

min. Após lavagem com etanol e por fim acetona o material foi deixado em dessecador sob vácuo por 24h.

Inicialmente foi testado a performance eletrolítica do eletrodo realizando um ensaio de voltametria cíclica de uma solução de um íon complexo inerte como o ferrocianeto. Foram testadas três condições no arranjo eletroquímico: (a) eletrodo de ouro sem modificação, (b) eletrodo de ouro recoberto com nanopartículas com recobrimento lipofílico (NpMag) confinadas com auxílio de um ímã permanente convenientemente posicionado externamente atrás do eletrodo de maneira similar a Figura 22 e (c) eletrodo de ouro recoberto com o compósito magnético de carvão ativo contendo as nanopartícula (Dmag20) confinadas de maneira semelhante ao arranjo (b). Os voltamogramas obtidos estão mostrados na Figura 30.

Figura 30. Voltamogramas cíclicos de íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (a) eletrodo de Au limpo; (b) eletrodo de Au recoberto com NpMag; (c) eletrodo de Au recoberto com o compósito magnético de carvão ativo Dmag20. Condições de análise: velocidade de varredura 100 mV.s^{-1} e concentração de KNO_3 $5 \cdot 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Adaptado de [112]

Este ensaio mostrou que ocorre um bloqueio do eletrodo quando este está recoberto com NpMag; provavelmente a presença da capa de ácido graxo na superfície da nanopartículas esteja bloqueando a passagem de elétrons através do seio da solução tornando este eletrodo isolante. Já o recobrimento do eletrodo com o compósito magnético de carbono indicou ser eletroquimicamente ativo, sendo inclusive um agente modificador de eletrodo que melhora o sinal eletroquímico da superfície do eletrodo de ouro, provavelmente através da exploração de uma área superficial eletroquimicamente ativa muito maior.

Um dos outros ensaios realizados neste mesmo trabalho foi a realização da captura de íons Hg^{2+} a partir de soluções aquosas de concentrações 2×10^{-6} a $4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ com o compósito e sua posterior análise por voltametria de pulso quadrado (Figura 31), empregando o arranjo de confinamento magnético (Figura 22).

Figura 31. Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo de ouro modificado com o compósito de carbono magnético com o arranjo do confinamento magnético. Condições de medida: frequência = 30 Hz, amplitude = 50 mV, $E_{\text{step}} = 5 \text{ mV}$, faixa de concentração dos íons $\text{Hg}^{2+} = 2 \times 10^{-6}$ (a) até 4×10^{-3} (f) mol.L^{-1} , eletrólito suporte $\text{KNO}_3 = 5 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Adaptado de [112]

Estes resultados mostraram um elevado aumento na intensidade da corrente em relação a concentração dos cátions divalentes de mercúrio, exibindo uma boa linearidade (parte interna na Figura 31). Desta forma observou-se a possibilidade de empregar este material adsorvente magnético baseado na associação de nanopartículas com carvão ativo para captura, transporte e concentração de espécies de interesse na superfície de eletrodos para realizar análise direta, sem a necessidade de preparações dispendiosas. O compósito sozinho se comporta como um eletrodo; sua elevada área superficial associada com a propriedade condutora do carbono aumenta a capacidade do eletrodo de ouro.

Baseado nos trabalhos realizados e publicados pelo grupo até então, surgiu um campo muito convidativo para explorar, compreender e estimar a capacidade de síntese de novos compósitos magnéticos baseados em carvões ativos, estudar o processo de adsorção de uma forma quantitativa para uma série de compostos de interesse, tanto inorgânicos como orgânicos com o intuito de explorar seu uso para o tratamento de águas e efluentes.

2.5 Objetivos

Este trabalho teve como objetivo a obtenção de materiais adsorventes baseados na associação entre carvões ativados e nanopartículas magnéticas que sejam prontamente magnetizáveis para fins analíticos e para o tratamento de águas e efluentes industriais através da remoção de metais pesados e compostos orgânicos indesejáveis, bem como na reciclagem do material adsorvente e recuperação do material adsorvido quando possível para destinação adequada do mesmo.

2.5.1 Objetivos específicos

2.5.1.1 Síntese dos materiais

Empregar nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro com recobrimento lipofílico, obtidas por decomposição térmica, sintetizadas no laboratório e obter compósitos de carvões ativos modificados promovendo a interação entre estes dois materiais com o propósito de obter um substrato adsorvente magnético híbrido.

Obter compósitos com doses diferentes de nanopartículas, caracterizá-los e avaliar seu desempenho em processos adsorptivos e de separação.

Obter compósitos com carvões ativos comerciais diferentes.

2.5.1.2 Caracterização dos materiais e contaminantes

Caracterizar estes materiais e os compostos de interesse por técnicas como: determinação do teor de umidade; análise termogravimétrica (TG); isothermas de adsorção de nitrogênio (BET); análise elementar (CHN); medidas de magnetização de saturação (SQUID e VSM), determinação do pH da solução em contato com a superfície, difração de raios X (DRX), espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRFS); espectroscopia de fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF); espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR); espectroscopia na região uv-vis; espalhamento de luz dinâmico (DLS); microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2.5.1.3 Adsorção de contaminantes

Estudar o processo de adsorção de espécies químicas indesejáveis como metais pesados (Hg^{2+} e Pb^{2+}) e compostos orgânicos (corantes azul de metileno e pararosanilina, nitrobenzeno, bisfenol A e BTEX) observando quando possível, aspectos como: efeito da dose do adsorvente, tempo de contato, influência do pH das soluções e efeito de interferentes.

2.5.1.4 Potencial analítico do material

Explorar a propriedade adsorvente destes materiais e o efeito de pré-concentração de espécies associado no processo de remoção de analitos de

interesse, com o intuito de aumentar a sensibilidade de técnicas analíticas como a fluorescência de raios x e técnicas eletroanalíticas, diminuindo o número de etapas, uso de solventes, quantidade e tempo de preparação de amostra e empregando pequenas quantidades de materiais.

2.5.1.5 Dessorção e reciclagem

Analisar quando viável o processo de dessorção destas espécies dos materiais, sua reciclagem, condições de reuso e descarte, seja por meio do uso de solventes orgânicos ou emprego de processos eletrolíticos.

2.5.1.6 Caso real

Aplicar esta metodologia para algum caso real, seja em águas contaminadas, como por exemplo, ou explorando a capacidade analítica do compósito.

Capítulo 3

**Compósitos adsorventes magnetizáveis II: Obtenção e
caracterização**

3.1 Preparação dos adsorventes

3.1.1 Materiais

Todos os reagentes e solventes utilizados, foram de grau analítico, obtidos comercialmente e utilizados sem prévia purificação. Sua relação encontra-se na Tabela 4,

Tabela 4. Materiais empregados e suas especificações

item	Especificação	Marca
1-Octadeceno	Técnico 90%	Sigma-Aldrich
Acetato de Chumbo (II) 4.H ₂ O	P.A.	Reagen
Acetona	P.A. – ACS 100%	Synth
Ácido Bórico	P.A. – ACS	Synth
Ácido Clorídrico	37% P.A. – ACS	Synth
Ácido Nítrico	65-67% P.A. – ACS	Synth
Ácido oleico	P.A.	Synth
Meta arsenito de sódio	P.A.	Merck
Azul de metileno	99%	Synth
Bisfenol A	99%	Sigma-Aldrich
Carvão ativo Darco G60®	100 mesh	Sigma-Aldrich
Cicloexano	P.A. – ACS 100%	Synth
Cloreto de ferro (III) 6.H ₂ O	P.A. – ACS	Synth
Cloreto de Mercúrio (II)	P.A. – ACS	Merck
Estearato de sódio	Técnico 90%	CHO
Etanol	P.A. – ACS 99.5%	Synth
n-Hexano	P.A. – ACS 99.5%	Synth
Nitrato de prata	P.A. – ACS	Synth
Nitrobenzeno	P.A. – ACS	Synth
Oleato de sódio	95%	Synth
Padrão BTEX	2000 mg.mL ⁻¹ em MeOH	Sigma-Aldrich
Pararosanilina base	microscopia	Merck
Sulfato ferroso amoniacal	P.A. – ACS	Synth
Tolueno	P.A. – ACS 100%	Synth

Os ímãs permanentes de ferro-neodímio-boro de diferentes formatos (cilíndrico e quadrado prismático) foram adquiridos da empresa MagTek, apresentando campo magnético da ordem de 0.3 T.

3.1.2 Técnicas de caracterização

Inicialmente, a produção dos compósitos magnéticos foi realizada em homogeneizador Turratec, marca Tecnal, modelo TE-102, sob rotação de 14k rpm em tubo de vidro, por 30 minutos.

A determinação do teor de umidade foi feita em triplicata através da pesagem em balança analítica (Shimadzu mod. AY-220) do material antes e depois do processo de secagem em estufa (Quimis mod.) à 105 °C por 12 h.

As determinações de área superficial foram realizadas utilizando o método Brunauer–Emmett–Teller (BET) com um instrumento Quantachrome modelo NOVA 4000 empregando 3 h de degaseificação sob temperatura de 200 °C e acumulação de 34 pontos para cada isoterma de adsorção de nitrogênio.

Os ensaios de análise elementar (CHN) foram realizados na Central Analítica do IQ-USP, em instrumento Perkin Elmer modelo 2400 a partir da combustão de amostras sólidas dos compostos em atmosfera de oxigênio.

As análises termogravimétricas foram obtidas em um analisador térmico modelo DTG-60 da marca Shimadzu, que realiza simultaneamente a análise termogravimétrica e a diferencial. Foram realizados ensaios em atmosfera de ar sintético, fluxo de 50 mL.min⁻¹, programação de temperatura de 30 a 1000 °C, taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, com cerca de 10 mg de material.

A determinação do pH da solução em contato com a superfície dos compósitos foi realizada com pHmetro da marca Digimed, modelo CV-21. Uma massa de 10 mg do material foi mantida sob agitação orbital em mesa agitadora a 200 rpm com temperatura controlada de 25 °C em frasco de vidro com 10 mL de água deionizada previamente fervida e livre de gás carbônico por 24h. Após separação magnética o sobrenadante foi analisado.

Os espectros de transmitância na região do infravermelho foram registrados num espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier da marca Bruker, modelo Alpha, empregando-se pastilhas de KBr a 0,5 % em massa do material, homogeneizadas com auxílio de almofariz e pistilo de ágata e prensadas sob 8 ton.cm⁻² por 15 min sob vácuo no empastilhador. As análises foram realizadas com acumulação de 24 espectros e resolução de 1 cm⁻¹.

As análises de difração de raios x foram executadas em um difratômetro Rigaku Miniflex em varredura contínua de 2 θ / θ com energia de 30 kV/14mA entre 1,5 e 70 ° θ e intervalos de 0.02 ° 2 θ , utilizando radiação gerada pelo cobre, 1.5408 Å.

As medidas de magnetismo foram realizadas em um magnetômetro baseado em dispositivo supercondutor de interferência quântica (SQUID) modelo SX600 criogênico, no Laboratório de Materiais Magnéticos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

As curvas de histerese foram obtidas através das medidas de magnetização realizadas no Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) do IF-USP, Departamento de Física dos Materiais, utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM), fabricado pela EG & G Princeton Applied Research, modelo 4500, medindo momentos magnéticos na faixa de 10⁻³ a 10⁺³ emu, acoplado a um eletroímã

fabricado pela Walker Scientific, modelo HR8, capaz de gerar campos magnéticos de até 20 kOe (2T) e um Gaussímetro fabricado pela Lake Shore, modelo 450. A rotina do ensaio compreendeu a magnetização da amostra na faixa de 20 a -20 kOe e em seguida novamente à 20 kOe fechando um ciclo completo.

Os espectros de fluorescência de raios-x por energia dispersiva (EDXRFS) foram obtidos sob temperatura ambiente num espectrômetro EDX Modelo EDX-720 da Shimadzu, que emprega tubo de Rh, voltagem de 15-50 kV, corrente variável 1-1000 uA e detector semicondutor de Si(Li) refrigerado à temperatura do nitrogênio líquido. Foram confeccionadas pastilhas dos materiais de interesse dissolvidas em ácido bórico em concentrações de 0.5-25 % (m/m) e levantadas curvas de calibração quando necessário. Para as medidas de adsorção de contaminantes foram utilizadas soluções aquosas padronizadas e a análise direta do material adsorvente seco antes e após os processos de adsorção. Um resumo desta técnica espectrométrica e do método de preparação de amostras para análise de fluorescência de raios X encontra-se no Apêndice 4

Os espectros de fluorescência de raios x por reflexão total foram adquiridos em um espectrômetro Picofox da Bruker, que utiliza tubo de Mo, voltagem de 50 kV, 600 uA e detector SDD refrigerado por banho Peltier. A análise por esta técnica empregou a preparação de amostras líquidas na forma de filmes finos depositados em porta amostras de quartzo ou de acrílico e que posteriormente foram deixados sob vácuo em dessecador ou em estufa à 110 °C.

As determinações eletroquímicas foram obtidas usando um potenciostato portátil da marca PalmSens e também um modelo de bancada da marca AutoLab, usando cela típica de três eletrodos (eletrodo de trabalho de ouro ou platina; contra

eletrodo de platina ou carbono; eletrodo de referência de prata/cloreto de prata), eletrodos impressos de carbono da marca DropSens modelo 110 (eletrodo de trabalho de carbono de 4 mm de diâmetro, contra eletrodo de carbono e eletrodo de referência de prata) e do modelo 150 (eletrodo de trabalho de carbono de 4 mm de diâmetro, contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de prata).

As determinações do tamanho das nanopartículas por espalhamento de luz dinâmico foram realizadas empregando equipamento Zetasizer Nanorange da empresa Malvern, utilizando cubetas de plástico de 4 mL com caminho óptico de 1 cm, fazendo-se uso de metodologia padrão do equipamento em meio aquoso à 25 °C.

As micrografias obtidas através da microscopia eletrônica de varredura utilizaram-se de um equipamento Jeol, modelo JSM 7401F com canhão de elétrons por emissão de campo, utilizando voltagens entre 1 e 15kV, distância de trabalho de 5 a 10mm com detectores de elétrons secundários e retroespalhados.

O processo de agitação das soluções para o fenômeno de adsorção dos contaminantes foi realizado em incubadora termostaticada com agitação orbital da marca Tecnal, modelo TE-420, empregando-se 200rpm de agitação à 25 °C.

Os espectros de absorção dos contaminantes em meio aquoso na região uv-vis foram realizados num espectrofotômetro da marca Agilent, modelo HP8453, com detector de arranjo de diodos e utilizando-se de cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico e 3,5 cm³ de volume.

3.1.3 Nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico

Neste trabalho foram empregados dois tipos diferentes de precursores magnéticos a base de nanopartículas de óxido de ferro com recobrimento lipofílico; um com recobrimento de oleato e outro de estearato. As nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico de oleato foram produzidas no laboratório pelo grupo, mais formalmente pelo Dr. André Zuin e colaboradores durante seu doutoramento, seguindo metodologia adaptada de Park et al [99] e que em parceria desenvolveu e estudou compósitos à base de grafite associados a nanopartículas de óxido de ferro.

As nanopartículas de óxido de ferro com recobrimento lipofílico foram obtidas através do método de decomposição térmica, envolvendo a reação de um sal de ácido graxo de ferro(III) solubilizado em um solvente de alto ponto de ebulição (maior que 200 °C) na presença de um redutor, um doador de oxigênio e agentes estabilizantes. Este e outros processos de preparação das nanopartículas foram desenvolvidos pelos pesquisadores do LQSN em convênios de pesquisa com a Universidade de São Paulo e a Petrobras, números 0050.0059959.10.9 e 0050.0077548.12.9, patenteados sob números BR102014015139-7 de vinte de junho de 2014, BR102015004125-0 de vinte e seis de fevereiro de 2015 e PCT14/737,045 de onze de junho de 2015, e seguem sob cláusulas de sigilo e acordos de confidencialidade.

As amostras de nanopartículas com recobrimento de estearato (NpSTA) fornecidas para esta tese foram gentilmente cedidas pelos pesquisadores do convênio para fins exclusivamente de pesquisa, assim como algumas das

caracterizações físico-químicas e morfológicas do nanomaterial. Estes resultados constam como parte do estágio de pós-doutoramento do pesquisador Dr. Sergio Toma sob título “Desenvolvimento de Métodos de Preparação em Larga Escala de Nanopartículas de Óxido de Ferro Superparamagnéticas”, n° do processo USP 2011-731, realizado no Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia do Instituto de Química da USP, entre março de 2011 e fevereiro de 2013.

Uma comparação muito detalhada sobre ambos processos de síntese, seja a com recobrimento de oleato, seja com o de estearato foi descrita pelo Dr. Delmarcio Gomes em seu trabalho [119]. Em linhas gerais, a presença da insaturação no carbono na posição 8 da cadeia carbônica do oleato confere a este ânion características físicas muito distintas de seu análogo saturado, como por exemplo menor ponto de fusão, de modo a ser líquido à temperatura ambiente ao invés de sólido como o estearato. Do ponto de vista prático se torna menos dispendioso o emprego do precursor esteárico pois diminui o tempo da reação, não emprega solventes na purificação e portanto não há a necessidade de separação destes empregando funis, nem de sua eliminação, durante o processo de obtenção do precursor da etapa de decomposição térmica.

3.1.4 Síntese dos compósitos magnéticos à base de carvão ativo

O carvão ativo comercial Darco[®]G60 foi levado a interagir com as nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro recobertas com oleato atribuindo ao substrato adsorvente a propriedade superparamagnética das nanopartículas precursoras. Este processo foi feito através da dispersão de

nanopartículas lipofílicas em tolueno, seguido de agitação em homogeneizador sob rotação de 14k rpm em tubo de vidro, por 30 minutos. Em seguida, o mesmo procedimento de dispersão foi feito com o carvão ativo, de modo que a partir das dispersões individuais foi realizada uma única dispersão juntando as individuais e seguindo as mesmas condições de homogeneização, na proporção de 20 % de nanopartículas em massa para 80 % de carvão ativo. O compósito resultante é separado magneticamente do meio, lavado com acetona por 3 vezes e mantido em estufa a 110 °C por 24 h, obtendo-se o denominado Dmag20. O material obtido desta forma foi precursor para uma série de estudos realizados e que fomentaram novas rotas de síntese.

Este método foi modificado através do uso de nanopartículas superparamagnéticas de óxido de ferro recobertas agora com estearato e utilizando outra estratégia de dispersão e incorporação. Foram usados refluxo e agitação mecânica por 1h em tolueno para a interação com o carvão ativo. Além disso, foram sintetizados compósitos com quantidades variáveis de nanopartículas lipofílicas de estearato (1, 5, 10, 25 e 50 % m/m). O compósito resultante é separado magneticamente do meio, lavado com acetona por 3 vezes e mantido em estufa a 110 °C por 24 h, obtendo-se os compósitos Cmag1, Cmag5, Cmag10, Cmag25, Cmag50 . Esta metodologia foi testada também com carvões ativos em pó de outras marcas comerciais como Calgon® e Labsynth®, obtendo-se também propriedades semelhantes.

3.2 Caracterização dos compósitos magnéticos adsorventes

Os materiais sintetizados empregados nos trabalhos realizados nesta tese foram caracterizados por técnicas analíticas instrumentais de modo a construir um entendimento a cerca das propriedades dos precursores e dos compósitos obtidos; algumas das caracterizações das nanopartículas sintetizadas pelo grupo usadas para a produção dos compósitos e expostas aqui foram fornecidas pelos seus autores e possuem sua relativa identificação e referência.

3.2.1 Dados físico-químicos

As informações técnicas declaradas pelo fornecedor do carvão ativo Darco® G-60 precursor dos materiais adsorventes magnéticos são: teor de umidade (inferior a 12 %), baixo teor de cinzas (inferior a 3,5 %), densidade $0,4 \text{ g.mL}^{-1}$, baixo teor de ferro (inferior a 200 mg.kg^{-1}), pH do extrato aquoso igual entre 6 e 8 e granulometria 100 mesh, o que corresponde a partículas com cerca de $147 \mu\text{m}$ de diâmetro. Este é um carvão ativo obtido por ativação de vapor de água de um precursor não informado pelo fabricante, que apresenta alta pureza e excelente capacidade adsortiva, sendo indicado para o tratamento de compostos químicos finos e intermediários farmacêuticos.

Algumas características físico-químicas dos adsorventes magnéticos obtidos encontram-se resumidas na Tabela 5,

Tabela 5. Dados físico-químicos dos materiais

	Darco®	NpSTA	Cmag1	Cmag5	Cmag10	Cmag25	Cmag50
pH	8,1	7,5	-	-	7,9	-	-
C %	91,16	17,71	76,55	75,01	69,16	65,87	54,37
H %	2,71	3,09	2,71	2,08	2,16	2,35	2,29
N %	0,25	0,17	0,31	0,35	0,27	0,28	0,22

O pH da solução em equilíbrio medido após contato com a superfície de uma amostra do Cmag10 não apresentou modificação drástica pela incorporação das nanopartículas no carvão ativo original, o que pode ser um indicativo de mecanismo de adsorção entre estas entidades não envolver um equilíbrio ácido-base explícito, e/ou eventualmente, por tratar-se de um processo de fisiossorção, relacionado com interações atrativas entre as cadeias lipofílicas do ácido graxo e a superfície hidrofóbica do carvão. Mais estudos deverão ser realizados, como a determinação da carga superficial e o ponto de carga zero destes compósitos para poder complementar esta discussão sobre o caráter ácido-base da superfície.

Em relação aos resultados de análise elementar, as nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico trazem intrinsecamente uma contribuição de carbono proveniente da camada do ácido graxo da sua superfície, o que pode ser observado na tabela com os valores obtidos para os compósitos com altas quantidades de nanopartículas, que não trazem uma correlação direta da diminuição da quantidade relativa de carbono.

3.2.2 Verificação da dessorção das nanopartícula

Foi realizado também um teste para avaliar a estabilidade da incorporação das nanopartículas NpSTA a 10% em massa sobre os carvões ativo Darco® e Calgon®, Cmag10 e Calgon10, respectivamente, em função do pH (Figura 32). Nestes compósitos observa-se que abaixo do pH 4 têm-se um aumento da quantidade de ferro medida através da técnica de fluorescência de raios X por reflexão total. Isto decorre provavelmente da dissolução das nanopartículas de óxido de ferro presentes na superfície dos compósitos. Deste modo propõe-se que este material deva ser empregado preferencialmente em meios com pH superior a 4 afim de garantir a estabilidade do compósito para poder ser recuperado através de separação magnética, além de garantir que o tratamento com este material não leve a contaminação da água tratada por ferro, uma vez que o limite para descarte de ferro não deva ultrapassar 15 mg.L^{-1} em efluentes e para fins de potabilidade o valor de $0,3 \text{ mg.L}^{-1}$

Figura 32. Relação entre o pH do meio e a concentração de ferro liberado do compósito a 10% em massa de NpSTA de dois compósitos magnéticos contendo carvões ativos de fontes diferentes

3.2.3 Determinação da área superficial e porosidade

A determinação da área superficial e porosidade do compósito antes e após o processo de incorporação das nanopartículas superparamagnéticas estão resumidas na Tabela 6 abaixo,

Tabela 6. Área superficial e porosidade dos compósitos

Compósito	Área Superficial / $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$	Volume médio de poro / cc.g^{-1}	Tamanho médio de poro / nm
Darco®	894,3	0,592	8,8
Cmag1	813,9	0,523	8,7
Cmag5	794,6	0,479	8,9
Cmag10	700,0	0,487	8,5
Dmag20	572,9	0,473	8,4
Cmag25	548,9	0,352	7,4
Cmag50	277,0	0,227	7,2

Os valores de área superficial e porosidade do carvão ativo comercial Darco® estão coerentes com os fornecidos pelo fabricante e com outros similares encontrados na literatura [74,87]. Observa-se que o processo de inclusão das nanopartículas lipofílicas NpSTA sobre a superfície do carvão ativo Darco diminui proporcionalmente sua área superficial frente ao processo de adsorção de nitrogênio. Este efeito provavelmente está associado com a entrada de nanopartículas através dos poros do carvão no compósito, visto que o tamanho médio do poro dos compósitos é da mesma dimensão que o tamanho médio das nanopartículas, que se acomodam dentro destes de modo a obstruir o acesso a microporosidade do carvão, impedindo que mais moléculas de nitrogênio possam se adsorver. Estas informações mostram que pode-se modular uma quantidade ideal de

nanopartículas superparamagnéticas afim de produzir um compósito separável magneticamente em um baixo tempo de separação sem comprometer a área do adsorvente. A partir dos dados da Tabela 6 foi possível levantar a curva de área superficial em função da quantidade de nanopartícula presente nos compósitos, conforme a Figura 33. Pequenos desvios da linearidade podem estar associados aos erros operacionais e instrumentais oriundos dos ensaios de adsorção de nitrogênio, embora seja possível conceber a obstrução de poros com o aumento da quantidade de nanopartículas na superfície do compósito. Ainda assim fica disponível uma enorme área superficial para a adsorção, o que será evidenciado pelos processos adsortivos testados.

Figura 33. Relação entre a área superficial BET obtida de isotermas de adsorção de nitrogênio em função da dose de nanopartícula por compósito.

3.2.4 Determinações termogravimétricas

As determinações termogravimétricas dos materiais precursores e dos compósitos, realizadas sob atmosfera de ar sintético estão mostradas nas figuras abaixo. A partir dos dados obtidos na Figura 34 observa-se que o carvão ativo

Darco® G60 empregado apresenta cerca de 9,6 % de umidade, valor estimado pela perda de massa a baixo de 100 °C e através do pico endotérmico na análise por DTA, valor este que está dentro das especificações do fabricante. A medida em que a temperatura aumenta observa-se a combustão do material carbonáceo que se inicia logo acima dos 400 °C e é evidenciado pela transição exotérmica no gráfico termogravimétrico. Este processo ocorre até cerca de 636,8 °C e leva a uma nova perda de massa equivalente a 85,1 %

Figura 34. Análise termogravimétrica da perda de massa em função da temperatura do Darco®G60, mostrando conjuntamente a análise por DTA simultânea

A Figura 35 traz a análise da nanopartículas NpSTA empregadas para a síntese dos compósitos adsorventes. Nesta figura observa-se que ocorre uma perda lenta de massa, ligeiramente endotérmica e gradativa até cerca de 180 °C e logo em seguida uma perda de massa mais abrupta, intensa e exotérmica, que inclusive leva a oscilações anormais na linha base de massa e no DTA. A primeira é associada com a saída de solvente residual da síntese das NpSTA, seguida pela perda de massa associada com o recobrimento lipofílico de estearato, evento complexo que

se inicia próximo a 185 °C, associado provavelmente com a oxidação das cadeias alquílicas de ácido esteárico, restando apenas o óxido de ferro após 437 °C, que aparentemente não apresentou perda de massa devido a posteriores rearranjos na estrutura, donde obteve-se um resíduo com 70,1 % da massa inicial.

Figura 35. Análise termogravimétrica da perda de massa em função da temperatura da NpSTA, mostrando conjuntamente a análise por DTA simultânea

O ácido esteárico precursor do recobrimento das nanopartículas foi analisado (vide Figura 36); a curva DTA mostra um pico endotérmico agudo próximo à 65 °C referente ao processo de fusão do material, seguido de processos exotérmicos na região de 200 a 500 °C, relacionados ao processo de oxidação. Comparando estes resultados com os da NpSTA observa-se o processo de oxidação do recobrimento lipofílico da nanopartículas NpSTA corresponde realmente ao do ácido esteárico precursor.

Figura 36. Análise termogravimétrica da perda de massa em função da temperatura do ácido esteárico precursor da NpSTA, mostrando conjuntamente a análise por DTA simultânea

Os ensaios termogravimétricos com os compósitos contendo 1, 5, 10, 25 e 50 % de NpSTA (w/w) estão mostrados na Figura 37. De uma maneira geral são observados quatro seções distintas, relacionadas com perdas de massa associadas a perda de água seguidas do processo de decomposição do recobrimento lipofílico de ácido esteárico das nanopartículas e por fim do processo de carbonização da estrutura do carvão, permanecendo um resíduo constituído de óxido de ferro que é proporcional à massa de nanopartícula constituinte no compósito. Os ensaios de DTA associados a estes ensaios está mostrado na Figura 38 e corroboram estas ideias, onde observa-se a uma região “A” abaixo de 100 °C evidenciando um processo endotérmico, um outro “B” entre 200 a 400 °C exotérmico, um terceiro “C” exotérmico e mais energético associado decomposição do carvão ativo e por fim a região “D” do resíduo remanescente.

Figura 37. Análise termogravimétrica da perda de massa em função da temperatura dos compósitos contendo 1, 5, 10, 25 e 50 % em massa da NpSTA

Figura 38. Análise por DTA dos compósitos sintetizados contendo 1, 5, 10, 25 e 50 % em massa de NpSTA

De acordo com os dados obtidos com as massas residuais após as análises termogravimétricas de 30-1000 °C foi verificada a relação entre estes valores e a percentagem de NpSTA presente em cada um dos compósitos, conforme Figura 39, onde observou-se claramente uma relação linear. Esta correlação se dá em virtude dos óxidos de ferro formados a partir do processo oxidativo nas condições de análise serem diretamente proporcionais a quantidade de nanopartículas de óxido de ferro presentes em cada um dos compósitos, de acordo com as quantidades propostas nas etapas de preparação de cada um dos compósitos. Estes processos que ocorrem na magnetita levam a transformações estruturais destes óxidos de ferro, levando a formação de estruturas mais estáveis termodinamicamente, que no caso é a hematita. Tais rearranjos passam por estruturas hidratadas, denominadas oxi-hidróxidos de ferro em temperaturas próximas a 400 °C.

