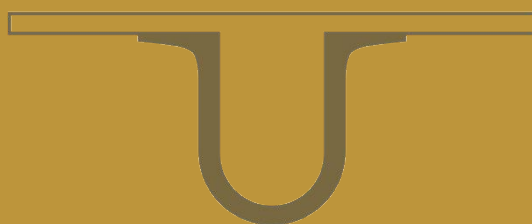




UNIVERSIDADE D
COIMBRA



Cesar Marcos Cavalcante Filho

**DESENVOLVIMENTO DE GÉIS PARA A
REMOÇÃO DE HIDROCARBONETOS DE
PETRÓLEO**

Tese no âmbito do Doutoramento em Química, ramo de especialização em Química Macromolecular, orientada pelo Professor Doutor Artur José Monteiro Valente e apresentada à Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Agosto de 2018

Faculdade de Ciências e Tecnologia

DESENVOLVIMENTO DE GÉIS PARA A REMOÇÃO
DE HIDROCARBONETOS DE PETRÓLEO

Cesar Marcos Cavalcante Filho

Tese no âmbito do Doutoramento em Química, ramo de especialização em Química
Macromolecular orientada pelo Professor Doutor Artur José Monteiro Valente e apresentada à
Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Agosto de 2018

A Deus, que me carregou quando faltaram forças.

À Germana, pessoa com quem amo partilhar a vida, pelo constante incentivo, por valorizar tudo quanto sou no mínimo que faço e por me dar o maior presente das nossas vidas.

Ao Marcos.

Aos meus pais, Cesar (*in memoriam*) e Maria Socorro.

Ao meu irmão e sobrinhos.

“Tudo tem o seu tempo determinado, e há tempo para todo o propósito debaixo do céu.”

Eclesiastes 3:1

“A perfeição não é alcançada quando não há mais nada a ser incluído, mas sim quando não há mais nada a ser retirado.”

Antoine de Saint-Exupéry

“Os que se encantam com a prática sem a ciência são como os timoneiros que entram no navio sem timão nem bússola, nunca tendo certeza do seu destino.”

Leonardo da Vinci

Agradecimentos

"Cada um que passa na nossa vida passa sozinho, pois cada pessoa é única, e nenhuma substitui outra. Cada um que passa na nossa vida passa sozinho, mas não vai só, nem nos deixa sós. Leva um pouco de nós mesmos, deixa um pouco de si mesmo."

Saint-Exupéry

Manifesto a minha gratidão ao Professor Doutor Artur Valente, do Departamento de Química da FCTUC, orientador da presente Tese de doutoramento, pelas críticas, conselhos e por todas as condições concedidas para a realização deste trabalho, incluindo a orientação científica e a organização do mesmo, mas, sobretudo pelo estímulo na concretização deste projeto.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa de Doutorado Pleno, atribuída através do Programa Ciências sem Fronteiras (Processo nº 246079/2012-6).

Eu ainda gostava de expressar o meu agradecimento a todos que possibilitaram a realização deste trabalho: Professora Doutora Dina Murtinho, agradeço pelo precioso apoio no Laboratório de sínteses, pelos conselhos e pela amizade e Professor Doutor Sérgio Melo, por propiciar a utilização dos equipamentos: HPLC e fluorímetro, fundamentais para a realização deste trabalho. Eu ainda estendo os meus agradecimentos à Dra. Raquel Teixeira, pela valiosa ajuda no desenvolvimento da metodologia analítica aqui utilizada. À Sílvia Gramacho agradeço a realização dos ensaios de infravermelho e apoio na utilização do HPLC e ao Professor Doutor José Paixão e Doutor Pedro Sidónio, do Departamento de Física da FCTUC, pela realização das análises de microscopia electrónica.

Na pessoa do Professor Doutor Hugh Burrows, estendo o meu agradecimento a todos os Docentes da parte curricular deste doutoramento e cujos ensinamentos me permitiram conduzir este trabalho.

Aos Professores Doutores Alberto Canelas Pais e Luísa Durães, o meu agradecimento pelo suporte no desenvolvimento deste trabalho. Aos Professores

Doutores Victor Lobo e Ana Cristina, o meu muito obrigado pelas vossas simpatia e disposição em ajudar.

Ao Sr. Joaquim Natividade os meus votos de agradecimento pelas valiosas correções da escrita desta Tese.

Aos Professores Doutores Edvani C. Muniz e Adley F. Rubira do Departamento de Química, da Universidade Estadual de Maringá (UEM), Brasil, o meu muito obrigado por todos os conhecimentos transmitidos no desenvolvimento de hidrogéis baseados em polissacarídeos e pela oportunidade de realizar o meu estágio de doutoramento.

Aos amigos do Departamento de Química da UC, Adriana, Alan (e esposa Jéssica), Ana Cláudia, Bruno, Carlos, Catherine, Daniel, Danielle, Elodie, Fabiano, Fábio, Gustavo Braga, Luís Alves, Luís Veríssimo, Manuela, Jacinto, Solange, Tânia e Thais Carmona, com quem compartilhei excelentes momentos, o meu muito obrigado.

Agradeço ainda aos amigos do Departamento de Química da UEM, pelo acolhimento.

Ao amigo Pedro Bueno (UEM/USP) pela valiosa contribuição no desenvolvimento de hidrogéis baseados em pectina e quitosano.

Ao amigo Manoel Nelson Neto (e esposa Susy Saraiva), pela aguerrida ajuda no desenvolvimento da metodologia analítica utilizada neste trabalho e pela valorosa amizade.

Aos amigos Adriana, Alan, Gustavo e Bruno pelo grande apoio, comentários e críticas na realização do Capítulo 5 e pela amizade.

A todos os funcionários do Departamento de Química da FCTUC.

Aos profissionais do Centro Hospitalar e Universitário de Coimbra (CHUC), e em especial aos Drs. Hermínio Tão e Inácio Reis (Neurocirurgia), Drs. Raquel Gonçalves e João Tropa (Infecciosas), enfermeiros Joana Caridade e Joaquim, demais médicos, enfermeiros, técnicos auxiliares e demais profissionais por toda atenção, cuidado e zelo que me foram dispensados.

Também os meus agradecimentos ao Dr. Júlio Caldas (e família), pela amizade e por estarem tão próximos nos momentos que mais precisamos.

À minha família na fé na Comunidade Portuguesa, muito obrigado por todo o suporte e amizade.

Ao meu tio Francisco José MacArtur, pela amizade e motivação ao longo da minha jornada.

Por último, quero agradecer à minha família e amigos pelo apoio incondicional.
A todos, muito obrigado.



Índice

Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas.....	ix
Resumo.....	xii
Abstract	xiv
Abreviaturas	xvi
Capítulo 1 - Introdução.....	1
1.1. O petróleo - origem e composição.....	2
1.2. Combustíveis derivados do petróleo	4
1.2.1. Gasolina.....	6
1.2.2. Gasóleo.....	8
1.3. Características dos hidrocarbonetos presentes nos combustíveis fósseis	10
1.3.1. Benzeno	12
1.3.2. Tolueno.....	13
1.3.3. Xileno	14
1.3.4. Pireno.....	15
1.3.5. Benzo(b)fluoranteno.....	15
1.3.6. Benzo(a)pireno	16
1.4. A contaminação por hidrocarbonetos do petróleo.....	16
1.4.1. Comportamento da contaminação por hidrocarbonetos no solo, subsolo e na água	19
1.5. Técnicas de remediação aplicadas a áreas contaminadas com hidrocarbonetos	20
1.5.1. Polímeros versus remediação	20
1.5.2. Hidrogéis	21
1.5.3. Aerogéis.....	24
1.5.3.1. Adsorção de hidrocarbonetos com aerogéis	26
Capítulo 2 - Metodologia para HPLC-DAD na quantificação de BTXs e HPAs.....	28
2.1. Introdução.....	29
2.2. Experimental	31
2.2.1. Materiais e soluções	31
2.2.2. Instrumentação	32
2.3. Desenvolvimento e optimização das condições cromatográficas.....	32
2.4. Validação do método.....	33
2.4.1. Linearidade.....	33
2.4.2. Precisão	34
2.4.3. Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ)	34
2.4.4. Robustez	35
2.4.5. Efeito da matriz e precisão	36
2.4.6. Especificidade e análise de água contaminada com amostras reais	36
2.3. Resultados e discussão	38
2.3.1. Desenvolvimento e optimização das condições cromatográficas.....	38
2.3.2. Validação do método.....	42
2.3.2.1. Curva de calibração e linearidade.....	42
2.3.2.2. Precisão	42
2.3.2.4. Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ)	43
2.3.2.5. Robustez	44
2.3.2.6. Efeito da matriz e precisão	45
2.3.2.7. Especificidade e análise de água contaminada com amostras reais	46
2.4. Conclusões.....	47
Capítulo 3 - Remoção eficiente de BTXs e HPAs, utilizando aerogel baseado em sílica.....	49
3.1. Introdução.....	50

3.2. Materiais e métodos	50
3.2.1. Materiais	50
3.2.2. Síntese do aerogel-MTMS	51
3.2.3. Quantificação dos BTXs e HPAs	52
3.2.4. Estudos de sorção.....	52
3.2.4.1. Cinética de sorção	52
3.2.4.2. Isotérmicas de sorção e dessorção	53
3.2.5. Caracterização do aerogel-MTMS	55
3.2.5.1. Ângulo de contacto, área de superfície e análise elementar.....	55
3.2.5.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier.....	57
3.2.5.3. Análise termogravimétrica (TGA)	57
3.2.5.4. Microscopia electrónica de varrimento.....	58
3.3. Resultados e discussão	58
3.3.1. Cinética de sorção	58
3.3.2. Isotérmica de sorção	63
3.3.3. Processo de dessorção	69
3.4. Caracterização do aerogel-MTMS	70
3.5. Desempenho do aerogel-MTMS utilizando amostras reais de gasolina	74
3.6. Conclusões	75
Capítulo 4 - Sorção de BTXs e HPAs com hidrogéis de quitosano e pectina funcionalizada	77
4.1. Introdução	78
4.2. Materiais e métodos	79
4.2.1. Materiais	79
4.2.2. Procedimento para quantificação de hidrocarbonetos.....	80
4.2.3. Funcionalização da pectina	81
4.2.3.1. Síntese da Pec- β -CD	81
4.2.3.2. Síntese da Pec-PVA	81
4.2.4. Preparação de hidrogéis através da técnica de emulsão (óleo em água).....	82
4.2.5. Caracterização de pectina modificada e hidrogéis	83
4.2.6. Estudos de sorção.....	84
4.2.6.1. Isotérmicas de sorção	84
4.2.6.2. Reutilização da mistura de hidrogéis	86
4.2.6.3. Cinética de sorção	86
4.2.7. Caracterização pós-sorção de hidrogéis	87
4.3. Resultados e discussão	87
4.3.1. Síntese do Pec- β -CD e Pec-PVA	87
4.3.2. Caracterização dos hidrogéis sintetizados.....	90
4.3.3. Estudo do grau de intumescimento	93
4.3.4. Cinética de sorção	95
4.3.5. Isotérmicas de sorção	100
4.3.6. Ciclos de sorção-dessorção	104
4.3.7. Desempenho dos hidrogéis sintetizados em água contaminada com amostra real de um derivado de petróleo.....	106
4.4. Conclusões	107
Capítulo 5 - Sorção de BTXs e HPAs por quitosano, PVA e anidrido maleico-β-CD	109
5.1. Introdução	110
5.2. Materiais e métodos	112
5.2.1. Materiais	112
5.2.2. Síntese e caracterização do monómero funcional de β -ciclodextrina e anidrido maleico (MA- β -CD)	112
5.2.3. Preparação dos hidrogéis	113
5.2.4. Caracterização dos hidrogéis	115
5.2.4.1. Estudos de equilíbrio de intumescimento	115

5.2.4.2. Caracterizações.....	115
5.2.5 Estudos de sorção	116
5.2.5.1. Isotérmicas de sorção	116
5.2.5.2. Brancos	116
5.2.5.3. Cinéticas de sorção	118
5.2.6. Reutilização dos hidrogéis.....	118
5.2.7. Procedimento analítico	119
5.3. Resultados e discussão	119
5.3.1. Síntese do monómero funcional de ciclodextrina e anidrido maleico (MA- β -CD).....	119
5.3.2. Grau de intumescimento.....	121
5.3.3. Planeamento experimental e análise estatística	123
5.3.4. Caracterização dos hidrogéis	125
5.3.4.1. Análise termogravimétrica (TGA).....	125
5.3.4.2. Análise espectroscopia de FTIR-ATR.....	126
5.3.4.3. Estudos morfológicos de superfície.....	127
5.3.4.4. Propriedades reológicas.....	128
5.4. Caracterização dos hidrogéis	129
5.4.1. Cinéticas de sorção	129
5.4.2. Isotérmicas de sorção	134
5.4.3. Ciclos de sorção/dessorção.....	138
5.4.4. Desempenho de remoção dos hidrogéis para água contaminada com amostra de petróleo real	139
5.5. Conclusões.....	140
Capítulo 6 – Conclusões gerais e perspetivas futuras	142
6.1. Conclusões gerais	143
6.2. Perspetivas futuras.....	144
Referências.....	146

Lista de Figuras

Figura 1.1. Número de refinarias na Europa	5
Figura 1.2. Consumo de gasolina em Portugal em toneladas, entre os anos 2014 e 2016.....	7
Figura 1.3. Consumo de gasóleo em Portugal em toneladas, entre os anos 2014 e 2016.....	9
Figura 1.4. Fluxos comerciais de petróleo em 2013 (milhões de toneladas/ano).....	17
Figura 1.5. Principais derrames de petróleo acontecidos no Mundo.....	18
Figura 1.6. Lama oleosa de um derrame petrolífero da Companhia <i>BP</i> , no Golfo do México (EUA) em 2010.....	19
Figura 1.7. Representação esquemática da estrutura tridimensional de um hidrogel.....	22
Figura 2.1. (A) Mapa contendo a localização das bombas de gasolina, nas quais foram colectadas amostras em Coimbra-Portugal: 1) CEPSA®; 2) Prio®; 3) BP®; 4) Repsol® e 5) Galp®. (B) Fotografia do aspecto de diferentes amostras de gasolina colectadas em Coimbra-Portugal.....	37
Figura 2.2. Cromatograma de BTXs na concentração de 20 mg L ⁻¹ e HPAs na concentração de 4 mg L ⁻¹ em metanol, detectados em 256 nm.....	38
Figura 2.3. Tempo de eluição (A) e resolução (B) para misturas de BTXs (20 mg L ⁻¹) e HPAs (4 mg L ⁻¹) em metanol. Os pontos correspondem a um valor médio de três experiências independentes. As incertezas R_t e R são inferiores a 0.08 min e 0.16, respectivamente. As linhas contínuas são um guia para os olhos. A) Ben (■), Tol (o), Xil (□), Pir (●), B(b)F (▲) e B(a)P (△); B) Ben-Tol (■), Tol-Xil (o), Xil-Pir (□), Pir-B(b)F (●) e B(b)F-B(a)P (△).....	39
Figura 2.4. Efeito da taxa de fluxo e da temperatura no tempo de eluição (A e C) e na resolução (B e D) de uma mistura de BTXs (20 mg L ⁻¹) e HPAs (4 mg L ⁻¹). Os resultados são a média de três experiências independentes. A) e C) Ben (■), Tol (●), Xil (▲), Pir (△), B(b)F (□) e B(a)P (x); (B e D) Ben-Tol (■), Tol-Xil (●), Xil-Pir (▲), Pir-B(b)F (△) e B(b)F-B(a)P (x).....	41
Figura 2.5. Cromatogramas de 5 amostras aquosas (água desionizada), contaminadas por soluções padrão de gasolina (1.5 mg L ⁻¹), BTXs (9 mg L ⁻¹) e HPAs (1.8 mg L ⁻¹), utilizando o método proposto por HPLC-DAD em 256 nm (A) e metodologia otimizada para GC-MS (B).....	47

Figura 3.1. Reacções de hidrólise, condensação e policondensação do MTMS na síntese do aerogel-MTMS.....	52
Figura 3.2. Cinética de sorção de benzeno, em soluções mistas de BTXs e HPAs, utilizando aerogel-MTMS como adsorvente, em diferentes concentrações iniciais de benzeno (C_0), a 25 °C. A seta indica o aumento das concentrações iniciais utilizadas (soluções B5K a B9K (ver tabela 3.1)). As linhas sólidas são apenas um guia visual.....	59
Figura 3.3. Representação dos ajustes lineares das Eqs. 3.6 (□) e 3.7(■) aos dados de sorção experimental de (A) Ben, (B)Tol, (C) Xyl, (D) Pir, (E) B(b)F e (F) B(a)P em aerogel-MTMS, a 25 °C.....	60
Figura 3.4. Dependência das constantes de velocidade de sorção, k_2 , da concentração inicial de diferentes componentes, a 25 °C.....	63
Figura 3.5 Isotérmicas de sorção representativas do benzeno, tolueno, xilenos, pireno, B(b)F e B(a)P, utilizando aerogel-MTMS, a 25 °C. As linhas sólidas e tracejadas correspondem ao ajuste dos modelos Freundlich (linhas contínuas) e Brunauer-Emmett-Teller (BET) (linhas tracejadas) aos dados experimentais, respectivamente.....	64
Figura 3.6. Dependência da capacidade de adsorção do aerogel-MTMS da concentração inicial de soluções de BTXs e HPAs, a 25 °C.....	68
Figura 3.7. Eficiência da remoção simultânea dos BTXs e HPAs utilizando o aerogel-MTMS, a 25 °C.....	68
Figura 3.8. Resultados da dessorção para seis compostos orgânicos miscíveis (BTXs e HPAs) em MTMS-aerogel. Temperatura e tempo de contacto com a solução MeOH:H ₂ O (70:30 v/v), respectivamente, 25 °C e 307 horas.....	69
Figura 3.9. Espectro FTIR-ATR de aerogel-MTMS, antes (linha contínua) e após contacto com a solução MeOH:H ₂ O (70:30 v/v) (linha tracejada) e após adsorção dos BTXs e HPAs (linha pontilhada).....	70
Figura 3.10. Micrografias electrónicas de varrimento (ampliação de 1.000×) do aerogel-MTMS em diferentes condições: a) após a síntese, b) em contacto com MeOH:H ₂ O (70:30 v/v) e c) após sorção de uma solução mista de BTXs e HPAs em MeOH:H ₂ O (70:30 v/v). Figuras inseridas: imagens SEM com ampliação de 10.000×.....	72
Figura 3.11. Termogramas (a) e correspondentes primeira derivadas (b) do aerogel-MTMS antes (linha sólida) após o contacto com MeOH:H ₂ O (70:30 v/v) (linha tracejada) e após adsorção dos BTXs e HPAs (linha pontilhada).....	73
Figura 3.12. Fotografia digital do aerogel a) após a síntese, b) após contacto com a mistura MeOH:H ₂ O (70:30 v/v), c) após adsorção numa solução mista de hidrocarbonetos	

(BTXs e HPAs) em MeOH:H ₂ O (70:30 v/v), e d) após adsorção de gasolina comercial (não diluída).....	75
Esquema 4.1. Representação da síntese de Pec-β-CD.....	81
Esquema 4.2. Representação da síntese de Pec-PVA.....	82
Figura 4.1. Fotografias da emulsão em álcool benzílico duma solução de quitosano e pectina e de amostras de polímeros derivados de pectina agitadas por um ultra-Turrax® a 34×10 ³ rpm, durante 5 minutos à temperatura ambiente (A); misturas de hidrogéis de Pec/CS, Pec-PVA/CS e Pec-β-CD/CS (B).....	83
Figura 4.2. Espectro de ¹ H-RMN (D ₂ O) de (A) pectina, β-CD e Pec-β-CD e (B) Pectina, PVA (10 % (m/v) em D ₂ O) e Pec-PVA.....	88
Figura 4.3. Espectros FTIR de (A) pectina, β-CD, Pec-β-CD (I, II e III, respectivamente) e (B) Pectina, PVA, Pec-PVA (I, II e III, respectivamente).....	90
Figura 4.4. Espectro FTIR dos hidrogéis Pec-CS/CS, Pec-β-CD/CS, Pec-PVA/CS (I, II, III e IV, respectivamente).....	91
Figura 4.5. Curvas de TGA (A) e curvas de DTG (B) de Pec/CS (—), Pec-β-CD/CS (—) e Pec-PVA/CS (—). <i>T_{m,i}</i> é a taxa máxima de degradação na gama de temperatura <i>i</i>	92
Figura 4.6. Imagens SEM dos hidrogéis: a) Pec/CS; b) Pec-β-CD/CS e c) Pec-PVA/CS (Ampliação: × 1000). Escala=20 μm.....	93
Figura 4.7. Cinética de intumescimento dos hidrogéis Pec/CS (■), Pec-β-CD/CS (□) e Pec-PVA/CS (●) em água, a 25 °C.....	94
Figura 4.8. Cinética de sorção de benzeno em soluções mistas de BTXs e HPAs, utilizando hidrogéis (A) Pec/CS, (B) Pec-β-CD/CS e (C) Pec-PVA/CS, a 25 °C e em diferentes valores de concentração inicial (C ₀) de benzeno. As setas indicam a direção das concentrações de hidrocarbonetos mais altas (ver a Tabela 4.3). As linhas sólidas são um guia para os olhos.....	95
Figura 4.9. Gráficos representativos dos ajustes de formas linearizadas das equações de pseudo-primeira (■) e pseudo-segunda (□) ordens para os dados experimentais de sorção de benzeno (I), tolueno (II), xileno (III), pireno (IV), B(b)F (V) e B(a)P (VI) utilizando os hidrogéis (A) Pec/CS, (B) Pec-β-CD/CS e (C) Pec-PVA/CS, a 25 °C.....	97
Figura 4.10. Isotérmicas de sorção de benzeno, tolueno, xilenos, pireno, B(b)F e B(a)P, a partir de soluções aquosas mistas, utilizando os hidrogéis (A) Pec/CS, (B) Pec-β-CD/CS e (C) Pec-PVA/CS, a 25 °C. Linhas sólidas e tracejadas correspondem ao ajuste dos modelos Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Freundlich aos dados experimentais,	

respectivamente. A) a C) Ben (■), Tol (o), Xil (▲), Pir (□), B(b)F (●) e B(a)P (△).....	102
Figura 4.11. Efeito da concentração dos hidrocarbonetos aromáticos na eficiência de remoção (ER) simultânea utilizando os hidrogéis (A) Pec/CS, (B) Pec-β-CD/CS e (C) Pec-PVA/CS, a 25 °C.....	105
Figura 4.12. Resultados comparativos da eficiência de remoção (ER) dos BTXs e HPAs pelos hidrogéis (Pec-β-CD/CS (B1 e B5) e Pec-PVA/CS (P1 e P5)), após a primeira dessorção (Des.1). Os dados para o 1º e 2º estágios de sorção são duplicados (da Figura 4.12) para fins de comparação.....	105
Figura 4.13. Resultados de dessorção para seis compostos orgânicos miscíveis (BTXs (A) e HPAs (B)) nos hidrogéis de Pec-PVA/CS e Pec-β-CD/CS. Temperatura e tempo de contacto com a solução MeOH:H ₂ O (70:30 v/v), respectivamente: 25 °C e 300 h.....	105
Figura 5.1. Estrutura do monómero MA-β-CD.....	113
Figura 5.2. (A) Mistura de CS, PVA e MA-β-CD em poços de placas de cultura de células, antes dos ciclos de congelamento-descongelamento. (B) Hidrogéis de CS/PVA/MA-β-CD, intumescido em água ultrapura e seco, respectivamente; a escala é dada em centímetros.....	114
Figura 5.3. Espectro de ¹ H-RMN de β-CD, MA e MA-β-CD em D ₂ O.....	120
Figura 5.4. Espectro FTIR-ATR de β-CD, MA e MA-β-CD (I, II e III), respectivamente.....	121
Figura 5.5. Cinéticas de intumescimento de hidrogéis de PVA/CS/MA-β-CD (Tabela 5.1) em água, a 25 °C.....	122
Figura 5.6. Superfície de resposta tridimensional para a razão de intumescimento no equilíbrio <i>versus</i> concentração de CS e MA-β-CD.....	125
Figura 5.7. Termograma (A) e termogravimetria derivada (DTG) (B) de hidrogéis baseados em PVA/CS/MA-β-CD que apresentaram menor (—), intermédio (—) e maior (—) grau de intumescimento, respectivamente.....	126
Figure 5.8. Espectros FTIR-ATR de hidrogéis de PVA/CS/MA-β-CD que apresentaram menor (I), intermédio (II) e maior (III) grau de intumescimento, respectivamente.....	127
Figura 5.9. Micrografias electrónicas de varrimento de hidrogéis de PVA/CS/MA-β-CD com ampliação de 500×, que apresentaram baixo (A), intermédio (B) e alto (C) grau de intumescimento. Figuras inseridas: imagens SEM com ampliação de 2000×. Hidrogéis de referência (brancos) - PVA (100 %) (D); PVA (88.6 % v/v) + CS (11.4 % v/v) (E) e PVA	

(94.25 % v/v) + MA- β -CD (5.75 % m/v) (F), com aumento de 1000 \times128

Figura 5.10. Propriedades reológicas de hidrogéis de PVA/CS/MA- β -CD que apresentaram alto (\bullet , \circ), intermédio(\blacksquare , \square) e baixo(\blacktriangle , \triangle) grau de intumescimento, respectivamente, determinado através de medidas oscilatórias; (I) varrimento de frequência oscilatória (0,1-10 Hz); (II) varrimento de amplitude (1-200 Pa); e (III) em função da temperatura (20-60 °C).....129

Figura 5.11. Cinética de sorção de benzeno (A), tolueno (B), xileno (C), pireno (D), B(b)F (E) e B(a)P (F), em soluções mistas, utilizando o hidrogel de PVA/CS/MA- β -CD, com grau de intumescimento intermédio (*IS*), a 25 °C e com valores de C_0 distintos para os hidrocarbonetos testados. A seta indica a direção de concentrações mais altas.....130

Figura 5.12. Gráficos representativos do ajuste das equações de pseudo-primeira (\blacksquare) e pseudo-segundo ordem (\square) para dados experimentais de sorção de Ben (A), Tol (B), Xil (C), Pir (D), B(b)F (E) e B(a)P (F), utilizando um hidrogel de PVA/CS/MA- β -CD com grau de intumescimento intermédio (*IS*), a 25 °C.....132

Figura 5.13. Isotérmicas de sorção representativas de benzeno, tolueno, xilenos, pireno, B(b) F e B(a)P, a partir de soluções aquosas mistas, pelos hidrogéis de PVA/CS/MA- β -CD com menor (A), intermédio (B) e maior (C) grau de intumescimento, a 25 °C. As linhas sólidas negras e linhas tracejadas vermelhas correspondem ao ajuste dos modelos de Freundlich e Henry aos dados experimentais, respectivamente. (A-C) Ben (\blacksquare), Tol (\bullet), Xil (\blacktriangle), Pir (\square), B(b)F (\circ) e B(a)P (\triangle).....134

Figura 5.14. Eficiência de remoção (*ER*) de BTXs e HPAs, utilizando hidrogéis baseados em PVA/CS/MA- β -CD com baixo (A), intermédio (B) e alto (C) graus de intumescimento, nas concentrações iniciais de BTXs e HPAs, a 25 °C. O gráfico (D) representa os géis de referência - “*Branco*”138

Figura 5.15. (A) Resultados comparativos da eficiência de remoção (*ER*) dos BTXs e HPAs pelos hidrogéis de PVA/CS/MA- β -CD (*IS*), (IIS e I5S), após a primeira dessorção (Des .1). Os dados para a 1^a sorção são duplicados (da Figura 5.14) para fins de comparação. (B) Resultados de dessorção para seis compostos orgânicos miscíveis (BTXs e HPAs utilizando um hidrogel de PVA/CS/MA- β -CD (*IS*). Temperatura e tempo de contato com a solução MeOH:H₂O (70:30 v/v): 25 °C e 300 h, respectivamente.....139

Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Composição química típica dos petróleos.....	4
Tabela 1.2. Produção de destilados de petróleo na Europa e Eurásia em toneladas/ano, no período de 2010-2015.....	5
Tabela 1.3. Propriedades físico-químicas do gasóleo comercial.....	10
Tabela 1.4. Características físico-químicas dos BTXs e de alguns HPAs presentes em combustíveis fósseis.....	11
Tabela 1.5. Tipos de poluentes tratados e aerogéis utilizados.....	26
Tabela 1.6. Capacidade de adsorção de alguns adsorventes por aerogéis.....	27
Tabela 2.1. Principais tipos de detetor utilizados em HPLC.....	30
Tabela 2.2 Condições de optimização da fase móvel. Nestas condições, o fluxo da fase móvel foi mantido em 1.5 mL min^{-1} , a temperatura do forno da coluna em $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e a alíquota de injeção foi estabelecida em $20 \text{ }\mu\text{L}$. Em todas as condições, entre 4.4 minutos e o tempo final (11.5 minutos), as concentrações de metanol/acetonitrilo/água (v/v (%)) foram iguais à composição da fase móvel inicial (no tempo de 0.01 min).....	33
Tabela 2.3 Parâmetros analíticos para o método desenvolvido para determinação simultânea de BTXs e HPAs seleccionados.....	34
Tabela 2.4. Parâmetros analíticos e variações na avaliação da robustez para a aplicação na quantificação de BTXs e HPAs e a combinação fatorial para avaliação de robustez nos parâmetros operacionais.....	35
Tabela 2.5. Parâmetros analíticos e de ajuste para o método desenvolvido para os BTXs e HPAs seleccionados.....	42
Tabela 2.6. Parâmetros obtidos relativos à precisão do método proposto para BTXs e HPAs.....	43
Tabela 2.7. Valores para limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), e nível máximo de contaminantes (MCL) de BTXs e alguns HPAs.....	44
Tabela 2.8. Efeitos dos parâmetros analíticos no tempo de eluição (R_t) e resolução entre picos adjacentes (R) do método cromatográfico para os BTXs e HPAs seleccionados, utilizando o teste de <i>Youden</i>	44
Tabela 2.9. Estudos de recuperação (Eqn. 6) em diferentes tipos de matrizes aquosas...	46
Tabela 2.10. Listagem de alguns métodos utilizados na quantificação de BTXs e HPAs.....	48

Tabela 3.1. Composição das soluções de BTXs e HPAs utilizadas nas cinéticas de sorção em aerogel-MTMS, a 25 °C.....	53
Tabela 3.2. Composição das soluções mistas de BTXs e HPAs utilizadas na obtenção das isotermas de sorção, a 25°C.....	54
Tabela 3.3. Parâmetros cinéticos de ajuste para a sorção simultânea de BTXs e de alguns HPAs utilizando aerogel-MTMS, a 25 °C.....	61
Tabela 3.4. Parâmetros BET e Freundlich obtidos pelos ajustes das equações (3.8) e (3.9) aos dados experimentais (Figura 3.4).....	66
Tabela 3.5. Número de onda (em cm^{-1}) das principais bandas dos espectros de infravermelho do aerogel-MTMS, e da sua correspondência com os diferentes modos vibracionais.....	71
Tabela 3.6. Relação das alturas (h) dos picos vibracionais em 680, 1016 e 1406 cm^{-1} em comparação com o pico vibracional em 2980 cm^{-1}	71
Tabela 3.7. Parâmetros de adsorção de BTXs e HPAs numa amostra real de petróleo (gasolina com quantidades individuais conhecidas de BTXs e HPAs (cerca de 10 mg L^{-1} e 2 mg L^{-1} , respectivamente)) e utilizando uma amostra de cerca de 40 mg de aerogel.....	74
Tabela 4.1. Formulações utilizadas na preparação de diferentes emulsões.....	83
Tabela 4.2. Composição das soluções misturadas BTXs e HPAs utilizadas para obter as isotérmicas de sorção, a 25 °C, para os adsorventes indicados.....	85
Tabela 4.3. Composição das soluções mistas de BTXs e HPAs utilizadas nas experiências de cinética de sorção nos hidrogéis sintetizados, a 25 °C.....	87
Tabela 4.4. Número de onda (em cm^{-1}) das principais bandas dos espectros de infravermelho da Pectina, β -CD, PVA, Pec- β -CD e Pec-PVA e da sua correspondência com os diferentes modos vibracionais.....	90
Tabela 4.5. Parâmetros cinéticos para o intumescimento de água pelos hidrogéis de pectina à temperatura de 25 °C.....	95
Tabela 4.6. Parâmetros cinéticos obtidos na sorção simultânea de BTXs e de alguns HPAs, utilizando os hidrogéis Pec/CS, Pec- β -CD/CS e Pec-PVA/CS, a 25 °C.....	97
Tabela 4.7. Parâmetros obtidos pelos respectivos ajustes das equações de Freundlich (Eqn. 3.8) e BET (Eqn. 3.9), aos dados experimentais (Figura 4.10).....	103
Tabela 4.8. Parâmetros de adsorção dos BTXs e HPAs numa amostra real de um derivado de petróleo (gasolina comercial diluída em metanol misturada com quantidades individuais conhecidas de BTXs e HPAs (aproximadamente 3 mg L^{-1} e 0.7 mg L^{-1} ,	

respectivamente)), e utilizando 4 mg da amostra de hidrogel (Pec/CS, Pec- β -CD/CS e Pec-PVA/CS).....	107
Tabela 5.1. Formulação dos hidrogéis compostos.....	115
Tabela 5.2. Composição das soluções mistas de BTXs e HPAs utilizadas na obtenção das isotérmicas de sorção a 25 °C.....	118
Tabela 5.3. Composição das soluções mistas de BTXs e HPAs utilizadas nas experiências de cinética de sorção a 25 °C.....	119
Tabela 5.4. Parâmetros cinéticos de intumescimento do gel de PVA/CS/MA- β -CD por sorção de água ultrapura a 25 °C (ver Tabela 5.1.).....	124
Tabela 5.5. Análise de variância (ANOVA) usando o software Design Expert [®] , com as variáveis dependentes, no nível de confiança de 95 %, para a superfície de resposta do planeamento em estrela com dois fatores, para grau de intumescimento (Q_e).....	126
Tabela 5.6. Parâmetros cinéticos de obtidos para a sorção simultânea de BTXs e de alguns HPAs, com a utilização dos hidrogéis de PVA/CS/MA- β -CD com grau de intumescimento intermédio (IS) e a 25 °C.....	133
Tabela 5.7. Parâmetros de Freundlich e Henry obtidos pelo ajuste das equações (3.8) e (5.2) aos dados experimentais (Figura 5.13).....	137
Tabela 5.8. Parâmetros de sorção de BTXs e HPAs numa amostra de real derivada de petróleo (gasolina diluída em metanol adicionada de quantidades individuais conhecidas de BTXs e HPAs (cerca de 3 mg L ⁻¹ e 1 mg L ⁻¹ , respectivamente)) e usando uma amostra de hidrogel de ~80 mg ((PVA/CS/MA- β -CD, com grau de intumescimento intermédio).....	141

Resumo

Hidrocarbonetos monoaromáticos (*e.g.* benzeno, tolueno e isômeros de xileno (BTXs)) e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são poluentes persistentes que estão presentes no petróleo e em combustíveis fósseis e a sua presença está associada com efeitos mutagênicos, teratogênicos e carcinogênicos em humanos.

Este trabalho baseou-se no desenvolvimento de géis para a remoção de hidrocarbonetos de petróleo. Nesse sentido, procurou-se desenvolver sistemas poliméricos capazes de conjugar propriedades de transporte dos géis sintetizados com as propriedades dos aromáticos testados. Os resultados aqui apresentados são originais, excepto quando devidamente referenciados.

Primeiramente foi desenvolvido e otimizado um método cromatográfico para HPLC-DAD, que permite a análise simultânea de misturas aquosas de BTXs e HPAs e que foi utilizado em todos os estudos de sorção dos hidrocarbonetos de petróleo testados.

Nos estudos de sorção simultânea dos hidrocarbonetos foram utilizados os seguintes géis: (I) aerogel baseado em metiltrimetoxissilano (MTMS); (II) hidrogéis de quitosano e pectina funcionalizada com PVA e β -CD e (III) hidrogéis fisicamente reticulados de PVA, quitosano e monómero de anidrido maleico- β -ciclodextrina (MA- β -CD), em diferentes graus de intumescimento e utilizando a técnica de congelamento/descongelamento. Todos estes materiais foram caracterizados em termos de suas propriedades físico-químicas.

Verificou-se que quando foi utilizado o aerogel-MTMS na sorção simultânea dos BTXs e HPAs, temos mecanismos concomitantes de quimi- e fisissorção, com uma eficiência de remoção 16-18 % para todos os adsorbatos e uma eficiência total de remoção de cerca de 100 %.

Já nos estudos de sorção dos hidrocarbonetos com o hidrogel de quitosano e pectina funcionalizada com β -CD e PVA, a presença de β -CD e PVA no gel, levam a um aumento na remoção dos hidrocarbonetos testados. Os valores das eficiências de remoção para os HPAs foram de 53 %, 102 % e 87 % para os hidrogéis de pectina/quitosano, pectina- β -CD/quitosano e pectina-PVA/quitosano, respectivamente. Verificou-se ainda que o processo de sorção ocorre através de um mecanismo multicamadas.

Finalmente verificou-se que os hidrogéis de PVA, quitosano e β -CD apresentaram uma eficiência de remoção simultânea para os compostos BTXs e HPAs de 43 %, 69 % e

Finalmente verificou-se que os hidrogéis de PVA, quitosano e β -CD apresentaram uma eficiência de remoção simultânea para os compostos BTXs e HPAs de 43 %, 69 % e 19 %, para os hidrogéis com menor, intermédio e maior grau de intumescimento, respectivamente. Estes resultados demonstram que a junção do quitosano e MA- β -CD, contribuem para o aumento da eficiência de remoção dos hidrocarbonetos testados.

Os resultados encontrados são promissores e indicativos para a utilização destes géis na remoção eficiente de poluentes aromáticos, embora muito mais trabalho futuro seja necessário para que esses materiais possam ser utilizados em condições ambientais complexas.

Palavras-chave: Sorção; petróleo; BTXs-HPAs; aerogel; hidrogel.

Abstract

Monoaromatic hydrocarbons (*e.g.* benzene, toluene and xylene isomers (BTXs)) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are persistent pollutants presents in petroleum and fossil fuels and their presence is associated with mutagenic, teratogenic and carcinogenic effects in humans.

This work was based on the development of gels for the removal of petroleum hydrocarbons. In this sense, it was tried to develop polymeric systems able to conjugate transport properties of the synthesized gels with the properties of the aromatics hydrocarbons. The results presented are original, except when duly referenced.

First, a chromatographic method for HPLC-DAD was developed and optimized, allowing simultaneous analysis of aqueous mixtures of BTXs and PAHs and used in all sorption studies of tested petroleum hydrocarbons (BTXs and PAHs).

In the simultaneous sorption studies of the hydrocarbons the following gels were used: (I) methyltrimethoxysilane(MTMS)-based aerogel; (II) hydrogels of chitosan and functionalized pectin with PVA and β -CD and (III) physically crosslinked hydrogels of PVA, chitosan and maleic anhydride- β -cyclodextrin monomer (MA- β -CD), at different swelling degrees and by the freeze/thaw technique. All these materials were characterized in terms of their physicochemical properties.

It has been found that when aerogel-MTMS was used in the simultaneous sorption of BTXs and PAHs, we have concomitant chemi- and physisorption mechanisms, with a 16-18 % removal efficiency for all adsorbates and a total removal efficiency of ~100 %.

In the sorption studies with hydrogel of functionalized pectin with β -CD and PVA and chitosan, the presence of β -CD and PVA in the gel leads to an increase in the removal efficiency of the hydrocarbons. The removal efficiencies values for PAHs were 53 %, 102 % and 87 %, for the pectin/chitosan, pectin- β -CD/chitosan and pectin-PVA/chitosan hydrogels, respectively. It was further verified that the sorption process occurs through a multilayer mechanism.

Finally, it was verified that the hydrogels of PVA, chitosan and β -CD presented a simultaneous removal efficiency for the BTXs and PAHs of 43 %, 69 % and 19 %, for the hydrogels with lower, intermediate and higher swelling degree, respectively. These results demonstrate that the addition of chitosan and MA- β -CD, contribute to the increased removal efficiency of the hydrocarbons tested.

The results found are promising and indicative for the use of these gels in the efficient removal of aromatic pollutants, although much more future work is required for these materials to be used under complex environmental conditions.

Keywords: Sorption; petroleum; BTXs-PAHs; aerogel; hydrogel.

Abreviaturas

A	Ano
ATR	Refletância total atenuada
B(a)P	Benzo(a)pireno
B(b)F	Benzo(b)fluoranteno
Bem	Benzeno
β -CD	Beta-ciclodextrina
BTXs	Benzeno, tolueno e isômeros de xileno
CS	Quitosano
D	Dia
DAD	Detetor de arranjo de diodos
DMSO	Dimetilsulfóxido
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
GC	Cromatografia gasosa
HPAs	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
HPLC	<i>High performance liquid chromatography</i> – Cromatógrafo líquido de alta eficiência (CLAE)
IARC	Agência internacional para pesquisa do cancro
MA- β -CD	Anidrido maleico-beta-ciclodextrina
MTMS	Metiltrimetoxissilano
OSHA	Agência de segurança e saúde ocupacional dos Estados Unidos
Pir	Pireno
PVA	Álcool polivinílico
¹ H-RMN	Ressonância magnética nuclear de próton
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i> – microscópio electrónico de varrimento
TGA	Análise termogravimétrica
Tol	Tolueno
USEPA	Agência de proteção ambiental dos Estados Unidos
UV-VIS	Espectroscopia de ultravioleta-visível
Xil	Xileno

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1.1. O petróleo – origem e composição.....	2
1.2. Combustíveis derivados do petróleo	4
1.2.1. Gasolina.....	6
1.2.2 Gasóleo.....	8
1.3. Características dos hidrocarbonetos presentes nos combustíveis fósseis	10
1.3.1. Benzeno.....	12
1.3.2. Tolueno.....	13
1.3.3. Xileno	14
1.3.4. Pireno.....	15
1.3.5. Benzo(b)fluoranteno.....	15
1.3.6. Benzo(a)pireno	16
1.4. A contaminação por hidrocarbonetos do petróleo.....	16
1.4.1. Comportamento da contaminação por hidrocarbonetos no solo, subsolo e na água	19
1.5. Técnicas de remediação aplicadas a áreas contaminadas com hidrocarbonetos	20
1.5.1. Polímeros versus remediação	20
1.5.2. Hidrogéis	21
1.5.3. Aerogéis.....	24
1.5.3.1. Adsorção de hidrocarbonetos com aerogéis.....	26

1.1. O petróleo – origem e composição

O petróleo (do latim *petra* e *oleum*) é composto de hidrocarbonetos que ocorrem profusamente nas rochas sedimentares na forma de sólidos, semissólidos, gases ou líquidos^[5]. O petróleo é uma fonte de energia não renovável, de origem fóssil, e é composto de uma mistura complexa, contendo 83 a 87 % de carbono e 11 a 15 % de hidrogénio, além de azoto (0 a 0.5 %), enxofre (0 a 6 %), oxigénio (0 a 3.5 %) e mínimas porções de organometálicos^[6].

A oleosidade, a inflamabilidade, a densidade média de 0.8 mg L⁻¹, a coloração (variando entre o negro e o castanho-escuro) e o odor característico, são as principais características do petróleo^[7].

O petróleo talvez seja a mistura mais importante consumida na sociedade moderna, fornecendo mais da metade da oferta total mundial de energia^[5]. Ele é considerado fundamental no funcionamento da indústria moderna, sendo amplamente utilizado como matéria-prima nas indústrias petroquímica e petrolífera (ex.: produção de plásticos e de fibras sintéticas para vestuário), no aquecimento de residências e edifícios comerciais, como combustível primário em máquinas de combustão interna e em diversas outras actividades^[5]. Até que outras formas adequadas de energia estejam prontamente disponíveis, o homem vai continuar a usar o petróleo, de uma forma ou de outra^[8].

Durante o processo de formação do petróleo, que resulta de uma série de transformações biológicas, químicas e físicas, que ocorrem na matéria orgânica, compostos orgânicos que estão dispersos acumulam-se, formando as jazidas petrolíferas^[5]. Na formação destes reservatórios são necessárias a ocorrência de sedimentos abundantes em matéria orgânica e as transformações químicas e bioquímicas dos compostos^[9].

O processo de conversão da matéria orgânica em petróleo, segundo a teoria tradicional da formação do petróleo (teoria orgânica), pode ser dividido em três etapas. Estas são uma combinação de acção bacteriológica e reacções que acontecem em condições especiais de temperatura (não superiores a 100 °C a 120 °C, com a geração de hidrocarbonetos do petróleo a partir de 65 °C) e que convertem o material original em petróleo^[5].

Na primeira etapa de formação do petróleo, chamada de diagénese, processos ocasionados pela acção de microrganismos resultam na disfuncionalização e na insolubilização dos componentes da matéria orgânica, decorrendo na elevação das

reações de condensação provocadas pela soterração gradual da matéria orgânica em conjunto com os minerais presentes no solo, o que vai acabar por formar uma rocha sedimentar, rica em matéria orgânica e insolúvel em água^[10,11].

No segundo estágio de formação (catagénesis), ocorre o aumento da temperatura e pressão, em consequência do soterramento da rocha sedimentar formada na diagénese, ocasionando a degradação térmica da rocha sedimentar e originando a maior parte dos hidrocarbonetos que compõem o petróleo^[10,11].

A terceira e última etapa do processo de formação do petróleo (metagénesis) ocorre somente a grandes profundidades e em condições extremas de pressão e temperatura. Os hidrocarbonetos formados durante esta etapa sofrem um rearranjo molecular, originando composições diferentes do petróleo, com a formação do metano e resíduos de carbono^[5,11].

Assim, o petróleo formado é o resultado da metamorfose dos produtos naturais como consequência de mudanças químicas e físicas conferidas pelas condições prevalentes num local particular. De facto, os detalhes da formação do petróleo (diagénese, catagénesis e metagénesis) e o mecanismo pelo qual o petróleo é expelido do sedimento originário e se acumula na rocha reservatório ainda são incertos^[5].

Quimicamente é proposto que o petróleo seja formado através da mudança química progressiva de materiais fornecidos por organismos aquáticos microscópicos que foram incorporados ao longo das várias eras em rochas sedimentárias ou arenosas marinhas. A transformação deste material sedimentar em petróleo começou provavelmente logo após a deposição das bactérias que desempenharam um papel importante nos estágios iniciais de formação, sendo que o calor no interior dos estratos pode ter fornecido a energia para a reacção e as partículas da argila funcionaram como catalisadores^[5].

O petróleo bruto possui, na sua constituição, uma série de hidrocarbonetos, cujas partes leves formam os gases e as partes pesadas, o denominado “*óleo cru*” ou “*crude*”. A repartição destes percentuais de hidrocarbonetos é que caracteriza os diversos tipos de petróleo presentes no Mundo, conforme exemplificado na Tabela 1.1^[12,13].

Tabela 1.1. Composição química típica dos petróleos^[12].

Tipos de hidrocarbonetos	%	Classes	Origem
Normais	14	Parafínicas (75 % de parafinas)	Nordeste brasileiro
Ramificados	16	Parafínico-nafténica (50-70 % de parafinas, > 20% de nafténicos)	Bacia de Campos (RJ) – Brasil
Cíclicos (nafténicos)	30	Nafténicos (> 70 % de nafténicos)	América do Sul, Rússia e Mar do Norte
Aromáticos	30	Aromática intermediária (> 50 % de aromáticos)	Médio Oriente (Arábia Saudita, Qatar, Kuwait, Iraque, Síria e Turquia), África ocidental, Venezuela, Califórnia e Mediterrâneo (Sicília, Espanha e Grécia)
		Aromática-nafténica (> 35 % nafténicos)	África Ocidental
		Aromática-asfáltica	Canadá Ocidental, Venezuela e sul da França
Resinas e asfaltenos	10	-	-

Os hidrocarbonetos presentes no petróleo podem ser decompostos em: hidrocarbonetos alifáticos (40 a 80 %), aromáticos (15 a 40 %), asfaltenos e resinas (0 a 20 %). Os alifáticos e aromáticos caracterizam-se por serem mais leves, enquanto os asfaltenos e resinas correspondem às fracções mais pesadas^[12,14]. A porção dos compostos alifáticos inclui os alcanos, alcenos e cicloalcanos. Já a porção dos compostos aromáticos compreende os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), tais como os nafteno-aromáticos, e os hidrocarbonetos monoaromáticos voláteis, como, por exemplo, o benzeno, o tolueno e os isómeros de xilenos (BTXs). Já os asfaltenos e as resinas são constituídos por moléculas polares contendo azoto, enxofre e oxigénio; no entanto, as resinas são caracterizadas por serem sólidos informes diluídos no óleo, enquanto os asfaltenos são moléculas coloidais dispersas no óleo^[13,15].

1.2. Combustíveis derivados do petróleo

O petróleo é separado por destilação em uma série de fracções caracterizadas por diferentes intervalos de temperatura e pressão. Além da destilação, outros processos na refinaria podem ser utilizados para otimizar a obtenção de certos produtos derivados do petróleo. As fracções do petróleo obtidas por destilação podem ser classificadas em

diferentes grupos, de acordo com o número de átomos de carbonos nas moléculas: as “gasolinas” (4 a 12 átomos de carbono), os “destilados médios” (9 a 20 átomos de carbono), os “óleos combustíveis pesados” (mais de 14 átomos de carbono)^[10,16].

Existem as "gasolinas" utilizadas nos aviões, e nos automóveis, além das matérias-primas destiladas leves. Os "destilados médios" são constituídos pelo querosene, bem como pelos gasóleos. Já os "óleos combustíveis" incluem o óleo para barcos e o petróleo bruto usado directamente como combustível^[17].

A Tabela 1.2 apresenta a produção de destilados de petróleo entre os anos 2010-2015 na Europa e Eurásia.

Tabela 1.2. Produção de destilados de petróleo na Europa e Eurásia em toneladas/ano, no período de 2010-2015.

	t/ano					
	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Gasolinas	201735	192469	187143	184848	182120	180907
Destilados médios	419562	420217	415163	415490	413338	425786
Óleos combustíveis	90198	88890	81696	75646	75374	67526
Total Europa e Eurásia	711494	701575	684001	675984	670831	674219

Fonte: BP Statistical Review of World Energy^[17].

Na Europa existem 96 refinarias de petróleo (Figura 1.1), com uma capacidade de processamento instalada de 16.1 milhões de barris de petróleo por dia ^[18]. Em Portugal, as refinarias de Matosinhos e Sines podem processar 330 mil barris de petróleo por dia (20 % da capacidade de refinação ibérica) ^[19].

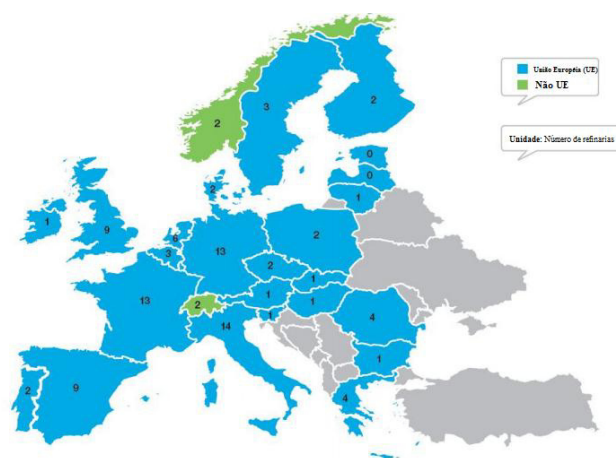


Figura 1.1. Número de refinarias na Europa (**Fonte:** Adaptado de *CONCAWE*, <http://www.concawe.eu>, acessado em jan./2018).

1.2.1. Gasolina

Dos combustíveis fósseis consumidos em Portugal, a gasolina corresponde a 25 %; a Figura 1.2 apresenta o consumo de gasolina em Portugal, entre os anos 2014 e 2016.

A gasolina é constituída por uma mistura complexa de hidrocarbonetos hidrofóbicos e relativamente voláteis, classificados na sua maioria como alifáticos ou aromáticos^[5]. Os compostos alifáticos presentes na gasolina incluem constituintes como butano, pentano, hexano e octano, enquanto os compostos aromáticos compreendem aos BTXs^[5].

Guadalupe *et al.* (2002) apresentam a existência de outros compostos presentes na gasolina, tais como iões metálicos e compostos nitrogenados^[20].

Alguns compostos oxigenados (ex. álcoois e éteres) são adicionados à gasolina em substituição dos compostos antidetonantes à base de chumbo, visando o aumento da octanagem deste combustível, propriedade fundamental para um bom desempenho do motor^[21]. Através do seu uso ocorre também uma redução da emissão de CO e de NO_x, proporcionando um melhoramento significativo na qualidade dos gases de combustão^[22].

Entre os éteres utilizados na gasolina, temos o 2-metoxi-2-metilpropano (MTBE), o 2-etoxi-2-metilpropano (ETBE) e o 2-metoxi-2-metilbutano (TAME), dos quais se aproveita o seu potencial enriquecedor de octanagem e a sua relativa facilidade de mistura com componentes deste combustível^[22].

No entanto, devido à sua grande mobilidade no subsolo e pela sua solubilidade elevada em água, os ésteres utilizados na gasolina podem ocasionar problemas ambientais^[23]. Embora haja evidência limitada para a carcinogenicidade dos éteres utilizados na gasolina, em especial para o MTBE, estes foram proibidos como aditivos de gasolina em muitos estados dos EUA devido à descoberta da sua presença em águas subterrâneas^[24].

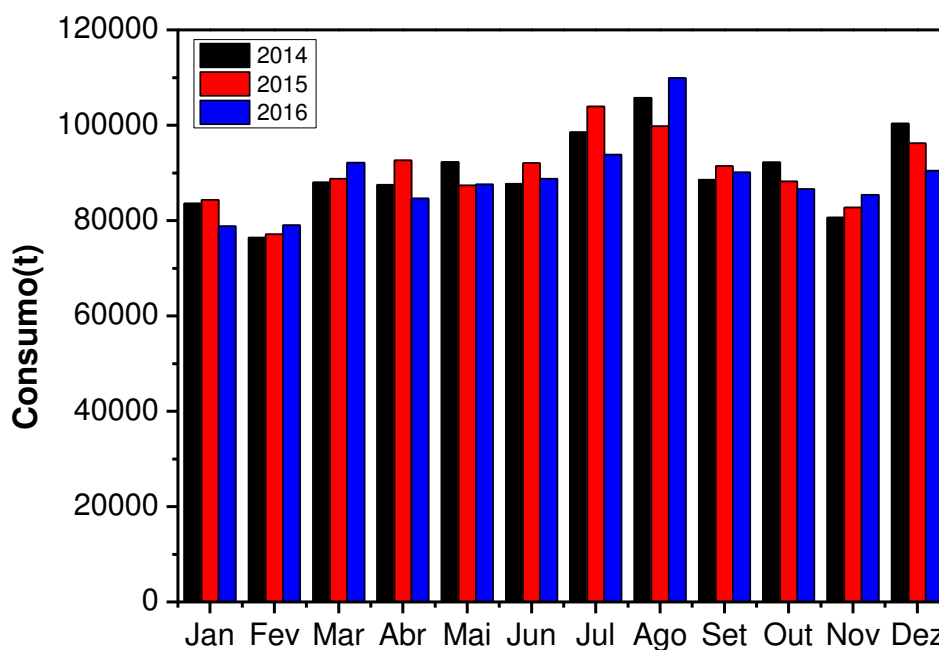


Figura 1.2. Consumo de gasolina em Portugal em toneladas, entre os anos 2014 e 2016. (Fonte: Entidade Nacional para o Mercado de Combustíveis (ENMC)).

Entre os álcoois adicionados na gasolina, os de maior destaque são o metanol, etanol, isopropanol, propanol, butanol, pentanol e *t*-butanol^[25]. O metanol (CH₃OH) e o etanol (C₂H₅OH) tornaram-se recentemente objecto de atenção pública devido à baixa emissão de poluentes e alta eficiência, além de baixo preço e produção fácil^[25,26]. O etanol é obtido a partir da fermentação do amido e da cana-de-açúcar. Já o metanol é produzido à partir do carvão e gás natural, e de recursos renováveis (madeira e biomassa)^[25]. Entretanto, há uma considerável controvérsia sobre a eficiência energética do etanol, tendo em consideração a energia necessária para o seu fabrico^[27].

Desde 2004, nas províncias chinesas de Shanxi, Shaanxi e Henan, 15 % de metanol (v/v) é acrescido na gasolina consumida nestas regiões. Assim, o Governo chinês defende que o metanol deve ter um papel importante no desenvolvimento da indústria automobilística daquele país, além de poder ser um substituto futuro dos combustíveis de petróleo^[26].

Com a adição de metanol na gasolina, a economia de combustível e a eficiência térmica são melhoradas. Em comparação com a gasolina, o ponto de ebulição mais baixo, a velocidade de propagação da chama mais rápida, o alto teor de oxigénio (50 % em peso)

e a estrutura química simples do metanol ajudam a reduzir as emissões de CO [26,28]. Entretanto, foi observado um aumento de 5-10 % nas emissões de NO_x nas gasolinas aditivadas com metanol^[29].

A gasolina vendida no Brasil possui na sua composição o álcool etílico anidro (25-27 % de concentração em volume), cuja adição incentiva o mercado brasileiro produtor de etanol, além de reduzir a dependência energética de combustíveis fósseis do setor automobilístico brasileiro^[30]. Nos Estados Unidos, 10 % de etanol é misturado com a gasolina, que é comercializada como “*gasohol*”, e está disponível como um combustível para automóveis em várias partes do país^[31].

Apesar de diminuir as emissões de gases tóxicos para a atmosfera, a adição de etanol e metanol na gasolina pode afectar o comportamento dos hidrocarbonetos aromáticos em sistemas aquáticos^[32,33]. Devido ao efeito da co-solvência, numa mistura contendo água e gasolina, ao misturar-se álcool, este difundir-se-á em proporções distintas entre a gasolina e a fase aquosa. Esta distribuição é complexa, pois a presença do álcool na água faz com que a solubilidade dos compostos constituintes da gasolina aumente^[32,33].

1.2.2 Gasóleo

O gasóleo é um produto inflamável, tóxico, volátil e com odor característico. É um derivado do petróleo, utilizado nos motores de combustão interna e ignição por compressão^[5]. A Figura 1.3 apresenta o consumo de gasóleo em Portugal, entre os anos 2014 e 2016.

A alta concentração de hidrocarbonetos alifáticos no gasóleo é fruto do seu processo de produção, uma vez que ele é destilado numa faixa de temperaturas parecida com a dos HPAs (160 a 410 °C). Como a destilação da gasolina ocorre num intervalo de temperaturas mais baixa (80 a 120 °C), ela apresenta uma fracção menor de HPAs, quando comparada ao gasóleo^[5]. Ainda em relação à gasolina, o gasóleo apresenta moléculas maiores, logo maior densidade, baixa solubilidade em água e menor volatilidade, o que por sua vez, o torna menos biodisponível^[34].

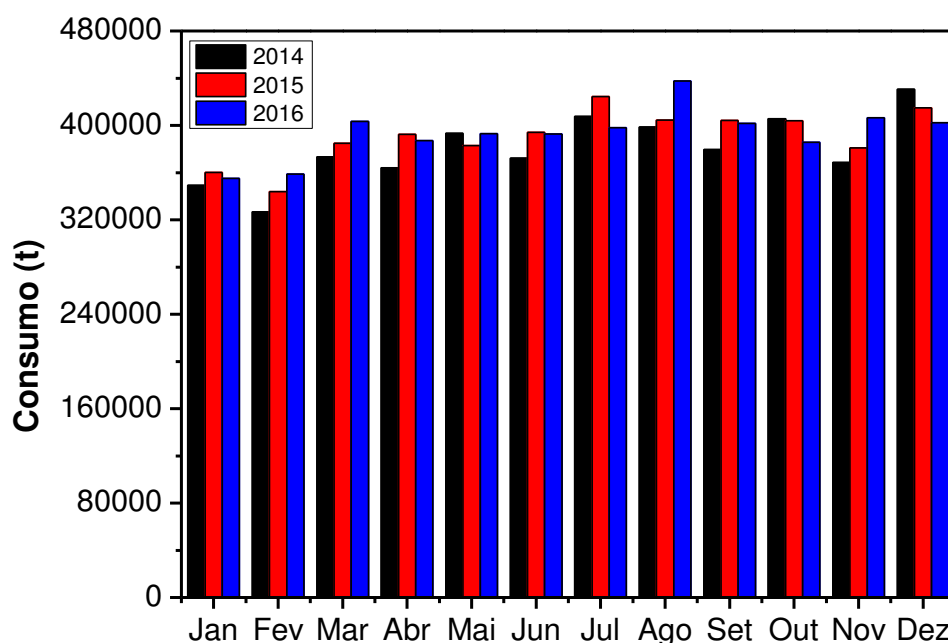


Figura 1.3. Consumo de gasóleo em Portugal em toneladas, entre os anos 2014 e 2016.

(Fonte: Entidade Nacional para o Mercado de Combustíveis (ENMC)),

<http://www.enmc.pt/>, acessido em jan. de 2017.

