



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

Paulo Dinis Costa Matos

**RECUPERAÇÃO DE METAIS ATRAVÉS DA  
ADSORÇÃO COM AEROGÉIS DE SÍLICA**

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química, na área de especialização em Processo, Ambiente e Energia, orientada pela Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães e pelo Professor Doutor Artur José Monteiro Valente e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra

Julho de 2021



1 2 9 0



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

Faculdade de Ciências e Tecnologia  
da Universidade de Coimbra

# Recuperação de metais através da adsorção com aerogéis de sílica

Paulo Dinis Costa Matos

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química, na área de especialização em Processo, Ambiente e Energia, orientada pela Professora Doutora Luísa Maria Rocha Durães e pelo Professor Doutor Artur José Monteiro Valente e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Julho de 2021



O desenvolvimento deste trabalho encontra-se enquadrado num projeto de investigação de doutoramento da Universidade de Coimbra, realizado pelo Mestre João Pedro Caria Varela, cujo título é *Functionalization of silica based aerogels for heavy metals recovery and environmental cleaning*. Este projeto prende-se com a síntese de aerogéis e/ou xerogéis de sílica funcionalizados para adsorção de metais pesados, de forma não seletiva e seletiva, como solução para o combate à poluição ambiental e estratégia de recuperação dos metais pesados.



# Agradecimentos

Esta dissertação marca o término de uma das mais importantes etapas da minha vida. Aqui venho expressar o meu agradecimento e reconhecer todos aqueles que me apoiaram e ajudaram ao longo de todo este tempo.

Em primeiro lugar quero agradecer à Professora Doutora Luísa Durães por todos os ensinamentos e valores que me foram transmitidos. Agradeço também todos os conselhos dados, bem como os “puxões de orelha” sempre que necessário.

Ao Professor Doutor Artur Valente pela disponibilidade quase constante e por todos os ensinamentos partilhados.

Ao Engenheiro João Varela pelo apoio constante em todas as etapas deste projeto, pela disponibilidade e pela partilha de conhecimentos. Por todas as sugestões e correções, pela paciência e pela companhia em todos os momentos de laboratório.

Agradeço também a todos os outros colegas com os quais partilhei o laboratório por toda a ajuda e disponibilidade para esclarecer qualquer dúvida.

A todos os meus amigos por todo o apoio, por toda a paciência e por todos os momentos vivenciados, especialmente à Rita que foi sempre o meu maior apoio.

Aos meus pais por me apoiarem incondicionalmente e por tudo o que me transmitiram e proporcionaram. Ao meu irmão e ao meu primo Rui por estarem sempre disponíveis em qualquer situação e por me apoiarem sempre.

Por tudo isto, muito obrigado a todos!



## Resumo

Ao longo dos anos, a poluição ambiental através de metais pesados tem vindo a crescer, causando inúmeros problemas nos ecossistemas. As águas são os sistemas mais afetados, havendo necessidade de remoção destes poluentes. Entre muitas técnicas estudadas, destacam-se os processos adsortivos que, através de adsorventes com elevada capacidade de adsorção, permitem a remoção dos metais. Entre muitos adsorventes, destacam-se os aerogéis de sílica que têm sido alvo de estudo intensivo. No entanto, é importante a regeneração e reutilização destes materiais, pois a sua acumulação também causa problemas no ambiente.

O presente trabalho apresenta os seguintes objetivos: i) síntese de aerogéis de sílica funcionalizados para remoção de cobre, níquel, chumbo e cádmio de soluções aquosas com um ou dois metais (estudo de seletividade); ii) regeneração do aerogel permitindo a sua reutilização; iii) recuperação dos metais pesados inicialmente adsorvidos. O aerogel utilizado foi sintetizado de acordo com a razão molar de precursores de sílica que se segue, tendo esta sido definida em estudos prévios: 50% MTES, 30% TEOS, 10% APTMS e 10% A<sub>3</sub>PTMS.

Após os testes cinéticos, de seletividade, de dessorção e de eletrodeposição, recorreu-se à espectroscopia de absorção atómica de chama para quantificar os metais pesados em solução. Nos testes cinéticos conclui-se que o modelo de pseudo-segunda ordem é aquele que revela melhores ajustes para os dados obtidos. No caso de soluções com um só metal, verifica-se que o cobre é o que apresenta uma adsorção mais lenta. No estudo da seletividade (soluções com dois metais), conclui-se que o aerogel apresenta maior afinidade para com o cobre.

Nas experiências de dessorção testaram-se diversos agentes regenerantes, definindo-se o ácido clorídrico (HCl) como o que apresenta melhores resultados experimentais. No entanto, nas condições definidas como as melhores para uma dessorção eficaz, e recorrendo a uma análise por microscopia eletrónica de varrimento e a uma análise elemental, verificou-se que o aerogel perde certas características químicas da sua superfície após o contacto com o ácido.

Para recuperação dos metais que ficam em solução após o processo de dessorção, realizou-se uma eletrodeposição, recorrendo a uma célula eletroquímica, através da qual se concluiu que este processo é viável para a recuperação de metais pesados, pois a quantidade removida da solução aumenta consoante o tempo de contacto entre esta e os elétrodos.

Neste estudo, é possível concluir que o aerogel sintetizado apresenta boa capacidade de adsorção, e também que a sua regeneração e respetiva recuperação dos metais são dois processos viáveis e que permitem a utilização dos aerogéis mais do que uma vez, apesar de se observar uma redução da capacidade adsortiva.

**Palavras-chave:** aerogel de sílica, metais pesados, adsorção, regeneração, recuperação dos metais pesados.

## Abstract

Over the years, the environmental pollution through heavy metals has been increasing, causing a lot of problems in the ecosystems. The water is the most affected system, requiring the removal of these pollutants. Among other techniques, adsorption processes stand out, because the adsorbents have a high capacity for the removal of heavy metals. The silica aerogels have been the subject of severe studies. However, the regeneration and reuse of these materials is truly important, as their accumulation also causes environmental problems.

The present work has the following goals: i) synthesis of functionalized silica aerogels for the removal of copper, nickel, lead and cadmium from aqueous solutions with one or two metals (selectivity study) through adsorption; ii) regeneration of the aerogel for assessment of its reuse; iii) recovery of the heavy metals initially adsorbed. The aerogel used was synthesized according to the following molar ratio of silica precursors defined in an earlier work: 50% MTES, 30% TEOS, 10% APTMS and 10% A3PTMS.

The flame atomic absorption spectroscopy was used to quantify the heavy metals present in the solution, after the kinetics, selectivity, desorption, and electrodeposition tests. In the kinetic tests, the pseudo-second order model is the one that fits better to the obtained data. For solutions with only one metal, we see that copper is the one with the slowest adsorption. In the study of selectivity in binary solutions of the metals, we can conclude that the aerogel adsorbent has more affinity for copper.

In the desorption experiments, several regenerating agents were tested, being the hydrochloric acid (HCl) the one with the best experimental results. However, through scanning electron microscopy and elemental analysis results, it was found that the aerogel loses some chemical/structural characteristics of the surface after the contact with acid.

In order to recover the metals that remain in the solution after the desorption process, electrodeposition experiments were carried out, using an electrochemical cell, through which it was concluded that this process is viable for the recovery of heavy metals, as the amount removed from the solution increases with the contact time between this and the electrodes.

In summary, this study shows that the synthesized aerogel has a good adsorption capacity, and also that the regeneration process and the recovery of the heavy metal are two viable processes that allow the use of aerogels more than once, despite a reduction on adsorption capacity.

**Keywords:** Silica aerogel, heavy metals, adsorption, regeneration, heavy metal recuperation.

# Índice

Índice de Figuras .....	ix
Índice de Tabelas.....	xi
Acrónimos e siglas .....	xiii
Nomenclatura .....	xv
1. Introdução.....	1
1.1. Motivações .....	1
1.2. Objetivos .....	3
2. Fundamentos Teóricos.....	5
2.1. Metais pesados .....	5
2.1.1. Efeito dos metais pesados no ambiente .....	5
2.1.2. Efeito dos metais pesados na saúde humana .....	7
2.1.3. Toxicidade e Regulamentação.....	8
2.1.4. Características dos metais pesados em estudo .....	9
2.1.5. Incidência dos metais pesados em estudo em águas de superfície – caso de Portugal..	12
2.2. Tratamento de águas com metais pesados.....	13
2.2.1. Tipos de tratamento aplicáveis – vantagens e desvantagens .....	13
2.2.2. Adsorção e adsorventes comuns para metais pesados.....	15
2.2.3. Isotérmicas de equilíbrio .....	16
2.2.4. Cinética de adsorção.....	18
2.2.5. Seletividade do adsorvente.....	19
2.2.6. Regeneração e reutilização dos adsorventes.....	20
2.2.7. Recuperação de metais pesados .....	20
2.3. Aerogéis à base de sílica como adsorventes.....	22
2.3.1. Propriedades típicas e aplicações dos aerogéis à base de sílica .....	22
2.3.2. Síntese de aerogéis de sílica organicamente modificados .....	23
2.3.3. Aerogéis modificados com grupos amina para captura de metais pesados .....	29
3. Parte Experimental .....	35
3.1. Materiais.....	35
3.2. Síntese de aerogéis de sílica funcionalizados.....	35
3.3. Caracterização dos aerogéis .....	36
3.4. Desempenho dos aerogéis em adsorção .....	38
3.4.1. Cinética de adsorção para os metais em estudo e misturas destes.....	38
3.5. Regeneração dos aerogéis e recuperação dos metais .....	39
4. Resultados obtidos e discussão.....	41

4.1.	Amostras de aerogel sintetizado.....	41
4.2.	Avaliação do desempenho de adsorção.....	42
4.2.1.	Testes de cinética de adsorção.....	42
4.2.2.	Estudos de seletividade .....	47
4.3.	Avaliação do desempenho dos processos de dessorção .....	49
4.4.	Ciclos de adsorção-dessorção.....	51
4.5.	Avaliação do desempenho do processo de eletrodeposição .....	53
5.	Conclusão e perspectivas futuras .....	55
6.	Referências .....	57

# Índice de Figuras

Figura 1.1. Fontes de metais pesados em países desenvolvidos (adaptado de [6]).	1
Figura 1.2. Preço do cobre ao longo dos últimos 5 anos (adaptado de [14]).	2
Figura 1.3. Preço do níquel ao longo dos últimos 5 anos (adaptado de [15]).	3
Figura 2.1. Distribuição das espécies Cu(II), Ni(II), Pb(II) e Cd(II) em função do pH (adaptado de [22–25]).	6
Figura 2.2. Cadeia de contaminação dos metais pesados (adaptado de [29]).	7
Figura 2.3. Valor de mercado do níquel de 2004 até 2019 (adaptado de [61]).	11
Figura 2.4. Célula eletroquímica (adaptado de [106]).	21
Figura 2.5. Velocidade relativa da hidrólise e da condensação de silicatos em função do pH (adaptado de [113]).	25
Figura 2.6. Nanoestrutura dos géis de sílica (adaptado de [120]).	26
Figura 2.7. Velocidade relativa dos fenómenos que ocorrem ao longo do período de envelhecimento (adaptado de [113]).	27
Figura 2.8. Transição líquido-gás para as secagens a pressão ambiente, supercrítica e criogénica (adaptado de [110, 115]).	29
Figura 3.1. Morfologia da superfície dos aerogéis sintetizados observada através do SEM (retirado de [112]).	37
Figura 4.1. Aerogéis obtidos após secagem supercrítica e respetiva massa volúmica <i>bulk</i> .	42
Figura 4.2. Resultados dos testes cinéticos de adsorção para soluções com apenas um ião metálico.	43
Figura 4.3. Resultados dos testes cinéticos de adsorção para soluções com uma mistura de dois iões metálicos.	45
Figura 4.4. Gráfico de seletividade.	48
Figura 4.5. Comparação das cinéticas de cobre.	48



# Índice de Tabelas

Tabela 2.1. Valores de toxicidade para os metais pesados em estudo (compilado de [32–35]).	8
Tabela 2.2. Valores limites de concentração dos metais pesados em estudo (compilado de [32, 47]).	9
Tabela 2.3. Propriedades dos metais pesados em estudo (compilado de [48–54]).	10
Tabela 2.4. Quantidade de metais pesados presentes em águas nacionais (compilado de [32]).	13
Tabela 2.5. Vantagens e desvantagens dos processos físico-químicos utilizados no tratamento de águas com metais pesados (adaptado de [73–75]).	14
Tabela 2.6. Modelos de isotérmicas mais comuns para descrever a adsorção de metais pesados, nas formas original e linear (adaptado de [86, 87]).	17
Tabela 2.7. Modelos cinéticos mais relevantes para descrever a adsorção de metais pesados, nas formas diferencial e integrada (adaptado de [94]).	19
Tabela 2.8. Valores típicos de propriedades dos aerogéis de sílica (compilado de [113–115]).	23
Tabela 2.9. Aerogéis de sílica funcionalizados com grupos amina para adsorção de Cu(II), Ni(II), Pb(II) e Cd(II).	31
Tabela 3.1. Propriedades estruturais do aerogel sintetizado [112].	36
Tabela 4.1. Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo- 1ª e 2ª ordens, para descrição das cinéticas de adsorção de um íon metálico.	43
Tabela 4.2. Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo- 1ª e 2ª ordens, para descrição das cinéticas de adsorção das misturas com dois íons metálicos.	46
Tabela 4.3. Estudo de seletividade do aerogel.	47
Tabela 4.4. Eficiência dos diferentes agentes regenerantes.	49
Tabela 4.5. Capacidade dessortiva dos diferentes agentes regenerantes.	50
Tabela 4.6. Eficiência da dessorção para diferentes tempos de contacto.	51
Tabela 4.7. Ciclos de adsorção-dessorção.	52
Tabela 4.8. Análise elemental do aerogel antes e após um ciclo adsorção-dessorção.	53
Tabela 4.9. Eficiência do processo de eletrodeposição.	54



## Acrónimos e siglas

A <sub>2</sub> PTES	3-(2-aminoetilamino)propil]trietoxissilano
A <sub>2</sub> PTMS	3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxissilano
A <sub>3</sub> PTES	3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil-trietoxissilano
A <sub>3</sub> PTMS	3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil-trimetoxissilano
APTES	3-aminopropiltriétoxisilano
APTMS	3-aminopropiltrimetoxissilano
BET	Brunauer, Emmett, Teller
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético ( <i>Ethylenediamine Tetraacetic Acid</i> )
FAAS	Espectroscopia de absorção atômica com chama ( <i>Flame Atomic Absorption Spectroscopy</i> )
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier ( <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )
HSAB	<i>Hard and Soft Acids and Bases</i>
HTSCD	Secagem supercrítica de alta temperatura ( <i>High-Temperature SuperCritical Drying</i> )
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LTSCD	Secagem supercrítica de baixa temperatura ( <i>Low-Temperature SuperCritical Drying</i> )
M	Metal pesado
MPTMS	(3-mercaptopropil)trimetoxissilano
MTES	Metiltriétoxisilano
OR	Grupo alcóxido
ORMOSIL	Sílica Organicamente Modificada ( <i>ORganically Modified SILica</i> )
R	Grupo alquilo ou arilo
R'	Grupo orgânico
SEM	Microscopia Eletrônica de Varrimento ( <i>Scanning Electron Microscopy</i> )
TEOS	Tetraetilortossilicato

TMOS	Tetrametilortossilicato
UC	Universidade de Coimbra

## Nomenclatura

$1/n_F$	Fator de heterogeneidade	-
$C_0$	Concentração inicial	$\text{mg.L}^{-1}$
$C_e$	Concentração de equilíbrio	$\text{mg.L}^{-1}$
$C_t$	Concentração até tempo de contacto t	$\text{mg.L}^{-1}$
$DL_{50}$	Dose letal mediana	$\text{mg.kg}^{-1}$ peso corporal
$E^0$	Potencial-padrão de redução	V
$k_1$	Constante de tempo da cinética de pseudo-1ª ordem	$\text{min}^{-1}$
$k_2$	Constante de tempo da cinética de pseudo-2ª ordem	$\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$
$K_F$	Constante de Freundlich	$(\text{mg.g}^{-1})(\text{L.mg}^{-1})^{1/n_F}$
$K_L$	Constante de Langmuir	$\text{L.mg}^{-1}$
$m$	Massa de adsorvente	g
$q_1$ e $q_2$	Quantidade molar adsorvida	mol
$q_e$	Capacidade de adsorção	$\text{mg.g}^{-1}$
$q_m$	Capacidade máxima de adsorção (modelo de Langmuir)	$\text{mg.g}^{-1}$
$q_t$	Capacidade de adsorção até tempo de contacto t	$\text{mg.g}^{-1}$
$RE$	Eficiência de remoção	%
$R_L$	Fator de separação	-
$S_{BET}$	Área de superfície específica pelo método BET	$\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
$t$	Tempo de contacto de adsorção	min
$t_{eq}$	Tempo de equilíbrio de adsorção	min
TDI	<i>Tolerable Daily Intake</i>	$\mu\text{g.dia}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ peso corporal
$V$	Volume de solução de catião metálico	L
$V_{\text{poros}}$	Volume dos poros	$\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$

$v_{rel}$	Velocidade relativa	-
$\alpha_{1,2}$	Seletividade	-
$\mathcal{A}$	Total de locais específicos de adsorção	%
$\rho_{bulk}$	Massa volúmica de <i>bulk</i>	$\text{g.cm}^{-3}$
$\rho_{esqueleto}$	Massa volúmica de esqueleto	$\text{g.cm}^{-3}$

# 1. Introdução

## 1.1. Motivações

A poluição ambiental é um problema global que leva a grandes e possivelmente irreversíveis alterações nos ecossistemas do planeta. A contaminação através de metais pesados é uma das mais preocupantes, pois compromete a saúde humana e o equilíbrio ambiental, já que estes não se degradam e, portanto, acumulam-se, o que aumenta bastante a sua concentração nos organismos e no ambiente [1, 2].

Os metais pesados podem ser divididos em dois tipos: essenciais e não essenciais. Os essenciais, como por exemplo o cobre, são necessários em concentrações bastante pequenas para os organismos vivos, sendo conhecidos como micronutrientes. Os não essenciais, tais como o chumbo, são tóxicos para qualquer organismo. De realçar que qualquer metal pesado em concentrações altas é significativamente tóxico [3].

A emissão e consequente contaminação de solos e águas através de metais pesados deve-se principalmente a processos industriais, atividades mineiras, uso de fertilizantes, deposição de produtos com grande teor de metais, resíduos de gasolina com chumbo e tintas, uso de pesticidas, entre outros, como se descreve na figura 1.1 [4–6]. Para a remediação dos sistemas contaminados com metais pesados, podem usar-se vários métodos, ditos tradicionais, tais como permuta iónica, precipitação química, coagulação, processos de membranas, entre outros, os quais se têm demonstrado pouco eficientes e, por vezes, dispendiosos [2, 7, 8]. Surge assim a necessidade de desenvolver materiais ou técnicas capazes de remover estes poluentes [2].

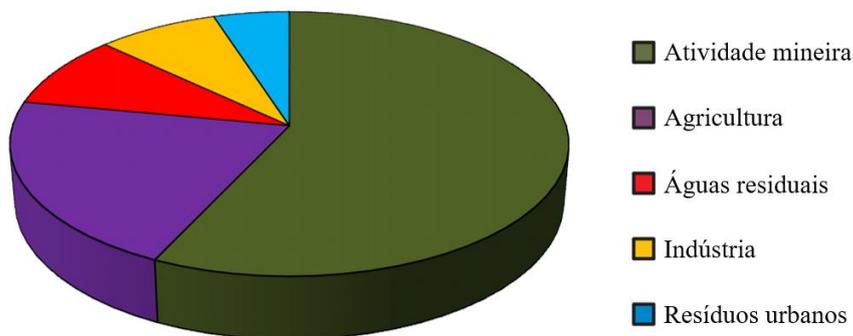


Figura 1.1. Fontes de metais pesados em países desenvolvidos (adaptado de [6]).

Uma forma de remoção de metais pesados bastante utilizada devido à sua simplicidade, alta eficiência e baixo custo é a adsorção [9, 10]. Este método pode apresentar também uma grande seletividade para iões metálicos, se o adsorvente for funcionalizado para tal [11]. Os catiões metálicos, quando dispersos em meios aquosos, são a forma química mais preocupante dos metais pesados, devido à sua mobilidade e biodisponibilidade [1].

Os géis de sílica (xerogéis ou aerogéis) são materiais nanoestruturados com elevada porosidade e área de superfície, e elevada versatilidade em termos de química de superfície, propriedades muito importantes para os adsorventes [1, 12]. Estes materiais podem, portanto, dar resposta ao problema descrito anteriormente.

Esta questão ambiental é a motivação para a realização deste trabalho, onde se irá efetuar a síntese de materiais adsorventes, com elevada capacidade de remoção de metais pesados em solução aquosa, e a sua regeneração para posterior recuperação e reutilização dos metais, numa perspetiva de desperdício zero. Assim, os metais a testar neste trabalho são o cobre, o níquel, o chumbo e o cádmio, devido ao valor económico e aos benefícios para a sociedade que apresentam os dois primeiros (figuras 1.2 e 1.3) e devido às consequências que acarretam para a saúde humana, no caso do chumbo (limite em algumas carnes é de  $0.1 \text{ mg.kg}^{-1}$  peso corporal) e do cádmio (limite em algumas carnes é de  $0.05 \text{ mg.kg}^{-1}$  peso corporal) [13].