Figura 39. Linearidade na massa residual dos compósitos sintetizados em relação a percentagem de NpSTA associada

3.2.5 Espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR)

As medidas de transmitância na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) encontram-se na Figura 40. No carvão puro (superior) são observadas bandas alargadas devido ao acoplamento de vibrações, incluindo bandas intensas na região de 3400 cm^{-1} devido a presença de água (cerca de 12 % de umidade segundo o fornecedor), devido ao estiramento $\nu\text{O-H}$, corroborado pela presença na região de 1140 cm^{-1} de uma banda intensa devido a deformação da ligação O-H. As bandas do esqueleto carbônico, incluindo estruturas cíclicas aromáticas e não aromáticas, estão associadas aos estiramentos $\nu\text{C=C}$ simétrico (1644 cm^{-1}) e anti-simétrico (1570 cm^{-1}), e deformações C-H fora do plano (907 cm^{-1}) e no plano (667 cm^{-1}). Já na partícula magnética precursora, NpSTA, são encontradas as bandas referentes aos estiramentos metilênicos νCH_2 alifático anti-simétrico (2922 cm^{-1}) e simétrico (2850 cm^{-1}), relacionadas a estrutura alquílica do estearato, estiramentos simétrico e anti-simétrico $\nu\text{O=C=O}$ (1436 e 1536 cm^{-1} , respectivamente), deformações no plano $\delta\text{C-H}$ (1077 cm^{-1}) e fora do plano $\delta\text{C-H}$ (910 cm^{-1}), e principalmente, a presença da banda de estiramento $\nu\text{Fe-O}$ (610 cm^{-1}) indicando a presença do núcleo de óxido de ferro.

Os espectros obtidos com os compósitos em ordem crescente de presença de NpSTA seguem a uma composição das bandas associadas a seus materiais de partida, levando a uma intensificação das bandas associadas com a presença do núcleo de óxido de ferro e da capa de estearato, conforme se caminha para a região inferior na Figura 40.

Figura 40. Espectros de FT- IR dos compósitos obtidos em pastilhas de KBr por transmitância.

3.2.6 Análises associadas a determinação do tamanho de partículas e morfologia

3.2.6.1 Análise de tamanho de partícula por espalhamento de luz dinâmico (DLS)

Uma pequena quantidade de nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico de oleato (Nmag) foi dispersa em tolueno e foi realizado o ensaio de distribuição de tamanho empregando a técnica de DLS. O histograma encontra-se na Figura 41, onde pode se observar que nas condições do ensaio e limitações do instrumento as nanopartículas encontram-se monodispersas e com um tamanho médio de 8 nm.

Figura 41. Histograma de distribuição de tamanhos de nanopartículas magnéticas de Npmag dispersas em tolueno

Foi realizado também o ensaio de DLS com uma dispersão de nanopartículas recobertas com estearato (NpSTA), neste caso em tolueno, conforme a Figura 42. De acordo com o histograma, observa-se que a amostra é constituída por monodispersões de nanopartículas com tamanhos médios de 17 nm. O alto grau de

homogeneidade da amostra é uma das características importantes destes materiais, tendo em vista que nesta faixa de tamanho é observado o regime superparamagnético das partículas de magnetita. Deve-se contar também que os diâmetros medidos por esta técnica considera o raio hidrodinâmico da partícula, contendo não apenas a partícula e sua capa, mas também a camada de solvatação hidrodinâmica. Deste modo, as informações do tamanho das partículas obtidas pelo DLS são superdimensionadas. Para obtenção de valores reais do tamanho destes materiais devem ser empregadas técnicas de microscopia eletrônica varredura ou de transmissão. Para fins práticos, foi almejado um tamanho de partícula que fosse suficientemente pequeno para a manutenção do regime superparamagnético no compósito e que as nanopartículas ficassem fortemente aderidas ao substrato de carvão, interagindo fortemente em sua superfície.

Figura 42. Histograma de distribuição de tamanhos de nanopartículas magnéticas de NpSTA dispersas em tolueno

3.2.6.2 Análise de tamanho de partícula e morfologia por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Nas figuras 43 e 44 são apresentadas micrografias de microscopia eletrônica de varredura das nanopartículas precursoras NpSTA. Nelas é possível observar um padrão uniforme de tamanho, como esperado para a síntese de decomposição térmica e confirmando as informações obtidas em meio líquido na análise por DLS.

Figura 43. Micrografia da nanopartícula NpSTA com ampliação de 75000x

Figura 44. Micrografia da nanopartícula NpSTA com ampliação de 330000x. Nota-se um diâmetro médio da ordem de 10nm

Nas figuras 45 e 46 são mostradas imagens de microscopia eletrônica de varredura de uma amostra de carvão ativo contendo nanopartículas de superparamagnéticas de magnetita (Dmag 20 com magnificação de 80.000x e 500.000x (Figura 46). Pode-se observar a presença de um elevado número de nanopartículas de cerca de 10 nm de diâmetro sobre mais da metade da área superficial do compósito. Pode-se notar a presença de pilhas gráficas, formando estruturas equivalentes a tactóides onde não se espera que ocorra a intercalação de nanopartículas entre estas camadas, visto que as dimensões entre planos (cerca de 0,3 nm) são mais de vinte vezes menores do que as dimensões médias das nanopartículas, mantendo-se preferencialmente dentro de poros do carvão e sobre sua superfície e deixando estes espaços interlamelares e grande parte da superfície visível disponível para a interação com espécies moleculares, como observado inclusive nas figuras 47 e 48 dos compósitos Cmag1 e Cmag10.

Figura 45. Micrografia do Dmag20 com aumento de 80.000 apresentando detalhes sobre sua superfície.

Figura 46. Micrografia do Dmag20 com aumento de 500.000 apresentando detalhes sobre sua superfície.

Figura 47. Micrografia do Cmag01 com aumento de 100.000x apresentando detalhes sobre sua superfície.

Figura 48. Micrografia do Cmag10 com aumento de 100.000x apresentando detalhes sobre sua superfície.

3.2.7 Difração de raios x

A partir da medida de difração de raios x de pó de amostra da nanopartícula de magnetita com recobrimento lipofílico de estearato (Figura 49) foi possível a comparação com o esperado para uma amostra de magnetita em bancos de dados para um núcleo de magnetita. A correlação obtida permite afirmar que o processo de decomposição térmica empregado foi capaz de gerar um compósito com núcleo de magnetita e que a capa de estearato é capaz de protegê-la frente a oxidação do ar.

Figura 49. Difratoograma de raios x de amostra de pó da NpSTA com recobrimento lipofílico de estearato.

3.2.8 Medidas de magnetismo

3.2.8.1 Medidas de magnetismo por SQUID - Npmag

Através da análise da curva de magnetização obtida por SQUID é possível verificar que as nanopartículas com capa lipofílica de oleato apresentam comportamento superparamagnético, evidenciado pela histerese nula observada em temperatura ambiente e confirmando a presença de monodomínios magnéticos e magnetização de saturação em campo de 5 T de cerca de 62 emu.g^{-1} de acordo com a Figura 50.

Figura 50. Ciclo de histerese de nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico (Npmag) obtido por SQUID

Em temperaturas mais baixas, 8 (Figura 51) e 50 K (Figura 52), verificam-se magnetizações com valores da ordem de $68,2$ e $67,6 \text{ emu.g}^{-1}$, respectivamente. Estes maiores valores de magnetização são esperados devido a menor contribuição da energia térmica na desordem do sistema, pois menos energia é necessária para a manutenção dos spins alinhados. Uma característica deste material é o rápido crescimento da magnetização e obtenção da condição de saturação em campos magnéticos inferiores a $0,5 \text{ T}$.

Figura 51. Ciclo de histerese de nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico (Npmag) obtido por SQUID, a 8 K.

Figura 52. Ciclo de histerese de nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico (Npmag) obtido por SQUID a 50 K.

Através das análises de SQUID verificou-se que as nanopartículas com recobrimento lipofílico mantém o caráter superparamagnético após a preparação do

nanocompósito Dmag20, apresentando valores nulos de histerese acima de 100 K
 Figura 53.

Figura 53. Curvas de magnetização de Dmag20 em diversas temperaturas

Verificam-se que para os valores de magnetização medidos para o Dmag20 obtido com as nanopartículas lipofílicas recobertas com oleato ocorre uma diminuição da magnetização de saturação do Dmag20 com o aumento da temperatura, em virtude do aumento da contribuição térmica (kT), que se opõe ao alinhamento dos momentos de spin magnético promovido pelo campo aplicado. Seguindo a tendência do precursor de magnetita com recobrimento lipofílico de oleato, este material apresenta rápido crescimento da magnetização e obtenção da condição de saturação em campos magnéticos inferiores a 0.5 T. O valor para a magnetização de saturação à temperatura ambiente é da ordem de 2 emu.g^{-1} , um valor que, em termos práticos, garante um compósito prontamente separável com auxílio de um campo magnético externo em uma separação em fase líquida típica. Observa-se que este valor é menor do que o esperado para a simples diluição a

20 % da nanopartícula recoberta com oleato original em carvão ativo. Esta atenuação acentuada não é observada quando se compara com os compósitos obtidos com a nanopartícula com capa de estearato (Figuras 54-60). Os processos de obtenção dos compósitos são diferentes, provavelmente ocorrendo alguma modificação na estrutura cristalina das partículas durante o processo de dispersão no solvente utilizando-se o homogeneizador de alta potência. Talvez esta diminuição esteja correlacionada com alguma interação dos spins dos monodomínios magnéticos do núcleo da magnetita com os elétrons da superfície de lamelas de carbonos sp^2 da superfície do carvão ativo.

3.2.8.2 Medidas de magnetismo por VSM - NpSTA

As curvas de susceptibilidade magnética das amostras foram medidas em campo de saturação de 20 kOe. As curvas de magnetização para os carvões ativos magnetizáveis sintetizados com as nanopartículas lipofílicas recobertas com estearato (NpSTA) foram obtidas utilizando o magnetômetro de amostra vibrante (VSM), medidas em varredura cíclica de campo magnético de +20 kOe a -20 kOe, retornando a 0 kOe, estão mostradas abaixo, nas figuras 54-60, incluindo as nanopartículas NpSTA e o carvão ativo Darco.

Figura 54. Curva de magnetização para a nanopartícula lipofílica NpSTA

Figura 55. Curva de magnetização para o Cmag50

Figura 56. Curva de magnetização para o Cmag25

Figura 57. Curva de magnetização para o Cmag10

Figura 58. Curva de magnetização para o Cmag5

Figura 59. Curva de magnetização para o Cmag1

Figura 60. Curva de magnetização para o carvão ativo Darco, sem a presença de nanopartículas magnéticas

Assim como os materiais sintetizados a partir do ácido oleico, as nanopartículas obtidas com o ácido esteárico bem como os carvões ativos magnéticos obtidos a partir delas apresentaram comportamento superparamagnético, evidenciado pela histerese nula observada em temperatura ambiente e confirmando a presença de monodomínios magnéticos e magnetização de saturação em campo de 2 T.

A partir das curvas de magnetização obtidas foi possível correlacionar a magnetização de saturação dos compósitos em função da percentagem em massa de nanopartícula empregada, obtendo-se uma correlação linear até 50 % de nanopartícula no compósito, conforme a Figura 61. Acredita-se que em virtude da enorme área superficial do carvão ativo e de sua porosidade exista um limite de

adsorção das nanopartículas próximo a 50 % em massa, conforme a tendência de inclinação da curva para maiores valores de % em massa.

Figura 61. Magnetização de saturação dos compósitos em função da % em massa de NpSTA

É digno de nota que o carvão Darco “nu”, sem as partículas superparamagnéticas apresenta um comportamento diamagnético típico, respondendo ao campo magnético crescente de forma a diminuir sua magnetização, conforme a Figura 60, característica esperada para materiais desta classe. Esta tendência leva a uma diminuição na inclinação da saturação do compósito Cmag01, como observado na Figura 59, tanto em campos positivos e negativos extremos, próximos a 20 e -20 kOe. Ou seja, para baixas concentrações de nanopartícula ocorre uma atenuação da magnetização do compósito.

3.2.9 Fluorescência de raios x (EDX)

A caracterização realizada através das medidas de fluorescência de raios-x por energia dispersiva foi feita a fim de se determinar a percentagem de magnetita presente nos compósitos na forma de ferro, sendo posteriormente estimada através de cálculos. Através das medidas realizadas com as pastilhas a 5% em massa de cada material em ácido bórico foi possível determinar a quantidade de ferro em função da quantidade de NpSTA presente nos compósitos (Figura 62).

Figura 62. Relação entre a quantidade de Fe expressa em função da emissão $K\alpha$ do Ferro Vs. a quantidade de NpSTA (em massa) em cada compósito

Analisando-se esta curva observa-se que a quantidade de nanopartículas adicionadas ao carvão ativo durante a síntese dos compósitos manteve a estequiometria inicial da reação; a massa de nanopartículas interagiu com a superfície do carvão ativo, adsorvendo-se sobre ela de modo a ocupar a área

disponível sem saturar sua superfície na faixa de concentração até quantidades igual ou superiores a 50 % m:m, conforme observado na Figura 62. Como o processo de lavagem da síntese dos compósitos utiliza-se de separação magnética, pode-se imaginar que tanto o Cmag recém sintetizado quanto NpSTA que possivelmente não interagiu com o carvão puro foram atraídos para o imã; todavia, a quantidade de carvão não magnetizável foi estimada pela diferença entre as massas usadas iniciais e a massa dos compósitos lavados e secos em estufa, chegando-se a um valor máximo de 15 % de perda de massa. Acredita-se que esta perda possa ser diminuída otimizando o processo de dispersão dos reagentes e tomando-se mais cuidado no processo de lavagem do compósito.

A quantidade de magnetita na NpSTA foi estimada a partir da quantidade de ferro medido no EDX usando os dados de uma curva de calibração levantada com pastilhas de ácido bórico contendo sulfato ferroso amoniacal em quantidades conhecidas, obtendo-se o valor de $9,65 \cdot 10^{-4}$ mol de Fe em uma pastilha contendo 15 mg de NpSTA. Deste modo, para cada miligrama de NpSTA têm-se $2,14 \cdot 10^{-5}$ mol de magnetita. Então foi possível calcular a quantidade de magnetita em cada compósito, conforme a Tabela 7 abaixo,

Tabela 7. Estimativa da quantidade de magnetita nos compósitos

Compósito	Quantidade de Fe_3O_4 / $10^{-6} \text{ mol.mg}^{-1}$
Cmag1	0,22
Cmag5	1,00
Cmag10	3,30
Cmag25	7,42
Cmag50	12,91

A quantidade de magnetita nos compósitos é responsável pela magnetização dos carvões e está de acordo com os dados obtidos com as curvas de magnetização anteriormente mostradas. Vale salientar que, em aspectos práticos, a partir do Cmag10 têm-se uma separação magnética de uma dispersão líquida de forma rápida e eficiente. Além disso, a presença das nanopartículas neste compósito não afeta severamente sua área superficial, deixando área disponível para seu emprego em processos adsortivos.

3.3 Conclusões sobre os compósitos sintetizados

As características particulares dos precursores de carbono dos compósitos sintetizados se mantêm razoavelmente nos compósitos, agregando a capacidade adsortiva dos carvões ativos em pó com a pronta capacidade de magnetização das nanopartículas de óxido de ferro recobertas com ambos ácidos graxos; vale salientar que a medida em que se aumenta a dose de nanopartículas aderidas à superfície do carvão, têm-se o efeito de diminuição da área superficial disponível e em contrapartida o aumento da magnetização de saturação. Os compósitos tem uma faixa ampla de pH de utilização em meio aquoso sem a saída das nanopartículas aderidas em sua superfície, muito provavelmente ligadas através de interações hidrofóbicas entre as cadeias de ácidos graxos e as cadeias de carbono sp^2 e sp^3 das cadeias do carvão ativo, via interações de van der Waals.

Capítulo 4

Ensaaios de adsorção e estudos de casos

4.1 Ensaios de adsorção – Procedimento Experimental

Os ensaios de adsorção foram realizados para que fossem levantadas as isotermas de adsorção, fundamentais para a obtenção dos dados relevantes sobre a capacidade e energia associadas aos processos de remoção das espécies de interesse. De uma maneira geral essas curvas são levantadas através de um experimento onde uma massa conhecida do adsorvente fica em contato com um volume de solução que contém a espécie de interesse, sob agitação, até que seja atingido o equilíbrio químico entre as espécies adsorvidas e em solução. A determinação destas quantidades pode ser feita através de métodos instrumentais como espectroscopia uv-vis, espectroscopia de luminescência, GC-FID, GC-MS, HPLC, FAAS, ICP, fluorescência de raios x entre outros. A escolha adequada deve priorizar métodos sensíveis e que os métodos preparativos interfiram o menos possível na amostra, observando-se a dependência de fatores como natureza do analito (orgânico ou inorgânico), propriedades espectroscópicas, volatilidade do material e efeito de matriz associado. Além disso deve-se levar em conta a preparação da amostra para análise, o que poderá necessitar de etapas como diluição, filtração, secagem, entre outros.

O processo foi realizado neste trabalho seguindo os passos:

1. Definição do método instrumental adequado para quantificação do analito de interesse, levando em conta parâmetros como facilidade na preparação da amostra, quantidade de material utilizada e forma adequada de descarte/reutilização do material usado.

2. Determinação da faixa linear de resposta do equipamento na quantificação do analito de interesse, levantamento de curva analítica e parâmetros relacionados a limites de detecção e quantificação.
3. Determinação da dose do adsorvente capaz de remover mais que 99% do analito em um período em que fosse atingido um pseudo-equilíbrio, tendo como objetivo desta forma o emprego de uma relação dose/tempo que pudesse ser usada de maneira prática em processos de análise ou remoção “reais”.
4. Determinação da cinética de adsorção do analito sobre o adsorvente quando possível ou ao menos uma estimativa desta propriedade.
5. Levantamento do papel do pH na capacidade adsortiva.
6. Determinação da isoterma de adsorção propriamente dita com base nos dados obtidos, de modo a empregar condições adequadas dos parâmetros experimentais como faixa de concentração do analito, pH da solução, massa de adsorvente e tempo para atingir o equilíbrio.

Deste modo foi possível obter um método de ensaio geral que possibilitou alcançar informações relevantes com respeito a capacidade adsortiva dos compósitos obtidos frente a remoção dos analitos estudada neste trabalho, com o intuito de verificar a versatilidade de seu emprego.

A abordagem escolhida para a apresentação dos resultados foi a de mostrar os ensaios de adsorção realizados com compostos típicos usados na adsorção sobre carvões ativos, como por exemplo o emprego de corantes e alguns compostos orgânicos e inorgânicos de interesse; em seguida apresentar dois estudos de caso

onde foi empregado o uso do processo adsorptivo no processamento de materiais que são descartados muitas vezes indevidamente e que podem levar a contaminação do meio ambiente, exposição humana indesejada a compostos potencialmente nocivos e que podem ter interesse econômico em sua exploração.

4.1.1 Ensaios de adsorção de espécies química de interesse (nitrobenzeno, corantes pararosnilina e azul de metileno, benzeno, BTEX, Hg²⁺ e Pb²⁺)

Tipicamente foi preparada uma solução mãe do analito de interesse empregando balança analítica ou micropipeta e balão volumétrico. Diluições desta solução foram feitas em água deionizada e armazenadas em frascos de vidro com tampa de rosca e septo. A partir destas foram realizadas análises por instrumentação adequada e verificada a faixa linear de resposta. Os testes de adsorção empregaram uma massa do adsorvente que ficou em contato com a solução do analito por um determinado tempo sob agitação em mesa agitadora orbital com controle de temperatura. Em seguida os frascos foram retirados e deixados sob repouso sobre imãs permanentes para separação magnética, de modo que alíquotas do sobrenadante fossem retiradas para determinação da concentração remanescente na solução pudesse ser analisada. Todas as informações pertinentes associadas a estes processos e aos relacionados ao processo de adsorção foram reunidos para poupar a repetição textual e estão dispostos em tabelas. Os ensaios foram separados em seções de acordo com a técnica empregada de análise.

a) Ensaio de adsorção de nitrobenzeno e corantes pararosnilina e azul de metileno.

Os ensaios de remoção de nitrobenzeno e dos corantes pararosnilina e azul de metileno a partir de soluções aquosas empregando os compósitos sintetizados foi feito de maneira semelhante e empregando a espectrofotometria na região do uv-vis como ferramenta de detecção. As informações pertinentes estão descritas na Tabela

8. Estes ensaios foram realizados para afim de averiguar a capacidade adsortiva do compósito e avaliar sua performance para emprego em processo de limpeza de água contaminada com este tipo de material.

Tabela 8. Parâmetros de adsorção utilizados nos ensaios de remoção de Pararosanilina, azul de metileno e nitrobenzeno

Parâmetros	Pararosanilina	Azul de Metileno	Nitrobenzeno
<i>Estrutura</i>
<i>Concentração sol mãe / Solvente</i>	100 mg.L ⁻¹ / EtOH	1000 mg.L ⁻¹ / H ₂ O	1000 mg.L ⁻¹ / H ₂ O
<i>Faixa de concentração da curva / N° de ptos</i>	0.05 – 20 mg.L ⁻¹ / 8 ptos	1 – 100 mg.L ⁻¹ / 8 ptos	10 – 400 mg.L ⁻¹ / 5 ptos
<i>Compósito adsorvente</i>	Dmag20	Cmag10	Cmag10
<i>Efeito da dose na adsorção (conc. ini. / dose adsorvente % massa / vol. adsorção)</i>	20 mg.L ⁻¹ / 0.025 – 1 % / 4 mL	50 mg.L ⁻¹ / 0.025 – 1 % / 4 mL	Não realizado
<i>Efeito do pH na adsorção (faixa de pH / Conc. ini. analito / massa adsorvente/ vol. adsorção)</i>	pH 2-11 / 5 mg.L ⁻¹ / 1 mg de adsorvente / 20 mL de solução	Não realizado	Não realizado
<i>Faixa de concentração adsorção - isoterma</i>	0.05 – 20 mg.L ⁻¹	1 – 100 mg.L ⁻¹	10 – 500 mg.L ⁻¹
<i>Recipiente utilizado</i>	Microtubos de plástico	Vials de 20 mL	Vials de 40 mL
<i>Volume de solução para adsorção</i>	2 mL	20 mL	30 mL
<i>Massa de adsorvente empregada / % massa</i>	1 mg / 0.05 %	1 mg / 0.005 %	10 mg / 0.03 %
<i>Tempo de adsorção</i>	1 h	1 h	2 h
<i>Agitação / Temperatura</i>	Vórtex 50 % capacidade / 24 °C	Vórtex 50 % capacidade / 20 °C	Mesa agitadora orbital a 200 rpm / 25 °C
<i>Volume usado na análise</i>	2.0 mL	2.0 mL	2.0 mL
<i>Porta amostra</i>	Cubeta quartzo 3.5 mL e 1cm caminho optico	Cubeta quartzo 3.5 mL e 1cm caminho optico	Cubeta quartzo 3.5 mL e 1cm caminho optico
<i>Técnica de detecção</i>	Uv-vis	Uv-vis	Uv-vis
<i>Faixa detecção</i>	λ = 545 nm	λ = 664 nm	λ = 268 nm

b) Ensaio teste de remoção de compostos orgânicos voláteis contaminantes presentes na gasolina (BTEX) em meio aquoso

Para os ensaios de adsorção realizados com uma mistura BTEX dos compostos voláteis benzeno, tolueno, etilbenzeno, m-xileno, p-xileno e o-xileno, conforme detalhes descritos na Tabela 9, incluindo as condições em que foram realizados as determinações foi utilizada a técnica instrumental da cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas (GC-MS) empregando injeção líquida,. Foram realizados ensaios afim de verificar a remoção destes contaminantes pleiteando atingir níveis de descarte de efluentes.

Tabela 9. Parâmetros de adsorção utilizados nos ensaios de remoção de uma mistura de benzeno, tolueno e o-xileno

Parâmetros	BTEX
<i>Concentração sol mãe / Solvente</i>	2000 mg.L ⁻¹ / MeOH
<i>Faixa de concentração da curva / N° de ptos / solvente</i>	10 a 1000 µg.L ⁻¹ 5 ptos / H ₂ O
<i>Compósito adsorvente</i>	Cmag10
<i>Efeito da dose na adsorção (conc. Ini. / dose adsorvente % massa / vol. usado na adsorção)</i>	10 mg.L ⁻¹ / 0.025 – 0.5 % / 4 mL
<i>Recipiente utilizado</i>	Vials de 4 mL
<i>Tempo de adsorção</i>	1 h
<i>Agitação / Temperatura</i>	Vórtex 50 % capacidade / 25 °C
<i>Volume enviado p/ análise</i>	2 mL
<i>Técnica de detecção</i>	GC-MS
<i>Técnica de injeção</i>	Injeção líquida – 5 injeções de cada ponto
<i>Volume de injeção</i>	1 µL

c) *Ensaio de adsorção de Hg(II) e Pb(II)*

Para os ensaios de adsorção realizados com soluções aquosas de Hg(II) e Pb(II) separadamente, utilizando a técnica de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) empregando metodologia desenvolvida de acordo com informações descritas pormenorizadamente a partir da página 268.

Foi feito um teste no EDX para avaliar a resposta de uma solução mãe a 1000 mg.L⁻¹ de mercúrio (II) recém preparada sob pH 4, na cela pequena de 7 mm, a alíquota de 200 µL e usando o método para Hg com 120 s de análise. O resultado de intensidade pareceu adequado para diluir até algumas dezenas de mg.L⁻¹, onde foi escolhido inicialmente o valor mínimo de 1 mg.L⁻¹.

Então foram colocadas as soluções diluídas no porta amostras e realizadas as análises para determinar as intensidades fluorescentes de concentrações conhecidas e assim levantar a curva de calibração de Hg(II), determinar a sensibilidade desta técnica e posteriormente poder quantificar o mercúrio remanescente na solução após o processo adsorptivo. Este processo foi repetido para soluções de Pb(II), separadamente.

De maneira semelhante ao previamente realizado com os outro compostos, as condições dos processos adsorptivos estão resumidos na Tabela 10. Para deixar claro sobre a metodologia de análise no EDX, os sobrenadantes foram inseridos em porta amostras (200 µL) e analisados no equipamento empregando o método contendo a curva de calibração recém criada, obtendo-se os valores de concentração dos sobrenadantes de Hg(II) e Pb(II) remanescentes nas soluções, após separação magnética do compósito adsorvente. De posse destas informações

foi possível determinar a quantidade do analito adsorvido nos carvões, determinar a isoterma de adsorção e verificar qual modelo melhor se correlaciona com o processo adsorativo.

Tabela 10. Parâmetros de adsorção utilizados nos ensaios de remoção de Hg(II) e Pb(II)

Parâmetros	Hg(II)	Pb(II)
<i>Concentração sol mãe / solvente</i>	1000 mg.L ⁻¹ / H ₂ O	1000 mg.L ⁻¹ / H ₂ O
<i>Faixa de concentração da curva / N° de ptos</i>	1 – 1000 mg.L ⁻¹ / 8 ptos	1 – 400 mg.L ⁻¹ / 8 ptos
<i>Compósito adsorvente</i>	Cmag10	Cmag10
<i>Faixa de concentração adsorção - isoterma</i>	1 – 1000 mg.L ⁻¹	1 – 400 mg.L ⁻¹
<i>Recipiente utilizado</i>	Erlenmeyer 250 mL	Erlenmeyer 250 mL
<i>Volume de solução para adsorção</i>	100 mL	100 mL
<i>Massa de adsorvente empregada / % massa</i>	10 mg / 0.05 %	10 mg / 0.005 %
<i>Tempo de adsorção</i>	1 h	1 h
<i>Agitação / Temperatura</i>	Mesa agitadora orbital a 200 rpm / 25 °C	Mesa agitadora orbital a 200 rpm / 25 °C
<i>Volume usado na análise</i>	200 µL	200 µL
<i>Porta amostra</i>	Peq. 7 mm	Peq. 7 mm
<i>Técnica de detecção</i>	EDXRFS	EDXRFS
<i>Faixa detecção</i>	Lα – 9,99 keV	Lα – 10,55 keV

4.1.2 Estudo de caso: recuperação de prata metálica a partir de chapas de raios-x usadas

Em virtude dos da performance adsortiva dos compósitos estudados nos sistemas estudados até então e do impacto associado a possibilidade do uso deste tipo de material surgiu a ideia desta aplicação; este trabalho foi publicado conforme mostrado na referência [120].

Inicialmente foi determinada a capacidade de adsorção do Cmag10 para a captura de íons prata por meios da obtenção de uma isoterma de adsorção. Cerca de 0.01 g de Cmag10 foi colocada em contato com 20 mL de soluções aquosas de diferentes concentrações de nitrato de prata ($1 - 1200 \text{ mg.L}^{-1}$). As suspensões foram mantidas em mesa agitadora termostatizada à 25°C por 1h. Após este período as amostras foram colocadas sobre imãs para separação magnética do material adsorvente. A quantidade removida do cátion metálico foi medida por fluorescência de raios x por energia dispersiva empregando curva de calibração de soluções aquosas de nitrato de prata na faixa de concentração em que foi empregada no processo de adsorção, de 1 a 1200 mg.L^{-1} . Nesta etapa foram determinados os limites de detecção e quantificação do método empregando esta técnica.

Com o objetivo de remover prata metálica depositada em chapas radiográficas optou-se pelo tratamento químico em meio ácido. Cinco chapas radiográficas, perfazendo uma área total de $0,7525 \text{ m}^2$ foram cortadas em pequenas tiras com cerca de 5 cm x 2 cm e acomodadas em um recipiente de vidro com capacidade para 500 mL. A seguir, 50 mL de HNO_3 concentrado foram adicionados lentamente. As tiras foram agitadas com auxílio de um bastão de vidro e

permaneceram em tratamento, à temperatura ambiente, durante 20 minutos no interior de uma capela. Após esse período, um líquido amarelo foi retirado do sistema, sendo as tiras removidas com auxílio de uma rede plástica. As tiras foram então lavadas em solução de NaHCO_3 e um pedaço de área de 1cm^2 foi cortado e submetida à análise por fluorescência de raios X. Uma amostra de mesma área de uma chapa radiográfica foi analisada antes de ser submetida ao tratamento químico para objetivos de comparação.

