



Raphael Freire da Silva

**Nanopartículas de carbono de 2-aminofenol :
síntese, caracterização e estudo de adsorção**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química da PUC-Rio.

Orientação: Prof. Volodymyr Zaitsev
Co-orientação: Prof. Albina Mikhraliieva

Rio de Janeiro
Agosto de 2021



Raphael Freire da Silva

Nanopartículas de carbono de 2-aminofenol: síntese, caracterização e estudo de Adsorção

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Química do Departamento de Química da PUC-Rio.

Aprovada pela Banca Examinadora abaixo

Prof. Volodymyr Zaitsev

Orientador

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Albina Mikhralieva

Co-Orientadora

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Tatiana Dillenburg Saint’Pierre

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Cristina Maria Barra

Instituto de Química – UFRRJ

Rio de Janeiro, 26 de agosto de 2021

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem a autorização da universidade, do autor e do orientador.

Raphael Freire da Silva

Graduou-se em Química (Licenciatura e Bacharelado) pela Universidade Federal do Rio de Janeiro em 2019.

Formou-se em Matemática pela Faculdade de Venda Nova do Imigrante – FAVENI em 2021.

Têm experiência com Química Analítica e Físico-química Clássica e de Materiais.

Participou de diversos congressos na área de Química. Ama a natureza e os animais.

Ficha Catalográfica

Silva, Raphael Freire da

Nanopartículas de carbono de 2-aminofenol : síntese, caracterização e estudo de adsorção / Raphael Freire da Silva ; orientador: Volodymyr Zaitsev ; coorientador: Albina Mikhraliieva. – 2021.

125 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2021.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Nanocompósitos organominerais. 3. Adsorventes. 4. Nanopartículas de carbono. 5. Solvatocromia. I. Zaitsev, Volodymyr. II. Mikhraliieva, Albina. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Dedicatória

À minha mãe Rosiara Freire.
Que se faz perfeita ao ser simplesmente humana.
Torcendo e irradiando toda a sorte de benesses
todos os dias para meu êxito.

Agradecimentos

À causa primeira, primeira luz e som, primeiro vazio e forma, ao movimento, fogo, terra, ar e água, éter e alma, à consciência primeira, ao sopro criador de todas as coisas, à força celeste, que habita em mim, em tudo e em todos!

À UFRRJ e seus fantásticos professores que me fundamentaram imensamente. À UFRJ que formou parte do Químico que sou hoje.

Ao CNPq, e à PUC-Rio, pelos auxílios para realização do trabalho.

Ao inteligentíssimo, paciente e carismático Professor Volodymyr Zaitsev, por ter me ensinado tanto: meu Дуже дякую! À terna DSc. Albina que foi mais que coorientadora, que no laboratório, ou na orientação, se fez em duas para salvar o dia nos mais variados episódios. Professora, companheira e amiga, “Большое спасибо!”

Ao LAQAPAB, meu laboratório na PUC-Rio, que me recebeu e encheu de carinho e colaboração por dois anos ininterruptos.

À Coordenadora Prof. Adriana Gioda e à Marlene de Paula, que sempre ajudam muito a todos nós, alunos, “descascando abacaxis” enormes.

Ao Professor Omar Pandoli, pelo apoio com a técnica AFM (microscopia de força atômica), e ao Professor Ricardo Aucélio pela utilização do Espectrômetro de Fluorescência. Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), supervisionado pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI), e à equipe de instalação do AFM, reconhecida pela assistência durante os experimentos.

Àqueles muitos que não direi os nomes, mas atendem pelo nobre chamado de “amigos e amigas”, pois, sabem o valor desta palavra.

A Jesus de Nazaré, Profetas Israelitas, Muhammad, Khrishna, Rama, aos ẹ̀lẹ̀rípín todos, aos ibikeji, a Ọ̀rúnmìlà, Ọ̀bàtálá, Kardec, Siddhartha Gautama e aos Buddas e Bodhisatvas todos, pois suas várias mensagens e presenças não me deixaram ir nem à loucura, nem à sepultura, e nem mesmo à cadeia. (risos!)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001

Resumo

Silva, Raphael Freire da; Mikhraliieva, Albina; Zaitsev, Volodymyr.

Nanopartículas de carbono de 2-aminofenol: síntese, caracterização e estudo de adsorção. Rio de Janeiro, 2021. _f.125. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

As nanopartículas fluorescentes são uma classe de compostos bastante recente e fascinante. Entre estas nanopartículas, têm-se os semicondutores *quantum dots* - QD (nanopartículas de confinamento quântico) e, as novas nanopartículas *carbono dots*, CD (nanopartículas de confinamento quântico baseadas em carbono). As nanopartículas fluorescentes podem ter várias utilidades, particularmente em análises químicas, como sensores e em biotecnologia. Ao contrário dos semicondutores QD, que possuem metais tóxicos no seu núcleo, nanopartículas de carbono não contêm componentes tóxicos, sendo vantajosas biologicamente e biodegradáveis. Os CDs têm área superficial muito alta (até 3600 m²/g) com vários grupos funcionais, que podem ser usados para imobilização na superfície de um suporte. Estes vários grupos funcionais influenciam as propriedades óticas dos CDs. Como estas propriedades podem ser mudadas em função do ambiente químico, conferem aos CDs uma característica notável na aplicação em sensores. CDs formam suspensões muito estáveis em meio aquoso, podendo ser sintetizados a partir de vários compostos moleculares, tais como sacarose, glicose, ureia, ácido cítrico, entre outros. Como as propriedades físico-químicas e óticas dos CDs dependem de seus precursores, tem-se em vista neste trabalho: a exploração do uso de aminofenol como precursor na síntese de CDs via solvólise hidrotérmico até os nanomateriais obtidos atingirem fluorescência vermelha dos nanomateriais obtidos; efetuar a purificação dos nanomateriais sintetizados, no seu limite; realizar a caracterização morfológica e estrutural dos CDs obtidos, através de diferentes técnicas físico-químicas, avaliando as suas propriedades fotoluminescentes; desenvolver a metodologia de imobilização covalente dos CDs na superfície de sílica gel mesoporosa; e estudar se o material híbrido pode ser aplicado como adsorvente. Imagens de Microscopia de Força Atômica indicam partículas entre 1,0 e 7,0 nm, e dependem do solvente, já que as partículas menores aparentam dispersão melhor em solvente menos polares. Os espectros de UV-Vis e de Fluorescência confirmam a presença de CDs com transições π - π^* em acetato de etila, a 290 nm, e em heptano, a 278 nm. O deslocamento batocrômico com o pico de emissão variando de 501 nm a 535 nm com a mudança de solvente, indica que este pode ser utilizado para avaliar a polaridade local, por exemplo, em biopolímeros. Variados suportes de sílica-gel (octadecil, mercaptopropil, aminopropil e SiO₂) foram utilizados no estudo de adsorção. Os resultados apontam para um processo de cinética de segunda ordem, sob o modelo de Langmuir, indicando maior afinidade dos CDs com a aminopropil-sílicagel. No estudo foi apresentado que o tratamento térmico da aminopropil-sílicagel (SiO₂-

NH₂) com CDs adsorvidos leva à imobilização de CDs à superfície de suporte através de ligações covalentes. Como este material híbrido (SiO₂-NH₂/CDs) exibe propriedades de adsorção para metais e compostos poliaromáticos, foi estudada a adsorção de uma mistura contendo 23 cátions metálicos em SiO₂-NH₂/CDs e o efeito da acidez do meio na sorção de íons. Os resultados obtidos em solução aquosa demonstraram que íons com afinidade por ligantes oxigenados, tais como Bi, Tl, Cr, Al, Fe, são melhor adsorvidos no material sintetizado.

.

Palavras-chave:

Nanocompósitos organominerais, adsorventes, nanopartículas de carbono, solvatocromia.

Abstract

Silva, Raphael Freire da; Mikhraliieva, Albina; Zaitsev, Volodymyr. **Carbon nanoparticles from 2-aminophenol: synthesis, characterization and adsorption study**. Rio de Janeiro, 2021. _ f.125. Master dissertation – Chemistry Department, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

Fluorescent nanoparticles are a very new and fascinating class of compounds. Among these are the semiconductors quantum dots (quantum confinement nanoparticles - QD) and also the new types of nanoparticles that are generally called carbon dots, CD (carbon based quantum confinement nanoparticles). Fluorescent nanoparticles can have several uses, particularly in chemical analysis: as sensors and in biotechnology for drug delivery and theranostics. Unlike QD semiconductors that have toxic metals in their core, carbon nanoparticles do not contain toxic components, being biologically beneficial and biodegradable. CDs have a very high surface area (up to 3600 m²/g) with various functional groups and can be used for immobilization on the surface of a support. Due to their functional groups, optical properties of CDs can be changed depending on the chemical environment, a notable feature of CDs in sensor applications. CDs form very stable suspensions in aqueous media and can be synthesized from molecular compounds such as sucrose, glucose, urea, citric acid and so on. It is worth noting that physicochemical and optical properties of CDs depend on their precursors. The aim of this work is to explore the use of aminophenol as a precursor in the synthesis of CDs via hydrothermal solvolysis to achieve red photoluminescence of the obtained nanomaterials; carrying out the purification of synthesized nanomaterials, at its limit; perform the morphological and structural characterization of the obtained carbon dots, through different physicochemical techniques, evaluating their photoluminescent properties; to develop the methodology of covalent immobilization of CDs on the surface of mesoporous silica gel, and to study the hybrid material as adsorbent. Atomic Force Microscopy images indicate particles between 1.0 to 7.0 nm depending on the solvent, as smaller particles appear better dispersibility in less polar solvents. The UV-Vis and Fluorescence spectra confirm the presence of CDs with π - π^* transitions at 290 nm in ethyl acetate and at 278 nm in heptane, they also indicate a bathochromic shift with the emission peak going from 501 nm to 535 nm with a solvent change, which can be used to assess local polarity, eg in biopolymers. Adsorption was verified using various silica-gel supports (Octadecyl, Mercaptopropyl, Aminopropyl and SiO₂) indicating greater affinity with aminopropylsilica-gel, indicating a second-order kinetic process under the Langmuir model. It has been shown that the thermal treatment of aminopropyl-silica (SiO₂-NH₂) with adsorbed CDs leads to covalent immobilization of CDs to the support surface. This hybrid material (SiO₂-NH₂/CDs) could exhibit adsorption properties for metals and polyaromatic compounds. Therefore, the adsorption of a mixture containing 23 metals ions on SiO₂-NH₂/CDs was studied. The effect of the acidity of the medium on ion sorption was studied. It has been shown that

ions with affinity for oxygenated ligands (such as Bi, Tl, Cr, Al, Fe) are better collected.

Keywords:

Organo-mineral nanocomposites, adsorbents, carbon nanoparticles, solvatochromia

Sumário

1. Introdução	17
2. Objetivos	21
2.1 Objetivo Geral	21
2.2 Objetivos Específicos.....	21
3. Revisão Bibliográfica.....	23
3.1 Propriedades Espectroscópicas: Absorção e Emissão de Fluorescência.....	23
3.2 Nanomateriais	25
3.2.1 Nanomateriais de Carbono.....	26
3.3 Síntese e Propriedades dos CDs.....	32
3.3.1 Precursores de Síntese.....	32
3.3.2 Métodos usados para a síntese de CDs.....	34
3.4 Adsorção.....	43
3.4.1 Isotermas de Adsorção.....	45
3.4.1.1 Modelos de Langmuir e Freundlich.....	47
3.4.1.2 Modelo de Sips e Temkin.....	49
3.4.2 Cinética de Adsorção.....	50
3.4.2.1 Modelo de pseudo-primeira ordem.....	52
3.4.2.2 Modelo de pseudo-segunda ordem.....	53
3.4.2.3 Modelo de Elovich.....	53
3.5 Sílica-gel: Uso e aplicações em Sorção.....	54
4. Parte Experimental.....	61
4.1 Reagentes e Soluções.....	61
4.2 Equipamentos e Técnicas.....	62
4.3. Síntese de Materiais.....	64
4.3.1 Ativação da sílica.....	64
4.3.2 Preparação do aminopropil sílica gel.....	64
4.3.3 Preparação do mercaptopropilsílica gel.....	65
4.3.4 Preparação de CDs a partir de 2-aminofenol.....	65
4.3.5 Preparação de CDs a partir do ácido cítrico.....	65
4.3.6 Preparação de adsorvente para teste de metais.....	66

4.4 Metodologia de Adsorção de CDs.....	66
4.4.1 Influência da massa de suporte de sílica.....	67
4.4.2 Influência da concentração inicial de CDs.....	67
4.4.3 Cinética de Adsorção.....	67
4.4.4 Estudo de dessorção.....	68
4.5 Experimento de adsorção de metais.....	68
4.5.1 Adsorção de Cr(III)	69
5. Resultados e Discussão.....	70
5.1 Observações Visuais de CDs.....	70
5.2 Avaliação por cromatografia em camada fina.....	72
5.3 Caracterização morfológica de CDs.....	74
5.4 Caracterização ótica dos CDs.....	75
5.5 Estudo de adsorção de CDs por sílicas modificadas.....	80
5.5.1 Efeito da massa de suporte sólido.....	81
5.5.2 Efeito do tempo de contato com o suporte.....	82
5.5.3 Cinética de Adsorção	84
5.5.4 Isotermas de Adsorção de CDs.....	86
5.6 Estudos de Adsorção de Metais.....	89
6. Conclusões e Perspectivas.....	99
7. Referências Bibliográficas.....	100
Apêndice 1 – Valores calculados da eficiência de remoção de SiO ₂ , SiO ₂ -NH ₂ , SiO ₂ -NH ₂ /CDs em pH= 2,0 – 6,5.....	124

Lista de abreviaturas

AFM	Microscopia de força atômica
CDs	nanopartículas de carbono
GO	Óxido de grafeno
GQD	Pontos quânticos de grafeno
IV	Infravermelho
LUMO	Orbital não ocupado de menor energia
nm	nanômetro
NTCUs	Nanotubos de parede única
ONG	Oxido de nanografeno
PEG	Polietilenoglicol
pH	Potencial hidrogeniônico
PL	Fotoluminescência
QDs	Pontos quânticos
QY	Rendimento Quântico
R(%)	Percentual de Remoção
rGO	Oxido de grafeno reduzido
SiO ₂	Sílica-gel
SiO ₂ -C18	Octadecilsílica
SiO ₂ -NH ₂	Aminopropilssílica
SiO ₂ -SH	Mercaptopropilssílica
UV-Vis	Regiões do ultravioleta e do visível no espectro eletromagnético

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema de fenômenos de emissão.	24
Figura 2: Formas de Nanomateriais de carbono.	27
Figura 3: Nanomateriais à base de Grafeno - Folhas de grafeno (a), óxido de grafeno(b), óxido de grafeno reduzido(c).	28
Figura 4: Representação do Ponto Quântico de Carbono e de sua superfície.	29
Figura 5: Fabricação de CDs por Pirólise.	36
Figura 6: Rota Sintética da produção de CDs através de processo polimerização e carbonização.	39
Figura 7: Esquema de um adsorvente e seu sistema.	44
Figura 8: Classificação de Isotermas de Adsorção.	46
Figura 9: Processos envolvidos na adsorção em adsorventes porosos.	51
Figura 10: Estrutura e Superfície de sílica gel – em destaque grupamentos (1) Silanol Vicinal (2)Silanol Geminal (3) Siloxano.	55
Figura 11: Estrutura química dos agentes silantes usados para modificar sílica gel.	61
Figura 12: Solução com CDs de Ácido Cítrico	66
Figura 13: Produto após processo de síntese solvotérmica em frasco de teflon.	70
Figura 14 : Dispersão de CDs sob excitação UV 365 nm (CDs partir de o-aminofenol em etanol e ácido cítrico em água)	71
Figura 15: Esquerda: Dispersão de CDs em heptano sob excitação UV 450 nm; Centro: Dispersão de CDs sob excitação UV 450 nm em acetato de etila e etanol; Direita: Dispersão de CDs sob excitação UV 450 nm etanol	71
Figura 16 : Dispersão de CDs sob excitação UV 365 nm em etanol	72
Figura 17 : Cromatografia em Camada Fina	72
Figura 18: Figura 18: Imagens de AFM dos CDs antes de diálise (a), depois de diálise em etanol (b), extraídos em heptano (c). Perfis de alturas de linhas marcados no imagen-b (d) e imagen-c (e), respectivamente	76
Figura 19: Esquema de transições eletrônicas em uma molécula.	76
Figura 20: Espectro de absorção de UV-visível de CDs em heptano (a), acetato de etila (b), etanol (c) e espectros de fluorescência (d) em solventes diferentes, c(CDs) = 24,0 mg/L.	79*
Figura 21: Espectros de UV-Vis de CDs com concentração diferente	80