De modo geral, a constituição química do gasóleo é bastante complexa e os seus componentes principais são similares àqueles presentes no óleo cru, sendo basicamente constituído por hidrocarbonetos que variam na sua cadeia de 8 a 28 átomos de carbono, dos quais aproximadamente 40 % são *n*-alcanos, 39 % iso- e cicloalcanos, 20 % hidrocarbonetos aromáticos, e o restante é constituído de isoprenóides, compostos oxigenados, sulfurados e nitrogenados, além de um alto teor de enxofre^[35,36]. Entretanto, a constituição deste combustível dependerá da fonte do petróleo utilizado, do grau de modificação química, do método de produção e dos processos de destilação^[35]. A Tabela 1.3 apresenta as principais propriedades físico-químicas do gasóleo comercial.

Tabela 1.3. Propriedades físico-químicas do gasóleo comercial.

Características	Gasóleo
Fórmula	~C8 a C28
Peso molecular (g.mol ⁻¹)	~114-370
Densidade relativa a 20/24°C (g.mL ⁻¹)	0.80-0.89
Pressão de vapor (mmHg)	10.34
Ponto inicial de ebulição (°C)	139.10
Ponto de fulgor	73.89

Fonte: Adaptado de Instituto Americano de Petróleo (API), 1993^[37].

O gasóleo pode conter ainda vários produtos adicionais na sua composição final, tais como: inibidores de corrosão, aditivos oxigenados, nano-aditivos de ferro, manganês e cério, aditivos não metálicos, antioxidantes, aditivos baseados em polímeros e os surfactantes, que ajudam a proteger os motores contra desgastes, aumentam o seu desempenho e reduzem as emissões de CO, NO_x, hidrocarbonetos não queimados, partículas, etc.^[24,38].

1.3. Características dos hidrocarbonetos presentes nos combustíveis fósseis

Os denominados BTXs são os hidrocarbonetos mais abundantes na gasolina, normalmente correspondendo a 18 a 25 % em massa. Por essa razão, eles são, também, indicadores característicos de áreas contaminadas por gasolina e de derrames relativamente recentes^[5]. Estes são os compostos que têm maior solubilidade e volatilidade e, portanto, são os contaminantes que primeiro irão atingir o aquífero freático, especialmente o benzeno, devido à sua maior solubilidade^[39].

Adicionalmente, a exposição prolongada a compostos BTXs tem efeitos adversos tanto na saúde humana (por exemplo, podem afectar o sistema respiratório e o sistema nervoso central, especialmente o cérebro humano), como nas funções do ecossistema (por exemplo, provocam efeitos de inibição na sobrevivência de animais anelídeos no solo)^[40-43].

Além dos BTXs, o gasóleo inclui uma complexa mistura de hidrocarbonetos totais de petróleo, com destaque para os HPAs, que são na sua maioria, o grupo de contaminantes ambientais mais comuns em todo o Mundo e estão relacionados, nos

últimos três séculos, com a incidência de cancro e mutações do ADN, especialmente em indivíduos que residem em áreas urbanas e industriais^[44-47].


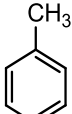
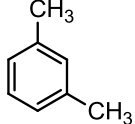
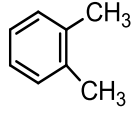
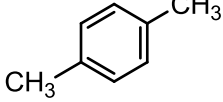
Existem mais de 100 diferentes tipos de HPAs e estes são constituídos por dois ou mais anéis benzénicos posicionados de forma linear ou angular. O número de anéis benzénicos pode provocar variações nas propriedades químico-físicas dos HPAs, aumentando o grau de periculosidade destes compostos^[48].

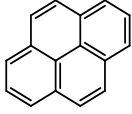
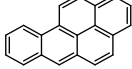
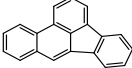
Estes compostos hidrofóbicos são poluentes persistentes ambientais, devido à sua estabilidade química, pela sua participação preferencial em reacções de substituição, sua alta hidrofobicidade e devido ao tamanho da molécula. Moléculas com mais de três anéis benzénicos fundidos tendem a ser mais persistentes, devido à dificuldade no transporte destas moléculas maiores através da membrana celular, o que provoca o aumento da sorção na matriz do solo^[48,49].

Assim como acontece na gasolina, a adição de compostos oxigenados (ex. álcoois no gasóleo), pode permitir que, mesmo com baixa solubilidade, os HPAs possam ser lixiviados no solo através do “efeito de co-solvência”^[39].

A tabela 1.4 apresenta as principais características físico-químicas dos BTXs e de alguns HPAs.

Tabela 1.4. Características físico-químicas dos BTXs e de alguns HPAs presentes em combustíveis fósseis^[50,51].

Substância	Fórmula estrutural	Peso Molecular (g mol ⁻¹)	Pressão de vapor a 20 °C (Pa)	Constante de Henry a 25 °C (atm×m ³ mol ⁻¹) ^[52]	Solubilidade em água a 25 °C (mg L ⁻¹)	Densidade relativa a 20 °C (g cm ⁻³)	Tempo de meia vida em águas subterrâneas ^[53]
Benzeno		78	12692	5.56×10^{-3}	1.7	0.8787	3-31d*
Tolueno		92	3786	6.63×10^{-3}	0.52	0.8669	4.5-7d
<i>m</i> -Xileno		106	1066	7.34×10^{-3}	0.16	0.8642	3.5-11d
<i>o</i> -Xileno		106	880	5.2×10^{-3}	0.18	0.8802	14-83d
<i>p</i> -Xileno		106	933	7.66×10^{-3}	0.2	0.8610	3.5-11d

Pireno		202	0.0119	1.1×10^{-5}	0.132	1.27	1.2-10.4a*
B(a)P		252	$\frac{2.13 \times 10^{-5}}{10^{-5}}$	1.13×10^{-6}	0.0038	1.24	114d-2.9a
B(b)F		252	$\frac{6.6 \times 10^{-5}}{10^{-5}}$	1.11×10^{-4}	0.001	1.29	1.9-3.3a

***d**=dias e **a**=ano.

O peso molecular influencia a densidade e a solubilidade do composto orgânico em água. A solubilidade, determinada como sendo a máxima concentração de um composto químico em água ponderando a influência da temperatura, tem grande valor na distribuição dos contaminantes na água subterrânea^[54].

A pressão de vapor é uma medida da volatilidade de um agente químico em estado puro. Em geral, um composto com pressões de vapor relativamente baixas e uma alta afinidade por solos ou água têm menores probabilidades de se evaporar e chegar ao ar, que os compostos químicos com uma pressão de vapor alta e com menor afinidade por solo ou água, tendendo a permanecer na água subterrânea^[55].

A constante da lei de Henry indica o grau de volatilidade de um composto químico numa solução, e a distribuição do composto entre a fase líquida e a fase gasosa, dependendo da temperatura. Resíduos que possuam valores da constante da lei de Henry menores do que $10^{-5} \text{ atm. m}^3 \text{ mol}^{-1}$, apresentam baixa volatilidade e tendem a permanecer na água^[56].

A densidade relativa é a razão entre a densidade do composto e a densidade da água, e pode influenciar a flotação dos compostos químicos^[54].

O tempo de meia-vida de um poluente em águas subterrâneas, representa o tempo necessário para que o depósito se reduza a metade. Este factor leva em consideração as mudanças físicas, químicas e biológicas de um contaminante através do tempo. A transformação química é influenciada pela hidrólise, oxidação, fotólise e degradação microbiana. Quanto maior o tempo de meia-vida de um hidrocarboneto em água, maior o potencial de contaminação dos compartimentos ambientais, uma vez que essas substâncias permanecerão nesses ambientes, acumulando os seus resíduos^[56,57].

1.3.1. Benzeno

O benzeno é encontrado no petróleo em geral e as emissões deste produto ocorrem durante a produção, utilização e derrames de derivados de petróleo. O composto é

empregado, sobretudo, como intermediário da composição de produtos químicos tais como estireno, detergentes, solventes para extração industrial e na preparação de tintas [5,40].

O benzeno é um poluente de alta mobilidade na água e no solo [58]. Outra característica importante do benzeno é que a adsorção do composto na subsuperfície do solo se expande à medida que aumentam as concentrações de matéria orgânica do solo [58,59].

Devido à acção carcinogénica do benzeno, a Agência Internacional para Pesquisa do Cancro (IARC) incluiu em 1987 o benzeno na lista dos principais agentes causadores do cancro em humanos^[60]. O benzeno foi classificado como agente cancerígeno do Grupo 1 pela IARC e pela Agência de protecção ambiental dos Estados Unidos da América (USEPA) ^[61,62]. O Parlamento Europeu, a partir da Directiva 98/70/EU, delimitou em 1 % (v/v) o teor máximo de benzeno nos combustíveis fósseis comercializados na União Europeia^[63]. A USEPA limitou em 0.005 mg L⁻¹ a concentração máxima de benzeno em água para o consumo humano ^[64].

Num derrame de combustíveis, o benzeno pode ficar adsorvido nas partículas do solo ou ser transportado para o ar via volatilização e para as águas superficiais por escoamento superficial, enquanto que no subsolo poderá atingir a água subterrânea, pois é moderadamente solúvel em água, e também pode vir a permanecer em fase vapor^[5,40].

1.3.2. Tolueno

O tolueno, poluente prioritário segundo a USEPA^[64], é utilizado na síntese de outros combustíveis, tais como o benzeno e o uretano. Outras aplicações deste hidrocarboneto incluem o uso como solvente, diluente na pintura, bem como em aplicações nas indústrias de impressão, borracha, resina e adesivos.^[65]

O tolueno está presente na gasolina numa concentração média de 1.5 % (v/v)^[66]. É encontrado principalmente nas águas residuais das indústrias de refinação de petróleo e de fábricas petroquímicas^[66].

Este composto é nocivo para a saúde humana e o meio ambiente em concentrações muito baixas. Pequenas concentrações de tolueno, alguns microgramas por litro, foram encontradas em águas subterrâneas e águas superficiais. No entanto, os derrames acidentais podem levar a concentrações mais elevadas deste hidrocarboneto ^[67].

O tolueno pode ser libertado no ambiente através de derramamentos durante o transporte, armazenamento e eliminação de óleos e de outros produtos petrolíferos [66]. A sua solubilidade na água provoca uma grande preocupação com os derrames de combustíveis fósseis nos meios aquáticos e com a consequente poluição das águas subterrâneas[68]. O tolueno é classificado como de moderada mobilidade na água e no solo[58].

Relatou-se que o tolueno pode causar danos e toxicidade renal e hepática em seres humanos, além de afectar o sistema nervoso, promovendo a perda de memória e danos progressivos ao cérebro e nervos, tanto em exposições agudas como em crónicas. Estudos revelaram que o tolueno é carcinogénico para ratos e tem potencial tóxico para a reprodução[66,69-71]. Foram também notificados efeitos renais, incluindo acidose tubular renal, hipocalcemia, hipofosfatemia, azotemia, hematúria, proteinúria e piúria após exposição ao tolueno[72,73].

De acordo com a Organização Mundial de Saúde e a USEPA, a concentração máxima permitida de tolueno em água potável é de 0.7 e 1 mg L⁻¹, respectivamente [64,68].

A toxicidade aquática do tolueno tem sido estudada em alguns peixes, plâncton e algas, mas há pouca informação disponível sobre a toxicidade desse poluente em macrófitas, que são importantes produtores primários em ecossistemas aquáticos[74].

1.3.3. Xileno

Os isómeros de xileno consistem em *m*-xileno (40-65 %), *o*-xileno (15-20 %) e *p*-xileno (> 20%) [74]. Trata-se de um hidrocarboneto com características tóxicas, que é altamente móvel no ambiente, quer através da fase gasosa, quer das líquida ou sólida[75].

A USEPA considera o xileno como um poluente perigoso prioritário[64]. O xileno está presente principalmente no fabrico de plásticos, aplicação de tinta, impressão, insecticidas, pesticidas, na indústria de couro, etc.[76,77]. O xileno é também encontrado na gasolina numa concentração de 8 % -10 % (v/v)[67].

O xileno pode causar sérias contaminações de águas subterrâneas por derramamentos que envolvam a libertação de produtos petrolíferos como gasolina ou gasóleo. A sua presença na água pode causar danos ao meio ambiente e à saúde pública, mesmo em baixas concentrações[78]. O *o*-xileno é classificado como de moderada mobilidade na água e no solo[58]. Já os compostos *p*-xileno e *m*-xileno, estão classificados como de baixa mobilidade no solo e água subterrânea[58].

De acordo com a Agência Norte-Americana para a Segurança e Saúde Ocupacional (OSHA), o limite de exposição permissível para o xileno é de 100 mg L⁻¹ em 8 horas^[79]. A USEPA limitou em 10 mg L⁻¹ a concentração máxima de xileno em água potável^[64]. Ele pode provocar irritação dos olhos e das mucosas em concentrações inferiores a 200 mg L⁻¹ e tem efeito narcótico em concentrações elevadas. A exposição prolongada a uma alta concentração de vapor de xileno pode causar pneumonite química, hemorragia nos órgãos respiratórios e edema pulmonar^[79]. Relatou-se ainda que o xileno tem uma acção neurotóxica manifestada por disfunção cognitiva, hiperactividade e convulsões^[75].

1.3.4. Pireno

O pireno é um contaminante recalcitrante no ambiente devido à sua estrutura quimicamente estável e possui baixa biodegradabilidade. Pertencente ao grupo dos HPAs é também um indicador de áreas contaminadas por outros compostos policíclicos aromáticos^[80].

A contaminação do meio ambiente por este HPAs ocorre naturalmente como resultado de actividades humanas, tais como a combustão de carvão e madeira, a combustão incompleta de combustíveis fósseis, operações de obras de gás e refinarias de petróleo, escoamento de pavimentos asfálticos, emissões veiculares e derrames de petróleo. Embora o pireno não seja carcinogénico, ele está classificado pela USEPA como contaminante prioritário, porque ele pode transformar-se em benzopireno, que apresenta riscos para a saúde humana^[64,81].

1.3.5. Benzo(b)fluoranteno

O benzo(b)fluoranteno (B(b)F) é formado a partir da combustão incompleta ou pirólise de matéria orgânica (ex. combustíveis fósseis ou vegetações). Sabe-se que o B(b)F está presente na atmosfera, na água, nos sedimentos, no fumo do tabaco, nos combustíveis oriundos do petróleo e nas carnes, especialmente quando bem cozidas^[82,83].

A poluição por B(b)F tem um impacto negativo no ambiente e na saúde pública. Ele é um composto hidrofóbico, altamente estável no ambiente, citotóxico, teratogénico e mutagénico^[83-85]. A Agência Internacional de Investigação sobre o Cancro (IARC) classificou o B(b)F no grupo 2B (possivelmente carcinogénico para humanos)^[47]. A

USEPA identificou o B(b)F entre os 16 HPAs poluentes prioritários com base nas suas concentrações no ambiente e nos efeitos nocivos^[64].

Kim *et al.* (2011) verificaram que descendentes masculinos de camundongos (*Mus musculus* L.) maternalmente expostos a doses relativamente baixas de B(b)F durante períodos críticos, tinham respostas tóxicas diferentes, incluindo a formação de espermatozoides desregulada^[86].

O Parlamento Europeu, limitou em 0.06 mg L⁻¹ a quantidade máxima de B(b)F em água para o consumo humano^[87].

1.3.6. Benzo(a)pireno

O benzo(a)pireno (B(a)P) é considerado o principal marcador de contaminação do solo por HPAs. Caracterizado por uma persistência muito alta no meio-ambiente, além de elevada carcinogenicidade e mutagenicidade^[46,88,89], ele pode ser libertado em todo o meio-ambiente através de actividades naturais ou antropogénicas e foi detectado na água de superfície, no solo, no sedimento, e na água subterrânea^[90]. Assim como o B(b)F, o benzo(a)pireno é classificado como um dos 16 HPAs poluentes prioritários da USEPA^[64].

Devido à sua baixa solubilidade em água e hidrofobicidade, o B(a)P é persistente no ambiente e tende a adsorver-se facilmente na matéria orgânica, particularmente em sedimentos próximos de regiões costeiras urbanas e industrializadas^[91]. A concentração máxima admissível de B(a)P nos solos e na água potável é de 0.1-2.7 mg kg⁻¹ e 0.0002 mg L⁻¹, respectivamente^[64,87,92].

As principais fontes activas de poluição ambiental com o B(a)P incluem as grandes estações térmicas que utilizam carvão, óleo e gás natural como fonte de combustível^[93].

Segundo a IARC, o B(a)P é um composto da classe 1 (provoca cancro), por isso, este composto está incluído no grupo de supercancerígenos^[94]. Estudos demonstraram que a exposição ao B(a)P causou infertilidade em ratos, interrompeu o desenvolvimento ósseo em mamíferos e inibiu o desenvolvimento esquelético de embriões de peixes^[89,95-97].

1.4. A contaminação por hidrocarbonetos do petróleo

As reservas mundiais de petróleo são transportadas pelo mundo através de navios, tanques e oleodutos (Figura 1.4)^[5].

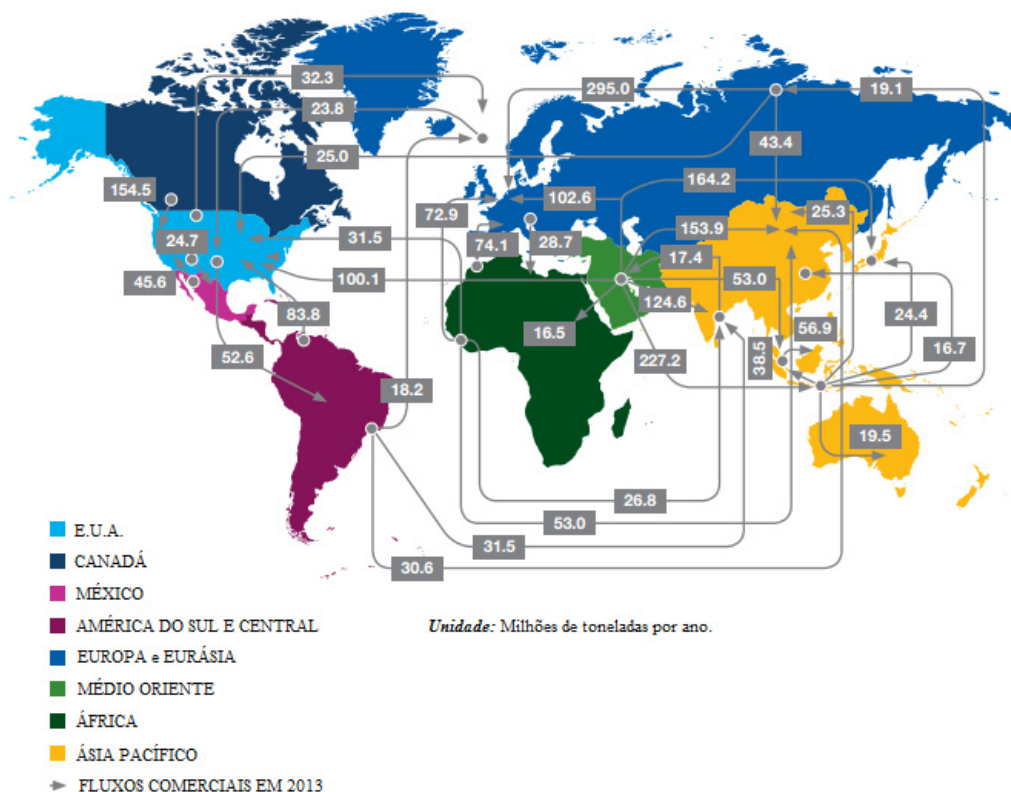


Figura 1.4. Fluxos comerciais de petróleo em 2013 (milhões de toneladas/ano)^[98].

Em função dessa grande movimentação, os riscos de derramamento de petróleo tanto no solo quanto no mar são muito grandes. Este facto é agravado em países como o Brasil, que concentra grande parte de sua exploração de petróleo em ambiente marinho, e com o tráfego de navios petroleiros entre os locais de exploração e os terminais marítimos, o risco de derramamento de petróleo e seus derivados no mar fica potencializado^[5,99].

Derramamentos de petróleo podem ocorrer frequentemente como resultado de erros humanos, actos deliberados, como guerra ou vandalismo, além de desastres naturais, como terremotos ou furacões. Estes incidentes resultam muitas vezes em enorme perda de petróleo^[100].

Na Europa, as fugas de tanques de bombas de abastecimento de combustíveis é a causa de 15 % dos locais contaminados registados ^[101]. No Canadá, 11 % dos acidentes anuais de derramamento de derivados de petróleo são causados pela gasolina e 25 % são devidos a derrames de gásóleo ^[102]. De acordo com a USEPA, os BTXs, combustíveis e compostos orgânicos voláteis, são encontrados em quase 70 % dos locais contaminados^[103].

A Figura 1.5 indica os principais derrames de petróleo acontecidos no Mundo.

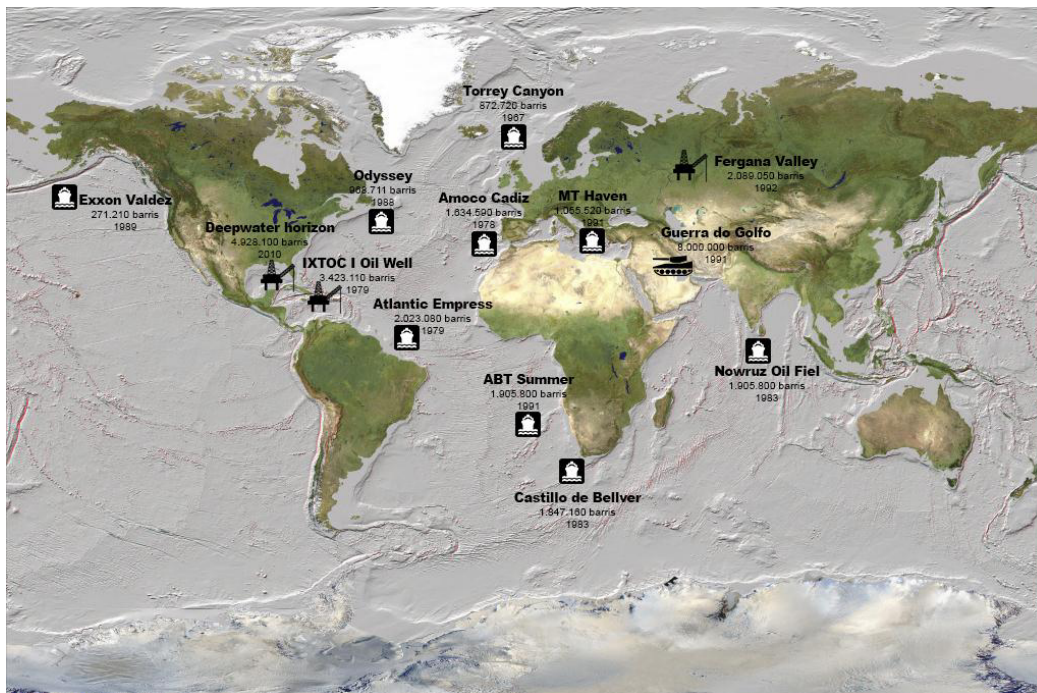


Figura 1.5. Principais derrames de petróleo acontecidos no Mundo^[104].

Em geral, a “lama oleosa” de um derrame petrolífero (Figura 1.6) é uma emulsão água-óleo, incluindo tipicamente (por massa): 30-50 % de óleo, 30-50 % de água e 10-12 % de sólidos. Devido à existência de alta concentração de hidrocarbonetos do petróleo, a lama oleosa é considerada perigosa para a saúde humana e para o ambiente, portanto, é essencial que o óleo alastrado seja recolhido e limpo imediatamente após um derrame, e isso requer uma descontaminação eficaz^[40].



Figura 1.6. Lama oleosa de um derrame petrolífero da Companhia *BP*, no Golfo do México (EUA) em 2010 (adaptado de bp.com; acessado em 21 de agosto de 2017).

1.4.1. Comportamento da contaminação por hidrocarbonetos no solo, subsolo e na água

As propriedades físico-químicas dos combustíveis motivam o seu comportamento e dos seus componentes no ambiente, ou seja, a movimentação dos combustíveis tanto na água como no solo é influenciada pelas propriedades físico-químicas dos hidrocarbonetos presentes, sobretudo pressão de vapor, densidade, solubilidade e viscosidade^[105].

As várias fases da contaminação podem ser resumidas da seguinte forma^[106,107]:

a) **Fase Livre** – corresponde à porção de hidrocarbonetos não miscíveis em água, sobre o cume do aquífero livre e que pode ser mais densa em casos onde o aparelho freático é pouco dinâmico e pouco permeável, ou de acordo com o volume do derramamento.

b) **Fase adsorvida** – também chamada de fase residual, situa-se entre a origem e o estado freático e assinala-se por uma fina camada ténue de hidrocarbonetos adsorvidos aos colóides orgânicos e minerais do terreno ou retidos por capilaridade nos poros do solo.

c) **Fase dissolvida** – formada em contaminações por uma parte emulsionada de hidrocarbonetos que possui maior movimentação. Dissipa-se abaixo no plano da água subterrânea.

d) **Fase vapor** – constitui uma fase gasosa dos elementos voláteis dos combustíveis e que ocupa os poros do solo. A fase evaporada pode estar presente

simultaneamente com as demais fases de um derrame, mas é mais expressiva na região do subsolo.

1.5. Técnicas de remediação aplicadas a áreas contaminadas com hidrocarbonetos

1.5.1. Polímeros *versus* remediação

As configurações complexas e estruturais dos hidrocarbonetos presentes no petróleo, combinadas com a sua baixa biodisponibilidade, natureza hidrofóbica, fenômenos de sorção fortes, e alta persistência, fazem com que o desenho de metodologias eficazes da remediação das áreas contaminadas seja um desafio^[108].

Um determinado local contaminado pode requerer uma combinação de procedimentos para se conseguir uma ótima recuperação. Tecnologias biológicas, físicas e químicas podem ser utilizadas em conjunto para reduzir a contaminação a um nível seguro e aceitável. A selecção de tecnologias adequadas depende da natureza das características do contaminante e do local, dos requisitos regulamentares, dos custos e das restrições de tempo^[109].

No processo de adsorção são utilizados geralmente materiais inorgânicos, produtos orgânico-sintéticos ou materiais orgânicos naturais como adsorvente. O uso de vários tipos de adsorventes orgânicos naturais é particularmente interessante por causa do aumento da capacidade de adsorção, maior biodegradabilidade e eficácia, além do custo reduzido, quando comparamos com os adsorventes inorgânicos e orgânicos sintéticos, que são normalmente utilizados^[110].

A remediação de derrames de petróleo pode ser realizada com o uso de sorventes minerais inorgânicos, orgânicos sintéticos ou orgânicos vegetais. Sorventes naturais como quitina demonstraram capacidades de reter amplas quantidades de óleo pesado e, ao mesmo tempo, aumentaram expressivamente a velocidade de degradação do óleo^[111].

Um dos processos químicos de recuperação de petróleo que já é reconhecido pela comunidade científica e tem sido utilizado amplamente é o uso de polímeros^[112].

O polímero pode ser usado em combinação com outros compostos visando reduzir a tensão interfacial óleo/água, como os tensoactivos. A viscosidade do polímero em meio aquoso representa um dos fundamentais parâmetros para a sua utilização na recuperação de petróleo, entre outros parâmetros^[113].

Polímeros orgânicos são amplamente utilizados nas metodologias de adsorção. Uma das vantagens das macromoléculas em relação aos sorventes minerais é a possibilidade de ajuste da estrutura geométrica e dos seus poros^[114]. Outro importante factor que justifica a utilização destes polímeros é a possibilidade da modificação química da sua superfície. As alterações de polímeros por meio da entrada de diferentes grupos funcionais activos podem resultar em grande selectividade para certas classes de substâncias^[115].

Os tratamentos clássicos de derramamentos de hidrocarbonetos do petróleo, tais como contenção e recolhimento através de obstáculos flutuantes, podem ser complementados com a remediação química^[112].

1.5.2. Hidrogéis

Um hidrogel é uma rede reticulada tridimensional formada a partir de um polímero hidrofílico macromolecular, capazes de sorver grandes quantidades de água ou fluídos biológicos, variando de 10 % a milhares de vezes o seu próprio volume^[115,116]. Podem ser quimicamente estáveis ou degradarem-se com o tempo, podendo, no limite, desintegrar-se^[116,117].

Dependendo do tipo de reticulação, os hidrogéis podem ser divididos em duas classes, de acordo com o método de formação e de manutenção da sua estrutura polimérica^[118]. Deste modo, temos os géis permanentes ou químicos, formados por ligações covalentes e que não se dissolvem em água sem a quebra destas ligações. Os hidrogéis químicos podem ser formados através de reticulação de polímeros solúveis em água com outros materiais ou da conversão de polímeros hidrofóbicos em hidrofílicos através de reacções de reticulação por forma a originar uma rede polimérica ^[118]. Por outro lado, temos os géis reversíveis ou físicos, que são formados por estruturas que se mantêm como resultado de interacções a nível inter- ou intramolecular, como ligações iónicas, ligações de hidrogénio entre outras^[118,119]. A figura 1.7 apresenta uma representação esquemática da estrutura tridimensional de um hidrogel.

Todas as propriedades físicas de um hidrogel, incluindo o intumescimento, a permeabilidade, a resistência mecânica e as características de superfície, podem ser adaptadas para criar géis com propriedades específicas^[116].

Os hidrogéis têm grande aplicação como sistema de libertação controlada de fármacos, na engenharia de tecidos, no preparo de órgãos bioartificais e em aplicações biomédicas como, por exemplo, nas lentes de contacto^[116].

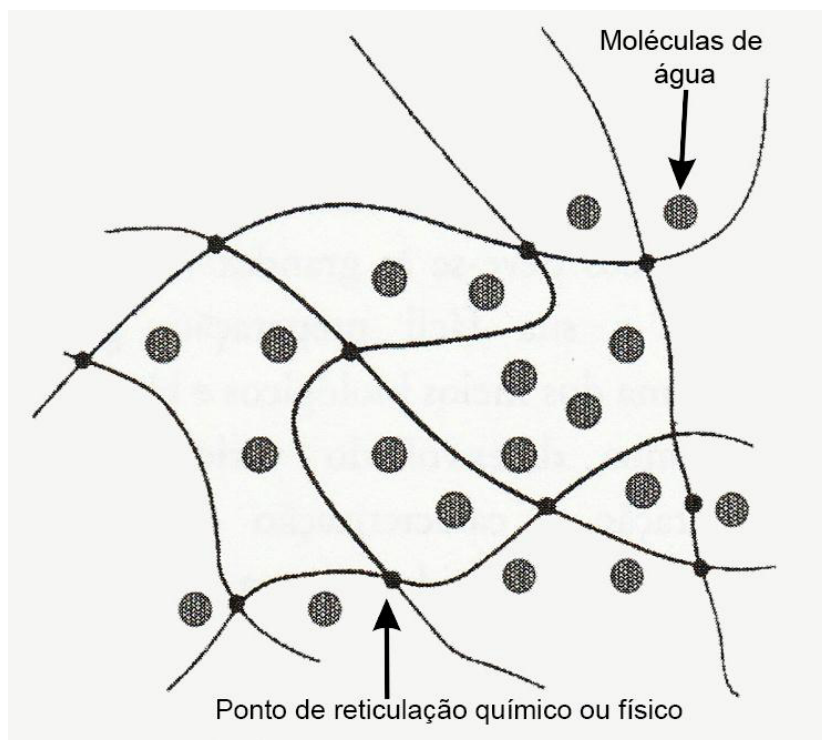


Figura 1.7. Representação esquemática da estrutura tridimensional de um hidrogel^[116].

Nos últimos anos, o interesse na utilização de hidrogéis na remediação de ambientes contaminados aumentou significativamente e isto está relacionado com a elevada compatibilidade e capacidade de formação de gel^[119].

Vários métodos podem ser utilizados na obtenção de hidrogéis. Um deles é o método físico por sucessivos ciclos de congelação-descongelação (CCD), o qual promove a introdução de ligações intercadeias permanentes, que mantêm a integridade da rede tridimensional e que resulta num gel reticulado fisicamente, também chamado de criogel. A estrutura do gel e a estabilidade dependem do número de CCD^[120,121].

No entanto, estes materiais formados por CCD apresentam baixa resistência química e fracas propriedades mecânicas, o que limita a sua aplicabilidade. Estas desvantagens podem ser superadas através da geração de um hidrogel composto com um material compatível, tais como as ciclodextrinas, álcool polivinílico (PVA), quitosano e a pectina^[122].

As ciclodextrinas (CDs) são oligossacarídeos cíclicos que consistem em 6, 7 e 8 unidades de glicose ligadas, nomeadas alfas (α), beta (β) e gama (γ) -ciclodextrinas, respectivamente. A superfície exterior das CDs é hidrofílica e a sua cavidade interna é hidrofóbica. A natureza hidrófoba das cavidades de CDs facilita a atuação destas como hospedeiras para uma grande variedade de moléculas tais como drogas, agentes tensioactivos, corantes, polímeros, poluentes e sais inorgânicos. Uma vez que o complexo de inclusão é formado com a CD, a estabilidade das moléculas hóspedes aumenta devido à ligação (interacções de van der Waals, pontes de hidrogénio, efeito hidrofóbicas, etc.) entre o hospedeiro (CDs) e as moléculas hóspedes^[123,124].

Alguns polímeros sintéticos são biodegradáveis, tais como PVA, e também despertam interesse em aplicações na remediação de ambientes contaminados com petróleo ^[115]. PVA é um polímero sintético, solúvel em água e que contém vários grupos reactivos de hidroxilo ^[125]. O PVA possui baixo custo, não é tóxico, apresenta boa biocompatibilidade e estabilidade química. Também apresenta boa resistência à tração e, portanto, tem sido muito utilizado em aplicações de biomateriais ^[125,126]. O PVA tem sido ainda descrito na remoção de BTXs do meio-ambiente^[127].

Quitosano (CH) é um polissacarídeo catiónico preparado pela desacetilação da quitina e que é encontrado principalmente na carapaça de crustáceos^[128]. É um dos biopolímeros mais abundantes e promissores da natureza, devido à sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e excelentes propriedades de formação de filme, complexação, absorvibilidade, floculação, reciclabilidade e boas propriedades antioxidantes e bacteriostáticas; é também um polímero natural para o preparo de hidrogéis ^[129]. Ele apresenta ainda boa capacidade de adsorção de compostos orgânicos e metais pesados, devido à presença de um grande número de grupos amínicos e hidroxilas livres ^[115,130,131]. Por conter estes grupos livres, o quitosano é miscível com outros polímeros, devido à formação de pontes de hidrogénio^[132].

A pectina (Pec) é um heteropolissacarídeo aniónico baseado α -(1-4) ligado ao ácido D-galacturónico, presente nas paredes celulares das dicotiledóneas ^[133]. Os grupos funcionais presentes na pectina, como o carboxil-carboxilato, podem ser usados na remoção de poluentes (ex.: metais pesados e corantes)^[133-135].

Vários estudos têm demonstrado que a pectina pode ser modificada, aumentando os seus graus de intumescimento e de libertação^[136,137]. Uma das cadeias destas modificações, e utilizando o mecanismo de transesterificação^[138] pela incorporação de β -

ciclodextrina (β -CD) ou PVA, associa assim as propriedades de remoção/solubilização de poluentes dos dois compostos.

Polieletrólitos podem ser formados através de interações electrostáticas entre os grupos carregados positiva e negativamente presentes na estrutura de polissacarídeos, como por exemplo no quitosano e na pectina^[139,140].

Uma vez que os polímeros sintéticos são obtidos facilmente e têm baixo custo de produção, a mistura de polímeros naturais e sintéticos pode diminuir o custo dos filmes resultantes^[126]. Portanto, hidrogéis “compostos” de PVA, quitosano, ciclodextrinas e/ou pectina podem aproveitar as vantagens de todos os componentes, além de melhorar o desempenho na adsorção de hidrocarbonetos do petróleo, por exemplo. Estes géis formados normalmente resultariam em boas alterações físicas e mecânicas, quando comparados com filmes feitos de componentes individuais^[141]. Além disso, estes géis seriam facilmente regenerados após a adsorção e poderiam ser reutilizados em operações subsequentes de adsorção^[142]. A utilização de matrizes suficientemente porosas (ex.: pectina e quitosano) pode provocar a difusão de contaminantes hidrofóbicos (BTXs e HPAs) numa matriz hidrofílica (ex.: PVA)^[143].

As alterações de polímeros por meio da entrada de diferentes grupos funcionais activos podem resultar ainda em grande selectividade para certas classes de substâncias, como por exemplo, os BTXs e HPAs^[115]. Além disso, estes géis seriam facilmente regenerados após a adsorção e poderiam ser reutilizados em operações subsequentes de adsorção^[120].

1.5.3. Aerogéis

Vários materiais têm sido utilizados na remediação de ambientes contaminados com BTXs e HPAs, tais como, por exemplo, zeólitos e carvão activado, como consequência de suas disponibilidades e facilidade de operação^[144,145]. No entanto, estes métodos convencionais utilizados para remoção destes poluentes têm algumas desvantagens. Eles apenas movem a poluição entre dois lugares, o que pode criar riscos significativos na escavação e manipulação destes materiais perigosos^[144,146]. O carbono activado, por exemplo, tem um uso generalizado no tratamento de ambientes contaminados devido à sua eficácia e baixo custo, mas é por vezes restringido face a outras questões tais como a baixa capacidade de regeneração do adsorvente após ciclos de utilização^[145,147,148].

Entretanto, ainda existe espaço para avanços adicionais na remediação de ambientes contaminados com hidrocarbonetos.

A sílica é um material inerte, não tóxico, ambientalmente abundante e que também pode ser facilmente obtido por vias sintéticas utilizando precursores altamente disponíveis (ex.: silanos). A produção de estruturas amorfas não prejudiciais (nanopartículas, nanofibras, sílica mesoporosa ordenada, esferas e aerogéis) é dirigida por reacções de hidrólise e condensação e que apresentam alto rendimento. Seguindo passos de processamento adicionais de tratamento térmico, estes materiais podem até mostrar resistência mecânica melhorada. Além disso, a química da sílica apresenta alta versatilidade, possibilitando a funcionalização das estruturas produzidas com numerosas porções orgânicas que podem interagir e/ou reagir com uma ampla gama de poluentes químicos, incluindo iões de sais, metais pesados, e todo o tipo de moléculas orgânicas voláteis e não-voláteis, entre outros^[149-156].

Aerogéis são materiais mesoporosos produzidos através de um processo *sol-gel*, seguido de uma secagem em condições supercríticas. Neste método ocorre uma passagem do sistema *sol*, que é uma dispersão de fracções coloidais (tamanhos entre 1 e 100 nm) num líquido, para o sistema *gel*, sistema composto pela armação rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico)^[149,157].

A combinação das técnicas disponíveis para a síntese destes materiais confere-lhes propriedades únicas, tais como grandes superfícies ($> 500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), alta porosidade ($> 90 \%$), baixa densidade ($3\text{-}300 \text{ kg m}^{-3}$) e baixa condutividade térmica ($0.015\text{-}0.05 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$)^[158-161]. Algumas propriedades de bons materiais adsorventes de hidrocarbonetos incluem hidrofobicidade, altas áreas superficiais específicas e possibilidade de reutilização^[162]. Devido às suas propriedades, os aerogéis à base de sílica cumprem estas condições, pois são estáveis mesmo depois de muitos ciclos de adsorção/dessorção, são facilmente recuperados e apresentam capacidades que podem exceder as dos adsorventes normalmente utilizados^[161]. Além disso, a sua química superficial pode ser facilmente adaptada utilizando organosilanos como precursores^[158].

Recentemente, Matias *et al.* optimizaram as condições de secagem de um aerogel de sílica modificado com metilo, preparado a partir de precursor de metiltrimetoxissilano (MTMS), através do controlo da taxa de aquecimento de uma instalação de secagem supercrítica a alta temperatura (HTSCD)^[159]. Devido às condições altamente restritivas de alta pressão e temperatura necessárias para esta abordagem de secagem, bem como à

forma e tamanho limitados de géis que poderiam caber na autoclave HTSCD, este trabalho foi prolongado testando várias condições de uma via de secagem a pressão ambiente, a fim de obter um material semelhante ao aerogel (ou seja, um gel seco, chamado xerogel, com aproximadamente as mesmas propriedades que o aerogel original)^[159].

1.5.3.1. Adsorção de hidrocarbonetos com aerogéis

A literatura cita diversos aerogéis testados na adsorção de compostos orgânicos. A Tabela 1.5, adaptada de Perdigoto *et al.* (2012), apresenta vários tipos de aerogéis à base de sílica, bem como os compostos orgânicos testados.

Tabela 1.5. Tipos de poluentes tratados e aerogéis utilizados.^[160]

Tipo de precursor utilizado	Solventes			Derivados de petróleo
	Alcanos	Compostos aromáticos	Álcoois-derivados do petróleo	
MTMS	Pentano	Benzeno	Metanol	Gasolina
	Hexano	Tolueno	Etanol	Diesel
	Heptano	Xileno	Propanol	Querosene
	Octano	Etilbenzeno	Butanol	
	Clorofórmio	Clorobenzeno		
	1,2-dicloroetano Tricloroetileno			
TMES/TMOS		Benzeno		
	Clorofórmio	Tolueno		
	1,2-dicloroetano	Xileno		
	Tricloroetileno	Etilbenzeno Clorobenzeno		
TFPTMOS/TMOS	Tricloroetileno	Tolueno Clorobenzeno	Etanol	
HMDZ/TEOS	Hexano	Benzeno	Metanol	Querosene
	Heptano	Tolueno	Etanol	Gasolina
	Octano	Xileno	Propanol	Diesel
Nanogel		Tolueno		Óleos
MTMS / TEOS		Nitrobenzeno		

Legenda:

MTMS - aerogéis de sílica que utilizam **etiltrimetoxissilano** no seu processo de polimerização

TMES - aerogéis de sílica que utilizam **tetrametoxissilano** no seu processo de polimerização

TMOS - aerogéis de sílica que utilizam **trimetiletoxissilano** no seu processo de polimerização

TFPTMOS - aerogéis de sílica que utilizam **trifluoropropil-trimetoxissilano** no seu processo de polimerização

HMDZ - aerogéis que utilizam **hexametildissilazano** no seu processo de polimerização

TEOS - aerogéis que utilizam **tetraetilortossilicato** no seu processo de polimerização

Segundo Hrubesh *et al.* (2001)^[163] os aerogéis proporcionam uma boa capacidade de adsorção no que diz respeito aos solventes. Já Štandeker *et al.* (2007)^[161,164] concluiu

que os aerogéis obtidos a partir de MTMS e TMES/TMOS são muito eficientes na adsorção de compostos orgânicos voláteis presentes na água.

A Tabela 1.6 fornece valores da capacidade de adsorção dos aerogéis MTMS e TMES/TMOS, obtida por Štandeker *et al.* (2007)^[164] para alguns compostos orgânicos. Estes resultados foram obtidos a partir de adsorventes na forma de partículas, com tamanho inferior a 250 µm e à temperatura ambiente.

Tabela 1.6. Capacidade de adsorção de alguns adsorventes por aerogéis ^[164]

	MTMS	TMES/TMOS
Adsorvente	Capacidade de adsorção (mg g ⁻¹)*	Capacidade de adsorção (mg g ⁻¹)*
Tolueno	1344	2704
Benzeno	300	311
Etilbenzeno	4025	6215
Clorofórmio	269	676
Xileno	2514	3143

*Para concentrações de adsorbato de 1g/L.

A tabela 1.6 demonstra ainda que o aerogel obtido de MTMS apresenta menor poder de adsorção que o aerogel obtido de TMES/TMOS. A diferença de adsorção encontrada entre os dois aerogéis deve-se ao tipo de interações superficiais e à estrutura porosa dos aerogéis. O aerogel produzido com MTMS apresentou um volume de poros de 0.005 cm³ g⁻¹, enquanto o obtido de TMES/TMOS apresenta um valor de 2,79 cm³ g⁻¹. Além do mais, o tamanho médio de poros é maior para o aerogel TMES/TMOS (15.3 nm) em comparação com o aerogel MTMS (4.8 nm)^[163,164].

Já Perdigoto *et al.* (2012) mencionaram que xerogéis baseados em MTMS têm demonstrado alcançar altas capacidades de sorção para benzeno e tolueno, além de serem estáveis durante vários ciclos de sorção/dessorção^[160].

Capítulo 2

METODOLOGIA PARA HPLC-DAD NA QUANTIFICAÇÃO DE BTXs E HPAs*

2.1. Introdução.....	29
2.2. Experimental	31
2.2.1. Materiais e soluções	31
2.2.2. Instrumentação	32
2.3. Desenvolvimento e otimização das condições cromatográficas.....	32
2.4. Validação do método.....	33
2.4.1. Linearidade.....	33
2.4.2. Precisão	34
2.4.3. Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ)	34
2.4.4. Robustez	35
2.4.5. Efeito da matriz e precisão	36
2.4.6. Especificidade e análise de água contaminada com amostras reais	36
2.3. Resultados e discussão	38
2.3.1. Desenvolvimento e otimização das condições cromatográficas.....	38
2.3.2. Validação do método.....	42
2.3.2.1. Curva de calibração e linearidade.....	42
2.3.2.2. Precisão	42
2.3.2.4. Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ)	43
2.3.2.5. Robustez	44
2.3.2.6. Efeito da matriz e precisão	45
2.3.2.7. Especificidade e análise de água contaminada com amostras reais	46
2.4. Conclusões.....	47

* Os resultados descritos neste Capítulo resultaram na publicação do artigo: Filho, C. M., Neto, M. N., Teixeira, R. S., Pais, A. A., e Valente, A. J. Development and optimization of an HPLC–DAD method for quantification of six petroleum hydrocarbon compounds in aqueous samples. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 39(19-20), 2016, 837-846.

2.1. Introdução

Devido aos sérios efeitos carcinogénicos, mutagénicos e tóxicos causados pelos hidrocarbonetos monoaromáticos (por exemplo, o benzeno, o tolueno e os isómeros de xilenos (BTXs)) e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), o desenvolvimento de novas metodologias para a determinação destes compostos ganhou importância na última década^[165–167].

A cromatografia gasosa (GC), através dos detetores hifenados (GC-FID, GC-MS e GC-PID) é a metodologia preferida para a determinação de hidrocarbonetos do petróleo. Contudo, os métodos baseados em GC apresentam alguns inconvenientes relacionados com a injeção aquosa directa (DAI) e são limitados a amostras com baixas concentrações de analito^[168–170].

A cromatografia líquida de alto desempenho (CLAE) ou HPLC (*high performance liquid chromatography*) é a técnica mais adequada para proceder à análise de amostras que envolvam simultaneamente concentrações elevadas de BTXs e HPAs e DAI^[171–173]. Além disso, esta técnica proporciona economia de tempo, menor investimento e curto período de contacto do operador com solventes tóxicos^[166,174–176].

Um método analítico baseado em HPLC objectiva a separação de distintas espécies químicas contidas numa amostra. Esta separação processa-se através de um mecanismo de interacção selectiva entre as moléculas do soluto (amostra) e as fases estacionária (coluna cromatográfica) e móvel (solvente)^[177].

A coluna cromatográfica é constituída por um cilindro rígido, no interior do qual se encontra um material de enchimento formado por pequenas partículas. A fase móvel flui continuamente através do sistema, arrastando a amostra injectada através da coluna cromatográfica e até chegar ao detetor^[177].

Geralmente, o preenchimento das colunas cromatográficas de um HPLC é baseado em sílica, devido à sua alta porosidade e elevada área superficial onde, por meio de diferentes mecanismos de separação (adsorção ou partilha, por exemplo), é promovida a ligação de um grupo funcional aos grupos hidroxilos livres da sílica^[178].

Na adsorção, ou fase normal, o grupo funcional hidroxilo da sílica interacciona através de atracção ou partilha de electrões com as moléculas da amostra envolvida^[177,178]. Já a partilha, ou fase reversa, baseia-se no compartilhamento de electrões entre as nuvens electrónicas das cadeias moleculares da fase estacionária ligada e da substância a

separar, sendo estas interações ocasionadas por pontes de hidrogénio instantâneas, forças de dispersão de London e de Van der Waals^[177,178].

Por ser bastante versátil, a fase reversa é a mais difundida (90 % das referências de aplicação no contexto bibliográfico do HPLC)^[177]. Neste grupo temos as colunas conhecidas como C8 e C18^[179].

Além da coluna cromatográfica, um sistema HPLC é composto geralmente por uma unidade de separação, um sistema de bomba e injeção e por uma unidade de processamento de dados^[180]. Numa unidade de detecção, os componentes eluídos da coluna são detectados e os dados são convertidos num sinal eléctrico. O detetor utilizado é seleccionado de acordo com o tipo de amostra.

A Tabela 2.1 apresenta os principais detetores utilizados em HPLC e suas características.

Tabela 2.1. Principais tipos de detetor utilizados em HPLC^[179].

Detetor	Características
UV	A fonte de luz é uma lâmpada de deutério (D ₂). Este detetor é usado principalmente para detectar componentes com comprimento de onda de absorção de 400 nm ou menos na região ultravioleta.
UV-VIS	Lâmpadas de D ₂ e de Tungsténio (W) são usadas como fontes de luz. Este detetor é eficaz na detecção de componentes colorantes, como corantes e manchas, devido à cobertura da região da luz visível.
Detetor de arranjo de díodo (DAD)	São colectados dados na gama de radiação ultravioleta e visível.
Detetor de luz florescente (FL)	Substâncias fluorescentes podem ser detectadas especialmente com alta sensibilidade.
Detetor de condutividade	Geralmente iões inorgânicos são detectados através da monitorização da condutividade.
Detetor de luz refrativa diferencial	Mudanças no índice de refração são detectadas. Componentes que não absorvem na luz ultravioleta também podem ser detectados apesar da baixa sensibilidade.

Na unidade de processamento de dados, a concentração de cada componente detectado é calculada a partir da área ou altura do pico correspondente^[179].

Resumidamente, a técnica de HPLC separa as espécies químicas consoante vários actores de ordem dinâmica, tais como o fluxo do solvente e a velocidade com que se

processam as interações químicas analito-fase móvel-fase estacionária^[178,179]. Os compostos contidos no soluto, devido às suas diferentes estruturas moleculares e grupos funcionais, dispõem de diferentes graus de afinidade com a fase estacionária, da coluna cromatográfica, e a fase móvel. Consequentemente, as suas velocidades de migração serão igualmente diferenciadas, permitindo a separação cromatográfica^[177,179].

Portanto, o HPLC é uma técnica de elevado potencial analítico, cobrindo um vasto campo de aplicações e que permite separar, identificar e quantificar substâncias e compostos presentes em diferentes tipos de amostras^[177,179].

Neste capítulo, é demonstrado o desenvolvimento e a optimização de um método simples e rápido, baseado em HPLC-DAD, que permite a análise simultânea de misturas aquosas de BTXs e de alguns HPAs (pireno, benzo(b)fluoranteno e benzo(a)pireno, em altas concentrações (0.06 – 10mg L⁻¹) e com o uso de pequenos volumes de solventes. O método desenvolvido foi avaliado em termos de linearidade, precisão (repetibilidade e precisão intermédia), limites de detecção e quantificação, robustez e especificidade. O efeito da matriz também foi avaliado usando água ultrapura, água do rio e surfactantes não iónicos (Pluronic[®] F68 e Pluronic[®] P123), que geralmente são usados em estudos de biorremediação de hidrocarbonetos^[181,182].

2.2. Experimental

2.2.1. Materiais e soluções

Benzeno (Ben) (> 99.7 %) e xileno (Xil) (mistura de isómeros) (> 97 %) foram adquiridos da Merck KGaA (Alemanha); Tolueno (Tol) (> 99.8 %) foi obtido da Lab-Scan (Polónia). Pireno (Pir) (grau GC, > 97 %), benzo(b)fluoranteno (B(b)F) (grau HPLC, > 98 %), benzo(a)pireno (B(a)P) (> 96 %) e Pluronic[®] F68 e Pluronic[®] P123 foram obtidos de Sigma-Aldrich (Alemanha).

Acetonitrilo e metanol de grau HPLC foram adquiridos à Fisher Scientific (Reino Unido) e Sigma-Aldrich (Alemanha), respectivamente.

Todos os reagentes foram utilizados sem purificação adicional e foram preparadas soluções aquosas com água *Millipore-Q*[®].

Uma solução-mãe de BTXs e HPAs foi preparada numa concentração de 100 mg L⁻¹ de cada hidrocarboneto, dissolvendo-se as quantidades calculadas de cada analito em metanol e armazenadas num vidro âmbar a -20 °C. Soluções de trabalho foram preparadas diariamente por diluição da solução-mãe em água desionizada, tipo *Millipore-Q*[®].

2.2.2. Instrumentação

A separação simultânea de BTXs e HPAs foi conseguida utilizando um sistema de HPLC VLC-Hitachi LaChrom Elite (Hitachi, Japão), equipado com um degasseificador, um amostrador automático, um forno de coluna e um detetor de arranjo de diodo (DAD). Para uma melhor separação dos analitos, utilizou-se uma coluna analítica (0.25 m × 4.6 mm, 5 µm) Purospher® Star RP-18 (Merck-Millipore, Alemanha). Foi utilizado um *software* EZChrom Elite (Agilent, EUA) para aquisição e processamento de dados.

Um sistema Agilent, consistindo num espectrómetro de massa 5975MSD equipado com um cromatógrafo gasoso GC-7820A com um injetor *split/splitless*, foi utilizado para a confirmação dos valores de BTXs e HPAs, nos testes de especificidade e na análise de amostra real. Uma coluna de sílica fundida, HP-5 ms (5 % de fenil-95 % de dimetilpolisiloxano, 30 m × 0.25 mm, 0.25 µm), fornecida pela Agilent (EUA), foi usada com hélio (pureza 99.995 %) como gás transportador, a um caudal de 1 mL min⁻¹.

2.3. Desenvolvimento e optimização das condições cromatográficas

A proporção do solvente na fase móvel, a temperatura e a composição da fase móvel foram variadas. Na avaliação das melhores condições do método desenvolvido, foram levadas em consideração a qualidade da separação dos picos (resolução) e a eluição.

A resolução (*R*) foi quantificada usando a Eqn. (2.1) (que corresponde ao método tangente)^[183]

$$R = \frac{2(t_2 - t_1)}{W_2 + W_1} \quad (2.1)$$

onde *t*₂ e *t*₁, são os tempos de eluição de dois picos consecutivos num cromatograma, e *W*₂ e *W*₁, são as larguras correspondentes nas bases dos picos, obtidas extrapolando os lados rectos relativos dos picos para a linha de base.

Acetonitrilo e metanol são solventes geralmente utilizados na separação de compostos aromáticos utilizando HPLC^[175,184,185]. Para determinar a quantidade destes componentes na fase móvel que venha a produzir uma separação rápida e com resolução cromatográfica, a concentração de metanol, acetonitrilo e água na fase móvel foi alterada usando uma eluição em gradiente (Tabela 2.2). Em todas as medidas iniciais, a taxa de

fluxo da fase móvel foi mantida em 1.5 mL min^{-1} , a alíquota injectada foi de $20 \mu\text{L}$ ^[171] e a temperatura do forno da coluna foi mantida em $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[186].

O comprimento de onda de detecção de BTXs e HPAs foi determinado como sendo: (λ (benzeno) = 207 nm, λ (tolueno) e λ (xilenos) = 211 nm, λ (pireno) = 239 nm, λ (B(b)F) e λ (B(a)P) = 256 nm).

Tabela 2.2 Condições de optimização da fase móvel. Nestas condições, o fluxo da fase móvel foi mantido em 1.5 mL min^{-1} , a temperatura do forno da coluna em $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e a alíquota de injeção foi estabelecida em $20 \mu\text{L}$. Em todas as condições, entre 4.4 minutos e o tempo final (11.5 minutos), as concentrações de metanol/acetonitrilo/água (v/v (%)) foram iguais à composição da fase móvel inicial (no tempo de 0.01 min).

#	<i>t</i> (min)	Composição da fase móvel			#	<i>t</i> (min)	Composição da fase móvel		
		MeOH (%)	Acetonitrilo (%)	Água (%)			MeOH (%)	Acetonitrilo (%)	Água (%)
1	0.01	15	50	35	13	0.01	25	55	20
	4.4	0	100	0		4.4	0	100	0
2	0.01	20	50	30	14	0.01	35	45	20
	4.4	0	100	0		4.4	0	100	0
3	0.01	25	50	25	15	0.01	40	40	20
	4.4	0	100	0		4.4	0	100	0
4	0.01	30	50	20	16	0.01	20	50	30
	4.4	0	100	0		4.4	10	90	0
5	0.01	35	50	15	17	0.01	30	50	20
	4.4	0	100	0		4.4	10	90	0
6	0.01	30	35	35	18	0.01	20	50	30
	4.4	0	100	0		4.4	15	85	0
7	0.01	30	40	30	19	0.01	20	50	30
	4.4	0	100	0		4.4	20	80	0
8	0.01	30	45	25	20	0.01	20	50	30
	4.4	0	100	0		4.4	25	75	0
9	0.01	30	55	15	21	0.01	20	50	30
	4.4	0	100	0		4.4	10	85	5
10	0.01	30	60	10	22	0.01	20	50	30
	4.4	0	100	0		4.4	5	85	10
11	0.01	30	65	15	23	0.01	20	50	30
	4.4	0	100	0		4.4	0	85	15
12	0.01	20	60	20					
	4.4	0	100	0					

2.4. Validação do método

2.4.1. Linearidade

A curva de calibração padrão foi obtida usando soluções aquosas de BTXs e HPAs na faixa de concentração descrita na Tabela 2.3. Três injeções em réplicas de cada

concentração foram analisadas usando o procedimento de separação cromatográfico otimizado. Posteriormente, a equação de regressão linear e o coeficiente de determinação correspondente (R^2) foram calculados a partir de um gráfico da área do pico cromatográfico em função da concentração do analito.

Tabela 2.3. Parâmetros analíticos para o método desenvolvido para determinação simultânea de BTXs e HPAs seleccionados.

Composto	Tempo de eluição (min)	Faixa de linearidade (mg L ⁻¹)	N	Equação de regressão linear	R ²
Ben	3.98	$1.5 \times 10^{-5} - 50$	11	$y=53867x+1166330$	0.9997
Tol	4.79	0.015 - 50	11	$y=37818x+1656430$	0.9994
Xil	5.64	0.019 - 50	11	$y=57037x+1758760$	0.9996
Pir	7.85	0.07 - 10	11	$y=6262x+750226$	0.9994
B(b)F	9.71	0.07 - 10	11	$y=1877x+652950$	0.9997
B(a)P	10.43	0.06 - 10	11	$y=1378x+414270$	0.9998

2.4.2. Precisão

A repetibilidade e a precisão intermédia do método otimizado foram verificadas por meio de injeções de quinze de amostras de água desionizada independentes, adicionadas com três concentrações diferentes de hidrocarbonetos (BTXs: 1.5, 10 e 50 mg L⁻¹, HPAs: 0.3, 2 e 10 mg L⁻¹), medidas em três diferentes dias (dia 1 (n = 5), dia 2 (n = 5), dia 3 (n = 5))^[176,187-189]. As cinco repetições no dia 1 foram utilizadas para a repetibilidade, enquanto que as quinze repetições em vários dias foram usadas para o cálculo da precisão intermédia. O desvio padrão relativo (DPR) das determinações foi calculado como^[176]

$$\text{Repetibilidade/Precisão intermédia (DPR \%)} = \left(\frac{sd}{C_m} \right) \times 100 \quad (2.2)$$

Onde sd é o desvio padrão das cinco/quinze injeções, respectivamente, e C_m é o valor médio para a determinação das referidas repetições, respectivamente. A análise de variância unidirecional (ANOVA) também foi utilizada para avaliar a precisão intermédia.

2.4.3. Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ)

Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram calculados com base no desvio padrão da resposta em baixas concentrações (SD), da curva de calibração e respectiva inclinação (S), utilizando as Eqs. (2.3) e (2.4)^[190]:

$$LOQ = 10x \left(\frac{SD}{S} \right) \quad (2.3)$$

$$LOD = 3.3x \left(\frac{SD}{S} \right) \quad (2.4)$$

2.4.4. Robustez

A robustez do método de quantificação otimizada para BTXs e HPAs foi conseguida usando o método desenvolvido por *Youden* e *Steiner*^[191]. Foram seleccionados sete parâmetros analíticos e foram feitas pequenas modificações nos valores nominais dos parâmetros do método otimizado^[192,193] (ver Tabela 2.4). Empregando-se uma ordem aleatória, foram combinados os parâmetros e suas variações e os resultados da aplicação do teste são representados pelas letras *s-z*^[192,193].

Tabela 2.4. Parâmetros analíticos e variações na avaliação da robustez para a aplicação na quantificação de BTXs e HPAs e a combinação fatorial para avaliação de robustez nos parâmetros operacionais.