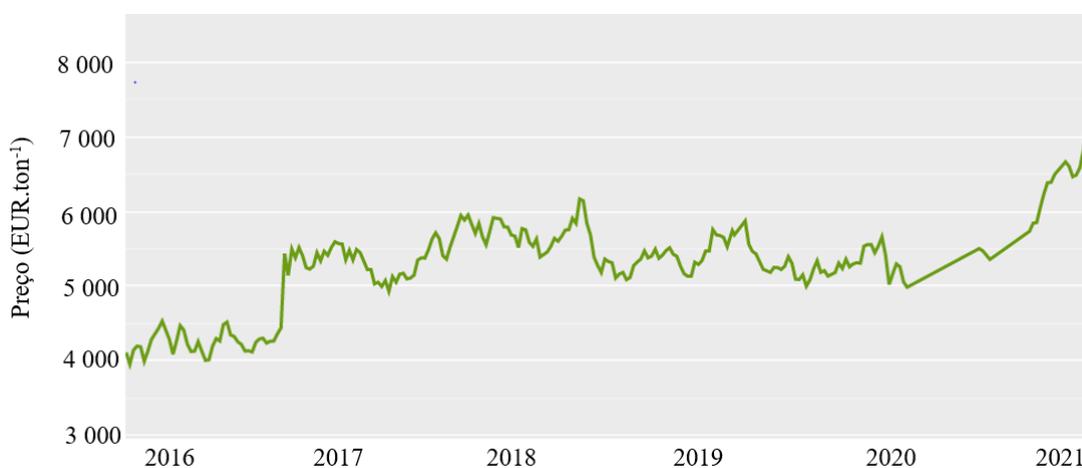


Figura 1.2. Preço do cobre ao longo dos últimos 5 anos (adaptado de [14]).



Figura 1.3. Preço do níquel ao longo dos últimos 5 anos (adaptado de [15]).

## 1.2. Objetivos

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de aerogéis à base de sílica que atuem como adsorventes de metais pesados, nomeadamente cobre, níquel, chumbo e cádmio. Nesta síntese são introduzidos ligandos com grupos amina que irão permitir uma complexação eficiente dos metais na superfície do gel.

Os aerogéis obtidos devem apresentar propriedades características de bons adsorventes, que resultem numa boa capacidade de adsorção de metais pesados. Assim, os materiais sintetizados serão caracterizados em relação à sua estrutura química, porosidade e área de superfície.

De seguida, estes materiais serão submetidos a testes de cinética e equilíbrio de adsorção, colocando-os em contacto com os metais pesados em meio aquoso, avaliando-se a eficiência da adsorção com um só metal e a seletividade com combinações de dois metais.

Por fim, após o processo de adsorção, o aerogel selecionado será submetido a uma etapa de regeneração na qual se pretende recuperar os metais com valor económico, como também avaliar a viabilidade de reuso do aerogel, numa lógica de economia circular.



## **2. Fundamentos Teóricos**

Ao longo deste capítulo irão ser apresentados os fundamentos teóricos necessários para a realização deste trabalho.

### **2.1. Metais pesados**

Metal pesado é um termo utilizado para designar um grupo de elementos da tabela periódica, no qual se encontram todos os metais e semimetais que apresentam uma massa volúmica superior a  $4 \text{ g cm}^{-3}$  [1]. Para além disso, são também substâncias bastante tóxicas em concentrações baixas, biocumulativas e de difícil biodegradação [1, 11, 16, 17]. Podem apresentar-se em variadas formas químicas originando diferentes níveis de toxicidade, sendo a forma mais perigosa para o meio ambiente, a catiónica. Esta forma livre dos metais, pode ser encontrada em cursos de água e em aquíferos e é caracterizada por grande mobilidade, fácil absorção por microrganismos e lixiviação, acarretando graves problemas para os ecossistemas [18].

#### **2.1.1. Efeito dos metais pesados no ambiente**

Tanto o aumento e desenvolvimento das indústrias, como a evolução da tecnologia, levam à descarga de uma maior quantidade de poluentes no meio ambiente. A presença de metais pesados nestes efluentes acarreta grandes problemas ambientais [19], pois resulta numa acumulação muito significativa nos solos e cursos de água [1]. Face a esta problemática, foram surgindo cada vez mais normas e restrições para limitar a presença de metais pesados no ambiente e, portanto, a resolução deste problema tornou-se num dos tópicos mais importantes da engenharia e da ciência ambientais [2, 4].

A presença de metais pesados ocorre de forma natural nos solos, mas tem vindo a aumentar significativamente devido a atividades antropogénicas, sendo estas a maior fonte destes poluentes [5, 20]. Desta forma, a capacidade dos solos cumprirem as suas funções ecológicas, tais como o ciclo do carbono e trocas de energia, tem vindo a diminuir [21], principalmente porque os metais permanecem neste por um longo período de tempo [5]. Algumas das reações que acontecem no solo, tais como ácido-base, precipitação/dissolução, oxidação-redução, sorção ou troca iónica, podem influenciar a mobilidade e a especiação dos

metais pesados (alteração na forma química por associação com outros elementos, esquematizada na figura 2.1). A extensão destes processos é condicionada pelas propriedades do solo, tais como o pH, a densidade, a força iônica e a presença de matéria orgânica [5, 20].

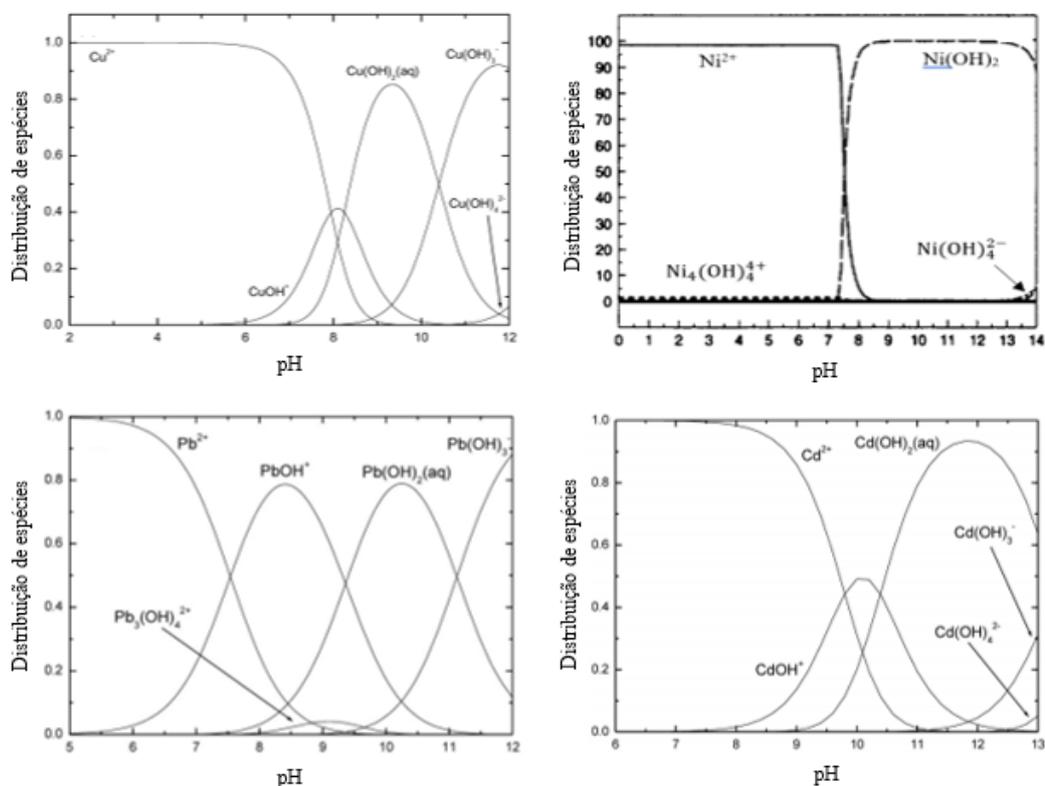


Figura 2.1. Distribuição das espécies Cu(II), Ni(II), Pb(II) e Cd(II) em função do pH (adaptado de [22–25]).

Também nos cursos de água há uma grande quantidade de metais pesados, provenientes quase na sua totalidade de atividades antropogénicas, nomeadamente das indústrias e dos centros urbanos. Os metais pesados podem ser encontrados à superfície, dissolvidos, em suspensão ou sedimentados, e através dos cursos e das correntes de água percorrem grandes distâncias em curtos períodos de tempo, levando à rápida contaminação dos meios aquáticos envolventes. Deste modo, todos os organismos vivos podem ser contaminados, comprometendo o equilíbrio do ecossistema aquático [26, 27].

A presença de muitos metais pesados no meio ambiente ultrapassa os limites recomendados em múltiplos casos, ameaçando todas as formas de vida [1]. Estes podem ser acumulados por organismos vivos, o que se tornou num problema ambiental e de saúde a nível mundial [10].

Apesar da presença de alguns metais pesados em concentrações pequenas levar a que as plantas cresçam e se desenvolvam mais rapidamente, caso a concentração desses metais atinja

níveis elevados, os seus efeitos diretos nas plantas tornam-se bastante prejudiciais. Alguns dos efeitos verificam-se, por exemplo, quando o número de microrganismos benéficos para o solo sofre um decréscimo devido à alta concentração de metais pesados, o que leva a uma redução da decomposição da matéria orgânica, diminuindo os nutrientes do solo. A absorção de metais pesados por parte das plantas, faz com que estes entrem para a cadeia alimentar. Um outro efeito é a perda da vegetação devido aos efeitos tóxicos que estes poluentes têm nas plantas (fitotoxicidade) [20].

### 2.1.2. Efeito dos metais pesados na saúde humana

Além de afetarem negativamente todo o tipo de ecossistema, os metais pesados também afetam a vida humana. Com a contaminação de microrganismos e de plantas, a presença de metais pesados na cadeia alimentar passou a ser habitual. Assim, a entrada destes no corpo humano pode ocorrer de diversas formas, tais como a partir de comida, água, ar ou em contacto direto com a pele [8, 17]. A cadeia de contaminação normalmente segue uma determinada ordem: a indústria e as atividades agrícolas dispersam os metais pesados diretamente pela atmosfera, solo e água; de seguida estas são incorporadas na cadeia alimentar e, por fim, chegam ao ser humano [28], tal como se esquematiza na figura 2.2.

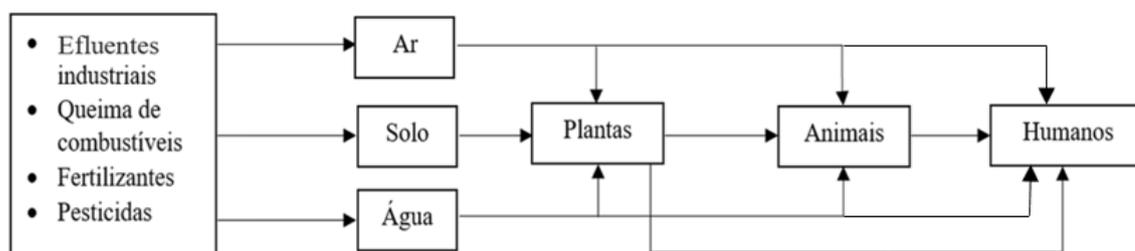


Figura 2.2. Cadeia de contaminação dos metais pesados (adaptado de [29]).

Alguns metais pesados são absolutamente necessários para manter uma boa saúde, pois são nutrientes essenciais em certas funções do corpo e, portanto, a falta destes pode causar determinados sintomas ou mesmo doenças. Por exemplo, a deficiência de cobre pode causar fadiga, anemia e um número reduzido de glóbulos brancos. Apesar disso, se acima das concentrações desejáveis, é extremamente tóxico e perigoso para o organismo [28, 30].

Quando em excesso no corpo humano, os metais pesados são transportados para células e tecidos, onde destroem proteínas e ácidos nucleicos, acabando com as suas funções celulares. Podem afetar o sistema nervoso central, danificar os constituintes do sangue e órgãos vitais

como pulmões, rins, entre outros. A exposição cumulativa provoca a degeneração física, muscular e neurológica, podendo mesmo causar algum tipo de cancro e, em casos mais graves, levar à morte [16, 28, 30].

É, portanto, crucial a resolução desta problemática a todos os níveis. Por isso mesmo, têm sido publicadas normas que regulam as emissões de metais pesados, de modo a tentar diminuir o grau de contaminação existente. Estas restrições foram definidas de acordo com a toxicidade de cada metal pesado [5].

### 2.1.3. Toxicidade e Regulamentação

Visto que ao longo do trabalho os metais pesados que irão ser testados são o cobre, o níquel, o chumbo e o cádmio, esta secção apenas incluirá as limitações de emissão e características destes metais.

A toxicidade de um metal pesado representa a capacidade deste causar efeitos nocivos e indesejáveis nos seres vivos. Inclui também os efeitos sobre o organismo ou parte deste, como órgãos ou células e até sobre alguma atividade característica destes. A toxicidade depende de alguns fatores como dose, tempo de exposição e das características do ser exposto [31]. A tabela 2.1 apresenta os valores de dose letal para os metais em estudos.

Tabela 2.1. Valores de toxicidade para os metais pesados em estudo (compilado de [32–35]).

	Cobre	Níquel	Chumbo	Cádmio
<b>DL<sub>50</sub> (mg.kg<sup>-1</sup> peso corporal)</b>	5.6	350 <sup>a</sup>	450 <sup>b</sup>	5.2
<b>TDI (µg.dia<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup> peso corporal) – <i>Environment and Health Information System</i></b>	140	4.4	3.6	1

\* DL<sub>50</sub> – Dose Letal mediana; TDI – *Tolerable Daily Intake*.

<sup>a</sup> valor de acetato de níquel em ratos

<sup>b</sup> dose letal por via oral

Em seguida apresentam-se os riscos para a saúde humana associados à exposição aos metais em estudo neste trabalho:

- O cobre é um elemento essencial à vida humana, mas provoca anemia, vómitos e diarreia quando se encontra em concentrações mais elevadas, e pode levar a falhas por parte de vários órgãos e até mesmo à morte [36–38].

- O níquel pode causar vômitos, náuseas, diarreia, desconforto abdominal, dor de cabeça, tonturas, dermatite e tosse, podendo também provocar doenças cardiovasculares, de rins e cancro do sistema respiratório [39, 40].
- O chumbo causa sérios problemas no sistema nervoso central, nos rins, no sistema cardiovascular, no sangue, no sistema reprodutivo e nos ossos. A sua acumulação em tecidos e ossos pode provocar dormência das mãos, dor de cabeça, diarreia e anemia, e inibe o desenvolvimento natural das crianças, tanto fisicamente como mentalmente [31, 41, 42].
- O cádmio provoca danos significativos no sistema respiratório, nos rins, no sistema reprodutivo e danifica os ossos. Pode, por isso, provocar cancro. Alguns sintomas da acumulação deste metal no organismo são a destruição de glóbulos vermelhos, náuseas, diarreia, problemas musculares, degradação do sistema renal, problemas pulmonares e deformação óssea [43–46].

Assim, foram definidos valores limite para as quantidades destes poluentes presentes na água para consumo humano, na água para irrigação e nos solos. Estes valores encontram-se resumidos na tabela 2.2.

Tabela 2.2. Valores limites de concentração dos metais pesados em estudo (compilado de [32, 47]).

	Cobre	Níquel	Chumbo	Cádmio	
Água para consumo humano ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) – <i>Council of the European Union</i>	2000	20	10	5	
Água para Irrigação ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) – Ministério do Ambiente	200	500	5000	10	
Solos ( $\text{mg.kg}^{-1}$ matéria seca)	pH $\leq$ 5.5	50	30	50	1
	$5.5 \leq$ pH $\leq$ 7	100	75	300	3
	pH $>$ 7	200	110	450	4

#### 2.1.4. Características dos metais pesados em estudo

Na tabela 2.3 constam algumas propriedades dos metais pesados em estudo, seguindo-se um enquadramento técnico-económico dos elementos para o presente trabalho.

Tabela 2.3. Propriedades dos metais pesados em estudo (compilado de [48–54]).

	<b>Cobre</b>	<b>Níquel</b>	<b>Chumbo</b>	<b>Cádmio</b>
<b>Densidade a 20°C (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	8.96	8.91	11.29	8.65
<b>Número atômico</b>	29	28	82	48
<b>Massa Atômica (g.mol<sup>-1</sup>)</b>	63.54	58.69	207.19	112.40
<b>Ponto de fusão (°C)</b>	1083	1453	327.5	321
<b>Ponto de ebulição (°C)</b>	2567	2732	1744	765
<b>Estados de oxidação</b>	0, +1, +2	0, +2	+2, +4	+2

### **Cobre (Cu)**

O cobre é um metal pesado necessário à vida humana em baixas quantidades, apresentando um importante papel na produção de glóbulos vermelhos e na manutenção dos sistemas nervoso e imunitário [55]. Além de contribuir para estas funções vitais, o cobre é também um material de grande interesse económico devido às suas propriedades, que promovem a utilização deste em variadas aplicações. As características que mais se destacam são a sua boa condutividade elétrica, boa condutividade térmica e resistência à corrosão, que levam a que a maioria do cobre produzido mundialmente seja utilizado no setor elétrico. O restante, por norma, é combinado com outros metais de modo a formar ligas metálicas [50, 56].

O cobre e as ligas metálicas formadas com este apresentam um vasto leque de aplicações, pois têm propriedades que se adequam a várias necessidades. Algumas destas aplicações são utensílios de cozinha, cabos elétricos, aplicações em arquitetura, eletrodos, canalizações, entre muitas outras [57]. Devido a toda a utilidade que o cobre tem tanto em termos de saúde como em termos de bens materiais, o seu valor comercial é elevado. Em Janeiro de 2021, o valor de metal era cerca de 14 500 €.ton<sup>-1</sup> [14].

### **Níquel (Ni)**

O níquel é utilizado em várias aplicações que trazem benefícios para a sociedade, tais como purificação do ar, da água, equipamentos e utensílios de cozinha e mesmo na saúde. O níquel e as ligas metálicas formadas com este estão presentes em todo o tipo de indústrias modernas e eficientes, tendo, por isso, um elevado valor comercial [58].

Tal como as ligas metálicas com cobre, também as que possuem níquel na sua composição têm aplicação em inúmeras áreas, devido às características que o níquel evidencia,

tais como ser bastante dúctil, apresentar uma grande resistência à corrosão e à oxidação e ser reciclável. Assim, o níquel e as suas ligas metálicas têm utilização em materiais de cozinha, como talheres, em arquitetura e construção civil, em meios de transporte, na indústria, em tubagens e equipamentos, entre outros [58, 59].

Apesar das consequências que a absorção de níquel traz para a saúde humana, este parece ser um elemento essencial à vida humana, em baixas quantidades. No entanto, nunca foi diagnosticado algum tipo de problema devido à falta deste metal, porque, possivelmente, a quantidade ingerida através da comida e da água é a necessária para o bom funcionamento do organismo humano [60].

No que toca ao valor de mercado deste metal, este tem sido algo irregular, tendo atingido o valor de ~16000 €/ton em 2019, o mais elevado dos últimos 4 anos. Este valor ainda se encontra bastante distante dos cerca de 50000 €/ton atingido em 2007 e tudo indica que assim continuará durante os próximos anos [61]. O valor do níquel ao longo dos últimos anos encontra-se representado na figura 2.3.



Figura 2.3. Valor de mercado do níquel de 2004 até 2019 (adaptado de [61]).

### **Chumbo (Pb)**

O chumbo apresenta uma série de características, como elevada densidade, baixo ponto de fusão, ductilidade e é relativamente inerte à oxidação, que são favoráveis à sua utilização em várias aplicações. No entanto, a sua elevada toxicidade e as respetivas consequências para a saúde humana, faz com que não seja utilizado em todas as aplicações para as quais as suas características se adequam.

Ainda assim, devido à sua abundância e baixo custo, é ainda usado em baterias, munições, algumas tintas, entre outros exemplos [62, 63].

### **Cádmio (Cd)**

O cádmio apresenta determinadas propriedades, tais como resistência à corrosão, baixo ponto de fusão, grande ductilidade e grandes condutividades térmica e elétrica, que o tornam adequado para várias aplicações industriais [64]. Destas, as que mais se destacam são a produção de baterias, revestimentos e chapas, pigmentos, plásticos e produtos sintéticos e, tal como todos os anteriores, em ligas metálicas [65].

Devido às graves consequências que o cádmio traz para a saúde humana, a sua utilização é limitada a certos materiais. Deste modo, o valor de mercado do cádmio é bastante baixo o que tem levado ao desenvolvimento de novas aplicações, as quais poderão vir a ser novas fontes emissoras deste metal [66].