Figura 22: Curva de Calibração de CDs em Acetato de Etila	81
Figura 23: Influência da massa de SiO ₂ e SiO ₂ -NH ₂ para retenção de CDs	81
Figura 24: Avaliação da quantidade de adsorção de CDs com o tempo por SiO ₂ e SiO ₂ -NH ₂ . Condições: dose de adsorvente 150 mg, C ₀ (CDs)=9.5 mg/L.	83
Figura 25: Modelagem cinética de pseudo-primeira (a) e pseudo-segundo ordem de CDs na SiO ₂	85
Figura 26: Modelagem cinética de pseudo-primeira (a) e pseudo-segundo ordem de CDs na SiO ₂ -NH ₂	85
Figura 27: Isotermas de adsorção de CDs nos diferentes suportes	86
Figura 28: Modelo de isoterma linear de Langmuir (a) e Freundlich (b) para SiO ₂	87
Figura 29: Modelo de isoterma linear de Langmuir (a) e Freundlich (b) para SiO ₂ -NH ₂	88
Figura 30: Modelo de isoterma linear de Langmuir (a) e Freundlich (b) para SiO ₂ - C18	88
Figura 31: Modelo de isoterma linear de Langmuir (a) e Freundlich (b) para SiO ₂ -SH	88
Figura 32: Efeito do pH nas eficiências de remoção de 23 metais em SiO ₂ ; C ₀ = 100 µg/L, massa de adsorvente = 0,025 g, volume = 10 mL, T = 298 K e tempo de contato = 24h	91
Figura 33: Efeito do pH nas eficiências de remoção de 23 metais em SiO ₂ -NH ₂ ; C ₀ = 100 µg/L, massa de adsorvente = 0,025 g, volume = 10 mL, T = 298 K e tempo de contato = 24h	92
Figura 34: Efeito do pH nas eficiências de remoção de 23 metais em SiO ₂ -NH ₂ - CDs SiO ₂ -NH ₂ ; C ₀ = 100 µg/L, massa de adsorvente = 0,025 g, volume = 10 mL, T = 298 K e tempo de contato = 24h	92
Figura 35: Esquema de Troca Iônica na Superfície da Sílica-gel – Primeiro Grupo	94
Figura 36: Esquema de Troca Iônica na Superfície da Sílica-gel – Segundo Grupo	95
Figura 37: Esquema de Troca Iônica na Superfície da Sílica-gel – Terceiro Grupo	95
Figura 38: Isoterma de Adsorção modelada para Cr(III) em SiO ₂ -NH ₂ /CDs (linhas pretas) e em and SiO ₂ -NH ₂ (linhas vermelhas)	97

Lista de tabelas

Tabela 1: Fabricação de CDs usando diversas matérias primas e métodos para numerosas aplicações.	42
Tabela 2: Principais diferenças entre adsorção física e química	44
Tabela 3: Fator de separação e tipo de isoterma.	48
Tabela 4: Sílicas gel quimicamente modificadas obtidas através de montagem de superfície com grupamentos e sílica precursora contendo grupos amino, epóxi e cloro externo.	56
Tabela 5: Avaliação por Cromatografia em Camada Fina	73
Tabela 6: Grupos cromóforos em moléculas orgânicas e transições eletrônicas.	77
Tabela 7: Parâmetros obtidos por modelagem cinética de pseudo-segunda ordem	85
Tabela 8: Parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich para o processo de adsorção de CDs nos suportes diferentes	88
Tabela 9: Valores de pH quando R% = 50 para os adsorventes testados.	94
Tabela 10: Parâmetros obtidos via diversos modelos de Isotermas Experimentais	97

*Vós que me tocais por detrás e por defronte,
e estendeis sobre mim a vossa mão.
Tal conhecimento é para mim maravilhosíssimo.
É tão alto, tão sublime, que não o posso atingir.*

Salmos de Davi 139:5,6

Bíblia Sagrada

1. INTRODUÇÃO

Estudos voltados ao termo “nano” estão se tornando cada vez mais frequentes ao nosso cotidiano, ou seja, materiais em escala atômica apresenta tamanhos de 1 a 100 nanômetros [1]. De modo geral, a busca por estes materiais está diretamente ligada com o desenvolvimento da ciência e tecnologia. Busca-se em nanotecnologia dispositivos que proporcionem o desenvolvimento de materiais com aplicações que vão desde os campos da física, química, biologia e ciência dos materiais, a áreas como medicina e engenharia [1].

Uma área em desenvolvimento é o campo dos dispositivos luminescentes, que apresentam escalas de macro, micro e nano estruturas. Um exemplo são os materiais adsorventes a base de terras raras como európio e ítrio que podem ser sintetizados nas escalas nano e macro [2,3] e pesquisas envolvendo as propriedades do carbono [2,3]. Estes materiais luminescentes possuem a propriedade de gerar energia radiativa, não térmica, através da absorção de energia proveniente de uma fonte externa. Há diversas possibilidades para obter a luminescência de materiais, tais como fotoluminescência, catodoluminescência, eletroluminescência, entre outras.

Dentro da escala nano, existe a classe de semicondutores nanocristalinos, também conhecidos como pontos quânticos (QDs), possuindo cátions metálicos potencialmente tóxicos, tais como o cádmio em sua composição, que apresentam propriedades ópticas interessantes quando expostos a uma fonte de excitação por radiação eletromagnética, produzindo um par elétron-buraco conhecido como éxciton. Este por sua vez sofre um forte confinamento quântico nas três dimensões do espaço, proporcionando uma forte dependência de emissão em função do tamanho das partículas [4,5].

A propriedade mais importante dos CDs encontra-se em sua fotoluminescência. Devido a esta propriedade, os CDs são usados em dispositivos eletrônicos, fotovoltaicos e em aplicações biomédicas [5]. Os QDs possuem o emprego de cátions pesados em sua produção,

conferindo grande toxicidade, e, por isso, uma séria limitação para a sua utilização. Portanto, a busca por substitutos que apresentem propriedades similares de luminescência e baixa toxicidade são de extrema importância para a aplicação de tais propriedades em nanotecnologia [5].

Os nano-materiais de carbono englobam uma nova classe, os pontos quânticos de carbono (CDs), cuja descoberta ocorreu em 2004 durante o processo de purificação de nano-tubos de carbono de parede única por eletroforese [5]. Desde então estes materiais ficaram conhecidos como *carbon dots*, *carbon nano dots* ou *carbon quantum dots* [6].

Os nano-materiais possuem características relevantes devido ao confinamento quântico, tais como efeito de superfície, efeito de tamanho quântico e macroscópico e efeito de tunelamento quântico, favorecendo excelentes características ópticas, químicas, elétricas e compatibilidade biológica [7-9]. Comparados a alguns corantes e pigmentos convencionalmente utilizados, os QDs apresentam largo espectro de absorção e estreito espectro de emissão, são foto-estáveis e possuem uma superfície passível de conjugação com diversas estruturas como adsorventes, fármacos, outras nanopartículas, proteínas, lipídeos e carboidratos [10-11].

Pesquisadores vêm estudando o seu comportamento fotofísico e as melhores rotas sintéticas, como é o caso dos métodos *bottom-up* [7, 8] e *top-down* [9-11]. As rotas *top-down* que se referem a decompor materiais de carbono escala macroscópica em nanopartículas usando abordagens físicas ou químicas, como oxidação ácida, eletroquímica, hidrotérmico etc.

As rotas de *bottom-up* apresentam vantagens evidentes no ajuste da composição e propriedades físicas dos CDs pela seleção cuidadosa de precursores orgânicos diversificados e condições de carbonização. Várias dessas rotas foram desenvolvidas, tais como uma simples pirólise térmica ou carbonização ou até mesmo a partir do processo hidrotérmico.

Assim, os CDs são uma alternativa menos tóxica que os QDs, e apresentam luminescência em geral na região do azul em decorrência do cluster com níveis sp^2 e grupos funcionais contendo oxigênio e atividades

de emissão independentes da energia de excitação. Uma desvantagem, no entanto, é a eficiência quântica fotoluminescente relativamente baixa desses nano-materiais.

Assim, esforços para melhorar a eficiência quântica fotoluminescente são necessários, uma vez que esta eficiência pode ser obtida alterando a rota de preparação, como alteração do pH, ou alterando o tipo de base utilizada no processo de preparação. As propriedades estruturais das nanopartículas, bem como suas propriedades físicas e químicas, são determinadas através de técnicas convencionais como, infravermelho, absorção e fotoluminescência.

Uma aplicação das nanopartículas é a eliminação de cátions metálicos pesados, que, atualmente é uma das fontes poluentes mais importantes em águas de superfície e subterrâneas. Estes cátions metálicos pesados são lançados no meio ambiente por uma série de indústrias, tais como metalúrgicas, operações de mineração e curtumes, que podem levar à contaminação de águas doces e ambientes marinhos. Como os cátions metálicos pesados são extremamente tóxicos e prejudiciais, e, que mesmo em baixas concentrações, podem afetar seriamente as plantas e os animais [17]. As espécies metálicas liberadas no meio ambiente tendem a circular nos corpos hídricos e, conseqüentemente, se acumular nos organismos vivos, representando assim, uma ameaça ao meio ambiente, animais e seres humanos. Entre os efeitos causados pelo acúmulo de cátions metálicos pesados no organismo humano podem ser citados danos cerebrais e retardo mental, e alguns elementos são reconhecidos como potencialmente carcinogênicos como As, Hg, Cd e Pb, mesmo em baixas concentrações [18]. Com o crescente aumento de acidentes ambientais causados por despejos de substâncias químicas, principalmente em corpos hídricos superficiais, variados poluentes destinados aos ambientes aquáticos, oriundos de atividades humanas como galvanização, mineração e fabricação de tintas [19] carregam cátions metálicos tóxicos.

Assim, é interessante estudar uma alternativa para retirar elementos tóxicos do meio ambiente. Os efeitos nocivos dos poluentes nos ecossistemas e na saúde humana são bem conhecidos, direcionando

à necessidade de investir em tecnologias de tratamento dos resíduos industriais, prevenindo ou limitando as descargas desses cátions metálicos tóxicos.

As principais técnicas utilizadas para a redução da concentração de cátions metálicos de soluções aquosas são a precipitação química, a neutralização, a troca iônica, a separação por membranas, osmose reversa, extração por solvente, métodos eletrolíticos e de adsorção. Porém, a aplicação de vários destes métodos é inviável devido aos elevados custos operacionais [20].

Assim, a adsorção surge como alternativa aos tratamentos de efluentes convencionais, e esta pesquisa, inclina-se para o estudo dos aspectos fundamentais da adsorção na remoção de cátions metálicos de soluções aquosas [21].

A escolha de adsorvente é crucial na etapa de adsorção de metais. Dependendo da natureza da superfície de adsorvente, pode-se avaliar a afinidade ao analito escolhido.

Este trabalho tem por objetivo a síntese de pontos quânticos de carbono (CDs) a partir de solvólise térmica. Os CDs sintetizados irão conter os seguintes grupos funcionais: fragmentos aromáticos, carboxílicos, hidroxílicos, amino, que têm condição prévia para formar complexos com cátions metálicos pesados.

No presente trabalho foi desenvolvido um novo tipo de material sólido que pode ser utilizado como adsorvente de cátions metálicos em solução aquosa. Para modelar o novo adsorvente, foi feito um estudo de afinidade de CDs novos à base de aminofenol aos diferentes suportes modificados à base de sílica gel. Este modelo será utilizado em aplicações de interesse prático, tal como utilizar o adsorvente preparado para remoção de cátions metálicos pesados de forma simultânea em uma mistura de 23 cátions metálicos em solução aquosa.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral do presente trabalho é a preparação de nanopartículas de carbono denominadas CDs utilizando 2-aminofeno que serão imobilizadas em uma base híbrida com sílica-gel modificada com diferentes grupamentos, e avaliar o potencial desses CDs suportadas em matriz de sílica-gel como adsorventes para remoção de cátions metálicos de solução aquosa.

2.2. Objetivos Específicos

Para atingir-se o objetivo geral foram delineados os seguintes objetivos específicos:

- i) Preparar nanopartículas de CDs partir de 2-aminofenol pelo método solvatotérmico.
- ii) Caracterizar as propriedades de CDs obtidas, em particular:
 - Avaliar a morfologia de CDs pela microscopia de força atômica (AFM).
 - Estudar as propriedades óticas de CDs obtidos e o efeito de polaridade de solvente na emissão de dispersões.
- iii) Otimizar preparação de adsorvente pelo estudo isoterma de adsorção e cinética de adsorção de CDs sob os seguintes suportes:
 - Sílica gel não modificada (SiO_2).
 - Sílica gel modificada com grupos aminopropil ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$).
 - Sílica gel modificada com grupos mercaptopropil ($\text{SiO}_2\text{-SH}$).
 - Sílica gel modificada com grupos octadecil ($\text{SiO}_2\text{-C18}$).
- iv) Escolher o suporte adequado baseado no estudo de avaliação da capacidade de adsorção dos CDs pelos diferentes suportes de sílica-gel funcionalizados.
- v) Investigar as propriedades de adsorção dos adsorventes preparados para remoção de metais no modo estático:
 - Avaliar a remoção de forma simultânea em uma mistura de 23 cátions metálicos em solução aquosa em uma escala de pH que varia

de 1,0 a 7,0.

- Realizar estudo de adsorção utilizando sílica gel não modificada como referência.
- Calcular o percentual de retenção de cada cátion metálico, separadamente, nas condições de adsorção, para verificar qual cátion metálico e em qual pH este cátion é melhor adsorvido.
- Estudar de adsorção de cátions metálicos escolhidos em um determinado pH em concentrações iniciais diferentes.
- Avaliar os parâmetros de adsorção à base de isoterma de Langmuir.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Propriedades Espectroscópicas: Absorção e Emissão de Fluorescência

A luminescência corresponde a um mecanismo geral no qual uma molécula ou um material, em um estado eletronicamente excitado, emite luz. Este fenômeno, quando promovido por uma luz incidente, pode ser dividido em duas categorias distintas, ou seja, fluorescência e fosforescência [18].

As taxas de emissão de fluorescência são tipicamente $\sim 10^8 \text{ s}^{-1}$, enquanto as taxas de emissão de fosforescência estão na faixa de 10^3 a 10 s^{-1} [18]. A principal diferença entre esses dois fenômenos está na natureza do estado de excitação. No caso da fluorescência, o estado excitado corresponde à presença de um elétron em um orbital de maior energia (LUMO) que irá emparelhar naturalmente com um segundo elétron no estado fundamental de forma rápida [19].

Fluorescência é a emissão de luz a partir de um estado excitado singleto, no qual o elétron excitado não muda a orientação do spin, continuando desemparelhado. Conseqüentemente, o retorno ao estado fundamental é permitido e ocorre rapidamente via emissão de um fóton de menor energia (comprimento de onda mais longo)[20], conforme mostrado na Figura 1.

No caso de fosforescência, a emissão de luz ocorre a partir de um estado tripleto no qual o elétron excitado muda a orientação do spin, ficando emparelhado com o elétron que permaneceu no orbital fundamental. Deste modo tem-se que as transições para o estado fundamental são proibidas e as taxas de emissão são mais lentas. A emissão de fosforescência não é comumente observada em soluções fluidas a temperatura ambiente.

Na Figura 1, níveis de energia são designados pelos índices 0, 1, 2 e 3. Além dos níveis eletrônicos, a Figura 1 mostra vários níveis de vibração. Os níveis rotacionais dentro de cada nível vibracional não são mostrados. O estado eletrônico de aterramento é designado como o

estado singleto mais baixo (S_0). O primeiro estado excitado singleto como S_1 , o segundo estado excitado como S_2 e assim por diante. N curto período que o fluoróforo está em estado excitado (o tempo é conhecido como tempo de vida da fluorescência), transições não radiativas acontecem e parte da energia absorvida é perdida [21].

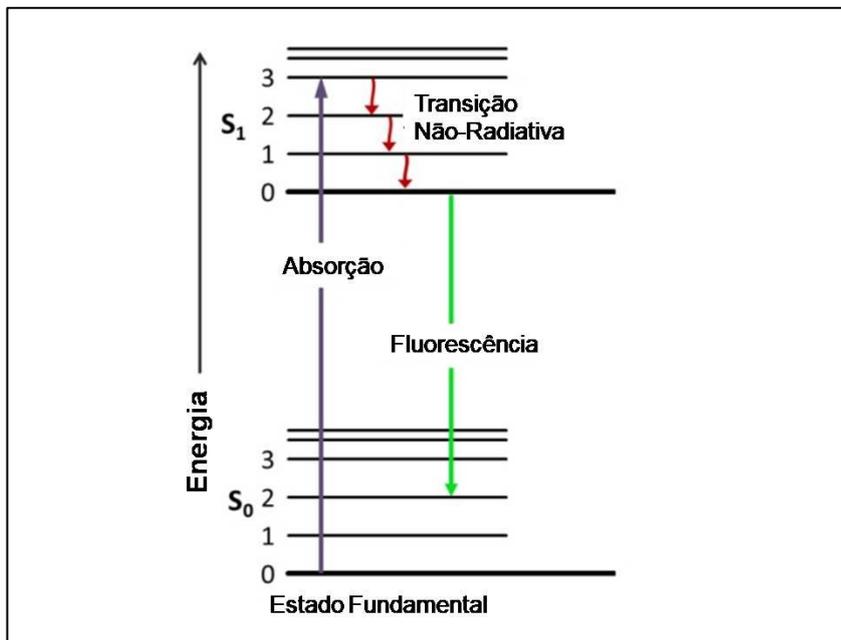


Figura 1: Esquema de fenômenos de emissão - Fonte: O autor

A descoberta da fluorescência remonta ao século XVI, embora o termo fluorescência não tenha sido definido até o século XIX por Sir George Gabriel Stokes.