A solução resultante contendo prata teve seu pH ajustado para 5,0 através da adição cuidadosa de NaOH e, em seguida, foi submetida ao tratamento com Cmag10. O tratamento consistiu na agitação de 100 mL da solução com 50 mg de carvão durante 30 minutos em temperatura ambiente. Após o término do período de tratamento o carvão foi removido magneticamente e lavado 5 vezes com água e 3 vezes com acetona, sendo então seco em estufa durante 15 minutos. Após separação magnética o sólido foi analisado por fluorescência de raios x.

4.1.3 Estudo de caso: Determinação de bisfenol A (BPA) em papéis térmicos empregando voltametria cíclica em eletrodos impressos e pré-concentração em Cmag10.

Da mesma forma que o trabalho com de remoção, análise e reciclagem da prata, surgiu a ideia desta aplicação; além disso, a preocupação com a exposição cotidiana ao BPA levou a produção deste trabalho que foi publicado conforme mostrado na referência [121].

A molécula de BPA pode ser analisada usando técnicas consagradas como GC/MS ou HPLC [18, 122] embora tenham o revés de serem relativamente dispendiosas. Métodos eletroquímicos como voltametria cíclica (CV), voltametria de onda quadrada (SWV) e voltametria de pulso diferencia, (DPV) também provêm alternativas interessantes sendo mais baratas e também capazes de detectar o BPA em virtude da atividade redox de seus grupos fenólicos [123-125]. Entretanto neste caso existe a inconveniência causada por reações de polimerização na superfície do eletrodo, o que leva ao envenenamento irreversível de sua atividade.

Neste estudo de caso, explorando as vantagens dos métodos eletroquímicos conjugados aos aspectos do portátil (facilidade, rapidez e portabilidade), empregaram-se eletrodos impressos de carbono em conjunto com um mini potenciostato para realizar a análise em associação com o Cmag10. O arranjo experimental está ilustrado na Figura 63. Vale salientar que o emprego dos eletrodos impressos possui aplicação para ensaios de campo e tem suas limitações; não pode ser comparado diretamente com sistemas de bancada mais robustos em termos de sensibilidade e performance. Entretanto sua aplicabilidade tem sido explorada por conveniência e simplicidade, permitindo o monitoramento de espécies químicas, *in situ* monitoração de processos e implementação de muitas estratégias criativas [126]. Neste sentido deve-se notar que a associação de um material capaz de concentrar o BPA a partir de soluções aquosas e aliar propriedades que facilitem sua separação do meio e ainda por cima ser condutor viabiliza a estratégia de confinamento na superfície de um eletrodo impresso. Esta estratégia pode elevar a resposta eletroquímica pelo efeito de pré-concentração [103, 112, 120]. Além disso,

as partículas magnéticas confinadas na superfície do eletrodo de trabalho podem ter um efeito protetor e diminuir seu envenenamento

Figura 63. Montagem experimental empregado para análise do BPA usado o eletrodo impresso de carbono e o potenciostato portátil (direita). As partículas de Cmag10 foram acondicionadas apropriadamente na superfície do eletrodo de trabalho com auxílio do ímã externo convenientemente posicionado atrás do eletrodo impresso, por fora da cela eletroquímica (lado esquerdo)

Determinadas a técnica e seu arranjo, preparou-se uma solução mãe de BPA (4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano – Sigma-Aldrich) a 1000 mg.L^{-1} em álcool etílico absoluto P.A. (99,5 % Synth) em balão volumétrico e a partir dela uma solução aquosa de trabalho a 200 mg.L^{-1} . Soluções diluídas na faixa de concentração de 1 a 100 mg.L^{-1} foram preparadas para realização de testes e ensaios de adsorção.

Inicialmente as amostras recém preparadas foram levadas à medida de absorbância em espectrômetro uv-vis para levantamento da curva de calibração e determinação da faixa de trabalho, empregando soluções aquosas entre 1 a 100 mg.L^{-1} . Então procedeu-se ao teste da quantidade de adsorvente necessária para remoção do BPA afim de se definir uma quantidade adequada para usar na

obtenção da isoterma de adsorção. Optou-se por trabalhar com uma solução aquosa de BPA a 50 mg.L^{-1} e doses de adsorvente variando entre 0,025 a 1 % em massa.

Afim de verificar com maior precisão o tempo gasto com o processo adsorptivo foi levantada uma curva cinética onde amostras de 4 mL contendo soluções aquosas de BPA a 50 mg.L^{-1} que foram tratadas com 4 mg (0.1 % m/m) do Cmag10 sobre agitação em vórtex em seguida separadas magneticamente com um ímã permanente em diferentes tempos de interação 30 a 7200 s. As espécies de BPA remanescentes em solução foram monitoradas a partir de sua absorção em 276 nm em espectrofotômetro uv-vis. Além disto, foi verificada a dessorção do BPA empregando Cmag10 contendo BPA adsorvido a partir de 10 mL de uma solução aquosa a 20 mg.L^{-1} sobre 20 mg em 1h de adsorção. Após separação magnética do sobrenadante o sólido (Cmag10-BPA) foi lavado com água e extraído com 2 mL de EtOH, por 5 min.

Para as determinações eletroquímicas foram preparadas, por diluição da solução mãe etanólica de BPA a 1000 mg.L^{-1} , soluções aquosas contendo 1 mol L^{-1} KCl e $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato a pH 7.

Uma amostra real de BPA foi obtida por extração de papel térmico de recibo bancário contendo cerca de 0,5 g em 15 mL de água deionizada deixada em sonificador por 30 min. Após aquecimento a 90°C o resíduo sólido foi deixado esfriar a temperatura ambiente, filtrado e o líquido armazenado em geladeira antes de ser analisado. Ao sobrenadante foi adicionada a solução do eletrólito em tampão numa razão 1:1 em volume. Voltamogramas cíclicos empregando eletrodos impressos foram obtidos a 100 mV.s^{-1} de velocidade de varredura e potenciais entre 0 - 1.2 V. A detecção do BPA utilizou também a voltametria de onda quadrada (tempo de pré-

concentração igual a 10 s, potencial de pré-concentração de 0,55 V; faixa de potencial entre -0,5 a 1,0 V, frequência igual a 20 Hz, amplitude de pulso de 25 mV, passo de potencial equivalente a 10 mV) de soluções de concentrações conhecidas e determinou-se a concentração de BPA do extrato de papel térmico.

4.1.4 Possibilidades analíticas: Magnificação do sinal analítico através da pré-concentração em adsorventes magnéticos

À luz da compreensão das interações entre espécies químicas em nível atômico, seus processos de transferência e compartilhamento de elétrons, das ligações intermoleculares e por um outro lado, do desenvolvimento da instrumentação analítica e da tecnologia de detecção cada vez mais moderna, tem se atingido cada vez menores valores de limites de detecção e por conseguinte de quantificação. Isso tem possibilitado agregar na pesquisa científica a determinação e também o papel que diminutas quantidades de compostos apresentam em diversos processos fisiológicos, ambientais, industriais, entre outros. De uma maneira geral tem-se buscado a elucidação da composição de sistemas em busca do controle fino de seu conjunto.

Uma ferramenta muito útil quando se deseja analisar a composição de um material empregando uma determinada técnica analítica é a pré-concentração da espécie de interesse que se deseja mensurar. Normalmente se utiliza este recurso quando a concentração desta espécie está abaixo dos limites de detecção proporcionados pelos métodos analíticos convencionais, quando recorre-se a uma etapa de concentração do analito em um substrato antes de encaminhá-lo para a

análise em si [127]. Ao realizar tal procedimento, ocorre uma minimização dos efeitos de interferência de matriz pela transferência da espécie de interesse para o substrato, aumentando virtualmente a sensibilidade do método empregado, pois este procedimento prévio multiplica a quantidade de matéria que é incorporada e posteriormente analisada. Deste modo, uma vez que os compósitos sintetizados apresentam a característica adsorvente nata apresentam-se como excelentes substratos para realizar processo de pre-concentração e além disso, de carregamento para determinados processos.

Conforme demonstrado anteriormente para a captura e pré-concentração de espécies de cobre [108], mercúrio [107] e chumbo [112] para análise eletroquímica empregando nanopartículas e compósitos adsorventes magnéticos, neste trabalho explorou-se a esta ferramenta para a determinação de prata [120], e estendeu-se para análise por métodos espectrométricos como espectrofotometria uv-vis e espectrometria de fluorescência de raios X.

4.1.5 Robustez e Sustentabilidade: Reciclagem dos adsorventes magnéticos

Estudos preliminares realizados com o Cmag mostram sua potencial reutilização após tratamentos convenientes, que podem empregar processos como lavagem com soluções apropriadas de solventes, ácidos e bases diluídas, bem como processos térmicos e eletroquímicos. Tais medidas possibilitam seu reuso em determinadas quantidades de ciclos, de acordo com fatores como espécie química adsorvida e processo de limpeza.

4.1.5.1 Reciclagem eletrolítica do Cmag10 contendo Hg(II)

Foi realizado um ensaio para verificação da possibilidade de reciclagem do compósito Cmag10 contendo íons de Hg(II) adsorvidos empregando a eletrólise do material prontamente acondicionado sobre a superfície do eletrodo com o auxílio de um imã externo, convenientemente posicionado (Figura 64), semelhante ao arranjo empregado na Figura 22. Inicialmente preparou-se uma solução de Hg(II) a 500 mg.L^{-1} em balão volumétrico de 500 mL e em seguida foi deixado sob agitação em balão de fundo chato 100 mL desta solução em contato com 300 mg do Cmag10 por 10 min em mesa agitadora orbital, a 25°C e 200 rpm. Após este tempo o sobrenadante foi separado magneticamente, o sólido retirado, lavado três vezes com água, seco e analisado por EDX. Após esta análise este material foi levado a uma cela eletrolítica contendo dois eletrodos, um de platina e outro de cobre, conforme Figura 64, onde adicionou-se um volume suficiente de eletrólito KNO_3 (1 M), posicionado um imã permanente atrás da superfície do eletrodo, de modo que o Cmag10 contendo mercúrio adsorvido ficasse acondicionado em sua superfície e aplicando uma voltagem de 12 V por 2 min. Após esta etapa o compósito supostamente limpo foi separado magneticamente, lavado com água deionizada e inserido em 100 mL de nova solução de Hg(II) a 500 mg.L^{-1} para uma nova adsorção, sendo então repetidos os processos de limpeza, análise, eletrodeposição, limpeza e adsorção. Foram adquiridas as fluorescências do compósito e das soluções, antes e depois dos processos.

Figura 64. Cella eletrolítica usada para reciclagem do Cmag10 contendo Hg(II) adsorvido. Nota-se o ímã permanente cilíndrico externamente, logo abaixo do eletrodo de cobre na parte inferior e o eletrodo de platina na parte superior. Este arranjo foi concebido com os materiais de acrílico e a impressora de corte a laser disponíveis no laboratório do Prof. Lucio Angnes, com auxílio do colaborador Fernando Silva Lopes.

4.2 Ensaios de adsorção – Resultados

4.2.1 Ensaio de adsorção de espécies química de interesse (nitrobenzeno, corantes pararosanilina e azul de metileno, benzeno, BTEX, Hg^{2+} e Pb^{2+})

a) Adsorção de solução aquosa de corante pararosanilina

O corante pararosanilina de coloração verde-escuro na forma sólida apresenta uma cor rósea avermelhada em solução aquosa sob pH neutro, apresentando baixa solubilidade neste meio, diferentemente da situação em meio etanólico. A maneira encontrada para se trabalhar com uma solução mãe de concentração superior a 5 mg.L^{-1} foi a de se prepara-la em meio alcoólico e depois diluir em meio aquoso. O espectro de absorção na região do uv-vis de solução aquosa do corante pararosanilina em pH 7, a curva de calibração empregando a intensidade do pico em comprimento de onda de 545 nm (banda eletrônica intensa escolhida em virtude de se tratar da transição eletrônica responsável pela coloração rósea) estão mostrados na Figura 65,

Figura 65. Espectro na região do uv-vis de soluções aquosas do corante em concentrações entre $0,5$ e 14 mg.L^{-1} em pH 7. Foi empregado o pico de absorção em 545 nm para fins de quantificação conforme parte interna na figura.

A partir das intensidades de absorção medidas das soluções de concentrações conhecidas foi possível obter uma ótima linearidade com a curva de calibração ($R^2 = 0,9998$) e a partir de seus parâmetros ($M = 0,08163$; $\sigma = 0,00588$) determinar os limites de detecção e quantificação, conforme a Equação 27 e a Equação 29, respectivamente, onde σ é o desvio padrão do branco e M a sensibilidade do método (coeficiente angular da curva de calibração).

$$LD = \frac{3\sigma}{M} = \frac{3 * 0,00588}{0,08163} = 0,22 \text{ mg. L}^{-1}$$

e para a quantificação,

$$LQ = 3,3 * LD = 3,3 * 0,22 = 0,71 \text{ mg. L}^{-1}$$

Deste modo verificou-se a viabilidade de emprego desta técnica para a determinação da concentração do corante em solução aquosa nesta faixa de concentração empregada e partiu-se para os testes de adsorção no compósito sob estudo. Inicialmente foi testado o efeito do pH na absorção eletrônica da pararosanilina em meio aquoso, ilustrado na Figura 66, onde observa-se a perda da transição eletrônica ($\pi-\pi^*$) associada a coloração rósea característica que em meio alcalino acima de pH 10, provavelmente associado à perda do próton pela hidroxila da molécula do corante. Em virtude desta característica, somada ao efeito deletério do meio ácido a partir de pH 4 sobre a superfície do compósito optou-se pelo emprego do pH neutro das soluções durante o processo adsortivo.

Figura 66. Efeito do pH na coloração de soluções do corante antes do teste de adsorção empregando Dmag20. O espectro da solução de pH 6 ficou quase sobreposta ao da solução de pH 5, a qual apresentou a maior intensidade observada.

O teste de adsorção empregando 1 mg de Dmag20 em soluções aquosas de pararosanilina a 5 mg.L^{-1} apresentando pH's entre 2 e 11 em 30 min de agitação a 25°C está mostrado na Figura 67, onde observa-se a completa remoção do corante pelo compósito nestas condições, independentemente do pH. Isto provavelmente

decorre da enorme quantidade de sítios adsorventes presentes em 1 mg do compósito (mínima massa pesável com confiança) para a realização do ensaio empregando este volume de solução (20 mL), além da forte interação entre a superfície do compósito com as moléculas do corante. Vale salientar que o sítio ácido oriundo da hidroxila deste corante deve-se encontrar desprotonado apenas em pH acima de 10, não influenciando aparentemente sua interação com a superfície do compósito sob pH menor do que 11. A saída deste próton acarreta a perda de sua coloração rósea característica, o que inclusive candidata o corante ao emprego deste composto como um indicador ácido base de caráter alcalino.

Figura 67. Efeito do pH na coloração de soluções do corante a 5 mg.L^{-1} após o teste de adsorção empregando 1 mg de Dmag20 e 20 mL da pararosanilina, evidenciando a completa remoção independente do pH nas condições do ensaio.

Na medida em que os ensaios piloto foram sendo executados, notou-se que cinética de adsorção do corante sobre o Dmag20 era bem rápida, em frações de minutos e decidiu-se executar o processo de adsorção em um intervalo de tempo de uma hora. Foi testada a dose de adsorvente na remoção do corante, conforme levantado e verificado na Figura 68, onde observa-se que uma dose de 4 mg de adsorvente em 4 mL de solução aquosa (0,1 % m:m) é capaz de remover cerca de 90 % de uma solução a 20 mg.L^{-1} de pararosanilina a 25°C em uma hora de agitação.

Figura 68. Efeito da dose de adsorvente na adsorção de pararosanilina em Dmag20. 4 mL de solução a 20 mg.L^{-1} , 1 h de agitação a 25°C

Após uma série de testes para determinar a quantidade de material adsorvente, volume das soluções do analito empregado e tempo de agitação chegou-se a construção da isoterma para adsorção da pararosanilina sobre o Dmag20 (Figura 69). Na isoterma obtida observam-se duas regiões distintas, a primeira quase vertical na qual as moléculas do analito vão prontamente sendo adsorvidas na superfície disponível do substrato até que inicia-se a saturação desta

região, quando a quantidade adsorvida (Q_e) passa a não sofrer alteração, tendendo a horizontalidade, assemelha-se com a isoterma do tipo I, descrita anteriormente.

Figura 69. Isoterma de adsorção de adsorção de solução aquosa de pararosanilina sobre Dmag20 à 25 °C

A partir dos dados obtidos foi feita a linearização desta isoterma segundo os modelos de Langmuir e Freundlich (Figura 70) e foi possível preencher os dados encontrados na Tabela 11, determinando os parâmetros de adsorção segundo cada modelo.

Figura 70. Isotermas linearizadas de adsorção de pararosanilina usando Dmag20: (e) empregando o modelo de Langmuir; (d) empregando o modelo de Freundlich.

Tabela 11. Linearização dos dados da isoterma de adsorção de Pararosanilina em meio aquoso

Modelo	Parâmetros da linearização							
	/ n	intercept	R ²	K _L / L.mg ⁻¹	Q / mg.g ⁻¹	R _L	n ⁻¹	K _f
Dmag20	Langmuir	0,04462	0,00384	0,9986	1,16.10 ¹	22,4	0,41	-
	Freundlich	0,12628	2,88416	0,9840	-	-	-	7,9

A partir dos dados encontrados verifica-se que o processo de adsorção de pararosanilina sobre o Dmag20 apresenta uma melhor correlação com um modelo de Langmuir ($R^2=0,9986$) frente ao modelo de Freundlich ($R^2=0,9840$), mostrando que os sítios ativos devam ser razoavelmente homogêneos frente a interação com as moléculas de pararosanilina. Baseando-se nesta afirmação chega-se aos valores de $Q_{\max}$ e K_L iguais a 22,4 mg.g⁻¹ e de 1,16.10¹, respectivamente. O valor de R_L igual a 0,41 sugere que o processo de adsorção é favorável, o que possivelmente é consequência da baixa solubilidade do corante em solução e de sua preferência em interagir com a superfície hidrofóbica do compósito.

Foi testado o processo de dessorção do corante usando solventes como etanol e acetona. Ambos solventes promovem a limpeza do Dmag20, regenerando a coloração rósea na solução do solvente empregando pequenas quantidades do líquido. Em uma dessorção típica utiliza-se de alguns miligramas do Dmag20 seco utilizado em um processo adsortivo do corante adicionando-se um pequeno volume de etanol em um frasco de vidro, agitando-se o recipiente por alguns segundos e repetindo-se o processo por cerca de duas a três vezes até ausência de coloração da solução. Após a secagem pôde-se reutilizar o compósito.

O processo de adsorção do corante pararosanilina é rápido e eficiente, sendo o compósito empregado capaz de remover o corante a partir de uma solução do

mesmo em uma relativa ampla faixa de pH, usando pequenas quantidades de adsorvente e sendo possível seu reuso após lavagem com solventes como etanol e acetona.

b) Adsorção de solução aquosa de corante azul de metileno

O espectro de absorção na região do uv-vis de solução aquosa do corante azul de metileno a 5 mg.L^{-1} e a 10 mg.L^{-1} em pH 7, estão mostrados na Figura 71. O corante apresenta uma banda intensa característica em 664 nm responsável pela coloração azul em solução e em virtude disto foi usada para fins de caracterização. Foram adquiridos os espectros de absorção de soluções na faixa de 1 a 300 mg.L^{-1} para levantamento da curva de calibração usando esta técnica.

Figura 71. Espectro na região do uv-vis de soluções aquosas de MB em concentrações entre 5 e 10 mg.L^{-1} em pH 7 (as demais concentrações não foram plotadas aqui em virtude da alta intensidade da banda de absorção em 664 nm, tendo sido analisadas apropriadamente diluídas). Foi empregado o pico de absorção em 664 nm para fins de quantificação conforme parte interna na figura

Espectro na região do uv-vis de solução aquosa do corante a 10 mg.L^{-1} em pH 7

A partir das intensidades de absorção medidas das soluções de concentrações conhecidas foi possível obter uma ótima linearidade com a curva de calibração ($R^2 = 0,9999$) e a partir de seus parâmetros ($M = 0,13996$; $\sigma = 0,09541$) determinar os limites de detecção e quantificação, conforme a Equação 27 e a Equação 29, respectivamente.

$$LD = \frac{3\sigma}{M} = \frac{3 * 0,09541}{0,13996} = 2,0 \text{ mg. L}^{-1}$$

e para a quantificação,

$$LQ = 3,3 * LD = 3,3 * 2,0 = 6,7 \text{ mg. L}^{-1}$$

Deste modo verificou-se a viabilidade de emprego desta técnica para a determinação da concentração do corante em solução aquosa nesta faixa de concentração empregada e partiu-se para os testes de adsorção no compósito sob estudo, avaliando o efeito da dose de adsorvente no processo adsortivo (1 h de agitação a 25 °C) usando uma mesma concentração do corante em solução aquosa (50 mg.L^{-1}), conforme observado na Figura 72. Ali observa-se que uma dose de 1 mg de adsorvente em 4 mL de solução aquosa (0,025 % m:m) é capaz de remover cerca de 98 % do corante de uma solução a 50 mg.L^{-1} a 25 °C em uma hora de agitação.

Figura 72. Efeito da dose de adsorvente na adsorção de azul de metileno a 50 mg.L^{-1} em Cmag10 a 25°C .

Após a realização destes testes procedeu-se ao levantamento da isoterma de adsorção do azul de metileno sobre o Cmag10 (Figura 73) conforme condições descritas na Tabela 8. Na isoterma obtida observam-se duas regiões distintas, a primeira quase vertical na qual as moléculas do analito vão prontamente sendo adsorvidas na superfície disponível do substrato até que inicia-se a saturação desta região, quando a quantidade adsorvida (Q_e) passa a não sofrer alteração, tendendo a horizontalidade, assemelha-se com a isoterma do tipo I, descrita anteriormente.

Figura 73. Isoterma de adsorção de solução aquosa do corante azul de metileno em pH 7 sobre Cmag10 à 25 °C

A partir dos dados obtidos foi feita a linearização desta isoterma segundo os modelos de Langmuir e Freundlich (Figura 74) e foi possível preencher os dados encontrados na Tabela 12.

Figura 74. Isotermas linearizadas de adsorção de azul de metileno usando Cmag10: (e) empregando o modelo de Langmuir; (d) empregando o modelo de Freundlich.

Tabela 12. Linearização dos dados da isoterma de adsorção de Azul de metileno em meio aquoso

Modelo	Parâmetros da linearização							
	slope / n	intercept	R ²	K _L / L.mg ⁻¹	Q / mg.g ⁻¹	R _L	n ⁻¹	K _f
Cmag10	Langmuir	0,00242	0,00441	0,9993	5,49E-01	413,2	0,65	-
	Freundlich	0,07897	5,56271	0,9801	-	-	-	12,7

De forma semelhante a situação com a pararosanilina, a partir dos dados encontrados verifica-se que o processo de adsorção do azul de metileno sobre o Cmag10 apresenta uma melhor correlação com um modelo de Langmuir ($R^2 = 0,9993$) frente ao modelo de Freundlich ($R^2 = 0,9801$), mostrando que os sítios ativos devam ser razoavelmente homogêneos frente a interação com as moléculas deste corante. Baseando-se nesta afirmação chega-se aos valores de $Q_{\max}$ e K_L iguais a 413 mg.g⁻¹ e de 5,49.10⁻¹, respectivamente. O valor de R_L igual a 0,65 sugere também que o processo de adsorção é favorável, o que possivelmente é consequência de sua preferência em interagir com a superfície hidrofóbica do compósito.

c) Adsorção de solução aquosa de nitrobenzeno

O composto orgânico líquido de cor amarelada com odor enjoativo característico de amêndoa apresenta relativa baixa solubilidade em meio aquoso a temperatura ambiente (1,9 mg.L⁻¹). A partir do espectro de absorção na região do uv-vis de soluções aquosas de nitrobenzeno de concentrações entre 10 e 400 mg.L⁻¹ foram determinadas as intensidades do pico de absorção em 268 nm, e a curva de calibração, conforme observado na Figura 75 (parte interna).

Figura 75. Espectro uv-vis de soluções aquosas de nitrobenzeno de 10 a 400 mg.L⁻¹ (alguns espectros foram analisados diluídos). Na figura interna encontra-se a curva de calibração de soluções aquosas de nitrobenzeno na absorbância de 268 nm

A partir das intensidades de absorção medidas das soluções de concentrações conhecidas foi possível obter uma ótima linearidade com a curva de calibração ($R^2 = 0,999$) e a partir de seus parâmetros ($M = 0,06249$; $\sigma = 0,11007$) determinar os limites de detecção e quantificação, conforme a Equação 27 e a Equação 29, respectivamente.

$$LD = \frac{3\sigma}{M} = \frac{3 * 0,11007}{0,06249} = 5,3 \text{ mg. L}^{-1}$$

e para a quantificação,

$$LQ = 3,3 * LD = 3,3 * 5,3 = 17 \text{ mg. L}^{-1}$$

Deste modo verificou-se a viabilidade de emprego desta técnica para a determinação da concentração do nitrobenzeno em solução aquosa nesta faixa de concentração empregada e partiu-se para os testes de adsorção no compósito sob estudo. Após uma série de testes foi levantada a isoterma de adsorção do NB conforme condições descritas na Tabela 8. De modo semelhante aos ensaios anteriores observa-se o comportamento típico de tendência de saturação dos sítios de adsorção do compósito com as moléculas de NB em sua superfície (Figura 76) a medida que aumenta a concentração inicial do NB.

Figura 76. Isotherma de adsorção de Nitrobenzeno a partir de soluções aquosas em Cmag10 a 25 °C.

De posse destes dados de capacidade adsortiva e concentração de equilíbrio foi possível realizar sua linearização de acordo com os modelos propostos, chegando a Figura 77 e determinar os parâmetros encontrados na Tabela 13.

Figura 77. Isotermas linearizadas de adsorção de nitrobenzeno usando Cmag10: (e) empregando o modelo de Langmuir; (d) empregando o modelo de Freundlich.

Tabela 13. Linearização dos dados da isoterma de adsorção de Nitrobenzeno em meio aquoso

Modelo	Parâmetros da linearização							
	slope / n	intercept	R ²	K _L / L.mg ⁻¹	Q / mg.g ⁻¹	R _L	n ⁻¹	K _f
Cmag10	Langmuir	0,00374	0,19669	0,9995	1,90.10 ⁻²	267,4	0,51	-
	Freundlich	0,33082	3,48159	0,8842	-	-	-	3,0

A partir dos dados calculados verifica-se que o processo de adsorção do NB sobre o Cmag10 apresenta uma melhor correlação com um modelo de Langmuir ($R^2 = 0,9995$) frente ao modelo de Freundlich ($R^2 = 0,8842$), mostrando a homogeneidade dos sítios ativos frente a interação com as moléculas deste composto orgânico. Obteve-se assim os valores de $Q_{\max}$ e K_L iguais a 267 mg.g⁻¹ e de 1,90.10⁻², respectivamente. O valor de R_L igual a 0,51 sugere também que o processo de adsorção é favorável, o que possivelmente é consequência de sua preferencial interação com a superfície hidrofóbica do compósito do que em manter-se solubilizada.

- d) Teste de remoção de compostos orgânicos voláteis contaminantes presentes na gasolina (BTEX) em meio aquoso

O ensaio de determinação de BTEX em soluções aquosas foi desenvolvido na Central Analítica do IQ-USP empregando a técnica de CG-MS c/ injeção líquida. Foram realizadas tentativas de se utilizar a injeção por *headspace* mas os dados obtidos não apresentaram a linearidade esperada em virtude de problemas de manutenção do equipamento que ocasionaram a perda da validade do preparo das amostras que por serem voláteis se difundiram através do septo do lacre dos respectivos vials ao aguardarem a injeção. Além disso o padrão empregado no preparo destas findou-se e se fez necessária a aquisição de novo padrão, o que levou um tempo até sua chegada, o que levou a um certo atraso na execução deste ensaio. Os parâmetros de detecção e os dados obtidos com a média de 5 injeções de cada um dos pontos da curva dos padrões de calibração de BTEX empregado CG-MS e injeção líquida e as equações das retas das curvas de calibração encontram-se na Tabela 14.

Tabela 14. Dados obtidos da injeção do padrão de BTEX na faixa de concentração de 10-1000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ no CG-MS e os respectivos parâmetros das curvas analíticas de cada um de seus componentes.

	Analito / área do pico					
	Benzeno	Tolueno	Etilbenzeno	m-xileno	p-xileno	o-xileno
$10 \mu\text{g.L}^{-1}$	1460	1965	1216	1367	1234	980
$50 \mu\text{g.L}^{-1}$	5837	4349	2798	2679	2790	2297
$100 \mu\text{g.L}^{-1}$	10322	8812	5872	5729	5741	4681
$500 \mu\text{g.L}^{-1}$	51634	44065	29352	28635	28707	23409
$1000 \mu\text{g.L}^{-1}$	101979	95791	66105	62209	64591	51651
<i>R.T. / min</i>	1,881	2,514	3,269	3,354	3,424	3,942
<i>Fragmento m/z</i>	78,05	91,00	91,00	91,00	91,00	91,00
<i>Coef. Ang</i>	101,78	95,93	66,40	62,34	64,85	51,90
<i>Coef. Linear</i>	380,50	37,73	35,46	22,68	1,14	10,11
R^2	0,9999	0,9998	0,9998	0,9998	0,9997	0,9997
<i>Desvio (σ)</i>	381,79	378,45	317,15	283,83	304,30	262,97
$LD / \mu\text{g.L}^{-1}$	11	12	14	14	14	15
$LQ / \mu\text{g.L}^{-1}$	37	39	47	45	46	50

De posse destas informações foi possível averiguar que o método se mostrou adequado para a separação e quantificação destes analitos na faixa de concentração mostrada na Figura 78, de modo a possibilitar atingir o objetivo da verificação da remoção destas substâncias empregando o Cmag10, conforme a Figura 79. Vale salientar que acima de 1000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ a curva perde sua linearidade (não mostrado no gráfico) empregando esta técnica e que este sistema de detecção se mostrou mais sensível na ordem decrescente de eluição da saída da coluna, conforme observado pela diminuição das áreas relativas aos compostos benzeno, tolueno, etilbenzeno, m,p-xileno e o-xileno ao longo do aumento de suas concentrações. Independente disso foi possível averiguar que o compósito Cmag10 foi capaz de remover cerca de 80% dos compostos a partir de uma solução de BTEX

a 10 mg.L^{-1} atingindo valores bem próximos aos exigidos para descarte de efluentes, conforme dados da Tabela 3. Nota-se uma preferência de adsorção sobre o Cmag10 para os compostos di-alkilados como os xilenos e o etilbenzeno, provavelmente em virtude da ligeira menor solubilidade em água destes compostos.