### **2.1.5. Incidência dos metais pesados em estudo em águas de superfície – caso de Portugal**

Desde muito cedo que a análise de águas de superfície mostrou a presença dos metais pesados em estudo, muitas vezes em grandes quantidades. Com a introdução das restrições que delimitam as emissões destes poluentes, os seus valores têm vindo a diminuir, ainda que, em alguns locais, estes valores continuam acima ou muito próximos dos limites definidos [67, 68].

A nível Europeu os rios têm sido alvo deste tipo de análise, com o objetivo de diminuir a quantidade de metais pesados neles presentes, de modo a que o equilíbrio natural dos ecossistemas não seja afetado. Alguns dos rios sujeitos a análises foram os rios Danúbio [69], Reno, Elba, Escalda, Weser e Mosa [70], nos quais se verifica a presença de cobre, níquel, chumbo e cádmio, entre outros metais.

Também em Portugal há vários estudos que comprovam a presença de metais pesados nas águas. Deste modo, é possível avaliar formas de evitar ou reduzir este tipo de poluição e definir o tipo de tratamento necessário para que se possam utilizar estas águas. A quantidade de metais pesados presentes em águas portuguesas encontra-se descrita na tabela 2.4, para os quatro metais em estudo.

Tabela 2.4. Quantidade de metais pesados presentes em águas nacionais (compilado de [32]).

Locais		Cobre	Níquel	Chumbo	Cádmio
Alto da Várzea <sup>(a)</sup> ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	AC	80	10.78	50.7	4.29
	AI	78	10	50	4.3
S. Francisco de Assis <sup>(a)</sup> ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	AC	20	<sup>(b)</sup>	23.1	0.36
	AI	10	<sup>(b)</sup>	0.3	0.4
Lagoa de Paramos ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )	AC	40	<sup>(b)</sup>	38	<sup>(b)</sup>
	AI	30	<sup>(b)</sup>	50	<sup>(b)</sup>

\* AC – Água para Consumo; AI – Água de Irrigação.

<sup>(a)</sup> cursos de água em torno de minas (mina de rádio e mina de tungstênio, respetivamente).

<sup>(b)</sup> não apresenta valores

## 2.2. Tratamento de águas com metais pesados

A contaminação dos sistemas aquáticos é um problema ambiental extremamente sério e, portanto, é necessário o desenvolvimento de tecnologia eficiente para a remoção de poluentes desse meio, nomeadamente os metais pesados [71]. Os últimos encontram-se nas águas em diversas formas: solúveis ou insolúveis, oxidados ou reduzidos, precipitados, adsorvidos, entre outras. Assim, o tratamento utilizado para remover metais pesados tem de ser selecionado de acordo com as formas existentes na água a tratar. Outra alternativa é converter os metais pesados para uma forma compatível com o tipo de remoção que se pretende utilizar [72].

### 2.2.1. Tipos de tratamento aplicáveis – vantagens e desvantagens

As técnicas de remoção de metais pesados consistem num conjunto de processos físicos, químicos e biológicos. Os processos físico-químicos utilizados na remoção de metais pesados em meios aquosos são precipitação química, coagulação/floculação, oxidação ou redução, flotação, adsorção, permuta iónica, tratamento eletroquímico e filtração por membranas. No entanto, a maioria destes ou são demasiado dispendiosos ou não apresentam eficiência elevada [71, 73].

As principais vantagens e desvantagens dos processos físico-químicos utilizados mais frequentemente no tratamento de águas contaminadas com metais pesados encontram-se resumidas na tabela 2.5.

Tabela 2.5. Vantagens e desvantagens dos processos físico-químicos utilizados no tratamento de águas com metais pesados (adaptado de [73–75]).

Processo de tratamento	Vantagens	Desvantagens
<b>Precipitação química</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tecnologia e equipamento simples</li> <li>• Baixo custo e bastante eficiente para metais</li> <li>• Não é seletivo</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Uso excessivo de químicos</li> <li>• Ineficaz para pequenas concentrações de metais</li> <li>• Produção excessiva de lamas</li> </ul>
<b>Flotação</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Grande seletividade para metais</li> <li>• Tempo de retenção baixo</li> <li>• Boa eficiência</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Grandes custos iniciais</li> <li>• Custos de energia</li> <li>• Necessidade de químicos</li> <li>• Seletividade dependente do pH</li> </ul>
<b>Permutação iónica</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Processo rápido e eficiente</li> <li>• Não há formação de lamas</li> <li>• Obtenção de água com boa qualidade</li> <li>• Boa seletividade</li> <li>• Regeneração das resinas</li> <li>• Eficiente para remoção e recuperação de metais</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Custos bastante elevados</li> <li>• Difícil de utilizar em grande escala</li> <li>• Sensível ao pH do efluente</li> </ul>
<b>Coagulação/floculação</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Simplicidade de processo</li> <li>• Relativamente económico</li> <li>• Capacidade de inativação bacteriana</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produção de uma grande quantidade de lamas</li> <li>• Requer o uso de outros químicos</li> </ul>
<b>Filtração por membranas (osmose inversa, ultrafiltração, nanofiltração)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Simples, rápido e eficiente mesmo em altas concentrações</li> <li>• Processo amigo do ambiente</li> <li>• Alta qualidade da água obtida</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Seletividade inadequada</li> <li>• Elevado consumo de energia</li> <li>• Elevados custos de manutenção e de operação</li> </ul>
<b>Tratamento eletroquímico</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eficiente para recuperação de metais</li> <li>• Processo rápido e com rendimento elevado</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Preço relativamente elevado do equipamento</li> <li>• Altos custos de manutenção</li> <li>• Requer outros tratamentos adicionais</li> </ul>
<b>Adsorção</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tecnicamente simples</li> <li>• Elevada eficiência</li> <li>• Obtenção de água de grande qualidade</li> <li>• Fácil controlo e manutenção</li> <li>• Facilidade em utilizar juntamente com outras técnicas</li> <li>• Baixo custo se regenerável</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dependente do pH do efluente</li> <li>• Requer funcionalização química</li> <li>• Pode haver dificuldade de regeneração do adsorvente</li> </ul>

## 2.2.2. Adsorção e adsorventes comuns para metais pesados

O tratamento de águas residuais com metais pesados através da adsorção apresenta bons resultados quer em termos económicos, quer em termos técnicos. A eficiência e sucesso desta técnica baseia-se na possibilidade de desenvolver adsorventes com elevada capacidade em reter iões metálicos, sendo que a regeneração do adsorvente é também um aspeto importante [76].

Antes de mais é necessário esclarecer o significado dos termos sorção, adsorção e absorção. Assim sendo, adsorção é o enriquecimento da superfície de um sólido impermeável com compostos individuais (átomos, moléculas ou iões), através de forças intermoleculares fracas. Já a absorção é quando os mesmos compostos são armazenados num determinado volume de um material permeável. Um exemplo que ajuda a perceber melhor a diferença entre um e outro processo é quando ao secar loiça com um pano, este absorve as moléculas de água que se encontram adsorvidas na superfície da loiça [77]. Por último, o processo de adsorção é descrito através de 4 etapas consecutivas: (i) transporte do adsorbato (partículas a adsorver) na solução líquida; (ii) difusão através do filme líquido que envolve as partículas do adsorvente; (iii) difusão do adsorbato no interior dos poros e ao longo das suas paredes (difusão intraparticular) e (iv) adsorção/dessorção do adsorbato na superfície sólida do adsorvente [78].

Consoante o tipo de interação que há entre o adsorbato e o adsorvente, a adsorção poderá ser classificada em dois tipos [79, 80]:

- Adsorção física, em que a ligação entre o adsorbato e o adsorvente se deve a forças de van der Waals e, portanto, não há qualquer especificidade para o tipo de partícula ou molécula que é adsorvida. Devido às forças de ligação fracas, as moléculas adsorvidas conseguem mover-se ao longo da superfície do adsorvente. A adsorção pode ocorrer em monocamada ou multicamada. Ocorre de forma relativamente rápida, com um calor de adsorção baixo e é, de uma forma geral, reversível.
- Adsorção química, na qual se formam ligações covalentes e iónicas entre o adsorbato e o adsorvente. De um modo geral, estas ligações são específicas e irreversíveis, envolvendo um maior calor de adsorção do que na adsorção física. As moléculas adsorvidas não apresentam qualquer movimento, pois estão ligadas fortemente a sítios específicos. Ocorre apenas adsorção em monocamada.

Os processos de adsorção são bastante influenciados por diversos fatores, dos quais se destacam o efeito do pH, o efeito da temperatura, concentração inicial e natureza do adsorbato,

tempo de contacto e ainda o tamanho e distribuição dos poros, a área superficial e a carga do adsorvente [80, 81].

Os adsorventes que se utilizam, idealmente, deveriam apresentar as seguintes propriedades [80, 82]:

- Grande capacidade adsortiva de modo a minimizar a quantidade de adsorvente;
- Propriedades de transporte e cinéticas favoráveis a uma maior rapidez dos processos;
- Estáveis tanto em termos químicos, como térmicos;
- Elevada porosidade;
- Resistência mecânica;
- Alta resistência a incrustações;
- Possibilidade de regeneração;
- Baixo custo.

Ainda são alguns os adsorventes que se utilizam na remoção de metais pesados das águas, dos quais se destacam carvão ativado, aluminas, géis de sílica, zeólitos, argilas, resíduos agrícolas e resíduos industriais [83, 84]. De entre todas as propriedades que os adsorventes possuem, aquela que mais se destaca é a presença de uma estrutura bastante porosa, o que leva a uma área superficial também elevada e potencia uma maior capacidade de adsorção [85].

### 2.2.3. Isotérmicas de equilíbrio

A quantidade limite adsorvida de uma determinada substância num processo de adsorção é obtida no estado de equilíbrio. Este verifica-se quando a concentração da substância a adsorver na solução se encontra em equilíbrio dinâmico com a sua concentração já adsorvida [86].

A isotérmica de equilíbrio representa a relação da concentração de adsorvato na superfície do adsorvente,  $q_e$ , em função da concentração do mesmo na solução,  $C_e$ , em equilíbrio, a temperatura e pH constantes [87]. A quantidade de poluente adsorvido no equilíbrio,  $q_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ), e a eficiência da remoção do mesmo poluente,  $RE$  (%), podem ser calculadas pelas equações 1 e 2, respetivamente,

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

$$RE(\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

em que  $C_0$  é a concentração inicial do poluente na solução ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) é a concentração do poluente na solução no equilíbrio,  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a massa de adsorvente utilizada (mg) (a concentração no equilíbrio,  $C_e$ , verifica-se quando  $C_t$  atinge o tempo de equilíbrio, isto é  $t=t_e$ ) [88].

Há um grande número de modelos de isotérmicas para analisar os parâmetros de equilíbrio num processo de adsorção. Os modelos mais comuns para a adsorção de metais pesados são o de Langmuir e o de Freundlich [86, 87]. A formulação matemática de cada modelo encontra-se resumida na tabela 2.6.

Tabela 2.6. Modelos de isotérmicas mais comuns para descrever a adsorção de metais pesados, nas formas original e linear (adaptado de [86, 87]).

Isotérmica	Forma original	Forma linearizada
<b>Langmuir</b>	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (4)$
<b>Freundlich</b>	$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (5)$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n_F} \ln C_e \quad (6)$

A isotérmica de Langmuir (equações 3 e 4), na qual  $K_L$  representa a constante de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) e  $q_m$  representa a capacidade máxima de adsorção (monocamada) ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), é a que melhor se adequa para descrever materiais microporosos. Inicialmente este modelo foi proposto de forma a descrever e quantificar processos de sorção em sítios específicos. Atualmente é usado para descrever processos de adsorção física e química, baseando nas seguintes suposições [87, 89]:

- Número finito de sítios ativos;
- Cada sítio ativo interage apenas com uma molécula de adsorvato, possuindo igual afinidade para adsorção;
- As moléculas de adsorvato localizam-se nos sítios ativos, ocorrendo saturação do adsorvente quando estes são totalmente ocupados;
- Os sítios ativos são energeticamente homogéneos;
- Não há qualquer interação entre moléculas adsorvidas adjacentes;
- Adsorção por monocamada.

De modo a analisar a superfície do adsorvente, surgiu a constante adimensional  $\theta_L$  (equação 7), que permite determinar a taxa de preenchimento da superfície de adsorção [90].

$$\theta_L = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

Com base neste modelo é ainda possível avaliar outra constante adimensional designada por fator de separação,  $R_L$  (equação 8), cujo valor permite saber se a adsorção é favorável ( $0 < R_L < 1$ ), linear ( $R_L = 1$ ) ou irreversível ( $R_L = 0$ ) [91].

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (8)$$

Na isotérmica de Freundlich (equações 5 e 6),  $K_F$  é a constante de Freundlich (em  $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})(\text{L} \cdot \text{g}^{-1})^{1/n_F}$ ) e  $1/n_F$  é o fator de heterogeneidade (quando  $1/n_F > 1$ , a isotérmica é favorável e quando  $1/n_F < 1$ , é desfavorável). Este modelo foi o primeiro a descrever a adsorção não ideal e reversível, sem estar restrita à formação de monocamada, podendo ser aplicado em adsorção multicamada e superfícies de adsorção heterogêneas. Apesar deste modelo descrever a adsorção em superfícies heterogêneas, onde os sítios ativos com maior energia são ocupados primeiro, é bastante criticado pois apresenta grandes limitações de base termodinâmica [91, 92].

#### 2.2.4. Cinética de adsorção

As cinéticas de adsorção permitem-nos obter mais informações acerca do mecanismo de adsorção. Estas, quando complementadas com o estudo das isotérmicas, possibilitam a interpretação mais completa do mecanismo associado ao processo de adsorção. Há certos fatores que influenciam as cinéticas, tais como as características da superfície do adsorvente, a concentração do adsorvato e o volume da solução que está em contacto com o adsorvente [93, 94].

As cinéticas mais comuns e mais importantes para a remoção de metais pesados são as de pseudo-primeira e de pseudo-segunda ordens [94], e as suas formas diferencial e integrada estão sumarizadas na tabela 2.7.

Tabela 2.7. Modelos cinéticos mais relevantes para descrever a adsorção de metais pesados, nas formas diferencial e integrada (adaptado de [94]).

Cinética de adsorção	Forma diferencial	Forma integrada
Pseudo-primeira ordem	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$ (9)	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ (10)
Pseudo-segunda ordem	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$ (11)	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$ (12)

A cinética de pseudo-primeira ordem (equação 9), na qual  $q_t$  e  $q_e$  são, respetivamente, a quantidade de sorbato adsorvida após o tempo  $t$  e após atingir o equilíbrio ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $t$  é o tempo de contacto entre a solução (min) e o adsorvente e  $k_1$  é a constante cinética de adsorção de primeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ ), foi proposta por Lagergren em 1898 para processos de adsorção sólido-líquido [95, 96].

A cinética de pseudo-segunda ordem (equação 11), onde  $k_2$  é a constante cinética de adsorção de segunda ordem ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ), é também conhecida como equação de Ho e McKay e é aquela que mais se utiliza para estudar o processo de adsorção de metais pesados. Esta foi proposta assumindo que a taxa de adsorção é proporcional ao quadrado da quantidade de sítios ativos no adsorvente [95, 97].

Integrando as equações 9 e 11 tendo em conta as condições  $q_t=0$  para  $t=0$  e  $q_t=q_t$  para  $t=t$ , obtêm-se as suas formas integradas (equações 10 e 12, respetivamente), que podem apresentar-se na forma linearizada [94].

### 2.2.5. Seletividade do adsorvente

Quando se fala de misturas de adsorvatos, é importante definir também a seletividade do adsorvente relativamente aos restantes componentes presentes na mistura. A seletividade (equação 13), neste caso, é uma propriedade que traduz o quando um dos componentes da mistura é adsorvido preferencialmente relativamente ao outro ou outros. Desta forma, é possível estudar a afinidade de certos adsorventes para com os metais pesados que nos interessa remover das águas [98, 99].

$$\alpha_{1,2} = \frac{q_1}{q_2} \quad (13)$$

em que  $q_1$  e  $q_2$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) são as quantidades molares adsorvidas dos componentes 1 e 2, respetivamente. Para  $\alpha_{1,2} > 1$ , o componente 1 é adsorvido preferencialmente. Para  $\alpha_{1,2} < 1$ , o componente 2 é adsorvido preferencialmente. No caso em que  $\alpha_{1,2} = 1$ , não há adsorção preferencial [99].

### **2.2.6. Regeneração e reutilização dos adsorventes**

Uma das grandes desvantagens da utilização de adsorventes é a sua utilização única, gerando uma grande quantidade destes que será descartada. Surge então a necessidade de criar métodos regenerativos para poder recuperar e reutilizar os adsorventes, baseados no processo de dessorção (processo inverso ao processo de sorção) [100, 101]. Os métodos já testados revelam diferentes capacidades de regeneração, não havendo um que se destaque relativamente aos outros. As técnicas normalmente utilizadas são lavagem com solventes, processos químicos e eletroquímicos. São exemplos a utilização de ácidos e bases como agentes regenerantes, a lavagem com solventes juntamente com reações de oxidação-redução, entre outros [100, 102].

Um aspeto importante é que o método utilizado preserve as características principais dos adsorventes, ou seja, não cause alterações significativas na massa inicial de adsorvente, na sua estrutura porosa e na sua capacidade adsortiva [100, 102]. Deste modo, será possível a reutilização destes materiais mais do que uma vez, diminuindo a quantidade que é descartada, bem como o custo associado na sua preparação.

### **2.2.7. Recuperação de metais pesados**

Devido ao grande interesse que alguns metais pesados apresentam, foram surgindo várias técnicas que permitem a recuperação destes de soluções aquosas. São exemplos disso os processos eletroquímicos, precipitação, osmose inversa, troca iónica e flotação [103, 104]. De todos estes processos, salientam-se os processos eletroquímicos, visto que são bastante versáteis e as restantes técnicas geram alguns resíduos e/ou são algo dispendiosas [103, 105].

Uma reação eletroquímica verifica-se sempre que há a transferência de eletrões entre dois elétrodos. No âmbito deste trabalho, o tipo de reação eletroquímica que interessa para a remoção do metal da solução aquosa é a eletrólise, mais concretamente, a eletrodeposição. Este processo consiste numa reação de oxidação-redução, onde se utilizam dois elétrodos (cátodo ou elétrodo negativo e ânodo ou elétrodo positivo) parcialmente mergulhados na solução e ligados a uma fonte de corrente elétrica contínua, promovendo um fluxo de eletrões dentro da solução.

Desta forma, no cátodo ocorre a oxidação e, portanto, os íons com carga positiva vão-se acumulando neste eletrodo. Por sua vez, no ânodo ocorre a redução que promove a acumulação de elétrons ou íons com carga negativa. Assim, os metais em solução são recuperados através do cátodo, onde os íons metálicos se vão acumulando [105, 106]. Este processo está ilustrado na figura 2.4.

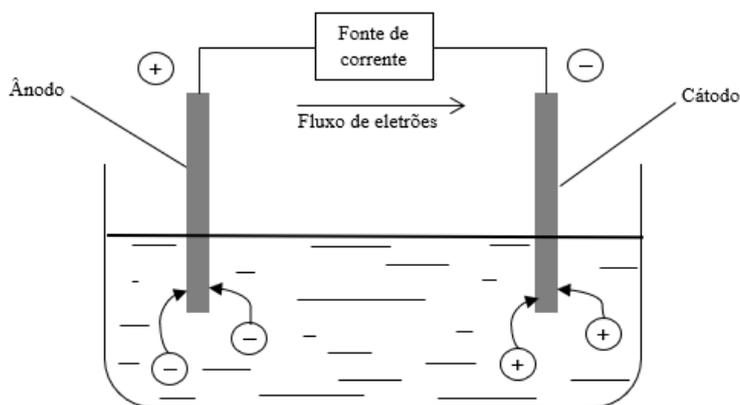


Figura 2.4. Célula eletroquímica (adaptado de [106]).

A equação 14 representa a deposição do metal em solução em torno do cátodo.



Em que  $M$  representa o metal pesado e  $e^{-}$  os elétrons libertados por outro reagente presente na solução.

O potencial-padrão de redução ( $E^0$ ) é utilizado para medir a tendência que um dos reagentes tem em receber elétrons. O reagente que apresentar o maior valor de potencial-padrão de redução é aquele que preferencialmente é reduzido. Caso este valor seja positivo, significa que a reação ocorre de forma espontânea, ao contrário do que acontece quando o valor é negativo [107]. O potencial-padrão de redução para os quatro metais em estudo (cobre, níquel, chumbo e cádmio) é o seguinte [108]:

- $E^0(\text{Cu}) = +0.337 \text{ V}$
- $E^0(\text{Ni}) = -0.25 \text{ V}$
- $E^0(\text{Pb}) = -0.126 \text{ V}$
- $E^0(\text{Cd}) = -0.40 \text{ V}$

## **2.3. Aerogéis à base de sílica como adsorventes**

O termo aerogel foi introduzido por Kistler em 1932 para definir uma rede sólida de gel na qual o líquido envolvente era substituído por um gás, sem haver qualquer colapso da rede. Para este processo foi aplicada uma nova técnica de secagem, designada de secagem supercrítica, ou seja, para o líquido retido nos géis sair sem o efeito de tensões capilares, passou-se este ao seu estado supercrítico [109].