O termo “deslocamento de Stokes” também leva o seu nome, descrevendo a diferença entre a posição do pico de emissão e a posição do pico de absorção. Em outro sentido, o “deslocamento de Stokes” reflete a diferença de energia entre o fóton emitido e o fóton absorvido [22]. Além disso, Stokes propôs que a fluorescência pode ser aplicada à análise química.

Goppelsroder valendo-se, em 1867, da complexação da morina (um derivado da hidroxiflavona) com o alumínio produzir uma elevação da intensidade da fluorescência, ofereceu uma maneira direta de detectar esse metal; pela primeira vez a análise baseada em fluorescência foi utilizada [23-24].

Em comparação com outros princípios de detecção, a detecção de fluorescência mostra as seguintes vantagens [23]: ensaios em vias simultâneas; alta sensibilidade, que pode ser alcançada em nível de molécula única; detecção localizada, que garante a detecção dentro do microambiente fisiológico intacto; rotulagem fácil via conjugações químicas versáteis ou adsorção física [24].

A imagem por fluorescência, um método para formar imagens bidimensionais (2D) com base em informações de fluorescência, é muito competitiva em sistemas de imagem de tecidos vivos, tirando vantagens de sua capacidade de fácil aquisição in situ, não destrutiva e em tempo real. A imagem por fluorescência tem sido utilizada em sensores para monitoramento intra e extracelular com aplicações médicas e de ciências biológicas. A importância da imagem de fluorescência não é menor do que a microscopia de luz convencional e a ressonância magnética [24].

3.2. Nanomateriais

Com o avanço nas pesquisas a nível tecnológico, os nanomateriais fluorescentes passam a ser alternativas competitivas aos corantes fluorescentes tradicionais e proteínas fluorescentes. Nanomateriais referem-se a materiais com tamanho na faixa de 1-100 nm em pelo menos uma dimensão [1,9].

Os nanomateriais fluorescentes – como os pontos quânticos de carbono e os pontos quânticos de grafeno têm sido amplamente aplicados em imagens e detecção de fluorescência, aproveitando as vantagens da alta sensibilidade, simplicidade e diversidade da tecnologia de fluorescência e do tamanho em nanoescala dos nanomateriais [10]. Eles são muito promissores em áreas como diagnóstico clínico [10], monitoramento ambiental [11], agricultura e controle de segurança alimentar [12] e detecção de agentes de guerra biológica [13], etc.

Os pontos quânticos semicondutores (QDs) são um representante famoso de nanomateriais fluorescentes. A característica mais predominante é o comportamento da fotoluminescência dependente do tamanho, que se origina dos efeitos do confinamento quântico [14].

Comparado com fluoróforos orgânicos, os QDs de semicondutores mostram propriedades de fluorescência melhoradas, como a banda de excitação mais ampla, a melhor fotoestabilidade, o tempo de vida mais longo da fluorescência e os espectros de emissão e excitação mais discretos, etc. [14,15].

O uso de QDs de semicondutores são frequentemente criticados pela toxicidade potencial causada pelo vazamento dos elementos que constituem o núcleo, como o zinco, o cádmio e o selênio [16,17].

Atualmente, o problema de utilização de QDs tóxicos pode ser resolvida pela utilização de novos nanoalótropos de carbono. Nanopontos de carbono (CDs) são uma classe de nanopartículas que têm alta fluorescência. Estas partículas pequenas (tamanho a nível nanométrico [9]) têm uma estrutura carbônica não-tóxica [26]. A composição, a estrutura e as propriedades dos CDs dependem dos materiais iniciais utilizados como fontes de carbono e as condições de produção empregadas (temperatura, pressão, solvente) [27].

3.2.1. Nanomateriais de Carbono

Os nanomateriais à base de carbono têm ganhado relevância no campo da remediação de água e esgoto [29]. Tais materiais têm se mostrados relevantes em pesquisas devido às suas propriedades únicas, como tamanho pequeno, grande área de superfície para relação de volume, alta reatividade, alta estabilidade térmica e química, vasta disponibilidade e potencial catalítico em nanoescala [30]. A grande área superficial fornece locais mais ativos para interação do material com diferentes espécies químicas de águas residuais. Eles existem em várias formas alotrópicas, como grafite, diamante, fulerenos, nanotubos de carbono, grafeno, etc., como mostrado na Figura 2 [31].

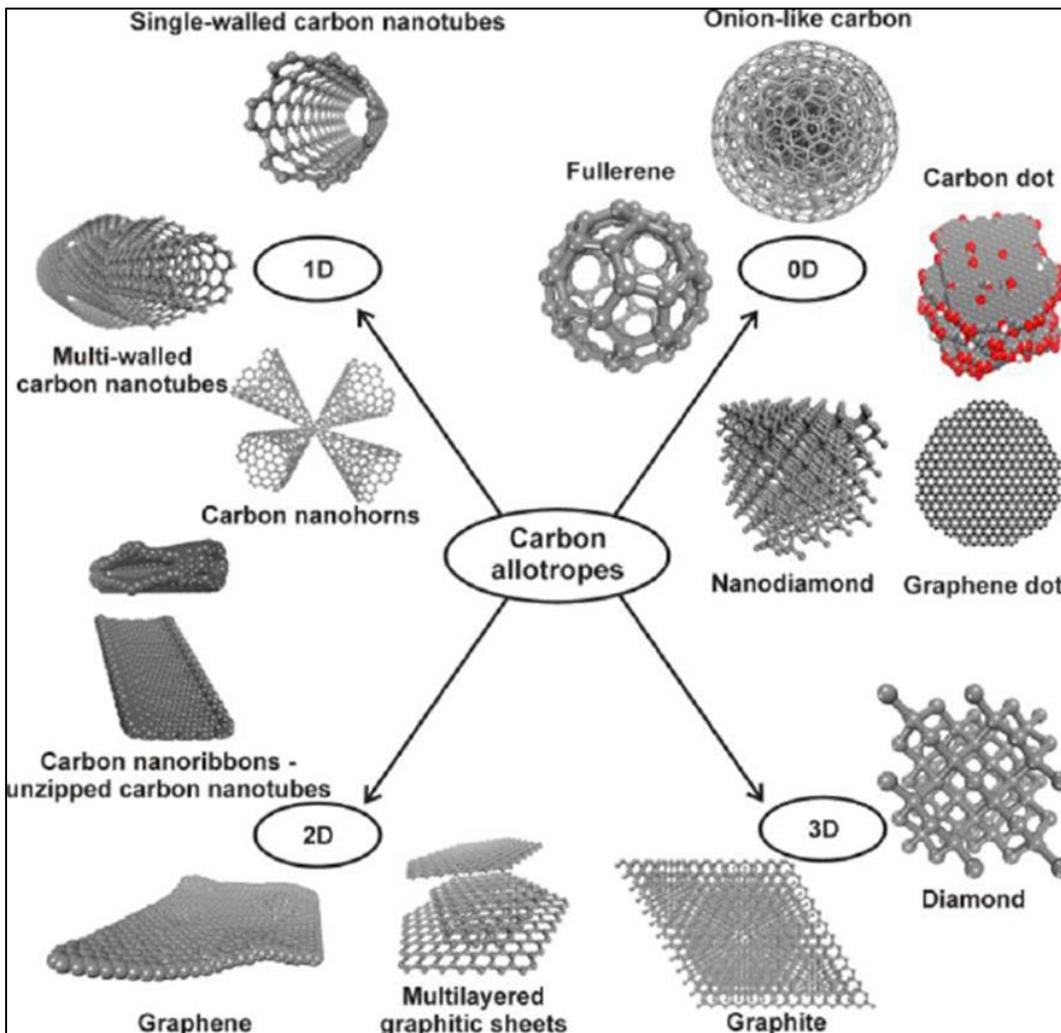


Figura 2: Formas de Nanomateriais de carbono. Retirado de Thines et al.,2017 [31].

Dado como um dos materiais de carbono mais proeminentes, o grafeno segue como um tema de ponta na pesquisa científica desde a sua descoberta em 2004. É um nanomaterial de carbono bidimensional (2D) em monocamada consistindo de átomos de carbono com hibridização sp^2 dispostos em uma estrutura cristalina hexagonal. Destacando exemplos de suas aplicações ambientais tem-se tratamento de água, detecção de gás, adsorção de gás, detecção de cátions de metais, monitoramento e remoção usando sensores biológicos e químicos [32], devido à sua alta área de superfície específica, alta condutividade térmica e rápida transferência heterogênea de elétrons [33-35].

Além disso, os materiais de grafeno têm grande resistência mecânica e possuem abundantes grupos funcionais, alta densidade de

carga negativa e propriedades hidrofílicas, sendo apropriados para casos de tratamento de resíduos aquosos [35-37]. Esses materiais são classificados como grafeno, óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) como mostrado na figura 3.

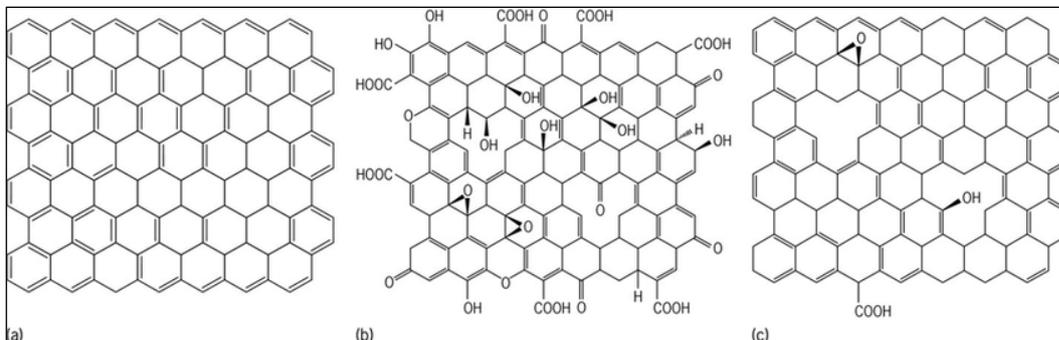


Figura 3: Nanomateriais à base de Grafeno - Folhas de grafeno (a), óxido de grafeno (b), óxido de grafeno reduzido (c). Retirado e adaptado de [32]

O óxido de grafeno pode ser sintetizado por oxidação química do grafite, seguida de esfoliação por sonicação através, por exemplo, do método de Hummer usando H_2SO_4 , KMnO_4 e NaNO_3 [38-39] havendo também métodos que envolvem a otimização do processo de síntese utilizando H_3PO_4 em uma mistura de H_2SO_4 e KMnO_4 [40]. O óxido de grafeno mostra uma alta elevada de grupos funcionais de oxigênio – carbonila, carboxila, hidroxila, epóxi [41-42].

Grafeno é um material que tem em sua estrutura a presença somente carbono sp^2 e possuindo baixa solubilidade em solução aquosa [43]. Neste caso, óxido de grafeno é mais apropriado para aplicar na preparação de amostra, fazer modificação pela interação com grupos oxidados e manter estabilidade do material em água com tempo [44-46].

O óxido de grafeno reduzido é um material de estrutura similar à estrutura do grafeno, sendo obtido por redução do óxido de grafeno usando costumeiramente hidrazina - N_2H_4 [47]

A aplicação de nanomateriais à base de grafeno no campo da remediação de efluentes é atualmente dificultada pela capacidade de reutilização e separação precárias, que pode ser superada por meio de associação e modificação de substituintes na superfície do material à base de grafeno [48]. Ademais, este material é normalmente acoplado a outros nanomateriais para aplicações adequadas devido à sua

susceptibilidade à reação de oxidação, o que leva a um aumento das atividades fotocatalíticas de outros nanomateriais, agindo como um aceitador e transportador de elétrons [49-50].

Uma nova classe de nanomateriais de carbono recentemente descoberta são os pontos de carbono (CDs), material que apresenta fluorescência, e que foram discutidos pela primeira vez em 2004 como um subproduto da purificação eletroforética de nanotubos de carbono de parede única (NTCUs) [51].

A faixa de peso molecular dos materiais fluorescentes a base de CDs é estimada em 3000 a 5000 Da. As frações contendo as partículas foram caracterizadas, e foi constatado por AFM possuírem a forma de folha de nanoestrutura uniforme com tamanho lateral de 18 nm e altura de 1 nm. [52- 53]

A análise elementar mostrou que os materiais fluorescentes são compostos de C, 53,93%; H, 2,56%; N, 1,20%; e O, 40,33%. Foi demonstrada a existência de grupos carboxila. Essas nanopartículas fluorescentes sem precedentes podem ser consideradas como pontos de carbono devido ao seu tamanho em nanoescala, fluorescência e composição elementar. [52-53]

Um modelo clássico para a constituição dos CDs é composto por um núcleo de carbono revestido por uma camada externa com grupos funcionais presentes em sua superfície, Figura 4, apresentando composição majoritariamente de carbono em suas estruturas gráficas, bastante estáveis e baixa toxicidade [53].

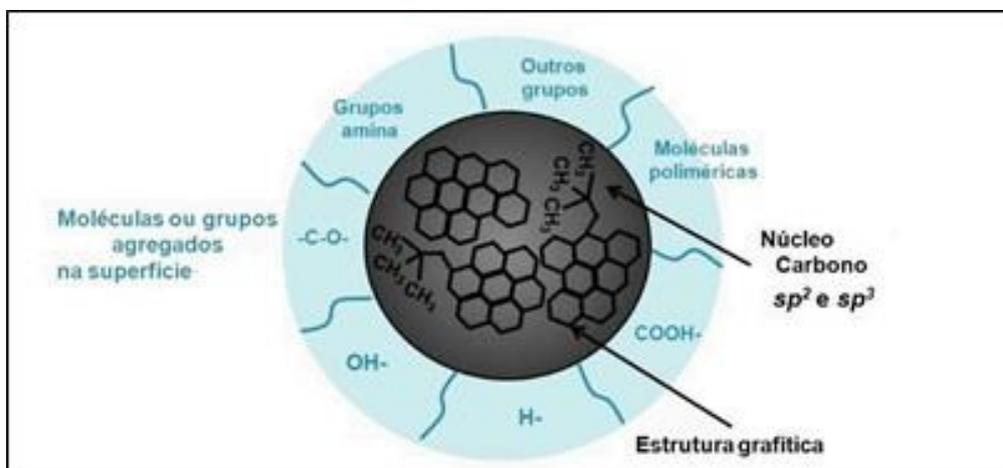


Figura 4: Representação do Ponto Quântico de Carbono e de sua superfície. Adaptado de Zhang e Yu (2016). [53]

Os CDs foram preparados propositalmente em 2006 por ablação a laser de grafite [54]. O processo é muito complexo, envolvendo ablação a laser, tratamentos de alta temperatura e alta pressão [54]. Os CDs obtidos apresentaram fluorescência após a superfície ser passivada com Polietilenoglicol (PEG). Os CDs com superfície passivada e diâmetro médio de 5 nm mostraram um amplo espectro de emissão, indo de 450 a 694 nm, quando excitados a 400 nm. As bandas de emissão deslocaram para o vermelho (de 480 a 620 nm) com o aumento do comprimento de onda de excitação de 400 a 480 nm. O método de preparação demonstrou que materiais nanométricos de carbono com propriedades únicas de fluorescência (rendimento quântico de 4 – 10 %) podem ser sintetizados intencionalmente, e que inspirou uma intensificação na pesquisa de CDs [54].

Os CDs são considerados nanopartículas de dimensão zero com tamanhos de alguns nanômetros a dezenas de nanômetros, compostos principalmente de elementos C, O, H, ocasionalmente contendo heteroátomos. O nanomaterial nascente não tinha um nome unificado. Comumente, "pontos quânticos de carbono", "nanopartículas de carbono", "nanocristais de carbono" etc., todos se referem ao mesmo nanomaterial [55].

Posteriormente à descoberta dos CDs, os pontos quânticos de grafeno (GQDs) foram relatados pela primeira vez em 2008, conhecidos como óxido de nano-grafeno (ONG) [56]. ONG ultrapequenos com tamanho menor que 20 nm foram preparados partindo do GO. Folhas de ONG-PEG de tamanhos diferentes (1 – 5 nm medido por AFM) foram separadas por ultracentrifugação com gradiente de densidade, a fotoluminescência foi medida na região do visível com pico ~ 570 nm quando excitado a 400 nm, o rendimento quântico não pôde ser quantificado consoante à natureza pouco homogênea da amostra [56].