Figura 78. Curvas de calibração do mix de BTEX obtidas no GC-MS na faixa de 10-1000 $\mu\text{g.L}^{-1}$

Figura 79. Relação entre a massa de adsorvente Cmag10 e a taxa de remoção do mix de BTEX empregando soluções aquosas a 10 mg.L^{-1} , 1 h de adsorção a 25°C e análise do sobrenadante por GC-MS das amostras líquidas filtradas em membrana de $0,45 \mu\text{m}$.

Foram realizados os testes de adsorção com intuito de obter as isotermas de adsorção para os compostos BTEX analisados em conjunto mas em virtude de problemas com o equipamento e o elevado tempo de espera das amostras na geladeira aguardando análise ocasionou a perda de parte dos voláteis levando a obtenção de dados não confiáveis e não reprodutíveis, não mostrados aqui. De uma forma geral os dados obtidos com os ensaios foram razoáveis em mostrar a possibilidade de remoção desta classe de compostos a partir de soluções aquosas destes compostos.

Vale salientar que estes resultados levaram a uma nova pesquisa por parte do grupo que vislumbrou a possibilidade de emprego deste material para a realização de extração em fase sólida magnética (MSPE), com o intuito melhorar o processo já empregado na preparação de amostras e análise de BTEX e PAH's onde atualmente são empregados processos de extração líquido-líquido ou cartuchos de extração em fase sólida deveras dispendiosos que podem ser substituídos por compósitos magnéticos adsorventes apropriadamente concebidos para os mais diversos analitos, aumentando a eficiência no processo de pré-concentração por poderem ser amplamente dispersados no seio da amostra e prontamente coletados com auxílio magnético externo, diminuindo a quantidade de solventes e etapas, sendo inclusive potencialmente mais barato. Esta pesquisa gerou um pedido de patente que neste momento encontra-se em processo de depósito junto a USP inovação.

e) Ensaio de adsorção de Hg^{2+} e Pb^{2+} , a partir de soluções aquosas

Inicialmente foi verificada a aplicabilidade da técnica de EDX para determinação quantitativa de Hg(II) ao verificar a leitura da fluorescência de raios X de soluções de concentrações conhecidas de cloreto de mercúrio (II) recém preparadas, na faixa de 10 a 1000 mg.L^{-1} . Os espectros de fluorescência de raios X medidos no EDX encontram-se na Figura 80, onde na parte interior está plotada a respectiva curva de calibração em função da área do pico na região da transição $\text{L}\alpha$ do Hg em 9,99 keV. Foi possível obter uma ótima correlação linear ($R^2 = 0,9995$) e a partir dos dados obtidos ($M = 0,01237$; $N_{\text{BG}} = 0,21764$; $T = 120$ s) determinar os limites de detecção e quantificação por esta técnica empregando a Equação 27 e a Equação 29, respectivamente.

Figura 80. Espectros de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) de soluções de Hg(II) . No interior está plotada a relação entre as áreas obtidas e a concentração.

Então, para a determinação do LD,

$$LD = \frac{3}{M} \sqrt{\frac{N_{BG}}{T}} = \frac{3}{0,01237} \sqrt{\frac{0,21764}{120}} = 10,3 \text{ mg. L}^{-1}$$

Para o LQ,

$$LQ = 3,3LD = 3,3 * 10,3 = 34,1 \text{ mg. L}^{-1}$$

Nota-se que os limites de detecção e quantificação encontrados para análise de soluções aquosas de Hg(II) são respectivamente, 10,3 e 34,1 mg.L⁻¹, valores excessivamente altos quando comparados com os valores permitidos para o descarte como efluentes (0,01 mg.L⁻¹). A inspeção visual na Figura 80 já mostra a baixa detectabilidade deste analito nesta faixa de concentração analisado nesta matriz neste equipamento.

Procedeu-se a determinação da isoterma de adsorção de Hg(II) em Cmag10 empregando soluções de concentrações na faixa de 1-1000 mg.L⁻¹ quando obteve-se a curva mensurando a concentração remanescente de Hg(II) em solução após 1h de adsorção em 100 mL de solução e 10 mg de adsorvente, a 25 °C e separação magnética do adsorvente (Figura 81),

Figura 81. Isotherma de adsorção de soluções de Hg(II) em Cmag10 obtida usando o EDX medindo-se as fluorescências das soluções remanescentes.

De posse dos dados obtidos foi possível verificar em qual modelo de isoterma de adsorção este processo melhor se correlaciona, determinar a capacidade adsorptiva do composto adsorvente e calcular a constante de equilíbrio para este processo. Os modelos de Langmuir e de Freundlich (Figura 82, lados esquerdo e direito, respectivamente) encontram-se abaixo,

Figura 82. Isotermas de adsorção linearizadas conforme modelo de Langmuir (e) e Freundlich (d).

Analisando as curvas obtidas nota-se uma melhor aproximação ao modelo de Langmuir, onde obteve-se um coeficiente de correlação mais próximo a unidade ($R^2 = 0,9996$), diferentemente do obtido através do modelo empírico de Freundlich ($R^2 = 0,9775$). A partir da equação da reta pôde-se determinar os parâmetros relacionados com a capacidade máxima de adsorção ($Q_{max} = 114 \text{ mg.g}^{-1}$) pelo inverso do coeficiente angular e a constante de equilíbrio ($K_L = 3,8.10^{-2} \text{ L.mg}^{-1}$) pelo inverso do produto entre o coeficiente linear e o valor de Q_{max} deste processo, utilizando a Equação 10. O valor de R_L igual a 0,96, determinado a partir da Equação 11 indica o favorecimento deste processo adsorativo.

Seguindo o mesmo procedimento para o estudo do processo adsorativo e da determinação de Pb(II), foram preparadas e medidas no EDX soluções de acetato de chumbo na faixa de 1 a 400 mg.L^{-1} e levados a aquisição dos espectros de fluorescência de raios X medidos no EDX. Os espectros encontram-se na Figura 83, onde na parte interior está plotada a respectiva curva de calibração em função da área do pico na região da transição L α do Pb em 10,55 keV. Foi possível obter uma ótima correlação linear ($R^2 = 0,9999$) e a partir dos dados ($M = 0,01398$; $N_{BG} =$

0,12823; $T = 120$ s) obtidos determinar os limites de detecção e quantificação por esta técnica empregando a Equação 27 e Equação 29, respectivamente.

Figura 83. Espectros de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) de soluções de Pb(II). No interior está plotada a relação entre as áreas obtidas e a concentração.

Deste modo, para o LQ temos,

$$LD = \frac{3}{M} \sqrt{\frac{N_{BG}}{T}} = \frac{3}{0,01398} \sqrt{\frac{0,12823}{120}} = 7,0 \text{ mg. L}^{-1}$$

E

para o LQ,

$$LQ = 3,3LD = 3,3 * 9.3 = 23,1 \text{ mg. L}^{-1}$$

Semelhante ao ocorrido com a determinação dos limites de detecção e quantificação para o mercúrio, obtiveram-se valores muito elevados para o chumbo quando comparados com o da legislação para o padrão de lançamento de efluentes, neste caso para o Pb(II) é igual a $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Destas observações constata-se que a análise por EDX realizada desta maneira (aquisição direta da medida a partir de soluções aquosas) tem aplicação limitada ao que tange determinações destes analitos em baixas concentrações. De maneira similar a ao estudo realizado com o mercúrio, procedeu-se a determinação da isoterma de adsorção de Pb(II) em Cmag10 empregando soluções de concentrações na faixa de $1\text{-}400 \text{ mg.L}^{-1}$ quando obteve-se a curva medindo a concentração remanescente de Pb(II) em solução após 1h de adsorção em 100 mL de solução e 10 mg de adsorvente, a 25°C e separação magnética do adsorvente (Figura 84),

Figura 84. Isotherma de adsorção de soluções de Pb(II) em Cmag10 obtida usando o EDX medindo-se as fluorescências das soluções remanescentes.

Similarmente ao estudo do Hg(II) construíram-se as curvas dos modelos de Langmuir e de Freundlich (Figura 85, lados esquerdo e direito, respectivamente), onde mais uma vez o modelo de Langmuir apresenta melhor correlação dos dados obtidos.

Figura 85. Isotermas de adsorção de chumbo linearizadas conforme modelo de Langmuir (e) e Freundlich (d).

A partir da análise da equação da reta de ambos modelos pôde-se determinar os parâmetros relacionados com a capacidade máxima de adsorção ($Q_{\max} = 33,7 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$) pelo inverso do coeficiente angular e a constante de equilíbrio ($K_L = 8,7 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$) através do inverso do produto entre o coeficiente linear e o valor de $Q_{\max}$ deste processo, fazendo-se uso da Equação 10. O valor de R_L igual a 0,92, determinado a partir da Equação 11 indica que este processo adsorptivo também se mostra favorável.

Para fins de comparação, o efeito da dose de nanopartículas de óxido de ferro recobertas com estearato (NpSTA) presentes no compósito de carvão ativo durante um outro processo de adsorção de íons Hg(II) sobre o carvão ativo Darco à 25 °C está mostrada na Figura 86, onde observa-se que é possível realizar a remoção dos

cátions mercúricos empregando apenas as nanopartículas com recobrimento lipofílico diretamente, embora a incorporação gradativa de carvão ativo nos compósitos (diminuição da quantidade de NpSTA) aumente a capacidade adsortiva destes íons. O comprometimento da diminuição da área superficial disponível tem uma queda na remoção das espécies de Hg(II) praticamente linear até o compósito Cmag5, quando então assume outra taxa de diminuição na adsorção, agora com a contribuição das interações entre as nanopartículas de óxido de ferro recobertas dom estearato que encontram-se na superfície do compósito.

Figura 86. Efeito da dose de Nanopartículas na capacidade de adsorção de Hg(II) sobre os compósitos a partir de uma solução a 250 mg.L^{-1} , 10 mg de compósito em 10 mL de solução sob agitação em vórtex por 1h a 25°C . Análise realizada por EDX monitorando a transição L α do Hg a 9,99 keV.

4.2.2 Estudo de caso: recuperação de prata metálica a partir de chapas de raios-x usadas

A leitura das medidas de fluorescência de raios X por energia dispersiva estão mostradas na Figura 87. Nela é possível observar os picos referentes as transições $K\alpha$, $K\beta_1$ e $K\beta_2$ da prata presente nas soluções usadas na curva de calibração (interior), a qual mostrou um ótimo coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9997$). A partir destes dados obtidos foi possível determinar o LD deste método, a partir da Equação 27, onde foram empregados os dados: N_{BG} igual a 1,6344 contagens; M igual ao coeficiente angular da curva de calibração ($M = 0,008 \text{ contagens.L.s}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$); T igual ao tempo de medida, neste caso 120 s.

Figura 87. Espectros de fluorescência de raios X de soluções de AgNO₃. Interior: curva de calibração.

Deste modo obteve-se,

$$LD = \frac{3}{M} \sqrt{\frac{N_{BG}}{T}} = \frac{3}{0,008} \sqrt{\frac{1,6344}{120}} = 43,6 \text{ mg. L}^{-1}$$

e para o limite de Quantificação,

$$LQ = 3,3LD = 3,3 * 43,6 = 144 \text{ mg. L}^{-1}$$

Nota-se a partir destes valores encontrados a baixa detectabilidade (LD igual a $43,6 \text{ mg.L}^{-1}$) para a determinação direta de prata usando o EDX através da análise direta de soluções contendo o metal, principalmente comparando os dados de LD obtidos para o Mercúrio e para o Chumbo ($10,3$ e $7,0 \text{ mg.L}^{-1}$), respectivamente. Isto ocorre em virtude da presença da fluorescência do Rh presente no tubo o que afeta a interpretação da transição Ka da prata, elevando assim os limites de detecção e quantificação deste elemento. Como neste caso o intuito do trabalho não foi atingir o limite de descarte em efluentes para este elemento ($0,1 \text{ mg.L}^{-1}$), este resultado foi satisfatório.

A isoterma de adsorção de íons prata sobre Cmag10 à 25°C está mostrada na Figura 88. A partir dos dados obtidos com a linearização da isoterma de adsorção foi possível determinar a capacidade adsortiva do Cmag10 em relação aos íons Ag^+ . Foram empregados os modelos de Langmuir e de Freundlich (Figura 89). A linearização segundo Langmuir mostrou uma melhor correlação ($R^2 = 0,9983$) com os dados obtidos para a adsorção dos íons prata em Cmag10, alcançando um valor

de $61,6 \text{ mg.g}^{-1}$ de capacidade adsortiva e a constante de equilíbrio à 25°C ($K_L = 1,09 \cdot 10^{-2} \text{ L.mg}^{-1}$) pelo inverso do produto entre o coeficiente linear e o valor de Q_{max} deste processo, utilizando a Equação 10. Os valores de RL encontram-se entre 0,10 e 0,48, indicando que o processo é favorável para a remoção destes íons empregando este adsorvente. Em comparação com outro trabalho da literatura que emprega adsorvente semelhante [82], a extensão da remoção foi da mesma ordem de magnitude (58 mg.g^{-1}), mesmo se tratando aqui de um material com uma área superficial ligeiramente reduzida pelo recobrimento das nanopartículas magnéticas.

Figura 88. Isotherma de adsorção de soluções de íons Ag^+ a 25°C em Cmag10

Figura 89. Isotermas linearizadas de adsorção de soluções de íons Ag^+ usando Cmag10: (e) empregando o modelo de Langmuir; (d) empregando o modelo de Freundlich.

O carbono em suas formas alotrópicas gráficas é um material tipicamente condutor, embora na forma particulada sua condutividade depende de fatores associados a compactação do material, em sua capacidade de formar um filme na interface. Se o filme de carbono for compacto o suficiente, como no eletrodo de pasta de carbono, ele pode ser condutor e a eletrodeposição de íons Ag^+ pode ocorrer diretamente do filme de carbono. No caso do Cmag10, em virtude de sua relativamente baixa magnetização de saturação, os filmes obtidos (Figura 90) coletados na superfície do eletrodo com o uso de um magneto, não são compactos o suficiente para exibir condutividade eletrônica direta, se comportando como uma espécie de esponja, permitindo apenas a migração dos íons Ag^+ através de sua estrutura para atingir a superfície do eletrodo e finalmente serem reduzidos, conforme observado na Figura 91.

Figura 90. Representação do filme de Cmag10 contendo íons Ag^+ adsorvido sendo atraído para a superfície do eletrodo para ser eletrodepositado.

Figura 91. Voltamogramas de onda quadrada de (a) Cmag10 confinado no eletrodo na presença de solução de KNO_3 $1,10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ e (b) Cmag10 saturado com íons Ag^+ , mostrando o pico de redução a 0,51 V.

A partir dos dados obtidos com a isoterma de adsorção dos íons prata observou-se que o adsorvente magnético Cmag10 é capaz de capturar estes íons a partir de uma solução aquosa preparada em laboratório, sem interferentes. Deste modo prosseguiram-se os ensaios para verificar se esta mesma propriedade seria

observada no processamento de resíduos de prata, em um ambiente com interferentes de natureza inorgânica e orgânica.

Os resultados da análise das chapas radiográficas antes e após o tratamento químico podem ser vistos na Figura 92, onde nota-se um sinal intenso correspondente à radiação $K\alpha_1$ da prata em torno de 22,2 keV ($K\beta_1$ em 24,9 keV) proveniente da prata presente na amostra de chapa radiográfica antes do tratamento químico. Em contrapartida, na chapa submetida ao tratamento químico, observa-se uma redução acentuada do sinal da prata; esse fato demonstra que o tratamento empregado foi capaz de remover toda a prata metálica da chapa radiográfica. Além disso, é possível observar a evidente mudança de coloração; antes do tratamento a presença de prata metálica torna a chapa preta e, após o tratamento, a chapa perde completamente a coloração ficando transparente.

Figura 92. Redução do sinal de fluorescência de raios X da prata em chapas radiográficas e mudança de coloração antes e após o tratamento químico realizado.

Então, após a neutralização da solução contendo o extrato das chapas radiográficas e do tratamento com o composto magnético adsorvente (Cmag10), o adsorvente foi analisado antes e depois do processo adsorativo e os resultados são observados na Figura 93. O espectro exibe um intenso sinal proveniente da prata no Cmag10 depois do tratamento, indicando que o processo de adsorção foi capaz de remover a prata da solução da chapa radiográfica e que não havia prata no adsorvente antes do tratamento. Após o tratamento com o material adsorvente magnético a quantidade de prata remanescente na solução ficou abaixo do limite de quantificação da técnica de EDX em meio líquido, mostrando que o Cmag10 foi muito eficiente na captura de íons Ag^+ em meio aquoso, conforme determinado anteriormente através da capacidade adsorativa de íons prata.

Figura 93. Espectro de fluorescência de raios X obtido ao se analisar uma amostra de carvão ativo magnético antes e após tratamento da solução contendo íons Ag^+ provenientes das chapas radiográficas

Para reciclar a prata adsorvida e regenerar o carvão ativo magnético, foi realizada a descarga eletroquímica do material posicionado sobre um eletrodo de cobre mediante aplicação de campo magnético externo, conforme modelo exposto na Figura 90, utilizando a cela magnetoeletroquímica visualizada na Figura 95. Foi então aplicado um potencial de 1,2 V durante 5 minutos, sendo registrada uma corrente de 0,25 A.

Figura 94. Espectros de fluorescência de raios X do Cmag10 obtidos durante o processo de deposição eletroquímica ao se analisar uma amostra do carvão ativo magnético contendo Ag^+ e sua diminuição gradativa no adsorvente a cada ciclo de sua eletrodeposição, regenerando o Cmag10.

Figura 95. Descrição das partes do reator programável desenvolvido no laboratório lado esquerdo: (a). Agitador mecânico (b). Bomba de sucção (c). Compartimento de reação (d). Fonte elétrica (e). CPU (f). Atuador linear para posicionar o ímã (g). Fonte de energia. Lado direito: (h) haste de agitação (i) duto para entrada e saída de materiais. (j) eletrodo auxiliar (k) tampa superior (l) eletrodo de trabalho (m) suporte do eletrodo de trabalho (n) contato elétrico

O acompanhamento da reciclagem do carvão foi realizado registrando-se espectros antes e após a descarga eletrolítica, monitorando-se os sinais da prata na solução (Figura 96) e na superfície do adsorvente (Figura 97), podendo-se notar claramente que, dentro das condições de medida e do erro experimental, toda a prata adsorvida pelo carvão ativo magnético é eletrolisada e ao final do processo eletrolítico o espectro de fluorescência da superfície do carvão não apresenta mais o pico referente às radiações $K\alpha_1$ e $K\beta_1$ da prata em 22,2 e 24,9 keV (Figura 97),

respectivamente. A ausência do sinal no Cmag10 e a presença de prata na superfície do eletrodo constituem evidências do sucesso do processo de reciclagem da prata e da regeneração do material adsorvente.

Figura 96. Espectros de EDXRF do extrato das chapas radiográficas contendo íons Ag^+ após sete sucessivos ciclos de processamento eletrolítico.

Figura 97. Sequência de espectros de fluorescência de raios X do carvão ativo magnético saturado com Ag^+ (alto), onde se observa a diminuição do sinal da prata após intervalo de 5 min de eletrólise (meio) e após 10 min (baixo).

O processo de extração da prata a partir das chapas radiográficas, adsorção dos íons Ag^+ em Cmag10 e sua posterior dessorção eletrolítica, reduzindo a prata sobre a superfície do eletrodo empregando a cela magnetoeletroquímica, permitindo a reciclagem da prata e a limpeza do adsorvente magnético foi um sucesso. A Figura 98 mostra aspectos da solução inicial do extrato, durante do tratamento com o Cmag10 e ao final do processo eletrolítico, evidenciando o clareamento da solução final. A Figura 99 evidencia a presença de prata no eletrodo após os ciclos de eletrólise por EDXRF.

Figura 98. Extrato de prata resultante do tratamento químico de chapas radiográficas (a), durante o tratamento (b) e após 5 etapas de tratamento (c) após a separação magnética.

Figura 99. Espectro de EDXRF da superfície do eletrodo de cobre, evidenciando a ausência das transições $K\alpha$ e $K\beta$ da prata antes da eletrólise sua presença após o ciclo eletrolítico.

4.2.3 Estudo de caso: Determinação de bisfenol A (BPA) presente em papéis térmicos empregando voltametria cíclica em eletrodos impressos e pré-concentração em Cmag10.

A molécula de BPA apresenta uma relativa baixa solubilidade em água em temperatura ambiente (a literatura traz uma faixa de solubilidade de 120-300 mg.L⁻¹, embora não tenha sido possível obter solução aquosa de concentração superior a cerca de 100 mg.L⁻¹, mesmo em água deionizada a quente com o reagente disponível) [17-19], principalmente em meio neutro. O sólido branco forma uma solução aquosa incolor, similarmente a situação em meio etanólico, maneira encontrada para se preparar uma solução mãe de concentração igual 1000 mg.L⁻¹ em meio alcoólico e depois realizar a diluição em meio aquoso na preparação das soluções de trabalho. O espectro de absorção na região do uv-vis de solução

aquosa do BPA em pH 7, a curva de calibração empregando a intensidade do pico em comprimento de onda de 276 nm (banda eletrônica suficientemente intensa escolhida associada a bandas secundárias de transições eletrônicas π - π^* dos anéis aromáticos) estão mostrados na Figura 100.

Figura 100. Espectro uv-vis de soluções aquosas de BPA de 1 a 22,2 mg.L⁻¹. Na figura interna encontra-se a curva de calibração de soluções aquosas de BPA na absorbância de 276 nm.

A partir das soluções de concentrações conhecidas foi possível obter uma ótima linearidade com a curva de calibração ($R^2 = 0,9999$), determinar os limites de detecção e quantificar a concentração do BPA por espectrofotometria uv-vis a partir da equação da reta de coeficientes angular (0,01455) e linear (0,0006). Empregando a chegam-se aos valores de LD e LQ iguais a 0,28 mg.L⁻¹ e 0,92 mg.L⁻¹, respectivamente. Posteriormente foi possível comparar estes limites com o obtido a partir do método eletroquímico proposto.

Desta forma foi realizado um primeiro teste de adsorção do BPA a partir de 10 mL de solução aquosa a 20 mg.L^{-1} empregando 0,2 % em massa do adsorvente Cmag10, sob agitação em vórtex por 1 h de duração (Figura 101). Este resultado estimulou a verificação do efeito da dose/remoção empregando o Cmag10 em proporções variadas entre 0,025 % a 1 % em massa em 4 mL de soluções aquosas de BPA a 50 mg.L^{-1} sob agitação em vórtex por 1 h a 28°C , seguidas por separação magnética e análise do sobrenadante, conforme exposto na Figura 102.

Figura 101. Espectros uv-vis de soluções aquosas de BPA a 20 mg.L^{-1} não tratada (vermelho) e tratada (azul) com 20 mg (0,2% m:m) de Cmag10

Figura 102. Relação entre a massa de adsorvente Cmag10 e a taxa de remoção do BPA empregando soluções aquosas a 50 mg.L^{-1} , 1 h de adsorção a 25°C e análise do sobrenadante por uv-vis das amostras líquidas

A partir daí foi verificado o tempo necessário para que fosse realizada a remoção do BPA, de forma a obter a cinética de adsorção, conforme mostrado na Figura 103 abaixo, onde sob esta condição é possível remover cerca de 93 % do BPA em 5 minutos.

Figura 103. Curva cinética de adsorção de BPA a partir de solução aquosa a 50 mg.L^{-1} empregando volumes de 4 mL e 4 mg de Cmag10 sob agitação em vórtex a 25°C .

A partir daí foi realizado o processo de adsorção em batelada, de forma a obter a isoterma de adsorção, conforme mostrado na Figura 104 e a partir dos dados dos ensaios foi possível realizar a linearização segundo os modelos de Langmuir e Freundlich, como mostrado na Figura 105.

Figura 104. Isoterma de adsorção aquosa de BPA sobre Cmag10 à 25 °C

Figura 105. Isotermas linearizadas de adsorção de BPA usando Cmag10: (e) empregando o modelo de Langmuir; (d) empregando o modelo de Freundlich.

Conforme observado na Figura 105 (esquerda), o modelo de Langmuir apresenta uma melhor linearidade ($R^2 = 0,9974$) em relação ao de Freundlich ($R^2 = 0,9926$) e os valores obtidos a partir da inclinação (0,001118) e intercepto (0,0018) possibilitam determinar os parâmetros de adsorção $K_L = 6,2 \text{ L mg}^{-1}$ e $q_{\text{max}} = 89,4 \text{ mg g}^{-1}$ ao se aplicar a Equação 10, conforme relatado anteriormente. Este valor de q_{max} indica uma boa capacidade adsortiva do Cmag10 quando comparado com

outros adsorventes típicos empregados para este fim na literatura [128, 129]; pequenos desvios foram observados em outros experimentos. Deste modo o Cmag10 é capaz de adsorver eficientemente o BPA a partir de soluções aquosas. Além disso, o aduto Cmag10/BPA pode ser facilmente processado empregando um pequeno volume de etanol de modo a extraí-lo do compósito, ser analisado por espectrofotometria (Figura 106) e possivelmente ser reusado após a dessorção do BPA.

Figura 106. Espectros uv-vis de soluções etanólicas de BPA (preto) referência a 10 mg.L^{-1} ; (vermelho) extrato do Cmag10-BPA e (azul) extrato diluído 8x

A resposta eletroquímica do BPA sobre um eletrodo impresso de carbono pode ser observada na Figura 107, onde o BPA exibe uma corrente de pico em 0,55 V (vs SHE) associada a oxidação dos grupos fenólicos [130]. Este processo é dependente do pH e envolve 2 elétrons, como expresso na equação 23.

Equação 23

O pico de oxidação é seguido por um sinal largo e de menor intensidade acima de 0,9 V, descrito como a polimerização do BPA sobre a superfície do eletrodo impresso de carbono. Como pode ser observado na Figura 107, o comportamento eletroquímico do BPA no eletrodo “nú” é tipicamente irreversível, sem evidência do pico de redução na varredura reversa.

Figura 107. Voltamograma cíclico de uma solução de BPA (198 mg.L^{-1}) usando um eletrodo “nú” impresso de carbono (a) e outro onde foi cuidadosamente depositado uma quantidade de Cmag10 com auxílio de um ímã externo empregando as mesmas condições de medida.

Quando as moléculas de BPA se encontram adsorvidas no Cmag10 e estão magneticamente confinadas no eletrodo, o BPA exibe um pico de oxidação em 0,55 V grandemente amplificado, refletindo o efeito de pré-concentração promovido pelo compósito magnético e por sua capacidade de transferir elétrons através de sua interface [103, 112, 120]. O segundo pico acima de 0,9 V associado com a polimerização leva ao envenenamento do eletrodo “nú” e é praticamente inexistente na presença das partículas do compósito de carbono. Nesta situação é observado

um pico na varredura (*scan*) reverso (sentido catódico) indicando um comportamento razoavelmente reversível para a redução do BPA adsorvido nas partículas de Cmag10.

O envenenamento do eletrodo se torna evidente quando a solução de BPA sofre uma varredura de potencial na faixa de 0,3 – 1,5 V, na ausência de Cmag10, com mostrado na Figura 108. Os ciclos sucessivos levam ao decaimento dos sinais eletroquímicos, refletindo a passivação do eletrodo de trabalho de carbono pelo produto de polimerização.

Figura 108. Voltamogramas cíclicos adquiridos durante sucessivas varreduras (*scans*) de voltagem (100 mV.s^{-1}) para soluções aquosas de BPA (198 mg.L^{-1}) evidenciando o decaimento do pico de oxidação a 0,55 V e o envenenamento do eletrodo acima de 0,9 V, na ausência de Cmag10.

Para avaliar a detecção eletroquímica do BPA foram realizados uma série de experimentos com concentrações variadas do bisfenol A na presença de Cmag10

usando eletrodos impressos de carbono e imã permanente convenientemente posicionado. O design plano e fino destes eletrodos foi crucial para que o arranjo do magneto pudesse ser prontamente feito, permitindo sua proximidade na parte de trás do eletrodo de trabalho, externamente, como ilustrado na Figura 63. A resposta eletroquímica obtida a partir do monitoramento de soluções aquosas de BPA na faixa de 0 a 125 mg.L⁻¹ pode ser vista na Figura 109. Neste experimento, cada curva foi obtida usando um eletrodo impresso diferente para minimizar quaisquer interferências de envenenamento.

Figura 109. Voltamogramas de onda quadrada de sol. de BPA (125 mg.L⁻¹, 100 mg.L⁻¹, 50 mg.L⁻¹, 25 mg.L⁻¹) e de uma amostra real previamente adsorvida em partículas de Cmag10 confinadas magneticamente na superfície do eletrodo impresso de carbono de (frequência = 20 Hz, $E_{\text{ampl.}} = 25$ mV, $E_{\text{step}} = 10$ mV, -0,5 a 1,0 V).