Parâmetro analítico		Valores nominais (A/B/C/D/E/F/G)		Variação (a/b/c/d/e/f/g)				
A/a	Concentração de acetonitrilo em fase móvel (até 4.4 minutos)	50 %		53 %				
B/b	Concentração de metanol em fase móvel (Até 4.4 minutos)	20 %		23 %				
C/c	Temperatura do forno da coluna	35 °C		37 °C				
D/d	Taxa de fluxo da fase móvel	1.5 mL/min		1.6 mL/min				
Comprimento de onda de detecção	Comprimento de onda de detecção	Ben – 207 nm, Tol e Xil– 211 nm, Pir– 239 nm e B(b)F e B(a)P - 256 nm		Ben – 208 nm, Tol e Xil– 212nm, Pir- 240 nm e B(b)F e B(a)P - 257 nm				
F/f	Fornecedor de metanol	Sigma-Aldrich		Fisher Scientific				
G/g	Volume de alíquota injectada	20 µL		18 µL				
Parâmetro	Número da experiência							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A/a	A	A	A	A	a	a	A	A
B/b	B	B	b	b	B	B	B	B
C/c	C	c	C	c	C	c	C	C
D/d	D	D	d	d	d	d	D	D
E/e	E	e	E	e	e	E	E	E
F/f	F	f	f	F	F	f	F	F
G/g	G	g	g	G	g	G	G	G
Resultados observados	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>u</i>	<i>v</i>	<i>w</i>	<i>x</i>	<i>Y</i>	<i>z</i>

Cada combinação foi injectada em triplicado, usando a solução padrão correspondente (BTXs: 50 mg L⁻¹ e HPAs: 10 mg L⁻¹). A estabilização das leituras no

HPLC após as mudanças nos parâmetros foi de cerca de 30 minutos. O tempo de eluição (R_t) e a resolução (R) entre os picos foram avaliados para cada combinação.

Para avaliar o impacto da modificação de cada parâmetro no valor final, a média de quatro valores correspondentes a letras maiúsculas (condições nominais) na Tabela 2 foi comparada com a média das letras minúsculas correspondentes. Por exemplo, o efeito da temperatura da coluna (C/c) nos resultados foi avaliado através da Eqn. (2.5):

$$\text{Efeito } C/c = \left(\frac{s+u+w+y}{4} \right) - \left(\frac{t+v+x+z}{4} \right) \quad (2.5)$$

2.4.5. Efeito da matriz e precisão

Com a finalidade de testar a influência de diferentes ambientes aquosos na quantificação dos BTXs e HPAs, foram utilizadas água desionizada, água colectada no rio Mondego - Portugal (40° 12' 10.0" N, 8° 25' 34.7" W) e os surfactantes não iónicos Pluronic[®] F68 e P123. Foram preparadas soluções contendo uma matriz aquosa (água desionizada, água do rio Mondego e surfactantes) e uma solução metanólica de BTXs e HPAs, em dois níveis de concentração (BTXs: 20 e 40 mg L⁻¹, HPAs: 4 e 8 mg L⁻¹). A precisão do método proposto foi avaliada pela determinação dos valores de recuperação para três repetições. A percentagem média de recuperação foi calculada através da Eqn. (2.6)^[194]:

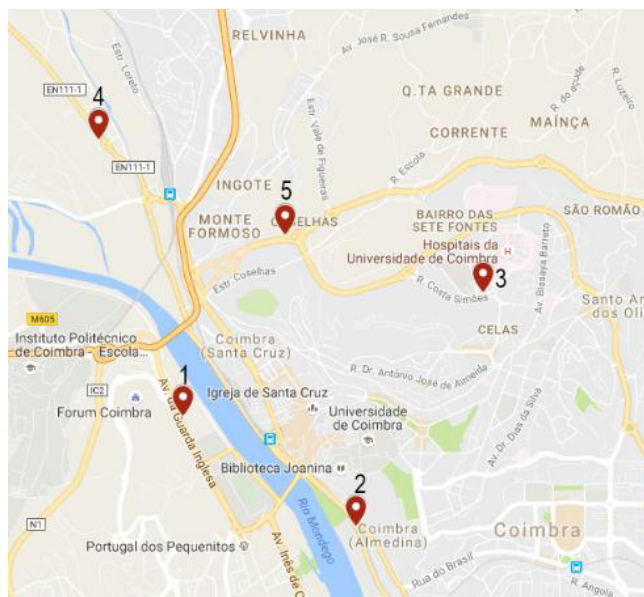
$$\text{Recuperação (\%)} = \left(\frac{C_{obs}}{C_{adi}} \right) \times 100 \quad (2.6)$$

Onde C_{obs} e C_{adi} são as concentrações experimentais e adicionadas, respectivamente.

2.4.6. Especificidade e análise de água contaminada com amostras reais

Para avaliar possíveis picos de interferência, a especificidade do método proposto foi avaliada por análise em triplicado de 5 amostras aquosas (água desionizada) contaminadas com 5 soluções diferentes de gasolina comercial e soluções metanólicas padrão de BTXs e HPAs, nas concentrações de 9 mg L⁻¹ e 1.8 mg L⁻¹, respectivamente. Essas amostras de gasolina foram coletadas em cinco bombas de gasolina localizados em Coimbra–Portugal (Figura 2.1) e todas comercializadas por marcas diferentes (BP[®], Cepsa[®], Galp[®], Prio[®] e Repsol[®] - a ordem é arbitrária).

A)



B)



Figura 2.1. (A) Mapa contendo a localização das bombas de gasolina, nas quais foram colectadas amostras em Coimbra-Portugal: 1) CEPSA®; 2) Prio®; 3) BP®; 4) Repsol® e 5) Galp®. (B) Fotografia do aspecto de diferentes amostras de gasolina colectadas em Coimbra-Portugal.

A pureza dos picos dos compostos analisados (factor de correspondência de espectro e pureza de pico) foi avaliada por espectrofotometria UV, registada por um detetor de arranjo de diodos e determinada pelo software EZChrom Elite. O factor de correspondência do espectro indica a semelhança entre o espectro de uma biblioteca de referência e um espectro de um analito não identificado (para um factor de correspondência igual a 1000, temos uma relação perfeita). A pureza de pico indica a pureza espectral de um pico específico (1000 corresponde a um valor de 100 % de pureza) [195]. Uma amostra de água contaminada também foi analisada usando um método GC-MS otimizado [168,196] e o resultado foi usado para confirmar o método de HPLC proposto.

2.3. Resultados e discussão

2.3.1. Desenvolvimento e otimização das condições cromatográficas

A Figura 2.2 apresenta um cromatograma representativo de uma mistura de BTXs e HPAs em metanol, a 256 nm. Pode-se observar que os picos de todos os compostos analisados estão bem definidos e com um tempo de separação geral inferior a 12 minutos. Pode-se também observar que os tempos de eluição aumentam na seguinte ordem Ben < Tol < Xil < Pir < B(b)F < B(a)P.

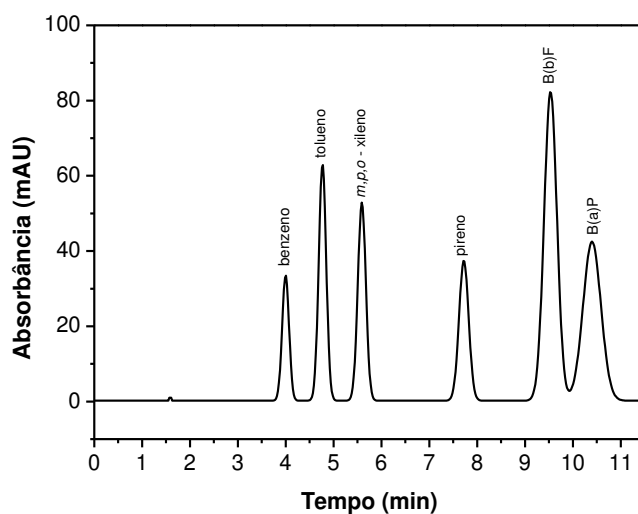


Figura 2.2. Cromatograma de BTXs na concentração de 20 mg L⁻¹ e HPAs na concentração de 4 mg L⁻¹ em metanol, detectados em 256 nm.

A otimização da composição da fase móvel foi realizada segundo o apresentado na Tabela 2.2. Para ter uma avaliação sobre a melhor composição da fase móvel, o tempo de eluição (R_t) e a resolução entre os picos adjacentes (R), foram calculados e são apresentados nas Figuras 2.3 (A) e (B), respectivamente.

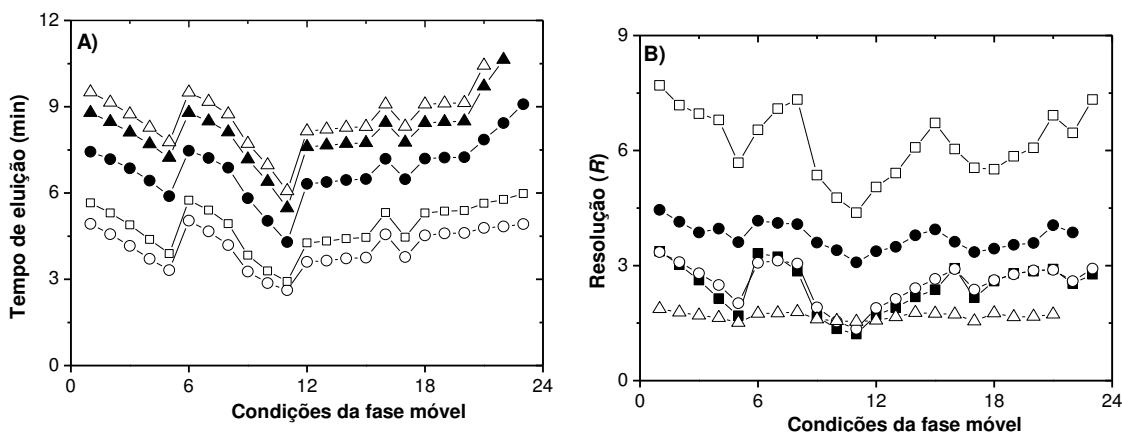


Figura 2.3. Tempo de eluição (A) e resolução (B) para misturas de BTXs (20 mg L^{-1}) e HPAs (4 mg L^{-1}) em metanol. Os pontos correspondem a um valor médio de três experiências independentes. As incertezas R_t e R são inferiores a 0.08 min e 0.16 , respectivamente. As linhas contínuas são um guia para os olhos. A) Ben (■), Tol (○), Xil (□), Pir (●), B(b)F (▲) e B(a)P (△); B) Ben-Tol (■), Tol-Xil (○), Xil-Pir (□), Pir-B(b)F (●) e B(b)F-B(a)P (△).

A diferença entre os tempos de eluição para todos os analitos estudados, em toda a faixa de condições da fase móvel, é justificada pela afinidade destes analitos com a fase estacionária utilizada; ou seja, os tempos de eluição aumentam, com o incremento do carácter de hidrofobicidade dos analitos (coeficientes de partição octanol-água ($\log K_{O/W}$): Ben, 2.13; Tol, 2.73; Xil, 3.12; Pir, 5.18; B(b)F, 5.80 e B(a)P, 6.13)^[197,198].

O coeficiente de partição é um parâmetro informativo da tendência dum analito X, distribuir-se entre as fases orgânica e aquosa dum sistema. Se $\log K=0$ ($K=1$), o analito X, tem a mesma afinidade pelas fases orgânica e aquosa. Se $\log K<1$, a tendência do analito é de dissolver-se preferencialmente na fase aquosa, por outro lado, se $\log K>0$, a afinidade de X é pela fase orgânica^[198].

No caso das condições 22 e 23 (Tabela 2.2), não é possível discriminar as bandas de absorção do B(a)P e B(b)F, como consequência da diminuição da hidrofobicidade da fase móvel.

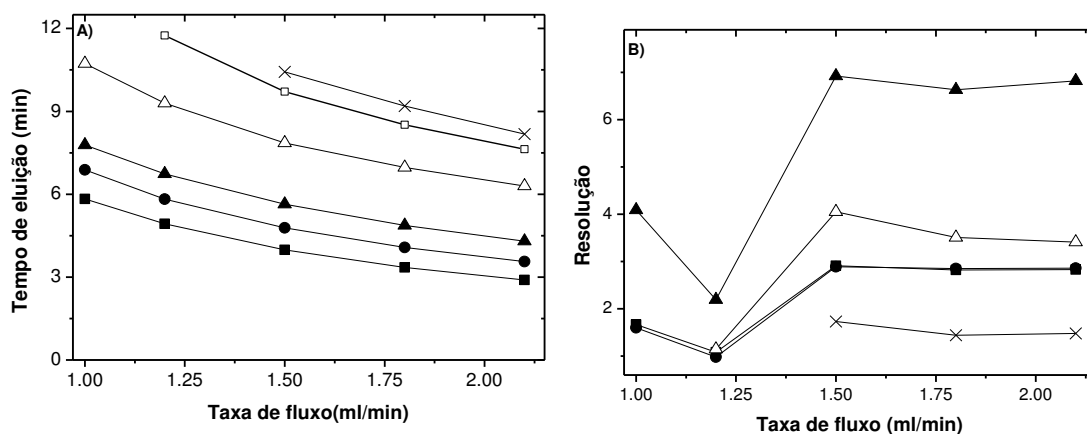
Examinando a Figura 2.3 (A), também se pode verificar uma diminuição nos valores de R_t nas condições 1-5 e 6-11. Isto é justificado por um aumento na percentagem de metanol e acetonitrilo presentes na fase móvel e a consequente diminuição da quantidade de água presente na composição.

A análise da Figura 2.3(B) demonstra que a melhor resolução foi encontrada no caso da separação de Xil-Pir (cerca de 7.7 min) seguida de Pir-B(b)F (aproximadamente 4.45 min); as resoluções de Ben-Tol, Xil-Tol e B(b)F-B(a)P são, em geral, bastante semelhantes, com valores variando de 1.51 a 3.37. Todos esses valores estão acima do recomendado (1.5)^[187] para fins de quantificação, produzindo, portanto, alta resolução entre os dois picos consecutivos.

Deve-se também sublinhar que o presente método não permite a discriminação dos isômeros de xileno. De facto, como já foi relatado na literatura, a coluna aqui utilizada, exibe pouca selectividade para promover a separação de isômeros de xileno^[180,199]; como consequência, temos a sobreposição dos R_t respectivos, em torno de 5.6 minutos.

A partir da análise da Figura 2.3, também é possível observar que o melhor conjunto de valores de R foi observado para a condição 21. Uma quantidade maior de metanol/acetonitrilo na fase móvel no tempo inicial (20 e 50 %, respectivamente) e, em particular, após o 2º passo (4.4 min), pode ter motivado que a fase móvel ficasse mais hidrofóbica e, conseqüentemente, proporcionou uma melhor dissolução dos hidrocarbonetos aqui estudados.

Após a optimização da fase móvel, procedeu-se à optimização do fluxo da fase móvel e da temperatura do forno da coluna, variando esses parâmetros na faixa de 1-2.1 mL min⁻¹ e 25-45 °C, respectivamente, conforme demonstra a Figura 2.4.



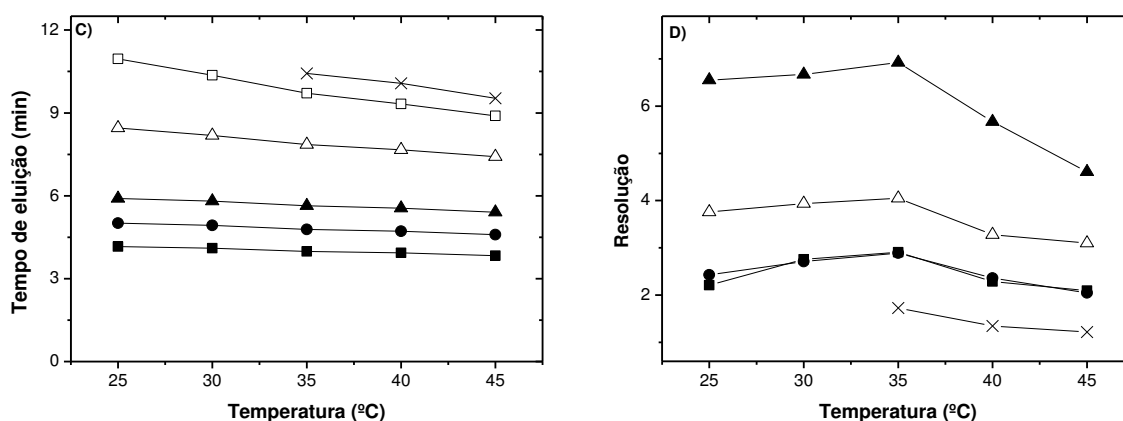


Figura 2.4. Efeito da taxa de fluxo e da temperatura no tempo de eluição (A e C) e na resolução (B e D) de uma mistura de BTXs (20 mg L^{-1}) e HPAs (4 mg L^{-1}). Os resultados são a média de três experiências independentes. A) e C) Ben (■), Tol (●), Xil (▲), Pir (△), B(b)F (□) e B(a)P (x); (B e D) Ben-Tol (■), Tol-Xil (●), Xil-Pir (▲), Pir-B(b)F (△) e B(b)F-B(a)P (x).

A partir da análise das Figuras 2.4(A) e 2.4(C), verifica-se que os valores de R_t diminuem com o aumento da taxa de fluxo da fase móvel e com o aumento da temperatura. Como era esperado, a dependência de R_t da T é maior para os analitos menos solúveis em água: Pir, B(b)F e B(a)P.

Nas Figuras 2.4(B) e 2.4(D) verifica-se que R atinge um máximo para $T = 35 \text{ °C}$ e uma taxa de fluxo igual a 1.5 mL min^{-1} e, conseqüentemente, essas condições foram utilizadas na metodologia aqui descrita. Verificou-se também que, para determinadas taxas de fluxo e condições de temperatura, não ocorre a separação de B(a)P e B(b)F.

Também pode ser destacado que a metodologia desenvolvida neste trabalho possui vantagens claras quando comparadas com outras relatadas anteriormente. Por exemplo, permite a quantificação confiável de BTXs e de três HPAs numa única corrida cromatográfica e, em geral, é mais rápido, permitindo economizar mais de 2 minutos e de 10 minutos para a quantificação de BTXs^[176,187,200,201] e HPAs^[166,173,174,194], respectivamente.

2.3.2. Validação do método

2.3.2.1. Curva de calibração e linearidade

Uma correlação linear foi encontrada entre as áreas de pico e a concentração dos BTXs e HPAs seleccionados, na faixa de concentrações investigada. A Tabela 2.5 resume os dados de análise de regressão. Como mostrado, todos os coeficientes de correlação obtidos (R^2) são superiores a 0.99, o que confirma a linearidade do método proposto.

Tabela 2.5. Parâmetros analíticos e de ajuste para o método desenvolvido para os BTXs e HPAs seleccionados.

Composto	Tempo de eluição (min)	Faixa de linearidade (mg L ⁻¹)	<i>n</i> *	Equação de regressão linear	R ²
Ben	3.98	1.5x10 ⁻⁵ -50	11	y=53867x+1166330	0.9997
Tol	4.79	0.015-50	11	y=37818x+1656430	0.9994
Xil	5.64	0.019-50	11	y=57037x+1758760	0.9996
Pir	7.85	0.07-10	11	y=6262x+750226	0.9994
B(b)F	9.71	0.07-10	11	y=1877x+652950	0.9997
B(a)P	10.43	0.06-10	11	y=1378x+414270	0.9998

* número de pontos na faixa de linearidade.

2.3.2.2. Precisão

A Tabela 2.6 apresenta os resultados de repetibilidade e precisão intermédia do método proposto. Os valores calculados para esses dois parâmetros variaram de 0.04 a 5.81, e de 0.2 a 4.77, respectivamente. Esses valores atendem aos critérios de controlo de qualidade da A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), ou seja, DPR % inferior a 20 %, indicando que a precisão do método é de alto nível^[176,187]. Outro parâmetro importante que contribui para a avaliação da validade do método é a ANOVA. Os valores ANOVA (ver Tabela 2.6) mostram que os valores independentes utilizados para calcular a repetibilidade e os valores médios de precisão intermédia, não são significativamente diferentes ($p > 0.05$).

Tabela 2.6. Parâmetros obtidos relativos à precisão do método proposto para BTXs e HPAs.

	Área do pico				Tempo de retenção		
	Conc. (mg L ⁻¹)	Repetibilidade (DPR %)	Precisão intermédia (DPR %)	ANOVA <i>p</i> ^a	Repetibilidade (DPR %)	Precisão intermédia (DPR %)	ANOVA <i>p</i> ^a
Ben	1.56	2.90	3.62	0.10	0.15	0.69	0.66
	10	5.81	4.77	0.42	0.43	0.44	0.92
	50	0.09	0.62	0.19	0.15	0.42	0.48
Tol	1.56	0.92	1.30	0.36	0.14	0.22	0.27
	10	1.37	1.58	0.81	0.41	0.48	0.95
	50	0.30	0.20	0.80	0.08	0.35	0.20
Xil	1.56	2.20	2.63	0.21	0.19	0.27	0.87
	10	5.14	4.14	0.53	0.44	0.50	0.06
	50	0.04	0.23	0.19	0.15	0.31	0.17
Pir	0.3	1.82	2.51	0.61	0.08	0.21	0.64
	2	2.07	1.58	0.50	0.31	0.31	0.91
	10	0.41	0.38	0.44	0.22	0.25	0.88
B(b)F	0.3	2.56	3.84	0.33	0.10	0.24	0.41
	2	1.82	1.95	0.56	0.32	0.30	0.99
	10	0.10	0.75	0.05	0.21	0.26	0.44
B(a)P	0.3	2.32	3.62	0.16	0.08	0.28	0.25
	2	3.26	3.62	0.71	0.36	0.34	0.12
	10	0.75	0.80	0.45	0.25	0.28	0.12

^aIntervalo de confiança = 95 %.

2.3.2.4. Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ)

A Tabela 2.7 apresenta os valores calculados para os valores de *LOQ* e *LOD* (Eqs. (2.3) e (2.4), respectivamente). Comparando esses parâmetros com os níveis máximos de contaminantes permitidos para a água para consumo humano (*MCL*), podemos concluir que o método desenvolvido é apropriado para a detecção de benzeno, tolueno e xileno, em limites de detecção inferiores aos recomendados pela USEPA [64]. No entanto, para benzo(b)fluoranteno e benzo(a)pireno, os valores calculados para *LOD* e *LOQ* são superiores aos definidos pela USEPA e pela Directiva 2013/39/UE. Para estes compostos, outros métodos, como aqueles baseados em cromatografia gasosa (GC), devem ser utilizados^[202,203].

Tabela 2.7. Valores para limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ), e nível máximo de contaminantes (MCL) de BTXs e alguns HPAs.

Composto	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	MCL (mg L ⁻¹)
Benzeno	4.3×10 ⁻⁶	1.5×10 ⁻⁵	0.005 [64]
Tolueno	0.005	0.013	1 [64]
Xilenos	0.006	0.017	10 [64]
Pireno	0.02	0.06	NR ^a
Benzo(b)fluoranteno	0.023	0.06	0.000017 ^[87]
Benzo(a)pireno	0.04	0.05	0.0002 [64,87]

^aNR = não regulamentado.

2.3.2.5. Robustez

O teste de robustez de *Youden*^[191–193] (Eqn. (2.5)) é um teste bem conhecido e confiável, utilizado para avaliar a robustez dos métodos analíticos. Neste teste a contribuição de cada parâmetro analítico é avaliada no resultado da análise. O efeito das variações de parâmetros nesses resultados é apresentado na Tabela 2.8.

Tabela 2.8. Efeitos dos parâmetros analíticos no tempo de eluição (R_t) e resolução entre picos adjacentes (R) do método cromatográfico para os BTXs e HPAs seleccionados, utilizando o teste de *Youden*.

Parâmetro	R_t (±) ^a (min)	Resolução (±) ^a
Concentração de acetonitrilo em fase móvel até o tempo de 4.4 minutos ($A=50\%$; $a=53\%$)	0.10 (Ben); 0.12 (Tol); 0.11 (Xil); 0.09 (Pir); 0.11 (B(b)F); 0.12 (B(a)P).	0.01 (Ben-Tol); -0.01 (Tol-Xil); -0.03 (Xil-Pir); 0.02 (Pir-B(b)F); 0.03 (B(b)F-B(a)P).
Concentração de metanol em fase móvel até 4.4 minutos ($B=20\%$; $b=23\%$)	0.09 (Ben); 0.10 (Tol); 0.10 (Xil); 0.08 (Pir); 0.10 (B(b)F); 0.11 (B(a)P).	0.02 (Ben-Tol); 0.01 (Tol-Xil); -0.01 (Xil-Pir); 0.01 (Pir-B(b)F); - 0.03 (B(b)F-B(a)P).
Temperatura do forno da coluna ($C=35\text{ }^\circ\text{C}$; $c=37\text{ }^\circ\text{C}$)	-0.01 (Ben); -0.01 (Tol); -0.01 (Xil); 0.01 (Pir); 0.05 (B(b)F); 0.07 (B(a)P).	-0.03 (Ben-Tol); -0.02 (Tol-Xil); 0.02 (Xil-Pir); 0.06 (Pir-B(b)F); 0.03 (B(b)F-B(a)P).
Taxa de fluxo da fase móvel ($D=1.5\text{ mL min}^{-1}$; $d=1.55\text{ mL/min}$)	0.05 (Ben); 0.05 (Tol); 0.04 (Xil); 0.04 (Pir); 0.07 (B(b)F); 0.10 (B(a)P).	0.02 (Ben-Tol); 0.01 (Tol-Xil); -0.01 (Xil-Pir); 0.01 (Pir-B(b)F); -0.03 (B(b)F-B(a)P).
Comprimento de onda de detecção ($E=$ Ben: 207 nm, Tol e Xil: 211 nm, Pir: 239 nm e B(b)F e B(a)P: 256 nm; $e=$ Ben: 208nm, Tol e Xil: 212 nm, Pir: 240 nm e B(b)F e B(a)P: 257 nm)	0.02 (Ben); 0.02 (Tol); 0.02 (Xil); 0.02 (Pir); 0.04 (B(b)F); 0.04 (B(a)P).	0.02 (Ben-Tol); 0.01 (Tol-Xil); 0.04 (Xil-Pir); 0.04 (Pir-B(b)F); -0.04 (B(b)F-B(a)P).
Fornecedor do metanol utilizado ($F=$ Sigma-Aldrich; $f=$ Fisher Scientific)	0.01 (Ben); 0.01 (Tol); 0.01 (Xil); 0.01 (Pir); 0.01 (B(b)F); 0.02 (B(a)P).	-0.01 (Ben-Tol); -0.01 (Tol-Xil); -0.03 (Xil-Pir); -0.01 (Pir-B(b)F); -0.02 (B(b)F-B(a)P).
Alíquota injectada ($G=20\mu\text{L}$; $g=18\mu\text{L}$)	-0.01 (Ben); -0.01 (Tol); -0.01 (Xil); -0.01 (Pir); -0.02 (B(b)F); -0.03 (B(a)P).	-0.03 (Ben-Tol); -0.01 (Tol-Xil); 0.01 (Xil-Pir); 0.03 (Pir-B(b)F); -0.03 (B(b)F-B(a)P).

^aCalculado como a média dos valores correspondentes às condições alteradas subtraída da média dos valores obtidos nas condições nominais (Eqn. 2.5).

A análise da Tabela 2.8 mostra que os teores de acetonitrilo e metanol são, entre todos os parâmetros analíticos investigados, os critérios mais relevantes e que afectam o R_t . No entanto, o R_t apenas muda ligeiramente, uma vez que o aumento das concentrações de acetonitrilo e metanol leva a um aumento na força de eluição cromatográfica da fase móvel^[192]. A força de eluição cromatográfica mede a capacidade da interacção da fase móvel com os componentes da amostra. Esta interacção pode se dar através de interacções do tipo de London, dipolo de *Keesom* e *Debye*, além de ligações de hidrogénio^[204,205].

O aumento da temperatura do forno da coluna, de 35 °C para 37 °C, levou a uma redução de 0.1 min em todo o tempo da experiência. Alguns outros parâmetros, como o comprimento de onda da detecção, o fornecedor de metanol e a alíquota injectada demonstraram uma influência negligenciável no R_t .

Também se pode concluir que o efeito de todos os parâmetros analíticos avaliados não produz variação significativa na resolução entre picos adjacentes (R).

Utilizando os critérios do teste de Youden^[191], o método cromatográfico desenvolvido mostrou-se muito robusto em relação ao tempo de eluição e à resolução.

2.3.2.6. Efeito da matriz e precisão

Como parte do desenvolvimento do método proposto, a percentagem de recuperação dos analitos foi investigada usando matrizes com diferentes graus de conhecida complexidade: de água desionizada para água de rio. Além disso, dois surfactantes não iónicos diferentes, Pluronic[®] F-68 e P-123, também foram testados como matrizes, uma vez que são comumente utilizados em estudos de biorremediação^[187]. Os valores de recuperação percentual obtidos experimentalmente (Tabela 2.9) variaram de 81.43(±0.02) % a 113.3(±0.2) %, que estão de acordo com os critérios de controlo de qualidade da USEPA (limite de recuperação entre 80 e 120 %) ^[176]. Vale ressaltar que, em geral, a recuperação em matrizes P-123 é maior do que para outras matrizes testadas. Isso pode ser explicado pela hidrofobicidade do copolímero em bloco, mesmo quando comparado ao Pluronic[®] F68^[182,183,206].

Tabela 2.9. Estudos de recuperação (Eqn. 6) em diferentes tipos de matrizes aquosas.

Composto	Concentração (mg L ⁻¹)	Recuperação (%) (±DPR)*			
		Água desionizada	Água de rio	Pluronic® P123	Pluronic® F68
Benzeno	20	88.3 (±0.1)*	102.0 (±0.1)	104.2 (±0.1)	97.6 (±0.2)
	40	91 (±1)	94.0 (±0.2)	96.9 (±0.2)	93.9 (±0.3)
Tolueno	20	86.4 (±0.8)	98.8 (±0.2)	102.7 (±0.1)	95.7 (±0.2)
	40	95.9 (±0.6)	97.6 (±0.1)	99.2 (±0.3)	99.0 (±0.4)
Xileno	20	84.4 (±0.8)	97.3 (±0.2)	102.7±0.1	94.5 (±0.3)
	40	99.9 (±0.2)	100.8±0.1	101.1 (±0.5)	102.9 (±0.4)
Pireno	4	91.2 (±0.4)	101.0 (±0.01)	104.04 (±0.01)	97.3 (±0.1)
	8	107.1 (±0.6)	104.8 (±0.1)	104.89 (±0.03)	110.5 (±0.1)
B(b)F	4	98.3±0.1	101.0 (±0.2)	101.3 (±0.1)	82.7 (±0.1)
	8	96.3 (±0.5)	90.9 (±0.2)	103.4 (±0.2)	99.6 (±0.1)
B(a)P	4	101.2 (±0.3)	111.7 (±0.2)	109.8 (±0.1)	81.4 (±0.1)
	8	99.7 (±0.7)	108.4 (±0.6)	113.3 (±0.2)	105.1 (±0.1)

*Média computada a partir da concentração calculada em mg L⁻¹ (n = 3)

2.3.2.7. Especificidade e análise de água contaminada com amostras reais

A metodologia proposta foi posteriormente aplicada a amostras que mimetizam soluções reais baseadas em petróleo. Para isso, uma amostra de água desionizada foi contaminada com gasolina (ver secção 2.4.7) e soluções padrão de BTXs, pireno, benzo(b)fluoranteno e benzo(a)pireno. A Fig. 2.5(A) mostra o cromatograma da mistura obtida. Com base na informação espectral e no tempo de eluição, todos os picos identificados no cromatograma possuem valores de factores de combinação entre 948 e 986 % e valores de pico de pureza entre 894 e 974 %, quando comparados com o banco de dados de padrões analíticos do sistema HPLC.

Além disso, avaliou-se a especificidade desses resultados comparando-os com os obtidos por GC-MS. A análise da Figura 2.5(B) mostra que todos os analitos são detectados e podem ser separados, confirmando a especificidade do presente método.

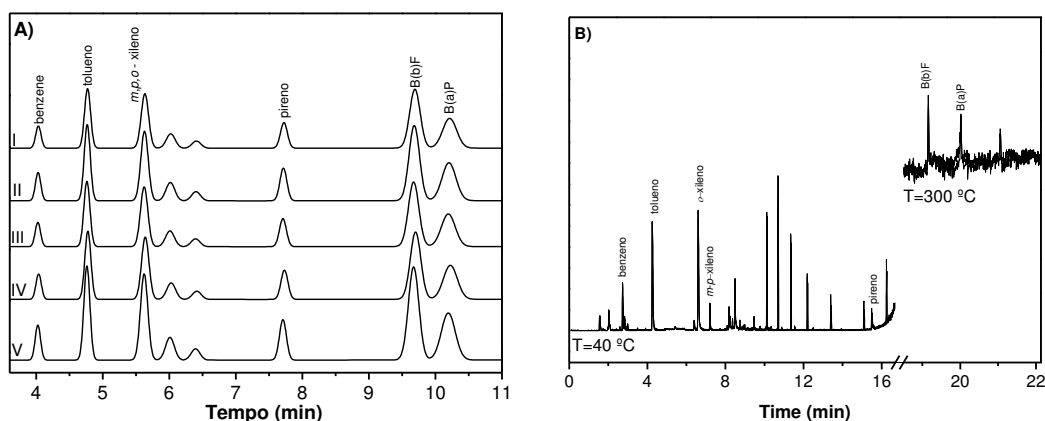


Figura 2.5. Cromatogramas de 5 amostras aquosas (água desionizada), contaminadas por soluções padrão de gasolina (1.5 mg L^{-1}), BTXs (9 mg L^{-1}) e HPAs (1.8 mg L^{-1}), utilizando o método proposto por HPLC-DAD em 256 nm (A) e metodologia otimizada para GC-MS (B).

2.4. Conclusões

Foi desenvolvido e validado um método analítico para HPLC-DAD rápido e fiável, para medir baixas e altas concentrações de BTXs e alguns HPAs, em amostras aquosas. A quantificação desses analitos ocorre em duas etapas diferentes e depende da fase móvel. Assim, as condições ideais para a fase móvel são (v/v): 20 % de metanol, 50% de acetonitrilo e 30 % de água para tempos de funcionamento superiores a 4.4 minutos; após este tempo e até 8.5 minutos, a composição da fase móvel deve ser alterada para 10 %, 85 % e 5 % de metanol, acetonitrilo e água, respectivamente. As melhores taxas de fluxo e de temperatura do forno da coluna cromatográfica foram determinadas como sendo: 1.5 mL min^{-1} e $35 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Sob estas condições ideais, a separação cromatográfica de BTXs e HPAs é alcançada em 11.5 minutos com alta resolução. Este trabalho que mostra a separação de BTXs juntamente com HPAs por HPLC-DAD, amplia a gama de compostos aromáticos detectados numa única corrida. O método proposto mostrou uma linearidade muito boa, revelando-se preciso, robusto e específico. O presente método também traz outras vantagens, incluindo o uso de pequenos volumes de solventes orgânicos, perda mínima de amostra, alto desempenho, adequabilidade para a análise de amostra aquosa direta, sem a necessidade de diluições, apresentando ainda simplificação do protocolo e baixo

custo. Além disso, o método e a coluna propostos comprovaram ser compatíveis com várias matrizes, incluindo as amostras de Pluronic[®] P123 e F68 e amostras laboratoriais contaminadas, pelo que este método poderá ser adaptado para outras aplicações analíticas envolvendo Pluronic[®] (por exemplo, em aplicações farmacêuticas). Considerando a disponibilidade e os altos custos de outras técnicas (GC-MS, por exemplo), este método utilizando HPLC-DAD é uma alternativa atraente e pode ser empregado para complementar os métodos existentes para as tarefas rotineiras de monitoramento ambiental na análise de amostra aquosa direta, especialmente porque ele tem uma performance comparável com vários métodos convencionais. Na verdade, alguns novos métodos para a análise de BTXs e HPAs foram desenvolvidos por pesquisadores e órgãos governamentais (por exemplo, USEPA). Os métodos analíticos mais significativos são descritos na Tabela 2.10. Comparado com esses métodos, o tempo de execução da metodologia aqui desenvolvida é mais rápido (permitindo um ganho de tempo de até 20 minutos), demonstrando precisão e recuperação semelhantes. No entanto, embora os limites de detecção sejam mais baixos do que as demais técnicas baseadas em HPLC-DAD e imunoenensaio, por exemplo, elas são mais altas do que as alcançadas utilizando técnicas como o GC-PID (BTXs) e GC-MS (HPAs).

Tabela 2.10. Listagem de alguns métodos utilizados na quantificação de BTXs e HPAs.

Método	Técnica	Análise	Tempo de determinação (min)	Recuperação aproximada (%)	Repetibilidade aproximada (RSD %)	LOD aproximado (mg L ⁻¹)	Ref.
Método proposto (BTXs)	Injecção aquosa directa	HPLC-DAD	5.5	92.1-115.9	0.75-11.27	0.02-0.04	[187]
Método USEPA 524.2 (BTXs)	<i>purge and trap</i>	GC/PID-FID	30	105.5-138.6	Sem dados	0.00006-0.00012	[168]
Método proposto (BTXs)	Polarização de fluorescência	Imunoenensaio	Sem dados	Sem dados	3.4-5.7	0.22-11	[173]
Método proposto (HPAs)	Purgação de acetonitrilo	HPLC-UV-DAD	31.35	90-102	1.71-2.02	0.02-0.04	[194]
Método USEPA 8270D (HPAs)	SPME ^a	GC-MS	23.29	68-108	11-15	0.00041-0.00356	[171]

^aSPME: microextração por fase sólida.

Capítulo 3

REMOÇÃO EFICIENTE DE BTXs E HPAs, UTILIZANDO AEROGEL BASEADO EM SÍLICA

3.1. Introdução.....	50
3.2. Materiais e métodos.....	50
3.2.1. Materiais.....	50
3.2.2. Síntese do aerogel-MTMS.....	51
3.2.3. Quantificação dos BTXs e HPAs	52
3.2.4. Estudos de sorção	52
3.2.4.1. Cinética de sorção.....	52
3.2.4.2. Isotérmicas de sorção e dessorção	53
3.2.5. Caracterização do aerogel-MTMS.....	55
3.2.5.1. Ângulo de contacto, área de superfície e análise elementar	55
3.2.5.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier	57
3.2.5.3 Análise termogravimétrica (TGA).....	57
3.2.5.4. Microscopia electrónica de varrimento	58
3.3. Resultados e discussão	58
3.3.1. Cinética de sorção.....	58
3.3.2. Isotérmica de sorção	63
3.3.3. Processo de dessorção	69
3.4. Caracterização do aerogel-MTMS	70
3.5. Desempenho do aerogel-MTMS utilizando amostras reais de gasolina.....	74
3.6. Conclusões.....	75

* Os resultados descritos neste capítulo resultaram na publicação do artigo: Filho, M. C., Matias, T., Durães, L. e Valente, A. J. Efficient simultaneous removal of petroleum hydrocarbon pollutants by a hydrophobic silica aerogel-like material. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2017**, 520, 550-560.

3.1. Introdução

Os aerogéis baseados em sílica são um dos adsorventes mais promissores e que tem sido aplicado na remoção de poluentes (fenol, *n*-hexano, querosene, etc.) da água, devido ao seu bom desempenho de adsorção^[159,207].

No presente capítulo, abordaremos a adsorção/remoção simultânea de seis hidrocarbonetos diferentes contidos no petróleo (benzeno, tolueno, xileno, pireno, benzo(b)fluoranteno e benzo(a)pireno), a partir de uma solução aquosa, utilizando um aerogel preparado a partir de precursor de metiltrimetoxissilano (MTMS)^[159,208], doravante designado de aerogel-MTMS por simplificação.

Realizaram-se estudos de equilíbrio e cinética, permitindo uma avaliação do mecanismo de interação envolvendo adsorvente e adsorbato, bem como o comportamento selectivo do aerogel-MTMS em relação aos diferentes hidrocarbonetos. A dessorção dos hidrocarbonetos do aerogel previamente saturado com os adsorbatos, também será abordada. Estes estudos foram complementados com a caracterização do aerogel, antes e depois da adsorção dos hidrocarbonetos, utilizando várias técnicas, incluindo espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR), análise termogravimétrica (TGA) e microscopia electrónica de varrimento (SEM). O desempenho do aerogel-MTMS na remoção simultânea de BTXs, pireno, benzo(b)fluoranteno e benzo(a)pireno numa amostra de gasolina também será discutida.

3.2. Materiais e métodos

3.2.1. Materiais

Benzeno (Ben) (> 99,7 %) e xileno (Xil) (mistura de isómeros, > 97 %) foram adquiridos da MerckKGaA (Alemanha); tolueno (Tol) (> 99,8 %) foi obtido da Lab-Scan (Polónia). Pireno (Pir) (grau GC, > 97%) e benzo(b)fluoranteno (B(b)F) (ambos de grau de pureza HPLC > 98 %), benzo(a)pireno (B(a)P) (> 96 %), acetonitrilo e metanol de grau HPLC foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Alemanha).

Para a síntese do MTMS-aerogel, metiltrimetoxissilano (MTMS) (≥ 98 %), hidróxido de amónio (25 % de NH₃ em H₂O), ácido oxálico (≥ 99 %) e metanol MeOH (≥ 99.8 %), foram adquiridos da Sigma-Aldrich.

3.2.2. Síntese do aerogel-MTMS

O aerogel utilizado neste trabalho foi preparado de acordo com o procedimento de síntese e secagem descrito por Durães *et al.* [208]. Resumidamente, o aerogel foi obtido por um processo de catálise ácido-base em duas etapas. Nesta síntese, MTMS, metanol, ácido oxálico e hidróxido de amónio (25 % em água), foram utilizados respectivamente, como precursor, solvente, catalisador ácido e catalisador básico, nas razões molares 1:35:4:4. Inicialmente, o MTMS foi diluído em metanol e misturado com uma solução de ácido oxálico (0.01 M) com o objectivo de promover a hidrólise do precursor a ocorrer numa segunda etapa. Após 24 horas, durante a reacção de condensação dos monómeros, foi adicionada, gota a gota, uma solução de hidróxido de amónio (10 M). As condições alcalinas do meio melhoraram a combinação das espécies de silanol formadas na hidrólise, originando uma solução coloidal (*sol*), e após aproximadamente 6 horas, através de reacções de policondensação, o *sol* foi convertido em gel.

As reacções de hidrólise e condensação foram realizadas numa temperatura controlada de 25 °C e até a adição da solução de catalisador básico. Posteriormente, o processo de gelificação ocorreu num forno a uma temperatura controlada de 27 °C. Para melhorar a coesão da rede tridimensional sólida, o gel foi mantido a 27 °C durante 2 dias. Outras reacções de condensação e de sinérese e os processos de reticulação ocorrem durante este período^[208,209].

Após a preparação do gel, este foi seco à pressão ambiente num forno ventilado. Para formar o aerogel, o gel foi transferido para um forno ventilado, à pressão atmosférica, e submetido a um ciclo de temperaturas: 24 horas a 60 °C, seguindo-se três passos consecutivos de uma hora a 100, 150 e 200 °C. A contracção do aerogel foi limitada pelo alto carácter hidrófobo do aerogel-MTMS, o qual dificilmente interage com o solvente alcoólico, o que minimiza as forças adesivas e capilares. As proporções molares e o período de envelhecimento utilizados neste trabalho foram os valores óptimos encontrados em trabalhos anteriores para densidade, monoliticidade, porosidade e flexibilidade dos aerogéis^[208,210–212].

Na Figura 3.1 temos as diferentes reacções ocorridas com o MTMS na síntese do aerogel-MTMS.

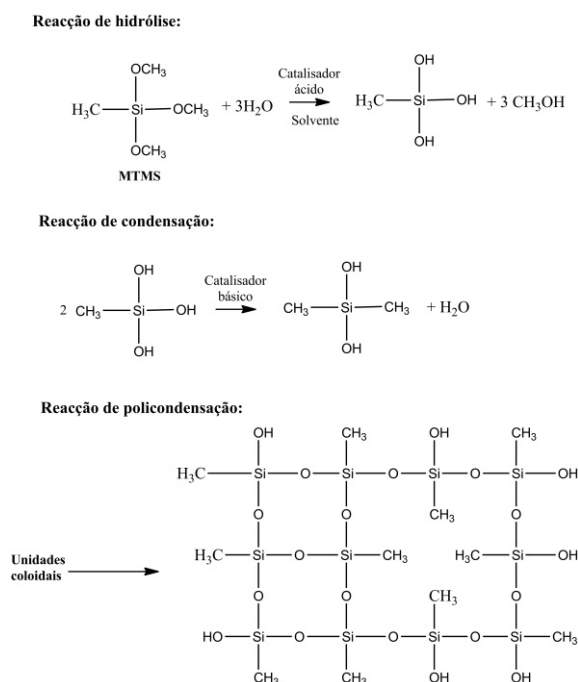


Figura 3.1. Reacções de hidrólise, condensação e policondensação do MTMS na síntese do aerogel-MTMS^[208].

3.2.3. Quantificação dos BTXs e HPAs

A quantificação dos BTXs e HPAs foi realizada simultaneamente por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC VWR Elite), com um detetor de matriz de diodos e uma coluna RP18 de Purospher Star™ (25 cm × 4.6 mm, 5 μm), utilizando o método previamente otimizado e apresentado no Capítulo 2. Foram preparadas curvas de calibração diárias com cada uma das soluções de hidrocarbonetos.

3.2.4. Estudos de sorção

Uma solução-mãe de BTXs e HPAs foi preparada, numa concentração individual de 100 mg L⁻¹, dissolvendo-se quantidades calculadas de cada hidrocarboneto em metanol. Esta solução foi armazenada num vidro âmbar a -20 °C. A solução-mãe foi então diluída em água ultrapura *Milli-Q* para se obterem soluções de trabalho em concentrações apropriadas.

3.2.4.1. Cinética de sorção

O efeito de diferentes concentrações dos analitos (Tabela 3.1) na velocidade e mecanismo de sorção foi estudado. As experiências que permitem avaliar as cinéticas de

sorção foram realizadas a 25 °C, utilizando um banho termostático *Multistirrer 6* da *Velp Scientifica* e as soluções foram mantidas sob agitação constante (450 rpm).

O procedimento experimental consistiu na recolha de alíquotas (1 mL) de sobrenadante, sendo este volume repostado com o solvente MeOH:H₂O (70:30 v/v). As alíquotas foram, em seguida, filtradas com filtro PTFE (tamanho de poro de 0.45 µm). A quantidade sorvida de cada analito foi calculada subtraindo-se a quantidade de cada analito em $t=0$ e no tempo t , na fase líquida, conforme medido por HPLC (secção 3.2.3). Outros detalhes experimentais são semelhantes aos descritos para as isotérmicas de sorção (secção 3.2.4.2).

Tabela 3.1. Composição das soluções de BTXs e HPAs utilizadas nas cinéticas de sorção em aerogel-MTMS, a 25 °C.

	C_0 (mg L ⁻¹)					
	Benzeno	Tolueno	Xileno	Pireno	B(b)F	B(a)P
B5K	4.43(±0.04)	4.27(±0.02)	4.3(±0.1)	0.84(±0.04)	0.84(±0.01)	1.18(±0.04)
B6K	8.95(±0.02)	8.6(±0.1)	8.61(±0.03)	1.69(±0.03)	1.7(±0.1)	2.22(±0.03)
B7K	13.1(±0.1)	12.73(±0.03)	12.76(±0.04)	2.51(±0.04)	2.53(±0.04)	3.3(±0.1)
B8K	17.45(±0.03)	17.07(±0.02)	17.18(±0.03)	3.4(±0.1)	3.43(±0.04)	4.34(±0.04)
B9K	35.1(±0.1)	36.3(±0.1)	37.58(±0.04)	7.56(±0.04)	7.7(±0.1)	9.61(±0.04)

3.2.4.2. Isotérmicas de sorção e dessorção

A sorção simultânea de BTXs e HPAs em aerogel-MTMS foi realizada utilizando o método de *batch* ^[213].

Para as isotérmicas de sorção, 40 mL de uma solução contendo BTXs e HPAs (ver Tabela 3.2) foram mantidos em contacto com cerca de 40 mg de aerogel-MTMS, em recipientes de 50 mL. Os recipientes foram cobertos com folhas de alumínio com o objectivo de evitar a fotodegradação e a oxidação dos HPAs ^[214]. Para impedir a dispersão do aerogel, utilizou-se uma bolsa de chá de *Nylon* (tela de 100 mesh) ^[215,216]. Os recipientes foram mantidos hermeticamente fechados para evitar a volatilização dos hidrocarbonetos usados. Os sistemas sólido-líquido foram mantidos a 25 °C, usando o banho termostático *Velp Scientifica*, sob agitação contínua (450 rpm), durante aproximadamente 19 horas, para garantir que o equilíbrio de sorção fosse alcançado. O efeito do *Nylon* com os adsorventes foi também estudado, não sendo observada qualquer interacção deste material com os adsorventes estudados. As isotérmicas foram obtidas em duplicado.

Tabela 3.2. Composição das soluções mistas de BTXs e HPAs utilizadas na obtenção das isotermas de sorção, a 25°C.

	C_0 (mg L ⁻¹)					
	Benzeno	Tolueno	Xilenos	Pireno	B(b)F	B(a)P
B1S	4.43 (±0.04)	4.27 (±0.02)	4.3 (±0.1)	0.84 (±0.04)	0.84 (±0.01)	1.18 (±0.04)
B2S	8.95 (±0.02)	8.6 (±0.1)	8.61 (±0.03)	1.69 (±0.03)	1.7 (±0.1)	2.22 (±0.03)
B3S	13.1 (±0.1)	12.73 (±0.03)	12.76 (±0.04)	2.51 (±0.04)	2.53 (±0.04)	3.3 (±0.1)
B4S	17.45 (±0.03)	17.07 (±0.02)	17.18 (±0.03)	3.4 (±0.1)	3.43 (±0.04)	4.34 (±0.04)
B5S	21.65 (±0.03)	21.85 (±0.03)	28.4 (±0.1)	4.3 (±0.2)	5.42 (±0.03)	5.86 (±0.03)
B6S	28.96 (±0.04)	28.46 (±0.04)	27.57 (±0.03)	6.05 (±0.03)	6.5 (±0.1)	7.8 (±0.1)
B7S	35.1 (±0.1)	36.3 (±0.1)	37.58 (±0.04)	7.56 (±0.04)	7.7 (±0.1)	9.61 (±0.04)

A capacidade de adsorção (q_e), expressa como a remoção de adsorbato por unidade de massa de adsorvente (mg g⁻¹), é calculada de acordo com a Eqn. (3.1)^[217]

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (3.1)$$

onde V é o volume da solução, C_0 e C_e são as concentrações iniciais e de equilíbrio dos analitos na solução em estudo, respectivamente, e m é a massa do aerogel.

A eficiência de remoção (ER) foi calculada de acordo com a seguinte equação^[218]:

$$ER(\%) = \left(\frac{C_0 - C_e}{C_0} \right) \times 100 \quad (3.2)$$

A possibilidade de reutilização dos aerogéis-MTMS também foi avaliada neste trabalho, para tal, as amostras de aerogel, previamente colocadas em contacto com BTXs e HPAs, foram transferidas para tubos de vidro que continham 40 mL de uma mistura de MeOH:H₂O (70:30 v/v), acidificadas para pH 3 (utilizando ácido clorídrico), e deixadas a agitar (a 450 rpm) por 300 horas, a 25 °C. As concentrações de BTXs e HPAs foram então medidas através de HPLC e a taxa de dessorção (ED), foi calculada de acordo com a equação 3.3:

$$ED(\%) = \left(\frac{m_r}{m_0} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

onde m_r e m_0 são as quantidades em massa, de BTXs e HPAs dessorvidas inicialmente e sorvidas, respectivamente.

A capacidade do aerogel para remoção de BTXs e HPAs também foi avaliada utilizando uma amostra real de gasolina. Para isso, foram introduzidos 40 mg de aerogel-MTMS, contidos numa bolsa de chá de *Nylon* e depois o conjunto foi colocado num tubo de vidro com tampa de rosca. Uma alíquota de 40 mL duma mistura de MeOH:H₂O (70:30 v/v), adicionada com gasolina comercial diluída (~ 1.500× em metanol) e soluções padrão de BTXs e HPAs numa concentração média de 10 mg L⁻¹ e 2 mg L⁻¹, respectivamente, foram transferidas para o tubo de vidro. A montagem foi agitada a 25 °C, durante cerca de 20 horas. As quantidades de BTXs e HPAs adsorvidos (mg L⁻¹) pelo MTMS-aerogel foram obtidas medindo a concentração de BTXs e HPAs na solução sobrenadante.

3.2.5. Caracterização do aerogel-MTMS

3.2.5.1. Ângulo de contacto, área de superfície e análise elementar

O aerogel-MTMS pós-sintetizado foi avaliado previamente em termos de hidrofobicidade, através dum sistema de medição do ângulo de contacto OCA 20 (*Dataphysics*), utilizando o método de queda séssil (10 µL de gota de água ultrapura), medidos à temperatura ambiente ^[219,220].

O método de queda séssil tem sido amplamente aplicado devido a sua versatilidade (pode ser utilizado para ensaios sobre condições críticas, *e.g.* alta pressão e/ou alta temperatura) e baseia-se na determinação do perfil duma gota pendente em ar em equilíbrio mecânico (no caso da determinação da tensão superficial) ou da determinação do perfil duma gota de um líquido mais denso dentro de outro menos denso em equilíbrio mecânico (no caso da determinação da tensão interfacial) ^[221,222].

O aerogel-MTMS ainda foi caracterizado inicialmente no que se refere à área de superfície específica e o tamanho dos poros. Estes parâmetros foram avaliados através dum microporosímetro ASAP 2000 (*accelerated surface area and porosimetry*), da *Micromeritics*, que emprega a adsorção de N₂. Finalmente, o teor de metilo/sílica na estrutura do aerogel-MTMS foi avaliado por análise elementar (*EA 1108 CHNS-O, Fisons Instruments*).

Na determinação do ângulo de contacto, as gotas foram produzidas num sistema de medição angular por uma microseringa e foram depositadas sobre a superfície numa câmara de ambiente termostaticado com janelas de quartzo, para impedir a deformação óptica. Após as gotas serem depositadas na superfície, imagens foram gravadas através

duma câmara de vídeo com uma lente de zoom de 6x. A variação do ângulo de contacto estático no tempo foi registada em intervalos de 10 minutos (taxa de aquisição de imagem de 123 fps) e os valores médios dos ângulos de contacto foram obtidos a partir de 5 medições. O ângulo de contacto obtido com a água foi avaliado como sendo de *ca.* 140 °.

Na determinação da área de superfície específica/porosimetria, o aerogel foi desgaseificado por aquecimento e vácuo no microporosímetro. Depois, utilizando o método volumétrico, mediu-se a quantidade de gás adsorvido em função da pressão, que variou ao longo da análise. A experiência foi conduzida usando N₂ como adsorvido, à temperatura de vaporização deste (-196.15 °C). O microporosímetro possui um sistema de aquisição e tratamento de dados, que utiliza os métodos de BET (Brunauer, Emmet e Teller) e na determinação da área de superfície específica total e o algoritmo BJH (*Barret, Joyner e Halenda*), que utiliza as equações de *Kelvin* e de *Halsey* (para os microporos), na obtenção da distribuição do tamanho dos poros^[223,224]. O método de *BJH* dá a distribuição estatística dos tamanhos de poro de acordo com os volumes adsorvidos para cada pressão^[225]. A área de superfície específica BET e o tamanho médio de poro de desorção de *BJH* foram determinados como sendo 427(±11) m² g⁻¹ e 3.6 nm, respectivamente^[208,225,226]. A isotérmica adsorção de N₂ obtida foi do Tipo IV, com um ciclo de histerese típico de materiais mesoporosos, e com um volume máximo de adsorção de ~300 cm³ g⁻¹^[208]. A distribuição do tamanho dos poros apresentou um perfil com maior incidência de poros com tamanhos menores de 6 nm (situado na faixa de mesoporos e microporos)^[208]. A densidade aparente (em massa) do adsorvente preparado foi avaliada através das medidas de peso e de volume de material, obtendo-se um valor médio de 86.1 (±7.7) kg m⁻³ e 93 % de porosidade.

Já na análise elementar do aerogel-MTMS, por meio de aquecimento da amostra e o contacto da mesma com agentes redutores e oxidantes, obtém-se dióxido de carbono, gás azoto, água e dióxido de enxofre, que são identificados e quantificados através dum cromatógrafo gasoso. Com base nesses resultados, os percentuais de carbono, hidrogénio, azoto, enxofre são calculados e, por diferença, oxigénio e outros elementos presentes na amostra ensaiada^[208]. Através de análise elementar, o teor de metilo/sílica na estrutura do aerogel-MTMS foi avaliado obtendo-se 24.1 % em massa de grupos metilo na estrutura de sílica, assim, aproximadamente 75 % em massa de teor de sílica. A partir destas análises iniciais e confirmando-se a completa condensação do precursor, o aerogel-MTMS foi ainda caracterizado através de outras técnicas (FTIR, TGA e SEM).

3.2.5.2. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

A técnica FTIR-ATR é um dos métodos espectroscópicos mais utilizados na identificação dos diversos grupos constituintes dum material. Este tipo de estudo baseia-se na propriedade dos materiais, principalmente por suas ligações químicas possuírem frequências de vibração e de deformação específicas, às quais correspondem a níveis energéticos específicos da molécula. Sendo assim, quando a radiação incide sobre o material e o atravessa, a molécula absorve-a. Todavia, como cada grupo funcional apresenta valores característicos para *rocking*, deformação axial e angular, a leitura do espectro, e as suas respectivas bandas, permite a verificação dos grupos que formam cada composto^[227].

Neste trabalho, na avaliação da estrutura e do efeito dos hidrocarbonetos (BTXs e alguns HPAs) no aerogel-MTMS, o FTIR-ATR das amostras de aerogel foi realizado num espectrómetro *FTIR VarianCary 630* (EUA). O aerogel foi cuidadosamente colocado sobre o cristal de ATR do espectrofotómetro do FTIR. Os espectros foram registados numa gama de números de onda de 400 a 4000 cm^{-1} e adquiridos à temperatura ambiente.

3.2.5.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A caracterização térmica dum material é uma importante técnica analítica para avaliar a relação de estrutura/propriedade além de sua estabilidade térmica. TGA é a técnica analítica que acompanha a variação da massa da amostra, em função do tempo ou temperatura, ao longo de um processo constante. Esta análise permite determinar a estabilidade térmica dos aerogéis e as temperaturas de degradação dos diferentes componentes constituintes deste material.^[228] Neste estudo foi usado a TGA na caracterização do aerogel-MTMS (pós síntese e pós sorção dos hidrocarbonetos (BTXs e HPAs)).

A análise termogravimétrica foi realizada utilizando um analisador termogravimétrico *TG209 F3 Tarsus* (*Netzsch Instruments*); as amostras (cerca de 10 mg) foram pesadas em cadinhos de alumina e aquecidas de 30 °C a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} , sob atmosfera de N_2 (taxa de fluxo de 20 mL min^{-1}).

3.2.5.4. Microscopia electrónica de varrimento

A microscopia electrónica de varrimento (*scanning electron microscopy*), abreviadamente SEM é uma das técnicas de análise mais usadas na caracterização de materiais. O SEM permite, além da caracterização microestrutural da matriz, a observação da distribuição e morfologia dos poros. No SEM, a superfície da amostra a ser examinada é irradiada com um feixe de electrões que varre a área seleccionada e, da interacção entre o feixe e a amostra, é produzida a imagem. A popularidade do SEM é, também, sustentada pela capacidade de obter imagens que sugerem tridimensionalidade, devido à grande profundidade de campo deste microscópio.

A microestrutura dos aerogéis-MTMS (pós síntese e pós-sorção dos BTXs e HPAs, foi observada utilizando um SEM *Tescan-Vegas 3*. Para tal, foi necessário proceder à liofilização das matrizes. Assim, o material foi congelado a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ e depois liofilizado a uma temperatura de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, durante 24 horas. Os aerogéis desidratados foram, então, seccionados, colocados numa fita adesiva de grafite colado a um suporte de metal e revestidas com ouro.

3.3. Resultados e discussão

3.3.1. Cinética de sorção

Foram realizadas experiências de cinéticas de sorção, com o objectivo de verificar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio de sorção, permitindo ainda obter uma avaliação sobre o possível mecanismo de sorção. A Figura 3.2 apresenta a cinética de sorção do benzeno, nas soluções mistas de BTXs e HPAs, utilizando o aerogel-MTMS, a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Em geral, o tempo necessário para se atingir o equilíbrio é semelhante para todos os compostos aromáticos e varia de 4.5 a 6.5 horas, aumentando com o incremento da concentração inicial, C_0 .

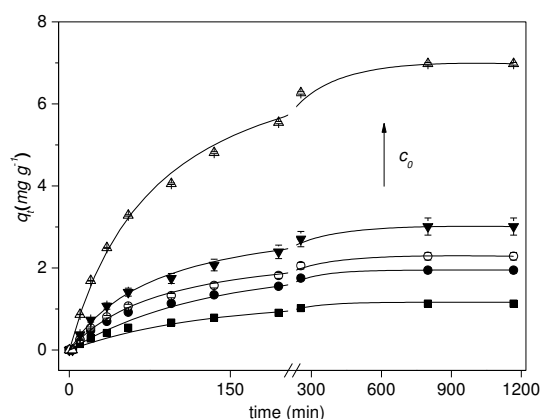


Figura 3.2. Cinética de sorção de benzeno, em soluções mistas de BTXs e HPAs, utilizando aerogel-MTMS como adsorvente, em diferentes concentrações iniciais de benzeno (C_0), a 25 °C. A seta indica o aumento das concentrações iniciais utilizadas (soluções B5K a B9K (ver tabela 3.1)). As linhas sólidas são apenas um guia visual.