ONGs emitiram fluorescência em ambas as faixas visíveis com pico em 520 nm e na faixa do infravermelho (IV). Foi proposto que domínios aromáticos conjugados com tamanho na faixa de 1-5 nm existiam na ONG, responsáveis pela fluorescência. Os domínios menores foram a

origem da fluorescência na faixa do visível, os domínios maiores deram emissões de fluorescência na faixa do IV.

No entanto, após a preparação a partir do grafeno, os GQDs inevitavelmente contêm defeitos nas bordas e/ou superfície, então os GQDs não apresentam mais a estrutura sp^2 perfeita, eles contêm uma mistura de carbono sp^2 e carbono sp^3 , assim como os CDs [28]. Os GQDs são considerados compostos de algumas camadas de nanofolhas, são considerados peças de tamanho nanométrico, com um tamanho menor em altura do que a dimensão lateral. Para pontos de carbono, é sabido serem formados, essencialmente, de uma mistura de carbonos sp^2 , isto é, uma nanopartícula gráfitica, e tais carbonos confinados no núcleo e com uma variedade de grupos polares como hidroxila, carbonila, alquila e sulfonatos na superfície [28].

A passivação da superfície é importante para estabilizar as armadilhas emissivas da superfície. O confinamento quântico é dependente do tamanho.

Para GQDs, a razão mais amplamente aceita para fluorescência é a ação combinada de elétrons π confinados em domínios sp^2 e os efeitos de borda (ou defeitos), embora os efeitos de confinamento quântico não sejam pronunciados em GQDs [57-59]. Em essência, não há grande diferença no mecanismo de fotoluminescência entre CDs e GQDs, uma vez que as explicações são aplicáveis entre si, sob determinadas condições [57-59].

Além disso, os CDs compartilham muitas características comuns com os GQDs, como os comportamentos fotoluminescentes dependentes de excitação, a fotoestabilidade, a não toxicidade etc. Às vezes, uma nanopartícula de carbono fluorescente sintética pode ser nomeada como CDs ou GQDs. Por exemplo, Zhu et al (2013) sintetizou CDs a partir de ácido cítrico e etilenodiamina [60], no artigo de Qu (2014) o material de carbono sintetizado usando os mesmos materiais de origem e mesmas condições foi denominado como GQDs [61].

De um modo geral, pode-se dizer que os GQDs são como um tipo de CDs com estrutura especial semelhante ao grafeno, ou considerar os CDs como GQDs com grande quantidade de defeitos e mais camadas, a

menos que pesquisas futuras inequívocas possam provar que eles podem ser distinguidos com muita clareza. Como resultado, neste trabalho, nanopartículas serão preparados de molécula orgânica e utilizar-se-á o nome de CDs para as dadas nanopartículas.

3.3. Síntese e Propriedades dos CDs

Os métodos de síntese de CDs podem ser classificados em Top-down e bottom-up [28]. Rotas sintéticas top-down—usam materiais de carbono de grande volume (*bulk*), a granel, por exemplo, que são divididos em pequenos CDs nanométricos por tratamentos físicos e químicos diversos.

Os materiais de partida podem ser grafite, fuligem ou outros já comentados como óxido de grafeno e os nanotubos de carbono. Apesar de o nanotubo de carbono em si ser um material nas dimensões nanométricas, ele ainda é considerado com tamanho em ordem de grandeza superior quando comparado aos pontos quânticos de carbono [62,63]. Os métodos frequentemente envolvem ablação a laser, ultrassom, tratamento eletroquímico ou ainda tratamento oxidativo com ácidos como formas de fragmentação.

Para as sínteses do tipo Bottom-up, os CDs formam-se a partir de moléculas pequenas por meio de carbonização, crescimento, envelhecimento ou desidratação. Muitas espécies orgânicas têm sido utilizadas para preparar CDs ou GQDs, incluindo variados carboidratos, ácidos orgânicos utilizando pirólise, tratamento com micro-ondas, métodos hidrotérmicos e ainda os solvotérmicos, entre outros [62].

3.3.1. Precursores de Síntese

De acordo com estudos anteriores, os CDs foram fabricados a partir de várias fontes naturais de carbono, como ácido cítrico [64-67,77], micropartículas gráficas [68], leite desnatado [69], biopolímero [70], etanol [71], folha seca [72], brócolis [73], desperdício de comida [74], fruta pomelo [75], citrato de amônio [76], folha de ginkgo biloba [77], grama

[78], ácido húmico [79], ácido ascórbico [80] e gelatina [81].

Um número limitado de estudos relata o uso de biomassa residual para fabricar CDs [82]. Assim, pesquisas são indispensáveis na fabricação de CDs feitos de materiais residuais como parte das iniciativas para minimizar os resíduos industriais. Com base em estudos anteriores, o ácido cítrico é uma das matérias-primas mais comuns usadas na fabricação de CDs [83] por conter grupamentos carbonila, carboxila e hidroxila na mesma molécula.

Observa-se uma tendência a usar como matéria-prima materiais sustentáveis. Por exemplo, materiais sustentáveis podem ser obtidos a partir de resíduos vegetais, fibras de frutas, resíduos de café ou chá em pó, bem como resíduos da indústria de óleo de palma, que possuem alto teor de carbono [32,50,83,117].

Além disso, este direcionamento de pesquisa pode contribuir para a realização de descarte quase zero de resíduos, principalmente da indústria de moinhos de óleo de palma, indústria de alimentos, plantações de chá e outras biomassas [32,50,81,83, 84,86,117,125]. Geralmente, os CDs são fabricados pela funcionalização da superfície de moléculas orgânicas ou inorgânicas por meio da carbonização e oxidação de matérias-primas [83]. Os benefícios do uso de fontes de carbono verde ou resíduos de produtos orgânicos para fabricar CDs são a relação custo-benefício, a ecologia e a ampla disponibilidade na natureza [85].

Enquanto isso, a estrutura química, o tamanho e as propriedades fotoluminescentes dos CDs dependem da estrutura química das matérias-primas e dos métodos de fabricação usados [65,86]. A formação de grupos funcionais contendo oxigênio nas estruturas CQD pode produzir emissão fluorescente dependente da excitação.

Além disso, as propriedades físico-químicas dos CDs podem ser ajustadas alterando a concentração de precursores, tempo de reação, pH da solução e temperatura de reação [84,81,83,84,86]. Portanto, os CDs são adequados nas aplicações multifuncionais de conversão de energia, dispositivos optoeletrônicos, bioimagem e tecnologias de purificação de água [51].

Moléculas orgânicas policíclicas aromáticas podem ser

consideradas precursores confiáveis para a fabricação de CDs de alta qualidade porque contêm mais grupos funcionais contendo oxigênio [87]. Na literatura tem-se estudos que tiveram sucesso na fabricação de CDs, usando como precursor glicose [66,92], colesterol [84] e lignina aminada como matéria-prima sustentável [82]. Em outro estudo a lignina de bio-resíduos mostrou ter boa biocompatibilidade e biodegradabilidade, além de ser uma macromolécula de base biológica aromática abundante, um material renovável oriundo de plantas agrícolas e florestais [90].

3.3.2. Métodos usados para a Síntese de CDs

Uma grande variedade de métodos e técnicas têm sido usadas para fabricar CDs. Um deles é a sonicação de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em uma mistura de ácidos nítrico e sulfúrico concentrados por 2 h, seguido de refluxo a 80 °C por 8 h. Após o término da reação, o hidróxido de sódio foi usado para diluir o meio ácido antes de ser dialisado usando uma membrana de diálise para remover o excesso de soluções ácidas [91].

Há registro de um amplo uso de ácidos concentrados objetivando quebrar e funcionalizar seus materiais precursores em unidades menores [105,106]. Este processo também pode fornecer CDs com forte efeito fotoluminescente com base em diferentes condições térmicas [107].

Para mais, este processo também promove uma grande quantidade de grupos funcionais oxigenados (hidroxila, carboxila e carbonila) nas estruturas CQD [95] devido às reações de carbonização e oxidação. O surgimento desses grupos funcionais aumenta a solubilidade de CDs em meio aquoso, exibindo propriedades condutivas extraordinárias devido ao confinamento quântico [89]. Este método pode ser considerado uma reação simples. No entanto, é demorado e acompanha um processo de purificação adicional devido ao uso de ácido concentrado.

Um método que tem sido usado para produzir CDs é o processo ultrassônico usando a glicose como fonte de carbono [90,93,94,96]. Neste método, a glicose é dissolvida em água seguida pela adição de solução

de hidróxido de sódio. Alguns trabalhos experimentais usaram ácido sulfúrico concentrado [89] ou peróxido de hidrogênio [97] para oxidar a glicose [98]. A solução da mistura foi submetida a ondas ultrassônicas por 4-5 h.

Com base nesse método, a energia ultrassônica foi aplicada para agitar as partículas na solução para produzir alta energia que pode destruir ligações de carbono, bem como promover transformações químicas e físicas. Este método também pode produzir mais radicais livres e bolhas, melhorar a reatividade do reagente, controlar a morfologia e também pode reduzir os defeitos de superfície de CDs [99].

Outra pesquisa relata o uso do método de esfoliação eletroquímica [100] para preparar CDs em que são usadas como duas barras de grafite como eletrodos utilizando água destilada e corrente em potenciais estáticos de 15-60 V foi fornecida aos eletrodos. Este método pode gerar íons hidróxido e prótons devido à hidrólise das moléculas de água.

O processo de esfoliação eletroquímica induziu um grande número de moléculas de oxigênio e intercalação de íons hidróxido entre as camadas da haste de grafite e seus nano-defeitos [101]. Além do mais, este método tem alto rendimento e produz CDs com núcleo amorfo e propriedades altamente luminescentes [102,103].

Outro estudo relata a síntese de CDs por aquecimento de citrato de amônio a 180 °C por 3 h usando ar ambiente [63]. Tal método também é conhecido como oxidação de precursores moleculares, mas não requer ácido concentrado. Por exemplo, L-cisteína, hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio foram previamente misturados com água ultrapura e depois agitados a 90 °C por 12 h. O produto obtido foi purificado usando uma membrana de diálise por 12 h, e uma forte fluorescência verde de CDs foi observada [88].

Já em outro estudo, CDs altamente fotoluminescentes com um rendimento quântico de 26% foram preparados [105]. A síntese ocorreu em uma única etapa por tratamento hidrotérmico a partir da introdução do ácido cítrico em atmosfera inerte a 180°C durante 3 horas, como apresentado na ilustração da Figura 5. Os grupos orgânicos que não reagiram foram removidos após a lavagem da solução escura

acastanhada resultante com CHCl_2 . A purificação da solução obtida foi promovida a partir da centrifugação submetida a 3000 rpm da solução aquosa e os autores obtiveram um precipitado com CDs menos fluorescentes e diâmetros de 30-50 nm. À solução sobrenadante quando adicionado um excesso de acetona e submetida a uma centrifugação com velocidade de 10.000 rpm resultou em CDs altamente fluorescentes com tamanho médio de 1,5 - 4,5 nm com diâmetros bem menores comparados às partículas separadas com menor velocidade de centrifugação [105].

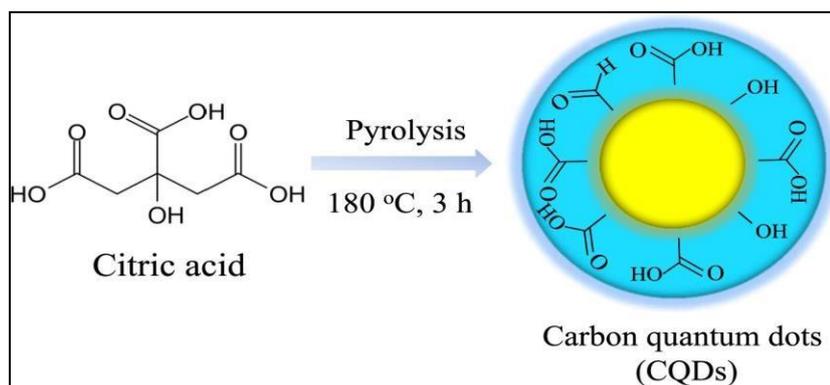


Figura 5: Fabricação de CDs por Pirólise - Retirado de [92].

Durante este processo, a decomposição termoquímica do ácido cítrico ocorreu em alta temperatura para gerar uma alta densidade de energia dos CDs, que são sintetizados a partir de moléculas orgânicas oxigenadas [106,107]

Um método adicional para fabricar CDs é a técnica de ablação a laser, onde os precursores que estão imersos na água. O principal benefício dessa técnica é manter as matérias-primas puras sem contato com outros produtos químicos. Assim, relatou-se a aplicação desta técnica usando micropartículas de grafite cristalino [67]. O material de partida foi dissolvido em água, e o laser de fibra pulsado ns (comprimento de onda 1070 nm, duração do pulso em torno de 50 ns e repetição do pulso entre 1 e 500 kHz) foi empregado. O feixe de laser foi focado no grafite em dispersão de água a uma profundidade de 5 mm da interface ar-líquido. A energia térmica causou fragmentação significativa de materiais de carbono em partículas menores. Este método requer agitação contínua para evitar precipitação [87]. Foi observado que os tamanhos dos CDs podem ser variados alterando o tempo de irradiação

do laser e otimizando outros parâmetros como taxa de repetição do pulso, duração do pulso, potência do laser e comprimento de onda do laser.

CDs também foram preparados através de irradiação de micro-ondas, no qual há polimerização e carbonização [108]. No método de irradiação micro-ondas, as nanopartículas de carbono sintetizadas a partir da desidratação da glicose, absorvem a energia eletromagnética e a convertem em energia térmica. A irradiação de micro-ondas é um método eficaz devido à sua curta duração e alta taxa de reação [109]. A interação do momento dipolar elétrico com a energia do micro-ondas resulta na rotação molecular do solvente polar, gerando energia térmica. A energia térmica é entregue às superfícies do material de carbono por uma fonte radiativa no qual a transmissão de energia por radiação eletromagnética pode ocorrer durante o aquecimento assistido por micro-ondas [110].

Em outro trabalho, uma certa quantidade de ácido ascórbico foi previamente adicionada a uma solução de polietilenoglicol e aquecida sob reator de micro-ondas (700 W, 200 °C) por 1 min [98]. Quando a reação foi exposta à irradiação de micro-ondas, a cor da solução lentamente mudou de amarelo para marrom, indicando a formação de CDs através do processo de desidratação. Após o resfriamento, a mistura foi dialisada por 24 h [80,109].

Foram sintetizados CDs a partir de um limão, dissolvendo-o na água para obter CDs altamente fluorescentes [111]. A mistura foi aquecida em micro-ondas por 6 min, seguida de diálise por 24 h para remover todas as moléculas que não reagiram. A vantagem de usar o método hidrotérmico assistido por micro-ondas é a distribuição homogênea de energia, que pode contribuir para partículas de tamanho uniforme. Por exemplo, um outro estudo relatou a síntese de CDs via aquecimento por micro-ondas por 3 min, que produziu CDs de 3–10 nm. O aquecimento por 60 s na presença do ácido fosfórico como catalisador, no entanto, produziu CDs de 1–3 nm [87,112]. No entanto, a técnica de irradiação de micro-ondas é restrita por condições de reação não controladas, pois a reação requer curta duração, mas em alta temperatura.

CDs foram obtidos através de um método hidrotérmico usando um

forno [66]. Este processo envolve o aquecimento de compostos de carbono a alta temperatura e pressão, o que permite interações entre precursores e moléculas de água [113]. Quando o calor era fornecido à mistura, a pressão aumentava e reduzia as moléculas de água. A produção de íons H^+ e HO^- criou repulsões entre as camadas de carbono [114]. No entanto, a condição de alta pressão pode ser controlada usando autoclave de aço inoxidável revestida de Teflon.

A formação de CDs pode ser alcançada oxidando folhas de grafeno com posterior uso de ultrassom para produzir mais grupos funcionais contendo oxigênio por meio do processo de automontagem [98,115]. Os tamanhos dos CDs foram reduzidos durante a reação com ácido ascórbico na presença de ácido clorídrico, o que produziu forte emissão fluorescente. O método hidrotérmico pode produzir uma grande quantidade de pontos quânticos e com altos rendimentos, pois podem contribuir para aumentar as propriedades fotoluminescentes com melhor passivação de superfície de CDs [116].

Um estudo usou algas naturais como fonte de carbono e sob aquecimento a 180 °C por 6 h se obteve um produto que apresentou um rendimento quântico de 20,5% [117]. Outros pesquisadores dissolveram o colesterol em uma mistura de etanol e água antes de aquecer a 180 °C por 8 h. A dispersão sintetizada exibiu 45% de rendimento quântico [84].