Face ao grande desenvolvimento que a síntese de aerogéis teve nas últimas décadas, surgiram várias definições, nem sempre consensuais. Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), um aerogel é um sólido microporoso, no qual há uma fase gasosa dispersa. Esta definição é considerada incorreta pela comunidade científica, pois, tipicamente, os aerogéis apresentam vários tipos e tamanhos de poros, sobretudo mesoporos, e não apenas microporos [110]. De acordo com a IUPAC, os poros podem ser classificados de três formas distintas relativamente ao seu tamanho [111]:

- Microporosos: até 2 nm;
- Mesoporos: entre 2 e 50 nm;
- Macroporos: acima de 50 nm.

Assim, as definições mais comumente aceites são a de Kistler e a de Husing e Schubert que definem aerogéis como materiais que praticamente mantêm a rede e a estrutura porosa após o líquido envolvente ser substituído por ar durante a secagem [110].

### **2.3.1. Propriedades típicas e aplicações dos aerogéis à base de sílica**

Desde a sua criação e devido às características que apresentam, os aerogéis suscitaram um enorme interesse por parte da comunidade científica, promovendo um desenvolvimento constante tanto na sua forma de produção, como na sua aplicação final [112]. De entre as diversas composições químicas que podem apresentar, os de sílica foram sempre os mais estudados e os que chegaram já ao mercado, muito devido à sua capacidade de isolamento térmico. Na tabela 2.8 encontram-se algumas propriedades importantes dos aerogéis de sílica.

Tabela 2.8. Valores típicos de propriedades dos aerogéis de sílica (compilado de [113–115]).

<b>Porosidade (%)</b>	80-99
<b>Área de superfície específica (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>	500-1200
<b>Massa volúmica <i>bulk</i> (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	0.03-0.5
<b>Condutividade térmica (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)</b>	0.012-0.020
<b>Constante dielétrica</b>	1.0-2.0
<b>Índice de refração</b>	1.05
<b>Diâmetro médio dos poros (nm)</b>	~20

Os aerogéis são materiais extremamente porosos, com baixa massa volúmica e bons isoladores térmicos, tal como se constata pelo valor das grandezas físicas apresentadas na tabela 2.8, mas apresentam baixa resistência mecânica. Apesar disso, todas estas propriedades são responsáveis pela aplicabilidade destes materiais nas mais diversas áreas [116].

Entre muitas aplicações, destaca-se o uso de aerogéis de sílica como isolantes térmicos, como por exemplo em aplicações aeroespaciais, podendo ainda ser aplicados como coletores de partículas. No entanto, devido à extrema fragilidade, a utilização destes materiais ainda é algo restrita [113, 114, 116].

De modo a alargar a utilização dos aerogéis de sílica, foram utilizados vários percursores de sílica organicamente modificados e com grupos flexíveis que promovem a criação de aerogéis com propriedades mecânicas melhoradas. Por outro lado, a introdução de grupos funcionais na superfície permite o aumento das capacidades adsorptivas, e/ou da seletividade, removendo determinados poluentes com mais precisão. Já o reforço da estrutura do gel com polímeros ou incorporação de fibras na rede do gel visa sobretudo promover maior robustez mecânica e flexibilidade para o manuseamento, suporte de cargas e adaptação a superfícies [114].

### 2.3.2. Síntese de aerogéis de sílica organicamente modificados

A utilização de organosilanos na fase de formação dos géis leva à produção dos chamados aerogéis de sílica organicamente modificados ou ORMOSIL (*Organically Modified Silicas*). Estes são, portanto, materiais com propriedades diferenciadas, pois as ligações Si-C conferem maior estabilidade química e maior resistência mecânica ao material [117, 118]. Por outro lado, os grupos orgânicos possibilitam o ajuste da química da superfície dos aerogéis, o

que pode melhorar a sua capacidade de interação com outros compostos, nomeadamente com poluentes.

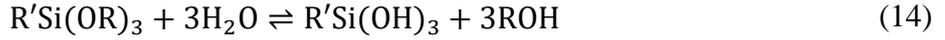
O processo de formação de géis de sílica baseia-se na química sol-gel. Esta é uma metodologia simples, económica e confiável para a produção de materiais de grande qualidade. Neste caso, origina materiais nanoestruturados através da passagem de uma solução líquida a um sol e depois para um gel. Isto leva à formação de uma rede inorgânica pela junção de pequenas partículas de sílica a baixas temperaturas. Quanto maior for o número de ligações entre as partículas, mais coeso será o gel obtido [115].

A síntese de aerogéis de sílica pode ser dividida em três etapas principais: preparação do gel, envelhecimento e secagem [113].

### **Preparação do gel**

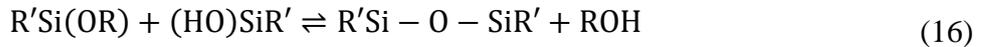
O sol é uma suspensão coloidal, na qual a fase dispersa é constituída por partículas com tamanho inferior a 1000 nm, e a sua formação dá-se através da hidrólise e da condensação dos precursores. Estes últimos são as matérias-primas do processo sol-gel, visto que são estes que contêm o metal ou metaloide que irá permitir construir a rede 3D. Podem ser sais, alcóxidos, óxidos, hidróxidos, complexos, entre outros, desde que sejam solúveis/miscíveis no solvente a utilizar. Os precursores de sílica mais utilizados são os alcóxidos, pois estes possibilitam um maior controlo das reações sol-gel, nomeadamente o tetraetilortosilicato (TEOS,  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ ) e o tetrametilortosilicato (TMOS,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ) [114, 115]. Também se utilizam compostos com grupos funcionais orgânicos (amina, glicidoxi, entre outros) que promovem a formação dos ormosil, como por exemplo o 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS,  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ) e o 3-aminopropiltriethoxissilano (APTES,  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ) [117].

Na hidrólise, o precursor reage com a água dando origem a uma espécie hidrolisada (equação 14). Assim, o rácio  $\text{H}_2\text{O}:\text{Si}$  tem um papel determinante na extensão das reações. Quanto mais alto, mais rápidas serão as reações e o tempo de gelificação é menor, até um certo ponto, pois se for muito elevado tem um efeito diluente. É ainda utilizado um catalisador, geralmente de natureza ácida (controlo de pH na gama ácida), de modo a favorecer a velocidade da reação de hidrólise [114, 115, 117, 119].



R' é um grupo funcional orgânico e R é um grupo alquilo ou arilo.

O sol é formado através de reações de condensação que ocorrem entre as espécies obtidas da hidrólise, criando pontes siloxano (Si-O-Si) e libertando água ou álcool (equações 15 e 16, respetivamente) [114, 117, 119].



A utilização de um catalisador ácido ou básico depende das características pretendidas para o gel que se irá formar. Assim, a catálise ácida promove géis com cadeias ordenadas, baixo número de ligações cruzadas (ou seja, baixo grau de ramificação) e reversíveis, sendo a etapa de hidrólise mais rápida que a de condensação. Já a catálise básica origina géis com cadeias ramificadas e com elevada extensão de condensação, sendo a velocidade de condensação superior à da hidrólise. Conclui-se portanto que o pH desempenha um papel extremamente importante na formação destes materiais [115, 119].

A velocidade relativa ( $v_{rel}$ ) da hidrólise e da condensação de silicatos em função do pH é apresentada na figura 2.5, que complementa aquilo que foi já referido.

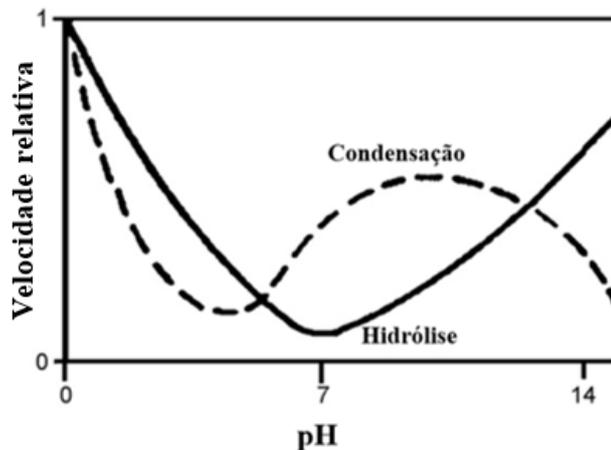


Figura 2.5. Velocidade relativa da hidrólise e da condensação de silicatos em função do pH (adaptado de [113]).

Segue-se o processo de gelificação após o qual as reações de hidrólise e de condensação são consideradas completas. Neste obtém-se a estrutura tridimensional do gel, através da formação de partículas primárias que agregam em partículas secundárias, as quais, por sua vez, se ligam e formam cadeias reticuladas numa estrutura do tipo *pearl-necklace* (figura 2.6). É nesta fase que há a transição do sol para gel, ou seja, dá-se a mudança do estado líquido para o estado sólido. Este momento é caracterizado por um aumento abrupto da viscosidade do sol, denominando-se de ponto de gelificação [114].

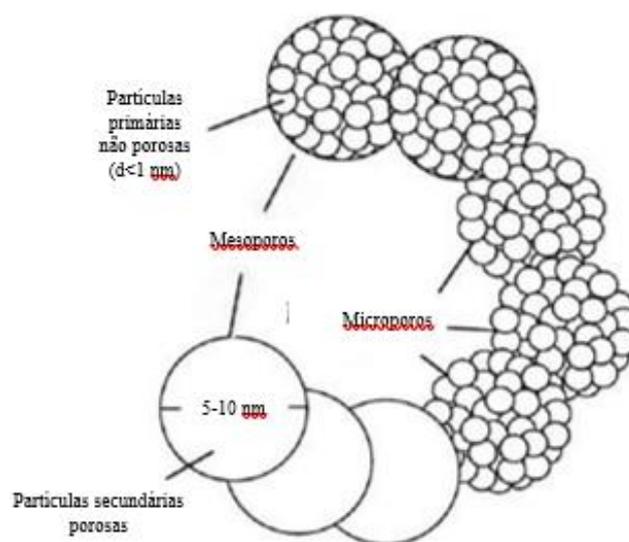


Figura 2.6. Nanoestrutura dos géis de sílica (adaptado de [120]).

## Envelhecimento

O envelhecimento dos géis formados tem como finalidade aumentar a coesão destes materiais, através do fortalecimento das ligações siloxano e da formação de outras novas, tornando-os mais resistentes [114, 119].

Por norma, no envelhecimento ocorrem dois fenómenos simultaneamente, mas que apresentam diferentes velocidades [113, 114]:

- Reprecipitação da sílica dissolvida de zonas expostas das partículas secundárias na zona entre estas, o que leva a um espessamento desta zona. Este processo denomina-se como crescimento de pescoços;
- Dissolução de partículas de menores dimensões e precipitação destas noutras maiores. Este processo é conhecido como mecanismo de amadurecimento de Ostwald.

A velocidade relativa destes dois fenómenos encontra-se descrita na figura 2.7.

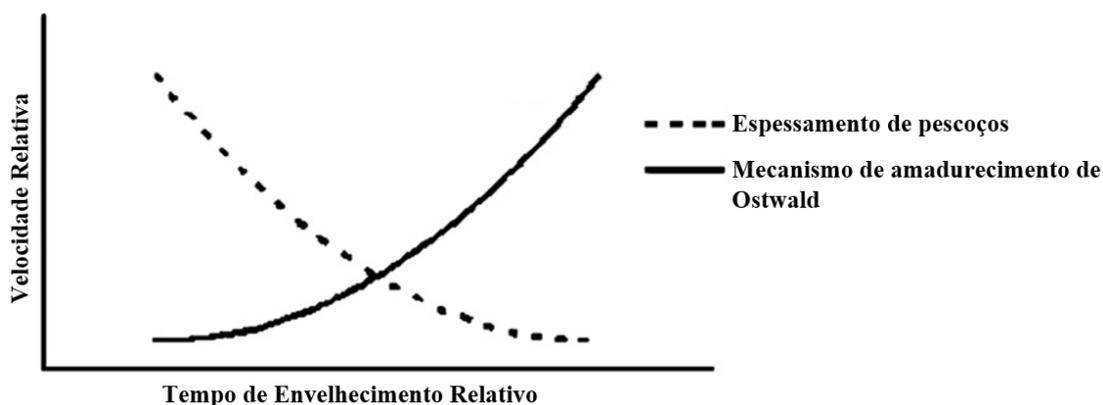


Figura 2.7. Velocidade relativa dos fenómenos que ocorrem ao longo do período de envelhecimento (adaptado de [113]).

Estes fenómenos levam à formação de uma rede mais resistente e estável, pois os pescoços são reforçados pelas ligações siloxano adicionais. Para isso, por vezes, adiciona-se mais precursor nesta etapa. A temperatura do meio, o tempo de envelhecimento e o pH da solução são regulados de modo a obter os resultados pretendidos [113, 114, 119].

## Secagem

A última etapa na formação de aerogéis é a secagem, onde se pretende obter a estrutura sólida ao remover a fase líquida que se encontra no gel [110]. Esta é a etapa mais crítica de toda a preparação do aerogel, uma vez que há a possibilidade da rede do gel colapsar, devido a tensões capilares que surgem no interior dos poros através das interfaces gás-líquido e líquido-sólido [115, 119].

Há três processos através dos quais é possível realizar a secagem dos géis sintetizados: secagem a pressão ambiente, secagem supercrítica e secagem criogénica. Aos géis obtidos através de cada um destes processos, são atribuídos diferentes nomes: xerogéis, aerogéis e criogéis, respetivamente [114].

A secagem a pressão ambiente consiste na remoção da fase líquida por aumento da temperatura. À medida que o líquido presente nos poros se evapora, criam-se tensões de capilaridade que põem em causa a estrutura do gel, podendo causar fissuras e levar ao colapso deste. Estas tensões promovem a aproximação de grupos hidroxilo reativos presentes na superfície das partículas de sílica que reagem entre si, formando novas pontes siloxano. Desta

forma, a estrutura do gel encolhe de forma irreversível, tornando-se mais densa. Obtêm-se assim os xerogéis que, ao longo de todo o processo, apresentam tendência para partir [113–115].

De modo a ultrapassar esta tendência, é frequentemente realizada uma modificação química prévia da superfície do gel, com um agente de modificação (ou sililação) que permite introduzir grupos alquilo ou arilo não-polares e minimizar o número de grupos Si-OH na rede, evitando a formação posterior das pontes siloxano [114, 115].

A secagem supercrítica surgiu com o intuito de colmatar algumas limitações de outros tipos de secagem. O processo baseia-se na utilização de fluidos supercríticos, contornando o ponto crítico, e assim não se formam interfaces líquido-gás, evitando tensões capilares [119]. A secagem supercrítica pode ocorrer de duas formas distintas: secagem supercrítica a alta temperatura (ou *high-temperature supercritical drying* (HTSCD)) e secagem supercrítica a baixa temperatura (ou *low-temperature supercritical drying* (LTSCD)) [115].

Na secagem supercrítica a alta temperatura, o gel é colocado numa autoclave em conjunto com um solvente. A pressão e a temperatura sobem até se ultrapassar o ponto crítico do solvente que se torna num fluido supercrítico, deixando de haver tensões superficiais. A utilização de solventes orgânicos pode provocar rearranjos na estrutura do gel, devido às altas temperaturas, nomeadamente reestruturação dos precursores quando se usam álcoois. Na secagem supercrítica a baixa temperatura utiliza-se um fluxo contínuo de dióxido de carbono que entra em contacto com o gel numa autoclave. O CO<sub>2</sub> no estado supercrítico permite dissolver e remover o solvente que se encontra no gel [113].

Na secagem criogénica o solvente é congelado e sublimado de seguida sob vácuo. Esta técnica é usada sobretudo quando o solvente é água. Apresenta algumas desvantagens, como a ocorrência de cristalização do solvente que leva à fissuração do material. Para a estrutura do gel se tornar mais resistente, aumenta-se o tempo de envelhecimento [113].

As transições líquido-gás do solvente presente no gel em cada um dos tipos de secagem estão representadas na figura 2.8.

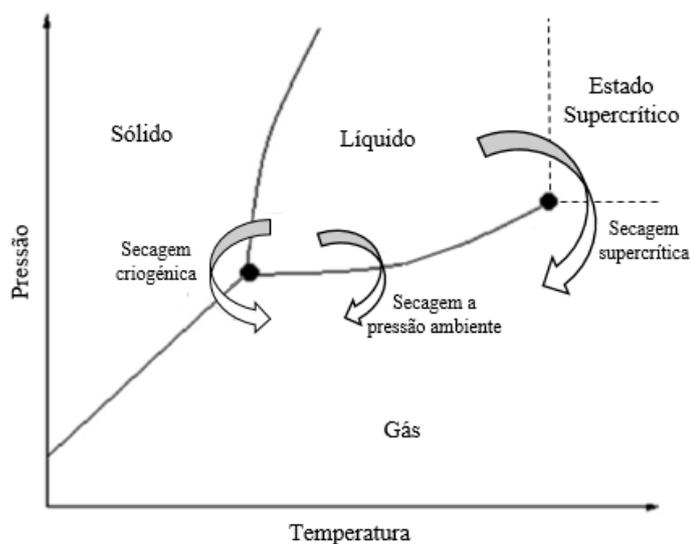


Figura 2.8. Transição líquido-gás para as secagens a pressão ambiente, supercrítica e criogênica (adaptado de [110, 115]).

### 2.3.3. Aerogéis modificados com grupos amina para captura de metais pesados

A modificação dos aerogéis de sílica através de silanos com grupos amina é de grande interesse, visto que aumenta a capacidade adsorptiva de metais pesados, as aplicações cromatográficas e catalíticas, entre outros [121].

#### Interação dos grupos amina com metais pesados

As interações existentes entre os grupos amina e os metais pesados podem ser explicadas pela teoria de Pearson (1963), *Hard and Soft Acids and Bases* (HSAB), que se baseia maioritariamente na teoria de ácidos e bases de Lewis e na formação de ligações ácido-base. Por definição, um ácido de Lewis é um aceitador de elétrões, enquanto que uma base de Lewis é um dador de elétrões [1, 122].

Neste caso em concreto, os grupos amina irão funcionar como uma base de Lewis de modo a captar os metais pesados na sua forma catiónica. Os catiões metálicos, por sua vez, funcionam como ácidos de Lewis, que interagem bastante bem com espécies químicas de carga negativa [123].

Assim, a formação de complexos ácido-base deve-se à grande afinidade que os grupos amina apresentam para interagir com metais pesados, promovendo a retenção dos mesmos.

## Desempenho de diversos grupos amina em aerogéis para adsorção de metais pesados

A remoção de metais pesados de meios aquosos utilizando aerogéis de sílica funcionalizados com grupos amina tem vindo a ser estudada por vários autores. Assim, irão ser apresentados alguns dos estudos efetuados e os respetivos resultados obtidos para a adsorção de cobre, níquel, chumbo e cádmio.

Na tabela 2.9 encontra-se uma compilação dos resultados de testes realizados com aerogéis de sílica funcionalizados com grupos amina, que apresentam mais semelhanças com o trabalho realizado nesta dissertação. Assim, a comparação poderá ser feita com base no tipo de funcionalização do aerogel, pH e concentração inicial da solução catiónica, modelo cinético e isotérmica que melhor se adapta e respetivos parâmetros ( $q_e$ ,  $k_1$  ou  $k_2$  e  $q_m$ ,  $K_L$  ou  $K_F$ ).

Os precursores com grupos amina já têm sido bastante utilizados no desenvolvimento de aerogéis organicamente modificados, por exemplo o 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS), o 3-aminopropiltriethoxissilano (APTES), o 3-(2-aminoetilamino)propil]trimetoxissilano ( $A_2$ PTMS), o 3-(2-aminoetilamino)propil]triethoxissilano ( $A_2$ PTES), o 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil-trimetoxissilano ( $A_3$ PTMS) e o 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil-triethoxissilano ( $A_3$ PTES).

Tabela 2.9. Aerogéis de sílica funcionalizados com grupos amina para adsorção de Cu(II), Ni(II), Pb(II) e Cd(II).