O perfil cinético para a sorção simultânea de BTXs e HPAs pelo aerogel-MTMS foi avaliado quantitativamente utilizando as equações de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (Eqs. (3.4) e (3.5), respectivamente) [229,230].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_{e,1} - q_t) \quad (3.4)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_{e,2} - q_t)^2 \quad (3.5)$$

onde q_t e q_e (ambos em mg g^{-1}) são as quantidades de adsorbato adsorvido no tempo t e no equilíbrio, respectivamente, e k_1 e k_2 são as constantes das velocidades de sorção de primeira (em s^{-1}) e segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{s}^{-1}$). Supondo que a capacidade de sorção é proporcional ao número de sítios activos ocupados no sorvente, para as condições iniciais e de fronteira $t=0$ e $q_t=0$, e para $t > 0$, $q_t=f(t)$ (ou seja, hipótese de volume infinito), as formas linearizadas das Eqs. (3.4) e (3.5) podem ser escritas como:

$$\ln(q_{e,1} - q_t) = \ln(q_{e,1}) - k_1 t \quad (3.6)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e,2}^2} + \frac{t}{q_{e,2}} \quad (3.7)$$

A Figura 3.3 apresenta os ajustes representativos das Eqs. (3.6) e (3.7) para os dados de sorção experimental para os BTXs, pireno, B(a)P e B(b)F. Os parâmetros de ajuste correspondentes para estes compostos BTXs e HPAs estão resumidos na Tabela 3.3.

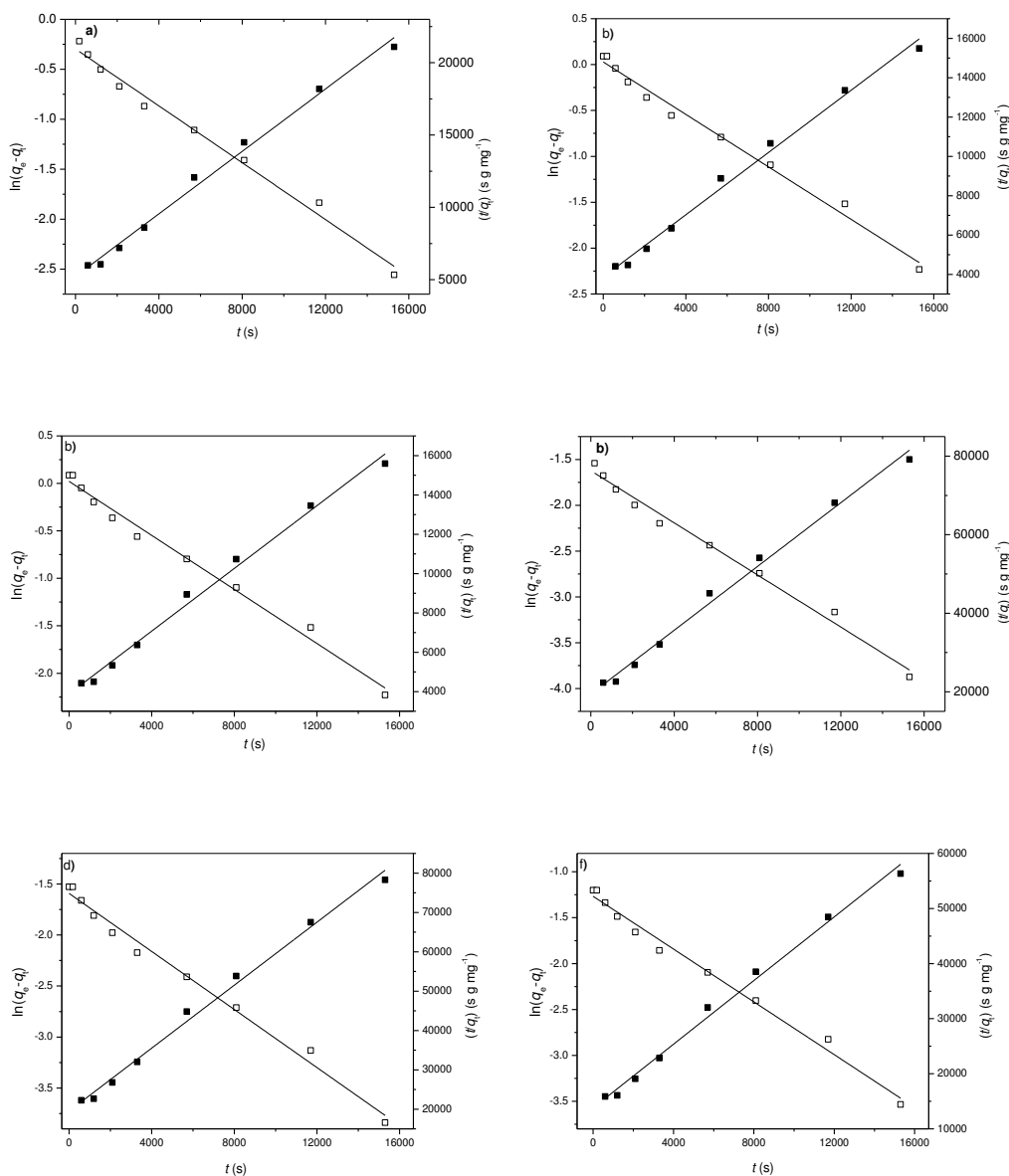


Figura 3.3. Representação dos ajustes lineares das Eqs. (3.6) (\square) e (3.7) (\blacksquare) aos dados de sorção experimental de (A) Ben, (B) Tol, (C) Xyl, (D) Pir, (E) B(b)F e (F) B(a)P em aerogel-MTMS, a 25 °C.

Tabela 3.3. Parâmetros cinéticos de ajuste para a sorção simultânea de BTXs e de alguns HPAs utilizando aerogel-MTMS, a 25 °C.

Benzeno							
	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴ g mg ⁻¹ s ⁻¹)	R^2	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻³ g mg ⁻¹ s ⁻¹)	R^2
B5K	1.13 (±0.03)*	1.06 (±0.04)	1.44 (±0.05)	0.9876	1.20 (±0.04)	0.36 (±0.04)	0.9993
B6K	1.94 (±0.06)	1.83 (±0.05)	1.43 (±0.05)	0.9879	2.06 (±0.06)	1.04 (±0.03)	0.9992
B7K	2.28 (±0.07)	2.16 (±0.06)	1.41 (±0.05)	0.9885	2.43 (±0.07)	1.39 (±0.04)	0.9991
B8k	3.01 (±0.09)	2.83 (±0.09)	1.41 (±0.05)	0.9882	3.19 (±0.09)	2.46 (±0.04)	0.9992
B9K	6.98 (±0.21)	6.56 (±0.03)	1.41 (±0.05)	0.9880	7.41 (±0.22)	13.3 (±0.04)	0.9993
Tolueno							
	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴ g mg ⁻¹ s ⁻¹)	R^2	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻³ g mg ⁻¹ s ⁻¹)	R^2
B5K	1.09 (±0.03)*	1.03 (±0.03)	1.43 (±0.04)	0.9878	1.16 (±0.03)	0.33 (±0.04)	0.9993
B6K	1.9 (±0.1)	1.8 (±0.1)	1.42 (±0.04)	0.9879	2.0 (±0.1)	0.96 (±0.04)	0.9992
B7K	2.2 (±0.1)	2.1 (±0.1)	1.41 (±0.04)	0.9885	2.4 (±0.1)	1.30 (±0.04)	0.9991
B8k	2.9 (±0.1)	2.8 (±0.1)	1.41 (±0.04)	0.9881	3.1 (±0.1)	2.34 (±0.04)	0.9993
B9K	7.2 (±0.2)	6.8 (±0.2)	1.41 (±0.04)	0.9880	7.7 (±0.2)	14.3 (±0.04)	0.9993
Xilenos							
	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴ g mg ⁻¹ s ⁻¹)	R^2	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻³ g mg ⁻¹ s ⁻¹)	R^2
B5K	1.09 (±0.03)	1.02 (±0.03)	1.42 (±0.04)	0.9877	1.16 (±0.03)	0.33 (±0.04)	0.9993
B6K	1.9 (±0.1)	1.7 (±0.1)	1.42 (±0.04)	0.9879	2.0 (±0.1)	0.95 (±0.04)	0.9992
B7K	2.2 (±0.1)	2.1 (±0.1)	1.41 (±0.04)	0.9883	2.4 (±0.1)	1.32 (±0.04)	0.9991
B8k	2.9 (±0.1)	2.7 (±0.1)	1.42 (±0.04)	0.9880	3.1 (±0.1)	2.37 (±0.04)	0.9993
B9K	7.5 (±0.2)	7.0 (±0.2)	1.42 (±0.04)	0.9879	7.9 (±0.2)	15.4 (±0.04)	0.9993
Pireno							
	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴ g mg ⁻¹ s ⁻¹)	R^2	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻⁵ g mg ⁻¹ s ⁻¹)	R^2
B5K	0.22 (±0.01)	0.21 (±0.01)	1.42 (±0.05)	0.9886	0.23 (±0.01)	1.32 (±0.04)	0.9992
B6K	0.37 (±0.01)	0.34 (±0.01)	1.41 (±0.05)	0.9881	0.39 (±0.01)	3.7 (±0.4)	0.9992
B7K	0.44 (±0.01)	0.43 (±0.03)	1.42 (±0.05)	0.9877	0.46 (±0.01)	5.3 (±0.2)	0.9993
B8k	0.58 (±0.27)	0.54 (±0.02)	1.42 (±0.05)	0.9879	0.61 (±0.02)	9.2 (±0.3)	0.9993
B9K	1.51 (±0.05)	1.41 (±0.04)	1.42 (±0.05)	0.9878	1.60 (±0.05)	63 (±2)	0.9993
B(b)F							
	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴ g mg ⁻¹ s ⁻¹)	R^2	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻⁵ g mg ⁻¹ s ⁻¹)	R^2
B5K	0.21 (±0.01)	0.20 (±0.01)	1.42 (±0.04)	0.9879	0.23 (±0.01)	1.31 (±0.04)	0.9993
B6K	0.37 (±0.01)	0.34 (±0.01)	1.42 (±0.04)	0.9879	0.39 (±0.01)	3.7 (±0.1)	0.9993
B7K	0.4 (±0.2)	0.41 (±0.01)	1.42 (±0.04)	0.9877	0.46 (±0.01)	5.3 (±0.2)	0.9993
B8k	0.6 (±0.2)	0.54 (±0.02)	1.42 (±0.04)	0.9878	0.61 (±0.02)	9.3 (±0.3)	0.9993
B9K	1.5 (±0.2)	1.43 (±0.04)	1.42 (±0.04)	0.9877	1.62 (±0.04)	65.4 (±1.9)	0.9992
B(a)P							
	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴ g mg ⁻¹ s ⁻¹)	R^2	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻⁵ g mg ⁻¹ s ⁻¹)	R^2

B5K	0.30 (± 0.01)	0.28 (± 0.01)	1.44 (± 0.04)	0.9879	0.32 (± 0.02)	2.6 (± 0.1)	0.9993
B6K	0.48 (± 0.01)	0.44 (± 0.01)	1.42 (± 0.04)	0.9879	0.51 (± 0.03)	6.3 (± 0.3)	0.9993
B7K	0.55 (± 0.01)	0.52 (± 0.02)	1.42 (± 0.04)	0.9878	0.59 (± 0.03)	8.6 (± 0.4)	0.9993
B8k	0.72 (± 0.02)	0.68 (± 0.02)	1.42 (± 0.04)	0.9875	0.77 (± 0.04)	14.6 (± 0.7)	0.9993
B9K	1.9 (± 0.1)	1.8 (± 0.1)	1.42 (± 0.04)	0.9879	2.0 (± 0.1)	102.4 (± 5.1)	0.9993

A partir da análise dos dados descritos na Tabela 3.3 pode-se concluir que, em geral, o ajuste da Eqn. (3.7), leva a melhores coeficientes de determinação e a valores de $q_{e,2}$, que são, na maioria dos sistemas estudados, mais próximos dos valores experimentais correspondentes ($q_{e,exp}$). Essas conclusões sugerem claramente que a difusão não é um passo limitante para o mecanismo de sorção^[146]; em geral, esse comportamento é entendido como resultante de um processo de quimissorção. No entanto, olhando para a dependência das constantes de velocidade de sorção, k_2 , das concentrações iniciais dos compostos aromáticos, em diferentes experiências (Figura 3.4), podemos observar que em todos os compostos aromáticos estudados, os valores de k_2 aumentam exponencialmente com o aumento da concentração inicial dos adsorbatos (um aumento de 10 vezes na concentração do hidrocarboneto produz um aumento de duas ordens de grandeza em k_2). Este facto contradiz o que é reportado na literatura ^[231,232], onde, em geral, um aumento na concentração de adsorbato, provoca uma diminuição dos valores de k_2 , o que pode ser justificado por uma diminuição dos coeficientes de difusão na camada limite. No presente caso, as constantes k_2 aumentam com a concentração, o que evidencia a importância do adsorbato-adsorbente ou, como será discutido mais adiante, as interações adsorbato-adsorbato na interface sólida, ao invés das interações sorvente-sorvente na fase aquosa em massa. Isso também sugere que o processo de sorção segue um mecanismo cooperativo, onde a transferência de massa para o aerogel induz uma diminuição da resistência à sorção^[233,234].

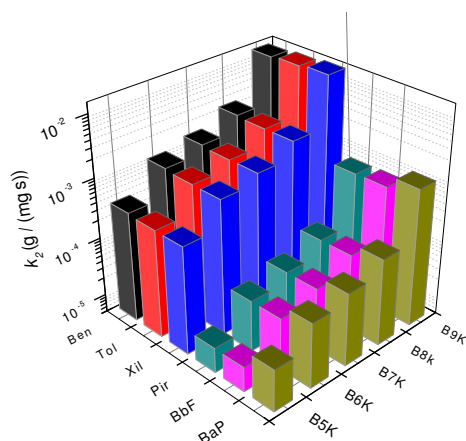


Figura 3.4. Dependência das constantes de velocidade de sorção, k_2 , da concentração inicial de diferentes componentes, a 25 °C.

3.3.2. Isotérmica de sorção

As isotérmicas de sorção obtidas pela sorção simultânea de diferentes soluções mistas contendo BTXs e HPAs (ver Tabela 3.2), utilizando aerogel-MTMS, são apresentadas na Figura 3.5.

Numa primeira abordagem podemos observar, da análise da Figura 3.5, que independentemente do adsorbato utilizado, a sorção apresenta um perfil côncavo “desfavorável”, caracterizado por um aumento relativamente irregular de q_e , ao aumentar-se a quantidade em equilíbrio do adsorbato (C_{eq}). Esses resultados parecem estar de acordo com os relatados por Standekeret *al.*^[164] para a sorção de benzeno e tolueno (com uma concentração inicial de 1 g L^{-1}) por um aerogel derivado de MTMS; no entanto, um estudo anterior mostrou que a sorção de benzeno e tolueno utilizando aerogel, apresentou perfil de isotérmica convexa, com valores de C_{eq} variando de 1 a 100 mg L^{-1} ^[160].

A diferença encontrada nos perfis das isotérmicas pode estar relacionada com distintas características dos materiais empregados nas diferentes matrizes poliméricas utilizadas, o que pode ter influenciado nas interações químicas entre o adsorbato e o adsorvente, com distintos sítios de interação. Portanto, um aerogel pode prover um “microambiente” muito menos hidrofóbico do que o outro, o que pode ter desfavorecido as ligações de *Van der Waals* entre a matriz polimérica e o adsorbato^[235,236].

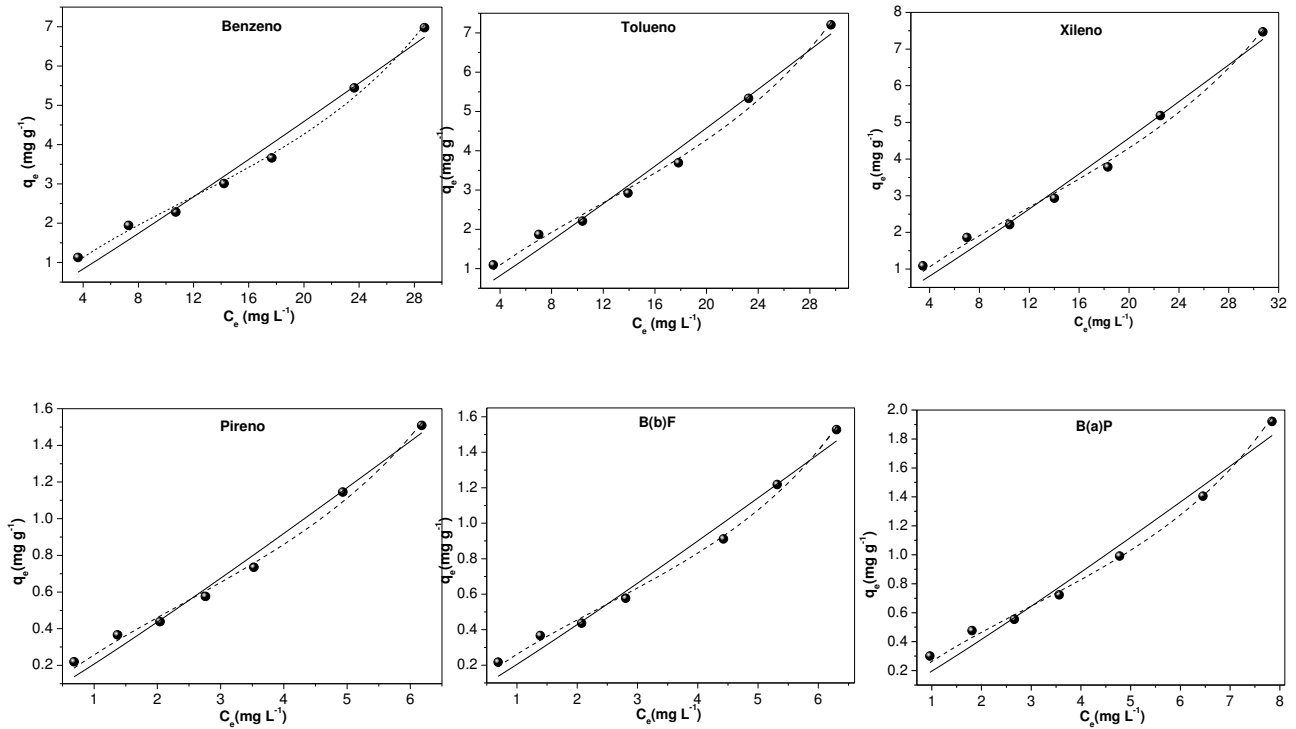


Figura 3.5 Isotérmicas de sorção representativas dos benzenos, tolueno, xilenos, pireno, B(b)F e B(a)P, utilizando aerogel-MTMS, a 25 °C. As linhas sólidas e tracejadas correspondem ao ajuste dos modelos Freundlich (linhas contínuas) e Brunauer-Emmett-Teller (BET) (linhas tracejadas) aos dados experimentais, respectivamente.

Para se obter uma visão aprofundada do mecanismo de sorção, foram usados dois diferentes modelos: as equações de Freundlich e de Brunauer-Emmett-Teller (BET), descritas nas equações 3.8 e 3.9 respectivamente

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.8)$$

$$q_e = \frac{q_s C_{BET} C_e}{(C_s - C_e) [1 + (C_{BET} - 1)(C_e / C_s)]} \quad (3.9)$$

onde q_e e C_e são a quantidade de adsorbato em fase sólida e em solução, respectivamente. A constante $(1/n)$ está relacionada com a heterogeneidade da superfície, sendo a superfície mais heterogénea à medida que $(1/n)$ se aproxima de 0. Esta constante fornece ainda informações sobre o mecanismo de adsorção: para $(1/n) > 1$ temos uma adsorção cooperativa (multicamada), enquanto que para o $(1/n) < 1$ o mecanismo de adsorção é principalmente baseado na quimissorção. K_F é a constante de Freundlich, que indica a

capacidade relativa de adsorção do adsorvente; quanto maior o valor de K_F , maior é a capacidade de adsorção ^[149,237]. Na Eqn. (3.9), C_{BET} , C_S e q_s são, respectivamente, os parâmetros de isotérmica de adsorção BET, relacionados com a energia de interação superficial a concentração de saturação na monocamada do adsorvente e a capacidade teórica de saturação da isotérmica ^[238].

A isotérmica de Freundlich foi o primeiro modelo proposto para os processos de sorção. A sua formulação corresponde a uma relação empírica adequada à descrição dos fenómenos de sorção de adsorventes com superfícies heterogéneas. Este modelo sugere ainda que a energia de adsorção decresce logarithmicamente à medida que a superfície do adsorvente vai ficando saturada com as moléculas do adsorbato ^[239,240]. Já a isotérmica BET é um modelo de adsorção multicamada baseada nas seguintes premissas específicas: a adsorção da primeira camada de adsorbato segue o modelo de Langmuir e a adsorção da segunda camada ocorre apenas no topo da primeira camada, a terceira ocorre apenas no topo da segunda e assim sucessivamente ^[241,242].

A Tabela 3.4 apresenta os parâmetros de ajuste obtidos a partir do ajuste não-linear das equações de Freundlich e de BET (Eqs. (3.8) e (3.9), respectivamente) aos dados experimentais (Figura 3.4), utilizando o *software OriginLab*.

A análise da Tabela 3.4 fornece informações relevantes sobre o mecanismo de sorção. Pode-se perceber que o ajuste da equação de BET, apresenta um melhor coeficiente de determinação (R^2) do que a equação de Freundlich. Além disso, o ajuste por Freundlich apresentou factores de heterogeneidade ($1/n$) ligeiramente superiores a 1, sugerindo que a sorção dos compostos aromáticos ocorreu de acordo com o mecanismo multicamada ou por dissolução destes compostos no solvente incorporado na matriz do aerogel-MTMS^[243].

Tabela 3.4. Parâmetros BET e Freundlich obtidos pelos ajustes das equações (3.8) e (3.9) aos dados experimentais (Figura 3.4).

	Benzeno	Tolueno	Xileno	Pireno	B(b)F	B(a)P	
BET	C_0 (mg L ⁻¹)	4-35	4-36	4-38	0.8-7.6	0.8-7.7	1.2-9.6
	q_s (mg g ⁻¹)	3.1 (±0.5)*	3.3 (±0.6)	3.7 (±0.8)	0.7 (±0.1)	0.7 (±0.1)	0.79 (±0.02)
	q_e (mg g ⁻¹)	3.5 (±0.1)	3.4 (±0.1)	3.5 (±0.1)	0.71 (±0.01)	0.75 (±0.02)	0.91 (±0.03)
	C_{BET} (L mg ⁻¹)	6 (±2)	5 (±2)	4 (±1)	4 (±1)	5 (±1)	4.9 (±0.2)
	C_s (mg L ⁻¹)	46.9 (±3.5)	49.5 (±4.5)	52.9 (±6.2)	10.5 (±1.2)	10.2 (±0.7)	12.4 (±0.1)
	R^2	0.9928	0.9916	0.9929	0.9912	0.9939	0.9974
Freundlich	K_F (mg g ⁻¹)	0.192 (±0.05)	0.192 (±0.05)	0.182 (±0.05)	0.212 (±0.03)	0.202 (±0.03)	0.202 (±0.03)
	$1/n$	1.062 (±0.08)	1.072 (±0.08)	1.082 (±0.08)	1.072 (±0.08)	1.072 (±0.09)	1.12 (±0.1)
	R^2	0.9762	0.9777	0.9785	0.9807	0.9776	0.9720

*Os valores dentro dos parêntesis são os desvios padrão da média.

Os ajustes foram também analisados tendo em consideração a relação entre os valores q_s calculados e os respectivos valores experimentais, $q_{s,exp}$ (ver Tabela 3.4). De facto, o modelo BET, sugere que há um estágio de sorção inicial ($C_e < 12$ mg L⁻¹ para BTX e $C_e < 2$ mg L⁻¹ para os HPAs utilizados), seguido por um aumento significativo de q_e versus C_e . Essa isotérmica é caracterizada pela formação de uma monocamada inicial seguida por uma sorção física em multicamada^[244]. Tal mecanismo pode ser justificado com base na capacidade dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos e do benzeno em formar agregados via interações π - π ^[245]. HPAs contendo menos de cinco anéis aromáticos formam agregados de dímeros, enquanto os HPAs que contêm mais do que cinco anéis tendem a formar agregados estáveis de três (ou mais) monómeros^[245,246]. Num trabalho anterior^[245] foi demonstrado que a entalpia de dimerização e trimerização dos HPAs depende do número de anéis aromáticos e diminui com o aumento do número de anéis aromáticos. Entretanto, esta última característica não justifica, por si só, os dados demonstrados na Tabela 3.4. Uma vez que os valores de q_s e C_s encontrados na sorção dos BTXs são aproximadamente quatro vezes maiores do que aqueles obtidos na sorção dos HPAs utilizados, conclui-se que existe diferença no mecanismo de sorção dos BTXs e HPAs. Isso pode estar relacionado com as diferenças nas concentrações iniciais dos adsorbatos, que, por outro lado, dependem da sua solubilidade. Este facto está de acordo

com a análise das cinéticas de sorção e realça a importância do gradiente de concentração no processo de sorção. De forma a melhor analisar esta hipótese procedeu-se à análise da capacidade de adsorção do aerogel. A Figura 3.6 apresenta a dependência da capacidade de adsorção do aerogel-MTMS das diferentes concentrações iniciais dos hidrocarbonetos utilizados (ver Tabela 3.2). Pode-se verificar que com o aumento da concentração inicial dos adsorbatos, a capacidade de adsorção também aumenta, o que está de acordo com a ocorrência de adsorção em multicamada, caracterizada por interações de curto alcance. Na adsorção multicamada, o espaço de adsorção acomoda mais de uma camada de moléculas e nem todas as moléculas adsorvidas estão em contacto com a camada superficial do adsorvente [247].

No entanto, é de salientar que, no caso dos sistemas que compreendem as maiores concentrações iniciais dos hidrocarbonetos utilizados, a capacidade de adsorção diminui na seguinte ordem: Xil>Tol>Ben>>B(a)P>B(b)F≈Pir. Se a diferença entre os BTXs e HPAs pode ser relacionada com a disponibilidade desses compostos para serem adsorvidos na superfície do aerogel, a diferença encontrada para os BTXs pode ser relacionada com sua hidrofobicidade. De facto, levando-se em consideração os correspondentes coeficientes de partição octanol-água ($\log P(\text{Ben})=2.13$, $\log P(\text{Tol})= 2.73$, $\log P(\text{Xil})=3.22$)^[198], há uma coincidente correlação entre o aumento da capacidade de adsorção, com o aumento da hidrofobicidade dos adsorbatos, o que era esperado considerando a natureza hidrofóbica da superfície do aerogel utilizado. Embora a capacidade de adsorção não seja grande, uma vez que ela corresponde a um volume significativo de aerogel (como consequência de sua muito baixa densidade), devemos ter em consideração que estamos trabalhando com um baixo nível de contaminantes onde, para a sua remoção eficiente, não há técnica disponível, na maioria dos casos, e, portanto, a adsorção dos BTXs e HPAs utilizando o aerogel-MTMS mostra ser encorajador.

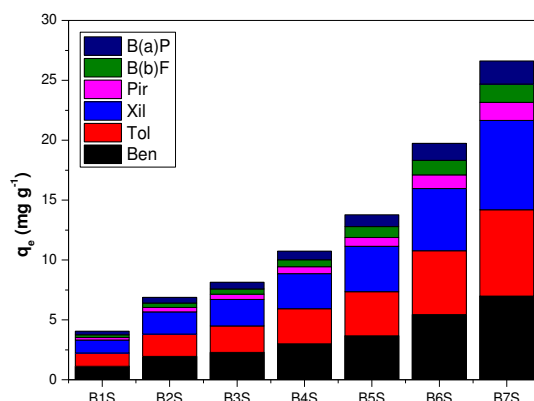


Figura 3.6. Dependência da capacidade de adsorção do aerogel-MTMS da concentração inicial de soluções de BTXs e HPAs, a 25 °C.

As eficiências de remoção do aerogel-MTMS para a adsorção simultânea de diferentes compostos aromáticos são apresentadas na Figura 3.7. Podemos ver que o aerogel-MTMS não demonstrou selectividade na remoção simultânea dos BTXs e HPAs, apresentando uma *ER* parcial de cerca de 17.4 (± 0.4) % e uma *ER* global de 104 (± 5) %. Além disso, também não há dependência da *ER* parcial da concentração inicial dos BTXs e HPAs em soluções aquosas mistas. Num trabalho anterior ^[160], foi demonstrado que o aerogel-MTMS tem uma eficiência de remoção (*ER*) de benzeno e tolueno (em diferentes soluções aquosas) igual a 35-55 % e 45-80 %, respectivamente, para uma concentração individual de 200 mg L⁻¹. Comparando-se a sorção simultânea dos BTXs e HPAs, com as sorções individuais de benzeno e tolueno, nos parece promissora a utilização do aerogel-MTMS.

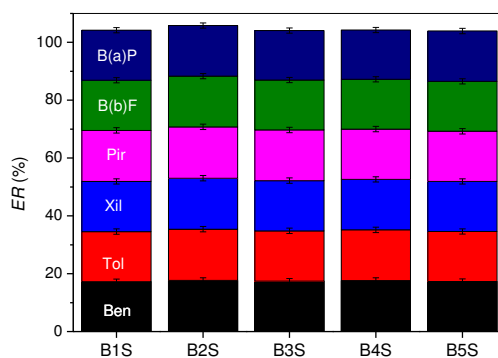


Figura 3.7. Eficiência da remoção simultânea dos BTXs e HPAs utilizando o aerogel-MTMS, a 25 °C.

3.3.3. Processo de dessorção

O conhecimento do processo de dessorção é um importante factor para uma melhor compreensão do mecanismo de sorção e permite ainda uma avaliação da reutilização do adsorvente. A Figura 3.8 apresenta a concentração dos hidrocarbonetos dessorvidos e a taxa de dessorção correspondente (Eqn. 3.3), para os BTXs e HPAs previamente sorvidos, utilizando as soluções B1S e B2S. Pode-se observar que, dependendo da concentração inicial, os HPAs são significativamente dessorvidos do aerogel, com taxa de dessorção maior do que 90 %; pelo contrário, benzeno, tolueno e xilenos ficam significativamente retidos no aerogel. Esse comportamento está de acordo com os estudos cinéticos e de equilíbrio. A análise desses dados sugere que os compostos de menores dimensões (talvez por estarem presentes em concentrações mais altas ou apenas por razões estéricas) sejam primeiro sorvidos na interface do aerogel, seguidos pelos HPAs nas camadas externas e, portanto, os BTXs são menos capazes de serem dessorvidos. Embora estes valores sejam de suma importância para uma melhor compreensão sobre o mecanismo de interação que envolve diferentes hidrocarbonetos e o aerogel-MTMS, eles sugerem que a reutilização deste aerogel é questionável. Embora, ser reutilizável, seja uma das principais características vislumbrada para um material com aplicações ambientais, e que poderia garantir não somente apelo comercial a este material, mas também poderia ser uma vantagem em relação a outros adsorventes empregados, o facto de não poder ser reutilizado, não retira os “méritos” da sorção eficiente dos BTXs e HPAs, demonstrados neste trabalho pelo aerogel-MTMS, o que já pode justificar a sua aplicação.

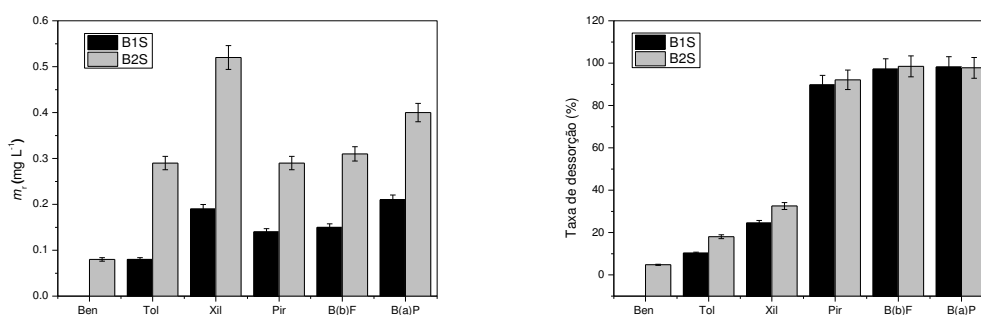


Figura 3.8. Resultados da dessorção para seis compostos orgânicos miscíveis (BTXs e HPAs) em MTMS-aerogel. Temperatura e tempo de contacto com a solução MeOH:H₂O (70:30 v/v), respectivamente, 25 °C e 307 h.

3.4. Caracterização do aerogel-MTMS

Os estudos de sorção foram complementados através da análise química e morfológica do adsorvente pré- e pós- sorção.

A Figura 3.9 apresenta os espectros *FTIR-ATR* para os aerogéis-MTMS utilizados. Numa primeira análise, podemos perceber que os espectros de *FTIR* são similares aos reportados por outros autores para materiais semelhantes^[210,248,249].

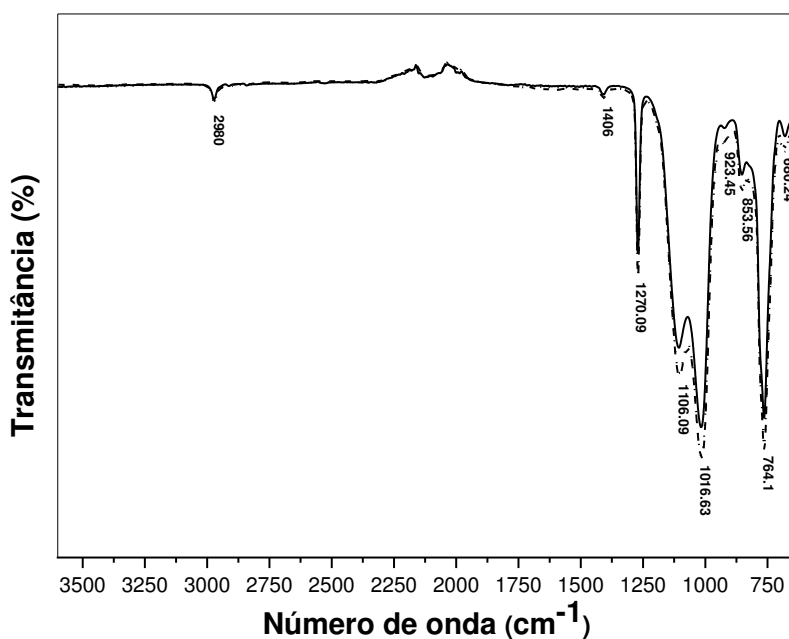


Figura 3.9. Espectro FTIR-ATR de aerogel-MTMS, antes (linha contínua) e após contacto com a solução MeOH:H₂O (70:30 v/v) (linha tracejada) e após adsorção dos BTXs e HPAs (linha pontilhada).

A partir da análise dos modos vibracionais representados na Figura 3.9 e listados na Tabela 3.5 é possível concluir que a sorção de compostos aromáticos pelo aerogel e o contacto do gel com o MeOH, não conduz a qualquer deslocamento de bandas vibracionais ou ao aparecimento de novas bandas. Contudo, relativamente à intensidade das bandas observadas podemos notar um aumento na transmitância para os picos vibracionais em 1406, 1016 e 680 cm⁻¹ nas amostras com hidrocarbonetos sorvidos, o que pode confirmar a sorção desses compostos.

Tabela 3.5. Número de onda (em cm^{-1}) das principais bandas dos espectros de infravermelho do aerogel-MTMS, e da sua correspondência com os diferentes modos vibracionais^[1-4].

Modos vibracionais	Número de onda (cm^{-1})
ν (C=C)	1450-1600
ν_{as} (Si-O-Si)	1106,1270
ν_{s} (Si-O-Si)	~800
$\nu_{\text{s,as}}$ (C-H)	2800-3000
ν (Si-C)	853
δ_{s} (C-H)	1270
δ_{as} (C-H)	1406
ρ (C-H)	680,764

Nota: ν , deformação axial; δ , deformação angular; ρ , rocking.

as, assimétrico; *s*, simétrico

Para uma avaliação mais precisa sobre o efeito do aumento na transmitância dos picos vibracionais em 1406, 1016 e 680 cm^{-1} , a razão das alturas (transmitâncias), ($h=h_x/h_{2980}$), destes picos vibracionais, considerando como referência o pico em 2980 cm^{-1} , foi calculada e é apresentada na Tabela 3.6.

Deve-se mencionar que o solvente de MeOH, por si, pode contribuir para uma mudança na estrutura da rede de sílica no aerogel, devido a alguma reversibilidade do processo de hidrólise, embora esta reversão ocorra preferencialmente em condições que envolvam o aumento de temperatura, não se pode desprezar a possibilidade do álcool induzir a reesterificação das funcionalidades do silanol, formando ligações de alcóxido^[250].

Tabela 3.6. Relação das alturas (h) dos picos vibracionais em 680, 1016 e 1406 cm^{-1} em comparação com o pico vibracional em 2980 cm^{-1} .

	h_{680}	h_{1016}	h_{1406}
Aerogel após síntese	3.69	4.03	4.08
Aerogel em contacto com MeOH:H ₂ O (70/30 v/v)	4.91	5.51	5.56
Aerogel após sorção de solução mista contendo BTXs e HPAs em MeOH:H ₂ O (70:30 v/v)	4.83	5.44	5.51

A análise dos valores de h na Tabela 3.6 confirma que o MeOH (MeOH:H₂O, 70:30 v/v) contribui para a mudança dos valores de transmitância. No entanto, o efeito do referido solvente no FTIR do aerogel indica uma tendência oposta; na verdade, mostra

que o MeOH aumentaria as reações de condensação para formar mais ligações de siloxano, o que é improvável. Assim, é mais provável que este efeito seja devido a uma melhor dispensabilidade/exposição da sílica no cristal FTIR após o material ter sido disperso no álcool ou devido a uma leve variabilidade química das amostras. Na presença de soluções de hidrocarbonetos, os valores de h são muito próximos dos obtidos do aerogel apenas em contacto com o solvente metanol ((MeOH:H₂O, 70:30 v/v), o que sugere que a degradação da rede devido ao MeOH é impedida pela presença dos hidrocarbonetos utilizados. Levando em consideração os dados de sorção e dessorção, pode-se argumentar que os compostos aromáticos estão revestindo (pelo menos, parcialmente) a superfície do aerogel e, assim, impedindo a interação total com o MeOH.

Esse comportamento também é confirmado pela análise realizada no SEM (Figura 3.10).

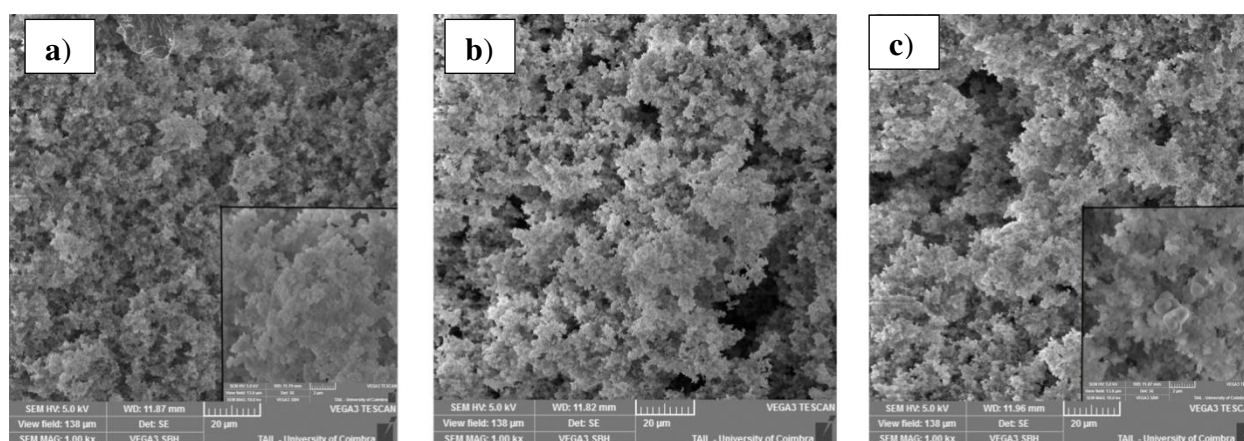


Figura 3.10. Micrografias electrónicas de varrimento (ampliação de 1.000×) do aerogel-MTMS em diferentes condições: a) após a síntese, b) em contacto com MeOH:H₂O (70:30 v/v) e c) após sorção de uma solução mista de BTXs e HPAs em MeOH:H₂O (70:30 v/v). Figuras inseridas: imagens SEM com ampliação de 10.000×.

A superfície do aerogel antes do processo de sorção apresenta conjuntos bastante compactos com unidades interligadas muito pequenas ($\ll 1\mu\text{m}$)^[159]; na presença do solvente de mistura MeOH:H₂O (70:30 v/v), o material apresenta maior porosidade, em particular no que diz respeito aos poros maiores, sugerindo uma estrutura semelhante a um coral; na presença de compostos aromáticos, a rede não apresenta alterações

significativas quando comparadas à observada na presença do solvente da mistura, mas os aglomerados apresentam um padrão mais agregado.

Evidências da sorção de hidrocarbonetos pelos aerogéis-MTMS podem ser obtidas através da análise termogravimétrica. Os termogramas representativos e os correspondentes DTGs para o aerogel-MTMS, nas mesmas condições que as discutidas para o SEM e FTIR, são apresentados na Figura 3.11.

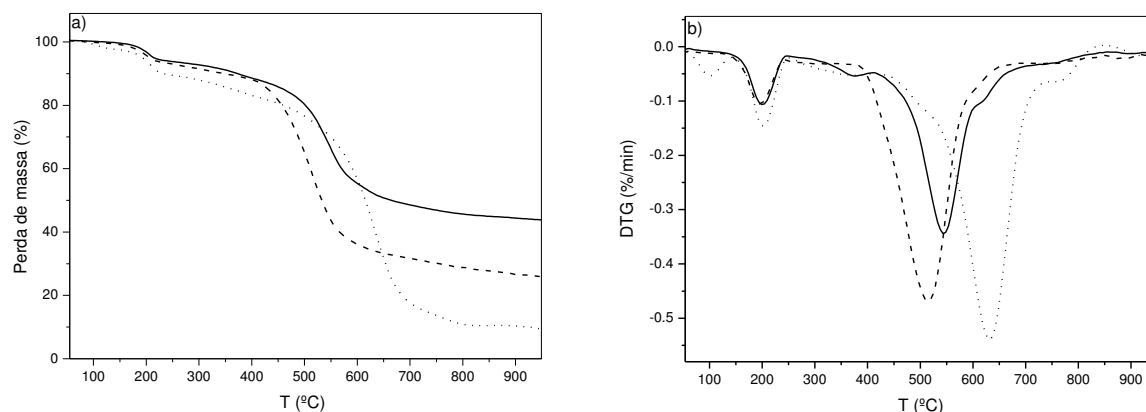


Figura 3.11. Termogramas (a) e correspondentes primeira derivadas (b) do aerogel-MTMS antes (linha sólida) após o contacto com MeOH:H₂O (70:30 v/v) (linha tracejada) e após adsorção dos BTXs e HPAs (linha pontilhada).

O termograma para o aerogel-MTMS (linha sólida na Figura 3.11) apresenta uma primeira decomposição em 199 °C, que pode estar relacionada com a remoção dos grupos hidroxilos estruturais remanescentes (não condensados). Isto é seguido por uma pequena perda de massa em 374 °C, atribuída a um primeiro passo de decomposição dos grupos metilo na estrutura do aerogel^[251]. A principal etapa de degradação destes grupos ocorre numa temperatura de máxima taxa de degradação (T_m) igual a 543 °C^[251].

O efeito do solvente no aerogel provoca uma modificação significativa do perfil do termograma, em particular o desaparecimento da primeira etapa de degradação (374 °C), dos grupos metilo do aerogel e um deslocamento para temperaturas mais baixas do principal passo de degradação ($T_m = 513$ °C). Ambos os eventos sugerem claramente uma estrutura de aerogel menos organizada/danificada, o que está de acordo com a discussão anterior (análises por FTIR-ATR e SEM). No entanto, é interessante mostrar que, na presença de hidrocarbonetos, a principal etapa de degradação ocorre a temperaturas mais altas ($T_m = 633$ °C) podendo, de acordo com a hipótese anterior, ser justificada pelo papel

dos hidrocarbonetos aromáticos na blindagem da rede do aerogel; além disso, também podemos observar uma transição adicional a temperaturas mais baixas, ocorrendo de 85 a 158 °C, que pode estar relacionada com a volatilização dos BTXs^[252].

3.5. Desempenho do aerogel-MTMS utilizando amostras reais de gasolina

Neste trabalho, com o objectivo de mimetizar as condições encontradas numa amostra real, foi demonstrada a capacidade de remoção eficiente dos BTXs e HPAs contidos numa amostra comercial de gasolina e utilizando o aerogel-MTMS aqui sintetizado. A Tabela 3.7 resume as concentrações iniciais (C_0) dos BTXs e de alguns HPAs na amostra de gasolina utilizada. Comparando esses dados com os relatados na literatura, podemos concluir que os BTXs estão no limite inferior do intervalo de concentração^[103,159]; no entanto, os valores de C_0 experimentais para Pir, B(a)F e B(a)P são uma ordem de magnitude superior ao limite máximo correspondente à faixa de concentração descrita^[253–255].

Tabela 3.7. Parâmetros de adsorção de BTXs e HPAs numa amostra real de petróleo (gasolina com quantidades individuais conhecidas de BTXs e HPAs (cerca de 10 mg L⁻¹ e 2 mg L⁻¹, respectivamente)) e utilizando uma amostra de cerca de 40 mg de aerogel.

	C_0 na gasolina comercial utilizada - antes da diluição (%)	C_0 na solução adicionada (mg L ⁻¹)	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)
Benzeno	0.09 (±0.01)*	9.35 (±0.28)	0.033(±0.001)	0.84(±0.03)
Tolueno	0.75 (±0.01)	15.5 (±0.46)	0.066(±0.002)	1.01(±0.03)
Xilenos	1.31 (±0.04)	20.47 (±0.51)	0.045(±0.001)	0.52(±0.02)
Pireno	0.011 (±0.001)	2.33 (±0.07)	0.024(±0.001)	2.45(±0.07)
B(b)F	4.0 (±0.1) × 10 ⁻⁴	2.39 (±0.07)	0.101(±0.003)	10.0(±0.3)
B(a)P	5.0 (±0.2) × 10 ⁻³	3.1 (±0.09)	0.159(±0.005)	12.1(±0.4)

*Os valores dentro dos parêntesis são os desvios padrão da média.

A análise da sorção simultânea dos hidrocarbonetos apresentada na Tabela 3.7 demonstra que as concentrações cumulativas de BTXs e HPAs sorvidos são, respectivamente, cerca de 45 mg L⁻¹ e 7 mg L⁻¹. Estes valores correspondem a uma eficiência de remoção cumulativa de 2 % e 24 %, respectivamente. Utilizando amostras reais, pode-se notar que a eficiência de remoção dos HPAs é muito maior do que o valor correspondente para os BTXs. A menor eficiência de remoção de BTXs parece ser

significativamente influenciada pela presença na amostra real de uma série de outros compostos monoaromáticos^[256,257].

Complementando a análise da sorção simultânea dos hidrocarbonetos presentes numa amostra real, a Figura 3.12 apresenta imagens do aerogel-MTMS utilizado em diferentes condições. Comparando-se o aerogel pós-síntese com os demais, é possível perceber que não há diferenças visuais nos géis que entraram em contacto com a mistura de MeOH:H₂O (70:30 v/v) e com a solução mista de hidrocarbonetos. Porém, o aerogel utilizado na adsorção da amostra de gasolina comercial não diluída adquiriu a coloração característica daquele combustível fóssil, o que indica a sorção daquele material.

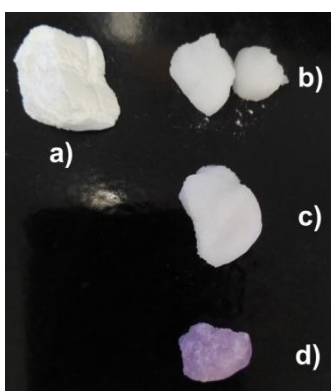


Figura 3.12. Fotografia digital do aerogel a) após a síntese, b) após contacto com a mistura MeOH:H₂O (70:30 v/v), c) após adsorção numa solução mista de hidrocarbonetos (BTXs e HPAs) em MeOH:H₂O (70:30 v/v), e d) após adsorção de gasolina comercial (não diluída).

3.6. Conclusões

Em resumo, o processo de sorção simultânea dos BTX e HPAs, utilizando aerogel-MTMS e demonstrado neste capítulo, ocorre através de mecanismos concomitantes de quimi- e fisissorção. Propriedades do aerogel como a hidrofobicidade, a alta área superficial e a baixa densidade, induzem a interação com os hidrocarbonetos aromáticos, seguido das interações hidrocarboneto-hidrocarboneto, essencialmente devido ao empilhamento π - π . Além disso, evidencia-se que os BTXs adsorvem mais rapidamente do que os correspondentes HPAs e estes permanecem sobre a superfície após a dessorção, sugerindo que a mobilidade, como consequência do tamanho, é um fator chave no processo de sorção/dessorção. Embora a capacidade de adsorção cresça com o

aumento da concentração inicial de cada um dos seis hidrocarbonetos presentes na mistura utilizada (BTXs e alguns HPAs), a eficiência de remoção permanece aproximadamente a mesma para todas as soluções da mistura.

O mecanismo de complexa interação hidrocarboneto-aerogel também foi avaliado por diferentes técnicas (FTIR-ATR, SEM e TGA). Verificou-se que os hidrocarbonetos agem como um revestimento na superfície do aerogel, impedindo a sua degradação na presença de vestígios de MeOH e até mesmo levando a um aumento na temperatura de degradação máxima do material resultante.

Finalmente, a eficiência do aerogel-MTMS na remoção simultânea de BTXs e Pir, B(b)F e B(a)P numa amostra de mistura complexa, como uma amostra de gasolina comercial, apresentou resultados satisfatórios para a aplicação deste aerogel na remoção eficiente desses poluentes em condições difíceis, como as que ocorrem em derrames de petróleo.

Capítulo 4

ESTUDOS DE SORÇÃO DE BTXS E HPAS COM HIDROGÉIS DE QUITOSANO E PECTINA FUNCIONALIZADA.*

4.1. Introdução.....	78
4.2. Materiais e métodos.....	79
4.2.1 Materiais.....	79
4.2.2 Procedimento para quantificação de hidrocarbonetos.....	80
4.2.3. Funcionalização da pectina.....	81
4.2.3.1. Síntese da Pec- β -CD.....	81
4.2.3.2. Síntese da Pec-PVA.....	81
4.2.4. Preparação de hidrogéis através da técnica de emulsão (óleo em água).....	82
4.2.5. Caracterização de pectina modificada e hidrogéis.....	83
4.2.6. Estudos de sorção.....	84
4.2.6.1. Isotérmicas de sorção.....	84
4.2.6.2. Reutilização da mistura de hidrogéis.....	86
4.2.6.3. Cinética de sorção.....	86
4.2.7. Caracterização pós-sorção de hidrogéis.....	87
4.3. Resultados e discussão.....	87
4.3.1. Síntese do Pec- β -CD e Pec-PVA.....	87
4.3.2. Caracterização dos hidrogéis sintetizados.....	90
4.3.3. Estudo do grau de intumescimento.....	93
4.3.4. Cinética de sorção.....	95
4.3.5. Isotérmicas de sorção.....	100
4.3.6. Ciclos de sorção-dessorção.....	104
4.3.7. Desempenho dos hidrogéis sintetizados em água contaminada com amostra real de um derivado de petróleo.....	106
4.4. Conclusões.....	107

* Os resultados descritos neste capítulo resultaram na publicação do artigo: Filho, C.M.C.; Bueno, P. V.; Matsushita, A. F.; Rubira, A. F.; Muniz, E. C.; Durães, L. e Valente, A. J. Synthesis, characterization and sorption studies of aromatic compounds by hydrogels of chitosan blended with β -cyclodextrin-and PVA-functionalized pectin. *RSC Advances*, **2018**, 8(26), 14609-14622.

4.1. Introdução

O uso de sorventes de baixo custo e ambientalmente amigáveis na remediação de ambientes contaminados, especialmente aqueles que consistem em polímeros naturais, recebeu interesse significativo nas últimas décadas^[135,258,259].

O quitosano (CS) é um polissacarídeo policatião (carregado positivamente a pH <6.5) e encontrado naturalmente no exoesqueleto de crustáceos^[260]. O CS é não tóxico, biocompatível e é utilizável na formação de filmes e, portanto, tem muitas aplicações, tais como na indústria de alimentos e no fabrico de cosméticos^[139,260]. O CS possui grupos amino e hidroxilo na sua estrutura, susceptíveis de modificações, o que torna este biopolímero mais quimicamente versátil do que outros^[261,262]. Recentemente, foram publicados inúmeros trabalhos que utilizam o CS como adsorvente para uma ampla gama de contaminantes ambientais, tais como compostos orgânicos, principalmente devido ao seu alto teor dos referidos grupos amino e hidroxilo^[66,263].

A pectina (Pec) é um heteropolissacarídeo aniónico, baseado em ácido galacturónico ligado em $\alpha(1\rightarrow4)$ e que pode ser encontrada nas paredes celulares das plantas dicotiledóneas^[133]. A pectina é utilizada na remoção de poluentes (*e.g.*, metais pesados e corantes), em particular após a funcionalização de seus grupos carboxílicos^[133-135]. Além disso, demonstrou-se que a modificação química da estrutura da pectina pode contribuir para a melhoria das suas propriedades, através do aumento do grau de intumescimento, o que pode reflectir-se em alterações importantes na libertação e adsorção de solutos^[136,137,264,265]. Estas modificações, nomeadamente através das reacções de transesterificação^[138,266], permitem avaliar a capacidade de compostos, como a β -ciclodextrina (β -CD) e o álcool polivinílico (PVA), no incremento da remoção/solubilização de poluentes.

A β -CD é um oligossacárido cíclico composto por monómeros de glicose, conectados através duma ligação glicosídica $\alpha(1\rightarrow4)$. A β -CD possui uma cavidade interna hidrofóbica e uma superfície externa hidrofílica. Devido à sua estrutura, as ciclodextrinas formam complexos de inclusão do tipo *host-guest*. Neste tipo de complexo, as moléculas hospedeiras (*host*), também conhecidas como receptoras, são as CDs e as (*guest*) ou substrato, consistem numa ampla gama de moléculas orgânicas e inorgânicas^[267]. Entre os compostos orgânicos capazes de formar complexos com a β -CD, podemos referir os BTXs e os HPAs, de tal forma que o uso de β -CDs pode contribuir eficientemente na remediação de ambientes contaminados^[268-271].

O PVA é um polímero solúvel em água, atóxico e não carcinogénico. O PVA possui ainda a capacidade de formar hidrogéis físicos e quimicamente reticulados, que apresentam elevado grau de intumescimento em água e uma natureza elástica [272]. Recentemente, descobriu-se que ele pode adoptar uma miríade de estruturas, responsável pelo comportamento anfifílico do PVA^[273,274]. A modificação de diferentes materiais com PVA produziu melhorias na eficiência de remoção dos BTXs^[127]. Essa capacidade foi justificada pela interacção entre os grupos hidroxilo do PVA e os electrões π do benzeno e, desta forma, a selectividade e a solubilidade do benzeno foram melhoradas.^[127]

Neste capítulo relatamos a síntese e a caracterização de géis obtidos duma mistura de quitosano e pectina (no estado nativo ou modificada com β -CD ou PVA) para a remoção de hidrocarbonetos aromáticos. Os géis foram formados através de interacções electrostáticas entre os grupos carregados positivamente e os grupos carregados negativamente de CS e Pec, respectivamente^[139,140,260,275], numa emulsão óleo-em-água (*o/w*)^[276]. Tanto a pectina modificada quanto os hidrogéis obtidos foram avaliados utilizando várias técnicas, como análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR) e microscopia electrónica de varrimento (SEM). Além disso, as propriedades de intumescimento dos hidrogéis obtidos foram determinadas gravimetricamente e o desempenho dos hidrogéis para a sorção simultânea dos BTXs e HPAs seleccionados (pireno, B(a)F e B(a)P) também foram avaliados. Finalmente, a capacidade desses hidrogéis na remoção dos BTXs e HPAs, a partir de uma amostra de gasolina real, foi medida e discutida.

4.2. Materiais e métodos

4.2.1 Materiais

β -ciclodextrina (> 98 %), pectina de maçã (M_v : 9.000, 73.9 % de esterificação), ácido sulfúrico (96.5 %), álcool polivinílico (PVA) (M_A : ~13.000, 98-98.8 mol % hidrolisado), dimetilformamida (DMF) (99.8 %) e membrana de diálise de celulose, (massa molar de corte (MWCO) 14.000 Da), foram adquiridos à Sigma-Aldrich (Alemanha). Quitosano, com grau de acetilação de 15 mol % (M_A : 87×10^3 g mol⁻¹), foi adquirido da Golden-Shell Biochemical (China). Álcool benzílico (99 %) foi obtido da Merck KGaA (Alemanha).

Benzeno (Ben) (> 99,7 %) e xileno (Xil) (mistura de isómeros > 97 %) foram adquiridos à Merck KGaA (Alemanha) e o tolueno (Tol) (> 99,8 %) foi obtido da Lab-Scan (Polónia). Pireno (Pir) (grau GC > 97 %), benzo(b)fluoranteno (B(b)F) (grau HPLC > 98 %) e benzo(a)pireno (B(a)P) (> 96 %) foram adquiridos à Sigma-Aldrich (Alemanha). Acetonitrilo e metanol, grau HPLC, foram adquiridos à Fisher Scientific (Reino Unido) e Sigma-Aldrich (Alemanha), respectivamente. As soluções aquosas foram preparadas usando água ultrapura - Millipore[®]. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação adicional.

4.2.2 Procedimento para quantificação de hidrocarbonetos

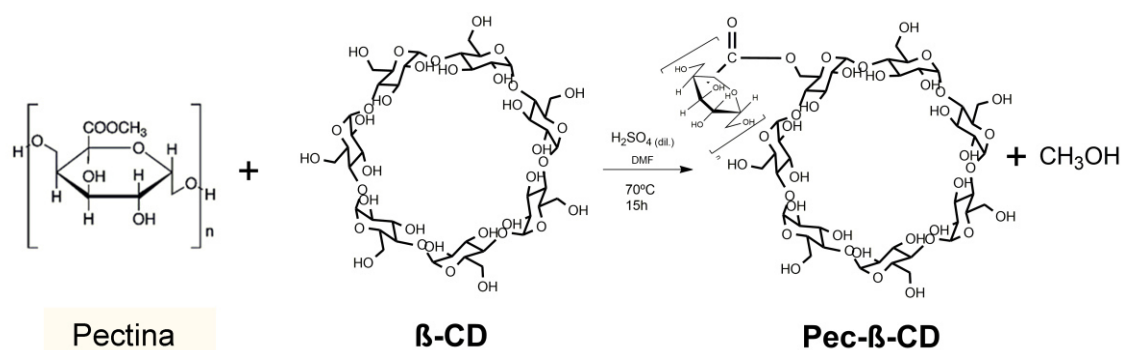
A quantificação dos BTXs (benzeno, tolueno e xilenos) e alguns HPAs (pireno, benzo(b)fluoranteno e benzo(a)pireno) foi realizada através dum sistema de HPLC VWR-Hitachi LaChrom Elite (Hitachi, Japão), equipado com amostrador automático, forno de coluna, detetor de matriz de diodos (DAD) e coluna analítica Purospher[®] Star RP-18 (0.25 m × 4.6 mm, 5 µm) (Merck-Millipore, Alemanha), de acordo com o método previamente otimizado^[277] e apresentado no Capítulo 2. A aquisição e processamento de dados foram efectuados usando o *software* EZChrom Elite (Agilent, EUA). As soluções de hidrocarbonetos foram preparadas diariamente e foram obtidas curvas de calibração para cada um dos hidrocarbonetos.

Em síntese, utilizou-se a seguinte metodologia: soluções aquosas de HPAs e BTXs foram analisadas num sistema HPLC-DAD, em modo gradiente, utilizando uma mistura ternária como fase móvel (metanol, acetonitrilo e água ultrapura, 20:50:30 %), com injeção directa de cada amostra (20 µL), com uma taxa de fluxo de 1.5 mL min⁻¹. A detecção dos BTXs e HPAs foi determinada analiticamente nos seguintes comprimentos de onda: $\lambda(\text{Ben}) = 207 \text{ nm}$, $\lambda(\text{Tol e Xil}) = 211 \text{ nm}$, $\lambda(\text{Pir}) = 239 \text{ nm}$, $\lambda(\text{B(b)F e B(a)P}) = 256 \text{ nm}$.