O método hidrotérmico possui uma rota sintética simples para fabricar CDs altamente luminescentes sem a adição de quaisquer reagentes específicos. Uma pesquisa de 2013 produziu CDs fluorescentes a partir de gelatina com um tamanho médio de cerca de 1,7 nm e o rendimento obtido foi de 38,6% [118]. A gelatina foi dissolvida em água e aquecida a 200 °C durante 3 h usando autoclave revestida com Teflon. Durante esse processo hidrotérmico, o sistema foi mantido sob aquecimento para alcançar a conversão completa do suco de brócolis em solução CDs [119]. Uma certa quantidade de brócolis foi moída em água destilada antes de ser transferida para um reator de aço inoxidável revestido com Teflon. O reator foi colocado no forno a 190 °C por 6 h. Uma solução marrom-escura composta de CDs foi obtida e pôde ser usada para detectar cátions prata [73]. Em outro trabalho, CDs foram

sintetizados via método hidrotérmico usando vitamina C em água e solução de etanol a 180 °C por 5 h. Em seguida, o produto foi dialisado por 24 horas para remoção de impurezas [120]. Da mesma forma, em outra publicação, o pomelo foi utilizado como matéria-prima na produção de CDs por rota hidrotérmica a 200 °C por 7 h [75].

O suco de pomelo foi misturado com água destilada. Durante o processo hidrotérmico, foi desidratado devido à polimerização e carbonização entre as moléculas orgânicas de proteína e oligossacarídeo para produzir CDs. O tamanho médio de partícula obtido foi de 2 - 4 nm com boa fluorescência, de 22,8% de rendimento quântico. [77].

Foi descrita a fabricação de CDs usando processo hidrotérmico [121] onde os pesquisadores usaram ácido cítrico e 1,3-fenilenodiamina como matérias-primas em que ambas as matérias-primas passaram pela polimerização e carbonização para produzir CDs, conforme mostrado na Figura 6. Os CDs resultantes possuíam tamanhos de partícula uniformes entre 3 e 4 nm, boa solubilidade em água – apesar dos reagentes p-diaminobenzeno e o-diaminobenzeno apresentarem rendimento quântico respectivamente de 8,5 e 19%, o destaque se faz sobre o m-diaminobenzeno como substrato obtendo 65% de rendimento quântico – pico significativo no espectro de UV-Vis em 440 nm quando excitado a 370 nm por uma faixa extensa de pH, de 2,0 a 13,0.

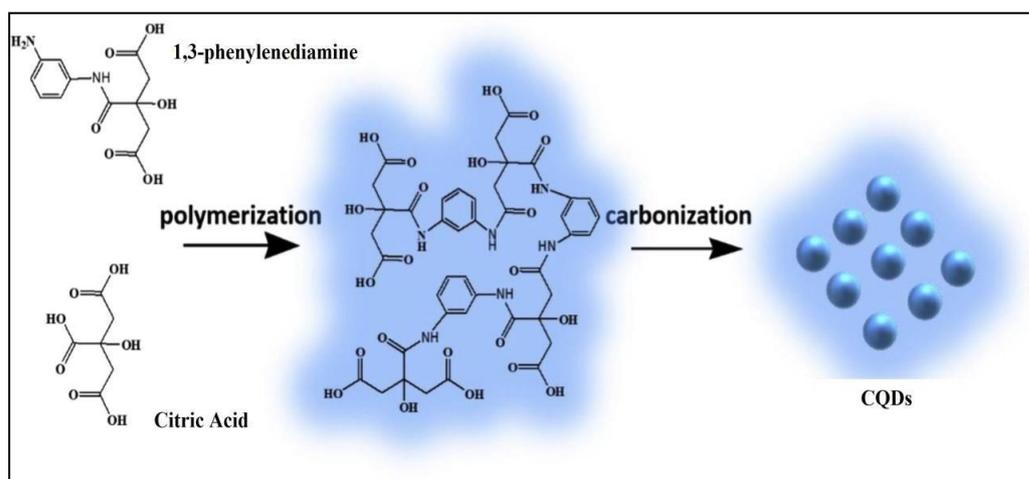


Figura 6: Rota Sintética da produção de CDs através de processo polimerização e carbonização. Retirado de [108].

A síntese hidrotérmica de CDs envolve desidratação, polimerização, carbonização e passivação de matérias-primas. A

abundância de grupos funcionais oxigenados de matérias-primas tem contribuído para a formação de núcleos de carbono e funcionalização da superfície de CDs, o que resultou na alta intensidade de propriedades luminescentes [87,122]. Ademais, durante o processo hidrotérmico, esperava-se que as matérias-primas à base de carbono fossem oxidadas e, daí em diante, esfoliadas devido à redução da força das ligações de hidrogênio entre as folhas de carbono [123-125].

Para mais, este método também requer o uso de um reator autoclave de aço inoxidável revestido com Teflon, pois envolve a cristalização de substâncias em altas temperaturas e altas pressões de vapor [113] durante seu processo de fabricação [126]. Este método requer apenas água deionizada [118] como meio de reação sem adição de qualquer ácido forte ou catalisador de difícil acesso [127]. Fora que, este método não requer bolsas de diálise para filtrar o excesso de ácidos fortes ou produtos químicos usados, nenhuma solução de base é necessária para neutralizar o pH da solução, menor tempo de fabricação e menor custo de fabricação. Este método pode ser considerado uma abordagem sustentável se fontes de carbono verde ou residual forem usadas como matéria-prima.

A separação espacial dos precursores de CDs antes de seu processamento térmico pode ser uma estratégia alternativa para a separação posterior à reação de formação dos CDs. Consequentemente, os poros de um suporte servirão como nanorreatores de confinamento quântico e delimitarão o crescimento dos CDs. A síntese de CDs em nanorreatores é uma abordagem relevante, pois, em contraste com os reatores químicos convencionais, o espaço confinado dos nanorreatores aumenta a probabilidade de colisões efetivas da reação e a transferência de moléculas químicas reativas, melhorando, assim, a das reações químicas [128,129].

O uso de nanorreatores se dá, por exemplo, por adsorção do precursor nos poros do suporte do compósito hospedeiro. A primeira prova de conceito de abordagem de controle de tamanho foi feita em [130], onde o precursor de carbono (ácido cítrico) foi introduzido nos poros de uma estrutura inorgânica antes da pirólise. Os CDs resultantes

foram recebidos pela dissolução da casca de sílica em NaOH com rendimento quântico (QY) muito baixo [130].

Há registros de investidas em usar materiais microporosos na síntese de CDs foram publicadas [131-133], mas materiais mesoporosos com tamanho de poro maior que 2 nm são mais adequados à síntese de CDs Assim, a síntese modelada de CDs usando sílicas mesoporosas atrai mais atenção [134-136].

Dentre os materiais mesoporosos, segundo Mikhralieva et al.(2020), os géis de sílica apresentam as propriedades mais adequadas para servir como nanorreator na preparação de CDs. Possuem tamanho de poro de 1,5 a 11 nm e superfície hidrofílica, cerca de 99% da superfície total de sílica gel é a área dos mesoporos [137].

A Tabela 1 resume uma lista de matérias-primas, métodos de fabricação e aplicações de CDs que foram relatados com base nos estudos mais recentes. As matérias-primas e o método usado afetarão o rendimento quântico, o tamanho da partícula e a propriedade fluorescente dos CDs. A maior parte das fontes naturais de carbono podem sofrer tratamento hidrotérmico, pois são solúveis em água e podem ser bem dispersas em água. Porém, outros métodos podem ser usados se as matérias-primas possuírem grupos funcionais oxigenados em suas estruturas químicas.

Tabela 1: Fabricação de CDs usando diversas matérias primas e métodos para numerosas aplicações.

Matéria-Prima	Método	Condições Reacionais	Aplicação/Tipo de Estudo	Ref.
Leite Desnatado	Hidrotérmico	160 °C por 2 h	Sensor para íon Cromo e um supercapacitor	[59]
Folha de G. Biloba	Hidrotérmico	200 °C por 10 h	Detecção de radicais oxigenados em sangue	[84]
Colesterol	Hidrotérmico	180 °C por 8 h	Detecção de hemoglobina em sangue	[88]
Ácido Cítrico e Ureia	Hidrotérmico	180 °C por 5 h	Tratamento de água residual por fotocatalise	[46]
Pomelo	Hidrotérmico	200 °C por 7 h	Degradação Fotocatalítica	[54]
Brócolis	Hidrotérmico	190 °C por 6 h	Detecção de íons de prata	[83]
Gramma	Hidrotérmico	180 °C por 2 h	Remoção de poluentes orgânicos	[52]
Gelatina	Hidrotérmico	200 °C por 3 h	Membrana híbrida próton seletiva	[86]
Algas	Hidrotérmico	180 °C por 6 h	Detecção e Especificação de Cromo	[126]
Folhas Secas	Processo térmico	80 °C por 12 h	Avaliação de Bioatividade	[41]
Pó de Zeína	Processo térmico	120 °C por 10 min	Determinação de Sumatriptano	[81]
Grafite de Lápis	Método com refluxo	90 °C por 24 h	Aprimoramento de resposta eletroquímica	[100]
Carboidratos	Método com refluxo	80 °C por 12 h	Estudo Fotoluminescência	[102]
Fuligem de Madeira	Método com refluxo	140 °C por 12 h	Detecção Calorimétrica de Glutathione	[98]
Hastes de Grafite	Eletroquímico	40 V por 5 dias	Photocatalytic hydrogen evolution	[107]
Partículas Grafíticas	Irradiação por Laser	40 W/50kHz pulso	Fabrication & characterization	[80]
Ácido Ascórbico	Micro-ondas	200 °C por 1 min	Degradação Fotocatalítica	[78]
Xilema	Micro-ondas	200 °C por 10 min	Sensor de Tetraciclina	[91]
Limão e Cebola	Micro-ondas	1450 W por 6 min	Determinação de Riboflavina	[117]
Biomassa de Lignina	Carbonização	300 °C por 2 h	Detecção de Ferro & Imageamento Celular	[45]
Glicose	Ultrassonicação	700 W por 4 h	Atividade Foto-Eletroquímica	[92]
Poliamida	Ultrassonicação	700 W por 6 h	Estudo de fabricação e viabilidade	[105]

Tabela Sintética referente aos métodos e matérias primas mais usadas. Fonte: O Autor

3.4. Adsorção

A adsorção é definida como o processo físico-químico no qual o adsorvato (solvato) se acumula (moléculas ou partículas de gás ou solutos líquidos) na fronteira das interfaces. Principalmente, adsorve-se na superfície de um sólido – este chamado de adsorvente ou sorvente – e formando um filme molecular ou atômico [128-140]. Esta técnica é considerada um método ecologicamente amigável, por ser limpo e versátil para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos em águas residuais devido a sua alta eficiência, fácil operação e baixo custo [139-143].

Geralmente, o processo de adsorção se dá de duas maneiras, a depender da interação entre o adsorvente e o adsorvato: classificadas como fisissorção ou quimissorção [144]. Segundo Suzuki (1990), o processo de adsorção relaciona-se com as interações físico-químicas entre os adsorvato e adsorvente em questão, essencialmente no que aborda a estrutura dos mesmos, considerando a capacidade de alocação do adsorvato no adsorvente [145].

A fisissorção se caracteriza como um processo exotérmico reversível, que ocorre devido às fracas forças de Van der Waals de atração entre o adsorvato e o adsorvente, sucedendo com a formação de uma multicamada de adsorvato no adsorvente [142,146].

Por outro lado, a quimissorção, também conhecida como adsorção química, é uma reação exotérmica irreversível que ocorre devido à troca de elétrons e fortes ligações químicas formadas entre o adsorvato e o adsorvente [147]. Discrimina-se características da fisissorção e da quimissorção na Tabela 2.

O desempenho do processo de adsorção é avaliado com base na eficiência de remoção dos poluentes ou contaminantes e está bastante relacionado às interações, à difusão das moléculas de adsorvato pela superfície e da superfície em direção ao seu interior (Figura 7); e as etapas do processo podem ser resumidas da seguinte forma [151].

Tabela 2. Principais diferenças entre adsorção física e química. Adaptado [147-150]

Fisissorção	Quimissorção
Causada por forças de van der Waals	Causada por ligações covalentes
$\Delta H^\circ < 40 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Delta H^\circ > 80 \text{ kJ mol}^{-1}$
Fenômeno com baixo grau de especificidade	Fenômeno específico e seletivo, dependente da reatividade do par adsorvente-adsorvato
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica	Ocorre somente a formação de monocamadas
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também em altas temperaturas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado, podendo até ser totalmente recuperado após a dessorção	Adsorvente altamente modificado na superfície, perdendo sua identidade original

Nota: Entenda ΔH° por variação da entalpia de adsorção padrão

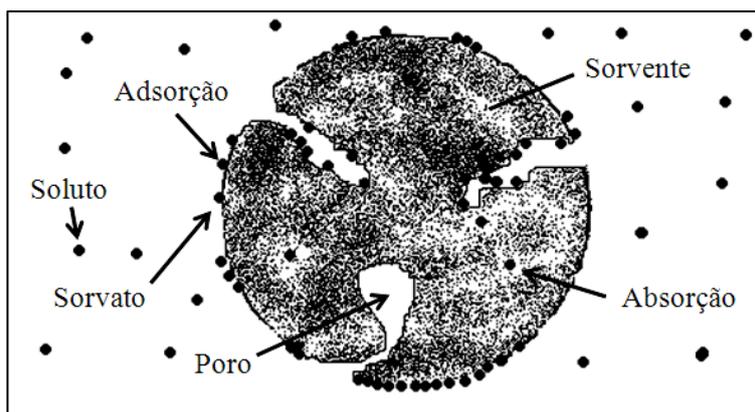


Figura 7: Esquema de um adsorvente e seu sistema. Retirado e adaptado de [152].

- Migração de poluentes da maior parte da solução para a superfície do adsorvente,
- Difusão de poluentes através da camada limite para a superfície do adsorvente,
- Adsorção de poluentes dentro do sítio ativo na superfície do adsorvente e;
- Difusão intrapartícula de poluentes para os poros internos da partícula adsorvente.

Propriedades de superfície, como área de superfície específica, sítios ativos disponíveis na superfície e a afinidade com os contaminantes

desempenham um papel crucial na capacidade de adsorção de poluentes. Os adsorventes com uma grande área de superfície e funcionalidades adequadas são os mais comumente usados.

Vários fatores, como temperatura, natureza dos adsorvatos e adsorventes, a presença de outros poluentes e outras condições atmosféricas e experimentais, como pH, temperatura, concentração de poluentes, tempo de contato e tamanho de partícula são fatores-chave desempenhando um papel importante no processo de adsorção [154].

3.4.1. Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção têm por função relacionar o estado de equilíbrio e a quantidade de adsorvato que é adsorvida no adsorvente e a pressão ou concentração de adsorvato que ainda existe no sistema discutido [155]. São valiosas no entendimento dos mecanismos de interação do sistema, fornecendo também informações sobre a capacidade de adsorção (q) dos materiais [156].

Em sistemas sólido-líquido, os dados para a obtenção de isotermas são colhidos pela quantificação entre a quantidade de material adsorvido por grama de adsorvente, e a concentração do adsorvato remanescente em solução após o equilíbrio ter sido atingido [157]. Podendo assim, estabelecer a relação vista na equação 1.

$$q_e = \frac{(C_o - [C]) * V}{m} \quad (1)$$

Onde C_o é a concentração do soluto na fase líquida inicial, $[C]$ é a concentração final de soluto em solução, V o volume total da solução com a qual se trabalha e m é a massa de adsorvente usada, q representa a capacidade de adsorção, isto é, a quantidade de massa de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente.

O percentual de remoção (R%) é muito usado para avaliar a efetividade dos adsorventes em uso [153]. O percentual de remoção pode

ser estimado pela diferença entre a concentração inicial (C_o) e a concentração final ($[C]$) do poluente ou adsorvato qualquer em sua água residuária ou solução, como mostra a equação 2.

$$R(\%) = \frac{C_o - [C]}{C_o} \cdot 100 \quad (2)$$

Para Wong et al. (2004), a avaliação para classificar isotermas é feita há bastante tempo. Brunauer et al., em 1938, apresentaram uma categorização composta de cinco tipos principais, seguido de uma divisão mais abrangente, proposta por Giles et al., em 1960, contendo dezoito tipos [158]. Posteriormente, Weber e Chakravorti (1974) propuseram modelos para adsorção em meio aquoso [159], ilustrado pela Figura 8.

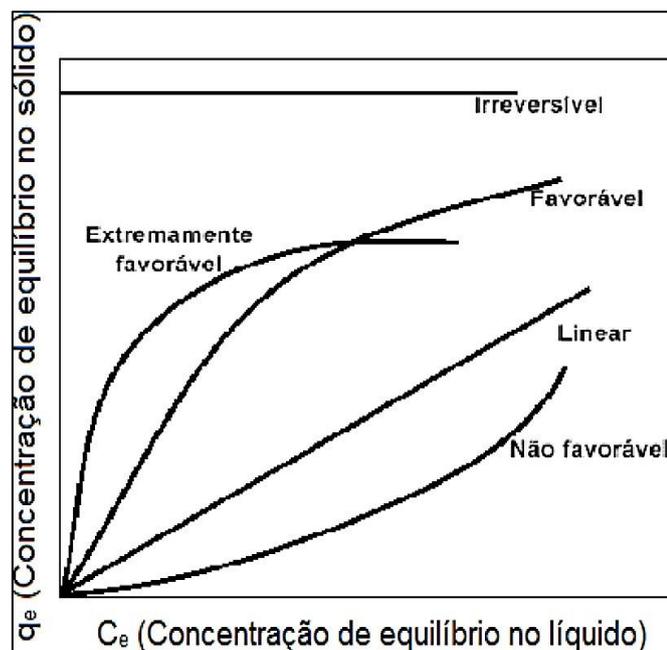


Figura 8: Classificação de Isotermas de Adsorção. Adaptado de [139]

A forma de uma isoterma não só viabiliza informações sobre a afinidade entre o par adsorvente-adsorvato como também aponta os modos de interação a nível molecular. Deste modo, a correlação de dados de equilíbrio usando tais equações é essencial para o projeto e operação de metodologias que lancem mão de sistemas adsortivos. Para que as técnicas de adsorção sejam utilizadas da forma correta, é conveniente que seja estabelecida a relação mais apropriada para as curvas de

equilíbrio [158].