Precusores <sup>(a)</sup>	Catião estudado	Caraterísticas da solução catiónica		Resultados relevantes						Referências
		pH	$C_0$ (mg.L <sup>-1</sup> ) <sup>(a)</sup>	Modelo Cinético	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (h <sup>-1</sup> ) ou $k_2 \times 10^3$ (g.mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	Isotérmica	$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> ) ou $1/n_F$	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> ) ou $K_F$ (mg.g <sup>-1</sup> )(L.g <sup>-1</sup> ) <sup>1/n<sub>F</sub></sup>	
MPTMS + APTMS	Ni(II) Cd(II)	5.0	500 500	Pseudo-2 <sup>a</sup> ordem Pseudo-2 <sup>a</sup> ordem	10.9 1.6	$k_2 = 1300$ $k_2 = 2090$	Freundlich Freundlich	$1/n_F = 0.724$ $1/n_F = 1.022$	$K_F = 0.278$ $K_F = 1.386$	[1]
APTMS	Cu(II) Pb(II)	5.5	I – 500 C – 200	Pseudo-2 <sup>a</sup> ordem Pseudo-2 <sup>a</sup> ordem	74.1 28.9	$k_2 = 0.46$ $k_2 = 0.15$	Freundlich Langmuir	$1/n_F = 0.55$ $q_m = 128.2$	$K_F = 7.04$ $K_L = 0.15$	[18]
APTMS	Cu(II) Ni(II) Pb(II) Cd(II)	5.0	50	Pseudo-2 <sup>a</sup> ordem Pseudo-2 <sup>a</sup> ordem Pseudo-2 <sup>a</sup> ordem Pseudo-2 <sup>a</sup> ordem	31.5 32.9 97.1 41.5	$k_2 = 1866$ $k_2 = 150$ $k_2 = 261$ $k_2 = 29.0$	Freundlich Langmuir Freundlich Freundlich	$1/n_F = 0.1$ $q_m = 68.2$ $1/n_F = 0.3$ $1/n_F = 0.7$	$K_F = 22.9$ $K_L = 34.6$ $K_F = 42.7$ $K_F = 14.9$	[112]
APTMS + A <sub>3</sub> PTMS	Cu(II) Ni(II) Pb(II) Cd(II)	5.0	50	Pseudo-2 <sup>a</sup> ordem Pseudo-2 <sup>a</sup> ordem Pseudo-1 <sup>a</sup> ordem Pseudo-2 <sup>a</sup> ordem	54.2 45.0 96.4 58.0	$k_2 = 713$ $k_2 = 40.3$ $k_1 = 1.5$ $k_2 = 48.1$	Freundlich Freundlich Freundlich Freundlich	$1/n_F = 0.3$ $1/n_F = 0.4$ $1/n_F = 0.7$ $1/n_F = 0.3$	$K_F = 8.1$ $K_F = 7.7$ $K_F = 10.0$ $K_F = 17.1$	[112]
APTMS	Cu(II) Pb(II)	5.0	200	Pseudo-2 <sup>a</sup> ordem Pseudo-2 <sup>a</sup> ordem	20.6 33.0	$k_2 = 0.0267$ $k_2 = 0.0103$	Langmuir Langmuir	$q_m = 149 \pm 11$ $q_m = 128 \pm 4$	$K_L = 0.018 \pm 0.005$ $K_L = 0.11 \pm 0.02$	[124]

Precusores <sup>(a)</sup>	Catião estudado	Caraterísticas da solução catiónica		Resultados relevantes						Referências
		pH	$C_0$ (mg.L <sup>-1</sup> ) <sup>(a)</sup>	Modelo Cinético	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (h <sup>-1</sup> ) ou $k_2 \times 10^3$ (g.mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	Isotérmica	$q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> ) ou $1/n_F$	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> ) ou $K_F$ (mg.g <sup>-1</sup> )(L.g <sup>-1</sup> ) <sup>1/n_F</sup>	
APTES	Cu(II)	6.0	(b)	Pseudo-2 <sup>a</sup> ordem	41.6	$k_2 = 17$	Langmuir	$q_m = 47.6$	$K_L = 0.91$	[125]
	Ni(II)			Pseudo-2 <sup>a</sup> ordem	24.4	$k_2 = 152$	Langmuir	$q_m = 27.7$	$K_L = 0.05$	
APTES	Ni(II)	(b)	(b)	(b)	(b)	(b)	Langmuir	$q_m = 40.32$	$K_L = 0.002$	[126]
APTES	Cu(II)	5.0	(b)	(b)	(b)	(b)	Langmuir	$q_m = 78.13$	$K_L = 0.0143$	[127]
	Ni(II)						Langmuir	$q_m = 40.32$	$K_L = 0.0114$	

<sup>(a)</sup> C – Cinéticas; I – Isotérmicas; MPTMS – (3-mercaptopropil)trimetoxissilano; APTMS – 3-aminopropiltrimetoxissilano; A<sub>3</sub>PTMS – 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propil-trimetoxissilano; APTES – 3-aminopropiltriethoxissilano.

<sup>(b)</sup> não apresenta valores.

Neste trabalho irá ser desenvolvido um aerogel de sílica funcionalizado com grupos amina, já estudado previamente ( $A_3PTMS$ ), contudo, os nossos objetivos serão estudar a sua reutilização através de ciclos adsorção-dessorção, a recuperação dos metais adsorvidos e a sua seletividade em sistemas com dois metais, o que não foi ainda alvo de estudo na literatura para este tipo de sistema.

A partir da tabela 2.9 é possível concluir que os modelos cinéticos que mais se utilizam para descrever a adsorção destes metais pesados são o de pseudo-primeira ordem e o de pseudo-segunda ordem, sendo este último aquele que demonstra melhores resultados na maioria dos casos. Já nas isotérmicas de equilíbrio verifica-se a aplicação dos modelos de Langmuir e de Freundlich, sendo o primeiro aquele que apresenta melhor ajuste em grande parte dos casos.

Quanto aos processos de dessorção e de recuperação do metal, apesar de haver vários estudos e processos diferentes, não há nenhum que reúna o melhor conjunto de resultados, não sendo viável definir um deles como o melhor. Na literatura não se encontrou nenhum estudo destes processos onde fossem utilizando aerogéis de sílica funcionalizados com grupos amina.

Desta forma, este trabalho irá consistir no estudo das seguintes vertentes: i) cinética de adsorção de cobre, níquel, chumbo ou cádmio, individualmente e em pares (estudo da seletividade); ii) definição dos processos de dessorção e de recuperação dos metais que demonstrem melhores resultados.



## 3. Parte Experimental

### 3.1. Materiais

Os metais pesados utilizados ao longo deste estudo foram cobre(II), níquel(II), chumbo(II) e cádmio(II). Utilizou-se o nitrato de cobre(II) semi penta-hidratado ( $\geq 99\%$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ), fornecido pela *Chem-Lab*, o nitrato de níquel(II) hexa-hidratado (cristais,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), o nitrato de chumbo(II) ( $\geq 99.0\%$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) e o nitrato de cádmio(II) tetra-hidratado ( $\geq 99.0\%$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), os três últimos provenientes da *Sigma-Aldrich*.

Na síntese dos aerogéis, como precursores de sílica, utilizaram-se o tetraetilortossilicato (TEOS, 98%,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ), fornecido pela *Acros Organics*, o metiltrietoxissilano (MTES,  $\geq 99\%$ ,  $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ), o 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS,  $\geq 97\%$ ,  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ) e o 3-[2-(2-aminoetilamino)etilamino]propiltrimetoxissilano (AAAPTMS, technical grade,  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ), todos eles fornecidos pela *Sigma-Aldrich*. Utilizou-se ainda metanol (100%,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), fornecido pela *VWR Chemicals*, etanol ( $\geq 99.99\%$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ), adquirido à *Fisher Scientific*, o ácido oxálico ( $\geq 99\%$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) e o hidróxido de amônia (25% em peso,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ), fornecidos pela *Sigma-Aldrich*, como solventes, catalisadores ácido e básico, respetivamente.

Nos processos de dessorção utilizou-se ácido clorídrico ( $\sim 37\%$ ,  $\text{HCl}$ ), fornecido pela *Fisher Scientific*, ácido nítrico (65%,  $\text{HNO}_3$ ), fornecido pela *ITW Reagents*, hidróxido de sódio (pastilhas,  $\text{NaOH}$ ), fornecido pela *EKA Chemicals*, e ácido etilenodiaminotetracético ( $\geq 99\%$ , EDTA), adquirido à *Acros Organics*.

Para a recuperação do metal pesado adsorvido, efetuou-se um processo de eletrólise utilizando a fonte de alimentação *Axiomet Ax-3005ds*, sendo os elétrodos inertes de grafite (diâmetro de 2 mm, provenientes da *BIC*).

Durante todos os procedimentos utilizou-se água ultrapura (*Interlab, Direct-Pure-UV-10*) sempre que necessário.

### 3.2. Síntese de aerogéis de sílica funcionalizados

Os aerogéis preparados neste trabalho foram previamente estudados e caracterizados, sendo os resultados apresentados no artigo *Silica Aerogels/Xerogels Modified with Nitrogen-Containing Groups for Heavy Metal Adsorption* publicado por João P. Vareda, Artur J. M.

Valente e Luísa Durães [112], e denominam-se como A\_A+3A. A síntese destes materiais inicia-se com uma solução de metanol, sob agitação, na qual se misturam os seguintes precursores de sílica: MTES, APTMS e 3APTMS (50%, 10% e 10%, respetivamente). Adiciona-se o catalisador ácido (solução de 0.1 M de ácido oxálico), ficando a solução a agitar durante 30 minutos. Coloca-se a solução na estufa a 27 °C durante 24 h para hidrólise. Em seguida e novamente sob agitação, coloca-se o TEOS (30%) e, passado 1 minuto, o catalisador básico (solução de 1 M de hidróxido de amónia), mantendo a agitação por mais 2 minutos. A solução é colocada em seringas cilíndricas que irão ficar na estufa a 27 °C durante 6 dias, para que ocorram os processos de gelificação e de envelhecimento.

O gel formado é então colocado a lavar com etanol a 50 °C ao longo de 48 h, sendo que passado 24 h o etanol é renovado. Segue-se o processo de secagem supercrítica a baixa temperaturas, na qual os géis são colocados numa autoclave dentro de uma estufa de modo a controlar a temperatura (50 °C) e a pressão (130 bar). Inicia-se o processo com a passagem de etanol pela autoclave durante 30 minutos para lavagem, seguida pela passagem de CO<sub>2</sub> no estado supercrítico ao longo de 60 minutos, o que promove a extração do etanol presente no gel, levando à sua secagem.

Para este trabalho foram realizadas 3 sínteses (9 secagens supercríticas) seguindo a metodologia descrita de modo a ter material para todos os testes de adsorção-dessorção.

### 3.3. Caraterização dos aerogéis

A caraterização dos aerogéis obtidos foi feita previamente. Na tabela 3.1 são descritas as propriedades estruturais do adsorvente utilizado.

Tabela 3.1. Propriedades estruturais do aerogel sintetizado [112].

Aerogel	Área de superfície específica (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Porosidade (%)	Massa volúmica (g.cm <sup>-3</sup> )	Volume dos poros (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	Diâmetro médio dos poros (nm)
A_A+3A	256	86	0.191	4.49	70

A massa volúmica foi obtida através do peso e do volume de pedaços regulares de aerogel, cuja forma é aproximada à de um cilindro. Para a porosidade recorreu-se à equação 17, onde se utiliza a massa volúmica de *bulk* e a do esqueleto (obtida com recurso a um picnómetro de Hélio). A área de superfície específica foi obtida recorrendo à adsorção de azoto e ao modelo

de Brunauer-Emmet-Teller (BET). O volume dos poros foi obtido através da equação 18, recorrendo às massas volúmicas de *bulk* e do esqueleto. Por fim, o diâmetro médio dos poros é obtido através da equação 19, recorrendo ao volume dos poros e à área de superfície específica obtida pelo modelo de BET [112, 128].

$$\text{Porosidade (\%)} = \left(1 - \frac{\rho_{\text{bulk}}}{\rho_{\text{esqueleto}}}\right) \times 100 \quad (17)$$

$$V_{\text{poros}} = \frac{1}{\rho_{\text{bulk}}} - \frac{1}{\rho_{\text{esqueleto}}} \quad (18)$$

$$\text{Diâmetro médio dos poros} = \frac{4V_{\text{poros}}}{S_{\text{BET}}} \quad (19)$$

Comparando estas propriedades com os seus valores típicos apresentados na tabela 2.8, verifica-se um aumento do diâmetro médio dos poros devido ao uso de precursores organicamente modificados com grupos pendentes grandes e, conseqüentemente, verifica-se uma diminuição da área de superfície específica. Isto é complementado pela análise do aerogel através da microscopia eletrónica de varrimento (SEM), apresentada na figura 3.1, onde se observa uma estrutura bastante porosa e com poros de variadas dimensões. A funcionalização dos aerogéis através da introdução de grupos propilamina no processo de formação, contribui não só para catálise das reações de condensação, com aumento das partículas secundárias [112], e tem também um efeito de impedimento estéreo na formação da rede.

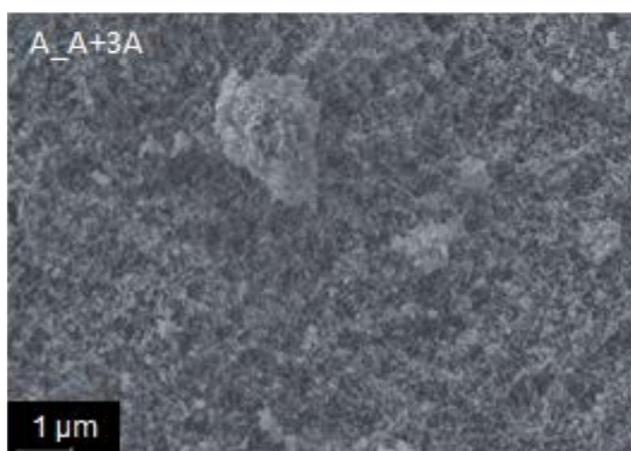


Figura 3.1. Morfologia da superfície dos aerogéis sintetizados observada através do SEM (retirado de [112]).

Para analisar a estrutura química dos aerogéis foram utilizadas duas técnicas, a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e a análise elemental [112], que permitem conhecer, respetivamente, a estrutura e a composição químicas do material. Através do FTIR, verificou-se a presença da matriz de sílica e dos grupos funcionais esperados. Da análise elemental concluiu-se que o material apresenta teores de carbono (20.98%) que indicam uma condensação completa, considerando o cenário teórico esperado. Contudo os teores de azoto (5.52%) ficam aquém do esperado, o que significa que pode haver algum precursor aminado que não é integrado na rede [112].

### **3.4. Desempenho dos aerogéis em adsorção**

Antes de qualquer teste de adsorção, os aerogéis sintetizados foram triturados e peneirados de modo a utilizar partículas com um tamanho compreendido entre 75 e 250  $\mu\text{m}$ , de forma a facilitar a filtração das soluções e ter mais regularidade de tamanhos.

Para efetuar estes testes utilizaram-se soluções aquosas de um e dois metais (de modo a estudar a seletividade), à temperatura ambiente (20 °C), alterando apenas o tempo de contacto entre o aerogel e a solução. Em cada teste utilizaram-se 0.09 g de aerogel e 45 mL de solução (razão mássica líquido/sólido de 500) em frascos de 50 mL.

No final do tempo de contacto previsto, todas as soluções foram filtradas com filtros *KX Syringe Filters*, 30 mm PTFE 0.45  $\mu\text{m}$ , da *Kinesis Scientific Experts*, para uma posterior análise quantitativa dos catiões metálicos presentes em cada solução. O aerogel foi recuperado e seco para testes de regeneração realizados posteriormente.

A análise quantitativa dos catiões metálicos foi efetuada através da espectroscopia de absorção atómica de chama (FAAS), no equipamento *Unicam 939* com uma chama de acetileno-ar, obtendo-se a concentração de metal nas soluções.

#### **3.4.1. Cinética de adsorção para os metais em estudo e misturas destes**

As cinéticas de adsorção foram obtidas com soluções de cobre(II), níquel(II), chumbo(II), cádmio(II) e combinações destes dois a dois, todas elas preparadas com uma concentração inicial de catião metálico de 100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  e um  $\text{pH}=4$ . A dissolução dos sais metálicos foi realizada com água ultrapura.

Os tempos de recolha definidos para estes testes foram 5, 10, 20, 40, 80, 160, 360, 900 e 1440 min, e os ensaios foram realizados em duplicado num agitador orbital *Heidolph Reax 20*, a 16 rpm.

### **3.5. Regeneração dos aerogéis e recuperação dos metais**

O aerogel cujo tempo de contacto no processo de adsorção foi de 1440 minutos (24 h), considerado como um tempo suficiente para atingir o equilíbrio, foi recuperado através de uma filtração e foi colocado em contacto com um agente de regeneração durante 3 h no agitador orbital a 16 rpm.

Foram testados diversos agentes de regeneração (ácido clorídrico, ácido nítrico, hidróxido de sódio e EDTA) com diferentes concentrações (0.01 M, 0.1 M, 0.5 M e 1 M), diferentes proporções líquido/sólido e diferentes tempo de contacto entre o aerogel e o agente regenerante. Assim, é possível definir os parâmetros deste processo que traduzem melhores resultados, ou seja, que promovem a dessorção de uma maior quantidade de metal sem causar deterioração do adsorvente. Após este processo as partículas passam por um novo processo de filtração ficando retidas e, depois de lavadas e secas, poderão ser novamente utilizadas.

A solução resultante da filtração anterior que contém o metal pesado dessorvido, foi colocada numa célula eletroquímica através da qual é possível recuperá-lo, visto que ocorre a redução dos catiões ao longo deste processo. Deste modo, há a deposição do metal no estado sólido em torno do eléctrodo, possibilitando a sua recuperação. O processo foi realizado recorrendo a dois eléctrodos de grafite, criando uma diferença de potencial de 2.4 V e uma intensidade de corrente bastante baixa (da ordem dos miliampére – mA).



## 4. Resultados obtidos e discussão

Os resultados obtidos ao longo do presente trabalho são apresentados neste capítulo, bem como a análise dos mesmos. O trabalho pode ser dividido em quatro etapas distintas.

A primeira baseia-se na síntese do aerogel A\_A+3A em quantidade suficiente para realizar todos os testes necessários. Como já foi referido, a caracterização deste material foi efetuada anteriormente e, portanto, apenas se analisou a sua massa volúmica *bulk* para verificação de conformidade.

Na segunda fase realizaram-se vários testes cinéticos de adsorção com soluções aquosas de Cu(II), Ni(II), Pb(II) e Cd(II), tanto isolados como combinados dois a dois, de modo a analisar o desempenho de adsorção do aerogel sintetizado.

Na terceira fase realizaram-se testes de dessorção de modo a recuperar e reutilizar o aerogel que esteve em contacto com uma solução aquosa de um só metal.

Por fim, na quarta e última fase recuperou-se o metal pesado utilizado, através de um processo eletrolítico.

O capítulo inicia-se a apresentação dos géis obtidos. Seguem-se os testes de adsorção, onde se apresentam os resultados relativos aos ensaios de cinética e dados de equilíbrio, para posterior descrição com os modelos, e também avaliação da seletividade do aerogel quando em contacto com uma solução de dois metais. Depois apresentam-se os resultados dos testes de dessorção, de modo a avaliar o efeito do agente de regeneração (tanto na quantidade de metal dessorvido, como no grau de degradação do aerogel). Finalmente, a possibilidade de recuperar os metais pesados é avaliada através dos resultados dos testes eletroquímicos.

### 4.1. Amostras de aerogel sintetizado

Realizaram-se nove secagens supercríticas em três dias diferentes, obtendo-se material suficiente para a realização do trabalho. A imagem das amostras obtidas, bem como a sua massa volúmica *bulk*, encontra-se na figura 4.1.

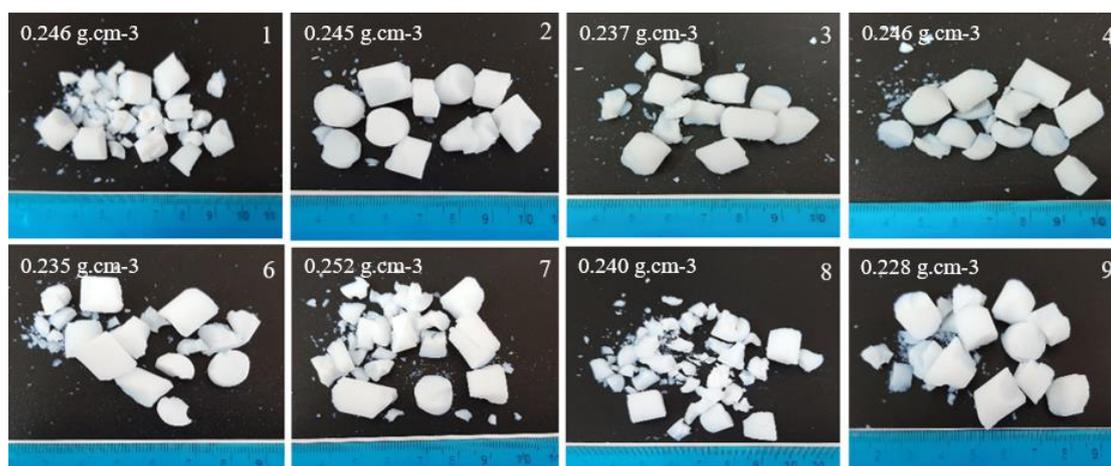


Figura 4.1. Aerogéis obtidos após secagem supercrítica e respetiva massa volúmica *bulk*.

Das nove secagens supercríticas realizadas, houve uma (amostra 5) em que ocorreu um problema, obtendo-se um gel cujo processo de secagem não foi corretamente concluído e, portanto, foi desprezada. As restantes oito apresentam um aspeto correspondente ao esperado e uma massa volúmica *bulk* média de  $0.241 \pm 0.007 \text{ g.cm}^{-3}$ , que se encontra dentro dos valores presentes na tabela 2.8 do capítulo 2.3. Comparativamente ao valor apresentado na tabela 3.1 relativo ao artigo do grupo ( $0.191 \text{ g.cm}^{-3}$ ), verifica-se que o valor obtido é ligeiramente superior, o que pode ser justificado por um maior encolhimento do aerogel.