4.2.3. Funcionalização da pectina

4.2.3.1. Síntese da Pec- β -CD

A pectina modificada com β -CD foi preparada de acordo com a rota sintética representada no Esquema 1. Dissolveu-se β -CD previamente seca (0.1 g; 8.8×10^{-5} mol) e Pec (0.2 g; 3.08×10^{-6} mol) em 40 mL de DMF seco e adicionou-se ácido sulfúrico (0.1 mL). A mistura foi agitada a 70 °C durante 15 horas. Após este período, a mistura foi arrefecida até à temperatura ambiente e precipitada em acetona. O precipitado foi separado por centrifugação, dissolvido novamente e dialisado numa membrana de celulose colocada em água Milli-Q® a 25 °C. A água foi renovada a cada 12 horas, durante 3 dias. O compósito de pectina funcionalizada com β -CD (rendimento da reacção de 53 %) foi seco por liofilização durante 24 horas a -55 °C num sistema de liofilização a vácuo (*FreeZone 4.5 liter Benchtop*, EUA).

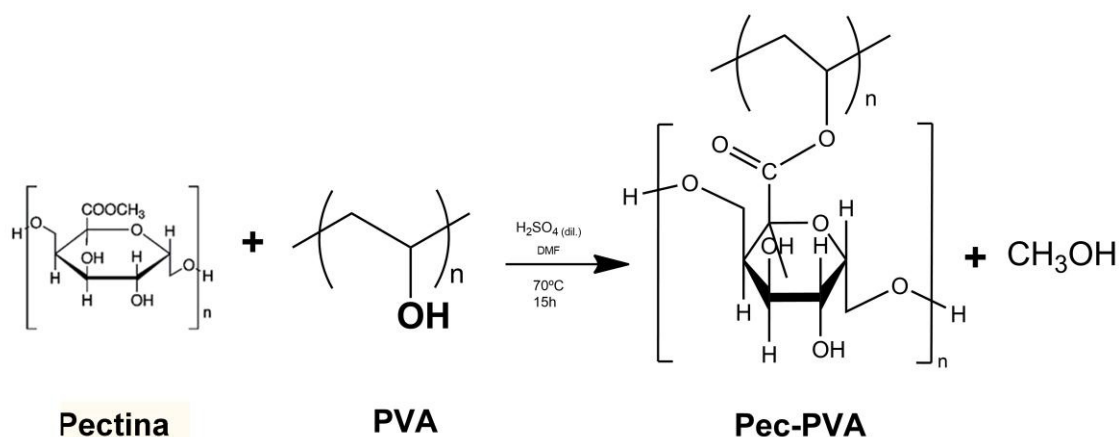


Esquema 4.1. Representação da síntese de Pec- β -CD.

4.2.3.2. Síntese da Pec-PVA

A funcionalização de Pec com PVA (ver Esquema 2) foi realizada fazendo-se reagir PVA (0.1 g; 1.64×10^{-6} mol) com Pec (0.2 g; 3.08×10^{-6} mol) em DMF seco (40 mL) e adicionou-se ácido sulfúrico (0.1 mL). A mistura resultante foi aquecida a 70 °C, sob agitação durante 15 horas^[138,266].

A reacção foi arrefecida até à temperatura ambiente e, conseqüentemente, o produto foi precipitado por adição de excesso de acetona, separado por filtração, lavado várias vezes com etanol e dialisado numa membrana de celulose em água Milli-Q® a 25 °C. Finalmente, a mistura de Pec-PVA foi seca por liofilização, durante 24 horas, resultando num rendimento de reacção de 56 %.



Esquema 4.2. Representação da síntese de Pec-PVA.

4.2.4. Preparação de hidrogéis através da técnica de emulsão (óleo em água)

A solução aquosa de CS (1 % (m/v)) foi preparada em tampão de acetato (1 % (m/m)) e depois filtrada através dum filtro de papel para remover substâncias insolúveis (perda de peso no processo de filtração <1 %). As soluções aquosas de Pectina, Pec-β-CD e Pec-PVA foram preparadas em tampão fosfato (pH 9.1) sob agitação constante durante 2 horas, à temperatura ambiente (ver Figura 4.1(A))^[278].

As emulsões foram obtidas misturando-se a fase aquosa da solução de CS (1 mL) e de pectina, ou Pec-β-CD ou solução de Pec-PVA (1 mL) num copo com álcool benzílico (fase de óleo, 5 mL) usando um Ultra-Turrax a 34×10^3 rpm, durante 5 minutos^[278]. De todas as formulações testadas (Tabela 4.1), apenas a mistura correspondente à formulação CS:Pec (1:1) formou hidrogel.

As misturas de hidrogel resultantes foram lavadas com acetona cinco vezes para remover as substâncias que não reagiram e secas em exsiccador à temperatura ambiente durante 24 horas. Os hidrogéis foram identificados de acordo com a sua composição como Pec/CS, Pec-β-CD/CS ou Pec-PVA/CS conforme descrito na Tabela 4.1 e apresentadas na Figura 4.1(B).

Tabela 4.1. Formulações utilizadas na preparação de diferentes emulsões.

Amostras	CS (1 % (m/v)) em tampão acetato (%)	Pec (1% (m/v)) em tampão pH 9.1 (%)	Pec-β-CD (1 % (m/v)) em tampão pH 9.1 (%)	Pec-PVA (1 % (m/v)) em tampão pH 9.1 (%)	Álcool benzílico (v/v) (%)
Pec/CS (1:1)	12.5	12.5	0	0	75
Pec/CS (1:2)	8.3	16.7	0	0	75
Pec/CS (2:1)	16.7	8.3	0	0	75
Pec-β-CD/CS (1:1)	12.5	0	12.5	0	75
Pec-β-CD/CS (1:2)	8.3	0	16.7	0	75
Pec-β-CD/CS (2:1)	16.7	0	8.3	0	75
Pec-PVA/CS (1:1)	12.5	0	0	12.5	75
Pec-PVA/CS (1:2)	8.3	0	0	16.7	75
Pec-PVA/CS (2:1)	16.7	0	0	8.3	75

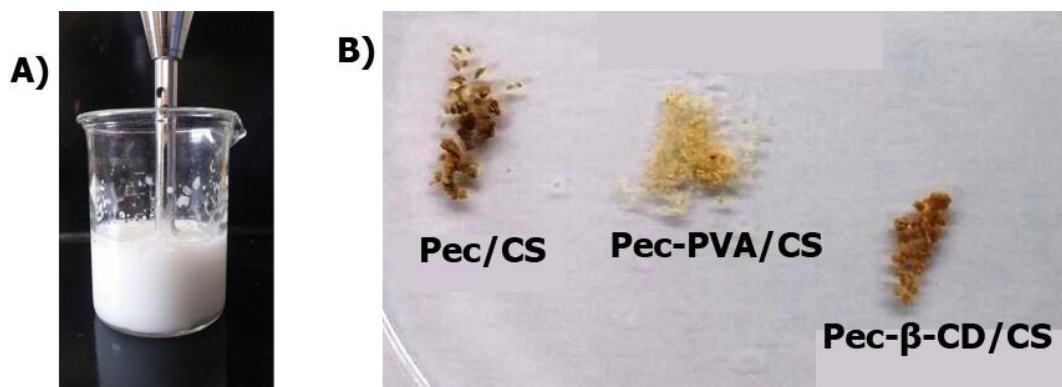


Figura 4.1. Fotografias da emulsão em álcool benzílico numa solução de quitosano e pectina e de amostras de polímeros derivados de pectina agitadas por um ultra-Turrax[®] a 34×10^3 rpm, durante 5 minutos à temperatura ambiente (A); misturas de hidrogéis de Pec/CS, Pec-PVA/CS e Pec-β-CD/CS (B).

4.2.5. Caracterização de pectina modificada e hidrogéis

Os derivados de pectina Pec-β-CD e Pec-PVA sintetizados e os hidrogéis (Pec/CS, Pec-β-CD/CS e Pec-PVA/CS) foram caracterizados por diferentes técnicas.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR) foi realizada num espectrómetro FTIR *Varian Cary 630*, com número de onda variando de 650 a 4000 cm^{-1} .

Os termogramas foram obtidos num analisador termogravimétrico *TG209 F3 Tarsus (Netzsch Instruments)*. As amostras (cerca de 10 mg) foram pesadas em cadinhos

de alumina e aquecidas de 30 °C a 900 °C, numa taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de N₂ (caudal de 20 mL min⁻¹).

As morfologias das superfícies das amostras dos hidrogéis foram observadas por microscopia electrónica de varrimento (SEM), utilizando um SEM *Tescan-Vegas 3*. Para este fim, as amostras foram previamente congeladas a -20 °C e depois liofilizadas utilizando o liofilizador *Free Zone 4.5-Labconco*, antes de serem revestidas com uma fina camada de ouro.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de protão (¹H-RMN) dos materiais Pec-β-CD, Pec-PVA e dos seus precursores (Pec, PVA e β-CD) foram registrados no espectrómetro *Bruker Avance III 400 RMN*. As amostras para o RMN foram preparadas dissolvendo os materiais em óxido de deutério (D₂O (substituição de isótopos > 99.9 % adquirido de *Eurisotop*). O TSP (ácido 3-(trimetilsilil)-2,2',3,3'-tetrauteropropiónico) adquirido da *EurisoTop*, numa concentração <1 uM, foi utilizado como referência interna. Em particular na análise das amostras de PVA e Pec-PVA, cerca de 7 mg de amostra foram dissolvidos em 0.7 mL de D₂O aquecida.

O intumescimento (equilíbrio e cinética) dos hidrogéis em água ultrapura foi estudado medindo a massa de hidrogel intumescido e xerogel (m_t e m_x , respectivamente), em diferentes tempos, t , utilizando a Eqn. (4.1)^[279,280] e seguindo-se o procedimento descrito num trabalho anterior^[281].

$$Q_t = \frac{(m_t - m_x)}{m_x} \quad (4.1)$$

4.2.6. Estudos de sorção

Uma solução-mãe contendo uma mistura de BTXs e HPAs foi preparada dissolvendo quantidades apropriadas de diferentes analitos em metanol; a concentração de cada analito nessa solução foi de 1000 mg L⁻¹. A solução resultante foi armazenada num vidro âmbar a -20 °C. A solução-mãe foi então diluída numa mistura de MeOH:H₂O (70:30 v/v) para preparar as soluções de trabalho (ver Tabelas 4.2 e 4.3).

4.2.6.1. Isotérmicas de sorção

Foram determinadas as isotérmicas de sorção dos BTXs e HPAs nos hidrogéis. Para isso, cerca de 40 mL das soluções mistas de BTXs e HPAs em

diferentes concentrações (Tabela 4.2) foram mantidos em contacto, durante cerca de 20 horas, com os adsorventes (Pec/CS, Pec- β -CD/CS ou Pec-PVA/CS) (cerca de 4 mg), em frascos de 50 mL. Estas misturas foram mantidas a 25 °C utilizando um banho termostático (*Velp Scientifica*) e sob agitação contínua (450 rpm). Os frascos foram mantidos fechados para evitar a volatilização dos hidrocarbonetos e cobertos com folhas de alumínio para evitar a oxidação e fotodegradação dos HPAs [214]. Para evitar a dispersão de hidrogéis, foram utilizadas bolsas de chá de *nylon* (tela de 100 mesh) [215,216]. As experiências foram realizadas em duplicado.

A concentração dos hidrocarbonetos sorvidos pelo hidrogel (q_e) foi determinada através da massa do adsorbato removido por unidade de massa do adsorvente (mg g^{-1}), calculada de acordo com a Eqn. (3.1). A eficiência de remoção (ER) foi calculada de acordo com a Eqn. (3.2) - ver Capítulo 3.

Tabela 4.2. Composição das soluções misturadas BTXs e HPAs utilizadas para obter as isotérmicas de sorção, a 25 °C, para os adsorventes indicados.

C_0 (mg L^{-1})						
Pec/CS	Benzeno	Tolueno	Xilenos	Pireno	B(b)F	B(a)P
C1S	11.5 (± 0.2)*	10.5 (± 0.3)	9.5 (± 0.2)	2.1 (± 0.1)	2.0 (± 0.1)	2.0 (± 0.1)
C2S	22.5 (± 0.7)	21.5 (± 0.5)	21.6 (± 0.5)	4.3 (± 0.1)	4.2 (± 0.1)	4.0 (± 0.1)
C3S	38.7 (± 1.0)	32.9 (± 0.9)	33.7 (± 0.8)	6.9 (± 0.2)	6.7 (± 0.2)	6.7 (± 0.2)
C4S	44.9 (± 1.1)	41.09 (± 1.03)	42.7 (± 1.1)	8.7 (± 0.2)	8.6 (± 0.2)	8.6 (± 0.2)
C5S	45.2 (± 1.1)	48.4 (± 1.2)	51.3 (± 1.3)	10.5 (± 0.3)	9.7 (± 0.2)	10.8 (± 0.3)
C6S	53.1 (± 1.3)	56.9 (± 1.4)	60.5 (± 1.5)	12.5 (± 0.3)	11.5 (± 0.3)	13.1 (± 0.8)
Pec- β -CD/CS	Benzeno	Tolueno	Xilenos	Pireno	B(b)F	B(a)P
B1S	11.4 (± 0.2)	9.6 (± 0.2)	10.5 (± 0.2)	2.1 (± 0.1)	1.47 (± 0.04)	2.7 (± 0.1)
B2S	14.5 (± 0.3)	12.5 (± 0.2)	18.4 (± 0.4)	4.1 (± 0.1)	3.0 (± 0.1)	4.0 (± 0.1)
B3S	19.3 (± 0.4)	19.9 (± 0.4)	19.7 (± 0.4)	6.7 (± 0.2)	4.0 (± 0.1)	5.1 (± 0.1)
B4S	26.9 (± 0.5)	23.0 (± 0.5)	25.5 (± 0.5)	8.1 (± 0.2)	8.9 (± 0.3)	7.3 (± 0.1)
B5S	33.3 (± 0.7)	33.4 (± 0.7)	32.1 (± 0.6)	9.9 (± 0.3)	11.2 (± 0.3)	9.3 (± 0.2)
B6S	38.7 (± 0.8)	38.9 (± 0.8)	41.0 (± 0.8)	10.1 (± 0.3)	13.5 (± 0.4)	11.5 (± 0.2)
Pec-PVA/CS	Benzeno	Tolueno	Xilenos	Pireno	B(b)F	B(a)P
P1S	8.8 (± 0.2)	7.7 (± 0.2)	7.0 (± 0.2)	1.63 (± 0.04)	0.76 (± 0.02)	1.25 (± 0.04)
P2S	15.1 (± 0.3)	13.1 (± 0.3)	14.7 (± 0.4)	3.4 (± 0.1)	1.79 (± 0.04)	2.7 (± 0.1)
P3S	21.5 (± 0.4)	17.9 (± 0.4)	21.2 (± 0.6)	4.8 (± 0.1)	2.3 (± 0.1)	3.7 (± 0.1)
P4S	25.7 (± 0.5)	22.1 (± 0.4)	25.9 (± 0.8)	5.6 (± 0.1)	3.1 (± 0.1)	5.1 (± 0.2)
P5S	28.4 (± 0.6)	31.1 (± 0.6)	31.5 (± 0.9)	7.0 (± 0.2)	5.3 (± 0.1)	5.5 (± 0.2)
P6S	38.6 (± 0.8)	38.1 (± 0.8)	37.1 (± 1.1)	7.2 (± 0.2)	6.6 (± 0.2)	6.1 (± 0.2)

* Os valores dentro dos parêntesis são os desvios padrão da média.

Foi também verificado a capacidade dos hidrogéis sintetizados, na remoção dos BTXs e HPAs presentes numa amostra de gasolina real. Para isso, os hidrogéis contidos numa bolsa de chá de *Nylon*, foram introduzidos num tubo de vidro com tampa de rosca. Depois disso, uma mistura de MeOH:H₂O (70:30 v/v), gasolina comercial diluída em metanol (cerca de 1.500 vezes) e soluções padrão de BTXs e de HPAs, numa concentração média de 3 mg L⁻¹ e 0.7 mg L⁻¹, respectivamente, foram adicionados, perfazendo um volume final de 40 mL. A mistura foi agitada a 25 °C durante um dia. A quantidade de BTXs e HPAs adsorvidos pelos hidrogéis, em cada experiência, foi determinada medindo-se a concentração desses analitos presentes na solução sobrenadante, antes e depois do processo de sorção com os hidrogéis.

4.2.6.2. Reutilização da mistura de hidrogéis

Para determinar a potencial reutilização dos hidrogéis e seguindo o procedimento descrito acima, ciclos consecutivos de sorção-dessorção foram repetidos em duplicado. Na determinação da dessorção, amostras de hidrogéis (Pec/CS, Pec-β-CD/CS ou Pec-PVA/CS), previamente carregados com BTXs e HPAs, foram coletadas e transferidas para tubos de vidro com 40 mL duma mistura MeOH:H₂O (70:30 v/v), acidificada a pH 3 (utilizando HCl) e mantidas sob agitação constante (450 rpm) durante 5 dias, a 25 °C (identificada como “*Des.1*”). As concentrações dos BTXs e HPAs foram então medidas por HPLC e a taxa de dessorção (*ED*) foi calculada de acordo com a Eqn. (3.3) – ver Capítulo 3.

Os hidrogéis utilizados no processo de dessorção (*Des.1*) foram colocados em contacto novamente com as soluções mistas de BTXs e HPAs em MeOH:H₂O (70:30 v/v), como descrito em 4.2.6.1. Após cinco dias de contacto, foi realizado um novo processo de dessorção (*Des.2*) e usando o procedimento descrito anteriormente para “*Des.1*”, foram obtidas as concentrações dessorvidas de BTXs e HPAs.

4.2.6.3. Cinética de sorção

A cinética de sorção dos BTXs e HPAs, em diferentes concentrações (Tabela 4.3), foi avaliada usando o seguinte procedimento experimental: as amostras de hidrogel foram inicialmente imersas em soluções contendo BTXs e HPAs ($t=0$); em intervalos definidos, t , foram recolhidas alíquotas do sobrenadante (1 mL), estas foram filtradas com um filtro PTFE (tamanho de poro de 0.45 μm) e substituídas por um volume igual duma mistura

MeOH:H₂O (70:30 v/v). O sistema foi mantido a 25 °C num banho termostático (*Multistirador 6* de *VelpScientifica*) sob agitação constante (450 rpm); os restantes detalhes experimentais foram semelhantes aos descritos para isotérmicas de sorção. A quantidade sorvida de cada analito no sobrenadante foi medida por HPLC, tendo-se procedido à correção do efeito de diluição, subtraindo a quantidade do analito em $t=0$ e no tempo t .

Tabela 4.3. Composição das soluções mistas de BTXs e HPAs utilizadas nas experiências de cinética de sorção nos hidrogéis sintetizados, a 25 °C.

Pec/CS	C_0 (mg L ⁻¹)					
	Benzeno	Tolueno	Xilenos	Pireno	B(b)F	B(a)P
C1K	11.5 (±0.2) *	10.5 (±0.2)	9.5 (±0.2)	2.10 (±0.04)	2.01 (±0.03)	2.01 (±0.04)
C2K	22.5 (±0.4)	21.5 (±0.4)	21.6 (±0.4)	4.3 (±0.1)	4.2 (±0.1)	4.0 (±0.1)
C3K	38.7 (±0.8)	32.9 (±0.5)	33.7 (±0.7)	6.9 (±0.1)	6.7 (±0.1)	6.7 (±0.1)
C4K	44.9 (±0.9)	41.1 (±0.8)	51 (±1)	8.6 (±0.2)	8.6 (±0.1)	10.8 (±0.2)
C5K	53 (±1)	57 (±1)	60 (±1)	12.5 (±0.3)	11.5 (±0.2)	13.1 (±0.3)
Pec-β-CD/CS						
B1K	11.4 (±0.6)	9.8 (±0.5)	10.3 (±0.5)	2.1 (±0.1)	1.5 (±0.1)	2.7 (±0.1)
B2K	15.9 (±0.8)	13.5 (±0.7)	18.8 (±0.9)	4.2 (±0.2)	3.0 (±0.2)	5.1 (±0.3)
B3K	27 (±1)	23 (±1)	24.4 (±1.3)	7.3 (±0.4)	4.4 (±0.2)	7.3 (±0.4)
B4K	34 (±2)	32 (±2)	36 (±2)	8.4 (±0.4)	5.9 (±0.3)	9.8 (±0.5)
B5K	39(±2)	33 (±2)	43 (±2)	9.9 (±0.5)	6.7 (±0.3)	11.5 (±0.6)
Pec-PVA/CS						
P1K	8.8 (±0.4)	7.7 (±0.4)	7.0 (±0.4)	1.7 (±0.1)	0.89 (±0.04)	1.4 (±0.1)
P2K	15.1 (±0.8)	13.1 (±0.7)	14.4 (±0.7)	3.4 (±0.2)	1.7 (±0.1)	2.7 (±0.1)
P3K	21 (±1)	18.9 (±1)	21 (±1)	4.8 (±0.2)	2.3 (±0.1)	3.7 (±0.2)
P4K	23 (±1)	18.8 (±0.9)	22 (±1)	6.0 (±0.3)	3.1 (±0.2)	4.9 (±0.2)
P5K	28 (±1)	25.3 (±1)	31 (±2)	7.1 (±0.4)	3.4 (±0.2)	5.5 (±0.3)

* Os valores dentro de parêntesis são os desvios padrão da média.

4.2.7. Caracterização pós-sorção de hidrogéis

O efeito dos BTXs e de alguns HPAS nos hidrogéis (Pec/CS, Pec-β-CD/CS e Pec-PVA/CS) foi avaliado por FTIR-ATR, análise termogravimétrica e SEM, utilizando o mesmo procedimento descrito na secção 4.2.5.

4.3. Resultados e discussão

4.3.1. Síntese do Pec-β-CD e Pec-PVA

A funcionalização da pectina foi avaliada por ¹H-RMN (Figura 4.2). No caso da funcionalização da pectina com a β-CD (Figura 4.2(A)), o espectro de ¹H-RMN da β-CD

mostra um duplete a δ 4.99 ppm atribuído aos prótons H_1 (localizado fora da cavidade da CD e entre os átomos H_4 e H_2). Além disso, as ressonâncias que ocorrem em δ 3.77-3.88 ppm são atribuídas aos prótons H_3 , localizados fora da cavidade da CD^[282]. As ressonâncias sobrepostas para os prótons H_5 , H_6 e H_6'' são encontradas em δ 3.66-3.76 ppm^[282,283]. Ressonâncias em δ 3.64, δ 3.86, δ 4.17 e δ 5.07 ppm podem ser visualizadas no espectro de ^1H -RMN da Pec- β -CD (Figura 4.2(A)) e são atribuídas à estrutura polimérica da pectina. As ressonâncias a δ 3.50-3.60 ppm e δ 3.80-3.90 ppm também foram observadas em tal espectro e foram atribuídas a β -CD. Estes resultados provam que a modificação química esperada efetivamente ocorreu na estrutura da pectina, com a inserção da β -CD.

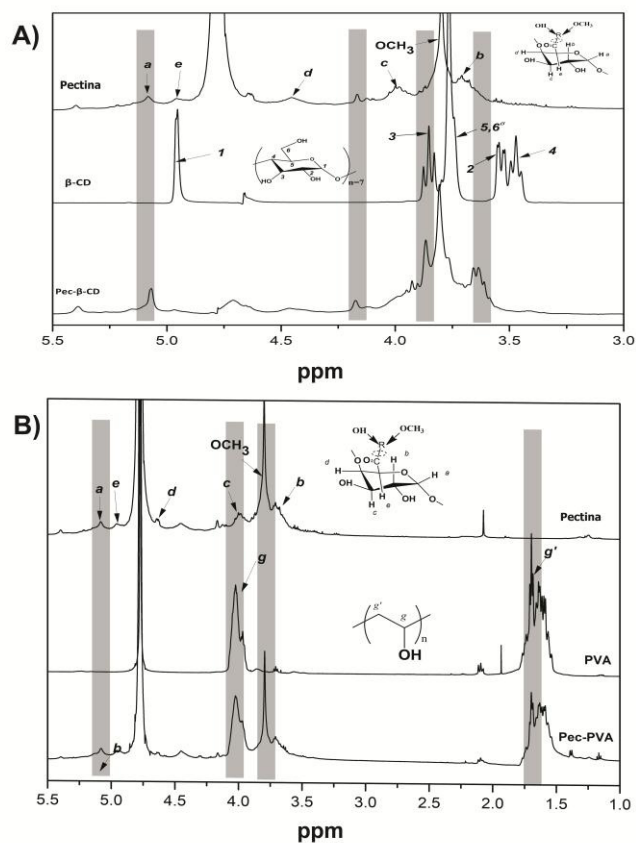


Figura 4.2. Espectro de ^1H -RMN (D_2O) de (A) pectina, β -CD e Pec- β -CD e (B) Pectina, PVA (10 % (m/v) em D_2O) e Pec-PVA.

Os multipletos em δ 1.45-1.81 ppm e δ 3.9-4.1 ppm presentes no espectro de ^1H -RMN do PVA apresentados na Figura 4.2(B) são típicos da estrutura polimérica do PVA ($\text{H}_g, \text{H}_G\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{OH})\text{-}$)_n^[284]. Além disso, as ressonâncias em δ 1.50-1.70 e δ 3.90-4.10 ppm no espectro de Pec-PVA (Figura 4.2(B)) também foram atribuídas à estrutura do

PVA. Já as ressonâncias em δ 3.60-3.90 e 4.90-5.10 ppm neste mesmo espectro, correspondem à estrutura da pectina, o que comprova a adição das cadeias de PVA na estrutura da pectina.

Nos casos da Pec-PVA e Pec- β -CD, e utilizando os espectros de ^1H -RMN, a composição da pectina modificada foi estimada usando a equação definida num trabalho anterior^[285]. Obteve-se que a pectina- β -CD foi modificada com $\sim 20\%$ de β -CD e o Pec-PVA tem $\sim 17\%$ de pectina.

Para investigar as interações entre os materiais utilizados nas sínteses das misturas dos hidrogéis, foi realizada uma análise de FTIR-ATR. A Figura 4.3 apresenta os espectros FTIR da pectina, β -CD, PVA, Pec- β -CD e Pec-PVA. A Tabela 4.4 sintetiza as principais bandas dos espectros de infravermelho destes materiais e a sua correspondência com os diferentes modos vibracionais. A partir da análise da Figura 4.3 é importante notar que a intensidade dos picos em 1406, 1634 e 3408 cm^{-1} aumentou após a incorporação da β -CD, indicando a formação de novas ligações covalentes^[286]. O espectro FTIR de Pec-PVA mostrou um pico em 1752 cm^{-1} , que não está presente no espectro do PVA, que foi relacionado com o estiramento das ligações C=O, e que está relacionado com a modificação da pectina. Também é possível notar uma maior intensidade nos picos a 1458 e 1388 cm^{-1} em comparação com o espectro FTIR da pectina, evidenciando a presença de ambos os polímeros no Pec-PVA^[287,288], conforme esperado. É possível concluir que tanto a espectroscopia de FTIR como a de ^1H -RMN revelaram modificações da pectina.

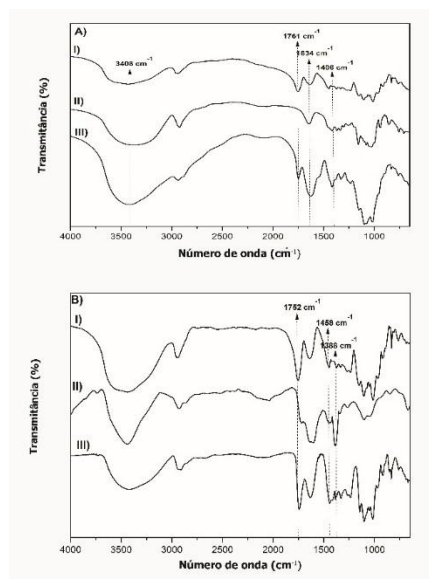


Figura 4.3. Espectros FTIR de (A) pectina, β -CD, Pec- β -CD (I, II e III, respectivamente) e (B) Pectina, PVA, Pec-PVA (I, II e III, respectivamente).

Tabela 4.4. Número de onda (em cm^{-1}) das principais bandas dos espectros de infravermelho da Pectina, β -CD, PVA, Pec- β -CD e Pec-PVA e da sua correspondência com os diferentes modos vibracionais [4,289,290].

Modos vibracionais	Número de onda (cm^{-1})
ν (O-H)	3408
ν (CH_3)	2943
ν (C=O)*	1761
ν_{as} (C=O)*	1634
ν (CO)*	1000
ν (C=O)**	1406
ν (C=O)**	1761
ν (OH)***	3800-3200
ν (CH)*,***	2926
ν (CO)*,***	1635
ν (CH-OH)*,***	1355
ν (C = O)****	1752

Nota: ν , deformação axial; *as*, assimétrico; *s*, simétrico.

*Modos vibracionais relativos a grupos presentes na pectina.

**Modos vibracionais relativos a grupos presentes na Pec- β -CD.

***Modos vibracionais relativos a grupos presentes no PVA.

****Modos vibracionais relativos a grupos presentes no Pec-PVA.

4.3.2. Caracterização dos hidrogéis sintetizados

A Figura 4.4 apresenta os espectros FTIR-ATR dos 3 diferentes hidrogéis sintetizados. Os espectros são caracterizados pelas seguintes bandas vibracionais: uma banda em 3408 cm^{-1} atribuída à vibração de estiramento hidroxílico dos polissacarídeos utilizados; uma banda larga/ombro na faixa $3355\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$ que pode ser atribuída às deformações axiais -OH e -NH do PVA e quitosano; a deformação axial C-H pode ser observada a 2926 cm^{-1} ; o modo vibracional em 1638 cm^{-1} é atribuído à deformação axial -C=O; a banda em 1420 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial C-H; e as bandas a 1022 cm^{-1} , na região de impressão digital ($1200\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$), são típicas dos polímeros de pectina e podem ser atribuídas à deformação axial C-O^[4,289].

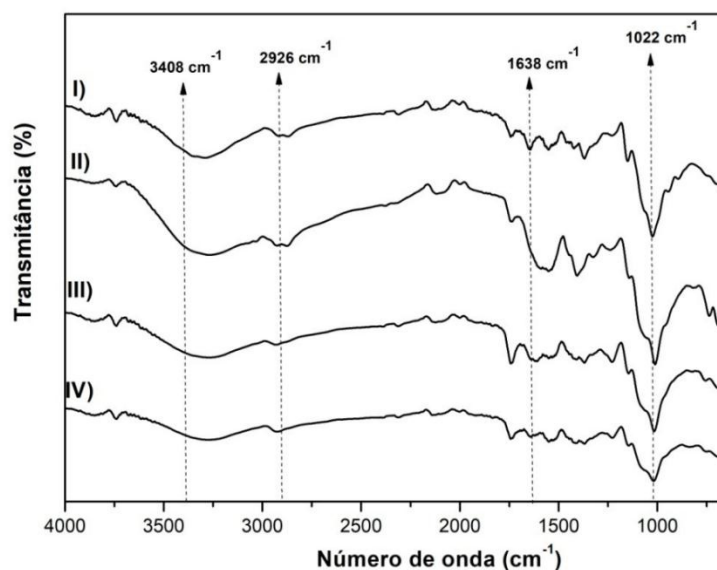


Figura 4.4. Espectro FTIR dos hidrogéis Pec-CS/CS, Pec-β-CD/CS, Pec-PVA/CS (I, II, III e IV, respectivamente).

O efeito da funcionalização da pectina sobre a estabilidade térmica dos hidrogéis sintetizados foi avaliado por análise termogravimétrica (Figura 4.5).

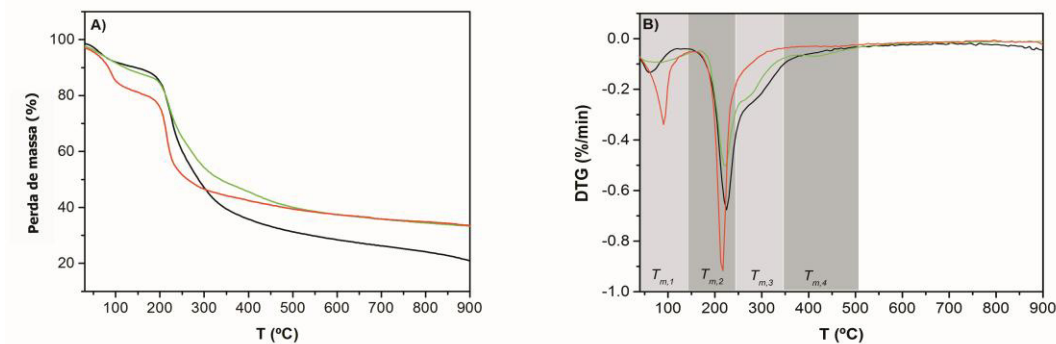


Figura 4.5. Curvas de TGA (A) e curvas de DTG (B) de Pec/CS (—), Pec-β-CD/CS (—) e Pec-PVA/CS (—). $T_{m,i}$ é a taxa máxima de degradação na gama de temperatura i .

Na análise da Figura 4.5, ao compararmos os valores de $T_{m,i}$ para misturas funcionalizadas e não funcionalizadas, para uma dada gama de temperatura i , pode-se concluir que a incorporação do PVA ou β-CD na pectina tem um efeito significativo no comportamento térmico das misturas de pectina modificada/CS. Para a primeira etapa de degradação (T_1), a funcionalização da pectina leva a uma menor perda de massa de água: mudança de 19 % (Pec/CS) para 12 % (Pec-β-CD/CS) e 10 % (Pec-PVA/CS) e a um

menor valor de $T_{m,1}$: de 90 a 62 °C e 83 °C, respectivamente. Relativo à principal etapa de degradação ($T_{m,2}$), verificou-se que para a mistura de Pec/CS $T_{m,2}=217$ °C. Esta temperatura máxima de degradação pode ser essencialmente atribuída à degradação da pectina (235 °C)^[291]. Pode-se concluir que a diferença entre estas temperaturas é devida à formação das misturas por coacervação. Também é de notar que a etapa de degradação térmica atribuída ao quitosano ($T=310$ °C^[292]) foi detectada para esta mistura, como demonstrado nas curvas DTG (Fig. 4(B)). No entanto, a funcionalização prévia da pectina antes da formação das misturas dos géis, conduz a uma diminuição das interações eletrostáticas entre o quitosano carregado positivamente e a pectina carregada negativamente, induzindo alguma separação de fase. Consequentemente, os valores de $T_{m,2}$ para ambas as misturas (225 e 224 °C para misturas contendo pectina modificada com β -CD e PVA, respectivamente) aproximam-se do valor da pectina. Isto é acompanhado pela ocorrência de “ombros” nas curvas DTG nas temperaturas próximas de 276 °C ($T_{m,3}$), o que pode estar relacionado com a temperatura de degradação do quitosano^[292]; isto é, a funcionalização da pectina torna a mistura mais heterogénea. Foi ainda observada uma etapa adicional de degradação no gel que continha PVA ($T_{m,4}= 419$ °C). Esta etapa de degradação foi atribuída ao PVA e sugere a perda da cristalinidade deste material^[274].

A morfologia da superfície dos adsorventes sintetizados foi investigada por SEM (Figura 4.6). A imagem SEM para a mistura PEC/CS apresenta uma morfologia sem expressivas características. No entanto, diferenças significativas na morfologia da superfície ocorrem se a pectina funcionalizada com β -CD ou PVA for usada na preparação da mistura de hidrogéis. A superfície da mistura que contém β -CD é mais áspera e heterogénea e, quando a secção transversal é visível, há indicações de que no processo de alinhamento parcial das suas cadeias moleculares, essas cadeias formaram lamelas^[293] (ver o zoom na Figura 4.6(B)); por outro lado, a superfície da mistura Pec-PVA/CS é mais irregular e exibe uma estrutura semelhante a grânulos.

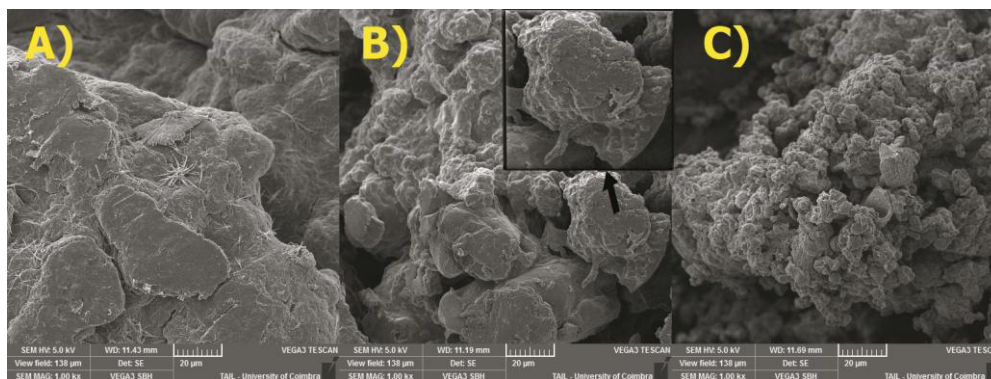


Figura 4.6. Imagens SEM dos hidrogéis: a) Pec/CS; b) Pec-β-CD/CS e c) Pec-PVA/CS (Ampliação: × 1000). Escala=20 μm.

4.3.3. Estudo do grau de intumescimento

O efeito da funcionalização da pectina na estrutura das misturas de hidrogéis foi ainda analisado medindo o grau de intumescimento a 25 °C (Figura 4). Pode-se perceber que a presença de pectina modificada com β-CD ou PVA não afeta fortemente a capacidade dos géis de intumescer (ver valores de Q_e na Tabela 4.5), o que está de acordo com dados obtidos nas análises de TGA e nas imagens SEM. Embora tanto a β-CD, quanto o PVA, possuam características anfifílicas^[273,274,294], espera-se que o PVA contribua para a ocorrência de misturas mais heterogêneas e porosas e, conseqüentemente, a sua hidrofilicidade aumenta, o que pode ser comprovado pela sua maior capacidade de intumescimento (4 vezes maior do que a mistura Pec/CS).

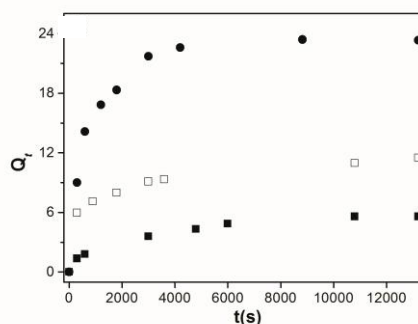


Figura 4.7. Cinética de intumescimento dos hidrogéis Pec/CS (■), Pec-β-CD/CS (□) e Pec-PVA/CS (●) em água, a 25 °C.

A fim de obter uma visão sobre o mecanismo de sorção de água, a cinética de intumescimento foi avaliada usando equações cinéticas de primeira e segunda ordem utilizando as respectivas equações:

$$\ln\left(\frac{Q_e}{Q_e - Q_t}\right) = k_{1,w}t \quad (4.2)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_{2,w}Q_e^2} + \frac{1}{Q_e}t \quad (4.3)$$

onde $k_{1,w}$ e $k_{2,w}$ são as taxas de intumescimento, e Q_t e Q_e são as taxas de intumescimento no tempo t e em condições de equilíbrio, respectivamente. O melhor modelo foi escolhido através do critério de informação de *Akaike* (*AIC*), utilizando a Eqn. (4.4)^[295].

$$AIC = n \log\left(\frac{s^2}{n}\right) + 2K \quad (4.4)$$

onde s^2 é a soma residual dos quadrados, n é o número de pontos de dados experimentais e K é o número de parâmetros do modelo^[295].

O *AIC* foi desenvolvido a partir da divergência de *Kullback-Leibler* (K-L), a qual é uma distância entre o modelo verdadeiro, e o modelo candidato. Entre vários modelos candidatos, deve ser escolhido aquele que apresentar o menor valor de *AIC*^[296].

O ajuste das Eqs. (4.2) e (4.3) aos dados experimentais ($Q_t/Q_e < 0.9$) (ver Tabela 4.5 e Figura 4.7(B)) mostram que, para todas as misturas, a cinética de intumescimento segue um mecanismo cinético de primeira ordem. Isso mostra que as interações água-água são mais fortes do que as interações água-polímero. Levando-se em conta que a sorção de água é impulsionada por interações dipolo-dipolo e ligação de hidrogênio, deve-se esperar que, neste caso particular, as interações entre os grupos hidroxilo do PVA e as moléculas de água sejam mais fortes do que aquelas que ocorrem com outros polímeros^[297].

Tabela 4.5. Parâmetros cinéticos para o intumescimento de água pelos hidrogéis de pectina à temperatura de 25 °C.

	<i>Eqn. (4.2)</i>				<i>Eqn. (4.3)</i>		
	$Q_{e,exp}$	$Q_{e,1}$	$k_{1,w} (10^{-5} s^{-1})$	<i>AIC</i>	$Q_{e,2}$	$k_{2,w} (10^{-4} s^{-1})$	<i>AIC</i>
Pec/CS	5.6 (±0.3)	5.5 (±0.1)	1.3 (±0.1)	3.60	5.6 (±0.2)	1.5 (±0.9)	9.52
Pec-β-CD/CS	11.5 (±0.6)	11.6 (±0.3)	1.2 (±0.1)	2.94	11.9(±0.3)	1.2 (±0.3)	7.90
Pec-PVA/CS	23 (±1)	22.9 (±0.2)	2.04 (±0.02)	4.15	23 (±1)	0.68 (± 0.02)	6.35

4.3.4. Cinética de sorção

A cinética de sorção permite avaliar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio de sorção, bem como para avaliar do tipo do mecanismo de sorção. A Figura 4.8 apresenta a cinética de sorção representativa do benzeno, presente em soluções mistas de BTXs e HPAs, em hidrogéis de Pec/CS, Pec- β -CD/CS e Pec-PVA/CS, a 25 °C. Em média, o tempo necessário para se atingir o equilíbrio variou de 2.6 a 4.1 horas, dependendo da concentração inicial (C_0) do adsorbato.

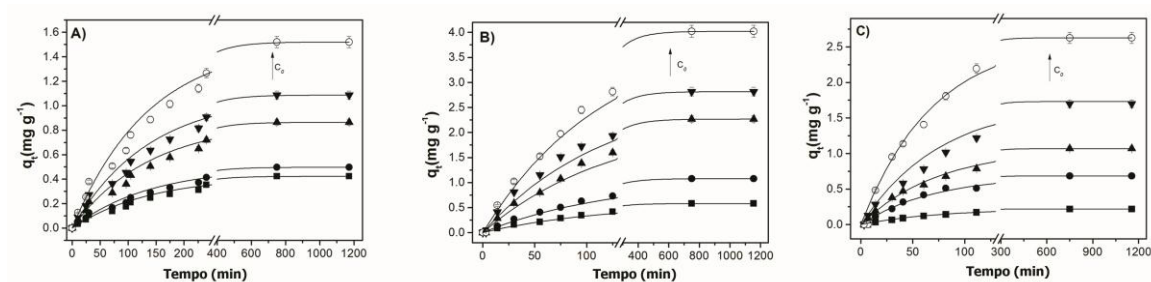


Figura 4.8. Cinética de sorção de benzeno em soluções mistas de BTXs e HPAs, utilizando hidrogéis (A) Pec/CS, (B) Pec- β -CD/CS e (C) Pec-PVA/CS, a 25 °C e em diferentes valores de concentração inicial (C_0) de benzeno. As setas indicam a direção das concentrações de hidrocarbonetos mais altas (ver a Tabela 4.3).

Para esses sistemas de múltiplos compostos, a adsorção pode ser afetada por diferentes factores, tais como as interações adsorvente-adsorbato e adsorbato-adsorbato, e o intumescimento do gel. Nestas circunstâncias, a modelação da cinética de sorção é mais adequada aos modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem^[229,230], uma vez que eles só levam em conta o efeito do parâmetro macroscópico global medido na taxa de sorção integral. Esses modelos podem ser descritos, respectivamente, pelas Eqs. (4.5) e (4.6) onde Q_e e Q_t devem ser substituídos por q_t e q_e (ambos em $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), as quantidades do adsorbato sorvido no tempo t e na condição de equilíbrio, respectivamente.

A Figura 4.9 mostra os ajustes representativos das Eqs. (4.2) e (4.3) para os dados experimentais de sorção dos BTXS e dos HPAs utilizados neste Capítulo. Os parâmetros de ajuste correspondentes para os compostos BTXs e HPAs e os correspondentes AIC, estão resumidos na Tabela 4.6.

A análise dos dados de cinética obtidos, permite concluir que a cinética de sorção para todos os adsorbatos segue um modelo cinético de primeira ordem. Esse modelo sugere que a fisissorção é o fenómeno limitante no mecanismo de sorção, sendo

caracterizado pela ocorrência de uma sorção em multicamada e por ciclos de sorção/dessorção semi-reversíveis^[66,298]. Isso será discutido nas seções a seguir.

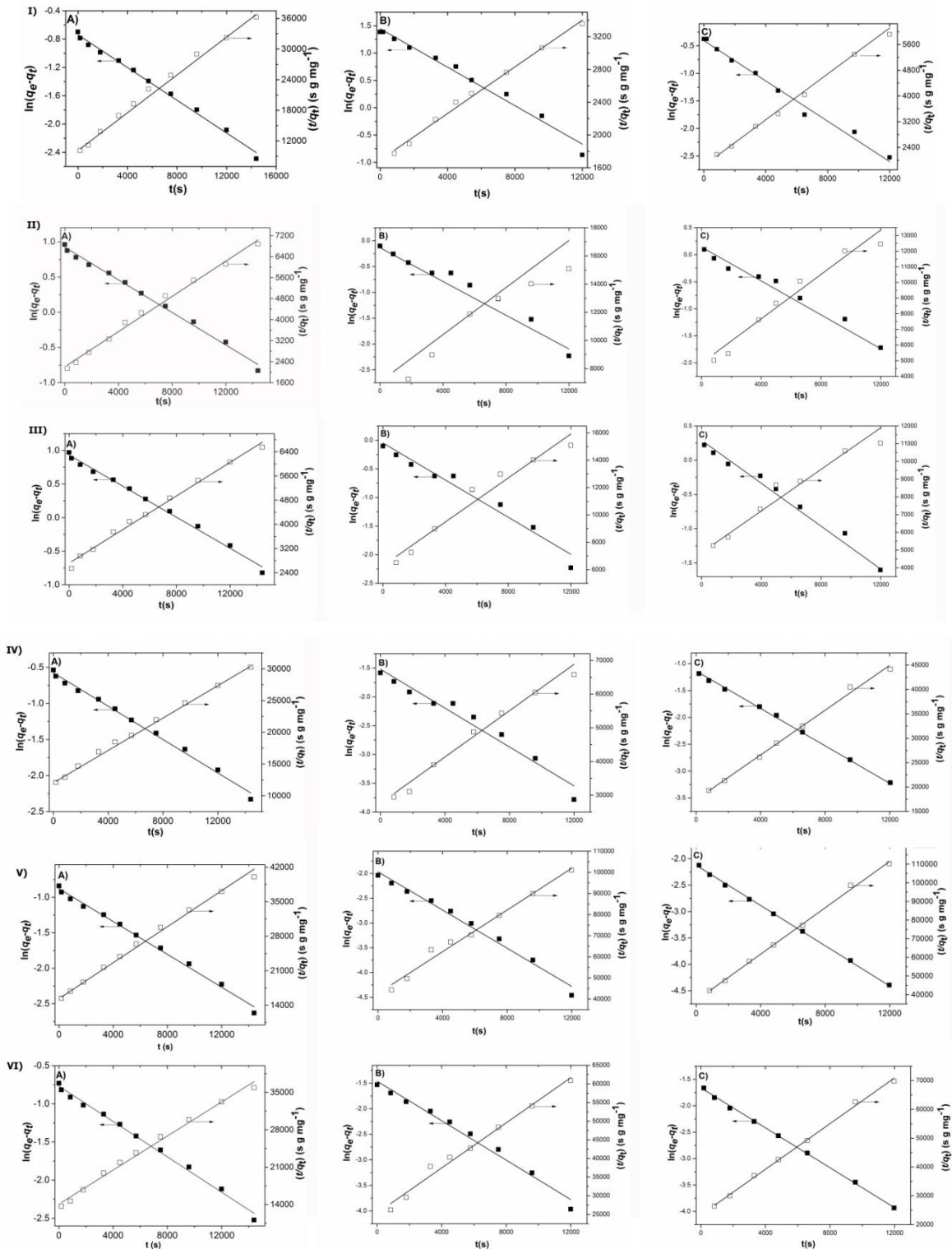


Figura 4.9. Gráficos representativos dos ajustes de formas linearizadas das equações de pseudo-primeira (■) e pseudo-segunda (□) ordens para os dados experimentais de sorção de benzeno (I), tolueno (II), xileno (III), pireno (IV), B(b)F (V) e B(a)P (VI) utilizando os hidrogéis (A) Pec/CS, (B) Pec-β-CD/CS e (C) Pec-PVA/CS, a 25 °C.

Tabela 4.6. Parâmetros cinéticos obtidos na sorção simultânea de BTXs e de alguns HPAs, utilizando os hidrogéis Pec/CS, Pec-β-CD/CS e Pec-PVA/CS, a 25 °C.

Pec/CS							
Benzeno							
	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹)	<i>AIC</i>	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹)	<i>AIC</i>
C1K	0.42(±0.01)*	0.41(±0.02)	1.16(±0.02)	3.20	0.46(±0.04)	0.37(±0.03)	12.95
C2K	0.49(±0.01)	0.48(±0.02)	1.16(±0.02)	3.24	0.54(±0.04)	0.52(±0.04)	12.89
C3K	0.86(±0.03)	0.83(±0.02)	1.17(±0.02)	3.25	0.93(±0.02)	1.56(±0.04)	12.41
C4K	1.09(±0.03)	1.05(±0.02)	1.16(±0.02)	3.18	1.17(±0.02)	2.47(±0.04)	12.21
C5K	1.5(±0.1)	1.46(±0.02)	1.16(±0.02)	3.20	1.64(±0.02)	4.84(±0.04)	11.92
Tolueno							
	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹)	<i>AIC</i>	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹)	<i>AIC</i>
C1K	0.40(±0.01)	0.39(±0.01)	1.16(±0.02)	3.25	0.44(±0.06)	0.35(±0.03)	13.11
C2K	0.71(±0.02)	0.69(±0.02)	1.16(±0.02)	4.79	0.77(±0.03)	1.07(±0.02)	13.65
C3K	1.31(±0.04)	1.26(±0.02)	1.16(±0.02)	4.39	1.41(±0.02)	3.60(±0.03)	13.12
C4K	1.8(±0.1)	1.71(±0.02)	1.16(±0.02)	3.25	1.92 (±0.04)	6.63(±0.04)	11.78
C5K	2.9(±0.1)	2.82(±0.03)	1.16(±0.03)	3.21	3.16(±0.02)	11.81(±0.03)	11.35
Xilenos							
	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹)	<i>AIC</i>	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹)	<i>AIC</i>
C1K	0.37(±0.01)	0.35(±0.02)	1.16(±0.02)	5.66	0.4(±0.1)	0.28(±0.02)	13.15
C2K	0.70(±0.02)	0.67(±0.02)	1.16(±0.03)	4.84	0.75(±0.03)	1.02(±0.02)	12.59
C3K	1.25(±0.04)	1.20(±0.02)	1.16(±0.02)	4.22	1.34(±0.02)	3.28(±0.03)	12.09
C4K	2.5(±0.1)	2.4(±0.02)	1.16(±0.02)	3.18	2.69(±0.02)	13.1(±0.1)	11.48
C5K	3.7(±0.1)	3.6(±0.02)	1.17(±0.02)	3.15	4.03(±0.04)	29.4(±0.1)	11.14
Pireno							
	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹)	<i>AIC</i>	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻⁵) g mg ⁻¹ s ⁻¹)	<i>AIC</i>
C1K	0.09(±0.01)	0.09(±0.02)	1.16(±0.02)	3.22	0.09(±0.02)	0.17(±0.02)	14.37
C2K	0.17(±0.01)	0.16(±0.02)	1.16(±0.02)	3.15	0.2(±0.1)	0.62(±0.02)	13.81
C3K	0.31(±0.01)	0.30(±0.02)	1.16(±0.02)	3.25	0.3(±0.1)	2.04(±0.01)	13.29
C4K	0.43(±0.01)	0.41(±0.02)	1.15(±0.01)	3.25	0.46(±0.02)	3.8(±0.02)	13.02
C5K	0.75(±0.02)	0.72(±0.02)	1.16(±0.02)	3.25	0.81(±0.01)	11.8(±0.1)	12.53
B(b)F							
	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹)	<i>AIC</i>	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻⁵) g mg ⁻¹ s ⁻¹)	<i>AIC</i>
C1K	0.06(±0.01)	0.06(±0.02)	1.16(±0.01)	3.24	0.07(±0.02)	0.09(±0.01)	14.65
C2K	0.12(±0.02)	0.12(±0.01)	1.16(±0.01)	3.25	0.13(±0.02)	0.33(±0.03)	14.09
C3K	0.24(±0.02)	0.23(±0.02)	1.15(±0.02)	3.24	0.26(±0.03)	1.2(±0.1)	13.52
C4K	0.39(±0.01)	0.38(±0.02)	1.16(±0.02)	3.25	0.4(±0.1)	3.3(±0.1)	13.09
C5K	0.67(±0.02)	0.64(±0.02)	1.16(±0.01)	3.23	0.72(±0.03)	9.33(±0.1)	12.63
B(a)P							
	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹)	<i>AIC</i>	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻⁵) g mg ⁻¹ s ⁻¹)	<i>AIC</i>

C1K	0.07(±0.01)	0.07(±0.02)	1.16(±0.02)	3.23	0.08(±0.01)	0.10(±0.02)	14.59
C2K	0.13(±0.02)	0.13(±0.02)	1.16(±0.02)	3.25	0.14(±0.02)	0.36(±0.02)	14.05
C3K	0.24(±0.02)	0.24(±0.02)	1.16(±0.01)	3.24	0.27(±0.01)	1.30(±0.01)	13.49
C4K	0.54(±0.01)	0.52(±0.02)	1.16(±0.01)	3.25	0.57(±0.04)	6.05(±0.01)	12.82
C5K	0.72(±0.02)	0.69(±0.02)	1.16(±0.02)	3.23	0.77(±0.03)	10.7(±0.1)	12.57

Pec-β-CD/CS

Benzeno

	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹	<i>AIC</i>	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻³) g mg ⁻¹ s ⁻¹	<i>AIC</i>
B1K	0.58(±0.02)	0.61(±0.01)	1.95(±0.05)	4.16	0.62(±0.04)	0.09(±0.01)	12.66
B2K	1.08(±0.03)	1.2(±0.1)	1.76(±0.05)	3.89	1.17(±0.02)	0.26(±0.01)	12.05
B3K	2.3(±0.1)	2.37(±0.03)	1.71(±0.05)	3.44	2.45(±0.01)	1.20(±0.01)	11.40
B4k	2.8(±0.1)	2.87(±0.04)	1.72(±0.04)	3.63	3.01(±0.01)	2.08(±0.01)	10.88
B5K	4.02(±0.12)	4.3(±0.1)	1.87(±0.05)	3.85	4.33(±0.01)	4.01(±0.01)	10.88

Tolueno

	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹	<i>AIC</i>	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻³) g mg ⁻¹ s ⁻¹	<i>AIC</i>
B1K	0.49(±0.01)	0.5(±0.1)	1.95(±0.01)	4.18	0.54(±0.04)	0.06(±0.04)	12.74
B2K	0.83(±0.02)	0.9(±0.1)	1.63(±0.01)	4.10	0.90(±0.02)	0.15(±0.04)	12.25
B3K	1.7(±0.1)	1.9(±0.1)	2.28(±0.01)	3.99	1.80(±0.02)	0.91(±0.04)	11.87
B4K	2.4(±0.1)	2.1(±0.1)	1.93(±0.02)	4.59	2.45(±0.01)	1.42(±0.04)	10.69
B5K	2.6(±0.1)	2.8(±0.1)	1.54(±0.01)	4.21	2.81(±0.01)	2.45(±0.04)	11.51

Xilenos

	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹	<i>AIC</i>	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻³) g mg ⁻¹ s ⁻¹	<i>AIC</i>
B1K	0.41(±0.01)	0.4(±0.1)	1.59(±0.01)	4.05	0.44(±0.04)	0.05(±0.04)	12.58
B2K	0.90(±0.03)	0.95(±0.04)	1.62(±0.01)	4.08	0.98(±0.02)	0.18(±0.04)	12.19
B3K	1.7(±0.1)	1.9(±0.1)	2.07(±0.02)	4.27	1.86(±0.02)	0.84(±0.04)	12.02
B4K	3.3(±0.1)	3.4(±0.1)	1.6(±0.1)	3.57	3.59(±0.01)	2.53(±0.04)	10.73
B5K	3.8(±0.1)	3.93(±0.03)	1.74(±0.04)	4.18	4.09(±0.01)	3.78(±0.04)	11.20

Pireno

	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹	<i>AIC</i>	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹	<i>AIC</i>
B1K	0.13(±0.01)	0.14(±0.04)	1.7(±0.1)	3.87	0.14(±0.01)	0.04(±0.01)	14.03
B2K	0.21(±0.01)	0.22(±0.01)	1.68(±0.01)	4.20	0.22(±0.01)	0.09(±0.04)	13.50
B3K	0.49(±0.01)	0.53(±0.05)	1.80(±0.01)	4.04	0.53(±0.04)	0.55(±0.04)	12.78
B4K	0.88(±0.02)	0.94(±0.06)	1.71(±0.01)	4.19	0.96(±0.03)	1.69(±0.04)	12.54
B5K	2.08(±0.03)	2.12(±0.05)	1.8(±0.1)	3.99	2.13(±0.01)	9.13(±0.04)	12.03

B(b)F

	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹	<i>AIC</i>	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻⁵) g mg ⁻¹ s ⁻¹	<i>AIC</i>
B1K	0.08(±0.02)	0.08(±0.04)	1.79(±0.04)	3.72	0.08(±0.01)	0.16(±0.01)	14.19
B2K	0.13(±0.01)	0.14(±0.04)	1.92(±0.04)	3.89	0.14(±0.01)	0.46(±0.01)	13.76
B3K	0.32(±0.01)	0.33(±0.04)	1.91(±0.04)	3.94	0.34(±0.04)	2.71(±0.04)	12.94
B4K	0.59(±0.01)	0.63(±0.04)	1.93(±0.03)	3.83	0.63(±0.01)	9.54(±0.01)	12.43
B5K	0.65(±0.02)	0.69(±0.01)	1.91(±0.01)	3.89	0.69(±0.02)	11.6(±0.01)	12.31

B(a)P

	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹)	<i>AIC</i>	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹)	<i>AIC</i>
B1K	0.13(±0.01)	0.13(±0.04)	1.73(±0.01)	4.02	0.14(±0.01)	0.06(±0.04)	13.89
B2K	0.22(±0.01)	0.23(±0.04)	1.92(±0.01)	3.89	0.23(±0.01)	0.13(±0.01)	13.34
B3K	0.50(±0.02)	0.53(±0.04)	1.91(±0.01)	3.87	0.53(±0.03)	0.71(±0.04)	12.53
B4K	0.91(±0.03)	0.96(±0.04)	1.93(±0.01)	3.75	0.97(±0.02)	2.33(±0.04)	12.05
B5K	1.04(±0.03)	1.10(±0.04)	1.9(±0.1)	3.82	1.11(±0.02)	2.98(±0.01)	11.94

Pec-PVA/CS

Benzeno

$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹)	<i>AIC</i>	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹)	<i>AIC</i>	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)
0.21(±0.01)	0.22(±0.02)	1.68(±0.05)	3.46	0.22(±0.02)	0.02 (±0.01)	13.23	0.21(±0.01)
0.68(±0.02)	0.7(±0.1)	1.68(±0.05)	3.73	0.69 (±0.01)	0.15(±0.01)	9.54	0.68(±0.02)
1.07(±0.03)	1.04(±0.08)	1.38(±0.05)	4.10	1.09(±0.02)	0.26(±0.01)	12.10	1.07(±0.03)
1.7(±0.1)	1.8(±0.1)	1.56(±0.04)	4.27	1.74(±0.02)	0.56(±0.01)	12.11	1.7(±0.1)
2.6(±0.1)	2.6(±0.1)	1.62(±0.05)	3.96	2.67(±0.02)	1.97(±0.02)	12.19	2.6(±0.1)

Tolueno

	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹)	<i>AIC</i>	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹)	<i>AIC</i>
P1K	0.17(±0.01)	0.2(±0.1)	1.59(±0.01)	4.24	0.17(±0.02)	0.92(±0.01)	13.19
P2K	0.44(±0.01)	0.4(±0.1)	1.94(±0.02)	3.99	0.45(±0.01)	0.85(±0.02)	12.80
P3K	1.10(±0.03)	1.2(±0.1)	1.56(±0.01)	4.20	1.13(±0.02)	2.61(±0.02)	12.31
P4K	1.29(±0.04)	1.4(±0.1)	1.41(±0.01)	4.12	1.32(±0.02)	2.73(±0.02)	12.39
P5K	2.4(±0.1)	2.7(±0.1)	1.39(±0.01)	4.22	2.52(±0.02)	7.82(±0.02)	12.32

Xilenos

	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹)	<i>AIC</i>	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹)	<i>AIC</i>
P1K	0.19(±0.01)	0.21(±0.04)	1.61(±0.02)	3.81	0.2(±0.1)	0.06(±0.01)	14.13
P2K	0.58(±0.02)	0.6(±0.1)	2.2(±0.1)	4.48	0.59(±0.01)	1.59(±0.02)	12.50
P3K	1.25(±0.04)	1.3(±0.1)	1.6(±0.1)	4.16	1.27(±0.02)	3.3(±0.1)	12.20
P4K	1.54(±0.04)	1.6(±0.1)	1.39(±0.01)	4.25	1.58(±0.01)	4.6 (±0.1)	12.11
P5K	2.9(±0.1)	2.5(±0.1)	1.73(±0.02)	3.81	2.89(±0.03)	5.1(±0.1)	10.83

Pireno

	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹)	<i>AIC</i>	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹)	<i>AIC</i>
P1K	0.07(±0.01)	0.07(±0.04)	1.7(±0.1)	3.93	0.07(±0.01)	0.01(±0.01)	14.72
P2K	0.16(±0.01)	0.17(±0.04)	1.8(±0.1)	3.80	0.17(±0.03)	0.07(±0.01)	13.60
P3K	0.30(±0.01)	0.31(±0.03)	1.7(±0.1)	3.70	0.31(±0.01)	0.25(±0.01)	13.07
P4K	0.47(±0.01)	0.48(±0.04)	1.7(±0.1)	3.78	0.48(±0.01)	0.62(±0.01)	12.64
P5K	0.89(±0.02)	0.91(±0.04)	1.7(±0.1)	3.73	0.90(±0.01)	2.02(±0.01)	12.24

B(b)F

	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹)	<i>AIC</i>	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻⁵) g mg ⁻¹ s ⁻¹)	<i>AIC</i>
P1K	0.04(±0.01)	0.04(±0.01)	1.6(±0.1)	3.88	0.04(±0.01)	0.04(±0.01)	15.16
P2K	0.06(±0.01)	0.06(±0.03)	1.9(±0.1)	3.70	0.06(±0.04)	0.12(±0.01)	14.31

P3K	0.11(±0.01)	0.12(±0.03)	1.9(±0.1)	3.65	0.12(±0.03)	0.47(±0.01)	13.78
P4K	0.17(±0.01)	0.17(±0.04)	1.9(±0.1)	3.75	0.17(±0.02)	1.1(±0.1)	13.19
P5K	0.33(±0.01)	0.33(±0.04)	1.9(±0.1)	3.64	0.34(±0.01)	3.59(±0.01)	12.84

B(a)P

	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹)	<i>AIC</i>	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻⁵) g mg ⁻¹ s ⁻¹)	<i>AIC</i>
P1K	0.06(±0.01)	0.07(±0.04)	1.7(±0.1)	3.87	0.06(±0.04)	0.08(±0.01)	14.83
P2K	0.09(±0.02)	0.10(±0.04)	1.9(±0.1)	3.73	0.10(±0.04)	0.3(±0.1)	13.87
P3K	0.19(±0.01)	0.19(±0.04)	1.9(±0.1)	3.70	0.19(±0.02)	1.17(±0.04)	13.37
P4K	0.26(±0.01)	0.26(±0.04)	1.9(±0.1)	3.81	0.27(±0.01)	2.47(±0.04)	12.83
P5K	0.52(±0.02)	0.52(±0.03)	1.9(±0.1)	3.66	0.53(±0.01)	9.12(±0.04)	12.42

*Os valores entre parêntesis são os desvios-padrão da média

4.3.5. Isotérmicas de sorção

A Figura 4.10 apresenta as isotérmicas de sorção para os seis hidrocarbonetos aromáticos (BTXs e HPAs) sorvidos pelos três hidrogéis testados (Pec/CS, Pec-β-CD/CS e Pec-PVA/CS). A partir duma visão geral, pode-se concluir que a quantidade sorvida aumenta com o aumento da concentração inicial do adsorbato, sugerindo que a transferência de massa é impulsionada pelo gradiente de concentração; estes resultados parecem estar de acordo com os relatados por *Mohamed e Ouki*^[66] para a sorção de tolueno (com concentração variando de 5 a 100 mg L⁻¹) utilizando quitosano como adsorvente (15 g L⁻¹). Pode-se notar também que, em todos os casos, o processo de sorção é cooperativo, o que está de acordo com a ocorrência de adsorção multicamada, caracterizada por interações de curto alcance, de acordo com a discussão realizada na secção anterior deste Capítulo.