Os estudos de adsorção são geralmente explicados com base em vários modelos, exemplos destes são modelos como Langmuir, Freundlich, Halsey, Henderson, Smith, difusão de filme líquido de Elovich, difusão intrapartícula e Lagergren [160]. São apresentados a seguir alguns modelos.

3.4.1.1. Modelos de Langmuir e Freundlich

O fundamento do modelo de Langmuir reside em considerar que o processo de adsorção ocorre em um adsorvente estruturalmente homogêneo, onde todos os sítios de adsorção são idênticos e energeticamente similares, podendo acomodar apenas um íon ou molécula em cada um deles, indicando a ocorrência de formação de uma única camada de adsorção [145].

A relação de Langmuir é apresentada pela equação 3 abaixo [161]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

onde C_e reflete a concentração de molécula alvo na solução na condição de equilíbrio (mg L^{-1}), q_e é a quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}), q_m é a capacidade de adsorção máxima teórica que corresponde a uma cobertura monocamada (mg g^{-1}), e K_L é a constante isotérmica de Langmuir (L mg^{-1}). Tais unidades representadas acima são as de maior ocorrência na literatura e são as mesmas utilizadas no decorrer do trabalho.

Com o intuito de examinar a viabilidade do processo de adsorção, a constante adimensional R_L , também chamada de fator de separação, pode ser calculado pela equação 4 [159]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (4)$$

onde K_L é a constante isotérmica de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$) e C_0 é a concentração inicial de adsorvato (mg L^{-1}). Nesse sentido, os valores obtidos para R_L indicam o favorecimento do processo de adsorção, conforme mostra a Tabela 3 [161].

Tabela 3. Fator de separação e tipo de isoterma. Adaptado de [161]

Fator de separação (RL)	Tipo de isoterma
$RL > 1$	Desfavorável
$RL = 1$	Linear
$0 < RL < 1$	Favorável
$RL = 0$	Irreversível

O modelo de Freundlich se baseia na premissa de a superfície do adsorvente ser heterogênea em termos de formato e de energia, indicando que a interação entre as moléculas adsorvidas não é limitada à formação de apenas uma única camada. Ademais, esse modelo pressupõe que processo de adsorção seja ilimitado, sendo assim, não prevendo saturação do adsorvente [145]. A equação do modelo de Freundlich é mostrada com a Equação (5) [161]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

onde K_F ($\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$) e n são constantes dependentes da temperatura e relacionadas à capacidade e à energia de adsorção, respectivamente. A constante de Freundlich (K_F) tem indicativo direto com a capacidade de adsorção, o que indica que quanto maior o seu valor, maior será a afinidade do adsorvato pelo adsorvente. O parâmetro empírico $1/n$ serve de apontamento à intensidade de adsorção, o qual varia com a heterogeneidade do material. Quando os valores de $1/n$ assumem valores no intervalo de 0,1 a 1,0, o processo de adsorção é favorável [161].

Existem modelos que operam em uma versão semelhante, mas com uma pequena diferença em sua abordagem ou interpretação. Além

disso, esses modelos fornecem uma compreensão clara da interação de superfície entre um adsorvente e os adsorvatos. Langmuir e Freundlich são os dois modelos comumente usados para prever a interação entre os poluentes e o adsorvente no campo da remediação de águas residuais [153].

Outra funcionalidade, por seguinte, do modelo de isoterma de adsorção de Langmuir é geralmente usado para cobertura em monocamada, enquanto Freundlich é geralmente usado para superfícies heterogêneas. A natureza da adsorção pode ser estudada calculando parâmetros termodinâmicos [162,163].

3.4.1.2. Modelo de Sips e Temkin

O modelo de Sips abrange características descritas por Langmuir e Freundlich, abarcando uma terceira variável em uma equação, expressa na equação (6):

$$q_e = \frac{q_{ms} K_S C_e^{\beta S}}{1 + K_S C_e^{\beta S}} \quad (6)$$

onde q_{ms} representa a capacidade máxima teórica de adsorção no modelo de Sips (mg g^{-1}), K_S é a constante de equilíbrio de Sips (L mg^{-1}) e βS é a constante exponencial de Sips, que apresenta valores que vão de zero a um. Em meio com baixa concentração de adsorvato retida no sólido, o modelo comporta-se como o modelo de Freundlich, ($\beta S \rightarrow 0$); quando a quantidade adsorvida é alta, o modelo comporta-se como o modelo de Langmuir ($\beta S \rightarrow 1$), antevendo um valor para capacidade teórica máxima de adsorção em monocamadas [161].

As derivações a partir de considerações de equilíbrio e termodinâmicas, encontraram modelos equivalentes à Equação de Sips. Inclusive, denomina-se a referida equação como modelo de Liu, embora Sips tenha a concebido empiricamente cerca de 60 anos antes [159].

O modelo isotérmico de Temkin leva em consideração os efeitos das interações adsorvato/adsorvato indiretas no processo de adsorção;

também é assumido que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminui linearmente como resultado do aumento da cobertura da superfície:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T * [c]) \quad (7)$$

sendo R – A constante molar dos gases ideais, 8,314 J (mol K)⁻¹;
T – temperatura absoluta dada em Kelvin (K); K_T é a constante de ligação de equilíbrio da Isoterma de Temkin (L mol⁻¹); b é a constante da Isoterma de Temkin, J g mol⁻².

3.4.2. Cinética de Adsorção

Consoante com Gomez et al. [164], deve-se avaliar a dinâmica de um processo de adsorção através de seu comportamento cinético, descrevendo no meio a taxa de remoção do soluto pelo adsorvente. Definir a taxa de remoção do adsorvato pelo adsorvente é um fator essencial para o estudo de qualquer sistema que inclua técnicas com etapas adsorptivas [164,165].

Nesse âmbito, modelos foram apresentados para descrever a cinética dos processos de adsorção, dispostas em três categorias principais [146]:

- a) modelos reacionais, que se baseam em taxas de reações químicas (*ARM – Adsorption Reaction Model*), atentando que a adsorção pode ser expressa como uma reação química;
- b) modelos difusionais, que se baseam nos processos de transferência de massa (*ADM – Adsorption Difusional Model*), atentando que os caminhos difusionais do adsorvato são levados em consideração;
- c) modelos exponenciais duplos (*DEM - Double Exponencial Model*), que consideram termos de difusão interna e externa.

Os principais modelos apontados são os modelos reacionais, pautados na lei da velocidade para reações químicas. Tendo em mente o processo de adsorção como um todo, sem levar em conta todas as suas etapas [167]. Tratam-se de modelos mais simples, uma vez que seus parâmetros podem ser tratados por meio de regressões lineares ou não

lineares [166].

Segundo Plazinski et al. (2009) [165], minuciar a cinética de processos de adsorção é muito mais complexo do que a descrição teórica do seu equilíbrio, pois leva em consideração a evolução das etapas do processo em condições de não-equilíbrio. Amiúde, o processo de adsorção é descrito em quatro etapas principais [165]:

- a) transporte do adsorvato do meio da solução até a interface com o filme que circunda as partículas de adsorvente;
- b) difusão do adsorvato através desse filme (difusão externa);
- c) difusão do adsorvato no líquido intersticial do adsorvente e ao longo dos poros (difusão intrapartícula);
- d) adsorção/dessorção do soluto na/da superfície do adsorvente.

As etapas podem ser melhor ilustradas com a Figura 9.

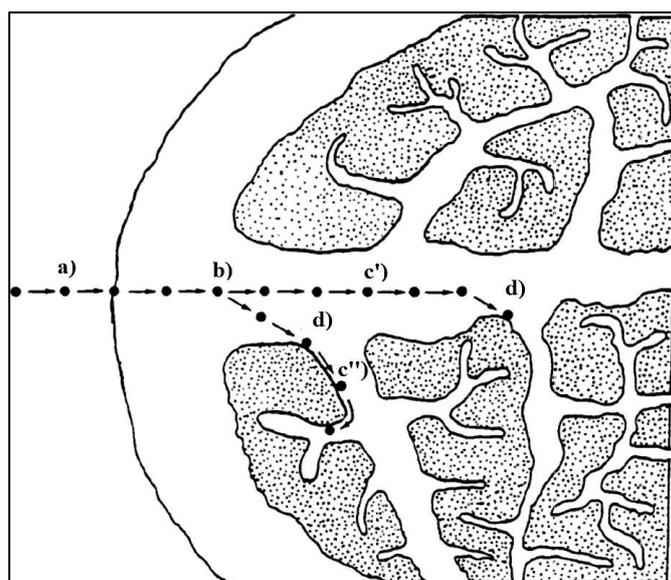


Figura 9: Processos envolvidos na adsorção em adsorventes porosos. Adaptado de [168]

Em linhas gerais, o avanço de transferência de massa relativas às etapas a) e d) – transferência para o filme e retenção no sítio ativo – não são considerados limitantes, uma vez que a movimentação do sistema é suficiente para prevenir a ocorrência de um gradiente de concentração no seio da solução, conduzindo o processo de adsorção nos sítios a ser considerado um processo quase instantâneo. À vista disso, as etapas que

controlam a cinética de adsorção são geralmente os mecanismos de difusão externa, de difusão intrapartícula ou ambos [167-169].

Modelos Cinéticos de Adsorção

3.4.2.1 Modelo de Pseudoprimeira Ordem

Lagergren, no século XIX, conjecturou uma equação empírica que descrevia a cinética de adsorção de sistemas sólido-líquido [165]. Lançando mão dos compostos ácidos oxálico e malônico, associado com carvão vegetal, tal equação, chamada equação de Lagergren, ou equação de pseudoprimeira ordem, um dos modelos pioneiros descritos na literatura para avaliar a cinética de processos de adsorção [165].

Tal modelo representa bom ajuste a sistemas cujos componentes sejam soluções muito diluídas, quando a equação de Henry pode representar a isoterma de adsorção no equilíbrio. O modelo cinético de pseudoprimeira ordem, em sua forma diferencial, está apresentado conforme a Equação (8):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (8)$$

Onde q_e e q_t são as quantidades de adsorvato retidas por grama do adsorvente no equilíbrio e no tempo, respectivamente (mg g^{-1}); e k_1 é a constante cinética de pseudoprimeira ordem (min^{-1}) [165].

A equação 8 pode ser solucionada e linearizada nas condições limites $q_t(0) = 0$ e $q_t(t) = q_t$, o que origina a Equação (9) [166].

$$\ln q_e - \ln(q_e - q_t) = k_1 t \quad (9)$$

3.4.2.2 Modelo de Pseudosegunda Ordem

Ho e McKay (1999) relatam que, diferentemente do que foi proposto por Lagergren em seu modelo, os modelos tidos como de pseudosegunda ordem funcionam com mais de uma etapa regulando a cinética total do processo de adsorção estudado. Os mesmos pesquisadores propõem uma consideração matemática sob a forma diferencial – equação 10 [166,150]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (10)$$

onde k_2 é a constante cinética de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$).

Pode-se também obter a mesma equação linearizada por integração (equação 11) utilizando as condições $q_t(0) = 0$ e $q_t(t) = q_t$,

$$q_t = \frac{k_2 t q_e^2}{1 + k_2 t q_e^2} \quad (11)$$

3.4.2.1.1. Modelo de Elovich

Inicialmente apresentada em 1934 por Roginsky e Zeldowitch, a equação de Elovich é utilizada para fazer uma descrição cinética da adsorção do monóxido de carbono em dióxido de manganês (IV). De acordo com Cerofolini (2002), posteriormente tal modelo baseado na relação com o logaritmo da variável tempo foi concluído por Elovich e colaboradores, popularizando seu uso [161].

Tal equação é aplicada para processos que tangem a adsorção química de gases na superfície sólida sem a liberação de produtos, caracterizado pela diminuição da velocidade em relação ao tempo pelo fato da cobertura de tal superfície sólida ir aumentando paulatinamente. Esse modelo para Wu et al. (2009) resultou em bom ajuste para aplicação de quitosana na remoção corante de reativo RR222 dispostos em soluções aquosas; enquanto para Tseng et al. (2006) na remoção de corantes azul ácido 74 e marrom básico com o uso de carvão ativado

modificado com NaOH [152].

Em sua forma diferencial (Perez-Marín et al., 2007), o modelo cinético de Elovich pode ser representado como na equação 12 [163]:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha E \exp(-\beta E q_t) \quad (12)$$

onde αE é a taxa inicial de velocidade de adsorção ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$) e βE indica a extensão da cobertura da superfície de energia de ativação para a adsorção (g mg^{-1}).

De maneira similar à equação 9, utilizando as condições $q_t(0) = 0$ e $q_t(t) = q_t$, tem-se assim a mesma equação linearizada por integração – Equação 13:

$$q_t = \frac{1}{\beta E} \ln(t) + \frac{1}{\beta E} \ln(\alpha E \beta E) \quad (13)$$

3.5. Sílica gel: Usos e Aplicações em Sorção

O dióxido de silício, SiO_2 , é conhecido como sílica, podendo se apresentar sob forma cristalina ou amorfa. Exemplos disso são: o quartzo como exemplo de sua forma cristalina enquanto a sílica gel, exemplifica sua forma amorfa [170-171].

A sílica gel é um polímero inorgânico relativamente inerte, resistente, com grande área superficial e, portanto, alta porosidade, que possui muitas aplicações tecnológicas e industriais, tal como a fabricação de vidros, cerâmicas, isolantes térmicos, silicones [172].

Composto fundamentalmente de silício – elemento altamente abundante na superfície terrestre [170-171] – a presença de grupo silanóis na superfície da sílica gel permite a modificação química via inserção de grupamentos orgânicos, no sentido de produzir novos materiais com usos tecnológicos [172], como suporte para uma grande variedade de substâncias que fazem dela um suporte muito versátil, com várias aplicações práticas [171-172].

A modificação da sílica permite a obtenção de compostos de maior versatilidade e com propriedades específicas, relacionadas às espécies

ligadas à sua superfície [173]. Entre suas diversas utilidades, destaca-se a capacidade de troca catiônica [174-175], quelato de espécies [176], a pré-concentração [177-180], uso como fase estacionária em sistemas cromatográficos [181], adsorção de pesticidas [182], catálise [183], sensores eletroquímicos [184-185] e síntese de pesticidas de menor toxicidade [186-187].

A sílica gel acha-se em unidades tetraédricas de SiO_4 dispostas randomicamente (Figura 10) e conectadas por pontes de siloxanos, Si-O-Si (3), em seu interior e contém grupos silanóis vicinais, Si-OH (2), e geminais, HO-Si-OH (1), espalhados na superfície, os quais se fazem próprios às reações que acarretam as modificações químicas da matriz [188].

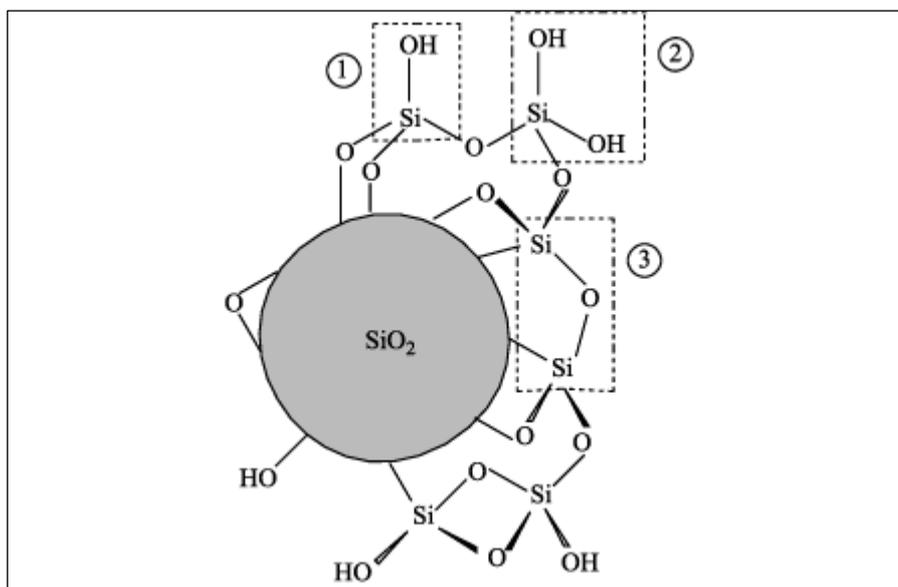


Figura 10: Estrutura e Superfície de sílica gel – em destaque grupamentos (1) Silanol Vicinal (2) Silanol Geminal (3) Siloxano. Retirado de [188]

As sílicas quimicamente modificadas são usadas para a concentração de analitos inorgânicos. O grupo funcional terminal do modificador (L) está ligado ao cátion metálico (M). Sua seletividade de interação é determinada pela afinidade no par $M - L$.