## 4.2. Avaliação do desempenho de adsorção

Ao longo deste capítulo serão avaliadas a capacidade de adsorção e a seletividade do aerogel sintetizado através de diferentes testes cinéticos. Estes consistem em soluções aquosas de um e dois iões metálicos, respetivamente, em contacto com o aerogel ao longo do tempo de adsorção (razão líquido/sólido constante e igual a 500) e à temperatura ambiente.

### 4.2.1. Testes de cinética de adsorção

O estudo da cinética dá a conhecer o tempo necessário para adsorver uma determinada quantidade de material, como também, o tempo que demora a atingir o equilíbrio. A variável dos testes realizados é o tempo de contacto ( $t = 5, 10, 20, 40, 80, 160, 360, 900$  e  $1440 \text{ min}$ ), mantendo-se a concentração inicial ( $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

Na figura 4.2 apresentam-se os resultados experimentais obtidos para a adsorção em soluções de um ião metálico e o respetivo ajuste do modelo cinético que melhor representa os dados obtidos.

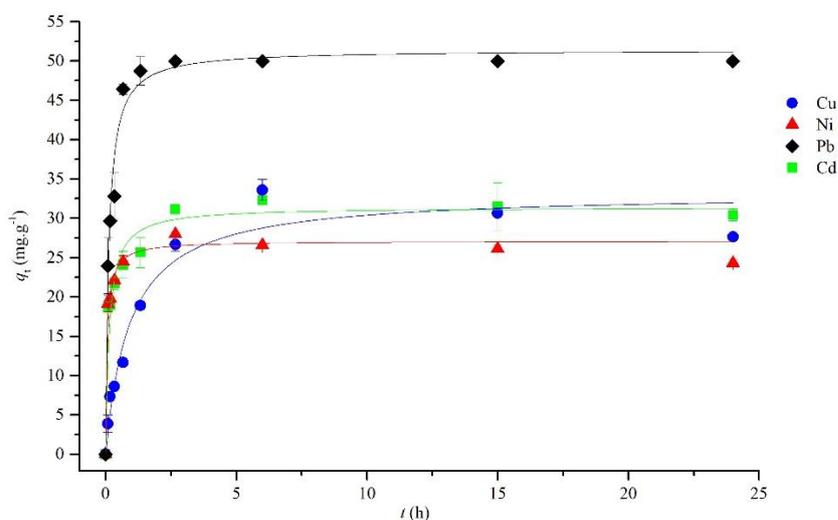


Figura 4.2. Resultados dos testes cinéticos de adsorção para soluções com apenas um ião metálico.

Os parâmetros obtidos para os modelos cinéticos encontram-se na tabela 4.1.

Tabela 4.1. Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo- 1ª e 2ª ordens, para descrição das cinéticas de adsorção de um ião metálico.

Ião metálico	$t_{eq}$ (h)	Pseudo-1ª ordem			Pseudo-2ª ordem		
		$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>Cu</b>	15	30.16	0.825	0.976	33.20	0.033	0.981
<b>Ni</b>	2.67 (160 min.)	26.13	7.500	0.981	27.09	0.571	0.994
<b>Pb</b>	1.33 (80 min.)	48.72	5.249	0.954	51.40	0.165	0.980
<b>Cd</b>	2.67 (160 min.)	29.31	4.742	0.926	31.38	0.228	0.975

Observando a figura 4.2, conclui-se que os comportamentos observados para a cinética de adsorção são algo semelhantes, pois a adsorção é relativamente rápida na fase inicial, seguindo-se uma fase mais lenta que se estende até se encontrar o equilíbrio, verificado a partir dos pontos cujo tempo de contacto é mais elevado (15 h e 24 h).

Também se verifica pela figura que todos os ajustes realizados com recurso ao modelo da cinética de pseudo-2ª ordem, demonstram-se bastante bons. De facto, através dos valores obtidos para o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), verifica-se que o modelo cinético de pseudo-2ª ordem é o que melhor se ajusta em todos os casos, comparativamente ao de pseudo-1ª ordem.

Através das suas constantes cinéticas de adsorção, podemos concluir que no caso do níquel ( $k_2 = 0.571 \text{ g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ) a cinética é mais favorável, enquanto que o cobre ( $k_2 = 0.033 \text{ g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ ) é o processo mais lento, como se verifica pela análise visual do gráfico.

Por forma a estudar o comportamento do adsorvente em ambientes com mais do que um íon metálico, realizaram-se testes de adsorção em soluções com uma mistura de dois íons metálicos. Deste modo também é possível estudar a seletividade do adsorvente. A figura 4.3 apresenta os resultados experimentais obtidos, bem como o modelo cinético que melhor se ajusta a cada caso.

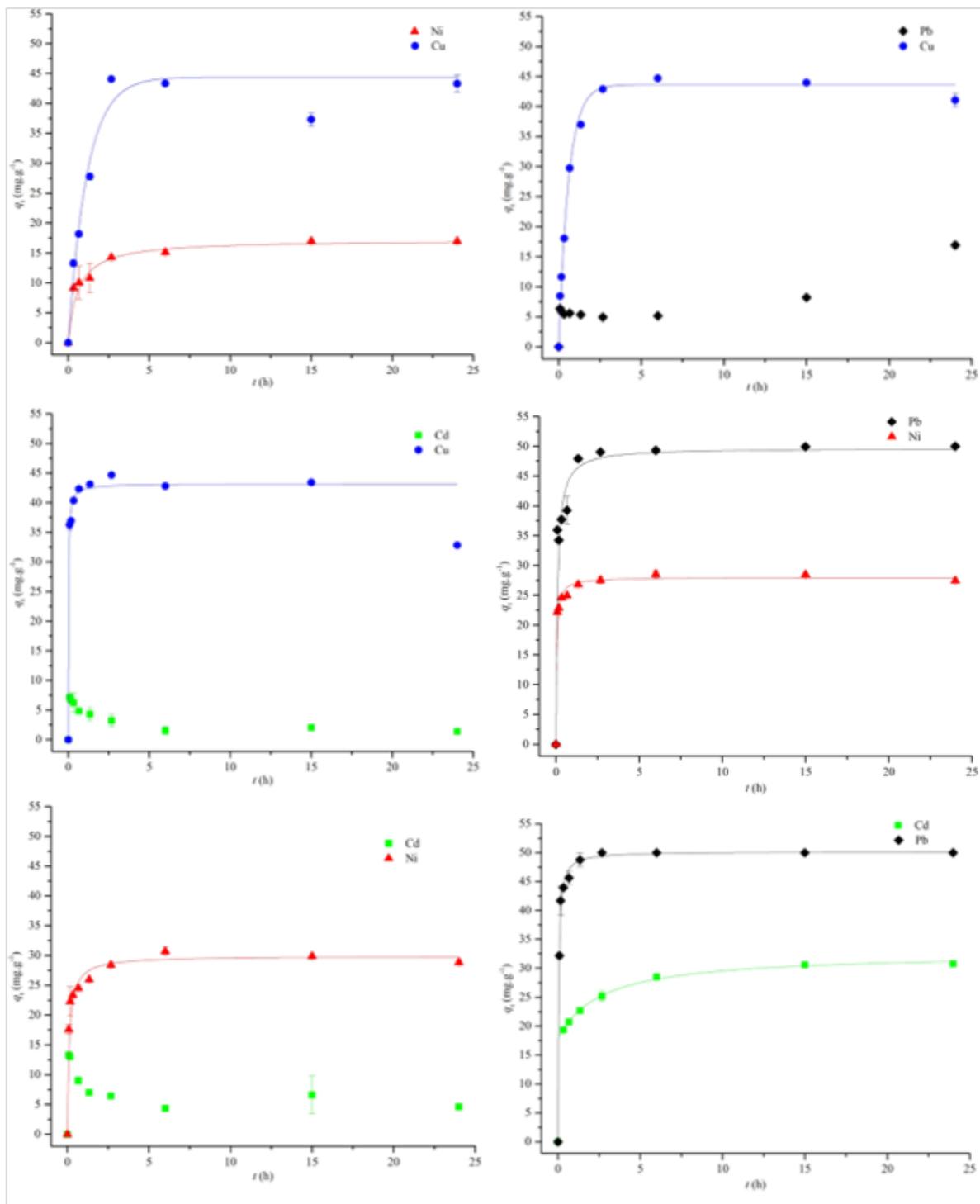


Figura 4.3. Resultados dos testes cinéticos de adsorção para soluções com uma mistura de dois íons metálicos.

Os parâmetros obtidos para os modelos cinéticos encontram-se na tabela 4.2.

Tabela 4.2. Parâmetros dos modelos cinéticos de pseudo- 1ª e 2ª ordens, para descrição das cinéticas de adsorção das misturas com dois íons metálicos.

Mistura		$t_{eq}$ (h)	Pseudo-1ª ordem			Pseudo-2ª ordem		
			$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	$k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>Cu+Ni</b>	Cu	2.67	44.38	0.868	0.983	48.64	0.024	0.956
	Ni	15	16.08	1.076	0.960	17.23	0.098	0.988
<b>Cu+Pb</b>	Cu	2.67	43.62	1.679	0.994	47.76	0.047	0.991
	Pb	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
<b>Cu+Cd</b>	Cu	0.67	41.90	21.69	0.985	43.14	1.231	0.997
	Cd	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
<b>Ni+Pb</b>	Ni	6	27.06	10.36	0.981	28.01	0.828	0.995
	Pb	2.67	47.14	6.252	0.951	49.71	0.217	0.985
<b>Ni+Cd</b>	Ni	6	28.41	4.557	0.969	29.88	0.293	0.990
	Cd	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)	(a)
<b>Pb+Cd</b>	Pb	2.67	48.24	12.49	0.986	50.20	0.460	0.997
	Cd	15	28.76	1.540	0.959	30.61	0.084	0.991

<sup>(a)</sup> – Nenhum dos modelos cinéticos se ajusta aos resultados obtidos e, portanto, não há valores para os parâmetros.

Observando a figura 4.3 é possível verificar que o cobre é sempre o metal que apresenta maior quantidade adsorvida nas soluções com dois metais pesados, sendo que, após o estado de equilíbrio, esta quantidade é aproximadamente a mesma em todos os casos. Por estes fatores, pode concluir-se que o material utilizado como adsorvente é seletivo para cobre.

No que toca ao níquel, verifica-se que a quantidade adsorvida é aproximadamente a mesma nas soluções com chumbo e cádmio. Na solução com cobre esta quantidade é menor, o que vem comprovar a seletividade do aerogel para com o cobre.

O chumbo apresenta uma quantidade adsorvida idêntica nos casos com níquel e cádmio. Com cobre a quantidade adsorvida é bastante baixa e constante nos primeiros tempos, aumentando depois. Isto deve-se, mais uma vez, ao facto do material ser seletivo para cobre e, portanto, a adsorção de cobre ocorre em primeiro lugar até se atingir o equilíbrio, momento a partir do qual a quantidade adsorvida de chumbo começa a aumentar.

O cádmio é o metal para o qual o adsorvente apresenta menor afinidade, tal como se verifica pelas cinéticas obtidas. Nos casos com cobre e níquel, as curvas apresentam uma forma idêntica que pode ser explicada pela ocupação dos sítios ativos pelos outros metais. Nestes ocorre uma maior adsorção nos momentos iniciais e, à medida que os sítios ativos vão sendo

ocupados pelo outro metal da solução, a quantidade adsorvida vai diminuindo até atingir o equilíbrio.

Analisando os resultados obtidos dos modelos cinéticos presentes na figura 4.3 e na tabela 4.2 podemos concluir que os ajustes realizados se adequam bastante bem. Com base no coeficiente de determinação ( $R^2$ ), verifica-se que o modelo de pseudo-primeira ordem é o que se revela melhor para o cobre na mistura Cu+Ni sendo que o modelo de pseudo-segunda ordem é o que apresenta melhor ajuste em todas as restantes situações. Comparando os valores deste coeficiente para os dois modelos, verifica-se que, em todos os casos, são bastante semelhantes. Por este facto, conclui-se que a adsorção tanto se dá por difusão externa (pseudo-primeira ordem), como através da superfície, por interações químicas entre os grupos funcionais e os iões metálicos (pseudo-segunda ordem) [129].

#### 4.2.2. Estudos de seletividade

De forma a corroborar a conclusão de que o aerogel utilizado é seletivo para o cobre pela observação dos gráficos cinéticos obtidos, procedeu-se ao estudo da seletividade utilizando a equação 13, apresentada anteriormente. Assim, através das quantidades adsorvidas nos testes cinéticos e com a respetivas massas molares dos iões ( $\text{Cu(II)} = 63.546 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $\text{Ni(II)} = 58.69 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $\text{Pb(II)} = 207.2 \text{ g.mol}^{-1}$  e  $\text{Cd(II)} = 112.41 \text{ g.mol}^{-1}$  [130]), foi possível calcular o número de moles adsorvidas para cada metal. A tabela 4.3 apresenta os valores relativos ao estudo da seletividade e a figura 4.4 o respetivo gráfico.

Tabela 4.3. Estudo de seletividade do aerogel.

	$t$ (min)	Cu+Ni	Cu+Pb	Cu+Cd	Ni+Pb	Ni+Cd	Pb+Cd
$\alpha_{1.2}$	5	2.41	4.34	9.05	2.18	2.53	0.95
	10	2.08	6.42	9.77	2.36	3.28	1.19
	20	1.34	10.84	11.47	2.30	3.05	1.23
	40	1.67	17.30	15.51	2.24	5.21	1.20
	80	2.37	22.53	17.71	1.97	7.11	1.17
	160	2.84	28.28	24.47	1.98	8.43	1.08
	360	2.64	28.08	48.86	2.04	13.50	0.95
	900	2.03	17.38	31.98	2.01	8.65	0.89
	1440	1.76	7.91	40.96	1.94	11.97	0.88

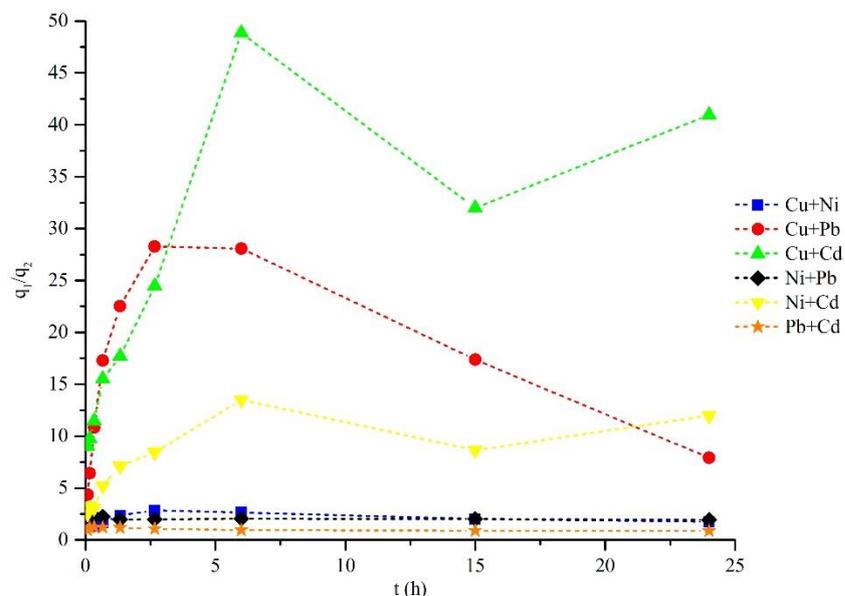


Figura 4.4. Evolução da seletividade de misturas binárias em função do tempo.

Pela análise dos valores da tabela 4.3 e da figura 4.4 conclui-se que, de facto, o adsorvente utilizado é bastante seletivo para o cobre. Verifica-se ainda que o níquel é o segundo metal para o qual o adsorvente é mais seletivo e que para a mistura de Pb+Cd nenhum dos metais é adsorvido preferencialmente em relação ao outro. A seletividade do cobre verifica-se sempre até às 6h de contacto, visto que a partir deste tempo, os valores decrescem.

Com base na adsorção preferencial do cobre, procedeu-se à comparação das cinéticas de cobre isolado e em misturas, tal como se pode ver pela figura 4.5.

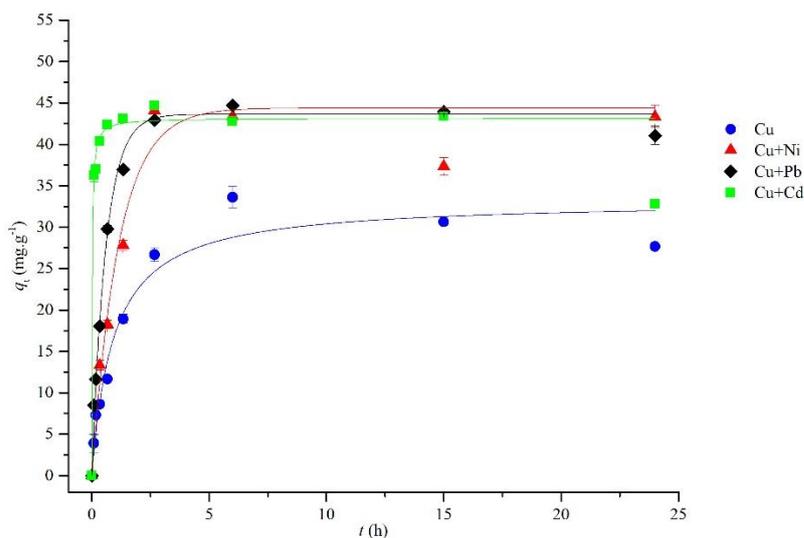


Figura 4.5. Comparação das cinéticas de cobre.

Pela observação da figura 4.5 verifica-se que há mais quantidade de cobre adsorvida quando este se encontra numa mistura com outro metal. Isto deve-se ao aumento da força iónica da solução que leva à ocupação mais rápida dos sítios ativos. Como o cobre é adsorvido preferencialmente, nas soluções com outro ião, a adsorção é muito mais rápida numa fase inicial, levando à remoção de uma maior quantidade.

### 4.3. Avaliação do desempenho dos processos de dessorção

Inicialmente foi necessário avaliar a eficiência dos diferentes agentes regenerantes. Deste modo, utilizaram-se amostras de aerogel com cobre ou chumbo adsorvidos. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.4.

Tabela 4.4. Eficiência dos diferentes agentes regenerantes.

Ião metálico	Concentração inicial (mg.L <sup>-1</sup> )	Massa aerogel+ião (mg)	Agente regenerante	Volume (mL)	Tempo de contacto (h)	Quantidade de metal dessorvido (%)
Cu	100	20	HNO <sub>3</sub> 1M	3.0	3	70
			HCl 1M			125
			NaOH 0.1M			71
			EDTA 0.05M			0
Pb	100	50	Água Régia	2.5	3	76
			Água Régia			80

Analisando os resultados da tabela, verifica-se que o EDTA foi o único agente que não levou à dessorção do metal. Os restantes agentes regenerantes apresentam resultados relativamente bons. No entanto, nos casos com água régia verificou-se que a estrutura do aerogel é bastante atacada, o que resulta na fragmentação desta e, conseqüentemente, impossibilita a reutilização deste material.

Após estes primeiros testes, o ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), o ácido clorídrico (HCl) e o hidróxido de sódio (NaOH) foram definidos como os agentes regenerantes que iriam ser submetidos a testes de dessorção com os quatro metais em estudo. Estes testes foram efetuados colocando uma massa de 20 mg (aerogel + metal adsorvido) em contacto com 3 mL do agente regenerante ao longo de 3 h. Estes resultados encontram-se na tabela 4.5.

Tabela 4.5. Capacidade dessortiva dos diferentes agentes regenerantes.

Ião Metálico	Concentração inicial (mg.L <sup>-1</sup> )	Agente regenerante	Quantidade de metal dessorvido (%)	Deformação física
Cu	100	HCl 0.5 M	18	Não
		HNO <sub>3</sub> 0.5 M	21	Não
		NaOH 0.5 M	5	Sim
	200	HCl 1.0 M	58	Não
		HNO <sub>3</sub> 1.0 M	32	Não
		NaOH 1.0 M	75	Sim
Ni	100	HCl 0.5 M	24	Não
		HCl 1.0 M	29	Não
		HNO <sub>3</sub> 0.5 M	15	Não
		HNO <sub>3</sub> 1.0 M	18	Não
		NaOH 0.5 M	23	Sim
		NaOH 1.0 M	34	Sim
	200	HCl 1.0 M	17	Não
		HNO <sub>3</sub> 1.0 M	9	Não
		NaOH 1.0 M	22	Sim
Pb	100	HCl 0.5 M	30	Não
		HNO <sub>3</sub> 0.5 M	54	Não
		NaOH 0.5 M	60	Sim
	200	HCl 1.0 M	61	Não
		HNO <sub>3</sub> 1.0 M	66	Não
		NaOH 1.0 M	81	Sim
Cd	100	HCl 0.5 M	24	Não
		HCl 1.0 M	43	Não
		HNO <sub>3</sub> 0.5 M	31	Não
		HNO <sub>3</sub> 1.0 M	22	Não
		NaOH 0.5 M	0	Sim
		NaOH 1.0 M	0	Sim
	200	HCl 1.0 M	28	Não
		HNO <sub>3</sub> 1.0 M	16	Não
		NaOH 1.0 M	2	Sim

Após a realização dos testes, verifica-se que todas as amostras colocadas em contacto com as soluções de NaOH (0.5 M e 1 M) apresentam deterioração da estrutura do aerogel, não sendo possível a sua reutilização. No que toca aos restantes agentes regenerantes, para uma concentração destes de 0.5 M, observa-se que a percentagem de dessorção em todos os casos é bastante semelhante. Para uma concentração de 1 M verifica-se uma percentagem de dessorção

bastante superior para o ácido clorídrico, exceto no chumbo em que os dois valores são semelhantes.