Com o objectivo de aprofundar a discussão dos mecanismos de sorção, os modelos de Freundlich ^[238,299] e Brunauer-Emmett-Teller (BET) ^[300] foram ajustados aos dados experimentais de sorção. Estes modelos podem ser expressos usando as Eqn. (3;8) e (3.9), respectivamente.

A Tabela 4.7 resume os parâmetros de ajuste calculados usando o *software OriginLab*, a partir do ajuste não linear^[300] das Eqs. (3.8) e (3.9) (ver Capítulo 3) aos dados experimentais (Figura 4.10).

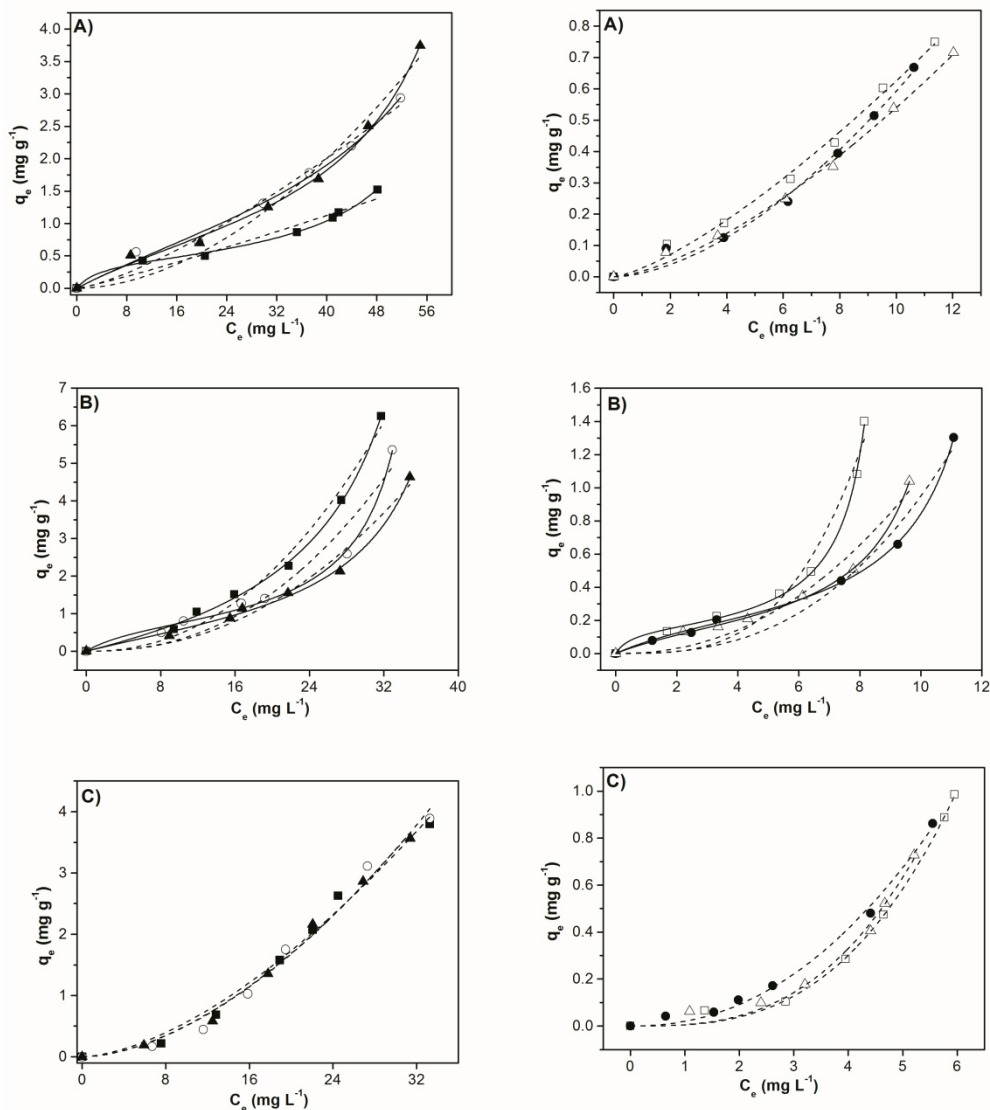


Figura 4.10. Isotérmicas de sorção de benzeno, tolueno, xilenos, pireno, B(b)F e B(a)P, a partir de soluções aquosas mistas, utilizando os hidrogéis (A) Pec/CS, (B) Pec-β-CD/CS e (C) Pec-PVA/CS, a 25 °C. Linhas sólidas e tracejadas correspondem ao ajuste dos modelos Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Freundlich aos dados experimentais, respectivamente. A) a C) Ben (■), Tol (○), Xil (▲), Pir (□), B(b)F (●) e B(a)P (△).

Tabela 4.7. Parâmetros obtidos pelos respectivos ajustes das equações de Freundlich (Eqn. (3.8)) e BET (Eqn. (3.9)), aos dados experimentais (Figura 4.10).

Pec/CS	C_0 (mg L ⁻¹)	Freundlich			BET			
		K_F (mg ^{(n-1)/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	$1/n_F$	R^2	q_s (mg g ⁻¹)	C_{BET}	C_s (mg L ⁻¹)	R^2
Benzeno	11.5-53.1	0.02 (±0.01)	1.1 (±0.2)	0.9055	0.42 (±0.04)	19 (±14)	66 (±2)	0.9894
Tolueno	10.5-57	0.01 (±0.01)	1.3(±0.1)	0.9715	1.3 (±0.5)	3 (±2)	84 (±13)	0.9909
Xilenos	9.5-60.5	0.002(±0.002)	1.8 (±0.2)	0.9565	0.99 (±0.16)	4 (±2)	73(±3)	0.9948
Pireno	2.1-12.5	0.03 (±0.01)	1.3 (±0.1)	0.9811		<i>n/c</i>		
B(b)F	2-11.5	0.01 (±0.01)	1.7 (±0.2)	0.9819		<i>n/c</i>		
B(a)P	2-13.1	0.02 (±0.01)	1.5 (±0.1)	0.9931		<i>n/c</i>		
Pec-β-CD/CS		K_F (mg ^{(n-1)/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	$1/n_F$	R^2	q_s (mg g ⁻¹)	C_{BET}	C_s (mg L ⁻¹)	R^2
Benzeno	11.4-38.7	0.003 (±0.001)	2.2 (±0.2)	0.9733	1.9 (±0.6)	1.4(±0.6)	42 (±2)	0.9974
Tolueno	9.6-38.9	0.002 (±0.002)	2.3 (±0.5)	0.9069	0.7(±0.1)	8(±5)	38.1 (±0.7)	0.9958
Xilenos	10.5-41	0.002 (±0.001)	2.2 (±0.3)	0.9594	1.0 (±0.2)	3 (±1)	44 (±2)	0.9946
Pireno	2.1-10.1	0.001 (±0.001)	3.3(±0.7)	0.9321	0.14 (±0.01)	19 (±16)	9.1 (±0.1)	0.9982
B(b)F	1.5-13.5	0.002 (±0.001)	2.7 (±0.6)	0.9349	0.22 (±0.01)	5 (±1)	13.2 (±0.2)	0.9983
B(a)P	2.7-11.5	0.001 (±0.001)	2.2 (±0.4)	0.9370	0.18 (±0.01)	5 (±1)	1.6 (±0.2)	0.9989
Pec-PVA/CS		K_F (mg ^{(n-1)/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	$1/n_F$	R^2				
Benzeno	8.8-38.6	0.01 (±0.01)	1.6 (±0.1)	0.9830		<i>n/c</i>		
Tolueno	7.7-38.1	0.01 (±0.01)	1.7 (±0.2)	0.9817		<i>n/c</i>		
Xilenos	7.0-37.1	0.01 (±0.01)	1.7 (±0.1)	0.9899		<i>n/c</i>		
Pireno	1.6-7.2	0.01 (±0.02)	2.9 (±0.2)	0.9952		<i>n/c</i>		
B(b)F	0.8-6.6	0.02 (±0.01)	2.2 (±0.1)	0.9926		<i>n/c</i>		
B(a)P	1.3-6.1	0.01 (±0.01)	2.9 (±0.3)	0.9820		<i>n/c</i>		

*valores entre parêntesis são os desvios-padrão da média; *n/c*: o ajuste não convergiu.

A análise dos dados na Tabela 4.7 mostra que a sorção simultânea dos BTXs e HPAs depende significativamente do adsorvente. No caso do hidrogel Pec-PVA/CS, a sorção de todos os compostos é bem justificada pela equação de Freundlich, com um fator de heterogeneidade maior que 1, indicando uma ocorrência de sorção multicamada de base física. Este mecanismo está de acordo com a capacidade destes sorventes interagirem através de interações de empilhamento do tipo π - π . No entanto, no caso dos hidrogéis Pec/CS, o mecanismo de sorção é essencialmente diferente para os BTXs. Isto sugere claramente a ocorrência de uma monocamada, que pode ser justificada pela interação entre esses compostos e a pectina e/ou o quitosano^[301]. Embora um trabalho futuro deva ser feito para desvendar tal mecanismo, podemos considerar a hipótese de que as interações de curto alcance (fracas) são as responsáveis por este comportamento;

de facto, a fração de volume de água do gel que contém PVA é 4 vezes maior do que a mistura correspondente sem PVA (ou seja, 0.04 e 0.16, respectivamente)^[302]. Mesmo assim, a eficiência de remoção dos BTXs e HPAs por misturas que contenham PVA nas suas formulações, é significativamente superior à eficiência de remoção obtida quando é utilizada a mistura de Pec/CS (ver discussão abaixo), sugerindo que a fase gel obtida com o gel anterior estabiliza a dissolução de todos os adsorbatos.

Para o hidrogel Pec- β -CD/CS o mecanismo BET apresentou melhor coeficiente de determinação para todos os adsorbatos testados. A partir da análise dos parâmetros de ajuste, fica claro que os valores da concentração de saturação do adsorbato na monocamada (C_s) para os BTXs são significativamente maiores que os obtidos para os HPAs; com base nisso, podemos concluir que o gradiente de concentração e o tamanho dos adsorbatos são pontos-chave no processo de sorção.

Além disso, também é interessante constatar que os valores de C_s para os BTXs no hidrogel Pec/CS são, em média, 45 % menores do que aqueles obtidos para o gel Pec- β -CD/CS. Como a contribuição dos HPAs para o C_s total não é suficiente para atingir esse valor, pode-se deduzir que a presença da β -CD está a limitar a ocorrência da monocamada. No entanto, a partir da análise da eficiência de remoção, podemos concluir que a β -CD desempenha um papel importante no processo de sorção (ver Figura 4.12). De facto, o gel Pec- β -CD/CS apresenta, de longe, a maior eficiência de remoção. A análise dos dados apresentados na Figura 4.11 permite tirar as seguintes conclusões: a) os hidrogéis não exibem seletividade quando a remoção simultânea de diferentes hidrocarbonetos é efectuada, mostrando uma eficiência de remoção parcial de 8.8(\pm 0,7) %, 17.02(\pm 1,62) % e 14.6(\pm 1.7) % e um eficiência de remoção total de 52.7(\pm 3,9) %, 102.1 (\pm 10.1) % e 87.4 (\pm 10.1) %, respectivamente, para os hidrogéis Pec/CS, Pec- β -CD/CS e Pec-PVA/CS; e b) não há dependência da eficiência de remoção parcial da concentração inicial de hidrocarbonetos na solução aquosa mista utilizada.

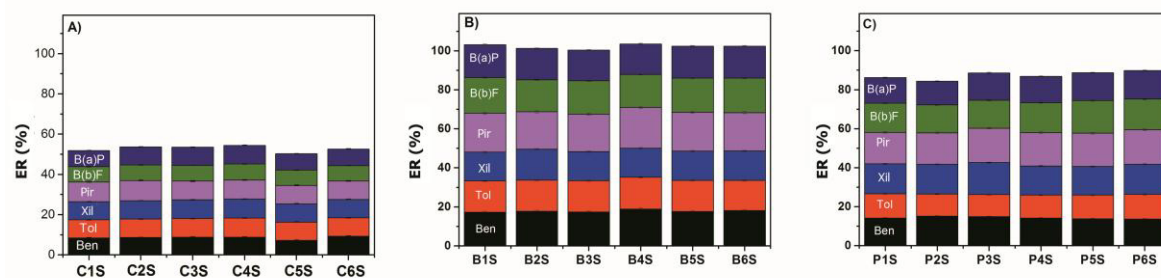


Figura 4.11. Efeito da concentração dos hidrocarbonetos aromáticos na eficiência de remoção (ER) simultânea utilizando os hidrogéis (A) Pec/CS, (B) Pec- β -CD/CS e (C) Pec-PVA/CS, a 25 °C.

4.3.6. Ciclos de sorção-dessorção

O custo de produção e a reutilização dos adsorventes são um dos parâmetros mais utilizados na avaliação de sistemas de remediação de ambientes contaminados^[303]. Além disso, os estudos de sorção-dessorção também podem fornecer informações complementares sobre o mecanismo de interação adsorvente-adsorbato.

Na Figura 4.12 podemos ver que o 2º processo de sorção é relativamente eficaz para a mistura que contém Pec-PVA. Pode-se observar também que a eficiência de remoção para B(a)P e B(b)F não varia da primeira para a segunda sorção. Por outro lado, e em particular para o gel que contém β -CD, a eficiência de remoção dos BTXs diminuiu significativamente. Uma explicação para tais evidências pode ser encontrada na análise da taxa de dessorção (Figura 4.13). B(b)F e B(a)P são significativamente dessorvidos dos hidrogéis, com uma taxa de dessorção (*DR*) superior a 82 %, enquanto o pireno é apenas moderadamente dessorvido com uma *DR* de 34 %. Por outro lado, os BTXs são significativamente retidos pelos hidrogéis. Entre eles, o benzeno é o adsorvido retido em maior quantidade, independentemente do hidrogel utilizado. Esta seletividade de ambos os géis (Pec-PVA/CS e Pec- β -CD/CS) para o benzeno não é facilmente justificada. De facto, a constante de associação para β -CD-benzeno é da mesma ordem de grandeza que a encontrada para o xileno^[271]; por outro lado, parece-nos que a fase gel produzida pela incorporação de PVA estabiliza os BTXs. Esta hipótese (entre outras possíveis) pode ser compreendida como se a presença de PVA no hidrogel possui água estruturada^[304] e de acordo com as propriedades anfífilas do PVA recentemente discutidas^[273,274], e com a dependência de $k_{2,w}$ em Q_e , estivesse permitindo uma melhor dissolução do benzeno e, em menor grau, do tolueno e xileno.

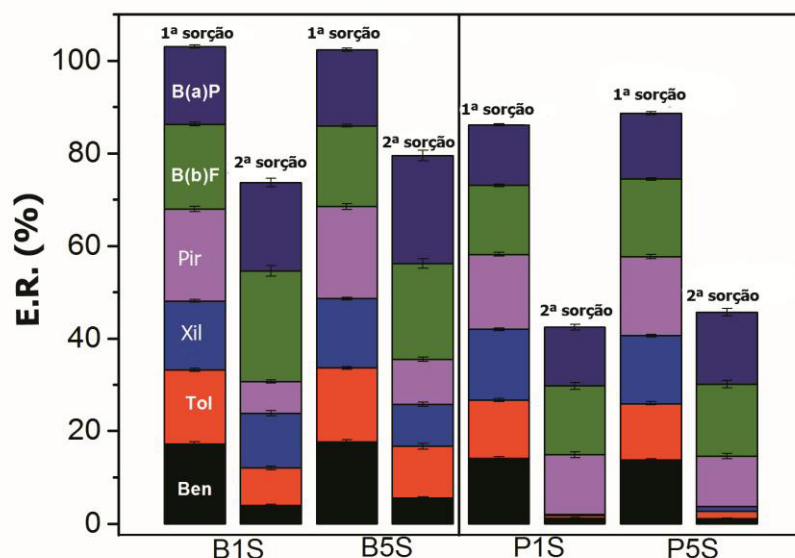


Figura 4.12. Resultados comparativos da eficiência de remoção (*ER*) dos BTXs e HPAs pelos hidrogéis (Pec- β -CD/CS (*B1* e *B5*) e Pec-PVA/CS (*P1* e *P5*)), após a primeira dessorção (Des.1). Os dados para o 1º e 2º estágios de sorção são duplicados (da Figura 4.12) para fins de comparação.

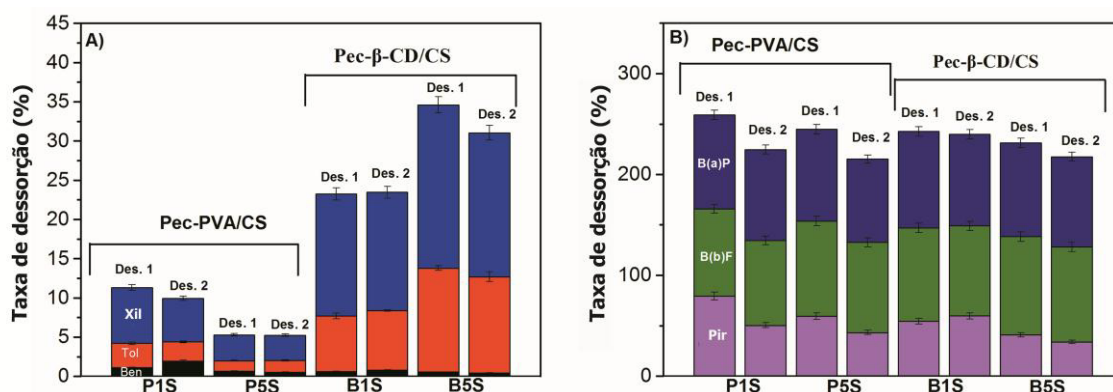


Figura 4.13. Resultados de dessorção para seis compostos orgânicos miscíveis (BTXs (A) e HPAs (B)) nos hidrogéis de Pec-PVA/CS e Pec- β -CD/CS. Temperatura e tempo de contacto com a solução MeOH:H₂O (70:30 v/v), respectivamente: 25 °C e 300 h.

4.3.7. Desempenho dos hidrogéis sintetizados em água contaminada com amostra real de um derivado de petróleo

Aqui pretendemos demonstrar a capacidade dos hidrogéis baseados na mistura Pec/CS, Pec- β -CD/CS e Pec-PVA/CS para remover eficientemente os BTXs e os HPAs duma amostra de gasolina comercial. A Tabela 4.8 resume as concentrações iniciais (C_0) dos BTXs e de alguns HPAs na amostra utilizada.

Tabela 4.8. Parâmetros de adsorção dos BTXs e HPAs numa amostra real de um derivado de petróleo (gasolina comercial diluída em metanol misturada com quantidades individuais conhecidas de BTXs e HPAs (aproximadamente 3 mg L^{-1} e 0.7 mg L^{-1} , respectivamente)), e utilizando 4 mg da amostra de hidrogel (Pec/CS, Pec- β -CD/CS e Pec-PVA/CS).

Pec/CS				
	C_0 na gasolina comercial utilizada –antes da diluição (% (m/v))	C_0 na solução adicionada (mg L^{-1})	$q_{e,\text{exp}}$ (mg g^{-1})	Eficiência de remoção (%)
Benzeno	0.09 (± 0.01)*	4.1(± 0.1)	0.046(± 0.001)	1.2(± 0.1)
Tolueno	0.75 (± 0.01)	7.4(± 0.2)	0.057(± 0.001)	0.83(± 0.04)
Xilenos	1.31 (± 0.04)	11.2(± 0.4)	0.090(± 0.002)	0.87(± 0.04)
Pireno	0.011 (± 0.001)	1.3(± 0.1)	0.052(± 0.001)	4.3(± 0.3)
B(b)F	$4.0 (\pm 0.1) \times 10^{-4}$	0.31(± 0.03)	0.007(± 0.001)	2.3(± 0.1)
B(a)P	$5.0 (\pm 0.2) \times 10^{-3}$	0.49(± 0.02)	0.034(± 0.003)	7.5(± 0.4)
Pec- β -CD/CS				
	C_0 na gasolina comercial utilizada –antes da diluição (% (m/v))	C_0 na solução adicionada (mg L^{-1})	$q_{e,\text{exp}}$ (mg g^{-1})	Eficiência de remoção (%)
Benzeno	0.09 (± 0.01)	4.9 (± 0.1)	0.175 (± 0.003)	5.5 (± 0.3)
Tolueno	0.75 (± 0.01)	9.4 (± 0.3)	0.238(± 0.004)	3.9 (± 0.2)
Xilenos	1.31 (± 0.04)	15.2(± 0.5)	0.158 (± 0.003)	1.6 (± 0.1)
Pireno	0.011 (± 0.001)	0.97(± 0.03)	0.059 (± 0.001)	9.3 (± 0.5)
B(b)F	$4.0 (\pm 0.1) \times 10^{-4}$	0.61(± 0.02)	0.036 (± 0.001)	9.0 (± 0.3)
B(a)P	$5.0 (\pm 0.2) \times 10^{-3}$	0.99(± 0.03)	0.066 (± 0.001)	10.2 (± 0.5)
Pec-PVA/CS				
	C_0 na gasolina comercial utilizada –antes da diluição (% (m/v))	C_0 na solução adicionada (mg L^{-1})	$q_{e,\text{exp}}$ (mg g^{-1})	Eficiência de remoção (%)
Benzeno	0.09 (± 0.01)	3.9 (± 0.1)	0.119 (± 0.003)	3.4 (± 0.2)
Tolueno	0.75 (± 0.01)	8.3 (± 0.2)	0.164 (± 0.003)	2.2 (± 0.2)
Xilenos	1.31 (± 0.04)	13.0 (± 0.4)	0.129 (± 0.004)	1.1 (± 0.1)
Pireno	0.011 (± 0.001)	0.49 (± 0.01)	0.026 (± 0.001)	5.8 (± 0.3)
B(b)F	$4.0 (\pm 0.1) \times 10^{-4}$	0.11 (± 0.01)	0.007(± 0.001)	6.9 (± 0.2)
B(a)P	$5.0 (\pm 0.2) \times 10^{-3}$	0.33 (± 0.01)	0.025 (± 0.001)	8.5 (± 0.3)

*valores entre parêntesis são os desvios-padrão da média

A análise da sorção simultânea apresentada na Tabela 4.8 demonstra que as eficiências de remoção cumulativa de BTXs e HPAs são, respectivamente, 2.9 e 14.1 % pelo hidrogel baseado em Pec/CS; 11 e 28.5 % no hidrogel de Pec- β -CD/CS; 6.7 e 21.2 % pelo hidrogel Pec-PVA/CS. Assim, notamos que nas amostras reais a eficiência de remoção para os BTXs é muito menor do que o valor correspondente para os HPAs em todos os hidrogéis utilizados. Esta baixa eficiência de remoção dos BTXs pode ter sido influenciada pelo número diversificado de compostos monoaromáticos presentes na gasolina comercial^[256].

Como apresentado, a presença de β -CD e PVA no hidrogel aumentou significativamente a eficiência de remoção dos hidrocarbonetos nas amostras reais, pelos materiais estudados. Esse comportamento está de acordo com os dados mostrados nas seções anteriores.

4.4. Conclusões

O trabalho apresentado neste Capítulo centra-se na síntese de pectina modificada com β -ciclodextrina e álcool polivinílico e consequente formação de hidrogéis com quitosano por coacervação, além do estudo da capacidade desses géis para a sorção simultânea de diferentes compostos aromáticos. A funcionalização da pectina foi realizada com sucesso através de reações de transesterificação. A pectina funcionalizada obtida foi então misturada com quitosano, utilizando um método de emulsão óleo-em-água, para formar hidrogéis. As misturas que continham β -CD e PVA apresentaram um grau de intumescimento 2 e 4 vezes maior do que o correspondente hidrogel Pec/CS, respectivamente. Neste caso, o PVA contribui mais significativamente para este aumento, o que pode ser atribuído ao seu tamanho e propriedades hidrofílicas. Em ambos os casos, no entanto, a funcionalização da pectina com estes compostos leva a uma diminuição nas interações eletrostáticas entre a pectina e o quitosano, levando a um aumento na plasticidade da estrutura polimérica e a uma diminuição na temperatura de degradação térmica do gel. Enquanto o PVA teve um papel importante na plastificação da estrutura polimérica, a incorporação de β -ciclodextrina demonstrou uma maior eficiência para o processo de sorção. Este último é provavelmente devido à capacidade da CD de formar estruturas supramoleculares hospedeiras com compostos aromáticos. Foi utilizado uma mistura de BTXs e três diferentes hidrocarbonetos policíclicos (Pir, B(b)F e B(a)P) com concentrações iniciais variando de 1 a 60 mg L⁻¹. As eficiências de remoção acumuladas dos géis testados para os compostos aromáticos foi de 53 (\pm 4) %, 102 (\pm 10) % e 87 (\pm

10) %, respectivamente para os hidrogéis Pec/CS, Pec- β -CD/CS e Pec-PVA/CS. A eficiência de remoção (*ER*) não é dependente da concentração inicial de adsorbatos. O processo de sorção ocorre através de um mecanismo multicamadas, não seletivo, nos três diferentes géis utilizados. A cinética de sorção segue uma cinética de 1ª ordem, sugerindo que a formação de monocamada é mais rápida que a consequente multicamada. O mecanismo de sorção para o gel Pec-PVA/CS pode ser descrito pela equação pela Equação de Freundlich, já para o gel Pec- β -CD/CS, a sorção de todos os adsorbatos é modelada pela equação de BET. Os HPAs são mais facilmente dessorvidos que os BTXs. Isso pode ser justificado por uma sorção inicial de BTXs na interface do hidrogel. Foi também testado o desempenho destes géis baseados em Pec/CS para a remoção de BTXs e HPAs de uma amostra real de gasolina. Apesar da alta complexidade da mistura, as *ER* dos seis diferentes adsorbatos apresentam valores não desprezíveis, para as misturas compostas; isso fornece boas pistas para o desenvolvimento de hidrogéis para tratar de questões ambientais.

Capítulo 5

ESTUDOS DE SORÇÃO DE BTXs E HPAs COM HIDROGÉIS BASEADOS EM QUITOSANO, PVA E ANDRIDO MALEICO- β -CD.

5.1. Introdução.....	110
5.2. Materiais e métodos.....	112
5.2.1. Materiais.....	112
5.2.2. Síntese e caracterização do monómero funcional de β -ciclodextrina e anidrido maleico (MA- β -CD).....	112
5.2.3. Preparação dos hidrogéis.....	113
5.2.4. Caracterização dos hidrogéis.....	115
5.2.4.1. Estudos de equilíbrio de intumescimento.....	115
5.2.4.2. Caracterizações.....	115
5.2.5 Estudos de sorção.....	116
5.2.5.1. Isotérmicas de sorção.....	116
5.2.5.2. Hidrogéis de referência (brancos).....	116
5.2.5.3. Cinéticas de sorção.....	118
5.2.6. Reutilização dos hidrogéis.....	118
5.2.7. Procedimento analítico.....	119
5.3. Resultados e discussão.....	119
5.3.1. Síntese do monómero funcional de ciclodextrina e anidrido maleico (MA- β -CD).....	119
5.3.2. Grau de intumescimento.....	121
5.3.3. Planeamento experimental e análise estatística.....	123
5.3.4. Caracterização dos hidrogéis.....	125
5.3.4.1. Análise termogravimétrica (TGA).....	125
5.3.4.2. Análise espectroscopia de FTIR-ATR.....	126
5.3.4.3. Estudos morfológicos de superfície.....	127
5.3.4.4. Propriedades reológicas.....	128
5.4. Caracterização dos hidrogéis.....	129
5.4.1. Cinéticas de sorção.....	129
5.4.2. Isotérmicas de sorção.....	134
5.4.3. Ciclos de sorção/dessorção.....	138
5.4.4. Desempenho de remoção dos hidrogéis para água contaminada com amostra de petróleo real.....	139
5.5. Conclusões.....	140

5.1. Introdução

No Capítulo anterior foi descrito a utilização de misturas de quitosano com pectina funcionalizada na sorção de misturas de hidrocarbonetos aromáticos. No presente Capítulo, pretendemos analisar qual o efeito do método de gelificação na eficiência de remoção simultânea dos hidrocarbonetos monocíclicos (BTXs) e policíclicos aromáticos (pireno, B(b)F e B(a)P). Para tal utilizamos a metodologia de congelamento/descongelamento^[305] na síntese dos géis baseados em álcool polivinílico (PVA), quitosano e β -ciclodextrina.

PVA é um polímero sintético utilizado numa ampla gama de aplicações, incluindo o fabrico de resinas, fármacos, produtos de papel, têxteis, agentes de revestimento e na confecção de fios cirúrgicos^[306]. O PVA é atóxico, possui características bioadesivas e anfifílicas e é de fácil processamento^[274,306,307]. Essas propriedades, aliadas às suas características anfifílicas^[273,274] contribuem para que esse material seja comumente utilizado em formulações. O PVA é ainda, um dos poucos polímeros vinílicos, com um elevado grau de biodegradação, o que contribui para o seu baixíssimo impacto ambiental^[306,308]. Vários microrganismos presentes em aterros sanitários e no solo, através de processos enzimáticos, são capazes de degradar o PVA em ácido acético^[306,308]. Essa propriedade contribui para o uso desse material em aplicações ambientais.

Hidrogéis físicos baseados em PVA e preparados pela metodologia de congelamento/descongelamento^[305] apresentam características únicas, tais como melhor resistência mecânica e estabilidade térmica do que os hidrogéis de PVA obtidos por outros métodos^[309,310], além duma aparência branca e opaca, devido a estrutura porosa heterogénea presente nesse material^[307]. Os géis de PVA assim sintetizados, conservam a sua forma original, mas podem ser intumescidos por até seis vezes o seu tamanho inicial. Esse comportamento indica a natureza elástica e a alta força mecânica do gel^[311]. É importante salientar que, muitas dessas propriedades dependem do peso molecular do PVA utilizado, da concentração da solução aquosa, da temperatura e do tempo de congelamento, além do número de ciclos de congelamento-descongelamento utilizados^[311].

Por outro lado, é amplamente reconhecido que a ciclodextrina (CD) pode formar complexos com uma variedade de substâncias em sua cavidade hidrofóbica^[312,313].

Entretanto, com o objectivo de se estudar o comportamento do aumento do

número de sítios de ligação da CD e, conseqüentemente, a capacidade de sorção quando esse material modificado é utilizado (ciclodextrinas como uma unidade estrutural definida), o hidroxilo externo da CD pode ser desprotonado em meio anidro (*N,N*-dimetilformamida (DMF)) e na presença de ácido sulfúrico diluído, fazendo reagir a CD com o anidrido maléico, obtendo-se o monómero anfifílico β -ciclodextrina-anidrido maleico (MA- β -CD)^[312,314]. O MA- β -CD já foi testado com sucesso na remoção de metais e no derrame de óleo, assim como libertação controlada de fármacos^[282,315,316].

É importante destacar que quando a CD é polimerizada, esta se torna mais estável, e assim pode ser utilizada no isolamento ou na remoção de compostos menores^[312,317]. No entanto, os polímeros de CD, possuem baixa solubilidade em água e, portanto, não são geralmente eficientes na remoção de, por exemplo, compostos poluentes em efluentes^[314]. Todavia, o monómero MA- β -CD, talvez devido à sua característica anfifílica, é solúvel em água^[282,312], o que proporciona a aplicação ambiental futura desse produto.

Conforme já foi discutido anteriormente, o quitosano (CS) é um polissacarídeo nitrogenado que é obtido por desacetilação do grupo acetamida, presente na estrutura da quitina^[318]. O CS é um biopolímero promissor, tanto pelas suas propriedades físicas (não-toxicidade, estrutura macromolecular, biodegradabilidade, biocompatibilidade, baixo custo, entre outras), mas também devido ao seu grande potencial de adsorção e pela existência de posições modificáveis em sua estrutura química^[261,319,320]. O CS possui aplicações em muitas áreas, tais como agricultura, indústrias alimentícia, têxtil e farmacêutica, no desenvolvimento de cosméticos e biomateriais, tais como géis, filmes e membranas poliméricas^[290,319]. Esse material vem sendo descrito como eficaz na remoção de vários poluentes (*i.e.*, iões metálicos, corantes, compostos farmacêuticos, pesticidas, etc.), presentes em águas residuais e na água do mar^[319].

Portanto, o efeito sinérgico do PVA e quitosano, associado à incorporação do monómero β -ciclodextrina-anidrido maleico (MA- β -CD) fornecerá um novo material com características anfifílicas^[274].

A influência da quantidade de quitosano e MA- β -CD, e suas interações nas propriedades de intumescimento dos hidrogéis em diferentes formulações também foram avaliadas. O desempenho dos hidrogéis na sorção simultânea dos BTXs e dos HPAs selecionados foi estudado e os respectivos resultados serão discutidos.

É interessante notar que em água, o gel de PVA é essencialmente insolúvel, mas pode sofrer significativo intumescimento^[125,311,321]. Já foi demonstrado que a sorção de

alguns poluentes está diretamente relacionada com o grau de intumescimento do material adsorvente utilizado, *i.e.*, quanto mais fluido entrar na matriz polimérica (quer em termos de permeabilidade, quer em termos de sorção), mais poluentes serão removidos^[322]. Portanto, objetivando futuras aplicações ambientais do material sintetizado, o grau de intumescimento do hidrogel de PVA/quitosano/anidrido maléico- β -CD foi avaliado. Finalmente, a capacidade deste hidrogel para a remoção de BTXs e HPAs de uma amostra real de gasolina foi medida e discutida.

5.2. Materiais e métodos

5.2.1. Materiais

β -ciclodextrina (β -CD) (> 98 %), álcool polivinílico (PVA) (peso molecular médio de 13.000; 98-98.8 mol %), *N,N*-dimetilformamida (DMF) (99 %), acetona (99.5 %), metanol (grau HPLC) e clorofórmio (99 %) foram obtidos de Sigma-Aldrich (Alemanha). Anidrido maleico (MA) (99 %) foi fornecido pela Acros Organics (Bélgica). Quitosano com grau de acetilação (DA) de 15 % mol (peso molecular médio de 87×10^3 g mol⁻¹) foi adquirido da Golden-Shell Biochemical (China). O acetonitrilo foi adquirido da Fisher Scientific (Reino Unido).

BTXs - Benzeno (Ben) (> 99.7 %) e xileno (Xil) (mistura de isómeros) (> 97 %) foram adquiridos da Merck KGaA (Alemanha), tolueno (Tol) (> 99.8 %) foram obtidos da Lab-Scan (Polónia). HPAs - Pireno (Pir) grau GC (> 97 %), benzo(b)fluoranteno (B(b)F) grau HPLC (> 98 %) e benzo(a)pireno (B(a)P) (> 96 %) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (Alemanha).

A água ultrapura usada foi obtida de um sistema Millipore[®]. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação adicional.

5.2.2. Síntese e caracterização do monómero funcional de β -ciclodextrina e anidrido maleico (MA- β -CD)

O anidrido maléico- β -ciclodextrina (MA- β -CD) (Figura 5.1) foi sintetizado seguindo uma metodologia descrita anteriormente^[282,315]. Resumidamente, β -CD (5.71 g) e MA (4.9 g) foram dissolvidos em 30 mL de DMF seco e agitados num balão cónico, durante 12 horas a 80 °C, sob atmosfera de azoto. A reacção foi arrefecida até à temperatura ambiente e o produto foi precipitado com clorofórmio. O precipitado foi em

seguida filtrado e lavado com acetona várias vezes e depois seco a vácuo à temperatura ambiente, durante 24 horas. O sólido resultante (MA- β -CD) apresentou uma coloração amarela. Foi obtido um rendimento de síntese de 73 %.

Um espectro de ressonância magnética nuclear (^1H -RMN) do MA- β -CD foi registado no espectrómetro RMN *Bruker Avance III 400*, dissolvendo as amostras em óxido de deutério (D_2O , substituição isotópica > 99.9 % da Eurisotop). Utilizou-se como referência interna o TSP (ácido 3-(trimetilsilil)-2,2',3,3'-tetra deuteriopropiónico), obtido da *EurisoTop* (concentração < 1 μM).

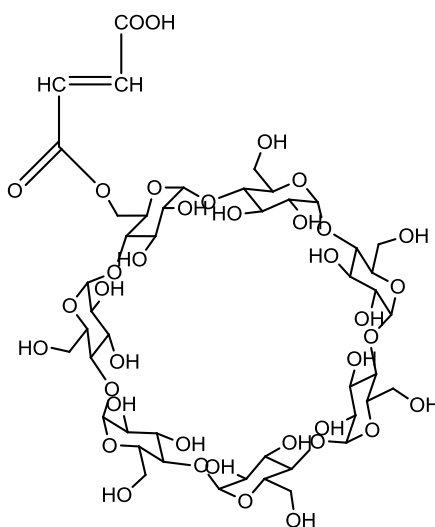


Figura 5.1. Estrutura do monómero MA- β -CD.

5.2.3. Preparação dos hidrogéis

Para a obtenção duma solução de PVA (10 % *m/v*), o PVA foi adicionado em água ultrapura e aquecido a 80 °C, durante 1 hora. O quitosano (CS) (3 % *m/v*) foi dissolvido numa quantidade adequada de tampão acetato. O MA- β -CD obtido na secção 2.2.2 foi utilizado sem preparação adicional.

Para avaliar a influência de factores, tais como a concentração de CS e MA- β -CD, e suas interações nas propriedades de intumescimento dos hidrogéis, foi realizada um planeamento de superfície de resposta em estrela com dois factores, para estimativa do erro experimental (Tabela 5.1).

A análise da significância dos efeitos das variáveis independentes (MA- β -CD e CS) no grau de intumescimento, foi avaliada através do software Design Expert[®] (versão de teste). Foi realizada a análise da variância unidirecional (ANOVA) dos resultados obtidos, bem como foi realizado procedimentos de optimização gráfica. Neste contexto,

utilizou-se o teste *F* como critério para validar a significância estatística dos modelos obtidos com um nível de confiança de 95 %.

Tabela 5.1. Formulação dos hidrogéis compostos.

	CS (% v/v)	MA- β -CD (% m/v)	PVA (% v/v)
1	0.05 (-1.41)*	5.75 (0)	94.2
2	1.70 (-1)	1.70 (-1)	96.6
3	1.70 (-1)	9.75 (+1)	88.55
4	5.75 (0)	11.40 (+1.41)	82.85
5	5.75 (0)	0.05 (-1.41)	94.2
6	5.75 (0)	5.75 (0)	88.5
7	9.75 (+1)	1.70 (-1)	88.55
8	9.75 (+1)	9.75 (+1)	80.5
9	11.40 (+1.41)	5.75 (0)	82.85
PVA	0	0	100

*Os valores dentro dos parêntesis correspondem aos níveis do estudo fatorial.

De acordo com a razão de formulação projectada (ver Tabela 5.1), as soluções mistas de CS, MA- β -CD e PVA foram agitadas durante 60 minutos - tempo necessário para se obter uma solução homogênea. Em seguida, 1 mL da mistura foi colocado em placas de cultura (ver Figura 5.2(A)) e mantido a -20 °C para congelar por 16 horas, seguindo-se o descongelamento à temperatura ambiente por 8 horas. Este ciclo de congelação-descongelação foi repetido mais duas vezes^[323]. O gel obtido foi seco durante 24 horas, num sistema de liofilização por vácuo *Free Zone 4.5 Liter Benchtop* (EUA) (ver Figura 5.2(B)).

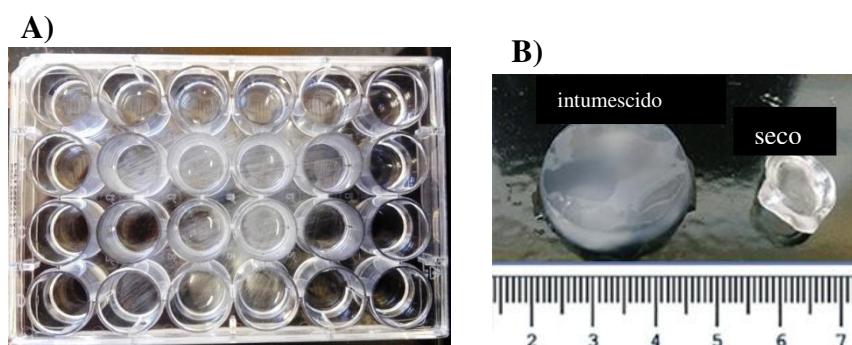


Figura 5.2. (A) Mistura de CS, PVA e MA- β -CD em poços de placas de cultura de células, antes dos ciclos de congelamento-descongelamento. (B) Hidrogéis de CS/PVA/MA- β -CD, intumescido em água ultrapura e seco, respectivamente; a escala é dada em centímetros.

5.2.4. Caracterização dos hidrogéis

5.2.4.1. Estudos de equilíbrio de intumescimento

A contribuição de diferentes factores (concentração de quitosano e MA- β -CD (ver secção 5.2.3) para os valores de equilíbrio de intumescimento (Q) dos hidrogéis, a 25 °C e em água ultrapura, foi avaliada.

Para a determinação de Q , os hidrogéis pós-síntese e secos (ver Tabela 5.1) foram pesados numa balança analítica e depois colocados para intumescer em 40 mL de água ultrapura. Para cada medição correspondente ao tempo t , os hidrogéis foram retirados do meio de intumescimento, as superfícies destes secas para a remoção do excesso de água e novamente pesados^[324].

O intumescimento dos hidrogéis em água (quer em termos de equilíbrio, quer em termos de cinética) foi estudado medindo-se a massa do gel intumescido e do xerogel (Figura 5.2), usando a Eqn. (4.1) (ver Capítulo 4) e seguindo um procedimento descrito num trabalho anterior^[281].

5.2.4.2. Caracterizações

Os hidrogéis que apresentaram menor, intermédio e maior grau de intumescimento (ver secção 5.3.2) foram avaliados por diferentes técnicas. Os termogramas foram obtidos através dum analisador termogravimétrico TG 209 F3 Tarsus (*Netzsch Instruments*). Para tal, as amostras (de cerca de 10 mg) foram pesadas em cadinhos de alumina e aquecidas numa gama de temperaturas de 30 a 900 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera de N₂ (caudal de 20 mL min⁻¹). Os espectros de reflexão total atenuada no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) foram obtidos num espectrómetro *Varian Cary 630*, com um número de onda que variou de 500 a 4000 cm⁻¹. As morfologias da superfície das amostras de hidrogel foram observadas por microscopia electrónica de varrimento (SEM), usando um *Tescan-Vegas 3*. Para isso, as amostras foram previamente liofilizadas e revestidas por pulverização catódica com uma fina camada de ouro.

As medidas reológicas foram efectuadas num reómetro *Thermo Scientific HaakeMars III*, com ajuste automático de gap e medição por cone-placa (35 mm, 1°). O controle de temperatura (± 0.1 °C) foi obtido utilizando uma unidade Peltier. As propriedades reológicas dos hidrogéis foram determinadas através de medidas oscilatórias. Um varrimento de amplitude (1-200 Pa) a frequência constante (1 Hz) foi

inicialmente realizada para garantir que a tensão selecionada (20 Pa) esteja dentro da região viscoelástica linear. Em seguida, foi realizada um varrimento de frequência oscilatória ($0.1-10 \text{ s}^{-1}$), a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, para medir os módulos de armazenamento e de perda, respectivamente G' e G'' . Os módulos G' e G'' foram também analisados em função da temperatura ($20-60 \text{ }^\circ\text{C}$).

5.2.5. Estudos de sorção

Uma solução inicial de BTXs e HPAs numa concentração de 100 mg L^{-1} foi preparada, dissolvendo-se, em metanol, quantidades individualmente calculadas de cada analito; as soluções foram armazenadas num vidro âmbar, a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$. A solução-mãe foi então diluída em solução de água ultrapura:metanol ($70:30 \text{ v/v}$) para se obter as soluções de trabalho em concentrações apropriadas.

5.2.5.1. Isotérmicas de sorção

Na determinação de isotérmicas de sorção, soluções mistas de BTXs e HPAs (ver Tabela 5.2), num volume de 40 mL, foram mantidas em contacto com cerca de 100 mg de hidrogéis de PVA/CS/MA- β -CD. Os frascos foram cobertos com folhas de alumínio para evitar a oxidação e fotodegradação dos HPAs^[214] e foram mantidos herméticos para evitar a volatilização dos hidrocarbonetos. Para conter a dispersão do hidrogel foram utilizados sacos de chá de Nylon (tela de malha de 100 mesh)^[215,216]. Para garantir que o equilíbrio de sorção seja atingido a temperatura constante foi utilizado um banho termostático *VelpScientifica* a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Os sistemas sólido-líquido foram mantidos sob agitação constante (450 rpm), durante aproximadamente 20 horas.

Para fins de comparação, foram utilizados os hidrogéis que apresentaram menor, intermédio e maior grau de intumescimento (secção 5.3.2).

A capacidade de adsorção (q_e), expressa como a remoção de adsorbato por unidade de massa de adsorvente (mg g^{-1}), foi calculada de acordo com a Eqn. (3.1). A eficiência de remoção (ER) foi calculada de acordo com a Eqn. (3.2) - ver Capítulo 3.

5.2.5.2. Hidrogéis de referência (*brancos*)

Para avaliar a influência individual dos constituintes PVA, CS e MA- β -CD na eficiência de remoção (ER) dos BTXs e HPAs, foram preparados hidrogéis de PVA ($10 \text{ } \%$ m/v) e hidrogéis de PVA/CS e PVA/MA- β -CD (quantidades de CS e MA- β -CD

respectivamente encontradas nos correspondentes géis PVA/CS/MA- β -CD com diferentes graus de intumescimento (menor (*LS*), intermédio (*IS*) e maior (*HS*)). A Tabela 5.2 apresenta as concentrações iniciais dos hidrocarbonetos aromáticos utilizados na sorção utilizando estes hidrogéis de referência.

Tabela 5.2. Composição das soluções mistas de BTXs e HPAs utilizadas na obtenção das isotérmicas de sorção a 25 °C.

Hidrogéis	C_0 (mg L ⁻¹)					
	Benzeno	Tolueno	Xilenos	Pireno	B(b)F	B(a)P
LS**						
L1S	6.2 (±0.2)	4.2 (±0.1)	4.5 (±0.1)	0.49 (±0.01)	0.73 (±0.02)	1.9 (±0.1)
L2S	9.3 (±0.2)	6.3 (±0.2)	6.8 (±0.2)	0.74 (±0.02)	1.08 (±0.03)	2.6 (±0.1)
L3S	18.6 (±0.4)	12.6 (±0.3)	13.6 (±0.3)	1.5 (±0.3)	2.2 (±0.1)	5.6 (±0.1)
L4S	26.3 (±0.4)	17.5 (±0.4)	19.2 (±0.4)	2.3 (±0.1)	3.2 (±0.2)	6.1 (±0.2)
L5S	39.4 (±0.7)	26.2 (±0.5)	29 (±1)	3.5 (±0.1)	4.6 (±0.1)	7.3 (±0.2)
L6S	43.3 (±1.3)	31.4 (±0.9)	35 (±1)	4.2 (±0.1)	5.4 (±0.2)	8.1 (±0.2)
L7S	51.2 (±2.6)	50.4 (±1.5)	51.2 (±1)	6.1 (±0.3)	7.5 (±0.2)	10.05 (±0.20)
IS**						
I1S	6.9 (±0.3)	8.4 (±0.4)	13.1 (±0.7)	3.4 (±0.2)	2.4 (±0.1)	1.2 (±0.1)
I2S	10.0 (±0.3)	10.2 (±0.3)	14.4 (±0.4)	4.2 (±0.1)	4.2 (±0.1)	3.4 (±0.1)
I3S	12.7 (±0.4)	12.5 (±0.4)	15.9 (±0.5)	4.8 (±0.1)	4.4 (±0.1)	4.2 (±0.1)
I4S	24.1 (±1.2)	23.8 (±1.2)	33.7 (±1.5)	9.1 (±0.5)	8.4 (±0.4)	7.1 (±0.2)
I5S	32.03 (±0.96)	30.9 (±1.2)	40.1 (±0.2)	12.1 (±0.3)	11.2 (±0.3)	7.9 (±0.4)
I6S	48.1 (±1.2)	48 (±1)	50.1 (±1.5)	15.1 (±0.4)	13.9 (±0.4)	8.9 (±0.3)
I7S	52.8 (±1.1)	52.4 (±1.1)	55.1 (±1.2)	16.6 (±0.3)	15.4 (±0.3)	9.7 (±0.2)
HS**						
H1S	8.2 (±0.3)	5.9(±0.2)	6.4 (±0.2)	0.70 (±0.02)	0.90 (±0.03)	1.1 (±0.1)
H2S	10.7 (±0.5)	7.7(±0.2)	8.3 (±0.4)	0.84 (±0.04)	1.0 (±0.1)	1.4 (±0.1)
H3S	17.2 (±0.3)	12.4(±0.2)	13.4 (±0.3)	1.48 (±0.03)	1.91 (±0.04)	4.7 (±0.2)
H4S	21.9 (±0.2)	15.9(±0.4)	17.1 (±0.4)	2.1 (±0.1)	2.5 (±0.1)	5.9 (±0.2)
H5S	32.1 (±0.9)	23.2(±0.7)	25.1 (±0.8)	2.9 (±0.2)	3.6 (±0.2)	8.6 (±0.1)
H6S	41.6 (±0.8)	30.2(±0.6)	32.5 (±0.7)	3.8 (±0.2)	4.7 (±0.2)	11.2 (±0.2)
H7S	58.2 (±1.2)	42.3(±0.8)	45.5 (±0.9)	5.3 (±0.2)	6.6 (±0.2)	15.7 (±0.3)
Referência (brancos)						
PVA (10 % m/v)	33.52(±1.01)	30.9(±0.6)	34.35(±1.03)	4.9(±0.2)	4.3(±0.1)	7.3(±0.2)
PVA/CS LS	42.6(±1.3)	26.5(±0.8)	28.8(±0.9)	3.1(±0.1)	4.6(±0.1)	7.9(±0.2)
PVA/CS IS	29.1(±0.9)	26.3(±0.5)	26.5(±0.8)	4.6(±0.1)	4.8(±0.1)	5.5(±0.2)
PVA/CS LS	42.6(±1.3)	29.8(±0.6)	32.7(±0.9)	3.9(±0.1)	4.8(±0.1)	7.8(±0.2)
PVA/MA- β -CD LS	33.1(±0.9)	31.2(±0.6)	34.19(±1.03)	5.1(±0.2)	4.5(±0.1)	6.9(±0.2)
PVA/MA- β -CD IS	6.4(±0.2)	9.6(±0.2)	13.5(±0.4)	3.8(±0.1)	4.1(±0.1)	1.18(±0.04)
PVA/MA- β -CD HS	16.3(±0.5)	17.8(±0.4)	25.3(±0.8)	6.9(±0.2)	5.5(±0.2)	3.1(±0.1)

*valores entre parêntesis correspondem aos desvios padrão da média. **Hidrogel PVA/CS/MA- β -CD que apresentou menor (*LS*), intermédio (*IS*) e maior grau de intumescimento (*HS*).

5.2.5.3. Cinéticas de sorção

As cinéticas de sorção foram realizadas a 25 °C utilizando-se um banho termostático (*Velp Scientifica*) sob agitação contínua (450 rpm) até se atingir o equilíbrio de sorção. Para cada cinética de sorção, nos frascos foram adicionadas soluções de BTXs e HPAs (40 mL) em diferentes concentrações (ver Tabela 5.3). Em seguida, as misturas foram deixadas em contacto com os hidrogéis baseados em PVA/CS/MA- β -CD (*IS*) (cerca de 100 mg). Outros detalhes experimentais foram semelhantes aos descritos para as isotérmicas de sorção (secção 5.2.5.1).

Tabela 5.3. Composição das soluções mistas de BTXs e HPAs utilizadas nas experiências de cinética de sorção a 25 °C.

	C_0 (mg L ⁻¹)					
	Benzeno	Tolueno	Xilenos	Pireno	B(b)F	B(a)P
IS**						
I1K	6.9 (± 0.2)*	8.4 (± 0.3)	8.1 (± 0.4)	2.2 (± 0.1)	2.4 (± 0.1)	2.2 (± 0.1)
I2K	9.9 (± 0.3)	10.2 (± 0.3)	14.4 (± 0.4)	4.0 (± 0.1)	4.3 (± 0.1)	4.7 (± 0.1)
I3K	12.7 (± 0.4)	12.5 (± 0.4)	15.9 (± 0.5)	6.3 (± 0.1)	6.2 (± 0.1)	5.9 (± 0.1)
I4K	32 (± 1)	32 (± 1)	33.4 (± 0.9)	10.1 (± 0.3)	9.31 (± 0.36)	9.9 (± 0.2)
I5K	48.1 (± 1.4)	48.0 (± 1.2)	50.1 (± 1.5)	15.1 (± 0.5)	13.9 (± 0.4)	13.0 (± 0.3)

*valores entre parêntesis correspondem aos desvios padrão da média. **Hidrogel de PVA/CS/MA- β -CD que apresentou grau de intumescimento intermédio (*IS*).

5.2.6. Reutilização dos hidrogéis

Foram realizados ciclos de sorção/dessorção de hidrocarbonetos aromáticos; para isso, hidrogéis de PVA/CS/MA- β -CD com grau intermédio de intumescimento, previamente carregados com BTXs e HPAs, foram colectados e transferidos para tubos de vidro contendo 40 mL duma mistura MeOH:H₂O (70:30 v/v) acidificada para pH 3 (utilizando HCl (1 M)), e deixada em agitação (a 450 rpm) durante ~300 horas, a 25 °C (rotulada como *Des. 1*). As concentrações de BTXs e HPAs foram então medidas através dum HPLC e a taxa de dessorção (*DR*) foi calculada de acordo com a Eqn. (3.3) – ver Capítulo 3.

Os hidrogéis utilizados no processo de dessorção (*Des. 1*) foram colocados novamente em contacto com as soluções mistas de BTXs e HPAs em MeOH:H₂O (70:30 v/v), conforme descrito anteriormente. Após quatro dias de contacto, uma nova dessorção (*Des. 2*) foi concluída e as concentrações dos hidrocarbonetos (BTXs e HPAs) foram obtidas usando o mesmo procedimento descrito anteriormente para o processo *Des. 1*.

5.2.7. Procedimento analítico

Em todos os estudos de sorção e desorção, a análise dos BTXs (benzeno, tolueno e xilenos) e alguns HPAs (pireno, benzo(b)fluoranteno e benzo(a)pireno) foi realizada num sistema de *HPLC Elite (VWR-Hitachi)* da *LaChrom* (Japão) equipado com um detetor de arranjo de diodos (DAD), amostrador automático, degasseificador e forno para coluna, de acordo com o método previamente otimizado^[277] e descrito no Capítulo 2.

Os resultados foram obtidos a partir duma separação dos analitos utilizando uma coluna analítica (0.25 m × 4.6 mm, 5 μm) Purospher® Star RP-18 *endcapped* (Merck-Millipore, Alemanha). O processamento dos dados foi efectuado utilizando o *software EZChrom Elite* (Agilent, EUA). Curvas de calibração foram preparadas diariamente com cada uma das soluções de hidrocarbonetos.

Resumidamente, as soluções aquosas dos HPAs e BTXs foram analisadas num sistema de HPLC, em modo gradiente, utilizando uma mistura ternária como fase móvel (acetoneitrilo, metanol e água ultrapura) por injeção directa de cada amostra (20 μL) e a taxa de fluxo foi mantida em 1.5 mL min⁻¹. Os comprimentos de onda de detecção dos BTXs e HPAs foram determinados analiticamente nos seguintes comprimentos de onda: (λ (Ben) = 207 nm, λ (Tol) e λ (Xil) = 211 nm, λ (Pir) = 239 nm, λ (B(b)F) e λ (B(a)P) = 256 nm).

5.3. Resultados e discussão

5.3.1. Síntese do monómero funcional de ciclodextrina e anidrido maleico (MA-β-CD)

O monómero funcional de ciclodextrina e anidrido maleico sintetizado foi caracterizado através de espectroscopia de RMN por comparação dos espectros de β-CD, MA e MA-β-CD, que são apresentados na Figura 5.3. O espectro de ¹H-RMN de β-CD apresenta ressonâncias que ocorrem em δ 3.77-3.88 ppm atribuídas aos átomos H₃, localizados na cavidade da β-CD. Adicionalmente, a ressonância em δ 4.99 ppm é atribuída aos átomos H₁ (localizados fora da cavidade da β-CD e entre os átomos H₄ e H₂)^[282]. As ressonâncias sobrepostas dos átomos H₅, H₆ e H_{6'} são encontradas a δ 3.66-3.76 ppm^[282,283]. Ainda nos espectros de ¹H-RMN, os prótons do composto anidrido maleico podem ser encontrados em δ 6.34 ppm^[325]. A ressonância a δ 6.28 ppm pode ser visualizada no espectro de MA-β-CD e é atribuída ao anidrido maleico. Ressonâncias a δ

4.99 ppm e δ 3.86-3.55 ppm também foram observadas em tal espectro e correspondem à β -CD. Estes resultados provam que a modificação química esperada ocorreu efetivamente na estrutura da β -CD com a inserção do MA.