O método mais relatado de modificação da sílica gel com grupos orgânicos está baseado na reação dos grupamentos silanóis com reagentes chamados de silantes. Estes compostos possuem estrutura geral $(\text{RO})_3\text{SiY}$, onde Y é a cadeia carbônica contendo o grupo funcional

desejado [189], apesar destes reagentes serem muito específicos e dispendiosos financeiramente.

A sílica quimicamente modificada contendo grupos amino [190-192], tiol [193-196] ou dissulfeto [195,197] pode ser usada diretamente para quimissorção de cátions metálicos. A seletividade de sorção pode ser aumentada usando sílica quimicamente modificada contendo os ligantes capazes de interação específica com íons metálicos. Esses adsorventes são preparados por meio de modificação de superfície a partir de sílica aminada, epoxidada ou halogenada. Os exemplos relevantes são apresentados na Tabela 4.

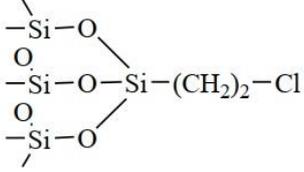
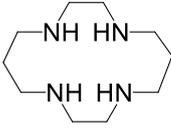
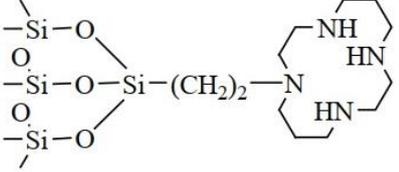
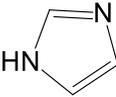
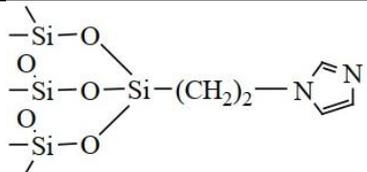
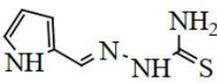
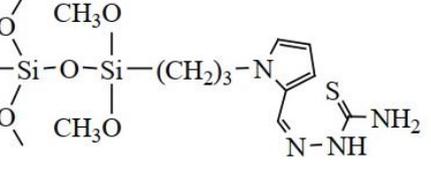
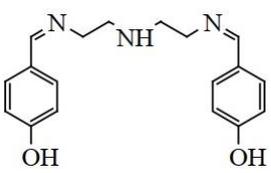
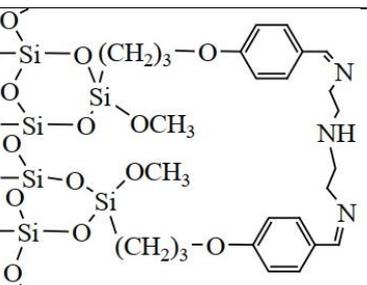
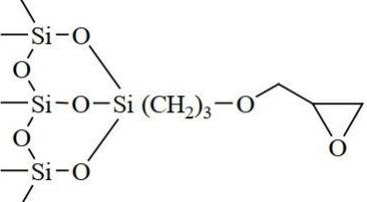
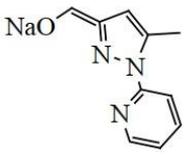
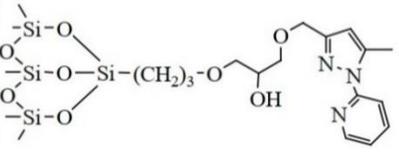
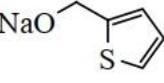
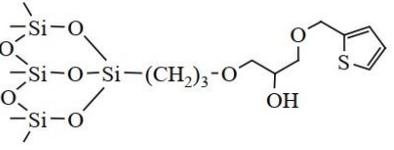
A aplicação de sílica quimicamente modificada nos métodos de análise instrumental de sorção é limitada pela estabilidade hidrolítica da camada enxertada [198]. As sílicas modificadas com compostos de organossilício são cineticamente estáveis em pH 1–9, mas podem ser usadas em uma faixa mais ampla de pH para análises rápidas [198].

Há registro de tentativas bem-sucedidas de aplicação de sílicas quimicamente modificadas para a concentração de elementos tóxicos de sistemas aquosos [199].

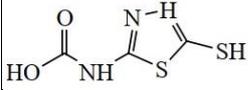
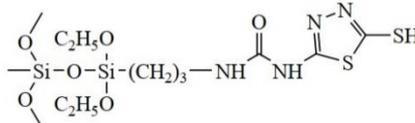
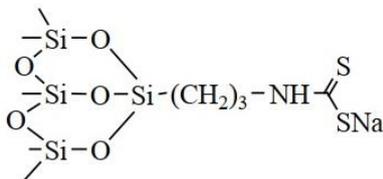
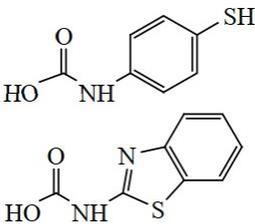
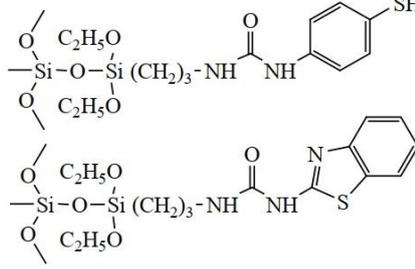
As sílicas quimicamente modificadas formadas por meio de montagem de superfície de uma sílica aminada e porções de carbonila das moléculas modificadoras secundárias são um pouco menos estáveis, uma vez que as bases de Schiff formadas são prontamente hidrolisadas. A grande estabilidade hidrolítica de sílicas quimicamente modificadas foi demonstrada em [198], onde foram empregadas na extração de compostos contendo cátions de metais nobres de soluções fortemente ácidas.

Tabela 4: Sílicas gel quimicamente modificadas obtidas através de montagem de superfície com grupamentos e sílica precursora contendo grupos amino, epóxi e cloro externo.

Substituinte Enxertado	Estrutura Superficial	Analito	Referência
------------------------	-----------------------	---------	------------

<p>Sílica modificada precursora</p> 			
		Pb(II)	[200]
		Cd(II)	[201]
		Cu(II), Ni(II), Co(II)	[202]
		Cr(VI)	[199]
<p>Sílica modificada precursora</p> 			
		Hg(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Zn(II)	[203,204]
		Hg(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Zn(II)	[205]

Sílica modificada precursora			
	$\begin{array}{c} \text{---Si---O---} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{---Si---O---Si---(CH}_2\text{)}_2\text{---NH}_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{---Si---O---} \end{array}$		
		Pb(II)	[206]
		Pb(II)	[207]
		Cd(II), Pb(II), Cu(II), Zn(II)	[208]
		Cd(II), Pb(II), Cu(II), Ni(II)	[209]
		Cd(II), Hg(II), Cu(II)	[210,211]
<ol style="list-style-type: none"> $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ NaNO_2, HCl 		Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II)	[220]

		Ag(I), Au(III), Pt(IV), Pt(II), Pt(IV)	[212-214]
CS ₂ , NaOH		Au(III), Ir(IV), Os(VI), Pd(II), Pt(II), Pt(IV), Rh(III), Ru(VI)	[213-216]
		Os(VII), Pt(II), Pt(IV), Re(VIII)	[213-214]

4. Parte experimental

4.1. Reagentes e soluções

Sílica gel com diferentes tamanhos de poro, SiO₂ (d), (d é tamanho do poro: 9 e 11 nm), (3-Aminopropil)trietoxissilano (APTES, ≥98%), (3-Mercaptopropil)trimetoxissilano (MPTMS, ≥ 95%) Figura 1, tolueno anidro, ninidrina foram adquiridos de Sigma-Aldrich, sílica Octadecil (designada SiO₂-C18) foi retirada do cartucho de extração em fase sólida (Applied Separations, USA). Tolueno foi mantido em uma garrafa escura sobre peneiras moleculares de 3 Å (4-8 mesh, Sigma-Aldrich) após secagem com hidreto de cálcio (Sigma-Aldrich) e destilado. 2-Aminofenol, etanol, hidrogenocarbonato de sódio e ácido clorídrico da marca Vetec; hidróxido de sódio da marca Dinâmica Química; acetato de etila, acetonitrila, ciclohexano e heptano da marca Synth; hexano da marca Isofar; diglima e clorofórmio da marca Sigma-Aldrich ; ácido cítrico da marca proquimios e água ultrapura (The PURELAB Classic, Elga, UK). Ácido nítrico foi utilizada do grau analítico (Vetec, Brasil), adicionalmente purificado no laboratório por bidestilação.

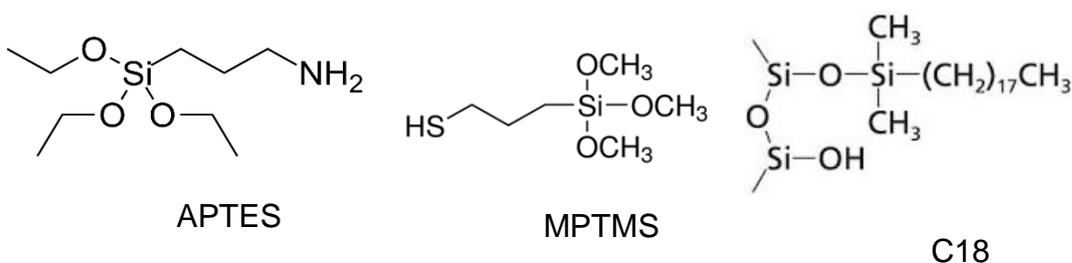


Figura 11 Estrutura química dos agentes silantes usados para modificar sílica gel

Solução padrão multielementar (solução-mãe) contendo 1000 mg L⁻¹ de Ag(I), Al(III), B(III), Ba(II), Bi(III), Ca(II), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Fe(III), Ga(II), In(I), K(I), Li(I), Mg(II), Mn(II), Na(I), Ni(II), Pb(II), Sr(II), Tl(I) e Zn(II) dissolvida em HNO₃ 1% (v/v) (Merck, #IV). Para investigação de adsorção de metais *versus* pH a solução multielementar foi usada na concentração de 100 µg L⁻¹ para cada cátion de metal na faixa de pH 2,0-6,5.

Solução estoque de nitrato de cromo ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, 99%), adquirida de Sigma-Aldrich, foi preparada contendo $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e, em seguida, utilizado para obter as soluções de trabalho diluídas com água deionizada. A concentração de Cr(III) foi determinada pela titulação indireta no excesso de EDTA e na presença do corante Alaranjado de Xilenol. A solução de EDTA (OmniPur) foi padronizada usando uma solução padrão primário de $0,0100 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Tampão de pH = 4,00 foi preparado a partir de ácido acético glacial e hidróxido de amônio.

Soluções de CDs para estudar propriedades do produto pela espectrofotometria nas regiões de ultravioleta e visível (UV-Vis) e fotoluminescência (PL) foram preparadas em solventes diferentes utilizando abordagem de troca de solventes em maneira seguinte. A solução resultante de CDs depois de diálise foi submetida a uma secagem a vácuo e o sólido obtido foi disperso em acetato de etila e avolumado a 100 mL (475 mg L^{-1}). Em seguida, volumes fixos de solução (250 μL) foram transferidos para frascos (50 mL) e, sob fluxo de gás inerte – nitrogênio, o solvente foi evaporado. Cada frasco foi completado com solvente apropriado formando dispersão de CDs em solventes com polaridades diferentes e fator de diluição (V_0/V_i) = 200. Solventes utilizados – etanol, acetato de etila, acetonitrila, diglima, clorofórmio, ciclohexano, heptano.

4.2. Equipamentos e Técnicas.

Dispersão obtida (marrom) foi dialisada, utilizando uma membrana de diálise (Biotech Ce, Spectrum Lab) com tamanho dos poros de 500 – 1000 D, em água deionizada sob agitação constante, durante o período de 48 horas, para remoção do precursor inicial. Água deionizada foi substituída regularmente em fluxo contínuo.

pHmetro PHS-3E foi utilizado para verificação e acompanhamento de mudanças de pH em meio aquoso em testes de adsorção e dessorção do material.

Espectrofotômetro UV-Vis Bel Photonics UV-M51 permitiu avaliação dos picos de absorbância na região do visível e do ultravioleta com seguinte caracterização de CDs e na detecção de concentração durante adsorção e dessorção.

Espectroscopia de fotoluminescência (PL). As medições de fotoluminescência de amostras líquidas foram feitas usando um espectrômetro de luminescência modelo LS 55 (Perkin-Elmer, Reino Unido) com cubetas de quartzo de comprimento de caminho óptico de 1,0 cm sob excitação 426 nm.

Microscópio de Força Atômica (AFM). Imagens de microscopia de AFM foram obtidas usando um microscópio Bruker Multimode 8. Uma ponta de Si com uma constante de força de $0,4 \text{ N m}^{-1}$ e uma frequência de ressonância de 70 kHz foram usados no método de força de pico de tapping. As amostras antes e depois de diálise foram diluídas em água deionizada, centrifugada e algumas gotas foram colocadas em uma superfície de mica limpa e deixada em um fluxo de nitrogênio por 2 h. A amostra extraída em heptano foi analisada da mesma maneira. Análise estatística da espessura a distribuição foi realizada com o software Gwyddion 2.53. As soluções aquosas foram preparadas usando água ultrapura de um sistema de purificação de água (The PURELAB Classic, Elga, UK).

Espectrômetro de Massa com Fonte de Plasma Acoplado – ICP: A concentração dos metais foi determinada pela técnica da Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) (Agilent Technologies, Japão). A introdução da amostra no plasma foi feita utilizando um nebulizador tipo Meinhard. A solução do padrão interno de Rh (III) em $50 \mu\text{g L}^{-1}$ foi introduzida on-line no fluxo da amostra. Argônio 99,99 % (Linde, Brasil) foi empregado nos equipamentos ICP-MS.

4.3 Síntese de Materiais

4.3.1 Ativação da sílica

As diferentes sílicas foram submetidas a um tratamento químico para remoção de impurezas, traços de metais e compostos orgânicos adsorvidos durante o armazenamento. 50 g de cada amostra de sílica foi dispersa em 300 mL de solução de HNO_3 3 mol L^{-1} em um frasco de fundo redondo. A suspensão formada foi submetida a refluxo sob agitação durante 6 h. Em seguida, as suspensões foram filtradas e lavadas com água deionizada até a neutralização (valor mínimo de condutividade elétrica) e secos a 120 °C, sob vácuo, por 6 h e ativados a 500 °C por 6 h.

As sílicas utilizadas têm tamanho de partículas entre 60 e 200 μm e em meio aquoso, geralmente não são estáveis e precipitam rápido. Como durante a agitação sob refluxo pode acontecer quebra ou deformação das partículas, as frações leves que não precipitam na água foram retiradas para se obter um adsorvente uniforme. Foram realizadas três lavagens a meio frasco, sob agitação manual observando de maneira cronometrada o tempo em que 90% material se deposita no fundo do balão. Após, o sobrenadante é retirado e descartado. O Procedimento foi repetido mais quatro vezes, obtendo-se assim as amostras de sílica ativada.

4.3.2 Preparação do aminopropil-sílica gel.

12 g de sílica gel ativada foram suspensas em 110 mL de tolueno anidro em um frasco de 500 mL equipado com uma barra agitadora magnética e um condensador de refluxo com uma armadilha de cloreto de cálcio para impedir a entrada de umidade atmosférica.

Em seguida, foi adicionada uma mistura de APTES (3.0 mL) em 70 mL de tolueno à suspensão sob agitação constante. A mistura reacional foi submetida a refluxo durante 10 h com agitação. Após resfriamento lento até a temperatura ambiente, a fase sólida da sílica foi separada por filtração, lavada em um aparelho Soxhlet com tolueno durante 24 h para remover o excesso de agente silano e seca a 115 °C por 7 h sob vácuo.

A integridade da lavagem do produto foi testada pela reação com ninidrina (1%) para a ausência de cor azul da solução de lavagem. Os produtos obtidos foram designados como $(\text{SiO}_2\text{-NH}_2)$.
4.3.3 Preparação do mercaptopropilsilica gel

A preparação de sílica gel com grupos mercaptopropilas foi feito de maneira semelhante a $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, mudando as proporções de silano. 10 g da sílica gel ativada e 2.0 mL de MPTMS em 100 mL de tolueno seco foram usados e refluxados por 22 h sob atmosfera de nitrogênio inerte. O produto final obtido depois de lavagem e secagem foi designado $\text{SiO}_2\text{-SH}$.