Comparando a eficiência da dessorção quando se altera a concentração inicial de ião metálico da solução a adsorver, conclui-se que, para as concentrações de 100 mg.L<sup>-1</sup> e 200 mg.L<sup>-1</sup>, ambos os agentes regenerantes (concentração de 1 M) apresentam melhores resultados quando a concentração inicial é mais baixa (100 mg.L<sup>-1</sup>).

Analisando individualmente cada metal pesado, verifica-se que a concentração inicial de 100 mg.L<sup>-1</sup> e o agente regenerante de 1 M são as condições que revelam melhores resultados. Contudo, em geral as percentagens de dessorção obtidas para estas condições não são muito elevadas, não sendo viável este tipo de regeneração. A única exceção é o cobre que apresenta boas percentagens de dessorção, na ordem dos 90%. Assim, os ciclos de adsorção-dessorção apenas serão testados para este metal.

De forma a definir o tempo de contacto que revela melhor percentagem de dessorção, realizaram-se testes com tempos de contacto diferentes (3 h, 6 h, 15 h e 24 h), cujos resultados se apresentam na tabela 4.6.

Tabela 4.6. Eficiência da dessorção para diferentes tempos de contacto.

Ião metálico	Concentração inicial (mg.L <sup>-1</sup> )	Massa aerogel+ião (mg)	Agente regenerante	Volume (mL)	Tempo de contacto (h)	Quantidade de metal dessorvido (%)
Cu	100	20	HCl 1M	3.0	3	91
					6	88
					15	90
					24	91

Tal como se observa pelos dados da tabela, as percentagens de dessorção são todas elas aproximadamente 90%, o que indica que este processo ocorre dentro das primeiras três horas, tendo sido este o tempo de contacto definido para regeneração nos ciclos de adsorção-dessorção.

#### 4.4. Ciclos de adsorção-dessorção

Após todos os testes, seguiram-se os ciclos de adsorção-dessorção de modo a confirmar se todo o processo é viável. Para os processos de adsorção utilizou-se uma solução de cobre com uma concentração de 100 mg.L<sup>-1</sup> e manteve-se a razão líquido/sólido utilizada nos testes

cinéticos (neste caso, 20 mL de solução para 40 mg de aerogel). Para os processos de dessorção utilizou-se a mesma razão líquido/sólido dos últimos testes de dessorção (3 mL para 20 mg), o tempo de contacto foi de 3 h e, como agente regenerante, utilizou-se uma solução de HCl 1M. Os resultados destes testes encontram-se na tabela 4.7.

Tabela 4.7. Ciclos de adsorção-dessorção.

1º Ciclo		2º Ciclo	
Adsorção	Dessorção	Adsorção	Dessorção
$q(t)_{\text{médio}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	Quantidade de metal dessorvido (%)	$q(t)_{\text{médio}} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	Quantidade de metal dessorvido (%)
<b>25.2 ±0.7</b>	175 ±14	8.4 ±0.6	77.9 ±0.7
<b>31.7 ±0.3</b>	110 ±13	5.2 ±0.2	72 ±4

Analisando os resultados da tabela 4.7 podemos verificar que a primeira adsorção apresenta resultados concordantes com os obtidos previamente para a adsorção com soluções contendo apenas cobre. Já a segunda adsorção apresenta uma pequena quantidade de cobre adsorvido que pode ser explicado pela perda de características do aerogel após o primeiro processo de dessorção. Na primeira dessorção verificam-se valores superiores a 100% que podem ser explicados pelo facto de haver cobre em solução nos poros e nos interstícios da rede cristalina do aerogel, que acaba por não sair na lavagem realizada após a primeira adsorção. Deste modo, aquando da dessorção, além do cobre adsorvido previamente (equivalente a 100%), irá também haver uma quantidade que não foi adsorvida nem saiu na lavagem que se revela nas percentagens obtidas. Este facto é suportado pelos últimos dois testes em que se realizou uma lavagem mais rigorosa no último, obtendo-se uma redução da percentagem, ainda assim acima de 100%. A segunda dessorção apresenta resultados algo variáveis, que pode estar relacionado com a baixa eficiência do aerogel no 2º ciclo.

De forma a perceber o comportamento do aerogel após o primeiro ciclo, realizaram-se dois testes diferentes, a microscopia eletrónica de varrimento (SEM) e a análise elemental, de modo a verificar se o contacto com o ácido clorídrico promove alguma alteração significativa no adsorvente. Na figura 4.6 e na tabela 4.8 é possível observar os resultados obtidos na microscopia eletrónica de varrimento e na análise elemental, respetivamente.

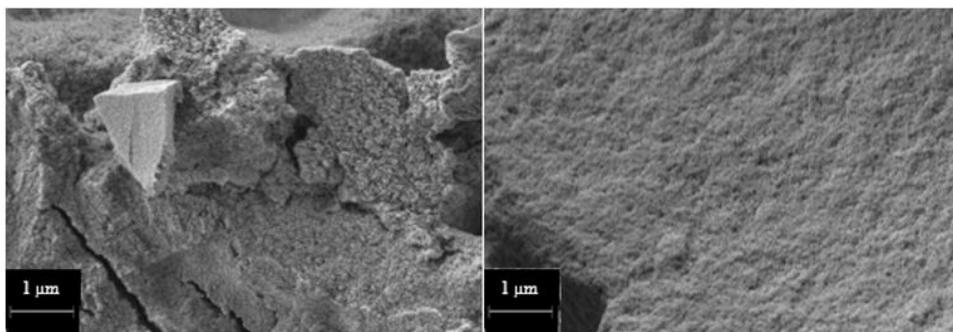


Figura 4.6. Morfologia do aerogel após um ciclo adsorção-dessorção.

Tabela 4.8. Análise elemental do aerogel antes e após um ciclo adsorção-dessorção.

	Si+O	C	H	N	S
<b>Aerogel Sintetizado</b>	68.4	21.0	5.1	5.5	Não detetado
<b>Após Dessorção</b>	77.1	13.8	4.8	4.3	Não detetado

Comparando os resultados da análise de SEM antes e depois do primeiro ciclo, figuras 3.1 e 4.6, respetivamente, verifica-se que a superfície do aerogel apresenta uma estrutura muito menos porosa após o primeiro ciclo, o que vem apoiar os resultados obtidos para o segundo ciclo.

Analisando os resultados obtidos na análise elemental podemos ver que há uma ligeira diminuição de hidrogénio e de azoto na amostra, e uma diminuição acentuada do conteúdo de carbono, o que demonstra uma alteração da composição da amostra. Isto pode ser determinante quanto à sua utilidade como adsorvente, já que este elemento faz parte dos grupos funcionais do aerogel.

## 4.5. Avaliação do desempenho do processo de eletrodeposição

De modo a avaliar a eficiência do processo de eletrodeposição para recuperação do metal dessorvido previamente, utilizaram-se soluções aquosas de cobre com diferentes concentrações. Colocou-se a solução numa célula eletroquímica ao longo de quatro períodos de 10 minutos. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 4.9.

Tabela 4.9. Eficiência do processo de eletrodeposição.

	Mistura	Concentração inicial (mg.L <sup>-1</sup> )	Tempo de eletrodeposição (min)	Quantidade de metal recuperado (%)
Solução artificial	H <sub>2</sub> O+Cu	50	30	14
Solução artificial	HCl+Cu	100	4×10	15 ±6
Solução artificial	HCl+Cu	200	4×10	16 ±4
Após o 1º ciclo	HCl+Cu	100	4×10	19 ±7

Tendo em conta os resultados obtidos na tabela 4.9, pode-se verificar que as percentagens de metal removido situam-se à volta dos 15%, o que não é um valor muito alto. No entanto, a recuperação do metal poderá ser maior, quanto maior for o tempo de eletrodeposição, ou seja, quanto maior for o tempo de contacto entre os eléctrodos e a solução metálica. A figura 4.7a ilustra a célula utilizada neste processo, onde é possível verificar o cobre depositado em torno do cátodo (figura 4.7b).

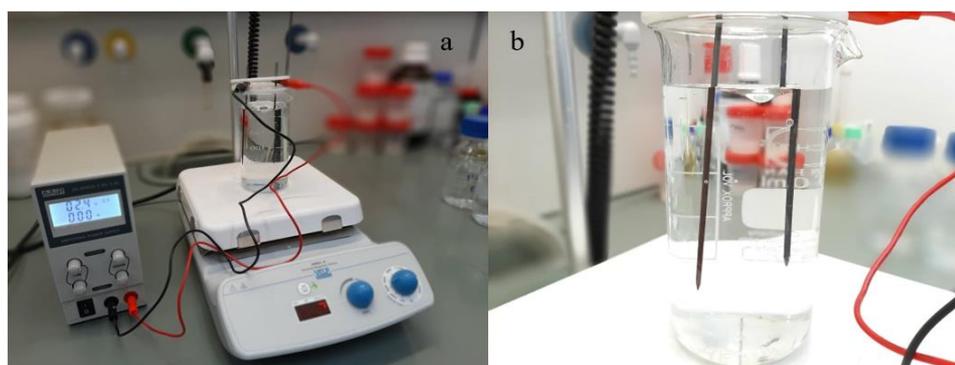


Figura 4.7. Célula eletroquímica utilizada (a) e deposição do cobre em torno do eléctrodo (b).

Também para o caso do níquel foram preparadas duas soluções aquosas (100 mg.L<sup>-1</sup> e 200 mg.L<sup>-1</sup>) para estudar a eficiência da eletrodeposição neste metal. Ao longo dos testes foi possível verificar que não estava a ocorrer remoção de níquel, facto que pode ser explicado porque ocorre preferencialmente a redução dos nitratos (utiliza-se nitrato de níquel para as soluções metálicas), visto que o potencial padrão da célula é superior ao do níquel e, portanto, a redução do níquel é a última reação a ocorrer.

## 5. Conclusão e perspetivas futuras

Através dos testes realizados ao longo deste trabalho, podemos concluir que o aerogel sintetizado apresenta uma boa capacidade de adsorção para os quatro metais pesados em estudo. No caso específico das soluções com dois metais para estudo da seletividade, foi possível verificar a preferência pelo cobre que é adsorvido em maior quantidade quando em solução com outro metal do que quando isolado.

Analisando as cinéticas de adsorção obtidas, verifica-se um melhor ajuste do modelo de pseudo-segunda ordem, apesar do modelo de pseudo-primeira ordem também apresentar bons ajustes. Deste modo, conclui-se que estamos perante adsorção química em monocamada maioritariamente, mas também algum tipo de difusão externa.

Nos testes de regeneração dos aerogéis através de processos dessortivos, utilizaram-se diferentes agentes regenerantes. Destes destacam-se três (HCl, HNO<sub>3</sub> e NaOH) que foram testados na dessorção dos quatro metais pesados (individualmente), onde o HCl é aquele que apresenta maiores percentagens de remoção dos metais.

Seguiram-se os ciclos de adsorção-dessorção nos quais se verificaram bons resultados no 1º ciclo, mas alguma dificuldade em obter bons valores para o 2º ciclo (2ª adsorção e 2ª dessorção). Este facto explica-se pela perda de algumas características do aerogel após o primeiro contacto com o ácido clorídrico, demonstrado na análise de SEM e na análise elemental realizadas antes e depois do 1º ciclo. Estas revelam alterações ao nível da redução de porosidade e perda de grupos orgânicos.

Para a recuperação dos metais pesados, recorreu-se a uma célula eletroquímica, onde apenas se testaram soluções com cobre e com níquel para recuperação destes (metais com maior interesse económico de entre os estudados), sendo que o último não apresentou boa viabilidade de recuperação na célula usada. Através dos resultados obtidos para o cobre, podemos concluir que é viável a sua recuperação, sendo mais elevada quanto maior for o tempo de eletrodeposição.

Assim, através dos testes realizados e dos resultados obtidos, pode-se concluir que é possível a recuperação dos metais pesados após a adsorção com aerogéis de sílica organicamente modificados com grupos amina e reutilização destes materiais, mas de forma limitada.

Para trabalhos futuros, destacam-se os seguintes tópicos:

- Realizar estudos cinéticos e testes de seletividade para soluções com mais do que dois metais e com concentrações diferentes;
- Testar novos agentes regenerantes, por exemplo, outros ácidos e outras bases.
- Utilizar uma fonte de corrente que permita um melhor controlo da diferença de potencial e da intensidade de corrente para uma melhor recuperação dos metais em solução;
- Efetuar testes com efluentes reais, a nível laboratorial;
- Realizar testes com outros aerogéis e xerogéis, nomeadamente os modificados com grupos tiol.

## 6. Referências

- [1] Vareda, J. P., and Durães, L., “Efficient adsorption of multiple heavy metals with tailored silica aerogel-like materials”, *Environmental Technology*, 2019. **40**(4): p. 529–541.
- [2] Liang, X., Xu, Y., Sun, G., Wang, L., Sun, Y., and Qin, X., “Preparation, characterization of thiol-functionalized silica and application for sorption of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup>”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009. **349**: p. 61–68.
- [3] Bolan, N. S., Choppala, G., Kunhikrishnan, A., Park, J., and Naidu, R., “Microbial Transformation of Trace Elements in Soils in Relation to Bioavailability and Remediation”, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 2013. **225**: p. 1–30.
- [4] Fu, F., and Wang, Q., “Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review”, *Journal of Environmental Management*, 2011. **92**: p. 407–418.
- [5] Wuana, R. A., and Okieimen, F. E., “Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation”, *International Scholarly Research Network Ecology*, 2011. **2011**: p. 1–20.
- [6] Araújo, C. S. T., Carvalho, D. C., Rezende, H. C., Almeida, I. L. S., Coelho, L. M., Coelho, N. M. M., Marques, T. L., and Alves, V. N., "Bioremediation os Waters Contaminated with Heavy Metals Using *Moringa oleifera* Seeds as Biosorbent", in: *Applied Bioremediation - Active and Passive Approaches, InTechOpen*. 2013. p. 227–255.
- [7] Petrus, R., and Warchoń, J. K., “Heavy metal removal by clinoptilolite. An equilibrium study in multi-component systems”, *Water Research*, 2005. **39**: p. 819–830.
- [8] Wang, F., Pan, Y., Cai, P., Guo, T., and Xiao, H., “Single and binary adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions using sugarcane cellulose-based adsorbent”, *Bioresource Technology*, 2017. **241**: p. 482–490.
- [9] Benhamou, A., Baudu, M., Derriche, Z., and Basly, J. P., “Aqueous heavy metals removal on amine-functionalized Si-MCM-41 and Si-MCM-48”, *Journal of Hazardous Materials*, 2009. **171**: p. 1001–1008.
- [10] Deng, J., Liu, Y., Liu, S., Zeng, G., Tan, X., Huang, B., Tang, X., Wang, S., Hua, Q., and Yan, Z., “Competitive adsorption of Pb(II), Cd(II) and Cu(II) onto chitosan-pyromellitic dianhydride modified biochar”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017. **506**: p. 355–364.
- [11] Muresanu, M., Reiss, A., Stefanescu, I., David, E., Parvulescu, V., Renard, G., and Hulea, V., “Modified SBA-15 mesoporous silica for heavy metal ions remediation”, *Chemosphere*, 2008. **73**: p. 1499–1504.
- [12] Wu, S., Li, F., Wang, H., Fu, L., Zhang, B., and Li, G., “Effects of poly (vinyl alcohol) (PVA) content on preparation of novel thiol-functionalized mesoporous PVA/SiO<sub>2</sub> composite nanofiber membranes and their application for adsorption of heavy metal ions from aqueous solution”, *Polymer*, 2010. **51**: p. 6203–6211.
- [13] Food Safety (2009). *Toxicology, Factsheet Series: Mercury, Lead, Cadmium, Tin and Arsenic in Food*. Issue No. 1. FSAI. Ireland.
- [14] Glacier Media Group (2021). "Copper", *Mining [dot] com*. Acedido a 5 de Maio de 2021, em

- <https://www.mining.com/markets/commodity/copper/5-year/>.
- [15] Glacier Media Group (2021). "Nickel", *Mining [dot] com*. Acedido a 5 de Maio de 2021, em <https://www.mining.com/markets/commodity/nickel/5-year/>.
- [16] Al-Saydeh, S. A., El-Naas, M. H., and Zaidi, S. J., "Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017. **56**: p. 35–44.
- [17] Hashim, M. A., Mukhopadhyay, S., Sahu, J. N., and Sengupta, B., "Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater", *Journal of Environmental Management*, 2011. **92**: p. 2355–2388.
- [18] Vareda, J. P., and Durães, L., "Functionalized silica xerogels for adsorption of heavy metals from groundwater and soils", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2017. **84**(3): p. 400–408.
- [19] Prakash, S., Kumar, M., Tripathi, B. P., and Shahi, V. K., "Sol-gel derived poly(vinyl alcohol)-3-(2-aminoethylamino) propyl trimethoxysilane: Cross-linked organic-inorganic hybrid beads for the removal of Pb(II) from aqueous solution", *Chemical Engineering Journal*, 2010. **162**: p. 28–36.
- [20] Chibuike, G. U., and Obiora, S. C., "Heavy Metal Polluted Soils: Effect on Plants and Bioremediation Methods", *Applied and Environmental Soil Science*, 2014. **2014**: p. 1–12.
- [21] Shifaw, E., "Review of Heavy Metals Pollution in China in Agricultural and Urban Soils", *Journal of Health and Pollution*, 2018. **8**(18) : p. 1–14.
- [22] Powell, K. J., Brown, P. L., Byrne, R. H., Gajda, T., Hefter, G., Sjöberg, S., and Wanner, H., "Chemical Speciation of Environmentally Significant Metals with Inorganic Ligands Part 2: The  $\text{Cu}^{2+} - \text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $(\text{CO}_3)^{2-}$ ,  $(\text{SO}_4)^{2-}$ , and  $(\text{PO}_4)^{3-}$  Systems", *International Union of Pure and Applied Chemistry*, 2007. **79**(5): p. 895–950.
- [23] Ji, J., and Cooper, W. C., "Nickel Speciation in Aqueous Chloride Solutions", 1996. **41**(9): p. 1549–1560.
- [24] Powell, K. J., Brown, P. L., Byrne, R. H., Gajda, T., Hefter, G., Leuz, A., Sjöberg, S., and Wanner, H., "Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 3: The  $\text{Pb}^{2+} + \text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $(\text{CO}_3)^{2-}$ ,  $(\text{SO}_4)^{2-}$ , and  $(\text{PO}_4)^{3-}$  systems (IUPAC Technical Report)", *Pure and Applied Chemistry*, 2009. **81**(12): p. 2425–2476.
- [25] Powell, K. J., Brown, P. L., Byrne, R. H., Gajda, T., Hefter, G., Leuz, A., Sjöberg, S., and Wanner, H., "Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 4: The  $\text{Cd}^{2+} + \text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $(\text{CO}_3)^{2-}$ ,  $(\text{SO}_4)^{2-}$ , and  $(\text{PO}_4)^{3-}$  systems (IUPAC Technical Report)", *Pure and Applied Chemistry*, 2011. **83**(5): p. 1163–1214.
- [26] Briffa, J., Sinagra, E., and Blundell, R., "Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans", *Heliyon*, 2020. **6**: p. 1–26.
- [27] Mohd, I., Ahamed, I., and Lichtfouse, E., (2021). *Water Pollution and Remediation: Heavy Metals, Environmental Chemistry for a Sustainable World*, Volume 53. Springer. Switzerland.
- [28] Engwa, G. A., Ferdinand, P. U., Nwalo, F. N., and Unachukwu, M. N., "Mechanism and Health Effects of Heavy Metal Toxicity in Humans", in: *Poisoning in the Modern World - New Tricks for an Old Dog?*, *InTechOpen*. 2019.
- [29] Masindi, V., and Muedi, K. L., "Environmental Contamination by Heavy Metals", *Heavy Metals*. 2018: p. 115–133.
- [30] Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., and Beeregowda, K. N., "Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals", *Interdisciplinary Toxicology*, 2014. **7**(2): p. 60–72.