A composição do monômero funcional de ciclodextrina (MA- β -CD) a partir dos espectros de ^1H -RMN foi calculada usando a equação definida num trabalho anterior^[285], encontrou-se que a β -CD foi modificada com ~28 % de MA.

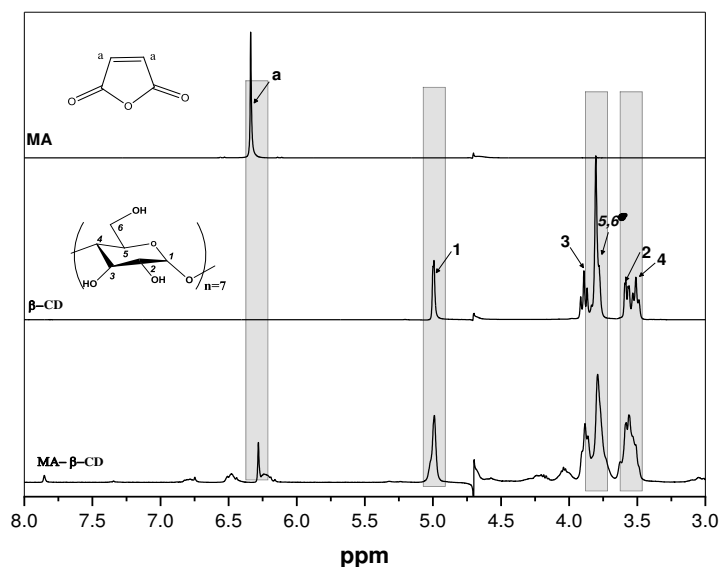


Figura 5.3. Espectro de ^1H -RMN de β -CD, MA e MA- β -CD em D_2O .

Análises de FTIR também foram realizadas para determinar as interações entre MA e β -CD. A Figura 5.4. mostra o espectro de FTIR de β -CD(I), MA(II) e MA- β -CD(III). Os espectros de β -CD podem ser caracterizados pelas seguintes bandas vibracionais: (i) a banda larga observada em 3408 cm^{-1} e a banda a 2928 cm^{-1} , respectivamente atribuídas à vibração de estiramento de OH e ao estiramento de grupos alquílicos C-H da β -CD e (ii) a banda observada em 1648 cm^{-1} é atribuída ao estiramento assimétrico C-O e a que ocorre em 1030 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-O^[4,289,290].

Para o MA (i) o pico fraco em 1586 cm^{-1} é devido ao estiramento C=C; (ii) uma banda intensa em 1772 cm^{-1} e uma banda fraca em 1856 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento simétrico e assimétrico de C=O respectivamente; (iii) a banda em 3190 cm^{-1} foi atribuída às vibrações de estiramento do C-H^[4,326].

O espectro de FTIR do MA- β -CD apresenta picos característicos em 1064 , 1659 e 2940 cm^{-1} , atribuídos ao estiramento de C-O, estiramento assimétrico das ligações C-O e

C-H e de grupos alquilo da β -CD, respectivamente, sugerindo que a estrutura de β -CD não foi destruída após a ligação com anidrido maleico^[327]. Além disso, os picos em 1659 e 1737 cm^{-1} atribuídos ao MA, podem evidenciar a inclusão do MA na estrutura da β -CD^[320,328-331]. Podemos concluir, que tanto a espectroscopia de ^1H -RMN como a de FTIR revelaram a ocorrência da modificação da β -CD com o MA.

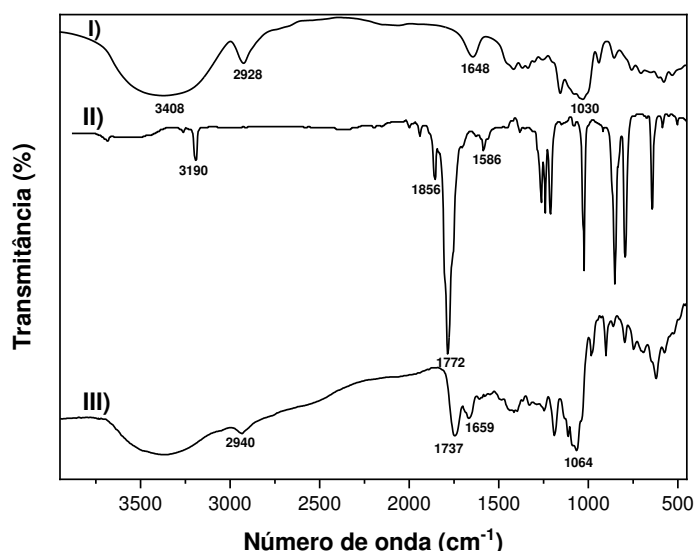


Figura 5.4. Espectro FTIR-ATR de β -CD, MA e MA- β -CD (I, II e III), respectivamente.

5.3.2. Grau de intumescimento

O efeito do CS e MA- β -CD na estrutura de hidrogéis foi adicionalmente analisado pela medição do grau de intumescimento em água ultrapura, a 25 °C (Figura 5.5). Pode-se verificar que a presença dos diversos componentes dos hidrogéis, pode afectar significativamente a capacidade de intumescimento do hidrogel (ver valores de Q_e na Tabela 5.4). Observa-se com o tempo, um aumento do volume de água sorvido, para todos os sistemas, principalmente para a formulação 8, enquanto o menor aumento de intumescimento foi verificado para a formulação 3. Estes resultados demonstram a dependência do grau de intumescimento e cinética de intumescimento da composição do hidrogel, o que está de acordo com dados obtidos através de imagens de SEM e dados de TGA e análise de variância, que será discutido posteriormente. Seria provável que os compostos anfífilicos β -CD e PVA contribuíssem para a incidência de misturas mais porosas e heterogêneas e, portanto, a sua hidrofiliçidade fosse superior, pois apresentaram maior capacidade de intumescimento em algumas formulações^[274,318,332].

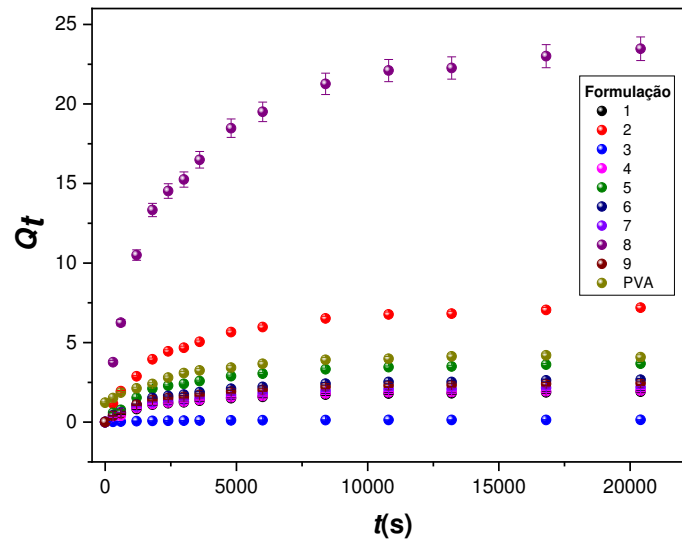


Figura 5.5. Cinéticas de intumescimento de hidrogéis de PVA/CS/MA-β-CD (Tabela 5.1) em água, a 25 °C.

A fim de se obter uma análise mais detalhada sobre o mecanismo de sorção de água, as cinéticas de intumescimento foram avaliadas utilizando equações linearizadas de cinéticas de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem descritas nas Eqs. (4.2) e (4.3) – ver Capítulo 4. Os valores dos ajustes são apresentados na tabela 5.4. O melhor modelo foi escolhido através do critério de informação de Akaike (AIC), utilizando a Eqn. (4.4) - ver Capítulo 4.

Tabela 5.4. Parâmetros cinéticos de intumescimento do gel de PVA/CS/MA-β-CD por sorção de água ultrapura a 25 °C (ver Tabela 5.1).

Form.	Eqn. (4.2)				Eqn. (4.3)		
	$Q_{e,exp}$	$Q_{e,1}$	$k_{1,w} (10^{-4} s^{-1})$	AIC	$Q_{e,2}$	$k_{2,w} (10^{-5} s^{-1})$	AIC
1	1.91 (±0.04)	1.3 (±0.1)	2.1 (±0.1)	4.46	2.10 (±0.04)	0.02 (±0.01)	9.48
2	7.2 (±0.1)	4.9 (±0.1)	2.2 (±0.1)	4.44	7.92 (±0.01)	0.003 (±0.002)	8.30
3	0.14 (±0.04)	0.1 (±0.1)	2.2 (±0.1)	4.5	0.16 (±0.04)	1.23 (±0.02)	11.79
4	1.98 (±0.03)	1.4 (±0.1)	2.2 (±0.1)	4.46	2.2 (±0.1)	0.02 (±0.06)	10.12
5	3.7 (±0.1)	2.6 (±0.1)	2.3 (±0.1)	4.38	4.07 (±0.02)	0.08 (±0.03)	9.4
6	2.7 (±0.1)	2.0 (±0.1)	2.3 (±0.1)	4.46	2.94 (±0.03)	0.04 (±0.01)	9.45
7	2.2 (±0.1)	1.6 (±0.1)	2.3 (±0.1)	4.36	2.41 (±0.03)	0.029 (±0.003)	9.32
8	23.5 (±0.4)	16.8 (±0.1)	2.2 (±0.1)	4.44	25.73 (±0.03)	0.0003 (±0.0001)	7.26

9	2.4 (±0.1)	1.8 (±0.1)	2.3 (±0.1)	4.37	2.69 (±0.03)	0.04 (±0.03)	9.57
PVA	4.08 (±0.12)	2.7 (±0.1)	3.09 (±0.04)	3.66	4.37 (±0.04)	0.002 (± 0.002)	9.91

O ajuste das equações (4.2) e (4.3) aos dados experimentais (ver Tabela 5.4) mostram que, para todas as formulações, a cinética de intumescimento segue um mecanismo cinético de pseudo-primeira ordem. O melhor ajuste ao mecanismo de pseudo-primeira ordem foi também confirmado pela proximidade obtida entre os valores de Q_e determinados experimentalmente ($Q_{e,exp}$) com os valores de Q_e calculados ($Q_{e,l}$) pelos modelos (Tabela 5.4).

Os processos que seguem o modelo de pseudo-primeira ordem apresentam como característica o facto de que as interações água-água são mais fortes do que as interações água-polímero^[297].

É importante notar na Figura 5.5 que muitas vezes as propriedades do hidrogel são interdependentes, isto é, com o aumento da quantidade de quitosano, o grau de intumescimento no equilíbrio e a rigidez do gel aumentam; no entanto com o aumento da quantidade de PVA, ocorre a diminuição a rigidez e do grau de intumescimento do hidrogel, que é confirmado pela análise reológica (ver Figura 5.12). Pode-se supor que os reticulantes poliméricos com flexibilidade variável da cadeia, permitem o ajuste da dependência entre o módulo de elasticidade e o grau de intumescimento dos hidrogéis^[333].

5.3.3. Planeamento experimental e análise estatística

A fim de realizar um estudo integral da influência das variáveis independentes no intumescimento do hidrogel, os valores experimentais e estimados foram comparados com as equações empíricas, ajustadas com o auxílio da análise de variância (ANOVA) e utilizando o software Design Expert[®]. Para isso, considerou-se o critério de hierarquia tendo-se obtido a equação (5.1), que permite estimar os valores de intumescimento de equilíbrio ($Q_{e,exp}$) em função dos termos codificados das variáveis independentes:

$$Q_{e,exp}=1.92+0.44\times A+0.041\times B+1.42\times A\times B \quad (5.1)$$

A=CS; B=MA-β-CD são os termos codificados das variáveis independentes.

É interessante notar, a partir da análise da Eqn. (5.1), que o aumento do intumescimento se deve à interação dos efeitos e variáveis e não dos fatores (MA-β-CD e CS) isoladamente. É de notar também que a interação entre os constituintes do gel

contribui significativamente para o valor de Q_e . Pode-se concluir que o intumescimento depende dos dois fatores.

A Tabela 5.5 apresenta os resultados da análise de variância (ANOVA) com um nível de confiança de 95 % ($p < 0.05$) para a variável resposta, revelando que os modelos ajustados foram significativos segundo o teste F , uma vez que o valor de probabilidade p (0.0482) é inferior a 0.05; é interessante ainda perceber que o valor 5.52 de F , também implica que o modelo é significativo; há apenas uma hipótese de 4.82 % de que um "Modelo F -Value" tão grande possa ocorrer devido ao ruído. Os valores de " $Prob > F$ " inferiores a 0.05 indicam também que os termos do modelo são significativos. Neste caso, AB são termos significativos do modelo. O modelo empírico obtido para descrever o grau de intumescimento apresentou coeficientes de determinação $R^2 = 0.77$, indicando que 77 % da variabilidade da resposta poderá ser explicada pelo modelo.

Tabela 5.5. Análise de variância (ANOVA) usando o software Design Expert[®], com as variáveis dependentes, no nível de confiança de 95 %, para a superfície de resposta do planejamento em estrela com dois fatores, para grau de intumescimento (Q_e).

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Quadrado médio	Graus de liberdade	F	$p < 0.05$
Modelo	9.6	3.2	3	5.52	0.0482
A*	1	2.65	1.54	0.1642	
B	1	0.023	0.013	0.8860	
AB	1	13.87	8.05	0.0136	
Resíduo	2.9	0.58	5		
Total	12.5		8		

*A: CS; B: MA- β -CD.

Por outro lado, o perfil da superfície de resposta (Figura 5.6) apresenta uma região de valores máximos previstos em torno de 4.85 para o valor de Q_e . Este tipo de gráfico é amplamente utilizado para representar os efeitos das variáveis com uma variável dependente (resposta), e assim uma análise integral da influência das interações entre todas as variáveis independentes, em ambas as respostas, pode ser melhor visualizada.

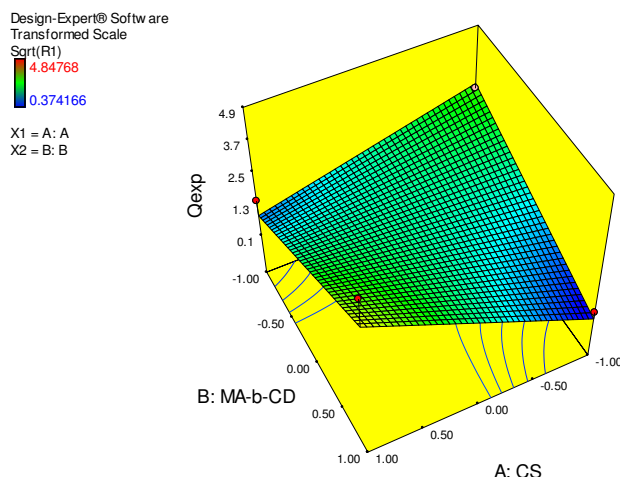


Figura 5.6. Superfície de resposta tridimensional para a razão de intumescimento no equilíbrio *versus* concentração de CS e MA- β -CD.

5.3.4. Caracterização dos hidrogéis

5.3.4.1. Análise termogravimétrica (TGA)

O efeito da quantidade de MA- β -CD, CS e PVA em hidrogéis com diferentes graus de intumescimento (*LS*, *IS* e *HS*) na estabilidade térmica dessas matrizes foi avaliado por análise termogravimétrica (Figura 5.7). Nesta figura, $T_{m,i}$ corresponde à temperatura máxima de degradação numa faixa de temperatura i . Comparando-se $T_{m,i}$ para os géis com diferentes graus de intumescimento, para uma gama de temperaturas i , pode-se concluir que as quantidades dos constituintes dos hidrogéis têm um efeito importante no desempenho térmico das misturas, o que corrobora o encontrado e discutido no planeamento fatorial. Para a primeira fase de degradação (T_1), os diferentes graus de intumescimento levam a um $T_{m,1}$ mais suave: de 63, 93 e 87 °C, para os graus de intumescimento *LS*, *IS* e *HS*, respectivamente, o que pode ser atribuído à perda de água adsorvida na amostra. Relativa à principal etapa de degradação ($T_{m,2}$), verifica-se que para *IS*: $T_{m,2} = 216$ °C. Isto é acompanhado pela incidência de ombros nas curvas DTG (Figura 5.7(B)) em temperaturas em torno de 270 °C ($T_{m,3}$), o que pode estar relacionado com a temperatura de degradação do quitosano^[292]. Além disso, o hidrogel contendo o MA- β -CD apresenta perda de massa em torno dos 300 °C, consistente com a degradação da β -CD^[334].

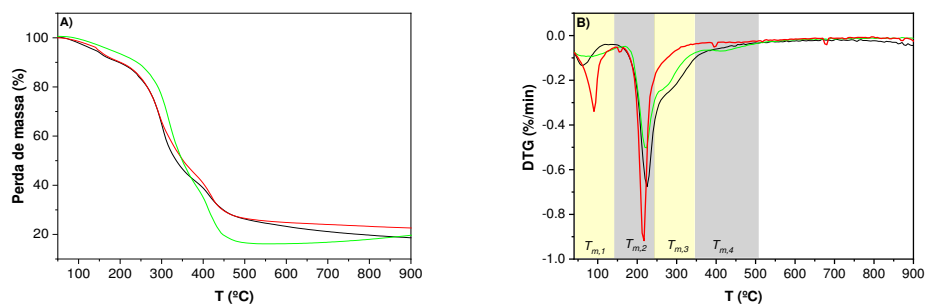


Figura 5.7. Termograma (A) e termogravimetria derivada (DTG) (B) de hidrogéis baseados em PVA/CS/MA- β -CD que apresentaram menor (—), intermédio (—) e maior (—) grau de intumescimento, respectivamente.

5.3.4.2. Análise espectroscopia de FTIR-ATR

Na Figura 5.8 são apresentados os espectros FTIR-ATR dos hidrogéis de PVA/CS/MA- β -CD com diferentes graus de intumescimento (*LS*, *IS* e *HS*). Os espectros podem ser caracterizados pelas seguintes bandas vibracionais: uma banda larga observada em 3000-3500 cm^{-1} atribuída à vibração de estiramento O-H do PVA e β -CD; a banda vibracional em 2926 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C-H dos grupos alquila; o pico observado em 1738 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} está relacionado aos estiramentos C=O e C=C e pode evidenciar a inclusão do MA no estrutura da β -CD; os modos vibracionais observados em 1022 cm^{-1} e 838 cm^{-1} podem ser atribuídos ao estiramento C-O-C do MA e β -CD^[320,328-331]. Comparando-se os hidrogéis com diferentes graus de intumescimento, pode-se observar que a intensidade da banda em 1022 cm^{-1} aumenta para o grau de intumescimento intermédio, facto este que pode estar associado com a composição do hidrogel, *i.e.*, uma maior quantidade de CS resulta em intensidades mais fortes das vibrações C-O-C. As intensidades das outras vibrações são muito semelhantes, independentemente do grau de intumescimento e, conseqüentemente, nenhuma discussão adicional será efectuada.

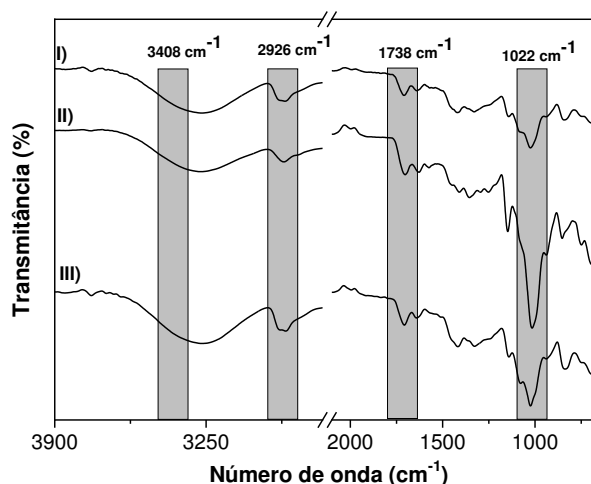


Figure 5.8. Espectros FTIR-ATR de hidrogéis de PVA/CS/MA- β -CD que apresentaram menor (I), intermédio (II) e maior (III) grau de intumescimento, respectivamente.

5.3.4.3. Estudos morfológicos de superfície

A morfologia da superfície dos hidrogéis de PVA/CS/MA- β -CD com diferentes graus de intumescimento, foi também estudada por SEM (Figura 5.9). Diferenças importantes na morfologia da superfície ocorreram de acordo com o grau de intumescimento. A superfície dos hidrogéis *LS* e *HS* (Figuras 5.9(A) e 5.9(C), respectivamente) é suave e regular e com poucas ondulações; por outro lado, a superfície de hidrogel *IS* (Figura 5.9(B)) mostra uma estrutura de rede porosa com faixa de tamanho de poros que variam de 5.7 a 36.1 μm (o software *ImageJ* foi usado na medição do tamanho dos poros). A presença desta superfície porosa no gel pode ter contribuído para a maior sorção dos hidrocarbonetos aromáticos (ver Figura 5.12 e discussões futuras). A observação da morfologia da superfície dos hidrogéis de referência (Figuras 9(D) a (F)), mostra hidrogéis porosos, com tamanho de poros variando de 3.5-34.4 μm (PVA - Figura 9 (D)); 4.4-13.2 μm (PVA + CS - Figura 9(E)) e 4.1-44.6 μm (PVA + MA- β -CD - Figura 9(F)); portanto, é interessante concluir que a presença de MA- β -CD está diretamente ligada com o aumento do tamanho e número de poros na superfície do hidrogel, e ainda que polímeros com MA- β -CD podem possuir poros interligados aleatoriamente.

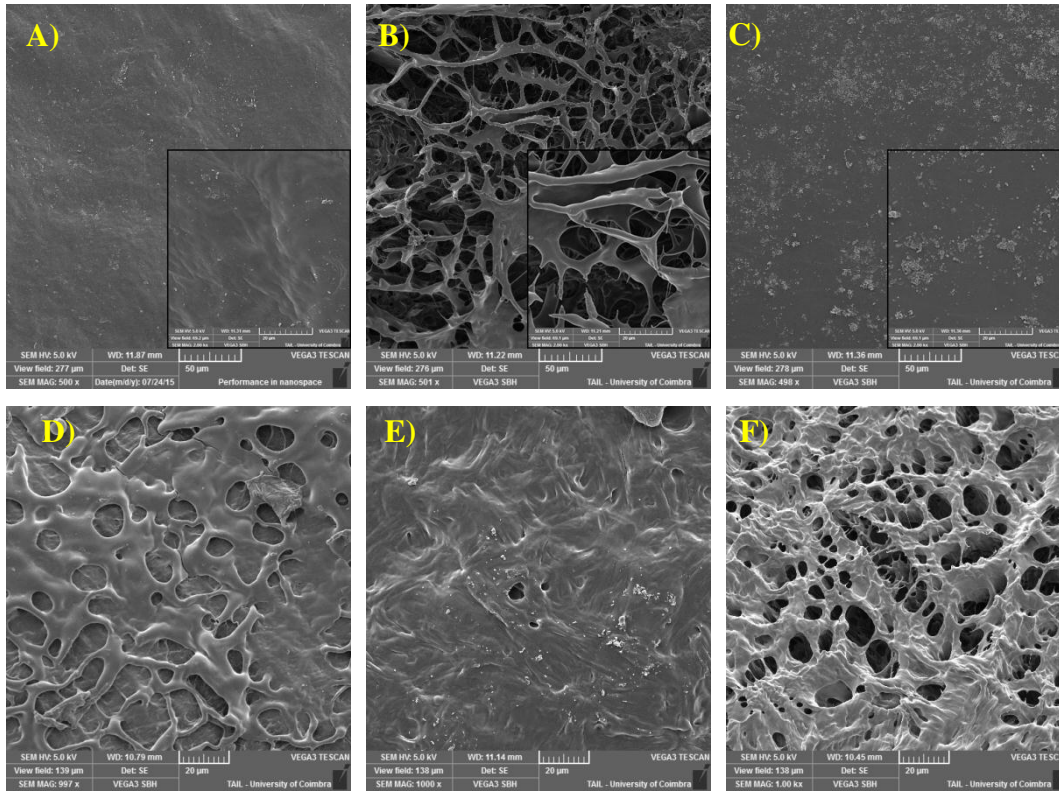


Figura 5.9. Micrografias eletrônicas de varrimento de hidrogéis de PVA/CS/MA- β -CD com ampliação de 500 \times , que apresentaram baixo (A), intermédio (B) e alto (C) grau de intumescimento. Figuras inseridas: imagens SEM com ampliação de 2.000 \times . Hidrogéis de referência (*brancos*) - PVA (100 %) (D); PVA (88.6 % *v/v*) + CS (11.4 % *v/v*) (E) e PVA (94.25 % *v/v*) + MA- β -CD (5.75 % *w/v*) (F), com aumento de 1000 \times .

5.3.4.4. Propriedades reológicas

De modo a apresentar a influência da composição dos hidrogéis, nas propriedades viscoelásticas, realizaram-se experiências para aferir as propriedades reológicas destes hidrogéis (Figura 5.10). Inicialmente foram realizadas medidas oscilatórias a 25 °C. O varrimento de frequência ($\tau=1$ Pa) mostrou um comportamento viscoelástico típico em toda a faixa de frequência aplicada, tendo o gel exibido um comportamento reológico típico do tipo sólido, com os valores do módulo de armazenamento G' maior do que o módulo de perda G'' ^[335,336]. As medições de varrimento de amplitude ($f=1$ Hz) seguiram uma tendência similar, com uma fraca dependência do G' e G'' na maior parte da gama de tensão aplicada. Nos valores mais altos de tensão ($\tau > 150$ Pa), o módulo de perda aumentou até à intersecção com o módulo de armazenamento, indicando transição de fase; *i.e.*, onde o gel começa a fluir. Verifica-se uma diferença na rigidez dos hidrogéis, sendo que a resistência mecânica apresenta maiores valores para o hidrogel com grau de

intumescimento intermédio. Assim, podemos concluir que o aumento da quantidade de CS no material contribui para uma maior rigidez do material. Adicionalmente, a Figura 5.9 apresenta o comportamento termorresistente dos hidrogéis. A figura mostra ainda que geralmente com o aquecimento, os valores de G' e G'' permanecem quase constantes, com G' maior que G'' , o que indica que os hidrogéis são muito estáveis na faixa de temperatura estudada.

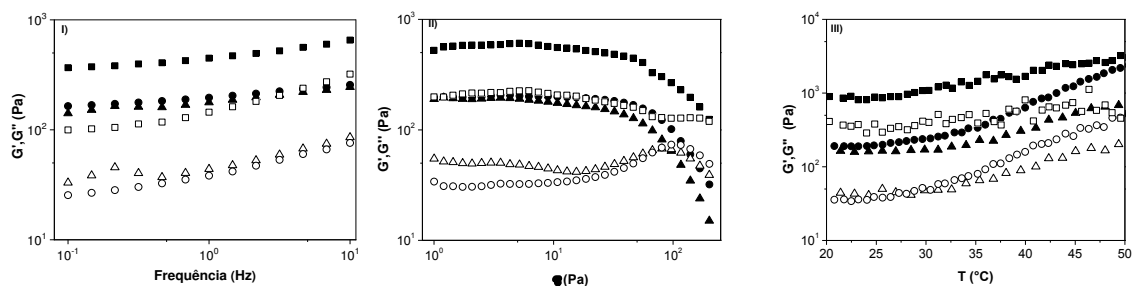


Figura 5.10. Propriedades reológicas de hidrogéis de PVA/CS/MA- β -CD que apresentaram alto (\bullet, \circ), intermédio (\blacksquare, \square) e baixo ($\blacktriangle, \triangle$) grau de intumescimento, respectivamente, determinado através de medidas oscilatórias; (I) varrimento de frequência oscilatória (0,1-10 Hz); (II) varrimento de amplitude (1-200 Pa); e (III) em função da temperatura (20-60 °C).

5.4. Caracterização dos hidrogéis

5.4.1. Cinéticas de sorção

Os estudos de cinética de sorção foram efectuados para quantificar o tempo necessário para o processo de adsorção e avaliar o passo limitante no mecanismo de adsorção. A Figura 5.11 apresenta os resultados experimentais obtidos, assim como as cinéticas de sorção de misturas multicomponentes de BTXs e de alguns HPAs para diferentes concentrações iniciais, utilizando o hidrogel PVA/CS/MA- β -CD com grau de intumescimento intermédio, a 25 °C. Observamos um aumento da quantidade de sorção dos hidrocarbonetos aromáticos, com a concentração, revelando a grande capacidade de sorção do hidrogel sintetizado (Figura 5.11 (A-F)).

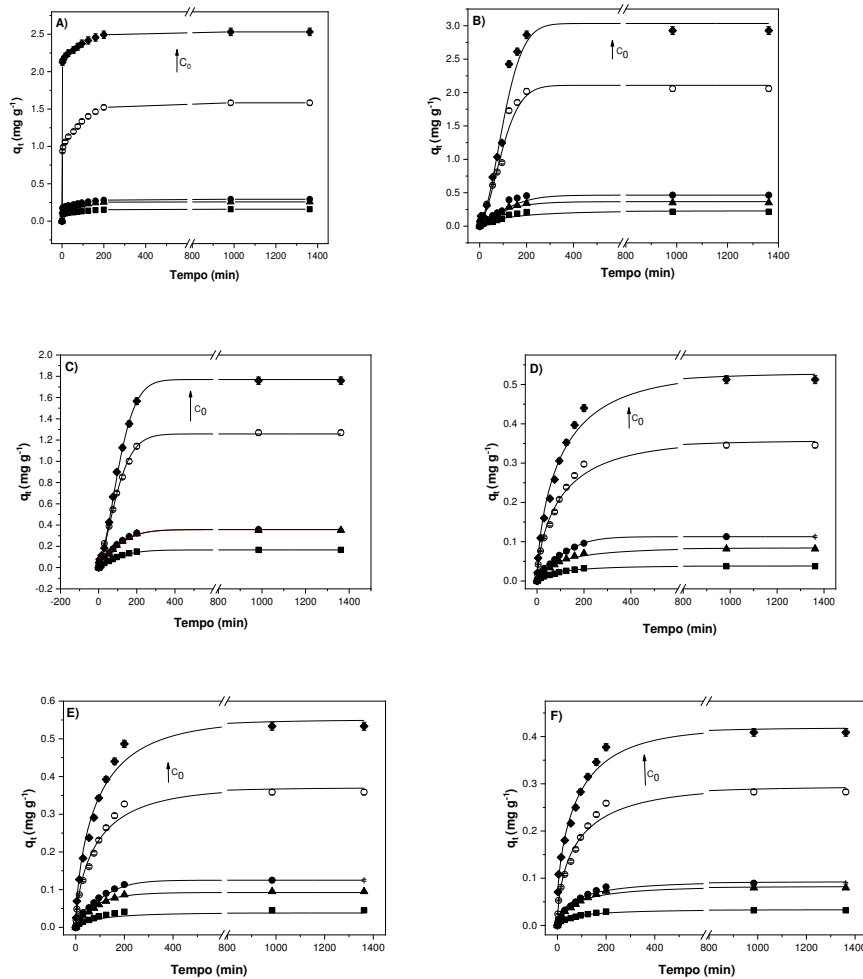


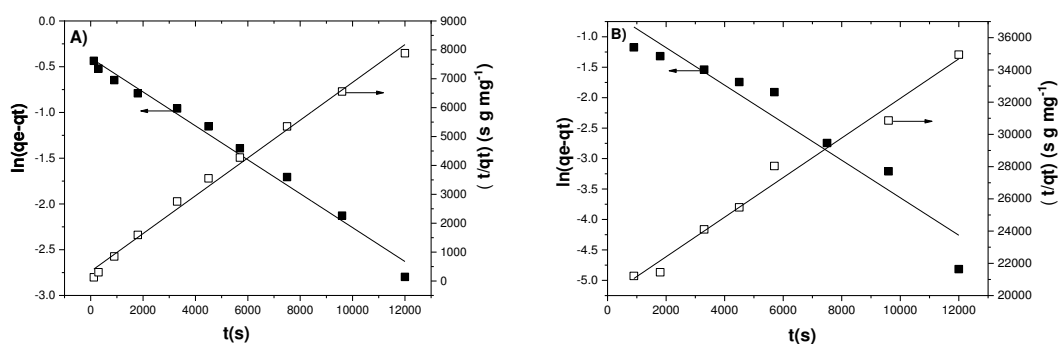
Figura 5.11. Cinética de sorção de benzeno (A), tolueno (B), xileno (C), pireno (D), B(b)F (E) e B(a)P (F), em soluções mistas, utilizando o hidrogel de PVA/CS/MA- β -CD, com grau de intumescimento intermédio (IS), a 25 °C e com valores de C_0 distintos para os hidrocarbonetos testados. A seta indica a direção de concentrações mais altas.

Os perfis das cinéticas de sorção apresentaram comportamento semelhante em todos os estudos realizados, com um tempo necessário para se atingir o equilíbrio de cerca de 3 horas, independentemente da concentração inicial (C_0) do adsorbato. Essa rápida adsorção é uma característica importante, especialmente para uma possível aplicação no tratamento de, por exemplo, águas residuais^[337].

Uma menor quantidade de adsorbato sorvido em equilíbrio (q_e) num maior valor de C_0 , foi obtida para o benzeno, tolueno e xileno (variação de 2 a 3 mg g^{-1}), já em relação ao pireno e à mistura de HPAs, foi obtido um valor de $q_e=0.5 \text{ mg g}^{-1}$. Isso indica que a quantidade de adsorção pode ser afetada pelo grau de interação adsorbato-adsorvente e, principalmente, adsorbato-adsorbato^[337]. No presente caso, o pireno e a

mistura de HPAs apresentam menor interação com a superfície do hidrogel em comparação aos demais compostos aromáticos^[338]. Além disso, a interação entre os aromáticos é, provável, maior do que a interação adsorbato-adsorvente^[338]. A compreensão da modelação da cinética de sorção, torna-se melhor com a aplicação dos modelos cinéticos de pseudo-1ª e de pseudo-2ª ordem^[229,230]. Esses modelos podem ser descritos, respectivamente, pelas Eqs. (4.2) e (4.3) onde Q_e e Q_t devem ser substituídos por q_e e q_t (ambos em mg g^{-1}), respectivamente.

Os parâmetros de ajuste das Eqs. (4.2) e (4.3) para sorção experimental de BTXs e HPAs e os correspondentes AIC , estão relatados na Tabela 5.6. Os resultados revelaram que a cinética de sorção para todos os adsorbatos seguiu um modelo de pseudo-primeira ordem. Os valores de AIC para este modelo foram inferiores aos obtidos pelo modelo de pseudo-segunda ordem. Além disso, as capacidades de sorção em equilíbrio (q_e) obtidas usando o modelo de pseudo-1ª ordem apresentam maior concordância com os dados experimentais. Isso sugere que a fisissorção é o passo limitante do processo de sorção, sendo caracterizado por ciclos de sorção/dessorção semi-reversíveis^[66,298], conforme já discutido no Capítulo 4. Por outras palavras, a difusão é o passo limitante do processo e não segue um mecanismo cooperativo^[234,339]. Esse modelo ainda indica que a ligação do adsorbato à superfície do adsorvente é envolvida uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de *Van der Waals*, que são similares às forças de coesão molecular^[340].



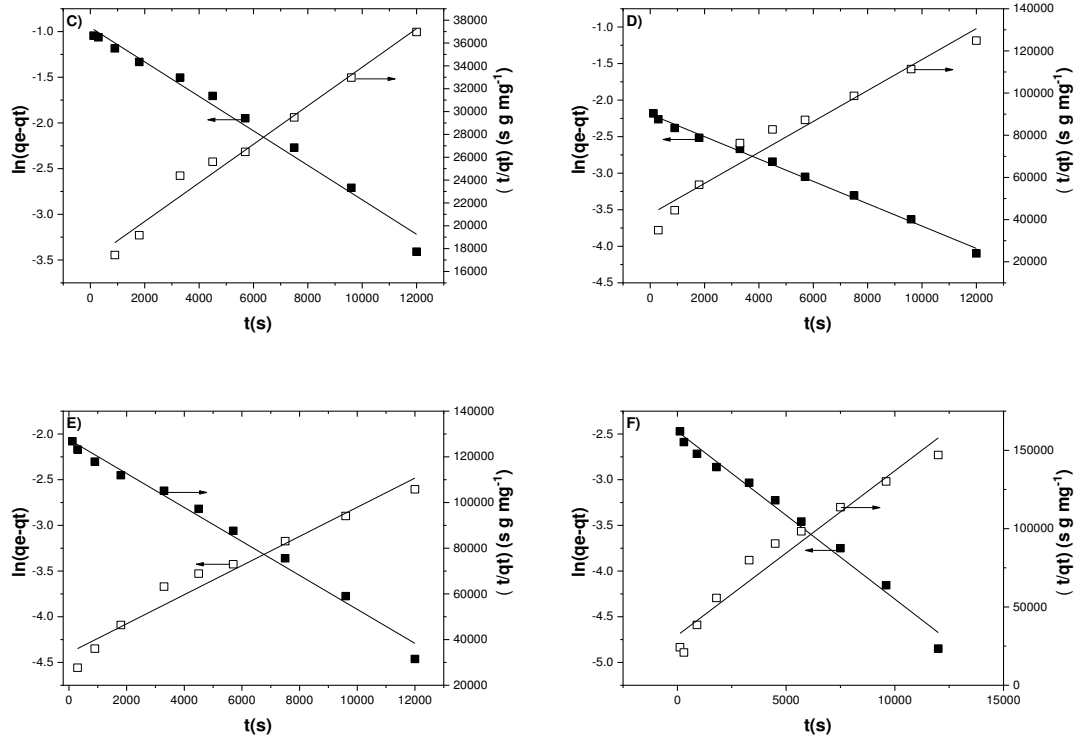


Figura 5.12. Gráficos representativos do ajuste das equações de pseudo-primeira (■) e pseudo-segundo ordem (□) para dados experimentais de sorção de Ben (A), Tol (B), Xil (C), Pir (D), B(b)F (E) e B(a)P (F), utilizando um hidrogel de PVA/CS/MA-β-CD com grau de intumescimento intermédio (*IS*), a 25 °C.

Tabela 5.6. Parâmetros cinéticos de obtidos para a sorção simultânea de BTXs e de alguns HPAs, com a utilização dos hidrogéis de PVA/CS/MA-β-CD com grau de intumescimento intermédio (*IS*) e a 25 °C.

Benzeno							
	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹	<i>AIC</i>	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹	<i>AIC</i>
I1K	0.160 (±0.003)*	0.07 (±0.04)	1.85 (±0.07)	4.71	0.16 (±0.04)	0.32 (±0.02)	12.77
I2K	0.29 (±0.01)	0.12 (±0.04)	1.84 (±0.05)	4.79	0.30 (±0.02)	1.21 (±0.06)	12.16
I3K	0.26 (±0.01)	0.15 (±0.02)	2.72 (±0.21)	4.84	0.26 (±0.02)	0.89 (±0.04)	12.88
I4K	1.58 (±0.03)	0.67 (±0.04)	1.85 (±0.07)	4.79	1.59 (±0.01)	35.2 (±0.1)	10.70
I5K	2.53 (±0.05)	1.05 (±0.02)	1.85 (±0.06)	3.79	2.49 (±0.04)	381 (±1)	9.25

Tolueno							
	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹	<i>AIC</i>	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻³) g mg ⁻¹ s ⁻¹	<i>AIC</i>
I1K	0.22 (±0.04)	0.28 (±0.02)	2.62 (±0.03)	5.10	0.23 (±0.01)	0.012 (±0.011)	13.97
I2K	0.35 (±0.01)	0.45 (±0.02)	2.79 (±0.03)	5.0	0.4 (±0.1)	0.034 (±0.002)	13.40
I3K	0.46 (±0.04)	0.65 (±0.02)	3.01 (±0.04)	5.17	0.5 (±0.1)	0.05 (±0.04)	13.40
I4K	2.06 (±0.04)	3.02 (±0.02)	2.98 (±0.03)	5.19	2.2 (±0.1)	0.84 (±0.04)	12.66
I5K	2.9 (±0.1)	2.93 (±0.03)	4.38 (±0.02)	5.22	3.16 (±0.02)	1.73 (±0.02)	12.45
Xilenos							
	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹	<i>AIC</i>	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹	<i>AIC</i>
I1K	0.17 (±0.03)	0.18 (±0.04)	1.9 (±0.1)	3.89	0.18 (±0.11)	0.07 (±0.02)	14.32
I2K	0.35 (±0.01)	0.38 (±0.04)	1.9 (±0.1)	3.90	0.38 (±0.12)	0.24 (±0.02)	13.76
I3K	0.4 (±0.1)	0.39 (±0.04)	1.9 (±0.1)	3.91	0.4 (±0.1)	0.27 (±0.01)	13.44
I4K	1.27 (±0.04)	1.4 (±0.1)	1.82 (±0.01)	4.17	1.38 (±0.02)	3.12 (±0.04)	12.79
I5K	1.76 (±0.04)	2.1 (±0.1)	1.7 (±0.1)	4.31	1.94 (±0.03)	5.07 (±0.02)	12.73
Pireno							
	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹	<i>AIC</i>	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻⁵) g mg ⁻¹ s ⁻¹	<i>AIC</i>
I1K	0.04 (±0.01)	0.04 (±0.02)	1.54 (±0.03)	3.22	0.04 (±0.01)	0.04 (±0.01)	14.67
I2K	0.08 (±0.03)	0.08 (±0.02)	1.54 (±0.02)	3.24	0.08 (±0.02)	0.20 (±0.01)	14.05
I3K	0.11 (±0.02)	0.11 (±0.02)	1.53 (±0.03)	3.16	0.12 (±0.01)	0.32 (±0.02)	13.61
I4K	0.35 (±0.01)	0.33 (±0.02)	1.54 (±0.04)	3.24	0.36 (±0.04)	3.64 (±0.01)	12.77
I5K	0.51 (±0.02)	0.49 (±0.02)	1.54 (±0.03)	3.22	0.54 (±0.02)	7.02 (±0.02)	12.38
B(b)F							
	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹	<i>AIC</i>	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹	<i>AIC</i>
I1K	0.05 (±0.01)	0.05 (±0.02)	1.86 (±0.04)	3.79	0.05 (±0.03)	0.006 (±0.003)	14.16
I2K	0.095 (±0.003)	0.094 (±0.003)	1.9 (±0.1)	3.79	0.1 (±0.2)	0.03 (±0.01)	13.98
I3K	0.125 (±0.003)	0.13 (±0.04)	1.9 (±0.1)	3.79	0.14 (±0.01)	0.05 (±0.01)	13.59
I4K	0.36 (±0.01)	0.35 (±0.02)	1.9 (±0.1)	3.79	0.37 (±0.03)	0.46 (±0.02)	12.67
I5K	0.53 (±0.02)	0.52 (±0.04)	1.9 (±0.1)	3.79	0.55 (±0.02)	1.00 (±0.01)	12.31
B(a)P							

	$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	$q_{e,1}$ (mg g ⁻¹)	k_1 (10 ⁻⁴) g mg ⁻¹ s ⁻¹	<i>AIC</i>	$q_{e,2}$ (mg g ⁻¹)	k_2 (10 ⁻⁵) g mg ⁻¹ s ⁻¹	<i>AIC</i>
I1K	0.03 (±0.01)	0.03 (±0.04)	1.9 (±0.1)	3.85	0.03 (±0.01)	0.04 (±0.02)	14.81
I2K	0.08 (±0.04)	0.07 (±0.04)	1.9 (±0.1)	3.84	0.08 (±0.01)	0.26 (±0.01)	14.01
I3K	0.09 (±0.01)	0.09 (±0.04)	1.9 (±0.1)	3.83	0.09 (±0.01)	0.30 (±0.02)	13.87
I4K	0.28 (±0.01)	0.26 (±0.04)	1.86 (±0.04)	3.85	0.29 (±0.04)	3.34 (±0.04)	12.91
I5K	0.41 (±0.02)	0.35 (±0.04)	1.9 (±0.1)	3.96	0.42 (±0.03)	8.72 (±0.03)	12.56

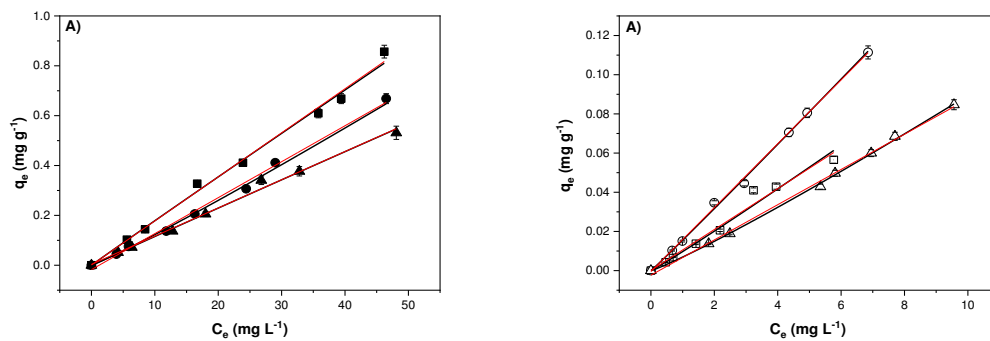
5.4.2. Isotérmicas de sorção

Para aprofundar a interpretação do mecanismo de isotérmicas de sorção, os modelos de Freundlich^[238,299] e Henry^[341] foram ajustados aos dados experimentais de isotérmica de sorção, para o hidrogel de PVA/CS/MA-β-CD e com graus de intumescimento baixo (*LS*), intermédio (*IS*) e alto (*HS*). Estes modelos podem ser expressos usando respectivamente, a Eqn. (3.8) (ver Capítulo 3) e Eqn. (5.2):

$$q_e = K_H C_e \quad (5.2)$$

onde na Eqn. (5.2), C_e representa a concentração de equilíbrio do adsorbato e K_H a constante de Henry^[341].

A Figura 5.13 apresenta as isotérmicas de sorção ajustadas pelos dois modelos para a mistura dos seis compostos aromáticos testados.



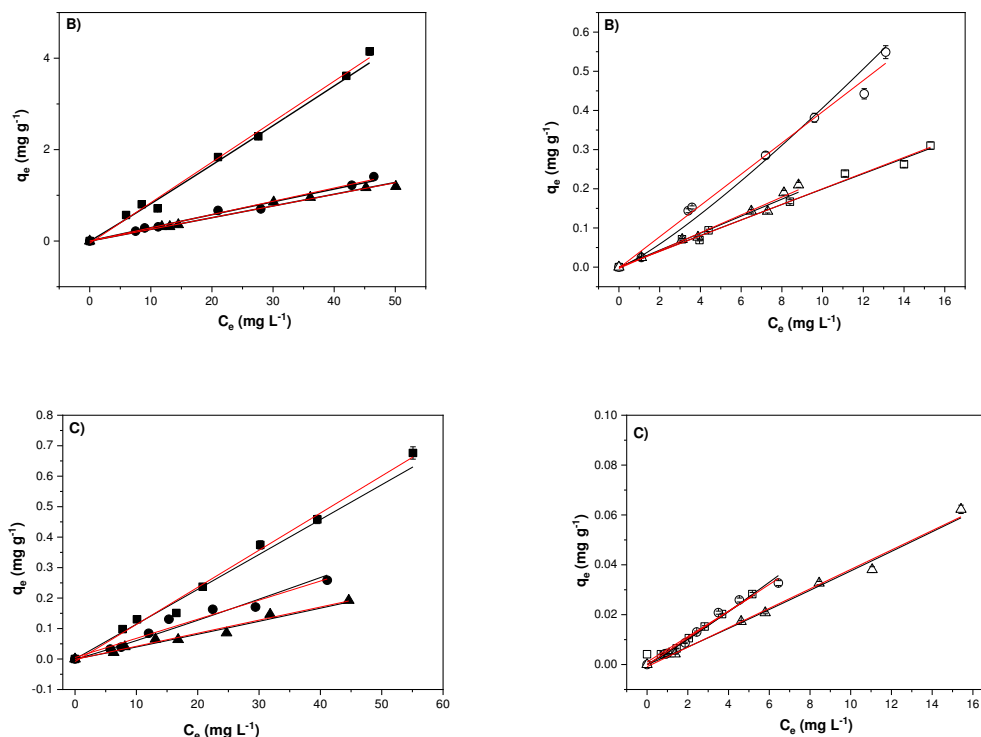


Figura 5.13. Isotérmicas de sorção representativas de benzeno, tolueno, xilenos, pireno, B(b) F e B(a)P, a partir de soluções aquosas mistas, pelos hidrogéis de PVA/CS/MA- β -CD com menor (A), intermédio (B) e maior (C) grau de intumescimento, a 25 °C. As linhas sólidas negras e linhas tracejadas vermelhas correspondem ao ajuste dos modelos de Freundlich e Henry aos dados experimentais, respectivamente. (A-C) Ben (■), Tol (●), Xil (▲), Pir (□), B(b)F (o) e B(a)P (△).

Com a análise dos dados experimentais, podemos concluir que o modelo isotérmico de adsorção de Henry apresentou melhor ajuste aos dados experimentais (ver Tabela 5.7). Esse facto está de acordo com a secção anterior, que mostrou que a adsorção cinética é governada pela fisissorção. Para uma sorção física, onde as concentrações dos aromáticos não alcançam o limite de saturação no hidrogel, a isotérmica tende a apresentar um perfil linear. Isso indica que a interação entre soluto-polímero e soluto-soluto são fracas quando comparadas a interação polímero-polímero^[342], o que corresponde a uma condição na qual a fase adsorvida apresenta um grau de diluição não ocorrendo interações entre as moléculas do adsorbato, assim como competição pelos sítios adsorptivos. Embora a isotérmica de Henry não apresente um ponto de saturação relacionado ao soluto no polímero, estudos envolvendo esse tipo de modelo são muito importantes, pois o valor da constante de Henry (K_H) fornece importantes indicações

sobre a solubilidade (coeficiente de partição) do soluto entre a fase gel e a fase aquosa, importante para o desenvolvimento e otimização de novos polímeros^[343].

Os resultados revelaram ainda comportamento similar para os parâmetros de isotérmica, bem como melhor ajuste ao modelo de Henry, independentemente do grau de intumescimento do hidrogel (ver Tabela 5.7). Este comportamento é também justificável em função do grau de intumescimento do gel.

Tabela 5.7. Parâmetros de Freundlich e Henry obtidos pelo ajuste das equações (3.8) e (5.2) aos dados experimentais (Figura 5.13).

LS**	Freundlich				Henry	
	C_0 (mg L ⁻¹)	K_F (mg ^{(n-1)/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	$1/n_F$	R^2	K_H (L g ⁻¹)	R^2
Benzeno	6.2-51.2	0.018(±0.002)*	0.99(±0.03)	0.9920	0.017(±0.004)	0.9968
Tolueno	4.2-50.4	0.010(±0.001)	1.08(±0.03)	0.9925	0.014(±0.004)	0.9937
Xilenos	4.5-51.2	0.011(±0.001)	0.99(±0.03)	0.9914	0.011(±0.003)	0.9923
Pireno	0.5-6.1	9.7(±0.4) × 10 ⁻³	1.05(±0.04)	0.9816	0.0104(±0.0006)	0.9717
B(b)F	0.7-5.4	1.56(±0.04) × 10 ⁻²	1.03(±0.02)	0.9955	0.016(±0.003)	0.9983
B(a)P	1.9-7.3	6.93(±0.2) × 10 ⁻³	1.11(±0.02)	0.9984	0.0090(±0.0002)	0.9962
IS**	C_0 (mg L ⁻¹)	K_F (mg ^{(n-1)/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	$1/n_F$	R^2	K_H (L g ⁻¹)	R^2
Benzeno	6.9-52.8	0.08(±0.02)*	1.03(±0.09)	0.9308	0.089(±0.003)	0.9924
Tolueno	8.4-52.4	0.031(±0.005)	0.98(±0.05)	0.9731	0.029(±0.001)	0.9862
Xilenos	13.1-55.1	0.025(±0.004)	1.005(±0.004)	0.9830	0.026(±0.001)	0.9858
Pireno	3.4-16.6	0.021(±0.003)	0.99(±0.06)	0.9638	0.020(±0.001)	0.9696
B(b)F	2.4-15.4	0.026(±0.004)	1.20(±0.07)	0.9594	0.039(±0.002)	0.9890
B(a)P	1.9-7.3	6.93(±0.2) × 10 ⁻³	1.11(±0.02)	0.9984	0.022(±0.001)	0.9784
HS**	C_0 (mg L ⁻¹)	K_F (mg ^{(n-1)/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	$1/n_F$	R^2	K_H (L g ⁻¹)	R^2
Benzeno	8.2-58.2	0.011(±0.003)	1.001(±0.08)	0.9352	0.012(±0.001)	0.9904
Tolueno	5.9-42.3	0.005(±0.001)	1.07(±0.09)	0.9318	0.006(±0.001)	0.9594
Xilenos	6.4-45.5	0.004(±0.001)	1.04(±0.09)	0.9252	0.0043(±0.0003)	0.9709
Pireno	0.7-5.3	0.0051(±0.0003)	1.03(±0.06)	0.9682	0.0051(±0.0004)	0.9652
B(b)F	0.9-6.6	0.0047(±0.0002)	1.08(±0.05)	0.9817	0.0054(±0.0003)	0.9843
B(a)P	1.1-15.7	0.0034(±0.0002)	1.04(±0.04)	0.9799	0.0039(±0.0002)	0.9890

*valores entre parêntesis correspondem aos desvios padrão da média. **Hidrogéis de PVA/CS/MA-β-CD que apresentaram menor (LS), intermédio (IS) e maior grau de intumescimento (HS).

A eficácia de remoção dos BTXs e HPAs pelos hidrogéis de PVA/CS/MA-β-CD com graus de intumescimentos, baixo, intermédio e alto, também foram avaliados (Figura 5.14). A eficiência de remoção foi superior a 60 % para todas as concentrações iniciais de

BTXs e HPAs e ao utilizar-se o hidrogel com intumescimento intermédio (Figura 5.14(B)). Também é importante mencionar que as experiências realizadas com os hidrogéis de menor e maior grau de intumescimento (Figura 5.14(A) e (C), respectivamente) apresentaram resultados diversos (*e.g.* foi obtido uma *ER* acumulada para os hidrogéis *LS* e *HS* de 43 % e 19 %, respectivamente). Os hidrogéis com intumescimento intermédio ainda revelaram maior capacidade de remoção de compostos poluentes oriundos do petróleo, quando comparados com os hidrogéis baseados em pectina/quitosano, apresentados no Capítulo anterior^[313]. Entretanto, em comparação com hidrogéis que continham pectina- β -CD/quitosano e pectina-PVA/quitosano, também relatados no Capítulo anterior^[313], os presentes materiais apresentaram menor eficiência de remoção para os mesmos compostos. Mesmo assim não deixa de ser notável que polímeros que proporcionam uma fase gel contendo elevada quantidade de água apresentam uma significativa afinidade para com os compostos aromáticos em estudo.

A eficiência de remoção foi ainda avaliada para os géis de referência “brancos” (Tabela 5.2 e Figura 5.14 (D)). É interessante mencionar que esses materiais usados como referência, removeram no máximo 40 % da quantidade inicial de HPAS e BTXs contidos numa mistura de hidrocarbonetos. O PVA 10 % (*m/v*), foi a amostra com a menor capacidade de remoção dentre esses géis. Estes resultados reforçam a importância da mistura de PVA/CS/MA- β -CD, na capacidade de remoção de poluentes aromáticos, quando comparados com géis com componentes individualizados. Esses resultados estão de acordo com estudos de intumescimento e de planeamento fatorial, que demonstraram a alta influência de todos os componentes nos efeitos de intumescimento.

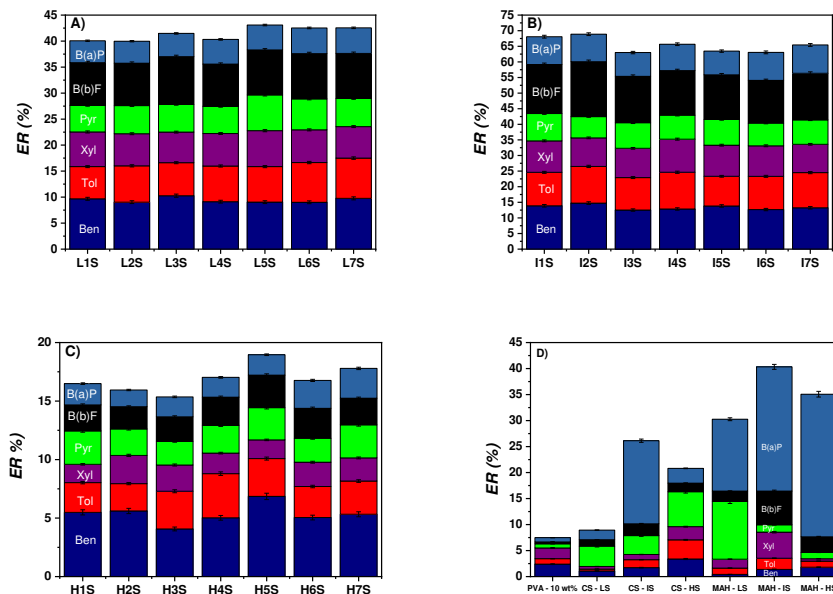


Figura 5.14. Eficiência de remoção (*ER*) de BTXs e HPAs, utilizando hidrogéis baseados em PVA/CS/MA- β -CD com menor(A), intermédio (B) e maior (C) grau de intumescimento, nas concentrações iniciais de BTXs e HPAs, a 25 °C. O gráfico (D) representa os géis de referência - “Branços”.

5.4.3. Ciclos de sorção/dessorção

O processo de dessorção é um aspecto importante que permite avaliar a reutilização do adsorvente e contribui para o bom entendimento do mecanismo de sorção.^[339]

A Fig. 5.15(A) mostra que o 2º processo de sorção é relativamente menor para todos os hidrocarbonetos aromáticos utilizados, quando comparados com a 1ª sorção. Por outro lado, a partir da análise da taxa de dessorção (Fig. 15(B)), os HPAs são significativamente dessorvidos dos hidrogéis, com *RD* acima de 62 %, sendo o pireno o HPA com maior taxa de dessorção (~41 %). No entanto, os BTXs são significativamente retidos pelos hidrogéis; esse mesmo facto foi observado em estudos prévios com sorção de BTXs e HPAs utilizando aerogel-MTMS (ver Capítulo 3) e baseados em pectina/quitosano (Capítulo 4)^[320,339]. A análise desses dados sugere que os BTXs, talvez pela presença no hidrogel de dois compostos anfifílicos (β -CD^[320] e PVA^[274]) com suas características previamente discutidas, e/ou devido a razões estéricas, podem contribuir para uma melhor dissolução dos BTXs na interface de hidrogel e, portanto, esses compostos também são menos capazes de serem dessorvidos. Os resultados

sugerem que a reutilização desses hidrogéis não é possível, mas é possível uma reutilização comercial dos HPAs dessorvidos pelo hidrogel.

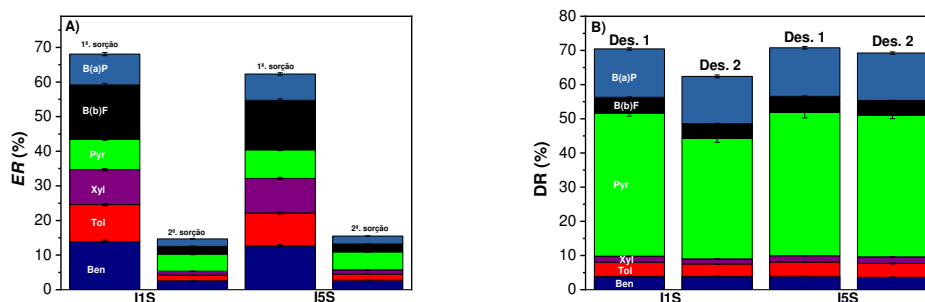


Figura 5.15. (A) Resultados comparativos da eficiência de remoção (*ER*) dos BTXs e HPAs pelos hidrogéis de PVA/CS/MA- β -CD (*IS*), (I1S e I5S), após a primeira dessorção (Des. 1). Os dados para a 1ª sorção são duplicados (da Figura 5.14) para fins de comparação. (B) Resultados de dessorção para seis compostos orgânicos miscíveis (BTXs e HPAs utilizando um hidrogel de PVA/CS/MA- β -CD (*IS*). Temperatura e tempo de contato com a solução MeOH:H₂O (70:30 v/v): 25 °C e 300 h, respectivamente.

5.4.4. Desempenho de remoção dos hidrogéis para água contaminada com amostra de petróleo real

Nesta secção pretende-se avaliar o hidrogel de PVA/CS/MA- β -CD (*IS*) na remoção de BTXs e HPAs numa amostra aquosa contaminada com gasolina comercial. A Tabela 5.8 resume as concentrações iniciais (C_0) desses compostos na amostra estudada.

A análise da sorção simultânea demonstra que a eficiência de remoção para os HPAs é muito maior do que para os BTXs (a concentração acumulada sorvida dos BTXs e dos HPAs foi respectivamente, 1.5 % e 25.1 %). Assim, podemos concluir que a baixa eficiência de remoção dos BTXs pode ter sido influenciada pela presença de um número relativamente diversificado de compostos monoaromáticos na gasolina comercial^[256].