Os resultados mostrados na Figura 109 se mostraram reproduzíveis, exibindo uma boa correlação ($R^2 = 0,99969$) entre a corrente de pico de oxidação do BPA,

coeficiente angular equivalente a $0,56471 \mu\text{A.L.mg}^{-1}$ e sua concentração na solução de partida. Este resultado indica claramente a viabilidade de se empregar a metodologia da eletroquímica do compósito magnético adsorvente pré-concentrador. Como em análises eletroanalíticas do BPA mostradas na literatura [124, 125], nenhuma interferência significativa foi reportada para contaminantes típicos, incluindo metais de transição, álcoois e eletrólitos. O limite de detecção estimado a partir da Equação 27 (critério 3σ), onde o desvio (σ) do branco foi determinado ($1,06 \mu\text{A}$) o que resultou em um LD igual a $5,6 \text{ mg.L}^{-1}$.

A aplicação do método proposto em uma amostra real obtida a partir do extrato aquoso de uma amostra de papel térmico de recibo também está mostrado na Figura 109. A quantidade obtida por esta metodologia, cerca de 68 mg.L^{-1} indica uma quantidade equivalente a $0,54 \%$ de BPA (m/m) nas amostra de recibo, um valor dentro da faixa de $0,3 - 1,7 \%$ obtida por Mendum et al. [18] atingido através de análise cromatográfica de amostras de papéis térmicos de recibo coletados na cidade de Boston, Massachusetts - USA.

4.2.4 Possibilidades analíticas: Magnificação do sinal analítico através da pré-concentração em adsorventes magnéticos

Foi realizado um ensaio de adsorção de Hg(II) sobre Cmag10 a partir de solução aquosa de cloreto de mercúrio(II) a 250 mg.L^{-1} de concentração inicial, empregando vial de 40 mL contendo 10 mL de solução, 10 mg de Cmag10, sob agitação no Vortex por 1 h. Em seguida foram analisadas as soluções inicial e do sobrenadante pós a adsorção por EDX monitorando a transição L α do Hg em 9,99

keV, conforme mostrado na Figura 110. Observa-se a queda dos sinais referentes as transições $L\alpha$ e $L\beta$ na solução remanescente. Nota-se que a escala de medida das amostras aquosas é de relativa baixa intensidade, embora notável. Conforme estimado anteriormente, o limite de detecção empregando este tipo de matriz é da ordem de uma dezena de mg.L^{-1} .

Figura 110 . Espectros de fluorescência de soluções aquosas de Hg(II) antes e após o tratamento com o adsorvente Cmag10.

A análise por EDX do material sólido adsorvente impregnado com mercúrio(II) antes e após o processo de adsorção estão mostradas na Figura 111. Neste caso, de forma inversa ao ensaio com as soluções aquosas, observa-se o surgimento dos sinais referentes as transições $L\alpha$ e $L\beta$ do mercúrio(II), indicando sua presença no material adsorvido Cmag10 Hg. Nesta situação é observada uma diferença de quase

duas ordens de grandeza entre as mesmas transições nas amostras sólida e líquida; este fenômeno de pré-concentração das espécies de mercúrio (II) pode ser explorado para atingir limites de detecção mais baixos, empregando técnicas analíticas instrumentais convencionais e substratos adsorventes apropriados.

Figura 111. Espectros de fluorescência dos adsorventes antes e depois da adsorção de uma solução de concentração inicial de 250 mg.L^{-1} de Hg(II) sobre o Cmag10

A partir dos dados obtidos entre as intensidades de fluorescência das soluções antes e depois o processo adsorativo e dos dados das análises das amostras sólidas de intensidade dos adsorventes nestas mesmas condições foi possível estimar o fator de pré-concentração desta espécie de Hg(II) sobre este adsorvente, da seguinte forma:

- i. A diferença entre a altura do pico La_1 do Hg(II) em 9,99 keV das soluções antes e após a adsorção: 0,09973 cps;

- ii. A diferença entre a altura do pico La1 do Hg em 9,99 keV no Cmag10 antes e após a adsorção: 5,7286 cps;
- iii. O fator de pré-concentração do Hg no Cmag10 usando o EDX pode ser estimado pela razão entre os valores acima,

$$\frac{5,7286}{0,09973} = 57,4$$

E portanto, 57,4 vezes maior a sensibilidade.

- iv. A concentração de Hg(II) remanescente na solução após a adsorção: 156 mg.L⁻¹.
- v. A quantidade removida em %,

$$\frac{(250 - 156)}{250} = 37,5 \%$$

- vi. Admitindo que foi atingida a condição de equilíbrio, a quantidade removida Q_e, pode ser determinada segundo a Equação 7,

$$Q_e = \frac{(250 - 156)\text{mg de Hg(II)}}{L} * \frac{(0,010)L}{(0,010)\text{g de Cmag10}} = \frac{94 \text{ mg de Hg(II)}}{\text{g de Cmag10}}$$

Este valor (Q_e = 94 mg.g⁻¹) é próximo ao obtido pela isoterma de adsorção em condições de batelada (Q_{max} = 114 mg.g⁻¹) ligeiramente diferentes das empregadas neste ensaio. Desta forma obteve-se uma boa capacidade adsortiva empregando o mesmo compósito adsorvente sob condições de adsorção diferentes. Além disso, verificou-se que o adsorvente eleva a sensibilidade analítica deste método instrumental através de sua capacidade de pré-concentrar a espécie de interesse a partir de uma solução aquosa do mesmo.

De maneira semelhante procedeu-se a um teste com solução de As(III), empregando as seguintes condições do ensaio: 10 mL de solução aquosa de arsenito de sódio a 140 mg.L^{-1} em vial de vidro de 40 mL, sob pH 6; 10 mg de Cmag10; 60 min de agitação em Vórtex. Em seguida foram analisadas as soluções inicial e do sobrenadante pós adsorção por EDX monitorando a transição $K\alpha$ do As em 10,54 keV, conforme mostrado na Figura 112. Observa-se uma queda muito pequena do sinal referente a transição $K\alpha$ na solução remanescente.

Figura 112. Espectros de fluorescência de soluções aquosas de As(III) sob pH 6 antes e após o tratamento com o adsorvente Cmag10.

A análise por EDX do material sólido adsorvente impregnado com arsênio(III) antes e após o processo de adsorção estão mostradas na Figura 113. Neste caso observa-se o surgimento dos sinais referentes as transições $K\alpha$ e $K\beta$ do arsênio(III),

indicando sua presença no material adsorvido Cmag10 As. Nesta situação é observada uma grande diferença entre as mesmas transições nas amostras sólida e líquida; este fenômeno de pré-concentração das espécies de arsênio(V) pode ser explorado também para atingir limites de detecção mais baixos, empregando técnicas analíticas instrumentais convencionais e substratos adsorventes apropriados.

Figura 113. Espectros de fluorescência dos adsorventes antes e depois da adsorção de uma solução de concentração inicial de 140 mg.L^{-1} de As(III) sobre o Cmag10

A partir dos dados obtidos entre as intensidades de fluorescência das soluções antes e depois o processo adsorativo e dos dados das análises das amostras sólidas de intensidade dos adsorventes nestas mesmas condições foi possível estimar o fator de pré-concentração desta espécie de As(III) sobre este adsorvente, da seguinte forma:

- i. A diferença entre a altura do pico K α do As em 10,54 keV das soluções antes e após a adsorção: 0,02143 cps;
- ii. A diferença entre a altura do pico K α do As em 10,54 keV no Cmag10 antes e após a adsorção: 1,5971 cps;
- iii. O fator de pré-concentração do As no Cmag10 usando o EDX pode ser estimado pela razão entre os valores acima,

$$\frac{1,5971}{0,02143} = 74,5$$

E portanto, 74,5 vezes maior a sensibilidade.

- iv. A concentração de As(III) remanescente na solução após a adsorção: 126 mg.L⁻¹.
- v. A quantidade removida em %,

$$\frac{(140 - 126)}{126} = 10 \%$$

- vi. Admitindo que foi atingida a condição de equilíbrio, a quantidade removida Q_e, pode ser determinada segundo a Equação 7,

$$Q_e = \frac{(140 - 126)\text{mg de Hg}}{L} * \frac{(0,010)\text{L}}{(0,010)\text{g de Cmag10}} = \frac{24 \text{ mg de As(III)}}{\text{g de Cmag10}}$$

Este valor (Q_e = 24 mg.g⁻¹) neste caso não pôde ser comparado com o valor obtido pela isoterma de adsorção em condições de batelada por não ter sido realizado este ensaio. Mesmo assim este valor proporciona um vislumbre da capacidade adsortiva do Cmag10 e de sua capacidade em pré-concentrar este analito. Um detalhe importante que pode ser observado é a menor afinidade deste compósito às espécies de As(III) quando comparada com a do Hg(II); aparentemente

o Cmag10 apresenta uma preferência por espécies neutras ou carregadas positivamente ao invés de espécies aniônicas; isto decorre da natureza do carvão ativo precursor e do tratamento ácido que ele teve, conforme evidenciado pelo fabricante. Este tratamento proporcionou a formação de alguns grupos ácidos nas bordas de sua superfície, capazes de neutralizar espécies catiônicas. Vale salientar que a superfície do carvão também é capaz de complexar espécies iônicas através de interações hidrofóbicas e por interações π , o que realmente não ocasionaria um ambiente muito favorável para espécies aniônicas.

Deste modo mostrou-se a possibilidade de atingir limites mais baixos de quantificação empregando baixos volumes de amostra e pequenas quantidades de adsorvente. Esta técnica amplia o processo adsorptivo por expor todo o compósito adsorvente a toda solução, através de sua ampla dispersão e rápida separação através do uso de um ímã permanente. Este compósito separado da solução pode ser prontamente analisado obtendo um aumento na intensidade de seu sinal analítico.

4.2.5 Robustez e Sustentabilidade: Reciclagem dos adsorventes magnéticos

4.2.5.1 Ensaio de dessorção eletrolítica de Hg(II) de Cmag10

De maneira análoga ao ensaio de adsorção e eletrodeposição realizado com a solução aquosa de cátions prata (Figuras 96 e 97), foi testado o processo com solução de cátions mercúrio. Inicialmente foi verificada a ausência de mercúrio no compósito e sua presença após um ciclo de adsorção, conforme observado anteriormente na Figura 111 pelo aparecimento da transição La do Hg em 9,99 keV.

A partir das informações obtidas com as leituras das fluorescências das amostras de Cmag10 tratado com a solução sob pH 4 de Hg(II) a 500 mg.L^{-1} , lavado, analisado, submetidos a eletrólise e posteriormente levado a um novo processo adsorativo, repetindo-se o processo de adsorção por 4 vezes foi possível estimar as eficiências de cada processo de remoção, conforme a Figura 114.

Figura 114. Verificação da remoção de Hg(II) a partir de soluções aquosas empregando Cmag10 reciclando eletroliticamente o composto (E – em azul) e sem reciclar (D – em vermelho).

Na figura da esquerda (em azul) observa-se que o primeiro processo de adsorção foi capaz de remover 87,3 % do Hg(II) presente na solução inicial nas condições empregadas e que após 3 ciclos de adsorção e descarga eletrolítica manteve sua taxa de remoção quase constante em torno de 70 %; já a figura da direita (em vermelho) apresenta uma clara queda na eficiência da remoção do Hg(II) da solução após 4 ciclos de adsorção sem reciclagem, em virtude da diminuição gradativa da disponibilidade dos sítios de adsorção do Cmag10. Este exemplo mostra a viabilidade de se empregar um processo de reciclagem eletrolítica do material após um processo adsorativo, recuperando o composto adsorvente e obtendo o analito eletrodepositado no eletrodo. A Figura 115 mostra uma análise de

EDX na superfície do eletrodo de cobre antes e depois da eletrodeposição do mercúrio, evidenciada pelo aparecimento da transição $L\alpha$ em 9,99 keV.

Figura 115. Espectros de fluorescência de raios X da superfície do eletrodo de cobre antes e após 5 ciclos de eletrodeposição do mercúrio adsorvido sobre o Cmag10.

4.3 Ensaio de adsorção – Conclusões

Os compósitos sintetizados apresentam uma ampla versatilidade de uso para remoção de espécies orgânicas e inorgânicas em solução aquosa. Sua capacidade adsortiva foi determinada para uma série de compostos de interesse sob determinadas condições de adsorção e fomentou seu emprego em amostras reais, além do desenvolvimento de métodos analíticos usufruindo de suas propriedades adsorptivas, magnéticas e condutoras, o que possibilitaram seu uso em pré-concentração, confinamento magnético adequado e determinações eletroquímicas.

Deste modo observou-se que estes materiais tem ampla aplicação em extração em fase sólida magneticamente assistida, abrindo um amplo leque de possibilidades no estudo e desenvolvimento de novos materiais precursores tanto ao que cabe as propriedades complexantes e adsorventes como na busca por nanopartículas com coercividade nula que atuem em regime superparamagnético.

Capítulo 5

Conclusões e perspectivas

5.1 Conclusões

A alta e importante demanda por materiais baratos e de fácil obtenção para uso em processos de análise de compostos em baixas concentrações, remoção de espécies indesejadas em meios líquidos, tratamento para obtenção de água potável, bem como no campo da hidrometalurgia, são alguns exemplos da motivação deste trabalho. Acredita-se que foi possível mostrar que é possível obter uma nova classe de material adsorvente aliando as propriedades adsorventes de carvões ativos com a propriedade magnética das nanopartículas de óxido de ferro, usufruindo de todas suas vantagens de tamanho, magnetização, homogeneidade e possibilidade de produção em larga escala, usando matérias primas baratas e de fácil obtenção.

Verificou-se que o carvão ativado comercial mantém suas propriedades adsorptivas após a incorporação da propriedade magnética, tanto no compósito obtido com nanopartículas lipofílicas de oleato (Dmag), quanto com as encapadas com estearato (Cmag), sendo possível dispersá-lo prontamente no meio líquido desejado e removê-lo magneticamente do meio líquido após o período de tratamento, arrastando consigo o analito alvo adsorvido, sejam íons ou moléculas, dispensando a utilização de processos lentos como filtração, que por vezes retém certa quantidade da matriz e do adsorvido no filtro. Tais perdas podem ser indesejadas quando se pretende recuperar integralmente o material com a finalidade de reaproveitamento, fins de descarte adequado, como no caso de materiais tóxicos e poluidores, ou até mesmo na execução de análises quantitativas. A utilização deste tipo de material elimina processos de centrifugação, os quais consomem energia,

apresentam problemas de limitação de dose e demandam mais tempo para separação do meio. Além disso, é possível variar a quantidade de nanopartículas superparamagnéticas na composição do material adsorvente com diferentes fins de separação, sem comprometimento severo da área superficial. Cada caso deve ser avaliado, sendo que em sistemas que se desejam rápidos processos de separação magnética podem-se empregar maiores concentrações da nanopartícula; ou se a velocidade de separação não for o caráter limitante do processo, ou se a reciclagem e reuso do adsorvente não for o objetivo, pode-se usar o compósito com menos partículas para explorar a maior área superficial do compósito.

Um diferencial importante do emprego deste material foi a possibilidade da reciclagem da matriz adsorvente e do reuso do material através do emprego de solventes adequados e/ou de processos eletrolíticos. Tais processos não apenas disponibilizaram o material adsorvente para ser utilizado novamente como o que estava adsorvido nele, sejam moléculas orgânicas de interesse que foram removidas por solventes ou a obtenção do composto metálico reduzido sobre um eletrodo, podendo ser estudado e explorado aspectos econômicos relacionados com a purificação de metais de interesse, proporcionar a pré-concentração de analitos para análise de traços ou simplesmente dar a destinação correta a compostos de média e alta toxicidades.

Acredita-se do que foi exposto até aqui que o que foi realizado neste trabalho, a incorporação de nanopartículas em uma matriz de carvão ativo, produzindo um compósito adsorvente magnetizável proporcionou a geração de um material inteligente; foi agregada uma propriedade diferenciada a um material suporte de uso amplamente difundido, agregando substancial valor e capacidade de uso a um

material comum. Esta característica permite a modulação de seu uso, ou melhor dizendo, o controle do que se deseja realizar com ele e o que ele for capaz de interagir através do uso de um magneto e sensores ou técnicas de detecção adequados.

O processo de preparação dos compósitos baseados nos carvões ativos empregando as nanopartículas foi patenteado junto à Petrobrás [131], paralelamente com outros dois, como o para obtenção de um kit e recipiente para obtenção de água potável a partir de águas de origem duvidosa [132] e um outro kit para extração em fase sólida magneticamente assistida [133], ambos pela USP Inovação; todos eles foram desenvolvidos empregando resultados e ideias desenvolvidas neste trabalho e seu desenvolvimento será capaz de agregar conhecimento para novos processos de separação e desenvolvimentos de novos materiais.

5.2 Perspectivas Futuras

Assim como nos novos produtos inteligentes observados no comércio provindos da indústria do início do século XXI, o desenvolvimento dos chamados materiais inteligentes, sem sombra de dúvida, vão passar pela análise criteriosa da correlação estrutura-propriedade dos nanomateriais. A medida em que se tornam acessíveis novas técnicas de síntese e caracterização nesta escala se tornam possíveis agregar propriedades cada vez mais específicas e direcionadas para as mais diversas aplicações. A integração de propriedades magnéticas em materiais pode trazer mobilidade a partículas maiores; pode responder a técnicas instrumentais, como em equipamentos de ressonância e sinalizar, indicando regiões

de interesse, tanto em geologia como na medicina; traz também a viabilidade do emprego em hipertermia e proporcionar a elevação localizada da temperatura em um determinado sistema; as possibilidades são elevadas e diversas.

Ao que tange os compósitos magnéticos adsorventes o que pode ser realizado é a exploração e o estudo pormenorizado da reciclagem e limpeza do compósito, verificando a exaustão do processo em um número maior de ciclagens de uso, limpeza e reuso. Além disso, o processo de obtenção destes materiais deve ser explorado, procurando obter carvões ativos com elevadas áreas superficiais disponíveis, empregando matérias-primas de baixo custo. Abre-se a opção também de se utilizar outras fontes de adsorventes, como a de materiais com ampla capacidade complexante, como os biomateriais lignínicos ou quitosanas, na tentativa de obter compósitos explorando as propriedades adsorventes e magnéticas conjuntamente.

Referências bibliográficas

1. Kuster, M., Azevedo, D.A., de Alda, M.J.L., Neto, F.R.A., Barcelo, D. **Environment International**, Rio de Janeiro, v. 35, n. 7, p. 997-1003, 2009.
2. D'mato, C., Torres, J.P.M., and Malm, O. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 25, n. 6, p. 995-100, 2002.
3. Bueno, C.I.C., Carvalho, W. A. **Química Nova**, Campinas, v. 30, n. 8, p. 1911-1918, 2007.
4. Hutzinger, O., **The Handbook of Environmental Chemistry**, vol. 1. Springer-Verlag. Berlin. 2006.
5. Kuster, M., de Alda, M.J., Hernando, M.D., Petrovic, M., Martin-Alonso, J., and Barcelo, D., **Journal of Hydrology**, Barcelona, v. 358, n. 1-2, p. 112-123, 2008.
6. Hill, J.W. and Kolb, D.K., *Chemistry for changing times*. 10^a ed. New Jersey. Pearson Prentice Hall. 2004. 816 p.
7. Pedlowski. Disponível em <http://blogdopedlowski.com/2015/12/01/incidente-da-samarco-imagens-do-estrago-na-interface-rio-oceano-que-so-aparecem-na-imprensa-internacional/> . Acessado em 17/12/2015.
8. Saldanha, G.C., Bastos, W.R., Torres, J.P.M., and Malm, O. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Rio de Janeiro, v. 21, n. 2, p. 306-311, 2010.
9. Maldaner, A.O., Schmidt, L.L., Locatelli, M.A.F., Jardim, W.F., Sodr, F.F., Almeida, F.V., Pereira, C.E.B., and Silva, C.M., **Journal of Brazilian Chemical Society**, Campinas, v. 23, n.5, p. 861-867, 2012.

10. Daifullah, A.A.M. and Girgis, B.S., **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Cairo, v. 214, n.1-3, p. 181-193, 2003.
11. Booth, G. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, Nitro Compounds, Aromatic. John Wiley & Sons. New York. 2011. 50 p.
12. Cavalotti, L.F.R. and Peralta-Zamora, P., **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1504-1508, 2009.
13. Reungoat, J., Pic, J.S., Manero, M.H., and Debellefontaine, H., **Separation Science and Technology**, Toulouse, v. 42, n. 7, p. 1447-1463, 2007.
14. Silva Junior, H., de Freitas, G.R.S., Néri, D.R.F., da Silva Pereira, F.R., Farias, R.F., and Pereira, F.C., **Eclética Química**, São Paulo, v. 35, n. 3, p. 147-156, 2010.
15. Sani, R.K. and Banerjee, U.C., **Enzyme and Microbial Technology**, Índia, v. 24, p. 433-437, 1999.
16. Lopes, L.G., Marchi, M.R.R., Souza, J.B.G., Moura, J.A., Lorenzon, C.S., Cruz, C.D., and Amaral, L.A., **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 3, p. 639-643, 2010.
17. Park, H.S., Koduru, J.R., Choo, K.H., and Lee, B., **Journal of Hazard Materials**, Coréia do Sul, v. 286, p. 315-24, 2015.
18. Mendum, T., Stoler, E., VanBenschoten, H., and Warner, J.C., **Green Chemistry Letters and Reviews**, Massachusetts, vol. 4, n. 1, p. 81-86, 2011.
19. Vandenberg, L.N., Hauser, R., Marcus, M., Olea, N., and Welshons, W.V., **Reproductive Toxicology**, Massachusetts, vol. 24, n. 2, p. 139-177, 2007.
20. Fukuhara, T., Iwasaki, S., Kawashima, M., Shinohara, O., and Abe, I., **Water Research**, Japão, vol. 40, n. 2, p. 241-8, 2006.

21. Ciccotti, L., **Preparação de catalisadores magnéticos para aplicação em fotocatalise heterogênea e ozonização catalítica heterogênea de poluentes emergentes**. 203 p. 2014. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de Química. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2014.
22. Manahan, S.E., **Fundamentals of Environmental Chemistry**. 2^a ed. Taylor & Francis. 2010. 1024 p.
23. Silva, R.P.d., **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente**. 101 p. 2010, Tese (Doutorado em Ciências) Departamento de Engenharia de Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2010.
24. Borba, C.E., **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**, 163 p. 2006. Campinas. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química. Universidade de Campinas. 2006.
25. D'Itri, F.M., **The environmental mercury problem**. Cleveland. CRC Press, 1972, 124 p.
26. Hodgson, E., **A Textbook of Modern Toxicology**. 4^a ed. Carolina do Norte. John Wiley & Sons, 2004, 674 p.
27. Celo, V., Lean, D.R., and Scott, S.L., **Science of the total Environment**, Ottawa, v. 368, n. 1, p. 126-37, 2006.
28. Parham, H., Zargar, B., and Shiralipour, R., **Journal of Hazardous Materials**, Irã, vol. 205-206, p. 94-100, 2012.
29. Marambio-Jones, C. and Hoek, E.M.V., **Journal of Nanoparticle Research**, Los Angeles, vol. 12, n. 5, p. 1531-1551, 2010.
30. Nechamkin, H.; Dumas, P. E.; **Journal of Chemical Education**, New York, vol. 53, n. 6, p. 370, 1976.

31. Davidson, R.J.V., V.; Nkosi, M.V., **Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy**, Itália, v. 79, n. 10, p. 281-297, 1979.
32. Modi, A., Shukla, K., Pandya, J., and Parmar, K., **International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering**, Índia, vol. 2, n. 11, p. 599-606, 2012.
33. Goel, J., Kadirvelu, K., Rajagopal, C., and Garg, V.K., **Journal of Hazardous Materials**, Índia, vol. 125, n. 1-3, p. 211-220, 2005.
34. Grassi, M.T., **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, Brasil, ed. especial, maio, p. 31-40, 2001.
35. Monniaux, D., Topographical map of the world, M. Mundi, Editor. 2005. Disponível em: https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:World_map.png#filelinks Acesso em 18/03/2016.
36. 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. Alterada pelas Resoluções nº 370, de 2006, nº 397, de 2008, nº 410, de 2009, e nº 430, de 2011. Complementada pela Resolução nº 393, de 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/conama> . 2005. Acesso em 18/03/2016.
37. Resolução nº 430/2011 - "Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA." - Data da legislação: 13/05/2011 - Publicação DOU nº 92, de 16/05/2011, pág. 89. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/conama>. 2011. Acesso em 18/03/2016.
38. Glynn Henry, J. and Heinke, G.W., **Environmental Science and Engineering**. 2ª ed. New Jersey. Prentice Hall. 1996. 672 p.

39. Dabrowski, A., **Advances in Colloid and Interface Science**, Poland, v. 93, n. 1-3, p. 135-224, 2001.
40. Marsh, H.; Reinoso, F.R., **Activated Carbon**. 2006. Oxford. Elsevier. 542 p.
41. Bandosz, T.J., **Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation**. 2006. New York. Interface Science and Technology. 570 p.
42. Bottani, E.; Tascon, J.M.D.; **Adsorption by Carbons**. 2005. Espanha. Elsevier Science. 736 p.
43. Ahmaruzzaman, M. and Sharma, D.K., **Journal of Colloid and Interface Science**, Índia, v. 287, n. 1, p. 14-24, 2005.
44. Allen, S. J., Gan, Q., Matthews, R., and Johnson, P.A., **Bioresource Technology**. Tuscaloosa, v. 88, p. 143–152, 2003.
45. Cookson, J.T. and North, W.J., **Environmental Science Technology**, Pasadena, vol. 1, n. 1, p. 46-52, 1967.
46. Chung, S.T., Kim, K.I., and Yun, Y.R., **Powder Technology**, Coréia do sul, vol. 192, n. 1, p. 47-53, 2009.
47. Masel, R., **Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces**. vol. 1. p. 333-359. Bristol. Wiley Series in Chemical Engineering, 1996.
48. Wang, X.N., Zhu, N.W., and Yin, B.K., **Journal of Hazardous Materials**, Shangai, vol. 153, n. 1-2, p. 22-27, 2008.
49. Suzuki, R.M., Andrade, A.D., Sousa, J.C., and Rollemberg, M.C., **Bioresource Technology**, Maringá, vol. 98, n.10, p. 1985-1991, 2007
50. Amin, N.K., **Desalination**, Egito, v. 223, n. 1-3, p. 152-161, 2008.

51. Li, P., Xiu, G.H., and Jiang, L., **Journal of Environmental Engineering-Asce**, China, vol. 127, n. 8, p. 730-734, 2001.
52. Lowell, S., Shields, J.E., Thomas, M.A., and Thommes, M., **Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density**. Kluwer Academic Publishers, 2004, Amsterdã. 349 p.
53. Namane, A., Mekarzia, A., Benrachedi, K., Belhaneche-Bensemra, N., and Hellal, A., **Journal of Hazardous Materials**, Argélia, vol. 119, n. 1-3, p. 189-194, 2005.
54. Schneider, E.L., **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 93 p. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Departamento de Engenharia Química. Universidade Estadual do Oeste do Paraná. Toledo-PR, 2006.
55. Srivastava, V.C., Swamy, M.M., Mall, I.D., Prasad, B., and Mishra, I.M., **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Índia, vol. 272, n. 1-2, p. 89-104, 2006.
56. Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., and Siemieniewska, T., **Pure and Applied Chemistry**, vol. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
57. Baldissarelli, V.Z., **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. 117 p. 2006. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau-PR. 2006.
58. Walker, G.M. and Weatherley, L.R., **Chemical Engineering Journal**, Irlanda do Norte, vol. 83, n. 3, p. 201-206, 2001.
59. Allen, S.J., Gan, Q., Matthews, R., and Johnson, P.A., **Bioresource Technology**, Irlanda do Norte, vol. 88, n. 2, p. 143-152, 2003.

60. Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., and Krimissa, M., **Applied Geochemistry**, França, vol. 22, n. 2, p. 249-275, 2007.
61. Choy, K.K. and McKay, G., **Environment International**, Hong Kong, vol. 31, n. 6, p. 845-54, 2005.
62. Namasivayam, C., Prabha, D., and Kumutha, M., **Bioresource Technology**, Índia, vol. 64, n. 1, p. 77-79, 1998.
63. Robinson, T., Chandran, B., and Nigam, P., **Bioresource Technology**, Irlanda do Norte, vol. 85, n. 2, p. 119-124, 2002.
64. Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., and Vermeule, T., **Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals**, Berkeley, vol. 5, n. 2, p. 212-223, 1966.
65. Long, C., Lu, Z.Y., Li, A.M., Liu, W., Jiang, Z.M., Chen, J.L., and Zhang, Q.X., **Separation and Purification Technology**, China, vol. 44, n. 2, p. 115-120, 2005.
66. Hamdaoui, O. and Naffrechoux, E., **Journal of Hazardous Materials**, Argélia, vol. 147, n. 1-2, p. 381-394, 2007.
67. Treybal, R.E. **Mass-transfer Operations**. 3^a ed. McGraw-Hill. Rhode Island. 1981. 799 p.
68. Li, Y.H., Di, Z.C., Ding, J., Wu, D.H., Luan, Z.K., and Zhu, Y.Q., **Water Research**, Nottingham, vol. 39, n. 4, p. 605-609, 2005.
69. Ho, Y.S., **Scientometrics**, Taiwan, vol. 59, n. 1, p. 171-177, 2004.
70. Qiu, H., Lv, L., Pan, B.-c., Zhang, Q.-j., Zhang, W.-m., and Zhang, Q.-x., **Journal of Zhejiang University SCIENCE A**, China, vol. 10, n. 5, p. 716-724, 2009.