- [31] Amjad, Z., and Demadis, K. D., (2010). *Mineral Scales and Deposits: Scientific and Technological Approaches*. Elsevier. United Kingdom.
- [32] Vareda, J. P., Valente, A. J. M., and Durães, L., “Assessment of heavy metal pollution from anthropogenic activities and remediation strategies: A review”, *Journal Environmental Management*, 2019. **246**: p. 101–118.
- [33] Gautam, R. K., Sharma, S. K., Mahiya, S., and Chattopadhyaya, M. C., “Contamination of Heavy Metals in Aquatic Media: Transport, Toxicity and Technologies for Remediation”, in: *Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety*, 2014: p. 1–24.
- [34] Public Health England: Toxicology Department (2009). *Nickel: Toxicological Overview*. Version 1: p. 1–12.
- [35] Hullman, M., “The Impact of Lead on Environmental Health”, 2014. p. 1–17.
- [36] Gaetke, L. M., Chow-Johnson, H. S., and Chow, C. K., “Copper: toxicological relevance and mechanisms”, *Archives of Toxicology*, 2014. **88**: p. 1929–1938.
- [37] Stern, B. R., Solioz, M., Krewski, D., Aggett, P., Aw, T. C., Baker, S., Crump, K., Dourson, M., Haber, L., Hertzberg, R., Keen, C., Meek, B., Rudenko, L., Schoeny, R., Slob, W., and Starr, T., "Copper and Human Health: Biochemistry, Genetics, and Strategies for Modeling Dose-response Relationships" *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B: Critical Reviews*, 2007. **10**(3): p. 157–222.
- [38] Araya, M., Olivares, M., and Pizarro, F., “Copper in human health”, *International Journal of Environment and Health*, 2007. **1**(4): p. 608–620.
- [39] Duda-Chodak, A., and Blaszczyk, U., "The Impact os Nickel on Human Health", *Journal of Elementology*, 2008. **13**(4): p. 685–696.
- [40] Genchi, G., Carocci, A., Lauria, G., Sinicropi, M. S., and Catalano, A., “Nickel: Human Health and Environmental Toxicology”, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2020. **17**(679): p. 1–21.
- [41] Tong, S., Schimming, Y. E., and Prapamontol, T., "Environmental lead exposure: a public health problem of global dimensions", *Environment and Health*, 2000. **78**(9): p. 1068–1077.
- [42] Flora, G., Gupta, D., and Tiwari, A., “Toxicity of lead: A review with recent updates”, *Interdisciplinary Toxicology*, 2012. **5**(2): p. 47–58.
- [43] Godt, J., Scheidig, F., Grosse-Siestrup, C., Esche, V., Brandenburg, P., Reich, A., and Groneberg, D. A., “The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health”, *Journal of Occupational Medicine and Toxicology*, 2006. **1**(22): p. 1–6.
- [44] Schoeters, G., Hond, E. D., Zuurbier, M., Naginiene, R., Hazel, P. V. D., Stilianakis, N., Ronchetti, R., and Koppe, J. G., “Cadmium and children: Exposure and health effects”, *Acta Paediatrica, International Journal of Paediatrics*, 2006. **95**(453): p. 50–54.
- [45] Satarug, S., Garrett, S. H., Sens, M. A., and Sens, D. A., “Cadmium, Environmental Exposure, and Health Outcomes”, *Environmental Health Perspectives*, 2010. **118**(2): p. 182–190.
- [46] Mohan, D., Pittman Jr., C. U., Bricka, M., Smith, F., Yancey, B., Mohammad, J., Steele, P. H., Alexandre-Franco, M. F., Gómez-Serrano, V., and Gong, H., “Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007. **310**: p. 57–73.
- [47] Decreto Lei nº 276/2009 de 02 de Outubro. *Diário da República n.º 192/2009, Série I*. Ministério do

Ambiente. Lisboa.

- [48] Li M., and Zinkle, S. J., “Physical and Mechanical Properties of Copper and Copper Alloys”, *Comprehensive Nuclear Materials*, 2012. **4**: p. 667–690.
- [49] Meija, J., Coplen, T. B., Berglund, M., Brand, W. A., Bièvre, P. D., Groning, M., Holden, N. E., Irrgeher, J., Loss, R. D., Walczyk, T., and Prohaska, T., “Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report)”, *Pure and Applied Chemistry*, 2016. **88**(3): p. 265–291.
- [50] Britannica Online Encyclopedia (2019). *Copper*. Encyclopaedia Britannica, Inc.
- [51] Biernat, S., and Bydątek, A. W., “Determining the density of metals based on their atomic construction using the theoretical model”, *AIMS Materials Science*, 2019. **6**(5): p. 748–755.
- [52] Britannica Online Encyclopedia (2019). *Nickel*. Encyclopaedia Britannica, Inc.
- [53] Britannica Online Encyclopedia (2020). *Lead*. Encyclopaedia Britannica, Inc.
- [54] Britannica Online Encyclopedia (2020). *Cadmium*. Encyclopaedia Britannica, Inc.
- [55] Ware, M., and Wilson, D. R., (2017). “Health benefits and risks of copper”, *MedicalNewsToday*. Acedido a 14 de Julho de 2020, em <https://www.medicalnewstoday.com/articles/288165>.
- [56] Copper Development Association (2018), *Copper : Properties and Applications*, Copper Alliance. Brussels, Belgium.
- [57] Aalco (2019). *Copper and Copper Alloys: Introduction to Copper and its Alloys*, Aalco Metals Ltd. Wednesbury, United Kingdom.
- [58] Nickel Institute: knowledge for a brighter future (2004). *Nickel in the European Union*, Nickel Institute.
- [59] Nickel Institute: knowledge for a brighter future (2016). *The life of Ni*. Nickel Institute.
- [60] World Health Organization (2000). *Air Quality Guidelines: Chapter 6.10 - Nickel*, WHO. Copenhagen, Denmark.
- [61] Green, M., “Outlook for Nickel”, in: *Mining Rsearch: Nickel Market Supply and Demand Price Forecasts, NQ Minerals PLC*. 2019: p. 1–8.
- [62] Boldyrev, M., “Lead: properties, history, and applications”, *WikiJournal of Science*, 2018. **1**(2): p. 1–23.
- [63] Environmental Protection Agency (2011). *Lead Compounds*, USEPA. United States.
- [64] International Agency for Research on Cancer, "Arsenic, Metals, Fibres and Dusts: Volume 100C - A Review of Human Carcinogens", *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans*, 2012. p. 121–145.
- [65] Office of Air Quality Planning and Standards (1993). *Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Cadmium and Cadmium Compounds*, Environmental Protection Agency. United States.
- [66] Nordic Council of Ministers (2003), *Cadmium Review*, Nordic Council of Ministers.
- [67] Boutrup, S., Fauser, P., Thomsen, M., Dahllof, I., Larsen, M. M., Strand, J., Sortkjaer, O., Ellermann, T., Rasmussen, P., Jorgensen, L. F., Pedersen, M. W., Munk, L. M., "Hazardous substances and heavy metals in the aquatic environment", *National Environmental Research Institute*, 2009. **705**: p. 1–44.
- [68] Fernández-Luqueño, F., López-Valdez, F., Gamero-Melo, P., Luna-Suárez, S., Aguilera-González, E. N., Martínez, A. I., García-Guillermo, M. S., Hernández-Martínez, G., Herrera-Mendoza, R., Álvarez-Garza, M. A., and Pérez-Velázquez, I. R., “Heavy metal pollution in drinking water - a global risk for human health: A review”, *African Journal of Environmental Science and Technology*, 2013. **7**(7): p. 567–584.
- [69] Ilie, M., Marinescu, F., Ghita, G., Deak, G. Y., Tanase, G. S., and Raischi, M., “Assessment of Heavy Metal in Water and Sediments of the Danube River”, *Journal of Environmental Protection and Ecology*,

2014. **15**(3): p. 825–833.
- [70] Vink, R., Behrendt, H., and Salomons, W., “Development of the Heavy Metal Pollution Trends in Several European Rivers: An Analysis of Point and Diffuse Sources”, *Water Science and Technology*, 1999. **39**(12): p. 215–223.
- [71] Wołowiec, M., Komorowska-Kaufman, M., Pruss, A., Rzepa, G., and Bajda, T. “Removal of heavy metals and metalloids from water using drinking water treatment residuals as adsorbents: A review”, *Minerals*, 2019. **9**(487): p. 1–17.
- [72] Abdel-Shafy, H. I., “Chemical treatment for removal of heavy metals from industrial wastewater”, *Egyptian Journal of Chemistry*, 2015. **58**(1), p. 1–12.
- [73] Ashokkumar, M., Cavalieri, F., Chemat, F., Okitsu, K., Sambandam, A., Yasui, K., and Zisu, B., (2016). *Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry*, Encyclopedia of Color Science and Technology, Springer. p. 813–840.
- [74] Bisht, R., Agarwal, M., and Singh, K., “Methodologies for removal of heavy metal ions from wastewater : an overview”, *Interdisciplinary Environmental Review*, 2017. **18**(2): p. 124–142.
- [75] Crini, G., and Lichtfouse, E., “Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment”, *Environmental Chemistry Letters*, 2019. **17**: p. 145–155.
- [76] Shafiq, M., Alazba, A. A., and Amin, M. T., “Removal of Heavy Metals from Wastewater using Date Palm as a Biosorbent: A Comparative Review”, *Sains Malaysiana*, 2018. **47**(1): p. 35–49.
- [77] Railsback, L. B., “Sorption: adsorption and absorption”, *Some Fundamentals of Mineralogy and Geochemistry*, 2008.
- [78] Plazinski, W., Rudzinski, W., and Plazinska, A., “Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 2009. **152**: p. 2–13.
- [79] Tripathi, A., and Ranjan, M. R., “Heavy Metal Removal from Wastewater Using Low Cost Adsorbents”, *Journal of Bioremediation and Biodegradation*, **6**(6): p. 3–8.
- [80] Mhemeed, A. H., “A General Overview on the Adsorption”, *Indian Journal Natural Sciences*, 2018. **9**(51): p. 16127–16131.
- [81] Iftekhar, S., Ramasamy, D. L., Srivastava, V., Asif, M. B., and Sillanpää, M., “Understanding the factors affecting the adsorption of Lanthanum using different adsorbents: A critical review”, *Chemosphere*, 2018. **204**: p. 413–430.
- [82] Seader, J. D., Henley, E. J., and Roper, D. K., (2011). *Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations*. 3<sup>a</sup> edição, John Wiley & Sons, Inc., United States.
- [83] Rathi, A. K. A., and Puranik, S. A., “Chemical industry wastewater treatment using adsorption”, *Journal of Scientific & Industrial Research*, 2002. **61**: p. 53–60.
- [84] Yu, C., and Han, X., “Adsorbent Material Used In Water Treatment-A Review”, *2nd International Workshop on Materials Engineering and Computer Sciences (IWMECS)*, 2015. p. 290–293.
- [85] Gupta, V. K., Carrott, P. J. M., Ribeiro Carrott, M. M. L., and Suhas, “Low-Cost adsorbents: Growing approach to wastewater treatment - a review”, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2009. **39**(10): p. 783–842.
- [86] Ujile, A. A., “Adsorption”, *Chemical Engineering Unit Operations, Synthesis and Basic Design Calculations*, 2015. p. 113–135.
- [87] Sahu, O., and Singh, N., "Significance of bioadsorption process on textile industry wastewater", *The*

- Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology*, 2019. p. 367–416.
- [88] Agarwal, B., Balomajumder, C., and Thakur, P. K., “Simultaneous co-adsorptive removal of phenol and cyanide from binary solution using granular activated carbon”, *Chemical Engineering Journal*, 2013. **228**: p. 655–664.
- [89] Keller, J. U., and Staudt, R., (2005). *Gas adsorption equilibria: Experimental methods and adsorptive isotherms*. Springer. Germany.
- [90] Liu, Y., “Is the free energy change of adsorption correctly calculated?”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2009. **54**(7): p. 1981–1985.
- [91] Foo, K. Y., and Hameed, B. H., “Insights into the modeling of adsorption isotherm systems”, *Chemical Engineering Journal*, 2010. **156**: p. 2–10.
- [92] Agarwal, A. K., Kadu, M. S., Pandhurnekar, C. P., and Muthreja, I. L., “Langmuir, Freundlich and BET Adsorption Isotherm Studies for Zinc ions onto coal fly ash”, *International Journal of Application or Innovation in Engineering & Management*, 2014. **3**(1): p. 64–71.
- [93] Junejo, R., Memon, S., Memon, F. N., Memon, A. A., Durmaz, F., Bhatti, A. A., and Bhatti, A. A., “Thermodynamic and Kinetic Studies for Adsorption of Reactive Blue (RB-19) Dye Using Calix[4]arene-Based Adsorbent”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2019. **64**(8): p. 3407–3415.
- [94] Kajjumba, G. W., Emik, S., Öngen, A., Özcan, H. K., and Aydın, S., “Modelling of Adsorption Kinetic Processes - Errors, Theory and Application”, *Advanced Sorption Process Applications*, 2018: p. 1–19.
- [95] Fei, L., Rui, J., Wang, R., Lu, Y., and Yang, X., “Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of thiophene and benzothiophene onto NiCeY zeolites”, *Royal Society of Chemistry Advances*, 2017. **7**: p. 23011–23020.
- [96] Song, G., Zhu, X., Chen, R., Liao, Q., Ding, Y. D., and Chen, L., “An investigation of CO<sub>2</sub> adsorption kinetics on porous magnesium oxide”, *Chemical Engineering Journal*, 2015: p. 1–28.
- [97] Qiu, H., Lv, L., Pan, B. C., Zhang, Q. J., Zhang, W. M., and Zhang, Q. X., “Critical review in adsorption kinetic models”, *Journal of Zhejiang University Science A*, 2009. **10**(5): p. 716–724.
- [98] Krishna, R., and Baten, J. M. V., “Elucidation of Selectivity Reversals for Binary Mixture Adsorption in Microporous Adsorbents”, *American Chemical Society Omega*, 2020. **5**: p. 9031–9040.
- [99] Talbot, J., “Analysis of Adsorption Selectivity in a One-Dimensional Model System”, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 1997. **43**(10): p. 2471–2478.
- [100] Davila-Guzman, N. E., Cerino-Córdova, F. J., Loredó-Cancino, M., Rangel-Mendez, J. R., Gómez-González, R., and Soto-Regalado, E., “Studies of Adsorption of Heavy Metals onto Spent Coffee Ground: Equilibrium, Regeneration, and Dynamic Performance in a Fixed-Bed Column”, *International Journal of Chemical Engineering*, 2016: p. 1–11.
- [101] Bourneuf, S., Jacob, M., Albasi, C., Sochard, S., Richard, R., and Manero, M. H., “Desorption experiments and modeling of micropollutants on activated carbon in water phase: application to transient concentrations mitigation”, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2016.. **13**(1): p. 1–10.
- [102] Kulkarni, S., and Kaware, J., “Regeneration and Recovery in Adsorption- a Review”, *International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology*, 2014. **1**(8): p. 61–64.
- [103] Guha, A. K., Yun, C. H., Basu, R., and Sirkar, K. K., “Heavy metal removal and recovery by contained liquid membrane permeator”, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 1994. **40**(7): p. 1223–

1237.

- [104] Byambaa, M., Dolgor, E., Shiomori, K., and Suzuki, Y., "Removal and recovery of heavy metals from industrial wastewater by precipitation and foam separation using lime and casein", *Journal of Environmental Science and Technology*, 2018. **11**(1): p. 1–9.
- [105] Valente, A. J. M., and Lobo, V. M. M., (2000). *Corrosão: Fundamentos, Prevenção e Efluentes*. ECEMEI. Coimbra.
- [106] Nogueira, V. S., *Química (3ª Unidade)*. Simonsen. Brasil.
- [107] Brown, T. L., Lemay Jr., H. E., Bursten, B. E., and Burdge, J. R., (2005). *Química: a ciência central*. 9ª edição. Prentice Hall. United States.
- [108] Neta, M., (2019). Potenciais padrão de redução. *A Física e a Química*. Acedido a 18 de Julho de 2021, em <https://www.fq.pt/tabelas/potenciais-padrao-de-reducao>.
- [109] Pierre, A. C., "History of Aerogels", *Aerogels Handbook, Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies*, Springer. 2011.
- [110] Vareda, J. P., Lamy-Mendes, A., Durães, L., "A reconsideration on the definition of the term aerogel based on current drying trends", *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018. **258**: p. 211–216.
- [111] Sing, K. S. W., "Characterization of porous solids: An introductory survey", in: *Characterization of Porous Solids II*, Elsevier Science Publishers. 1991.
- [112] Vareda, J. P., Valente, A. J. M., and Durães, L., "Silica Aerogels/Xerogels Modified with Nitrogen-Containing Groups for Heavy Metal Adsorption", *Molecules*, 2020. **25**: p. 1–19.
- [113] Dorcheh, A. S., and Abbasi, M. H., "Silica aerogel; synthesis, properties and characterization", *Journal of Materials Processing Technology*, 2008. **199**: p. 10–26.
- [114] Maleki, H., Durães, L., and Portugal, A., "An overview on silica aerogels synthesis and different mechanical reinforcing strategies", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2014. **385**: p. 55–74.
- [115] Gurav, J. L., Jung, I., Park, H., Kang, E. S., and Nadargi, D. Y., "Silica Aerogel: Synthesis and Applications", *Journal of Nanomaterials*, 2010. **2010**: p. 1–11.
- [116] Pierre, A. C., and Pajonk, G. M., "Chemistry of Aerogels and Their Applications", *Chemical Reviews*, 2002. **102**(11): p. 4243–4265.
- [117] Tripathi, V. S., Kandimalla, V. B., and Ju, H., "Preparation of ormosil and its applications in the immobilizing biomolecules", *Sensors and Actuators B Chemical*, 2006. **114**: p. 1071–1082.
- [118] Mackenzie, J. D., and Bescher, E. P., "Structures, Properties and Potential Applications of Ormosils", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1998. **13**: p. 371–377.
- [119] Aegerter, M. A., Leventis, N., and Koebel, M. M. (2011). *Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies: Aerogels Handbook*. Springer. New York.
- [120] Zhang, G., Dass, A., Rawashdeh, A. M., Thomas, J., Council, J. A., Sotiriou-Leventis, C., Fabrizio, E. F., Ilhan, F., Vassilaras, P., Scheiman, D. A., McCorkle, L., Palczer, A., Johnston, J. C., Meador, M. A., and Leventis, N., "Isocyanate-crosslinked silica aerogel monoliths: Preparation and characterization", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2004. **350**: p. 152–164.
- [121] Jensen, J. M., and Yip, W. T., "Amine Functionalization of Silica Sol-Gel Thin Films via Kinetic Doping: A Novel, Green Approach", *American Chemical Society Omega*, 2019. **4**: p. 18545–18554.
- [122] Soldatovic, T., "Correlation between HSAB Principle and Substitution Reactions in Bioinorganic Reactions", *Photochemistry and Photophysics - Recent Advances*, 2016: p. 1–13.

- [123] Sum, J. Y., Ahmad, A. L., and Ooi, B. S. “Selective separation of heavy metal ions using amine-rich polyamide TFC membrane”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2019. **76**: p. 277–287.
- [124] Lamy-Mendes, A., Torres, R. B., Vareda, J. P., Lopes, D., Ferreira, M., Valente, V., Girão, A. V., Valente, A. J. M., and Durães, L., “Amine modification of silica aerogels/xerogels for removal of relevant environmental pollutants”, *Molecules*, 2019. **24**(3701): p. 1–23.
- [125] Faghihian, H., Nourmoradi, H., and Shokouhi, M., “Removal of copper (II) and nickel (II) from aqueous media using silica aerogel modified with amino propyl triethoxysilane as an adsorbent: equilibrium, kinetic, and isotherms study”, *Desalination and Water Treatment*, 2013: p. 1–9.
- [126] Sertsing, S., Chuksaw, T., Pengpanich, S., and Pornchuti, B., “Adsorption of Nickel and Chromium Ions by Amine-Functionalization Silica Aerogel”, *MATEC Web of Conferences*, 2018. **156**(03014): p. 1–9.
- [127] Pornchuti, B., Pongpattananurak, B., Sutthiard, D., and Singtothong, P., “Adsorption of copper, nickel and chromium ions using silica aerogel synthesized by ambient-pressure drying and modified with EDTA”, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020. **778**(012133): p. 1–10.
- [128] Vareda, J. P., Matias, T., and Durães, L., “Facile preparation of ambient pressure dried aerogel-like monoliths with reduced shrinkage based on vinyl-modified silica networks”, *Ceramics International*, 2018: p. 1–6.
- [129] da Silva, J. E., Rodrigues, F. I. L., Pacífico, S. N., Santiago, L. F., Muniz, C. R., Saraiva, G. D., Nascimento, R. F., and Neto, V. O. S., “Estudo de Cinética e Equilíbrio de Adsorção Empregando a Casca do Coco Modificada Quimicamente para a Remoção de Pb(II) de Banho Sintético”, *Revista Virtual de Química*, 2018. **10**(5): p. 1248–1262.
- [130] Winter, M., (2021). The periodic table of the elements. *WebElements*. Acedido a 12 de Maio de 2021, em <https://www.webelements.com/>.