Tabela 5.8. Parâmetros de sorção de BTXs e HPAs numa amostra de real derivada de petróleo (gasolina diluída em metanol adicionada de quantidades individuais conhecidas de BTXs e HPAs (cerca de 3 mg L^{-1} e 1 mg L^{-1} , respectivamente)) e usando uma amostra de hidrogel de $\sim 80 \text{ mg}$ ((PVA/CS/MA- β -CD, com grau de intumescimento intermédio).

	C_0 na gasolina comercial utilizada - antes da diluição (% m/v) ^[318]	C_0 na solução adicionada de hidrocarbonetos (mg L^{-1})	$q_{e,exp}$ ($10^{-2} \text{ mg g}^{-1}$)	Eficiência de remoção (%)
Benzeno	0.09(± 0.01) [*]	4.1(± 0.1)	0.4(± 0.1)	0.36(± 0.01)
Tolueno	0.75(± 0.01)	7.4(± 0.2)	1.72(± 0.03)	0.83(± 0.02)
Xilenos	1.31(± 0.04)	11.2(± 0.4)	0.96(± 0.02)	0.29(± 0.01)
Pireno	0.011(± 0.001)	1.3(± 0.1)	0.49(± 0.01)	4.2(± 0.1)
B(b)F	$4.0(\pm 0.1) \times 10^{-4}$	0.31(± 0.03)	0.3(± 0.1)	11.01(± 0.22)
B(a)P	$5.0(\pm 0.2) \times 10^{-3}$	0.49(± 0.02)	5.7(± 0.1)	9.9(± 0.2)

*valores entre parêntesis são os desvios padrão da média.

5.5. Conclusões

Neste trabalho, um hidrogel de PVA/ CS/MA- β -CD foi sintetizado. A análise multivariada mostrou que o aumento do intumescimento deste hidrogel é devida à interação dos efeitos e variáveis (MA- β -CD e CS) e não dos fatores isoladamente. A junção desses fatores também pode ter contribuído para o desempenho do hidrogel em termos de eficiência de remoção dos hidrocarbonetos analisados.

O hidrogel com grau de intumescimento intermédio demonstrou a melhor eficiência de remoção para os hidrocarbonetos aromáticos estudados (BTXs e HPAs). A eficiência de remoção cumulativa para os compostos BTXs e HPAs foi de 43 %, 69 % e 19 %, respectivamente para os hidrogéis com baixo, intermédio e alto grau de intumescimento. O principal mecanismo de sorção dos hidrocarbonetos aromáticos foi encontrado como sendo dissolução em água no interior do gel (fase gel). A cinética de sorção segue uma pseudo-1ª ordem, sugerindo que a fisissorção é a etapa limitante do processo de sorção. A interação complexa entre os componentes que constituem o hidrogel e a sua relação com o grau de intumescimento foi avaliada por diferentes técnicas (FTIR, TGA, SEM e medidas reológicas).

Verificou-se que o MA- β -CD está diretamente relacionado com a presença de poros interligados aleatoriamente na superfície dos hidrogéis sintetizados. Os HPAs são mais eficientemente dessorvidos que os BTXs. Os resultados da dessorção sugerem que a reutilização dos hidrogéis não é possível. A utilização desses hidrogéis com grau de intumescimento intermédio na remoção de BTXs e HPAs numa amostra de gasolina comercial se mostrou promissora apesar da elevada complexidade da mistura, e é encorajadora para a aplicação desses hidrogéis para aplicação em condições ambientais reais.

Capítulo 6

CONCLUSÕES GERAIS E PERSPETIVAS FUTURAS

6.1. Conclusões gerais.....	143
6.2. Perspetivas futuras	144

6.1. Conclusões gerais

As eficiências de remoção, em solução aquosa, de 6 diferentes hidrocarbonetos de petróleo (*e.g.* benzeno, tolueno, xilenos, pireno, benzo(b)fluoranteno e benzo(a)pireno) foram investigadas utilizando aerogéis baseados em metiltrimetoxissilano (MTMS); hidrogéis baseados em pectina modificada e quitosano e por último, hidrogéis de PVA, quitosano e anidrido maleico- β -ciclodextrina. Esses géis foram caracterizados do ponto de vista das suas propriedades físico-químicas e, objetivando possíveis aplicações ambientais.

Os sistemas poliméricos apresentados são arrojados pois, tanto quanto é do nosso conhecimento, esses foram desenvolvidos e caracterizados pela primeira vez no presente trabalho. No caso da matriz formulada em pectina modificada/quitosano, essa recorre à técnica de emulsão óleo em água, através de interações electrostáticas (coacervação) entre grupos positivamente e negativamente carregados do quitosano e da pectina, respectivamente. Já no caso dos hidrogéis fisicamente reticulados de PVA, quitosano e anidrido maleico- β -ciclodextrina, recorreu-se à a metodologia de congelamento/descongelamento. Deste modo, em ambos os casos, pretendeu-se conjugar, na mesma rede, as vantagens de cada um destes componentes, nomeadamente o incremento da capacidade de remoção dos hidrocarbonetos anteriormente listados.

Portanto, ao longo do trabalho produziram-se e caracterizaram-se vários géis. As propriedades morfológicas, estruturais e mecânicas, a capacidade de intumescimento e os mecanismos de sorção (cinéticos de equilíbrio), foram alguns aspetos considerados relevantes para a caracterização dos sistemas. Além disso, foi testado e discutido a sorção simultânea de hidrocarbonetos aromáticos contidos em matrizes reais de gasolina comercial, utilizando esses géis.

Em todos os estudos de sorção dos compostos aromáticos testados, foi utilizado um rápido e fiável método analítico para HPLC-DAD. Essa metodologia para a determinação simultânea de pequenas e altas concentrações de BTXs e alguns HPAs em amostras aquosas, foi demonstrado e validado pela primeira vez nesse trabalho.

A primeira conclusão retirada dos resultados apresentados mostra que a metodologia desenvolvida no presente trabalho, com vista à preparação de diferentes géis, conduziu à formação de sistemas de elevada disponibilidade e de baixo custo, baseados em constituintes naturais (por exemplo, quitosano e pectina), preparados através de metodologias simples.

Portanto, os géis assim preparados apresentaram um conjunto de características que os tornam potencialmente atrativos para aplicações de remediação do meio ambiente. Entre elas, destacam-se a elevada capacidade de sorção simultânea de hidrocarbonetos do petróleo e, em alguns casos, a possibilidade de reutilização desses géis.

O aerogel-MTMS, devido à sua hidrofobicidade, baixa densidade e elevada área superficial demonstrou-se auspicioso na remoção simultânea desses hidrocarbonetos.

Nas misturas de pectina modificada com PVA ou β -CD e quitosano e nos géis reticulados de PVA, quitosano e anidrido maleico- β -ciclodextrina, ficou demonstrado que as propriedades anfílicas do PVA e da β -CD, aperfeiçoaram as capacidades de remoção dos géis sintetizados, relativamente à sorção simultânea dos hidrocarbonetos do petróleo.

Apesar do empenho em caracterizar e aplicar, sob diversos aspetos, os géis sintetizados nesse trabalho e dos resultados alcançados serem bastante encorajadores, com a conclusão desta Tese fica a sensação de que muito mais trabalho será necessário desenvolver para que materiais poliméricos alternativos e abundantes na natureza, como é o caso do quitosano, venham a substituir, com proveito, os materiais tradicionais utilizados na eficiente de poluentes em condições complexas, como as que ocorrem em derrames de petróleo. A próxima secção fornece algumas sugestões para a continuidade da presente investigação, tendo em vista possíveis aplicações dos géis aqui sintetizados, que pensamos ser de possível interesse.

6.2. Perspetivas futuras

O trabalho realizado permitiu responder ao principal desafio proposto, que foi o desenvolvimento de um sistema polimérico, capaz de remover satisfatoriamente hidrocarbonetos do petróleo. Mais, os resultados obtidos permitiram prever as potencialidades dos géis sintetizados em aplicações ambientais reais. No entanto, algumas questões ficaram por resolver, referindo-se os seguintes como possíveis tópicos a considerar em trabalhos futuros:

1. Acompanhar o processo de degradação dos diversos géis sintetizados através de outras interpelações experimentais, incluindo alterações nas propriedades mecânicas e a nível morfológico;
2. Utilizar uma solução simulada contendo, para além dos 6 hidrocarbonetos testados, um meio mais complexo envolvendo outras substâncias

- constituintes do petróleo e, assim, avaliar a sua interferência no processo de eficiência de remoção e de degradação das matrizes poliméricas;
3. Utilizando os géis sintetizados neste trabalho, testar a remoção simultânea dos hidrocarbonetos aromáticos presentes em outros derivados do petróleo, por exemplo, no gasóleo e até mesmo no próprio *crude*;
 4. Aprofundar por qual motivo no caso dos hidrogéis de pectina/quitosano, o mecanismo de sorção é essencialmente diferente para os BTXs;
 5. Optimizar de uma forma ainda mais ordenada, utilizando o teste de significância ANOVA e tendo como variáveis manuseáveis a composição das misturas poliméricas usados na formulação dos géis produzidos;
 6. Investigar o potencial dos os géis produzidos neste trabalho na remoção doutros poluentes, que não os hidrocarbonetos aromáticos, demonstrando assim outras potenciais aplicações destes materiais.

Referências

- [1] A. Borba, M. Almangano, A. A. Portugal, R. Patrício, P. N. Simões, *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 4079.
- [2] F. G. H. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, K. K. Gewalt, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schollberg, G. Z. Schwetlick, E. Seiler, *Organikum 2nd Ed.*, Calouste Gulbenkian Foundation, Lisbon, **1997**.
- [3] R. Al-Oweini, H. El-Rassy, *J. Mol. Struct.* **2009**, *919*, 140.
- [4] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. J. Kiemle, D. L. Bryce, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, **2014**.
- [5] J. G. . Speight, in *Chem. Technol. Pet. Fifth Ed.*, CRC Press, **2014**, pp. 187–210.
- [6] J. Wickliffe, E. Overton, S. Frickel, J. Howard, M. Wilson, B. Simon, S. Echsner, D. Nguyen, D. Gauthé, D. Blake, C. Miller, C. Elferink, S. Ansari, H. Fernando, E. Trapido, A. Kane, *Environ. Health Perspect.* **2013**, DOI 10.1289/ehp.1306724.
- [7] R. Vecchia, *O Meio Ambiente E as Energias Renováveis: Instrumentos de Liderança Visionária Para a Sociedade Sustentável*, Manole, Barueri. SP, **2010**.
- [8] G. Boyle, *Renewable Energy: Power for a Sustainable Future*, Oxford University Press, Oxford, **2012**.
- [9] P. Vollhardt, N. E. Schore, *Química Orgânica - Estrutura E Função*, Bookman Editora, Porto Alegre, **2013**.
- [10] B. P. Tissot, D. H. Welte, *Petroleum Formation and Occurrence*, Springer Science & Business Media, Berlin, **2013**.
- [11] K. E. Peters, J. M. Moldowan, *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1993**.
- [12] J. Xue, L. Zheng, H. Lu, B. Guo, Y. Wu, N. Qiao, B. Yan, *J. Chem. Pharm. Res.* **2014**, *6*, 1504.
- [13] B. M. Macaulay, D. Rees, *Ann. Environ. Sci.* **2014**, *8*, 9.
- [14] F. C. de F. Barros, L. C. G. Vasconcellos, T. V. Carvalho, R. F. do Nascimento, *Orbital - Electron. J. Chem. Orbital - Vol. 6 No. 1 - January-March 2014* **2014**.
- [15] M. T. Balba, N. Al-Awadhi, R. Al-Daher, *J. Microbiol. Methods* **1998**, *32*, 155.
- [16] M. R. Riazi, *Characterization and Properties of Petroleum Fractions*, ASTM International, **2005**.
- [17] “BP Statistical Review of World Energy June 2016,” can be found under bp.com/statisticalreview, **2016**.
- [18] M. F. Elía, O. de la Torre, R. Larraz, J. Frontela, *Ind. Biorenewables Pract. Viewpoint, A* **2016**, 141.
- [19] R. L. Hirsch, R. Bezdek, R. Wendling, in *Proc. IV Int. Work. Oil Gas Deplet.*, **2005**, pp. 19–20.
- [20] M. de F. Guadalupe Meniconi, I. Terezinha Gabardo, M. E. Rocha Carneiro, S. Maria Barbanti, G. Cruz da Silva, C. German Massone, *Environ. Forensics* **2002**, *3*, 303.
- [21] C. von Mühlen, C. A. Zini, E. B. Caramão, P. J. Marriott, *Quim. Nova* **2006**, *29*, 765.
- [22] F. Nadim, P. Zack, G. E. Hoag, S. Liu, *Energy Policy* **2001**, *29*, 1.
- [23] O. C. Braids, *Environ. Forensics* **2001**, *2*, 189.
- [24] E. Khalife, M. Tabatabaei, A. Demirbas, M. Aghbashlo, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2017**, *59*, 32.

- [25] H. Sharudin, N. R. Abdullah, G. Najafi, R. Mamat, H. H. Masjuki, *Appl. Therm. Eng.* **2017**, *114*, 593.
- [26] S. Liu, E. R. Cuty Clemente, T. Hu, Y. Wei, *Appl. Therm. Eng.* **2007**, *27*, 1904.
- [27] R. K. Niven, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2005**, *9*, 535.
- [28] R. M. Bata, V. P. Roan, *J. Eng. Gas Turbines Power* **1989**, *111*, 432.
- [29] A. Neimark, V. Kholmer, E. Sher, *The Effect of Oxygenates in Motor Fuel Blends on the Reduction of Exhaust Gas Toxicity*, SAE Technical Paper, **1994**.
- [30] Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA), *Diário Of. da União* **2015**, *06/03/2015*, 17.
- [31] F. Yüksel, B. Yüksel, *Renew. Energy* **2004**, *29*, 1181.
- [32] H. Corseuil, P. Alvarez, *Water Sci. Technol.* **1996**, *34*, 311.
- [33] L. N. Andrade, S. F. Araujo, A. T. Matos, A. B. Henriques, L. C. Oliveira, P. P. Souza, P. Chagas, M. M. D. Leão, C. C. Amorim, *Chem. Eng. J.* **2017**, *308*, 428.
- [34] E. R. Umeki, C. F. de Oliveira, R. B. Torres, R. G. dos Santos, *Fuel* **2016**, *185*, 236.
- [35] J. Lee, L. S. Hundal, R. Horton, M. L. Thompson, *J. Environ. Qual.* **2002**, *31*, 1716.
- [36] S. Braun, L. G. Appel, M. Schmal, *Quim. Nova* **2004**, *27*, 472.
- [37] D. American Petroleum Institute. Manufacturing and Marketing Dept, *Guide for Assessing and Remediating Petroleum Hydrocarbons in Soils*, American Petroleum Institute, Washington, D.C., **1993**.
- [38] S. Park, S. Woo, H. Kim, K. Lee, *Appl. Energy* **2016**, *176*, 209.
- [39] S. K. F. Stofela, J. R. de Andrade, M. G. A. Vieira, *Can. J. Chem. Eng.* **2017**, DOI 10.1002/cjce.22748.
- [40] J. Zhang, S. Fan, J. Yang, X. Du, F. Li, H. Hou, *Sci. Total Environ.* **2014**, *476–477*, 258.
- [41] K. Khodaei, H. R. Nassery, M. M. Asadi, H. Mohammadzadeh, M. G. Mahmoodlu, *Int. Biodeterior. Biodegradation* **2017**, *116*, 234.
- [42] S. T. Rajan, *J. Clin. DIAGNOSTIC Res.* **2014**, DOI 10.7860/JCDR/2014/7544.4079.
- [43] N. Taneepanichsku, W. Loonsamrong, T. Tungsaringkarn, B. Gelaye, M. A. Williams, *Indoor Built Environ.* **2017**, *1420326X1668940*.
- [44] C.-E. Boström, P. Gerde, A. Hanberg, B. Jernström, C. Johansson, T. Kyrklund, A. Rannug, M. Törnqvist, K. Victorin, R. Westerholm, *Environ. Health Perspect.* **2002**, *110*, 451.
- [45] T. Rengarajan, P. Rajendran, N. Nandakumar, B. Lokeshkumar, P. Rajendran, I. Nishigaki, *Asian Pac. J. Trop. Biomed.* **2015**, *5*, 182.
- [46] D. A. Sarigiannis, S. P. Karakitsios, D. Zikopoulos, S. Nikolaki, M. Kermenidou, *Environ. Res.* **2015**, *137*, 147.
- [47] I. A. for R. on Cancer, **2016**.
- [48] A. Lipińska, J. Kucharski, J. Wyszowska, *Polycycl. Aromat. Compd.* **2014**, *34*, 35.
- [49] S. H. Pine, P. B. Javier, *Organic Chemistry*, McGraw-Hill Book Company, New York, NY, **1988**.
- [50] S. Mitra, P. Roy, *Res. J. Environ. Sci.* **2011**, *5*, 394.
- [51] C. L. S. Sisinno, A. D. Pereira Netto, E. C. P. do Rego, G. dos S. V Lima, *Cad. Saúde Pública* **2003**, *19*, 671.
- [52] EPA - United States Environmental Protection, “Estimated Henry’s Law Constants,” can be found under <https://www3.epa.gov/ceampubl/learn2model/part-two/onsite/esthenry.html>, **n.d.**

- [53] S. J. Lawrence, D. Registry, H. Services, **2006**, 62.
- [54] R. P. Schwarzenbach, P. M. Gschwend, D. M. Imboden, *Environmental Organic Chemistry*, Wiley, **2016**.
- [55] S. J. Eisenreich, B. B. Looney, J. D. Thornton, *Environ. Sci. Technol.* **1981**, *15*, 30.
- [56] E. J. Calabrese, Ed. , *ATSDR Public Health Assessment Guidance Manual.*, CRC Press - Boca Raton, Boca Raton, FL., **1992**.
- [57] D. F. Soares, A. M. Faria, A. H. Rosa, *Eng. Sanit. e Ambient.* **2016**, DOI 10.1590/S1413-41522016139118.
- [58] C. W. Fetter, C. W. Fetter, *Applied Hydrogeology*, Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, **2001**.
- [59] D. M. Whitacre, Ed. , *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Springer International Publishing, Cham, **2014**.
- [60] D. A. Eastmond, M. T. Smith, R. D. Irons, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **1987**, *91*, 85.
- [61] D. Poli, R. Andreoli, A. Mutti, E. C. Alexopoulos, E. B. Bakeas, M. Goldoni, in *Ref. Modul. Earth Syst. Environ. Sci.*, Elsevier, **2016**.
- [62] J. Goodman, H. Lynch, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2017**, *319*, 39.
- [63] *Directiva 98/70/CE Do Parlamento Europeu*, **1998**.
- [64] “USEPA - United States Environmental Protection Agency - National primary drinking water standards.” can be found under <http://water.epa.gov/drink/contaminants/>, **2003**.
- [65] World Health Organization, *Toluene in Drinking-Water*, Geneva, Switzerland, **2004**.
- [66] M. Mohamed, S. Ouki, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, *50*, 9557.
- [67] I. Valor, M. Perez, C. Cortada, D. Apraiz, J. C. Molto, *ChemInform* **2000**, *31*, no.
- [68] A. M. Ferrari-Lima, R. P. de Souza, S. S. Mendes, R. G. Marques, M. L. Gimenes, N. R. C. Fernandes-Machado, *Catal. Today* **2015**, *241*, 40.
- [69] A. S. Revilla, C. R. Pestana, G. L. Pardo-Andreu, A. C. Santos, S. A. Uyemura, M. E. Gonzales, C. Curti, *Toxicol. Vitro.* **2007**, *21*, 782.
- [70] C. Maltoni, A. Ciliberti, C. Pinto, M. Soffritti, F. Belpoggi, L. Menarini, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1997**, *837*, 15.
- [71] A. Ono, K. Sekita, Y. Ogawa, A. Hirose, S. Suzuki, M. Saito, K. Naito, T. Kaneko, T. Furuya, K. Kawashima, K. Yasuhara, K. Matsumoto, S. Tanaka, T. Inoue, Y. Kurokawa, *J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol.* **1996**, *15*, 9.
- [72] M. Neghab, K. Hosseinzadeh, J. Hassanzadeh, *Saf. Health Work* **2015**, *6*, 312.
- [73] S. R. Clough, in *Encycl. Toxicol.*, Elsevier, **2014**, pp. 595–598.
- [74] S. Yan, Q. Zhou, *Chemosphere* **2011**, *85*, 1088.
- [75] D. E. C. Mazzeo, S. T. Matsumoto, C. E. Levy, D. de F. de Angelis, M. A. Marin-Morales, *Chemosphere* **2013**, *90*, 1030.
- [76] Q. He, Y. Yan, H. Li, Y. Zhang, L. Chen, Y. Wang, *Atmos. Environ.* **2015**, *115*, 153.
- [77] J. Hui Tang, K. Wah Chu, L. Yin Chan, Y. Jun Chen, *Atmos. Pollut. Res.* **2014**, *5*, 151.
- [78] C. Sams, G. D. Loizou, J. Cocker, M. S. Lennard, *Toxicol. Lett.* **2004**, *147*, 253.
- [79] K. Singh, B. S. Giri, A. Sahi, S. R. Geed, M. K. Kureel, S. Singh, S. K. Dubey, B. N. Rai, S. Kumar, S. N. Upadhyay, R. S. Singh, *Bioresour. Technol.* **2017**, DOI 10.1016/j.biortech.2017.02.085.
- [80] M. C. Wang, Y. T. Chen, S. H. Chen, S. W. Chang Chien, S. V. Sunkara, *Chemosphere* **2012**, *87*, 217.
- [81] P. A. White, *Mutat. Res.* **2002**, *515*, 85.
- [82] L. Le Marchand, J. H. Hankin, L. M. Pierce, R. Sinha, P. V Nerurkar, A. A.

- Franke, L. R. Wilkens, L. N. Kolonel, T. Donlon, A. Seifried, L. J. Custer, A. Lum-Jones, W. Chang, *Mutat. Res. Mol. Mech. Mutagen.* **2002**, 506–507, 205.
- [83] J. C. Hernández-Vega, B. Cady, G. Kayanja, A. Mauriello, N. Cervantes, A. Gillespie, L. Lavia, J. Trujillo, M. Alkio, A. Colón-Carmona, *J. Hazard. Mater.* **2017**, 321, 268.
- [84] S. C. Edwards, W. Jedrychowski, M. Butscher, D. Camann, A. Kieltyka, E. Mroz, E. Flak, Z. Li, S. Wang, V. Rauh, F. Perera, *Environ. Health Perspect.* **2010**, 118, 1326.
- [85] C. S. Porta, D. L. dos Santos, H. V. Bernardes, B. C. Bellagamba, A. Duarte, J. F. Dias, F. R. da Silva, M. Lehmann, J. da Silva, R. R. Dihl, *Chemosphere* **2017**, 172, 440.
- [86] A. Kim, M. Park, T. K. Yoon, W. S. Lee, J.-J. Ko, K. Lee, J. Bae, *Toxicol. Lett.* **2011**, 203, 54.
- [87] A. R. Ribeiro, O. C. Nunes, M. F. R. Pereira, A. M. T. Silva, *Environ. Int.* **2015**, 75, 33.
- [88] J. Yan, L. Wang, P. P. Fu, H. Yu, *Mutat. Res.* **2004**, 557, 99.
- [89] G. Mastrangelo, E. Fadda, V. Marzia, *Environ. Health Perspect.* **1996**, 104, 1166.
- [90] C.-H. Li, H.-W. Zhou, Y.-S. Wong, N. F.-Y. Tam, *Sci. Total Environ.* **2009**, 407, 5772.
- [91] A. C. Johnson, P. F. Larsen, D. F. Gadbois, A. W. Humason, *Mar. Environ. Res.* **1985**, 15, 1.
- [92] S. Sushkova, T. Minkina, I. Turina, S. Mandzhieva, T. Bauer, R. Kizilkaya, I. Zamulina, *J. Geochemical Explor.* **2017**, 174, 100.
- [93] R. C. M. Yam, W. H. Leung, *Environ. Sci. Policy* **2013**, 31, 1.
- [94] C. J. Smith, S. D. Livingston, D. J. Doolittle, *Food Chem. Toxicol.* **n.d.**, 35, 1107.
- [95] C. He, Z. Zuo, X. Shi, R. Li, D. Chen, X. Huang, Y. Chen, C. Wang, *Aquat. Toxicol.* **2011**, 101, 335.
- [96] K. M. MacKenzie, D. M. Angevine, *Biol. Reprod.* **1981**, 24, 183.
- [97] L. L. Lee, J. S. C. Lee, S. D. Waldman, R. F. Casper, M. D. Grynepas, *Bone* **2002**, 30, 917.
- [98] B. P. Group, *BP World Energy Rev.* **2014**.
- [99] V. S. Millioli, E. L. C. Servulo, L. G. S. Sobral, D. D. De Carvalho, *Glob. Nest J.* **2009**, 11, 181.
- [100] J. Zhang, J. Li, R. W. Thring, X. Hu, X. Song, *J. Hazard. Mater.* **2012**, 203–204, 195.
- [101] P. Panagos, M. Van Liedekerke, Y. Yigini, L. Montanarella, *J. Environ. Public Health* **2013**, 2013, 1.
- [102] J. J. Gallagher, *Spill Sci. Technol. Bull.* **2002**, 7, 315.
- [103] R. Brewer, J. Nagashima, M. Kelley, M. Heskett, M. Rigby, *Int. J. Environ. Res. Public Heal.* **2013**, 10, DOI 10.3390/ijerph10062441.
- [104] M. Fingas, in *Basics Oil Spill Cleanup, Third Ed.*, CRC Press, Boca Raton FL, **2012**, pp. 1–18.
- [105] R. H. Trovão, R. S. Carreira, *Geochim. Bras.* **2009**, 23, 193.
- [106] M. R. Mello, N. C. De Azambuja Filho, A. A. Bender, S. M. Barbanti, W. Mohriak, P. Schmitt, C. L. C. De Jesus, *Geol. Soc. London, Spec. Publ.* **2013**, 369, 249.
- [107] S. Stout, Z. Wang, *Standard Handbook Oil Spill Environmental Forensics*, Academic Press, Boston, **2016**.
- [108] K. Chandrasekhar, S. Venkata Mohan, *Bioresour. Technol.* **2012**, 110, 517.
- [109] F. J. G. Frutos, R. Pérez, O. Escolano, A. Rubio, A. Gimeno, M. D. Fernandez, G.

- Carbonell, C. Perucha, J. Laguna, *J. Hazard. Mater.* **2012**, 199–200, 262.
- [110] S. M. Sidik, A. A. Jalil, S. Triwahyono, S. H. Adam, M. A. H. Satar, B. H. Hameed, *Chem. Eng. J.* **2012**, 203, 9.
- [111] R. J. Krupadam, E. E. Nesterov, D. A. Spivak, *J. Hazard. Mater.* **2014**, 274, 1.
- [112] P. Sikiti, T. A. Msagati, B. B. Mamba, A. K. Mishra, *J. Environ. Heal. Sci. Eng.* **2014**, 12, 82.
- [113] T. Koyano, N. Koshizaki, H. Umehara, M. Nagura, N. Minoura, *Polymer (Guildf)*. **2000**, 41, 4461.
- [114] X. Li, Y. Li, S. Zhang, Z. Ye, *Chem. Eng. J.* **2012**, 183, 88.
- [115] T. K. Giri, A. Thakur, A. Alexander, Ajazuddin, H. Badwaik, D. K. Tripathi, *Acta Pharm. Sin. B* **2012**, 2, 439.
- [116] J. S. S. de Melo, M. J. Moreno, H. D. Burrows, M. H. Gil, *Química de Polímeros*, Imprensa Da Universidade De Coimbra, Coimbra, **2004**.
- [117] A. S. Hoffman, *J. Control. Release* **1987**, 6, 297.
- [118] B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, J. E. Lemons, *Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine*, Academic Press, **2004**.
- [119] D. Buenger, F. Topuz, J. Groll, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, 37, 1678.
- [120] J. S. Gonzalez, A. S. Maiolo, C. E. Hoppe, V. A. Alvarez, *Procedia Mater. Sci.* **2012**, 1, 483.
- [121] G. Kavooosi, B. Nateghpoor, S. M. M. Dadfar, S. M. A. Dadfar, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131, 40937.
- [122] M. H. El-Naas, A.-H. I. Mourad, R. Surkatti, *Int. Biodeterior. Biodegradation* **2013**, 85, 413.
- [123] J. Szejtli, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1743.
- [124] D.-D. Liu, Y.-F. Guo, J.-Q. Zhang, Z.-K. Yang, X. Li, B. Yang, R. Yang, *J. Mol. Struct.* **2017**, 1130, 669.
- [125] V. M. M. L. S. Patachia, A.J.M. Valente, A. Papancea, *Poly(vinyl Alcohol) [PVA]-Based Polymer Membranes: Synthesis and Applications*, Nova Science Publishers, Inc., New York, **2007**.
- [126] S. R. Kanatt, M. S. Rao, S. P. Chawla, A. Sharma, *Food Hydrocoll.* **2012**, 29, 290.
- [127] L. P. Ramteke, P. R. Gogate, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2016**, 91, 456.
- [128] P. J. VandeVord, H. W. T. Matthew, S. P. DeSilva, L. Mayton, B. Wu, P. H. Wooley, *J. Biomed. Mater. Res.* **2002**, 59, 585.
- [129] R. V. G. Barreto, D. C. Hissa, F. A. Paes, T. B. Grangeiro, R. F. Nascimento, L. M. Rebelo, A. A. Craveiro, V. M. M. Melo, *Bioresour. Technol.* **2010**, 101, 2121.
- [130] A. Magrí, M. B. Vanotti, A. A. Szögi, *Bioresour. Technol.* **2012**, 114, 231.
- [131] S. K. Shukla, S. R. Deshpande, S. K. Shukla, A. Tiwari, *Talanta* **2012**, 99, 283.
- [132] N.-C. Cheng, W.-J. Lin, T.-Y. Ling, T.-H. Young, *Acta Biomater.* **2017**, 51, 258.
- [133] S. Schiewer, S. B. Patil, *Bioresour. Technol.* **2008**, 99, 1896.
- [134] R. Rakhshae, M. Panahandeh, *J. Hazard. Mater.* **2011**, 189, 158.
- [135] F. L. Sousa, A. L. Daniel-da-Silva, N. J. O. Silva, T. Trindade, in *Eco-Friendly Polym. Nanocomposites SE - 9* (Eds.: V.K. Thakur, M.K. Thakur), Springer India, **2015**, pp. 279–310.
- [136] S. Y. Chan, W. S. Choo, D. J. Young, X. J. Loh, *Carbohydr. Polym.* **2017**, 161, 118.
- [137] H. P. Nguyen, H. Y. Jeong, S. H. Jeon, D. Kim, C. Lee, *J. Plant Physiol.* **2017**, 208, 17.
- [138] A. V Reis, M. R. Guilherme, A. T. Paulino, E. C. Muniz, L. H. C. Mattoso, E. B. Tambourgi, *Langmuir* **2009**, 25, 2473.
- [139] J. Miras, S. Vilchez, C. Solans, T. Tadros, *J. Esquena, Soft Matter* **2013**, 9, 8678.

- [140] D. Guzey, H. J. Kim, D. J. McClements, *Food Hydrocoll.* **2004**, *18*, 967.
- [141] A. Lejardi, A. Etxeberria, E. Meaurio, J.-R. Sarasua, *Polymer (Guildf)*. **2012**, *53*, 50.
- [142] D. Yang, S. Tornga, B. Orlor, C. Welch, *J. Memb. Sci.* **2012**, *409–410*, 302.
- [143] C. J. Cunningham, I. B. Ivshina, V. I. Lozinsky, M. S. Kuyukina, J. C. Philp, *Int. Biodeterior. Biodegradation* **2004**, *54*, 167.
- [144] F. Mateen, I. Javed, U. Rafique, N. Tabassum, M. Sarfraz, S. Z. Safi, I. Yusoff, M. A. Ashraf, *Desalin. Water Treat.* **2016**, *57*, 6230.
- [145] S. De Gisi, G. Lofrano, M. Grassi, M. Notarnicola, *Sustain. Mater. Technol.* **2016**, *9*, 10.
- [146] S. Wang, Z. H. Zhu, *J. Hazard. Mater.* **2006**, *136*, 946.
- [147] G. De Feo, S. De Gisi, *Waste Manag.* **2014**, *34*, 2225.
- [148] R. K. Gautam, A. Mudhoo, G. Lofrano, M. C. Chattopadhyaya, *J. Environ. Chem. Eng.* **2014**, *2*, 239.
- [149] J. P. Vareda, A. J. M. Valente, L. Durães, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2016**, *237*, 28.
- [150] H. Maleki, *Chem. Eng. J.* **2016**, *300*, 98.
- [151] M. A. Aegerter, N. Leventis, M. M. Koebel, Eds. , *Aerogels Handbook*, Springer New York, New York, NY, **2011**.
- [152] A. M. Showkat, Y.-P. Zhang, M. S. Kim, A. I. Gopalan, K. R. Reddy, K.-P. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 1985.
- [153] Y.-P. Zhang, S.-H. Lee, K. R. Reddy, A. I. Gopalan, K.-P. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104*, 2743.
- [154] M. Obaid, Z. K. Ghouri, O. A. Fadali, K. A. Khalil, A. A. Almajid, N. A. M. Barakat, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 4561.
- [155] H. Han, W. Wei, Z. Jiang, J. Lu, J. Zhu, J. Xie, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2016**, *509*, 539.
- [156] S. Zong, W. Wei, Z. Jiang, Z. Yan, J. Zhu, J. Xie, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 55579.
- [157] M. Aguilar-Benitez, L. Arruda, F. Barao, G. Barreira, A. Barrau, B. Baret, J. Berdugo, M. Buénerd, J. Casaus, I. Cernuda, D. Crespo, C. de la Guia, C. Delgado, C. Diaz, L. Derome, F. Giovacchini, P. Goncalves, A. Keating, G. Laurenti, A. Malinine, C. Mañá, J. Marín, G. Martinez, A. Menchaca-Rocha, R. Pereira, M. Pimenta, E.-S. Seo, M. Vargas-Trevino, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2010**, *614*, 237.
- [158] H. Maleki, L. Durães, A. Portugal, *J. Non. Cryst. Solids* **2014**, *385*, 55.
- [159] T. Matias, J. Marques, M. J. Quina, L. Gando-Ferreira, A. J. M. Valente, A. Portugal, L. Durães, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2015**, *480*, 260.
- [160] M. L. N. Perdigoto, R. C. Martins, N. Rocha, M. J. Quina, L. Gando-Ferreira, R. Patrício, L. Durães, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *380*, 134.
- [161] S. Štandeker, Z. Novak, Ž. Knez, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *165*, 1114.
- [162] M. O. Adebajo, R. L. Frost, J. T. Klopogge, O. Carmody, S. Kokot, *J. Porous Mater.* **n.d.**, *10*, 159.
- [163] L. . Hrubesh, P. . Coronado, J. . Satcher, *J. Non. Cryst. Solids* **2001**, *285*, 328.
- [164] S. Štandeker, Z. Novak, Ž. Knez, *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *310*, 362.
- [165] Y. Moliner-Martínez, R. Herraes-Hernandez, J. Verdú-Andres, P. Campíns-Falcó, C. Garrido-Palanca, C. Molins-Legua, A. Seco, *J. Hazard. Mater.* **2013**, *263*, Part, 131.
- [166] A. Bednáriková, B. Sklársová, E. Kolek, M. Polovka, P. Šimko, *Polycycl. Aromat. Compd.* **2011**, *31*, 350.
- [167] B. A. Bassig, L. Zhang, R. M. Cawthon, M. T. Smith, S. Yin, G. Li, W. Hu, M.

- Shen, S. Rappaport, F. Barone-Adesi, *Environ. Mol. Mutagen.* **2014**, *55*, 673.
- [168] H. S. Dorea, J. R. L. Bispo, K. A. S. Aragao, B. B. Cunha, S. Navickiene, J. P. H. Alves, L. P. C. Romao, C. A. B. Garcia, *Microchem. J.* **2007**, *85*, 234.
- [169] K. Demeestere, J. Dewulf, B. De Witte, H. Van Langenhove, *J. Chromatogr. A* **2007**, *1153*, 130.
- [170] M. Ono-Ogasawara, T. Myojo, T. J. Smith, *Ind. Health* **2008**, *46*, 582.
- [171] T. M. Yamada, D. A. Souza, C. R. Morais, A. A. Mozeto, *J. Chromatogr. Sci.* **2009**, *47*, 794.
- [172] J. Ma, R. Xiao, J. Li, J. Yu, Y. Zhang, L. Chen, *J. Chromatogr. A* **2010**, *1217*, 5462.
- [173] V. A. Garcia Londoño, C. M. Reynoso, S. L. Resnik, *Food Control* **2015**, *50*, 31.
- [174] G. M. Titato, F. M. Lanças, *J. Chromatogr. Sci.* **2006**, *44*, 35.
- [175] A. E. Thea, D. Ferreira, L. A. Brumovsky, M. E. Schmalko, *Food Control* **2016**, *60*, 215.
- [176] Y. AlSalka, F. Karabet, S. Hashem, *Anal. Methods* **2010**, *2*, 1026.
- [177] R. B. Chust, *Bol. SPQ* **1990**, *39*, 43.
- [178] M.-I. Aguilar, in (Ed.: M.-I. Aguilar), Springer New York, Totowa, NJ, **2004**, pp. 9–22.
- [179] L. R. Snyder, J. J. Kirkland, J. W. Dolan, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, John Wiley & Sons, **2011**.
- [180] Z. Yan, W. Zhang, J. Gao, Y. Lin, J. Li, Z. Lin, L. Zhang, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 40094.
- [181] A. Van Eeckhaut, K. Lanckmans, S. Sarre, I. Smolders, Y. Michotte, *J. Chromatogr. B* **2009**, *877*, 2198.
- [182] L. F. Bautista, G. Morales, R. Sanz, *Chemosphere* **2015**, *136*, 273.
- [183] M. Anbia, S. Amirmahmoodi, *Sci. Iran.* **2011**, *18*, 446.
- [184] D. Song, J. Wang, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2003**, *32*, 1105.
- [185] Y. Yamamoto, A. Ishizaki, H. Kataoka, *J. Chromatogr. B* **2015**, *1000*, 187.
- [186] S. Bocian, B. Buszewski, *Talanta* **2015**, *143*, 35.
- [187] G.-Y. Amy Tan, C.-L. Chen, L. Zhao, Y. Mo, V. W.-C. Chang, J.-Y. Wang, *Anal. Methods* **2012**, *4*, 3545.
- [188] M. Ribani, C. B. G. Bottoli, C. H. Collins, I. C. S. F. Jardim, L. F. C. Melo, *Química Nov.* **2004**, *27*, 771.
- [189] *International Conference on Harmonisation (ICH); Validation of Analytical Procedures: Methodology, Q2B (CPMP/ICH/281/95)*, **1995**.
- [190] D. Awotwe-Otoo, C. Agarabi, P. J. Faustino, M. J. Habib, S. Lee, M. A. Khan, R. B. Shah, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2012**, *62*, 61.
- [191] W. J. Youden, E. H. Steiner, *Statistical Manual of AOAC*, Association of Official Analytical Chemists, AOAC-I, Arlington, VA, **1975**.
- [192] I. da C. César, G. A. Pianetti, *Brazilian J. Pharm. Sci.* **2009**, *45*, 235.
- [193] E. Karageorgou, V. Samanidou, *J. Chromatogr. A* **2014**, *1353*, 131.
- [194] B. Kumar, V. K. Verma, R. Gaur, S. Kumar, C. S. Sharma, A. B. Akolkar, *Adv. Appl. Sci. Res.* **2014**, *5*, 201.
- [195] I. N. Papadoyannis, H. G. Gika, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **2004**, *27*, 1083.
- [196] S. M. Pyle, D. F. Gurka, *Talanta* **1994**, *41*, 1845.
- [197] D. S. Mackay, W. Ying, K.-C. Ma, *Handbook of Physical-Chemical Properties of Environmental Fate for Organic Chemicals*, CRC Press Taylor & Francis Group, Florida, **2006**.
- [198] J. Sangster, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, DOI

- <http://dx.doi.org/10.1063/1.555833>.
- [199] M. Coen, I. D. Wilson, J. K. Nicholson, H. Tang, J. C. Lindon, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 3023.
- [200] J. H. Suh, H. Y. Lee, U. Kim, H. Y. Eom, J. Kim, H.-D. Cho, S. B. Han, *J. Sep. Sci.* **2015**, *38*, 4276.
- [201] A. Campos-Candel, M. Llobat-Estellés, A. Mauri-Aucejo, *Talanta* **2009**, *78*, 1286.
- [202] H. Hu, T. Li, X. Sun, X. Zhang, X. Zhang, Z. Zhong, Y. Guo, *J. Sep. Sci.* **2015**, *38*, 1916.
- [203] S. A. Morrison, K. K. Sieve, R. E. Ratajczak, R. B. Bringolf, J. B. Belden, *Talanta* **2016**, *146*, 16.
- [204] M. Vitha, P. W. Carr, *J. Chromatogr. A* **2006**, *1126*, 143.
- [205] C. H. Collins, G. L. Braga, P. S. Bonato, *Introdução a Métodos Cromatográficos*, Unicamp, Campinas, **2006**.
- [206] M. K. Beklemishev, E. I. Kozliak, *Acta Biotechnol.* **2003**, *23*, 197.
- [207] H. Bargozin, L. Amirkhani, J. S. Moghaddas, M. M. Ahadian, *Sci. Iran* **2010**, *17*, 122.
- [208] L. Durães, M. Ochoa, N. Rocha, R. Patrício, N. Duarte, V. Redondo, A. Portugal, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2012**, *12*, 6828.
- [209] A. Shaid, L. Wang, R. Padhye, *J. Ind. Text.* **2016**, *45*, 611.
- [210] A. Venkateswara Rao, S. D. Bhagat, H. Hirashima, G. M. Pajonk, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *300*, 279.
- [211] S. D. Bhagat, C.-S. Oh, Y.-H. Kim, Y.-S. Ahn, J.-G. Yeo, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *100*, 350.
- [212] D. Y. Nadargi, S. S. Latthe, A. Venkateswara Rao, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, *49*, 53.
- [213] A. M. Muliwa, M. S. Onyango, A. Maity, A. Ochieng, *Water Sci. Technol.* **2017**.
- [214] M. S. F. Caruso, J. Alaburda, *Rev. do Inst. Adolfo Lutz* **2008**, *67*, 1.
- [215] S. Hirose, E. G. Rachman Putra, N. Astrini, L. Anah, A. Haryono, *Procedia Chem.* **2012**, *4*, 275.
- [216] Y. Zhao, H. Su, L. Fang, T. Tan, *Polymer (Guildf)*. **2005**, *46*, 5368.
- [217] Q. Yang, J. Wang, W. Zhang, F. Liu, X. Yue, Y. Liu, M. Yang, Z. Li, J. Wang, *Chem. Eng. J.* **2017**, *313*, 19.
- [218] T. Zhang, Z. Tu, G. Lu, X. Duan, X. Yi, C. Guo, Z. Dang, *J. Environ. Manage.* **2017**, *188*, 1.
- [219] C. Dahlgren, T. Sunqvist, *J. Immunol. Methods* **1981**, *40*, 171.
- [220] J. W. Jennings, N. R. Pallas, *Langmuir* **1988**, *4*, 959.
- [221] B. Song, J. Springer, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *184*, 64.
- [222] P. L. Kelly-Zion, C. J. Pursell, G. N. Wassom, B. V. Mandelkorn, C. Nkinthorn, *Int. J. Heat Mass Transf.* **2018**, *118*, 355.
- [223] T. Allen, *Particle Size Measurement - Volume 2: Surface Area and Pore Size Determination.*, Springer Netherlands, Dordrecht, **1997**.
- [224] P. A. Webb, C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, Micromeritics Instrument Corp, Norcross (GA), USA, **1997**.
- [225] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, in *Handb. Heterog. Catal.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2008**.
- [226] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, DOI 10.1351/pac198557040603.
- [227] R. T. Morrison, R. N. Boyd, *Química Orgânica*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, **2009**.
- [228] O. Bianchi, C. Dal Castel, R. V. B. De Oliveira, P. Bertuoli, E. Hillig, *Polímeros*

- 2010, 20, 395.
- [229] Y. S. Ho, G. McKay, *Chem. Eng. J.* **1998**, 70, 115.
- [230] Y.-S. Ho, *Adsorption* **2004**, 10, 151.
- [231] A. I. Okoye, P. M. Ejikeme, O. D. Onukwuli, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2010**, 7, 793.
- [232] T. Matias, J. Marques, M. J. Quina, L. Gando-Ferreira, A. J. M. Valente, A. Portugal, L. Durães, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2015**, 480, 260.
- [233] S. K. Bajpai, M. Bhowmik, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 117, 3615.
- [234] J. Yener, T. Kopac, G. Dogu, T. Dogu, *Chem. Eng. J.* **2008**, 144, 400.
- [235] A. S. Barbosa, J. A. Lisboa, M. A. O. Silva, N. B. Carvalho, M. M. Pereira, A. T. Fricks, S. Mattedi, Á. S. Lima, E. Franceschi, C. M. F. Soares, *Quim. Nova* **2016**, DOI 10.5935/0100-4042.20160042.
- [236] P. Dubin, Ed. , *Microdomains in Polymer Solutions*, Springer US, Boston, MA, **1986**.
- [237] Y. S. Ho, J. F. Porter, G. McKay, *Water. Air. Soil Pollut.* **2002**, 141, 1.
- [238] K. Y. Foo, B. H. Hameed, *Chem. Eng. J.* **2010**, 156, 2.
- [239] J. Marques, T. Matias, A. J. M. Valente, A. Portugal, M. J. Quina, L. Gando-Ferreira, L. Durães, *Ciência Tecnol. dos Mater.* **2017**, 29, e229.
- [240] A. de Sá, A. S. Abreu, I. Moura, A. V. Machado, in *Water Purif.*, Elsevier, **2017**, pp. 289–322.
- [241] G. L. Aranovich, M. D. Donohue, *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, 173, 515.
- [242] Q. Chen, Y. Tian, P. Li, C. Yan, Y. Pang, L. Zheng, H. Deng, W. Zhou, X. Meng, *J. Chem.* **2017**, 2017, 1.
- [243] S. S. Madaeni, E. Salehi, *Chem. Eng. J.* **2009**, 150, 114.
- [244] L. Zhang, Y. Zeng, Z. Cheng, *J. Mol. Liq.* **2016**, 214, 175.
- [245] L. Moreira da Costa, S. R. Stoyanov, S. Gusarov, P. R. Seidl, J. Walkimar de M. Carneiro, A. Kovalenko, *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118, 896.
- [246] H. Richter, J. . Howard, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2000**, 26, 565.
- [247] F. B. Scheufele, A. N. Módenes, C. E. Borba, C. Ribeiro, F. R. Espinoza-Quiñones, R. Bergamasco, N. C. Pereira, *Chem. Eng. J.* **2016**, 284, 1328.
- [248] A. Darmawan, R. Utari, R. E. Saputra, Suhartana, Y. Astuti, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2018**, 299, 12041.
- [249] M. Ochoa, L. Durães, A. M. Beja, A. Portugal, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, 61, 151.
- [250] A. C. Pierre, A. Rigacci, in *Aerogels Handb.* (Eds.: M.A. Aegerter, N. Leventis, M.M. Koebel), Springer New York, New York, NY, **2011**, pp. 21–45.
- [251] M. Ochoa, L. Durães, A. M. Beja, A. Portugal, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2012**, 61, 151.
- [252] A. Przyjazny, J. M. Kokosa, *J. Chromatogr. A* **2002**, 977, 143.
- [253] R. J. Irwin, M. V Mouwerik, L. Stevens, M. D. Seese, W. Basham, *Natl. Park Serv.* **1997**.
- [254] R. J. Irwin, M. V Mouwerik, L. Stevens, M. D. Seese, W. Basham, *Natl. Park Serv.* **1997**.
- [255] L. Zoccolillo, D. Babi, M. Felli, *Chromatographia* **2000**, 52, 373.
- [256] K. Potter, TL; Simmons, Ed. , *TPHCWG Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series - Volume 2. Composition of Petroleum Mixtures*, Amherst Scientific Publishers, Amherst, MA, **1998**.
- [257] J. B. Alford, M. S. Peterson, C. C. Green, *Impacts of Oil Spill Disasters on Marine Habitats and Fisheries in North America*, CRC Press, Boca Raton (FL), **2014**.
- [258] A. S. Costa, L. P. C. Romão, B. R. Araújo, S. C. O. Lucas, S. T. A. Maciel, A.

- Wisniewski Jr., M. R. Alexandre, *Bioresour. Technol.* **2012**, *105*, 31.
- [259] X. Wang, R. Cook, S. Tao, B. Xing, *Chemosphere* **2007**, *66*, 1476.
- [260] S. Mun, E. A. Decker, D. J. McClements, *Langmuir* **2005**, *21*, 6228.
- [261] G. Z. Kyzas, D. N. Bikiaris, *Mar. Drugs* **2015**, *13*, 312.
- [262] A. F. Martins, P. V. A. Bueno, E. A. M. S. Almeida, F. H. A. Rodrigues, A. F. Rubira, E. C. Muniz, *Int. J. Biol. Macromol.* **2013**, *57*, 174.
- [263] M. Mohamed, S. Ouki, *Water, Air, Soil Pollut.* **2011**, *220*, 131.
- [264] A. Synytsya, J. Čopíková, M. Marounek, P. Mlčochová, L. Sihelníková, S. Skoblya, H. Havlátová, P. Matějka, M. Maryška, V. Machovič, *Carbohydr. Polym.* **2004**, *56*, 169.
- [265] A. Kozioł, J. Cybulska, P. M. Pieczywek, A. Zdunek, *Carbohydr. Polym.* **2017**, *161*, 197.
- [266] X. Mo, E. Lotero, C. Lu, Y. Liu, J. G. Goodwin, *Catal. Letters* **2008**, *123*, 1.
- [267] A. J. M. Valente, O. Söderman, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, *205*, 156.
- [268] I. J. Allan, K. T. Semple, R. Hare, B. J. Reid, *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 5498.
- [269] G. Shixiang, W. Liansheng, H. Qingguo, H. Sukui, *Chemosphere* **1998**, *37*, 1299.
- [270] E. Morillo, M. A. Sánchez-Trujillo, J. R. Moyano, J. Villaverde, M. E. Gómez-Pantoja, J. I. Pérez-Martínez, *PLoS One* **2012**, *7*, e44137.
- [271] K. Balogh, N. Szaniszló, K. H-Otta, É. Fenyvesi, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2007**, *57*, 457.
- [272] S. Patachia, A. J. M. Valente, A. Papancea, V. M. M. Lobo, *Poly(vinil Alcohol) [PVA]- Based Polymer Membranes*, Nova Science Publishers Incorporated, New York, **2009**.
- [273] M. Knaapila, B. Stewart, T. Costa, S. E. Rogers, J. Pragana, S. M. Fonseca, A. J. M. Valente, M. L. Ramos, D. Murtinho, J. C. Pereira, R. Mallavia, H. D. Burrows, *Macromolecules* **2016**, *49*, 9119.
- [274] J. G. C. Baptista, S. P. J. Rodrigues, A. F. Y. Matsushita, C. Vitorino, T. M. R. Maria, H. D. Burrows, A. A. C. C. Pais, A. J. M. Valente, *J. Mol. Liq.* **2016**, *222*, 287.
- [275] I. Ventura, H. Bianco-Peled, *Carbohydr. Polym.* **2015**, *123*, 122.
- [276] M. Trotta, F. Debernardi, O. Caputo, *Int. J. Pharm.* **2003**, *257*, 153.
- [277] C. M. C. Filho, M. N. L. Neto, R. S. Teixeira, A. A. C. C. Pais, A. J. M. Valente, *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.* **2016**, *39*, 837.
- [278] R. Grande, A. J. F. Carvalho, *Biomacromolecules* **2011**, *12*, 907.
- [279] G. M. Spinks, C. K. Lee, G. G. Wallace, S. I. Kim, S. J. Kim, *Langmuir* **2006**, *22*, 9375.
- [280] C. Teijón, R. Olmo, M. D. Blanco, J. M. Teijón, A. Romero, *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *295*, 393.
- [281] V. M. M. Lobo, A. J. M. Valente, A. Y. Polishchuk, G. Geuskens, *J. Mol. Liq.* **2001**, *94*, 179.
- [282] Y. He, Z. Xu, F. Wu, Z. Luo, C. Chen, *Colloid Polym. Sci.* **2014**, *292*, 1725.
- [283] R. A. Carvalho, H. A. Correia, A. J. M. Valente, O. Söderman, M. Nilsson, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *354*, 725.
- [284] J. Shin, Y. Kim, Y. M. Lim, Y. C. Nho, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107*, 3179.
- [285] J. U. Izunobi, C. L. Higginbotham, *J. Chem. Educ.* **2011**, *88*, 1098.
- [286] M. Sadeghi, *J. Biomater. Nanobiotechnol.* **2011**, *2*, 36.
- [287] L. Fan, H. Yang, J. Yang, M. Peng, J. Hu, *Carbohydr. Polym.* **2016**, *146*, 427.
- [288] X. Ma, R. Wei, J. Cheng, J. Cai, J. Zhou, *Carbohydr. Polym.* **2011**, *86*, 313.
- [289] Z. Košťálová, Z. Hromádková, A. Ebringerová, M. Polovka, T. E. Michaelsen, B.

- S. Paulsen, *Ind. Crops Prod.* **2013**, *41*, 127.
- [290] L. Neufeld, H. Bianco-Peled, *Int. J. Biol. Macromol.* **2017**, *101*, 852.
- [291] A. Rachini, M. Le Troedec, C. Peyratout, A. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 226.
- [292] I. Corazzari, R. Nisticò, F. Turci, M. G. Faga, F. Franzoso, S. Tabasso, G. Magnacca, *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, *112*, 1.
- [293] C. E. Carraher Jr, *Seymour/Carraher's Polymer Chemistry*, CRC Press, Boca Raton (FL), **2007**.
- [294] M. M. Meier, M. T. B. Luiz, P. J. Farmer, **2001**, 291.
- [295] K. Kimura, H. Waki, *Optim. Methods Softw.* **2018**, *33*, 633.
- [296] E.-J. Wagenmakers, S. Farrell, *Psychon. Bull. Rev.* **2004**, *11*, 192.
- [297] J. R. Quintana, N. E. Valderruten, I. Katime, *Langmuir* **1999**, *15*, 4728.
- [298] N. Singh, C. Balomajumder, *J. Water Process Eng.* **2016**, *9*, 233.
- [299] H. M. F. Freundlich, *J. Phys. Chem.* **1906**, *57*, 385.
- [300] M. Belhachemi, F. Addoun, *Appl. Water Sci.* **2011**, *1*, 111.
- [301] N. N. Naing, S. F. Y. Li, H. K. Lee, *J. Chromatogr. A* **2016**, *1448*, 42.
- [302] A. J. M. Valente, C. M. C. Filho, A. Rubira, E. C. Muniz, H. D. Burrows, *Colloid Polym. Sci.* **2014**, *292*, 1665.
- [303] Y. Patel, M. Patel, in *Micro- Nanostructured Polym. Syst.*, Apple Academic Press, **2015**, pp. 165–183.
- [304] Y. Marcus, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1346.
- [305] C. M. Hassan, N. A. Peppas, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2472.
- [306] C. C. DeMerlis, D. R. Schoneker, *Food Chem. Toxicol.* **2003**, *41*, 319.
- [307] A. J. M. Valente, *eXPRESS Polym. Lett.* **2010**, *4*, 480.
- [308] J. Pająk, M. Ziemiński, B. Nowak, *Chemik* **2010**, *64*, 523.
- [309] C. M. Hassan, N. A. Peppas, *Adv. Polym. Sci.* **2000**, *153*, 37.
- [310] V. I. Lozinsky, *Russ. Chem. Rev.* **2002**, *71*, 489.
- [311] S. R. Stauffer, N. A. Peppas, *Polymer (Guildf)*. **1992**, *33*, 3932.
- [312] T. Girek, D.-H. Shin, S.-T. Lim, *Carbohydr. Polym.* **2000**, *42*, 59.
- [313] C. M. C. Filho, P. V. A. Bueno, A. F. Y. Matsushita, A. F. Rubira, E. C. Muniz, L. Durães, D. M. B. Murtinho, A. J. M. Valente, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 14609.
- [314] M. Ni, Y. M. Cheng, D. J. Shi, P. Y. Li, M. Q. Chen, in *Adv. Mater. Res.*, Trans Tech Publ, **2014**, pp. 149–153.
- [315] Y. Jiang, L. Du, F. Lu, Z. Li, J. Yang, S. Bie, J. Zhang, *Polym. Bull.* **2006**, *57*, 481.
- [316] Y. Tang, C. Li, *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107*, 3848.
- [317] S. Chein-Shyong, Y. Chin-Ping, *J. Sci. Food Agric.* **1991**, *54*, 635.
- [318] C. M. C. Filho, P. V. A. Bueno, A. F. Y. Matsushita, A. F. Rubira, E. C. Muniz, L. Durães, D. M. B. Murtinho, A. J. M. Valente, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 14609.
- [319] K. G. Z, B. D. N, M. A. C, *Polym. Int.* **2017**, *66*, 1800.
- [320] C. M. C. Filho, P. V. A. Bueno, A. F. Y. Matsushita, A. F. Rubira, E. C. Muniz, L. Durães, D. M. B. Murtinho, A. J. M. Valente, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 14609.
- [321] N. A. Peppas, *Die Makromol. Chemie Macromol. Chem. Phys.* **1975**, *176*, 3433.
- [322] M. Khan, I. Lo, *A Holistic Review of Hydrogel Applications in the Adsorptive Removal of Aqueous Pollutants: Recent Progress, Challenges, and Perspectives*, **2016**.
- [323] A. Papancea, A. J. M. Valente, S. Patachia, M. G. Miguel, B. Lindman, *Langmuir* **2008**, *24*, 273.
- [324] F. A. Aouada, E. C. Muniz, C. M. P. Vaz, L. H. C. Mattoso, *Química Nov.* **2009**, *32*, 1482.
- [325] A. I. Vicente, S. G. Pereira, T. G. Nunes, M. R. Ribeiro, *J. Polym. Res.* **2011**, *18*,

- 527.
- [326] D. R. B., S. M., C. V., D. J., L. R., M. A., *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1995**, 33, 829.
- [327] Y. Jiang, H. Zhang, H. Li, M. Wu, S. Zhang, J. Wang, *J. Mol. Struct.* **2004**, 702, 33.
- [328] H. Peng, X. Ning, G. Wei, S. Wang, G. Dai, A. Ju, **2018**, 195, 349.
- [329] R. MacHín, J. R. Isasi, I. Vélaz, *Carbohydr. Polym.* **2012**, 87, 2024.
- [330] H. S. Mansur, C. M. Sadahira, A. N. Souza, A. A. P. Mansur, *Mater. Sci. Eng. C* **2008**, 28, 539.
- [331] Y. Wang, N. Yang, D. Wang, Y. He, L. Chen, Y. Zhao, *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, 147, 123.
- [332] M. Knaapila, B. Stewart, T. Costa, S. E. Rogers, J. Pragana, S. M. Fonseca, A. J. M. Valente, M. L. Ramos, D. Murtinho, J. C. Pereira, R. Mallavia, H. D. Burrows, *Macromolecules* **2016**, 49, 9119.
- [333] J. J. Schmidt, J. H. Jeong, V. Chan, C. Cha, K. Baek, M.-H. Lai, R. Bashir, H. Kong, *Biomacromolecules* **2013**, 14, 1361.
- [334] L. Yang, L. Bi, Z. Lei, Y. Miao, B. Li, T. Liu, W. Wu, *Polym.* **2018**, 10, DOI 10.3390/polym10030236.
- [335] A. P. Gerola, D. C. Silva, A. F. Y. Matsushita, O. Borges, A. F. Rubira, E. C. Muniz, A. J. M. Valente, **2016**, 78, 326.
- [336] J. Gačanin, A. Kovtun, S. Fischer, V. Schwager, J. Quambusch, S. L. Kuan, W. Liu, F. Boldt, C. Li, Z. Yang, D. Liu, Y. Wu, T. Weil, H. Barth, A. Ignatius, *Adv. Healthc. Mater.* **2017**, 6, DOI 10.1002/adhm.201700392.
- [337] Q. Meng, B. Peng, C. Shen, *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2018**, 167, 176.
- [338] S. Kang, Y. Zhao, W. Wang, T. Zhang, T. Chen, H. Yi, F. Rao, S. Song, *Appl. Surf. Sci.* **2018**, 448, 203.
- [339] C. M. C. Filho, T. Matias, L. Durães, A. J. M. Valente, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2017**, 520, 550.
- [340] R. F. do Nascimento, A. C. A. de Lima, C. B. Vidal, D. de Quadros Melo, G. S. C. Raulino, *Bibl. Ciências e Tecnol.* **2014**.
- [341] O. D. Arefieva, L. A. Zemnukhova, N. P. Morgun, V. G. Rybin, M. A. Tsvetnov, A. A. Kovshun, A. E. Panasenko, *Air, Soil Water Res.* **2015**, 8, ASWR.S31623.
- [342] T. de V. Naylor, *Permeation Properties*, Pergamon Press, Oxford, **1989**.
- [343] S. Tourani, A. Behvandi, F. Khorasheh, *Chinese J. Chem. Eng.* **2015**, 23, 528.