71. Cotoruelo, L.M., Marques, M.D., Rodriguez-Mirasol, J., Rodriguez, J.J., and Cordero, T., J. **Porous Materials**, Madrid, vol.18, p. 693-702, 2011.
72. Asasian, N., Kaghazchi, T., and Soleimani, M., **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, Iran, vol. 18, n. 1, p. 283-289, 2012.
73. Liu, Z., Zhang, F.-S., and Sasai, R., **Chemical Engineering Journal**, China, vol. 160, n. 1, p. 57-62, 2010.
74. Oliveira, L.C.A., Rios, R.V.R.A., Fabris, J.D., Sapag, K., Garg, V.K., and Lago, R.M., **Applied Clay Science**, Belo Horizonte, vol. 22, n. 4, p. 169-177, 2003.
75. Mohan, D. and Pittman, C.U., **Journal of Hazardous Materials**, Mississippi vol. 137, n. 2, p. 762-811, 2006.
76. Rodrigo, A.L.d.S., **Avaliação das propriedades adsorptivas do carvão ativado do endocarpo da Terminalia Catappa Linn na remoção de corantes orgânicos em meio aquoso**. 87 p. 2012. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de Química. Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Bahia, 2012.
77. Claudino, A., **Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização para remoção de poluentes**. 101 p. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Dep. Eng. Química, Universidade Federal de Santa Catarina. 2003.
78. Gregg, S.J. and Sing, K.S.W., **Adsorption Surface Area and Porosity**. 2^a edição. Academic Press Inc. Londres. 1982.
79. Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z., and Barczak, M., **Chemosphere**, Polônia, vol. 58, n. 8, p. 1049-1070, 2005.
80. Boehm, H. P. **Angewandte Chemie**. Germany, vol. 5, n. 6, p. 533-622, 1966.

81. Ciola, R., **Fundamentos de Catálise**. São Paulo: Editora Moderna. 1981. 377 p.
82. El-Hendawy, A.-N.A., **Carbon**, Egito, vol. 41, n. 4, p. 713-722, 2003.
83. Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Rivera-Utrilla, J., and Sanchez-Polo, M., **Journal of Environmental Management**, Portugal, vol. 85, n. 4, p. 833-846, 2007.
84. Robinson, T., Chandran, B., Nigam, P., **Environmental International**, Irlanda do Norte, vol. 28, n. 1-2, p. 29-33, 2002.
85. Muranaka, C. T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (poa) para tratamento de efluentes contendo fenol**. 166 p. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2010.
86. Tamon, H. and Okazaki, M., **Carbon**, Japão. vol. 34, n. 6, p. 741-746, 1996.
87. Jüntgen, H., **Fuel**, Holanda, vol. 65, n. 10, p. 1436-1446, 1986.
88. Historical Beginnings of Theories of Electricity and Magnetism. Disponível em: http://galileoandeinstein.physics.virginia.edu/more_stuff/E&M_Hist.html . Acesso em 12/04/2016.
89. Cullit, B.D. and Graham, C.D., **Introduction to Magnetic Materials**. 2 ed. New Jersey: John Wiley & Sons. 2009. 550 p.
90. Magnetismo. A evolução dos estudos do magnetismo - Mundo Educação. Disponível em <http://mundoeducacao.bol.uol.com.br/fisica/magnetismo.htm>. Acesso em 12/04/2016.
91. Descrição do ímã de neodímio. Wikipédia. Disponível em : https://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%8Dm%C3%A3_de_neod%C3%ADmio . Acesso em 12/04/2016.

92. Callister Jr., W.D.; Rethwisch, D.G. **Materials science and engineering - an introduction**. 8 ed. Estados Unidos. John Wiley & Sons. 2010. 1000 p.
93. Getzlaff, M., **Fundamentals of Magnetism**. Dusseldorf: Springer-Verlag, 2008. 403 p.
94. Toma, H.E., **Green Chemistry**, São Paulo, vol. 17, n. 4, p. 2027-2041. 2015.
95. Friak, M., Schindlmayr, A., and Scheffler, M., **New Journal of Physics**, Germany, vol. 9, n. 5, p. 1-14. 2007.
96. Rossi, L.M., Parize, A.L., and Rubin, J.C. **Handbook of Green Chemistry**, Green Synthesis and Applications of Magnetic Nanoparticles. 8: Green Nanoscience. cap. 3, p. 61-88. Germany. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
97. Zuin, A., **Desenvolvimento de nanomateriais superparamagnéticos funcionais para uma química sustentável**. 168 p. 2011. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química. Universidade de São Paulo, São Paulo. 2011.
98. Lima, E., De Biasi, E., Mansilla, M.V., Saleta, M.E., Effenberg, F., Rossi, L.M., Cohen, R., Rechenberg, H.R., and Zysler, R.D., **Journal of Applied Physics**, São Paulo. vol. 108, n. 10, p. 103919, 2010.
99. Park, J., An, K., Hwang, Y., Park, J.G., Noh, H.J., Kim, J.Y., Park, J.H., Hwang, N.M., and Hyeon, T., **Nature Materials**. Coréia do Sul. vol. 3, n. 12, p. 891-895, 2004.
100. Effenberger, F.B., **Nanomateriais magnéticos para aplicações em terapia e imagem**. 168 p. 2012. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2012.
101. Kittel, C., **Physical Review**, Massachusetts, vol. 70, n. 11-1, p. 965-971, 1946.

102. Frey, N.A., Peng, S., Cheng, K., and Sun, S., **Chemical Society Reviews**, Inglaterra, vol. 38, n. 9, p. 2532-2542, 2009.
103. Condomitti, U., Zuin, A., Novak, M.A., Araki, K., and Toma, H.E., **Electrochemistry Communications**, São Paulo, vol. 13, n. 1, p. 72-74, 2011.
104. Laurent, S., Forge, D., Port, P., Roch, A., et al, **Chemical Reviews**, Bélgica, vol. 108, n. 6, p. 2064-2110, 2008.
105. Epamino, U.C., **Desenvolvimento de métodos magnetoeletroquímicos para sensoriamento, remediação ambiental e nanohidrometalurgia magnética**. 2012, 177 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
106. Giersig, M. and Hilgendorff, M., **European Journal of Inorganic Chemistry**, Weinheim, vol. 2005, n.18, p. 3571-3583, 2005.
107. Condomitti, U., Zuin, A., Silveira, A.T., Araki, K., and Toma, H.E., **Journal of Electroanalytical Chemistry**, São Paulo, v. 661, n. 1, p. 72-76, 2011.
108. Condomitti, U., Zuin, A., Silveira, A.T., Araki, K., and Toma, H.E., **Hydrometallurgy**, São Paulo, v. 125-126, p. 148-151, 2012.
109. Junior, A.T.S., Epamino, U.C., Zuin, A., Araki, K., and Toma, H.E., **Processo eletrolítico para extração e produção de metais a partir de soluções aquosas ou não**. 2011: São Paulo. Patente: privilégio de inovação. Número do registro: PI11052350. Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.
110. Chen, L., Wang, T., and Tong, J., **Trends in Analytical Chemistry**, China, v. 30, n. 7, p. 1095-1108, 2011.
111. Condomitti, Ulisses ; SILVEIRA JUNIOR, A. T. ; Toma, Sergio H. ; Araki, Koiti ; Toma, Henrique E.. **Process for obtaining nanocomposites, nanocomposite, method of capture and retrieval of a solubilized and/or**

disperesed material in organic or inorganic medium, method of purification of an organic or inorganic medium and capture and retrieval kit for a solubilized and/or dispersed material in organic or inorganic medium. 2015, Estados Unidos. Patente: privilégio de inovação. Número do registro: 14737045. Instituição de registro: United States Patent and Trademark Office.

112. Condomitti, U., Zuin, A., Silveira, A.T., Toma, S.H., Araki, K., and Toma, H.E., **Electroanalysis**, São Paulo, vol. 23, n. 11, p. 2569-2573, 2011.
113. Booker, N.A. and Keir, D., **Water Science and Technology**, Austrália, vol. 23, p. 1703-1712, 1990.
114. Denes, F.S., Manolache, S., Ma, Y.C., Shamamian, V., Ravel, B., and Prokes, S., **Journal of Applied Physics**, Washington, vol. 94, n. 5, p. 3498-3508, 2003.
115. Feng, S.S., Ren, Z.Y., Wei, Y.L., Jiang, B.J., Liu, Y., Zhang, L.Y., Zhang, W.B., and Fu, H.G., **Chemical Communications**, China, vol. 46, n. 34, p. 6276-6278, 2010.
116. Safarik, I., Nymburska, K., and Safariková, M., **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, República Tcheca, vol. 1997, n. 69, p. 1-4, 1997.
117. Jang, J.S. and Oh, W.G., **Method for manufacturing magnetic carbon nanoparticle label based on plasma treatment**. 2010: Coréia do Sul. Patent n. KR2010044315A. Universidade Nacional de Seul. R & DB Foundation. Coréia do Sul. 10 p.
118. JUNIOR, M.A.S., **Obtenção e caracterização de nanopartículas magnéticas inseridas em materiais carbonosos porosos a partir da decomposição do pentacarbonil ferro**. 2009, 162 p. Tese (Doutorado em Física). Centro de Ciências Exatas. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

119. da Silva, D.G., **Desenvolvimento, Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas Hidrofílicas e Lipofílicas para Aplicação em Nanotecnologia do Petróleo**. 2014, 249 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014.
120. Condomitti, U., Silveira, A.T., Condomitti, G.W., Toma, S.H., Araki, K., and Toma, H.E., **Hydrometallurgy**, São Paulo, vol. 147-148, p. 241-245, 2014.
121. Toma, H.E., Condomitti, U., Silveira-Junior, A.T., Mattioni, J.V., and Hasimoto, L.H., **Journal of Electroanalytical Chemistry**, São Paulo, vol. 799, p. 299-303, 2017.
122. Babu, S., Uppu, S.N., Martin, B., Agu, O.A., and Uppu, R.M., **Toxicology Mechanisms and Methods**, Índia, vol. 25, n. 5, p. 410-416, 2015.
123. Huang, W.S., **Bulletin of the Korean Chemical Society**, Coréia do Sul, vol. 26, n. 10, p. 1560-1564, 2005.
124. Shen, R.Y., Zhang, W.M., Yuan, Y., He, G.Y., and Chen, H.Q., **Journal of Applied Electrochemistry**, China, vol. 45, n. 4, p. 343-352, 2015.
125. Chen, W.Y., Mei, L.P., Feng, J.J., Yuan, T., Wang, A.J., and Yu, H.Y., **Microchimica Acta**, China, vol. 182, n. 3-4, p. 703-709, 2015.
126. Lamas-Ardisana, P.J., Casuso, P., Fernandez-Gauna, I., Martinez-Paredes, G., Jubete, E., Anorga, L., Cabanero, G., and Grande, H.J., **Electrochemistry Communications**, Espanha, vol. 75, p. 25-28, 2017.
127. dos Reis, B.F., **Química Nova**, Campinas, vol. 19, n. 6, p. 623-635, 1996.
128. Wirasnita, R., Hadibarata, T., Yusoff, A.R.M., and Yusop, Z., **Water, Air, & Soil Pollution**, Suíça, vol. 225, n. 2148, p. 1-12, 2014.
129. Tang, S., Lu, N., Li, J., and Wu, Y., **Thin Solid Films**, China, vol. 521, p. 257-260. 2012.

130. Ntsendwana, B., Mamba, B.B., Sampath, S., and Arotiba, O.A., **International Journal of Electrochemical Science**, África do Sul, vol. 7, n. 4, p. 3501-3512, 2012.
131. Junior, A.T.S., Epamino, U.C., Toma, S.H., Araki, K., and Toma, H.E., **Processo de obtenção de nanocompósito, nanocompósito, método de captura e recuperação de um material solubilizado e/ou disperso em meio orgânico ou inorgânico, método de purificação de um meio orgânico ou inorgânico e kit para captura e recuperação de um material solubilizado e/ou disperso em meio orgânico ou inorgânico**. 2014: São Paulo. Patente: privilégio de inovação. Número do registro: br1020140151397. Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.
132. Junior, A.T.S., Epamino, U.C., Uchiyama, M.K., Araki, K., and Toma, H.E., **Método de tratamento de água e Kit nanomagnético de tratamento de água**. 2014: Brasil. Patente: privilégio de inovação. Número do registro: br1020140241256. Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.
133. Nogueira, H.P., Alceu Totti Silveira, J., Chida, A., Toma, S.H., Araki, K., and Toma, H.E., (Em processo de publicação no INPI) **Materiais e kits para análise de traços de poluentes orgânicos e inorgânicos em água**. 2017: Brasil. USP Inovação.
134. Nascimento Filho, V.F., **Técnicas analíticas nucleares de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e por reflexão total (TXRF)**. Piracicaba: Depto de Ciências Exatas/ESALQ. Julho, 1999, 33 p.
135. Jenkins, R., **X-ray Fluorescence Spectrometry**. Chemical Analysis - A series of monographs on analytical chemistry and its applications. Vol. 152. New York. John Wiley & Sons, INC. 1999, 217 p.

136. X-ray fluorescence research. Disponível em: <http://www.xfresearch.com/xrf-spectrum-iron/>. Acesso em 04/03/2017].
137. De Vries, J.L.; Vrebos, B.A.R., **Handbook of X-ray spectrometry**. 2^a ed. New York. Marcel Dekker, 2002. 1000 p.
138. Kadachi, A.N. and Al-Eshaikh, M.A., **X-Ray Spectrometry**, Arábia saudita, vol. 41, n. 5, p. 350-354, 2012.
139. Shrivastava, A. and Gupta , V., **Chronicles of Young Scientists**, Índia, vol. 2, n. 1, p. 21-25, 2011.
140. Brisola, D. F.. Otimização no preparo de amostras para análise em espectrofotômetro de fluorescência de raios X. Jornada De Iniciação Científica, 16 p., Rio de Janeiro. Anais... RJ: CETEM/MCT, 2008.
141. Sherman, J., **Spectrochimica Acta**, Pensilvânia, vol. 7, n. 5, p. 283-306, 1955.
142. Criss, J.W., Birks, L.S., and Gilfrich, J.V., **Analytical Chemistry**, Washington, vol. 50, n. 1, p. 33-37, 1978.
143. Bohlen, A.V., **e-Preservation Science**, Dortmund, vol. 1, p. 23-34, 2004.

Apêndice 1

Lista de Figuras

Figura 1. Imagem dos arredores de Mariana – MG, divulgadas em 13 de Novembro de 2015. Extraído de [7].	36
Figura 2. Estrutura do corante tris-4aminofenil-metanol (pararosanilina)	40
Figura 3. Estrutura do aditivo bisfenol A	42
Figura 4. Mapa Mundi com indicação de altitude e profundidade. Extraído de [35]	48
Figura 5. Representação esquemática de uma est. de trat. de água para potabilidade.	53
Figura 6. Potencial de interação gás-sólido em função da distância entre ambos, para uma superfície plana e homogênea. Extraído de [52]	63
Figura 7. Ilustração esquemática do potencial de adsorção, e, sobre a superfície planar de um macroporo (a), mesoporo (b) e microporo (c).	66
Figura 8. Classificação das isotermas segundo a IUPAC [56].	67
Figura 9. Esquema simplificado do processo de obtenção de um carvão ativo. O processo de ativação física está descrito pelas setas maciças e a ativação química pelas setas pontilhadas.	76
Figura 10. Imagem pictórica apresentando diferentes tipos de poros em um sólido de dimensões micrométricas ampliado em relação a forma do poro. Adaptado de [77].	78
Figura 11. Modelo bidimensional para a estrutura macromolecular de um fragmento de carvão ilustrando a rede, grupos funcionais e porosidade	79
Figura 12. Imagem pictórica dos momentos magnéticos associados a órbita do elétron ao redor no núcleo (a) e ao seu spin (b). Adaptado de [92].	82
Figura 13. Representação de uma fração de um material diamagnético na ausência (e) e na presença (d) de um campo magnético H. Observa-se a inexistência de momentos magnéticos individuais pré-existentes na ausência do campo magnético externo e que na presença do campo orientam-se em direção oposta ao campo. Adaptado de [92]	84
Figura 14. Representação de uma fração de um material paramagnético na ausência (e) e na presença (d) de um campo magnético H. Observa-se a existência de momentos magnéticos desorientados pré-existentes mesmo na ausência do campo magnético externo e que na presença do campo orientam-se na mesma direção do campo. Adaptado de [92]	85
Figura 15. Representação do acoplamento de momentos magnéticos de spins individuais de um ferromagneto (a), antiferromagneto (b) e de um ferrimagneto (c). Adaptado de [93]	86
Figura 16. (a) Estrutura cúbica de face centrada do espinélio invertido da magnetita, onde as esferas vermelhas representam os cátions de Fe em sítios tetraédricos, as amarelas correspondentes aos cátions de Fe em sítios octaédricos e as esferas menores de cor verde os ânions de oxigênio. (b) Magnificação de um tetraedro e um octaedro adjacente evidenciando o compartilhamento de um átomo de oxigênio [95].	87

- Figura 17. Diagrama esquemático mostrando a configuração do momento magnético para os cátions Fe^{2+} e Fe^{3+} na magnetita.88
- Figura 18. Ilustração de curva de magnetização (loop de histerese) de um material com comportamento ferromagnético constituído por monodomínio (a) e um típico de um material em regime superparamagnético (b). Nota-se a sobreposição das curvas de magnetização durante o processo de medida para uma substância superparamagnética. Extraído de [102].....89
- Figura 19 - Obtenção de complexo metalo-orgânico e posterior síntese de nanopartícula de magnetita com capa lipofílica por decomposição térmica. Adaptado de [106].....92
- Figura 20. Interação da nanopartículas de magnetita contendo recobrimento de mercaptopropilsilano (MagNp/MPTS) e sua interação com espécies iônicas de Hg^{2+} 94
- Figura 21. Espectro de EDXRF mostrando as transições correspondentes ao mercúrio ($\text{L}\alpha 1$ em 9,99 keV e $\text{L}\alpha 2$ em 11,82 keV) presente na superfície das MagNp/MPTS, onde a, b, c e d correspondem as concentrações de Hg^{2+} de 2, 4, 6 e $8 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$. O gráfico interno mostra a linearidade do gráfico da fluorescência vs. concentração.94
- Figura 22. Ilustração do confinamento magnético em cela eletroquímica contendo arranjo de três eletrodos e suspensão aquosa contendo as nanopartículas já complexadas com Hg(II) (e). Com auxílio de um ímã permanente externo à solução pode-se confinar as nanopartículas convenientemente sobre a superfície de um eletrodo para realizar a descarga eletrolítica (d). ...95
- Figura 23. Interação da nanopartículas de magnetita contendo recobrimento de EnPTS (MagNp/EnPTS) e sua interação com espécies iônicas de Cu(II)96
- Figura 24. Voltamogramas de onda quadrada (150 mV.s^{-1}) da MagNp/EnPTS (a) contendo cobre e adequadamente confinada na superfície do eletrodo de ouro e (b) a análise reversa por stripping, confirmando a eletrodeposição do metal.97
- Figura 25. Monitoramento da diminuição do teor de cobre na solução ao longo dos ciclos de complexação e eletrólise pela observação das bandas de energia $\text{K}\alpha$ e $\text{K}\beta$ por EDXRF. A intensidade do sinal da transição $\text{K}\sigma$ e $\text{K}\beta$ do Cu diminuem a cada ciclo. Na figura (a) representa a situação inicial, seguidos pelos ciclos (b) e (c), até desaparecer em (d).98
- Figura 26. Monitoramento do aumento do teor de cobre na superfície do eletrodo de ouro ao longo dos ciclos de complexação e eletrodeposição (“a” inicialmente até “d”) pela observação das bandas de energia $\text{K}\alpha$ e $\text{K}\beta$ do cobre por EDXRF. Nota-se a presença da banda de energia associada a transição L_L do ouro, a qual é atenuada na medida em que o cobre metálico é depositado sobre sua superfície.98
- Figura 27. Representação do uso de adsorventes magnéticos para captura de contaminantes e purificação de sistemas aquosos. Inspirado de [110].....100
- Figura 28. Representação do uso de adsorventes magnéticos para análise de contaminantes em meios líquidos. Adaptado de [110]101
- Figura 29. Micrografia de um compósito adsorvente contendo carvão ativo e nanopartículas magnéticas em sua superfície102
- Figura 30. Voltamogramas cíclicos de íons $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ (a) eletrodo de Au limpo; (b) eletrodo de Au recoberto com NpMag; (c) eletrodo de Au recoberto com o compósito magnético

de carvão ativo Cmag20. Condições de análise: velocidade de varredura 100 mV.s ⁻¹ e concentração de KNO ₃ 5.10 ⁻¹ mol.L ⁻¹ . Adaptado de [112].....	105
Figura 31. Voltamogramas de onda quadrada do eletrodo de ouro modificado com o compósito de carbono magnético com o arranjo do confinamento magnético. Condições de medida: frequência = 30 Hz, amplitude = 50 mV, Estep = 5 mV, faixa de concentração dos íons Hg ²⁺ = 2 x 10 ⁻⁶ a 4 x 10 ⁻³ mol.L ⁻¹ , eletrólito suporte KNO ₃ = 5 x 10 ⁻¹ mol.L ⁻¹ . Adaptado de [112].....	106
Figura 32. Relação entre o pH do meio e a concentração de ferro liberado do compósito a 10 % em massa de NpSTA de dois compósitos magnéticos contendo carvões ativos de fontes diferentes	122
Figura 33. Relação entre a área superficial BET obtida de isotermas de adsorção de nitrogênio em função da dose de nanopartícula por compósito.....	124
Figura 34. Análise termogravimétrica da perda de massa em função da temperatura do Darco®G60, mostrando conjuntamente a análise por DTA simultânea.....	125
Figura 35. Análise termogravimétrica da perda de massa em função da temperatura da NpSTA, mostrando conjuntamente a análise por DTA simultânea.....	126
Figura 36. Análise termogravimétrica da perda de massa em função da temperatura do ácido esteárico precursor da NpSTA, mostrando conjuntamente a análise por DTA simultânea.....	127
Figura 37. Análise termogravimétrica da perda de massa em função da temperatura dos compósitos contendo 1, 5, 10, 25 e 50 % em massa da NpSTA	128
Figura 38. Análise por DTA dos compósitos sintetizados contendo 1, 5, 10, 25 e 50 % em massa de NpSTA.....	128
Figura 39. Linearidade na massa residual dos compósitos sintetizados em relação a percentagem de NpSTA associada.....	129
Figura 40. Espectros de FT- IR dos compósitos obtidos em pastilhas de KBr por transmitância.	131
Figura 41. Histograma de distribuição de tamanhos de nanopartículas magnéticas de Npmag dispersas em tolueno	132
Figura 42. Histograma de distribuição de tamanhos de nanopartículas magnéticas de NpSTA dispersas em tolueno	133
Figura 43. Micrografia da nanopartícula NpSTA com ampliação de 75000x.....	134
Figura 44. Micrografia da nanopartícula NpSTA com ampliação de 330000x. Nota-se um diâmetro médio da ordem de 10 nm.....	135
Figura 45. Micrografia do Dmag20 com aumento de 80.000 apresentando detalhes sobre sua superfície.	136
Figura 46. Micrografia do Dmag20 com aumento de 500.000 apresentando detalhes sobre sua superfície.	136
Figura 47. Micrografia do Cmag01 com aumento de 100.000x apresentando detalhes sobre sua superfície.	137
Figura 48. Micrografia do Cmag10 com aumento de 100.000x apresentando detalhes sobre sua superfície.	137
Figura 49. Difratoograma de raios x de amostra de pó da Npmag com recobrimento lipofílico	138

Figura 50. Ciclo de histerese de nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico (Npmag) obtido por SQUID	139
Figura 51. Ciclo de histerese de nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico (Npmag) obtido por SQUID, a 8K.	140
Figura 52. Ciclo de histerese de nanopartículas de magnetita com recobrimento lipofílico (Npmag) obtido por SQUID a 50K.	140
Figura 53. Curvas de magnetização de Dmag20 em diversas temperaturas	141
Figura 54. Curva de magnetização para a nanopartícula lipofílica NpSTA.....	143
Figura 55. Curva de magnetização para o Cmag50	143
Figura 56. Curva de magnetização para o Cmag25	144
Figura 57. Curva de magnetização para o Cmag10	144
Figura 58. Curva de magnetização para o Cmag5	145
Figura 59. Curva de magnetização para o Cmag1	145
Figura 60. Curva de magnetização para o carvão ativo Darco, sem a presença de nanopartículas magnéticas	146
Figura 61. Magnetização de saturação dos compósitos em função da % em massa de NpSTA.....	147
Figura 62. Relação entre a quantidade de Fe expressa em função da emissão $K\alpha$ do Ferro Vs. a quantidade de NpSTA (em massa) em cada compósito	148
Figura 63. Montagem experimental empregado para análise do BPA usado o eletrodo impresso de carbono e o potenciostato portátil (direita). As partículas de Cmag10 foram acondicionadas apropriadamente na superfície do eletrodo de trabalho com auxílio do imã externo convenientemente posicionado atrás do eletrodo impresso, por fora da cela eletroquímica (lado esquerdo).....	164
Figura 64. Cela eletrolítica usada para reciclagem do Cmag10 contendo Hg(II) adsorvido. Nota-se o imã permanente cilíndrico externamente, logo abaixo do eletrodo de cobre na parte inferior e o eletrodo de platina na parte superior.	169
Figura 65. Espectro na região do uv-vis de soluções aquosas do corante em concentrações entre 0.5 e 14 mg.L^{-1} em pH 7. Foi empregado o pico de absorção em 545 nm para fins de quantificação conforme parte interna na figura.....	170
Figura 66. Efeito do pH na coloração de soluções do corante antes do teste de adsorção empregando Dmag20. O espectro da solução de pH 6 ficou quase sobreposta ao da solução de pH 5, a qual apresentou a maior intensidade observada.....	172
Figura 67. Efeito do pH na coloração de soluções do corante a 5 mg.L^{-1} após o teste de adsorção empregando 1 mg de Dmag20 e 20 mL da pararosanilina, evidenciando a completa remoção independente do pH nas condições do ensaio.....	173
Figura 68. Efeito da dose de adsorvente na adsorção de pararosanilina em Dmag20. 4 mL de solução a 20 mg.L^{-1} , 1 h de agitação a 25 °C.	174
Figura 69. Isotherma de adsorção de adsorção de solução aquosa de pararosanilina sobre Dmag20 à 25 °C.....	175

Figura 70. Isotermas linearizadas de adsorção de pararosanilina usando Dmag20: (e) empregando o modelo de Langmuir; (d) empregando o modelo de Freundlich.....	175
Figura 71. Espectro na região do uv-vis de soluções aquosas de MB em concentrações entre 5 e 10 mg.L ⁻¹ em pH 7 (as demais concentrações não foram plotadas aqui em virtude da alta intensidade da banda de absorção em 664 nm, tendo sido analisadas apropriadamente diluídas). Foi empregado o pico de absorção em 664 nm para fins de quantificação conforme parte interna na figura Espectro na região do uv-vis de solução aquosa do corante a 10 mg.L ⁻¹ em pH 7	177
Figura 72. Efeito da dose de adsorvente na adsorção de azul de metileno a 50 mg.L ⁻¹ em Cmag10 a 25 °C	179
Figura 73. Isoterma de adsorção de solução aquosa do corante azul de metileno em pH 7 sobre Cmag10 à 25 °C	180
Figura 74. Isotermas linearizadas de adsorção de azul de metileno usando Cmag10: (e) empregando o modelo de langmuir; (d) empregando o modelo de Freundlich.....	180
Figura 75. Espectro uv-vis de soluções aquosas de nitrobenzeno de 10 a 400 mg.L ⁻¹ (alguns espectros foram analisados diluídos). Na figura interna encontra-se a curva de calibração de soluções aquosas de nitrobenzeno na absorbância de 268 nm	182
Figura 76. Isoterma de adsorção de Nitrobenzeno a partir de soluções aquosas em Cmag10 a 25 °C.	183
Figura 77. Isotermas linearizadas de adsorção de nitrobenzeno usando Cmag10: (e) empregando o modelo de Langmuir; (d) empregando o modelo de Freundlich.....	184
Figura 78. Curvas de calibração do mix de BTEX obtidas no GC-MS na faixa de 10-1000 µg.L ⁻¹	187
Figura 79. Relação entre a massa de adsorvente Cmag10 e a taxa de remoção do mix de BTEX empregando soluções aquosas a 10 mg.L ⁻¹ , 1 h de adsorção a 25 °C e análise do sobrenadante por GC-MS das amostras líquidas filtradas em membrana de 0.45 µm.....	187
Figura 80. Espectros de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) de soluções de Hg(II). No interior está plotada a relação entre as áreas obtidas e a concentração.	189
Figura 81. Isoterma de adsorção de soluções de Hg(II) em Cmag10 obtida usando o EDX medindo-se as fluorescências das soluções remanescentes.	191
Figura 82. Isotermas de adsorção linearizadas conforme modelo de Langmuir (e) e Freundlich (d).	192
Figura 83. Espectros de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) de soluções de Pb(II). No interior está plotada a relação entre as áreas obtidas e a concentração.	193
Figura 84. Isoterma de adsorção de soluções de Pb(II) em Cmag10 obtida usando o EDX medindo-se as fluorescências das soluções remanescentes.	194
Figura 85. Isotermas de adsorção de chumbo linearizadas conforme modelo de Langmuir (e) e Freundlich (d).	195
Figura 86. Efeito da dose de Nanopartículas na capacidade de adsorção de Hg(II) sobre os compósitos a partir de uma solução a 250 mg.L ⁻¹ , 10 mg de compósito em 10 mL de solução sob agitação em vórtex por 1 h a 26 °C. Análise realizada por EDX monitorando a transição L _α do Hg a 9,99 keV.....	196

Figura 87. Espectros de fluorescência de raios X de soluções de AgNO_3 . Interior: curva de calibração.	197
Figura 88. Isoterma de adsorção de soluções de íons Ag^+ a 25 °C em Cmag10	199
Figura 89. Isotermas linearizadas de adsorção de soluções de íons Ag^+ usando Cmag10: (e) empregando o modelo de Langmuir; (d) empregando o modelo de Freundlich.	200
Figura 90. Representação do filme de Cmag10 contendo íons Ag^+ adsorvido sendo atraído para a superfície do eletrodo para ser eletrodepositado.	201
Figura 91. Voltamogramas de onda quadrada de (a) Cmag10 confinado no eletrodo na presença de solução de KNO_3 $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ e (b) Cmag10 saturado com íons Ag^+ , mostrando o pico de redução a 0,51 V.	201
Figura 92. Redução do sinal de fluorescência de raios X da prata em chapas radiográficas e mudança de coloração antes e após o tratamento químico realizado.	202
Figura 93. Espectro de fluorescência de raios X obtido ao se analisar uma amostra de carvão ativo magnético antes e após tratamento da solução contendo íons Ag^+ provenientes das chapas radiográficas	203
Figura 94. Espectros de fluorescência de raios X do Cmag10 obtidos durante o processo de deposição eletroquímica ao se analisar uma amostra do carvão ativo magnético contendo Ag^+ e sua diminuição gradativa no adsorvente a cada ciclo de sua eletrodeposição, regenerando o Cmag10.	204
Figura 95. Descrição das partes do reator programável desenvolvido no laboratório lado esquerdo: (a). Agitador mecânico (b). Bomba de sucção (c). Compartimento de reação (d). Fonte elétrica (e). CPU (f). Atuador linear para posicionar o ímã (g). Fonte de energia. Lado direito: (h) haste de agitação (i) duto para entrada e saída de materiais.(j) eletrodo auxiliar (k) tampa superior (l) eletrodo de trabalho (m) suporte do eletrodo de trabalho (n) contato elétrico.....	205
Figura 96. Espectros de EDXRF do extrato das chapas radiográficas contendo íons Ag^+ após sete sucessivos ciclos de processamento eletrolítico	206
Figura 97. Sequência de espectros de fluorescência de raios X do carvão ativo magnético saturado com Ag^+ (alto), onde se observa a diminuição do sinal da prata após intervalo de 5 min de eletrólise (meio) e após 10 min (baixo).....	206
Figura 98. Extrato de prata resultante do tratamento químico de chapas radiográficas (a), durante o tratamento (b) e após 5 etapas de tratamento (c) após a separação magnética.	207
Figura 99. Espectro de EDXRF da superfície do eletrodo de cobre, evidenciando a ausência das transições $\text{K}\alpha$ e $\text{K}\beta$ da prata antes da eletrólise sua presença após o ciclo eletrolítico.	208
Figura 100. Espectro uv-vis de soluções aquosas de BPA de 1 a $22,2 \text{ mg.L}^{-1}$. Na figura interna encontra-se a curva de calibração de soluções aquosas de BPA na absorbância de 276 nm.	209
Figura 101. Espectros uv-vis de soluções aquosas de BPA a 20 mg.L^{-1} não tratada (vermelho) e tratada (azul) com 20 mg (0.2 % m:m) de Cmag10.....	210
Figura 102. Relação entre a massa de adsorvente Cmag10 e a taxa de remoção do BPA empregando soluções aquosas a 50 mg.L^{-1} , 1 h de adsorção a 25 °C e análise do sobrenadante por uv-vis das amostras liquidas	210

Figura 103. Curva cinética de adsorção de BPA a partir de solução aquosa a 50 mg.L^{-1} empregando volumes de 4 mL e 4 mg de Cmag10 sob agitação em vórtex a 25°C .	211
Figura 104. Isoterma de adsorção aquosa de BPA sobre Cmag10 à 25°C .	212
Figura 105. Isotermas linearizadas de adsorção de BPA usando Cmag10: (e) empregando o modelo de Langmuir; (d) empregando o modelo de Freundlich.	212
Figura 106. Espectros uv-vis de soluções etanólicas de BPA (preto) referência a 10 mg.L^{-1} ; (vermelho) extrato do Cmag10-BPA e (azul) extrato diluído 8x.	213
Figura 107. Voltamograma cíclico de uma solução de BPA (198 mg.L^{-1}) usando um eletrodo “nú” impresso de carbono (a) e outro onde foi cuidadosamente depositado uma quantidade de Cmag10 com auxílio de um ímã externo empregando as mesmas condições de medida.	214
Figura 108. Voltamogramas cíclicos adquiridos durante sucessivas varreduras (scans) de voltagem (100 mV.s^{-1}) para soluções aquosas de BPA (198 mg.L^{-1}) evidenciando o decaimento do pico de oxidação a 0.55 V e o envenenamento do eletrodo acima de 0.9 V , na ausência de Cmag10.	215
Figura 109. Voltamogramas de onda quadrada de soluções de BPA (125 mg.L^{-1} , 100 mg.L^{-1} , 50 mg.L^{-1} , 25 mg.L^{-1}) e de uma amostra real previamente adsorvida em partículas de Cmag10 confinadas magneticamente na superfície do eletrodo impresso de carbono de (frequência = 20 Hz , Eampl. = 25 mV , Estep = 10 mV , -0.5 a 1.0 V).	216
Figura 110. Espectros de fluorescência de soluções aquosas de Hg(II) antes e após o tratamento com o adsorvente Cmag10.	218
Figura 111. Espectros de fluorescência dos adsorventes antes e depois da adsorção de uma solução de concentração inicial de 250 mg.L^{-1} de Hg(II) sobre o Cmag10.	219
Figura 112. Espectros de fluorescência de soluções aquosas de As(III) antes e após o tratamento com o adsorvente Cmag10.	221
Figura 113. Espectros de fluorescência dos adsorventes antes e depois da adsorção de uma solução de concentração inicial de 140 mg.L^{-1} de As(III) sobre o Cmag10.	222
Figura 114. Verificação da remoção de Hg(II) a partir de soluções aquosas empregando Cmag10 reciclando eletroliticamente o composto (E – em azul) e sem reciclar (D – em vermelho).	225
Figura 115. Espectros de fluorescência de raios X da superfície do eletrodo de cobre antes e após 5 ciclos de eletrodeposição do mercúrio adsorvido sobre o Cmag10.	226
Figura 116. Efeitos da interação do raios x com a matéria.	260
Figura 117. Emissão de fluorescência segundo modelo atômico de Bohr. O feixe de raio x incidente de possui energia (E) suficiente para sobrepujar a barreira energética EbK e arrancar um elétron da camada K deste átomo, gerando uma vacância. Elétrons de camadas superiores perdem energia na forma de nova radiação de raio x (neste caso de menor energia) fluorescente (transições $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$, $M\alpha$, e assim por diante) que são emitidas.	261
Figura 118. Diagrama de níveis de energia e as transições permitidas pelas regras de seleção. Observa-se que as transições $K\alpha,\beta$ estão relacionadas com o preenchimento de elétrons de camadas superiores à vacância formada na camada K; transições $L\alpha,\beta$ são oriundas do	

preenchimento de elétrons de camadas superiores à vacância formada na camada L, e assim por diante. Adaptado de [134].	261
Figura 119. Espectro de EDX de uma amostra de ferro 99,9 % obtida em um espectrômetro de fluorescência de raios x marca Innov-X A-2000 com uma fonte de Ta (40 kV e 24 uA), detector de Si-PiN. Extraído de [136].	263
Figura 120. Diagrama de níveis de energia de um átomo de ferro, evidenciando as transições eletrônicas permitidas para uma vacância gerada pelo impacto de raios x de energia EbK, gerando uma vacância (círculo branco) na camada K. Estão mostradas apenas as transições permitidas K α e K β associadas a elétrons em subníveis que atendem a as regras de seleção (círculos azuis). Os círculos em preto correspondem a elétrons em níveis de energia de transições proibidas não observadas no espectro fluorescente.	264
Figura 121. Relação entre o número atômico e a energia fluorescente associada	265
Figura 122. Rendimento fluorescente em função do número atômico. Extraído de [135]	266
Figura 123. Porta amostras do EDX-720. (E) Porta amostras de pequenas quantidades; (D) Porta amostras para volumes maiores.	271
Figura 124. Análise de soluções de Hg(II) em porta amostras de 24 mm de diâmetro variando-se o volume inserido.	271
Figura 125. Esquema dos compartimentos do EDX-720	272
Figura 126. Efeito da atmosfera - Espectros de fluorescência de raios X obtidos em vácuo (azul) e em atmosfera de ar (vermelho). Nota-se o aumento significativo na intensidade do sinal, possibilitando a identificação de elementos leves na amostra (Na, Mg, Al, S) que não seriam observados ao ar.	274
Figura 127. Efeito do colimador - Espectros de fluorescência de raios X obtidos em atmosfera de ar de uma amostra padrão de uma liga metálica em 120 s de medida. Nota-se o aumento significativo na intensidade do sinal quando se emprega o colimador em 10 mm, possibilitando a identificação de elementos leves na amostra (Na, Mg, Al, S) que não seriam observados ao ar.	275
Figura 128. Efeito do tempo de análise em uma determinação do padrão A750.	276
Figura 129. Curva de calibração de soluções aquosas de Co	278
Figura 130. Espectros de EDX de pastilhas prensadas de ácido bórico contendo sai de ferro em concentrações conhecidas. No interior foi inserida a curva de calibração.	280
Figura 131. Arranjo instrumental de um sistema típico de (a) EDXRFS e de um (b) TRXRFS, evidenciando a diferença entre o arranjo entre os módulos de excitação e detecção (adaptado de [143].	282
Figura 132. Preparação de uma amostra líquida em um disco de quartzo, ressaltando a necessidade de centralizar a amostra antes da secagem	284
Figura 133. Preparação dos discos de filmes secos de amostras líquidas (superior) e de amostras de sólidos microparticulados (inferior), ressaltando a restrição de altura para não danificar o detector	284

Figura 134. Espectro de fluorescência de raios X de um padrão NIST 1640 contendo $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Rb e adquirida em 1000 s de análise.....286

Apêndice 2

Cronologia da ciência da adsorção. Adaptado de [39]

Data	Explorador	Significância
3750 A.C.	Egípcios e Sumérios	Uso de carvão para redução de minérios de cobre, zinco e estanho para a manufatura do bronze
1550 A.C.	Egípcios	Aplicação de carvão com fins medicinais para adsorver odores de ferimentos putrefatos do intestino
460 A.C.	Hipócrates e Plínio	Introduziram o uso de carvão para tratar uma série de doenças como afecções incluindo epilepsia, clorose e antraz
460 A.C.	Fenícios	Primeiro registro de aplicação de filtragem com carvão para purificação da água para potabilidade
157 D.C	Claudius Galen	Introduziu o uso de carbonos de origem vegetal e animal para tratar uma ampla gama de queixas.
1773, 1777	Scheele e Fontana	Observaram a captura de gases por carvões e argilas obtidos por diversas fontes
1786	Lowitz	Usou carvão para descolorir soluções de ácido tartárico pela abstração de impurezas orgânicas
1793	Kehl	Descobriu a utilidade de remover odores empregando carvão e utilizou carvões de origem animal para a descolorização do açúcar
1794		Uso de carvão para descolorização de xaropes de açúcar pela indústria Britânica
1814	De Saussure	Iniciou o estudo sistemático da adsorção de vários gases por substâncias porosas como esponja de mar, cortiça, carvão e amianto. Ele descobriu o caráter exotérmico dos processos de adsorção.
1881	Kayser	Introduziu os termos ‘adsorção’, ‘isoterma’ ou ‘curva isoterma’; ele também desenvolveu alguns conceitos teóricos básicos da teoria de adsorção monomolecular
1879, 1883	Chapuis	Realizou as primeiras medidas calorimétricas de geração de calor durante a condensação de líquidos sobre carvões
1901	Von Ostreyko	Desenvolveu a base para a produção do carvão ativo através de processos envolvendo a incorporação de cloretos metálicos em substratos carbonáceos antes da carbonização e de processos de oxidação branda de materiais já carbonizados com dióxido de carbono ou vapor de água sob temperaturas elevadas.
1903	Tswett	Descobriu o fenômeno da adsorção seletiva durante a separação de clorofila e outros pigmentos empregando silicatos. Introduziu o termo ‘cromatografia de adsorção sólido-líquido’. Esta descoberta não marca apenas o início desta incipiente técnica analítica mas também a origem de um novo campo da ciência das interfaces.

1904	Dewar	Descobriu a adsorção seletiva de oxigênio a partir de sua mistura no ar atmosférico durante um experimento usando carvão
1909	McBain	Propôs o termo 'sorção' para ambos casos de adsorção e absorção.
1911		Fundada fábrica da NORIT em Amsterdam para a produção dos carvões ativos mais avançados da época. Fundação de planta de destilação da madeira na Polônia ocidental inicialmente produzindo carvões ativos a partir de madeira
1915	Zelinsky	No cargo de professor da Universidade de Moscou sugeriu o uso de carvões ativos como meio filtrante de máscaras de gás
1941	Martin e Synge	Introduziu no laboratório a prática cromatográfica da coluna de separação sólido-líquido
1956	Barrer e Breck	Inventou o método de síntese de zeólitas. A partir deste ano a empresa norte americana Linde Company iniciou a produção de zeólitas sintéticas em escala comercial.

Apêndice 3

Aspectos básicos do uso do espectrômetro de fluorescência de raios x por energia dispersiva e por reflexão total

Aspectos teóricos

Uma das técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho, a espectrometria de fluorescência de raios X¹ é capaz de realizar a determinação qualitativa e quantitativa de elementos químicos entre o Na e o U², sem destruição da amostra. A radiação de raios X pode ser produzida através da desaceleração de elétrons de alta energia, do decaimento de espécies radioativas, através da radiação sincrotron³ e a partir de transições eletrônicas entre níveis atômicos internos de átomos (fluorescência de raios X).

A espectroscopia de fluorescência de raios X é baseada na excitação de um material com raios x de alta energia e detecção da fluorescência de menor energia emitida por ele. Tipicamente, a interação da radiação eletromagnética com a matéria (Figura 116) acarreta em diversos efeitos como: reflexão, espalhamento, absorção, emissão (fluorescência, efeito Auger e efeito fotoelétrico), transmissão e difração. Cada uma destes acontecimentos ocorrerá em maior ou menor extensão acarretando em efeitos secundários que podem ser empregados para fins de caracterização da amostra, uma vez que a interação entre a radiação incidente e a matéria é intrinsecamente associada as suas energias (comprimento de onda), e composição (estrutura atômica), respectivamente. Em particular, dentre os diversos processos de emissão de radiação pela amostra que recebe raios X, a fluorescência de raios X tem interesse particular nesta técnica.

¹ (radiação eletromagnética com comprimento de onda e frequências entre 0,01 a 10 nm, $3 \cdot 10^{19}$ Hz a $3 \cdot 10^{16}$ Hz, respectivamente)

² Existem equipamentos no mercado que conseguem detectar elementos mais leves, a partir do Boro por exemplo (Bruker Xflash® 6 SD detector).

³ Radiação produzida pela aceleração de elétrons em órbitas circulares com velocidades próximas à da luz

Figura 116. Efeitos da interação dos raios x com a matéria

De uma maneira pictórica pode-se simular o efeito do raio x atingindo uma amostra como na Figura 117. O feixe de alta energia (E) de raios x incidente no material tem energia suficiente para causar a ejeção de elétrons internos (que possuem energia de ligação E_bK) dos átomos que o recebem, ionizando o átomo do material, resultando em vacâncias nestes orbitais. Imediatamente é observado um raio x fluorescente, de energia característica ao elemento, associado com o preenchimento desta vacância por um elétron de uma camada superior. A saída deste elétron desta camada superior gera a formação de novas vacâncias que são preenchidas por elétrons mais externos (Figura 118) sucessivamente. Esta movimentação eletrônica deve respeitar as regras de seleção da espectroscopia (as transições permitidas devem atender a $\Delta n \neq 1$, níveis diferentes; $\Delta l = \pm 1$, variação do momento angular; $\Delta j = \pm 1$ ou 0 , variação do momento angular total). Cada uma destas transições eletrônicas levam a emissão de fluorescência de raios x por parte deste átomo, de modo que cada elemento químico presente na amostra irradiada possui um padrão de energias associadas à tais transições [134, 135].

Figura 117. Emissão de fluorescência segundo modelo atômico de Bohr. O feixe de raio x incidente de possui energia (E) suficiente para sobrepujar a barreira energética E_bK e arrancar um elétron da camada K deste átomo, gerando uma vacância. Elétrons de camadas superiores perdem energia na forma de nova radiação de raio x (neste caso de menor energia) fluorescente (transições $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$, $M\alpha$, e assim por diante) que são emitidas.

Figura 118. Diagrama de níveis de energia e as transições permitidas pelas regras de seleção. Observa-se que as transições $K_{\alpha,\beta}$ estão relacionadas com o preenchimento de elétrons de camadas superiores à vacância formada na camada K; transições $L_{\alpha,\beta}$ são oriundas do preenchimento de elétrons de camadas superiores à vacância formada na camada L, e assim por diante. Adaptado de [134].

A energia necessária para que ocorra a retirada de elétrons localizados nestas camadas internas dos átomos deve ser superior a energia de ligação do elétron neste respectivo nível eletrônico, também conhecida como energia de corte (ou borda) de absorção . Esta energia pode ser estimada de acordo com o modelo clássico de Bohr para átomos hidrogenóides, segundo a Equação 24,

$$E = \frac{me^4(Z - b)^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} \quad \text{Equação 24}$$

onde:

E = energia de ligação eletrônica (j)

m = massa de repouso do elétron ($9,11 \cdot 10^{-31}$ kg)

e = carga elétrica do elétron ($1,6 \cdot 10^{-19}$ C)

Z = número atômico do elemento emissor dos raios X

b = constante de Moseley, (com valores iguais a 1 e 7,4, para as camadas K e L, respectivamente)

ε_0 = permissividade elétrica no vácuo ($8,853 \cdot 10^{-12}$ C.N⁻¹.m⁻²)

h = constante de Planck ($6,625 \cdot 10^{-34}$ j.s)

n = n^o quântico principal do nível eletrônico (n = 1 para camada K, n = 2 para camada L, etc.),

Deste modo, a energia de raios x fluorescente observada a uma transição corresponderá a diferença de energia entre as os níveis permitidos a estas transições, conforme a Equação 24 aplicada a cada camada., resultando na Equação 25,

$$E_x = E_i - E_f \quad \text{Equação 25}$$

onde E_x é a energia do raio X característico emitido, E_i e E_f são as energias dos níveis inicial e final, respectivamente.

Como exemplo vamos tomar uma amostra de ferro metálico 99,9% de pureza analisada por EDX (Figura 119). Neste espectro observam-se apenas as transições K_α e K_β , de energias equivalentes ao que pode ser calculado conforme a Equação 25

e estimado a partir do diagrama de energia em vista da (Figura 120). Então a transição K_{α} observada corresponde a diferença de energia entre os elétrons dos níveis L em orbitais p e o orbital s no nível K, totalizando o valor de 6,40 keV. Nota-se no espectro a não distinção entre as transições $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ devido a sua proximidade de valores e em virtude da resolução do detector, sendo observado um único pico. Situação similar ocorre com o pico observado da transição K_{β} . Já as transições $L_{\alpha,\beta}$ previstas das transições entre os elétrons da camada M para a L são de baixa energia sendo inferior a 1 keV, não sendo observadas neste espectro em virtude também do baixo poder de resolução do sistema de detecção usado nesta medida.

Figura 119. Espectro de EDX de uma amostra de ferro 99,9% obtida em um espectrômetro de fluorescência de raios x marca Innov-X A-2000 com uma fonte de Ta (40kV e 24uA), detector de Si-PiN. Extraído de [136]

Figura 120. Diagrama de níveis de energia de um átomo de ferro, evidenciando as transições eletrônicas permitidas para uma vacância gerada pelo impacto de raios x de energia E_bK , gerando uma vacância (círculo branco) na camada K. Estão mostradas apenas as transições permitidas K_α e K_β associadas a elétrons em subníveis que atendem a as regras de seleção (círculos azuis). Os círculos em preto correspondem a elétrons em níveis de energia de transições proibidas não observadas no espectro fluorescente.

Conforme esperado pela estrutura eletrônica de átomos de elementos químicos de maior número atômico (e.g. $Z > 57$), outras transições permitidas associadas ao surgimento de vacâncias em camadas superiores ($L_{\alpha,\beta,\gamma}$ e M_α), são esperadas. Sobretudo, em virtude das baixas energias associadas a estas transições, somado com a menor eficiência delas⁴, não são comum de serem sequer observadas, tampouco utilizadas para efeitos de quantificação. Estes efeitos podem ser evidenciados na Figura 121 que relaciona as energias das transições com o número atômico do elemento.

⁴ A eficiência da fluorescência de raios x é proporcional ao número atômico de um modo sigmoide; apresenta um crescimento lento ($Z < 18$) atingindo menos de 10 % de eficiência, abrupto ($19 < Z < 55$) quando atinge cerca de 90 % e estável ($Z > 55$) até cerca de 95 %.

Figura 121. Relação entre o número atômico e a energia fluorescente associada

De acordo com o que a teoria e a tecnologia trouxeram até agora, a espectrometria de fluorescência de raios x mostra-se uma ferramenta muito útil para detecção de elementos químicos através da observação adequada das energias associadas às transições eletrônicas que ocorrem após a geração de vacâncias oriundas do impacto inicial de raios x de alta energia sobre uma amostra. Para elementos leves tem-se a dificuldade associada a baixa energia associada a suas transições, somada com o baixo rendimento desta fluorescência (Figura 122), além de poder sofrer influência de transições associadas a outros elementos mais pesados presentes na amostra, podendo cair em energias muito próximas à destes elementos leves, causando falsos positivos. A análise por softwares modernos, associados a inovação dos detectores, minimizam estes problemas. Além disso, assume-se que o processo de conversão da intensidade fluorescente em concentração do elemento é corrigido em função da intensidade do sinal de fundo (*background*) e da possível sobreposição (*overlap*) de picos [137].

Figura 122. Rendimento fluorescente em função do número atômico. Extraído de [135]

Até este momento apresentou-se aspectos teóricos associados ao processo da fluorescência de raios x, de modo qualitativo. Os métodos de quantificação dos elementos por esta técnica se baseiam em que as amostras sejam suficientemente homogêneas e espessas, de modo que sua composição não varie ao longo de seu volume e que a intensidade de radiação fluorescente emitida por ela seja constante. Uma vez que a análise não é destrutiva e pode ser realizada na amostra com o mínimo de preparação possível, o ponto forte desta técnica é a quantificação de elementos graças a relação descrita na Equação 26,

$$I = C \cdot S \cdot A$$

Equação 26

onde “I” representa a intensidade da fluorescência emitida de um elemento da amostra; “C” sua concentração; “S” parâmetros relativos à sensibilidade do elemento, o que leva em conta o arranjo da fonte, detector; “A” parâmetros relativos a preparação e disposição da amostra, incluindo efeitos de matriz associados à presença de outros elementos e a maneira como estão dispostos na estrutura. Uma análise minuciosa desta equação pode ser obtida na literatura [134], onde se

evidenciam outros aspectos deste modelo, como os de ordem probabilística. Na prática a quantificação de um elemento em uma amostra está baseada na relação direta entre a intensidade medida de sua fluorescência em função de sua concentração em uma determinada matriz, realizando medidas de amostras de concentrações diferentes na mesma matriz e construindo curvas de calibração, de forma que os parâmetros “S” e “A” se mantenham constantes.

Observa-se que intensidade de um sinal de um determinado elemento cai com a diminuição de sua concentração até finalmente se confundir com o ruído do sinal de fundo do equipamento (*background*) [137]. Em virtude de flutuações deste sinal da linha base, o pico do analito deve ser suficientemente maior para que o elemento possa ser considerado presente na medida, em geral, possuindo uma altura cerca de três vezes maior. Neste caso então definiu-se o limite de detecção (LD)[138] como descrito na Equação 27,

$$LD = \frac{3}{M} \sqrt{\frac{N_{BG}}{T}} \quad \text{Equação 27}$$

onde M é a sensibilidade do elemento adquirida no instrumento (S_i) ou o coeficiente angular da curva de calibração (m) (em ambos casos apresenta a unidade $\text{counts.L.s}^{-1} \cdot \mu\text{g}^{-1}$); N_{BG} é o número de contagens relativas a linha base sob a região do pico do analito de interesse “i” no branco de análise, medida em counts e T o tempo de aquisição medida em segundos. O termo sob a raiz quadrada é equivalente ao desvio padrão do branco. Fica claro desta relação que o limite de detecção diminui a medida em que se aumenta o tempo de análise; todavia esta elevação na duração da medição pode elevar o valor do ruído na linha base o que trará um efeito contrário. Em virtude deste paradigma se faz necessária uma avaliação do custo benefício no aumento do tempo de análise realizando medições variando-se o tempo e verificando o comportamento do background para otimizar o LD da medição.

Afim de determinar o valor de M pode-se sujeitar ao levantamento de uma curva de calibração do elemento em questão ou determinar a sensibilidade do instrumento relativa a este elemento, através da Equação 28,

$$S_i = \frac{N_i}{T \cdot C} \quad \text{Equação 28}$$

onde S_i é a sensibilidade do elemento adquirida no instrumento ($\text{counts.L.s}^{-1} \cdot \mu\text{g}^{-1}$); N_i é o número de contagens relativas ao pico do analito “i” (counts); T o tempo de aquisição (s) e C a concentração do analito na amostra ($\mu\text{g.L}^{-1}$).

Já para a determinação do limite de quantificação, definido como a menor concentração de um analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e acurácia sob as condições de medida [139] é comumente aceito e descrito na Equação 29,

$$LQ = 3,3 \cdot LD \quad \text{Equação 29}$$

Então, a partir da preparação adequada das amostras e aquisição dos espectros obtidos é possível realizar a análise dos picos e integrações relativas aos elementos de interesse, determinar seus limites de detecção e quantificação e ter uma dimensão confiável da composição daquele material. Na maioria das vezes é mais prático e confiável empregar a determinação do LD através do parâmetro M da Equação 27 pelo uso do coeficiente angular da reta da curva de calibração porque desta forma se tem uma visão mais direta da linearidade entre as intensidades e concentrações, além de eliminar efeitos de sobreposição de picos, elevação da linha base pela presença de picos de escape⁵, picos de acumulação⁶ (*pile-up*), ou outros tipos de interferência no background.

Aspectos instrumentais – EDXRF – (EDX-720 Shimadzu)

Os raios x produzidos no espectrômetro usado tem sua origem em um tubo evacuado contendo um filamento de tungstênio (ânodo) fonte de elétrons via efeito termelétrico e uma superfície metálica de ródio metálico (cátodo) que recebe os

⁵ Perda da energia dos raios X incidentes pela emissão de radiação fluorescente do material que compõe o detector, levando ao aparecimento de um pico com energia menos cerca da energia K_α do material que compõe o detector.

⁶ Situação em que dois fótons provenientes de um mesmo elemento em uma amostra chegam simultaneamente ao detector levando ao aparecimento de um pico com cerca do dobro da energia que teria.

elétrons acelerados provindos do ânodo, de modo que esta interação leva a uma freada brusca destas partículas carregadas negativamente, ocasionando um efeito conhecido como *bremsstrahlung*. Esta perda de energia cinética dos elétrons acarreta na emissão de uma banda larga contínua de radiação, além de produzir fluorescência secundária baseada na interação deste feixe de radiação com o material que compõe o cátodo do tubo, neste caso o elemento químico ródio. Este tipo de fonte é muito utilizada para excitação de uma ampla gama de transições (linhas) de vários elementos químicos, embora tenha a restrição de que esta radiação secundária impossibilite a análise de materiais contendo o elemento químico da fonte e outros próximos a ele, uma vez que suas transições K, L, e eventualmente M irão fatalmente encobrir transições de energias próximas.

Uma vez incididos em um material, os diversos raios x com energias específicas produzidos pela amostra são recebidos no detector semicondutor de estado sólido e são gerados pulsos de corrente proporcionais à estas energias. Comumente são usados semicondutores de Ge(Li), Ge hiperpuro e Si(Li), sendo este último o empregado no EDX-720 usado neste trabalho. São usados também analisadores de pulso multicanal acoplados a interface eletrônica, que gerenciados pelo software fornecem o espectro obtido, o qual é expresso em função das contagens por segundo normalizada pela corrente ($\text{cps} \cdot \mu\text{A}^{-1}$) versus a energia fluorescente (keV). A área sob os picos são proporcionais à intensidade do raio x emitido pelo elemento e por conseguinte à sua concentração.

O instrumento em questão possui uma ampla câmara de análise que incluiu um carrossel contendo 16 espaços circulares de 32 mm de diâmetro para acomodação de porta amostras, sendo estes basicamente de dois tipos fornecidos pelo fabricante; um para pequenas quantidades e outro para volumes maiores. Em virtude de seu grande espaço interno (câmara cilíndrica de 30 cm de diâmetro por 15 cm de altura), é possível retirar o carrossel e analisar regiões específicas de materiais inteiros, empregando para isso uma câmara interna com a qual é possível posicionar a amostra adequadamente para análise. Importante ressaltar que a área que receberá o feixe de raios x fica delimitada em uma região específica na câmara e que irá abranger valores de 1, 3, 5 ou 10 mm de diâmetro de feixe colimado incidente na amostra. O valor do diâmetro do colimador é diretamente

proporcional a intensidade de feixe que atinge a amostra e por conseguinte diretamente proporcional a intensidade de radiação fluorescente que chegará ao detector.

Ambos porta amostras (Figura 123) são feitos de polietileno livre de contaminação, apresentam 20 mm de profundidade e 31 mm de diâmetro para ficarem adequadamente posicionados no carrossel, embora a área efetiva que fica em contato com a região que será irradiada pelo feixe de raios x seja de apenas 7 mm para o porta amostras pequeno e 24 mm no porta amostra grande. Digno de nota é que estes porta amostras são usados com filmes plásticos de polietileno (C_3H_6 - 5 μm e densidade $1,39\text{ g.cm}^{-1}$) ou poliestireno ($C_{10}H_8O_4$ - Mylar®, 6 μm e densidade $0,91\text{ g.cm}^{-1}$), livres de contaminantes e de espessuras e composição bem definidas, de maneira a interferir o mínimo possível na atenuação das radiações incidente e emitidas. Vale ressaltar que a profundidade da penetração na amostra é de cerca de poucas dezenas de micrômetros (dependendo da composição da amostra) e, portanto, não é necessário o preenchimento completo de seus volumes. Na realidade foi verificado que para líquidos, um volume de 200 μL para a cela pequena e de 2000 μL para a cela grande (Figura 124) são suficientes para preencher completamente o fundo do porta amostra, garantindo uma penetração do feixe incidente adequada e obter uma intensidade superior a 99 %. Imaginava-se que desde que a solução ocupasse todo o fundo do porta amostra seria suficiente para promover o máximo de resposta do equipamento para uma concentração constante do elemento em uma amostra. O que observou –se é que existe um volume mínimo além daquele suficiente para preencher o fundo do porta amostra para que obtenha-se esta intensidade máxima do sinal de uma determinada amostra.

No caso de sólidos em pó a quantidade deve ser suficiente para cobrir o fundo do porta amostras, uma vez que a espessura dos grãos, somada com o efeito de sua compactação já é suficiente para atingir esta intensidade.

Figura 123. Porta amostras do EDX-720. (E) Porta amostras de pequenas quantidades; (D) Porta amostras para volumes maiores.

Figura 124. Análise de soluções de Hg(II) em porta amostras de 24mm de diâmetro variando-se o volume inserido.

O arranjo do equipamento pode ser verificado na Figura 125. Nela é possível observar as seguintes regiões de interesse:

(1) fonte de raios x: tubo contendo Rh como alvo do anodo, operando entre 15 e 50 kV, dependendo da faixa dos elementos a serem analisados responsável por irradiar a amostra;

(2) amostra: líquida ou sólida, devidamente acondicionada no porta amostra de modo a ocupar a maior área possível de seu fundo;

(3) detector: acometido de receber a energia fluorescente de raios-x emitida pela amostra, sendo construído a base de semiconductor de Si(Li) e tendo a necessidade de estar refrigerado no mínimo a $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$, com nitrogênio líquido. Seu funcionamento está baseado na ionização do material do semiconductor pelo fóton fluorescente da amostra, gerando pares elétron-buraco e daí sendo contabilizadas as energias associadas a este processo.

O processamento dos dados é realizado via computador acoplado e software, onde é processada a intensidade fluorescente dos raios x detectados (contagens por segundo por unidade de corrente) em função de suas respectivas energias em keV.

Figura 125. Esquema dos compartimentos do EDX-720

A preparação da amostra, como na maioria das técnicas espectrométricas, constitui um fator crucial, influenciando na reprodutibilidade e fidedignidade do resultado analítico [140]. Fatores como qualidade de padrões e aferição de calibração se incluem nesta lista. Conforme mencionado anteriormente, as amostras podem ser analisadas sólidas ou líquidas, de acordo com o que for mais pertinente e acessível, levando-se em conta por exemplo: quantidade de amostra disponível, solubilidade, volatilidade do material, faixa de concentração, entre os principais. De

uma maneira geral orienta-se trabalhar com amostras homogêneas e que sejam representativas de seu todo, tendo também, no caso de amostras sólidas, uma distribuição granulométrica próxima.

Tanto materiais sólidos como líquidos são prontamente inseridos no porta amostras e observa-se a compatibilidade química deles com o material que o compõe antes de se inseri-la na câmara de análise; determinações qualitativas são obtidas diretamente a partir de métodos de medida totalmente configuráveis, incluindo: faixa de elementos (analitos) a serem analisados ou elementos específicos, linha preferencial de monitoramento dos elementos (transições específicas K_{α} , K_{β} , L_{α} , L_{β} , ...), atmosfera de análise (Ar, hélio ou vácuo, neste caso para melhorar a sensibilidade para elementos leves -), diâmetro do colimador (1, 3, 5 ou 10 mm,), tempo de aquisição (tipicamente 60 – 100 s) e faixa de energia e corrente (50 kV e 1000 μ A normalmente). A determinação das posições dos picos se dá pelas energias associadas com as transições eletrônicas características de cada elemento presente na amostra e de acordo com sensibilidade do detector.

Dos parâmetros configuráveis que apresentam um maior impacto na medição de uma amostra, a atmosfera de análise tem um fator de impacto muito grande quando deseja-se realizar determinações de elementos leves, conforme observado na Figura 126. Nela é possível verificar que sob atmosfera de ar fica comprometida a verificação dos elementos Na, Mg e Al nesta amostra em virtude da absorção do feixe fluorescente da amostra pela atmosfera no interior do equipamento antes de atingir o detector. Vale salientar que nem sempre é possível trabalhar sob esta condição, sendo possível apenas para amostras sólidas ou filmes.

Figura 126. Efeito da atmosfera - Espectros de fluorescência de raios X obtidos em vácuo (azul) e em atmosfera de ar (vermelho). Nota-se o aumento significativo na intensidade do sinal, possibilitando a identificação de elementos leves na amostra (Na, Mg, Al, S) que não seriam observados ao ar.

O diâmetro do colimador também afeta a intensidade do feixe de raios X que atinge a amostra, aumentando a emissão pela amostra e portanto a sensibilidade da medida, conforme visto na Figura 127. Em uma amostra de uma liga metálica contendo os elementos Al, Sn, Fe, Ni e Cu observa-se o aumento linear da intensidade com o aumento do diâmetro do colimador. Desta forma, na prática, é possível maximizar a sensibilidade da determinação empregando o porta amostra para grandes volumes (Figura 123 (D) com diâmetro de 31 mm) e usar o colimador em 10 mm.

Figura 127. Efeito do colimador - Espectros de fluorescência de raios X obtidos em atmosfera de ar de uma amostra padrão de uma liga metálica em 120 s de medida. Nota-se o aumento significativo na intensidade do sinal quando se emprega o colimador em 10 mm, possibilitando a identificação de elementos leves na amostra (Na, Mg, Al, S) que não seriam observados ao ar.

O tempo de aquisição durante uma análise não interfere de maneira efetiva na obtenção do espectro, conforme visto na Figura 128, pois o software normaliza a intensidade em relação ao tempo ao processar o espectro. Nota-se uma ínfima melhora na resolução do pico a partir da aquisição usando 120 s de análise.

Figura 128. Efeito do tempo de análise em uma determinação do padrão A750.

A quantificação pode ser feita através da integração das áreas destes picos e a percentagem relativa em massa dos elementos químicos presentes na amostra são fornecidas, sendo para isto empregado o método dos parâmetros fundamentais (FP). Este método se baseia na correlação entre a intensidade fluorescente emitida por um elemento em uma amostra com sua concentração e coeficientes de absorção e emissão. A partir da leitura de um único elemento é possível calibrar o equipamento de modo que a concentração dos demais possa ser derivatizada, sendo uma saída quando não se dispõe de padrões certificados ou a possibilidade de se preparar curvas analíticas [141, 142].

O resultado quantitativo das três aquisições em função do tempo dos espectros da Figura 128 encontra-se na Tabela 15, onde observa-se uma maior coerência entre as medidas entre si e maior proximidade com o valor certificado a partir do emprego de 120 s de medida. Comparando o efeito na resolução com a

menor variação a partir deste tempo espera-se que análises usando cerca de 120 s obter-se-ão espectros melhores resolvidos e menores discrepâncias entre os valores esperados.

Tabela 15. Resultados obtidos da quantificação usando FP para análise do padrão A750

Elemento	Linha	% (30 s)	% (120s)	% (600 s)	% Certif.	% (Desvio)
Al	K α	93,61	93,99	94,01	94,20	0,23
Sn	K α	4,45	4,17	4,15	4,10	0,17
Cu	K α	1,24	1,19	1,16	1,12	0,04
Ni	K α	0,32	0,31	0,30	0,24	0,01
Fe	K α	0,31	0,29	0,31	0,30	0,01
Cr	K α	0,04	0,03	0,04	0,02	0,01
Mn	K α	0,03	0,02	0,03	0,02	0,01
Total	-	100,00	100,00	100,00	100,00	-

Mesmo tendo a disposição o método dos FP para quantificação dos elementos em uma amostra a melhor forma de quantificação quando se tem a disposição padrões adequados é a medição das fluorescências de soluções recém preparadas com padrões primários dos elementos a serem determinados, como na Figura 129 para uma determinação de Co em matriz líquida, construída a partir da leitura da fluorescência de soluções de acetato de cobalto (II), onde observa-se um excelente fator de correlação da regressão linear. A partir dos parâmetros da linearização é possível empregar a Equação 27 e determinar o LD para determinação de Co amostras aquosas por esta técnica,

$$LD = \frac{3}{M} \sqrt{\frac{N_{BG}}{T}} = \frac{3}{0,21106} \sqrt{\frac{0,0455}{120}} = 0,28 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

Figura 129. Curva de calibração de soluções aquosas de Co

Na preferência em se trabalhar com sólidos, é possível realizar a medida diretamente do material. No caso de materiais em pó, uma das formas muito utilizadas é a confecção pastilhas prensadas, empregando prensas hidráulicas ou manuais de modo a fornecer sólidos com superfície suficientemente lisa e homogênea. Um dos requisitos que ajudam a atender a necessidade de uma distribuição homogênea superficial é que as partículas que constituem o material em pó e seu diluente/aglutinador estejam em tamanho reduzido, que tenham sido pulverizadas com a ajuda de moinhos ou mesmo com pistilo em almofariz de ágata. O uso do aglutinador mantém a amostra coesa embora leve impreterivelmente à diluição da amostra, fator que deve ser levado em consideração, principalmente se a faixa que se deseja realizar a medida for muito baixa. Existe também a opção de se empregar pastilhas fundidas do material, usando por exemplo, tetraborato de lítio. Seu uso traz a vantagem de diminuir efeitos de matriz embora alguns materiais não possam ser submetidos a esta condição em virtude de sua degradação térmica.

Para as amostras sólidas, neste trabalho, foi empregado o uso de pastilhas prensadas, diluídas em ácido bórico, maceradas e homogeneizadas usando pistilo e almofariz de ágata, empastilhador de carbeto de boro (Perkin Elmer) e usando prensa manual (ACME) a 15 ton por 10 min. Após a confecção das pastilhas

prensadas de 13 mm de diâmetro, estas foram inseridas nos porta amostras de volumes maiores (Figura 123 lado direito), que contém 20 mm de diâmetro e então devidamente acondicionadas com auxílio de pedaços de espuma, previamente recortado de modo a não ficarem se movimentando no interior dele, mantendo-se centralizadas, e então foram analisadas segundo parâmetros descritos na Tabela 16.

Tabela 16. Condições de análise das pastilhas prensadas de ácido bórico para determinação de ferro nos compósitos e precursores

Analito	<i>Ferro</i>
Linha	<i>Kα</i>
Atmosfera	<i>Ar</i>
Fonte	<i>Rh</i>
Energia / kV	<i>50</i>
Corrente / μA	<i>1000</i>
Colimador / mm	<i>3</i>
Rotação	<i>Não</i>
Faixa analito / keV	<i>6,2 – 6,6</i>
Faixa de aquisição / keV	<i>0 - 40</i>
Tempo de aquisição / s	<i>120</i>
Detector	<i>Si(Li)</i>

As medidas obtidas encontram-se na Figura 130, onde observa-se a direta proporcionalidade entre as intensidades fluorescentes medidas com a concentração de ferro nas pastilhas, confeccionadas com sulfato ferroso amoniacal e ácido Bórico, através do coeficiente de correlação próximo a unidade. A partir da equação de reta obtida com as medidas dos padrões foi possível calcular as medidas das amostras de compósitos utilizadas neste trabalho, empregando mesma metodologia tanto na confecção das pastilhas como no método de análise.

Figura 130. Espectros de EDX de pastilhas prensadas de ácido bórico contendo sai de ferro em concentrações conhecidas. No interior foi inserida a curva de calibração.

Do que foi verificado e exposto anteriormente, a técnica de EDX empregando o equipamento EDX-720 da Shimadzu para realização da determinação quantitativa de um determinado elemento em uma amostra pode ser prontamente empregada através da escolha adequada do meio em que se deseja realizar a análise, do método de quantificação que se tem a disposição e da escolha adequada dos parâmetros de aquisição do equipamento. Uma sugestão de metodologia encontra-se na Tabela 17.

Tabela 17. Procedimento básico para análise quantitativa em espectrômetro de raios x por energia dispersiva (EDXRF).

Passo	Procedimento
1 – Preliminares do ensaio quantitativo	<ul style="list-style-type: none"> • Realizar uma análise qualitativa da amostra • Selecionar padrões de calibração com composição similar ao das amostras a serem medidas e em matriz semelhante. • Preparar as amostras e os padrões da mesma maneira (e.g. faixa de concentração, granulometria, ...)
2 – Medição	<ul style="list-style-type: none"> • Verificar a calibração interna do instrumento • Realizar as medidas das amostras e padrões nas mesmas condições operacionais
3 – Processamento dos dados	<ul style="list-style-type: none"> • Analisar os espectros obtidos verificando as energias associadas aos elementos, a presença das transições secundárias e suas respectivas integrações • Montar curvas de calibração • Estabelecer controles de qualidade

Aspectos instrumentais – TRXRF – (Bruker S2 – Picofox)

A principal diferença entre os sistemas de raios x por dispersão de energia e os de reflexão total encontra-se no arranjo entre as posições da fonte, amostra e detector (Figura 131). Diferentemente do EDXR, onde têm-se cerca de 40° entre a amostra e o feixe incidente, na TRXRF o ângulo formado entre o feixe incidente e a amostra é menor do que o ângulo crítico, sendo quase rasante (0.1°), o que diminui efeitos de refração. O detector fica posicionado perpendicularmente à amostra, o que o protege do feixe refletido pela amostra e também o que é irradiado diretamente da fonte. Deste modo o que chega ao detector fica razoavelmente restrito à radiação fluorescente emitida pela amostra.

Figura 131. Arranjo instrumental de um sistema típico de (a) EDXRFS e de um (b) TRXRFS, evidenciando a diferença entre o arranjo entre os módulos de excitação e detecção (adaptado de [143]).

Esta abordagem leva ao uso desta técnica para análise em baixíssimas concentrações, onde pequenos volumes de materiais, principalmente soluções ou dispersões são depositadas em pequenos discos de quartzo suporte e levadas a remoção do solvente, seja empregando temperatura ou vácuo. A medida em que obtém-se o resíduo seco depositado no porta amostra este é levado a aquisição de seu espectro fluorescente no equipamento empregando o feixe rasante e a radiação característica é registrada no detector semicondutor de Si(Li) ou mais recentemente, no detector de estado sólido SDD, ambos na forma de espectro de energia dispersiva. Embora este modo de operação não permita a análise direta do todo da

amostra ela traz a vantagem da análise de ultra-traço. Além disso é possível realizar a quantificação de elementos por adição de padrão interno.

O instrumento da Bruker possui uma câmara de análise que fica acessível apenas para o carreador de amostras que pode incluir um amostrador automático de até 25 espaços para acomodar discos circulares de 30 mm de diâmetro e 3 mm de altura. Os tipos de discos fornecidos pelo fabricante podem ser de acrílico, quartzo, carbono vítreo ou de safira. O emprego de um ou outro modelo está associado com o sinal de ruído que ele proporciona, com o elemento presente no porta amostra que poderá interferir na análise, com a viabilidade de sua limpeza e reuso e por fim com seu custo associado. Em geral são empregados discos de quartzo para medidas em que deseja-se obter um menor sinal ruído e que a presença de silício não interfira na análise; estes discos podem ser secos em estufa sem risco de empenamento e prontamente lavados em condições quimicamente mais agressivas, à exceção do uso de ácido fluorídrico. Já os discos de acrílico são considerados pelo fabricante como descartáveis, tem um custo muito bem mais acessível, não apresentam sinais de elementos químicos interferentes embora apresentem ruído de fundo superior ao disco de quartzo. Não podem ser secos em estufa pois levam a distorções em sua forma o que leva a ficarem presos no cassete do equipamento e causarem dano ao mecanismo de carregamento, além de não permitir que o feixe incidente de raios X atinja a amostra adequadamente.

Importante ressaltar que nesta técnica, diferente da EDXRFS, as amostras são preparadas e analisadas apenas como filmes finos. Tipicamente uma alíquota de 10 μL da amostra líquida é pipetada sobre o centro do porta amostra (Figura 132) e em seguida levada ao dessecador e deixada sob vácuo por cerca de 20 min. Materiais na forma de pós são preparados via deposição de suspensões ou adicionando uma diminuta camada de graxa para vácuo livre de contaminantes ao centro do disco e então é adicionado uma pequena quantidade do pó previamente macerado e microparticulado, garantindo que não exceda, 500 μm de altura, conforme a Figura 133. Esta restrição na altura do disco porta amostra surge do arranjo do equipamento, onde o disco fica a cerca de 1 mm de distância da superfície do detector.

Figura 132. Preparação de uma amostra líquida em um disco de quartzo, ressaltando a necessidade de centralizar a amostra antes da secagem

Figura 133. Preparação dos discos de filmes secos de amostras líquidas (superior) e de amostras de sólidos microparticulados (inferior), ressaltando a restrição de altura para não danificar o detector

Em virtude deste tipo de preparação diminui-se o efeito de matriz devido ao filme fino da amostra e o feixe rasante empregado no arranjo. A quantificação de amostras líquidas pode ser realizada por adição de padrão. Geralmente são preparadas através do recolhimento de cerca de 100 a 1000 μL da amostra desconhecida e adiciona-se um padrão interno, de modo que o elemento de

referência não esteja na amostra e que a faixa de concentração empregada esteja próxima a uma ordem de grandeza do analito na amostra. Então é realizada a homogeneização da amostra, transferência para o disco e secagem.

A quantificação por adição de um padrão interno pode ser realizada para amostras líquidas, amostras digeridas e suspensões. A concentração dos respectivos elementos na amostra podem ser determinadas de acordo com a Equação 30,

$$C_i = \frac{C_{IS} \cdot N_i \cdot S_{IS}}{N_{IS} \cdot S_i} \quad \text{Equação 30}$$

onde C_i = concentração do analito “i” a ser analisado (mg.L⁻¹)

C_{IS} = concentração do padrão interno (mg.L⁻¹)

N_i = número de contagens relativas a área do espectro do analito “i”

N_{IS} = número de contagens relativas a área do espectro do padrão interno

S_i = sensibilidade relativa do analito “i”

S_{IS} = sensibilidade relativa do padrão interno

O software que controla o instrumento (Spectra[®]) já traz diretamente as informações de concentração do analito após a realização da averiguação da atribuição do espectro, medição do número de contagens relativas aos analitos e ao padrão interno, inserção da concentração do padrão interno adicionado e a partir de uma curva de sensibilidade relativa aos elementos químicos construída e armazenada em uma biblioteca no programa. Este fator de sensibilidade foi gerado de fábrica para este equipamento e está associado com o arranjo específico da montagem e constituição (e.g. lâmpada em uso) deste aparelho. Inclusive é possível realizar novas calibrações de sensibilidade para elementos em particular de acordo com a complexidade da matriz.

A partir da identificação e quantificação dos elementos por meio de seus picos fluorescentes definem-se os menores limites de detecção baseados na inspeção estatística da área do pico (N_i) e da área do background adjacente (N_{BG}). Considera-se que o elemento é detectável se a área de seu pico for três vezes maior do que a

área estatística do background. Este procedimento é conhecido como critério 3-sigma, de acordo com a Equação 31,

$$LLD_i = \frac{3.C_i.\sqrt{N_{BG}}}{N_i} \quad \text{Equação 31}$$

Exemplificando para a determinação do LLD para o elemento Rb em uma medida obtida conforme Figura 134, onde foi realizada a aquisição do espectro de uma amostra preparada a partir de um padrão NIST 1640 contendo $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ (C_i) de Rb. Obtiveram-se os valores de N_{Rb} e N_{BG} iguais a 2629 e 2984, respectivamente. Deste modo foi possível calcular o LLD para o Rb,

$$LLD_{Rb} = \frac{3.2.\sqrt{2984}}{2629} = 0,125 \mu\text{g.L}^{-1}$$

Figura 134. Espectro de fluorescência de raios X de um padrão NIST 1640 contendo $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Rb e adquirida em 1000 s de análise.

Conclusões sobre a técnica

A fluorescência de raios X se mostra como uma técnica versátil para análises de elementos químicos a partir do terceiro período da tabela periódica (Na – U) em matrizes líquidas e sólidas, sem destruição da amostra, sem preparação demorada, sem manutenção dispendiosa do equipamento, empregando baixos tempos de análise e vem cada vez mais atingindo menores limites de detecção à medida em que se avançam as tecnologias de produção dos detectores. Desta forma a XRF se torna muito competitiva em relação a técnicas já consagradas como FAAS e ICP-OES que demandam necessariamente a abertura de amostras, o que nem sempre é possível e pode trazer fontes de contaminação e perdas, além de elevados custos de manutenção do equipamento.

A técnica que emprega a reflexão total (TRXRF) é notavelmente mais sensível do que a por dispersão de energia (EDXRF), atingindo limites de detecção mais baixos, da ordem de ng.L^{-1} em alguns casos de matrizes aquosas. Além do arranjo geométrico do equipamento ser diferente, o emprego do detector de SDD (refrigerado por sistema Peltier), mais moderno do que o de Si(Li) (resfriado por nitrogênio líquido) são os responsáveis por este ganho de performance e facilidade de manuseio. Uma limitação desta técnica (TRXRF) no sistema utilizado, no que tange a análise e preparação da amostra, é a necessidade da medida precisar da formação de filmes finos sobre o disco porta amostra: o disco de quartzo tem custo elevado e traz os inconvenientes da presença do Silício que impossibilita sua análise nesta preparação e pode afetar a detecção de picos na mesma região; a maneira

que o filme é formado deve ser a mais homogênea possível, o que nem sempre é observado baseado na composição da matriz a ser analisada, quando os componentes não secam completando a área de um pequeno círculo mas sim apenas o formato anelar, acumulando-se apenas nas bordas, ou pior, quando se cristalizam ao invés de formar um filme; o uso do disco de acrílico é menos custoso mas tem o inconveniente do maior ruído de fundo além de empenar facilmente se a secagem for na estufa (mesmo à 60 °C).

(esta página foi intencionalmente deixada em branco)

Súmula curricular

Alceu Totti Silveira Junior

Nascido em 26 de Junho de 1976, São Paulo – SP

Formação

(1991 - 1993)	Ensino médio – Centro Educacional Sigma (Brasília – DF)
(1999 - 2004)	Bacharelado em Química – Universidade de São Paulo
(2011 - 2017)	Doutorado em Ciências (Química) – Instituto de Química – Universidade de São Paulo

Atividades profissionais

(1990 – 1994)	Office boy – (Brasília – DF)
(1994 – 1996)	Motorista de táxi – (Brasília – DF)
(1996 - 1998)	Auxiliar de escritório – Curso Pré-Visão Vestibulares (Brasília - DF)
(1998 – 1999)	Professor de aulas particulares (Brasília – DF)
(2001 – 2002)	Bolsista iniciação científica – LQSN – IQUSP (São Paulo – SP)
(2003 – 2004)	Bolsista estagiário de ensino - NEA – FEUSP (São Paulo – SP)
(2004 – 2010)	Analista de laboratório – Bachema Serviços Analíticos Ambientais Ltda. (São Paulo – SP)
(2010 – atual)	Especialista em laboratório – Instituto de Química – Universidade de São Paulo (São Paulo – SP)

Publicações

1. Toma, H. E. ; Condomitti, U. E. ; SILVEIRA JUNIOR, A. T.; Mattioni, J. V. ; Hassimoto, L.H. . **Bisphenol-A electronalysis employing carbon coated superparamagnetic nanoparticles for adsorption and magnetic concentration onto screen-printed electrodes.** Journal of Electroanalytical Chemistry (2017), v. 799, p. 299-303, 2017.
2. Da Silva, D. G.; De Melo, F. M.; SILVEIRA JUNIOR, A. T.; Da Cruz, B. C.; Prado, C.C.P.; Vasconcelos, L. C. P. D.; Lucas, V. A. S.; and Toma, H. E. . **Introducing Environmental and Sustainable Chemistry Topics Using a Nanotechnology Approach: Removing Hazardous Metal Ions by Means of Humic-Acid-Modified Superparamagnetic Nanoparticles.** Journal of the Chemical Education, v.
3. Condomitti, Ulisses ; SILVEIRA JUNIOR, A. T.; Condomitti, George W. ; Toma, Sergio H. ; Araki, K. ; Toma, H. E. . **Silver recovery using electrochemically active magnetite coated carbon particles.** Hydrometallurgy (Amsterdam), v. 147-148, p. 241-245, 2014.
4. Condomitti, Ulisses ; Zuin, Andre ; SILVEIRA JUNIOR, A. T. ; Araki, Koiti ; Toma, H. E. . **Magnetic nanohydrometallurgy: A promising nanotechnological approach for metal production and recovery using functionalized superparamagnetic nanoparticles.** Hydrometallurgy (Amsterdam), v. 125-12, p. 148-151, 2012.
5. Condomitti, Ulisses ; Zuin, Andre ; SILVEIRA JUNIOR, ALCEU T. ; Toma, Sergio H. ; Araki, Koiti ; Toma, Henrique E. . **Superparamagnetic Carbon Electrodes: A Versatile Approach for Performing Magnetic Coupled Electrochemical Analysis of Mercury Ions.** Electroanalysis (New York, N.Y.), v. 23, p. 2569-2573, 2011.

6. Condomitti, Ulisses ; Zuin, Andre ; SILVEIRA JUNIOR, A. T. ; Araki, Koiti ; Toma, Henrique E. . **Direct use of superparamagnetic nanoparticles as electrode modifiers for the analysis of mercury ions from aqueous solution and crude petroleum samples.** Journal of Electroanalytical Chemistry v. 661, p. 72-76, 2011.

Patentes

1. Condomitti, Ulisses; SILVEIRA JUNIOR, A. T.; Zuin, Andre ; Araki, Koiti ; Toma, Henrique E. . **Processo eletrolítico para extração e produção de metais a partir de soluções aquosas ou não. 2011, Brasil.** Patente: privilégio de inovação. Número do registro: 1.105.235-0. Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.
2. Condomitti, Ulisses ; SILVEIRA JUNIOR, A. T.; Toma, Sergio H. ; Araki, Koiti ; Toma, Henrique E. . **Processo de obtenção de nanocompósito, nanocompósito, método de captura e recuperação de um material solubilizado e/ou disperso em meio orgânico ou inorgânico, método de purificação de um meio orgânico ou inorgânico e kit para captura e recuperação de um material solubilizado e/ou disperso em meio orgânico ou inorgânico. 2014, Brasil.** Patente: privilégio de inovação. Número do registro: br1020140151397. Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.
3. Condomitti, Ulisses ; SILVEIRA JUNIOR, A. T. ; Uchiyama, M. K. ; Araki, Koiti ; Toma, Henrique E. . **Método de tratamento de água e kit nanomagnético de tratamento de água. 2014, Brasil.** Patente: privilégio de inovação. Número do registro: br1020140241256. Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

4. Condomitti, Ulisses ; SILVEIRA JUNIOR, A. T. ; Toma, Sergio H. ; Araki, Koiti ; Toma, Henrique E.. **Process for obtaining nanocomposites, nanocomposite, method of capture and retrieval of a solubilized and/or dispersed material in organic or inorganic medium, method of purification of an organic or inorganic medium and capture and retrieval kit for a solubilized and/or dispersed material in organic or inorganic medium.** 2015, Estados Unidos. Patente: privilégio de inovação. Número do registro: 14737045. Instituição de registro: United States Patent and Trademark Office.

5. (Em processo de obtenção da patente no INPI) Nogueira, Helton P.; SILVEIRA JUNIOR, A. T.; Chida, A.; Toma, Sergio H.; Araki, Koiti ; Toma, Henrique E. . **Materiais e kits para análise de traços de poluentes orgânicos e inorgânicos em água.** 2017, Brasil. Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

Trabalhos apresentados em congressos

1. Mayer, I. ; Engelmann, F. M. ; Winnischofer, H. ; Formiga, A. L. B. ; SILVEIRA JUNIOR, A. T. ; Viana, H. E. B. ; Araki, K. ; Toma, H. E. . **Obtenção e Caracterização de Novos Catalisadores Porfirínicos.** In: 25a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2002, Poços de Caldas. Livro de Resumos da 25a. RA - SBQ, 2002.
2. Araki, K. ; Mayer, I. ; Winnischofer, H. ; Engelmann, F. M. ; Formiga, A. L. B. ; SILVEIRA JUNIOR, A. T. ; Viana, H. E. B. ; Toma, H. E. . **Metalloporphyrins Containing $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{OH}_2)]^{2+}$.** In: XI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (Joint Brazilian/Italian Inorganic Chemistry Meeting), 2002, Ouro Preto, MG. XI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2002.
3. Condomitti, Ulisses ; Zuin, Andre ; SILVEIRA JUNIOR, A. T. ; Araki, Koiti ; Toma, Henrique E. . **The use of superparamagnetic Carbon Electrodes: a**

new approach for analysis of mercury ions. 2011. (Apresentação de Trabalho/Congresso).

4. Pereira, Bruno R.; Guazzelli da Silveira, Marcilei A.; Fontana, Geraldo; Santos, Priscila S. R.; SILVEIRA JUNIOR, A. T. ; Rizzutto, Marcia de A.. **Titanium extraction from waste norm. 2012.** XII Latin American Symposium on Nuclear Physics and Applications.
5. Pereira, M. L. O. ; Grasseschi, D. ; Almeida, S. N. ; SILVEIRA JUNIOR, A. T.; Toma, H. E. . **Adsorption and catalytic oxidation of asphaltenes onto magnp. 2014.** (Apresentação de trabalho/congresso).

Outras informações

(esta página foi intencionalmente deixada em branco)