4.3.4 Preparação do CDs a partir de 2-aminofenol

CDs foram preparados de acordo com metodologia de Huang et al. (2019) [217] com algumas modificações. 0,4 g de 2-aminofenol em 30 mL de etanol puro foram colocados em autoclave de teflon a 180 °C por 12 horas. Após, a amostra foi centrifugada a 9000 RPM por 15 minutos, havendo a retirada do sobrenadante com subsequente transferência para uma membrana de diálise em água deionizada sob agitação constante, por um período de 48 horas. Conteúdo da membrana foi secado sob vácuo. O produto obtido de CDs (0,475 g) foi redissolvido subsequentemente em acetato de etila para estudo.

4.3.5 Preparação do CDs a partir de ácido cítrico

Em caráter de comparação, foi feita a síntese de nanopartículas de carbono oriundas de ácido cítrico conforme descrito por Xu et al. (2004) [221] a partir da pirólise a 170 °C do ácido cítrico em atmosfera inerte de nitrogênio. 2,0 g de ácido cítrico foram colocados em um balão de fundo redondo em banho de óleo de silicone até atingir a visível fusão e mantido em estado fundente por mais 40 minutos. Posto até o resfriamento em temperatura ambiente até o resfriamento, adicionou-se 12 mL de NaOH para neutralização do ácido não reagido (Figura 12 – Esquerda) e

ajustou-se o pH para 7,40 com HNO_3 e armazenada para estudo sob refrigeração (Figura 12 – Direita).



Figura 12– Solução com CDs de Ácido Cítrico

4.3.6 Preparação de adsorvente para teste em metais

O adsorvente foi preparado a partir de estudo preliminar de adsorção de CDs sobre aminosilica. Usou-se 0,98 g de aminosilica na presença de 5 mL de solução de CDs em acetato de etila, na concentração de $0,029 \text{ g L}^{-1}$. Depois de 2 h, o sobrenadante foi retirado e o sólido obtido foi tratado a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h sob atmosfera inerte de nitrogênio para favorecer as interações entre os CDs e a aminosilica. O material obtido foi designado como $\text{SiO}_2\text{-NH}_2/\text{CDs}$.

4.4. Metodologia de adsorção de CDs

Os experimentos foram feitos tanto com a SiO_2 gel tanto com $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ como suporte, de maneira análoga. As análises foram feitas em temperatura ambiente (aproximadamente $25 \text{ }^\circ\text{C}$) usando soluções de CDs tendo acetato de etila como solvente, após o tempo de agitação, submetidas à decantação e retirado o sobrenadante. Posteriormente as medidas de absorbância foram feitas em comprimento de onda de 409 nm

em espectrofotômetro UV-Vis e avaliadas a capacidade de adsorção e o percentual de retenção usando as equações (1) e (2).

4.4.1 Influência de massa de suporte de sílica

Uma solução estoque de CDs foi diluída a uma concentração de $0,019 \text{ g L}^{-1}$ e 5 mL foi colocada em contato com suportes SiO_2 e $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ variando massa de 0,017 g até 0,250 g. Depois de 15 minutos de agitação e 3 minutos de repouso, sobrenadantes foram separados e medidas de absorbância a 409 nm e avaliação de adsorção usando as equações (1) e (2) foi feita.

4.4.2 Influência de concentração inicial de CDs

Estudos paralelos foram feitos utilizando como suportes os seguintes tipos de sílica gel - SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, $\text{SiO}_2\text{-SH}$ e C18.

0,150g de cada material adsorvente foram colocadas em tubos de vidro e acrescidas de 5 mL de soluções de CDs em acetato de etila sob concentrações que variaram de 0,0022 a $0,0190 \text{ g L}^{-1}$. Os tubos foram mantidos em agitação por 8 horas e, depois de 3 minutos de repouso, os sobrenadantes foram separados e neles foram realizadas as medidas de absorbância a 409 nm, em espectrofotômetro UV-Vis. A capacidade de adsorção e o percentual de retenção foram avaliados usando as equações (1) e (2).

4.4.3 Cinética de adsorção

Para o estudo de cinética, suportes de sílicas de 0,150 g foram colocados nos tubos de vidro e foram adicionados 5 mL da solução de CDs a $0,019 \text{ g L}^{-1}$. As suspensões foram agitadas variando o tempo de contato de 15 minutos a 24 horas e, depois de 3 minutos de repouso, os sobrenadantes foram separados e neles foram realizadas as medidas de absorbância a 409 nm, em espectrofotômetro UV-Vis. A capacidade de

adsorção e o percentual de retenção foram avaliados usando as equações (1) e (2).

4.4.4 Estudo de dessorção

Testes de dessorção de CDs das SiO₂-NH₂/CDs foram feitos baseados na metodologia de Liu et al. [218] em triplicata usando 5,0 mL de cada solução aquosa em tubos de plástico do tipo Falcon separadamente (HCl 0,1 mol L⁻¹, NaHCO₃ 0,1 mol L⁻¹, NaOH 0,1 mol L⁻¹ e água deionizada).

Em cada tubo foram adicionados 0,04 g de adsorvente obtido (SiO₂-NH₂/CDs). Cada tubo contendo as suspensões do material nas diferentes soluções foi agitado por 2 horas. Depois de centrifugação, foi realizada a medida de pH em cada sobrenadante. Também foram realizadas as leituras de absorvância a 409 nm, em espectrofotômetro UV-Vis. A capacidade de adsorção e o percentual de retenção foram avaliados usando as equações (1) e (2).

4.5 Experimentos de adsorção de metais

Os experimentos de adsorção foram realizados em regime dispersivo de extração em fase sólida. 20 mg dos adsorventes (SiO₂, SiO₂-NH₂, SiO₂-NH₂/CDs) foram dispersas em 10 mL de solução de trabalho, preparada a partir da solução padrão que contém 23 íons metálicos com concentração de 100 µg L⁻¹. O pH das suspensões foram ajustadas para manter o pH original antes do processo de adsorção usando HNO₃ 0,1-1,0 mol L⁻¹ e, em seguida, foram agitados por 24 horas. Após o equilíbrio de adsorção ter sido atingido, a acidez das suspensões foi medida por pHmetro. 5 mL de sobrenadantes foram filtrados através de uma membrana de 0,45 µm e misturados com 1 mL de HNO₃ (pH=1). A concentração de equilíbrio dos íons metálicos em solução após a adsorção foi determinada por ICP-MS. A porcentagem de remoção (R,%) de íons metálicos da solução foi calculada a partir da expressão (2).

4.5.1 Adsorção de Cr(III)

A isoterma de adsorção de íons Cr (III) sobre SiO₂-NH₂/CDs foi estudada em temperatura ambiente e pH = 4,0. 20mg de adsorvente foram transferidos em tubos Falcon de plástico com volume de 15 mL contendo 10 mL da solução de íon cromo (III) com concentração inicial de 0-4,8 mmol L⁻¹. As suspensões foram colocadas em agitador por 24h. Seguidamente, as suspensões foram centrifugadas e filtradas através de uma membrana de 0,45 µm e a quantidade de Cr(III) no sobrenadante foi medida por retrotitulação com EDTA. A capacidade de adsorção de íon crômico foi quantificada usando a equação (1).

5 Resultados e discussão

5.1 Observações visuais dos CDs

Após o processo de síntese de solvólise térmica em reator de teflon, foi obtida uma suspensão marrom (Figura 13) semelhante ao produto obtido por Huang et al., 2019 [217].



Figura 13: Produto após processo de síntese solvotérmica em frasco de teflon.

Em seguida, a mistura foi centrifugada para separar as fases e obter uma mistura castanha mais límpida. Logo após foi executado um processo de diálise em membrana para separação dos CDs do solvente.

No produto purificado já se observou diferença entre a aparência das soluções de CDs e a solução de o-aminofenol com a clássica solução de CDs de ácido cítrico (Figura 14). Os CDs obtidos de o-aminofenol são menos solúveis em água devido a presença de centros aromáticos.

Visualmente pode se observar que os CDs obtidos de o-aminofenol possuem comportamento físico-químico e ótico diferente dos CDs obtidos partir de ácido cítrico e precursor o-aminofenol (com emissão azul).



Figura 14 – Dispersão de CDs sob excitação UV 365 nm (CDs partir de o-aminofenol em etanol e ácido cítrico em água)

Os CDs foram redispersos em diferentes solventes, onde a presença de nanopartículas pôde ser comprovada qualitativamente pelo efeito Tyndall, observando o trajeto do feixe luminoso evidenciado pela refração da luz (Figuras 15 e 16). Aplicando laser azul com comprimento de onda 450 nm para dispersões, observam-se diferenças visuais claras. No solvente apolar como heptano, CDs emitem luz verde (Figura 15, tubo à esquerda), quando no meio polar de etanol sob excitação 365 nm e 450 nm pode se observar emissão amarela (Figura 15, tubo à direita), o que não se observa em solução de o-aminofenol em acetato de etila (Figura 15, tubo no centro).

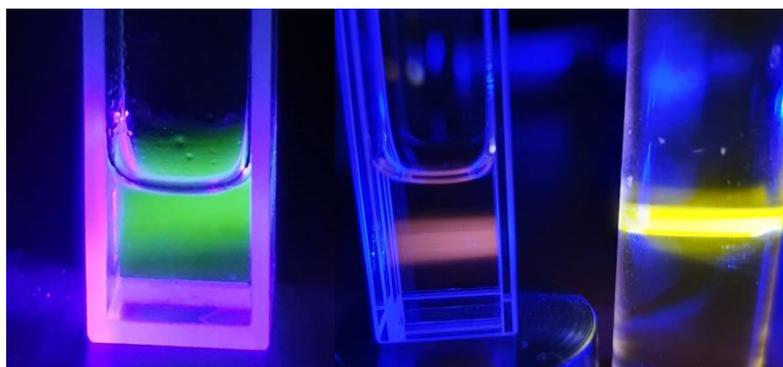


Figura 15 - Esquerda: Dispersão de CDs em heptano sob excitação UV 450 nm; Centro: Dispersão de CDs sob excitação UV 450 nm em acetato de etila; Direita: Dispersão de CDs sob excitação UV 450 nm etanol.



Figura 16 - Dispersão de CDs sob excitação UV 365 nm em etanol

5.2 Avaliação por cromatografia em camada fina

A cromatografia em camada fina foi utilizada para confirmar a eficiência da síntese de nanopartículas. Com o objetivo de otimizar da fase móvel para as separações cromatográficas por ser uma etapa válida no processo de avaliação deste trabalho (Figura 17), o precursor 2-aminofenol em etanol 2% e a solução estoque de CDs em acetato de etila $0,475 \text{ g L}^{-1}$ foram submetidas à cromatografia em camada fina.



Figura 17 – Cromatografia em Camada Fina

Os solventes hexano e acetato de etila foram testados separadamente e em misturas. As misturas foram feitas, respectivamente, em duas proporções: hexano/acetato de etila (1:1) e hexano/acetato de etila (1:2).

Observou-se uma separação pouco efetiva do precursor e dos CDs tanto em hexano puro quanto nas misturas (Tabela 5), e aparentemente o material sintetizado se apresenta como uma mistura complexa e as corridas cromatográficas com as misturas de hexano com acetato de etila podem indicar, por seus valores de R_F mais distantes entre si, que de fato se tem uma substância diferente do precursor 2-aminofenol.

É por causa da diferença de polaridade da fase móvel que os R_F aumentam de forma diferente. Em hexano, apolar, não separa nada. Ao adicionar acetato de etila ao hexano (1:1) separa porque aumenta a polaridade, e aumentando para 2;1, aumenta mais a polaridade (Tabela 5). O aumento da polaridade da fase móvel indica que a composição dos CDs é diferente do precursor 2-aminofenol.

Tabela 5: Avaliação por Cromatografia em Camada Fina

Fase Móvel	R_F	
	Hexano	Am
	CDs	0,00
Acetato de Etila	Am	0,80
	CDs	0,89
Hexano/ Acetato de Etila (1:1)	Am	0,66
	CDs	0,80
Hexano/ Acetato de Etila (1:2)	Am	0,70
	CDs	0,92

Am: 2-aminofenol em Etanol (2%);

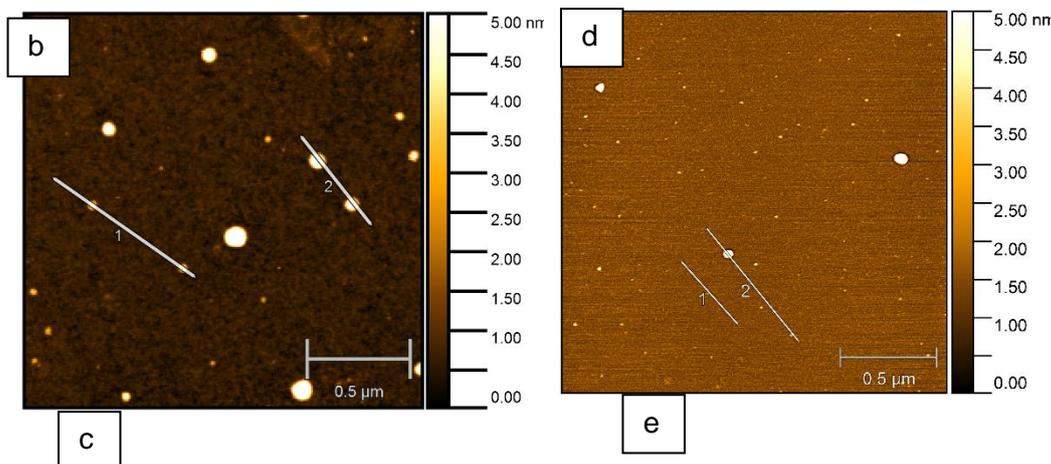
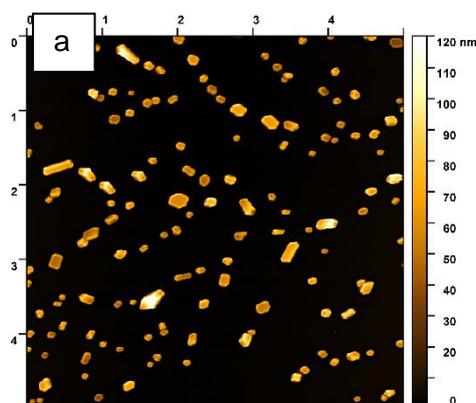
CDs: Nanopartículas de Carbono em Acetato de Etila (0,475 g L⁻¹)

5.3 Caracterização morfológica de CDs

A morfologia das partículas foi investigada através de microscopia de força atômica. Foram testados CDs produzidos depois de síntese solvotérmica em etanol e extração em heptano. A Figura 18 mostra as imagens de AFM dos CDs produzidos.

Antes do processo de diálise notam-se partículas muito grandes, na faixa de 80 a 100 nm aproximadamente (Figura 18a), que indicam aglomerados devido à presença de arestas, e provavelmente, precursor cristalino que não reagiu.

Após a diálise e diluição da amostra, observa-se uma redução brusca no tamanho das partículas, entre 2,0 nm e 8,0 nm, de acordo com os perfis de alturas de linhas (Figura 18d), sobre os pontos de nanopartículas (Figura 18b). As nanopartículas de CDs sobre substrato de mica, neste caso, estão distribuídas homogeneamente sem formação de aglomerados.



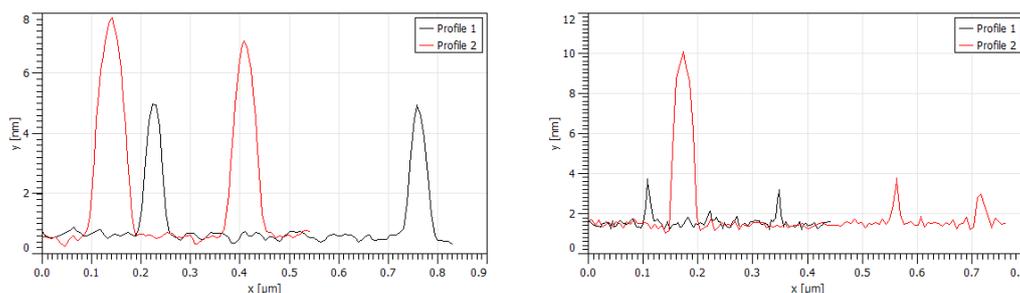


Figura 18: Imagens de AFM dos CDs antes de diálise (a), depois de diálise em etanol (b), extraídos em heptano (c). Perfis de alturas de linhas marcados no imagen-b (d) e imagen-c (e), respectivamente.

Devido aos diferentes efeitos óticos obtidos, foi realizada uma etapa de extração de CDs depois de diálise em heptano, com a finalidade de avaliar o seu comportamento morfológico. De acordo com a Figura 18c, no heptano foram extraídas as CDs com tamanhos maiores entre 3-7 nm, também mostrado pelas alturas das linhas dadas na distribuição apresentada na Figura 18e, Nota-se uma relação intrínseca entre a polaridade do solvente e o tamanho da partícula [219-220].

Em todos os casos de suspensão em solventes posteriores à diálise foi observado um formato mais regular das partículas obtidas, contrastando com a imagem do sistema anterior ao tratamento em dialisador.

5.4 Caracterização ótica dos CDs

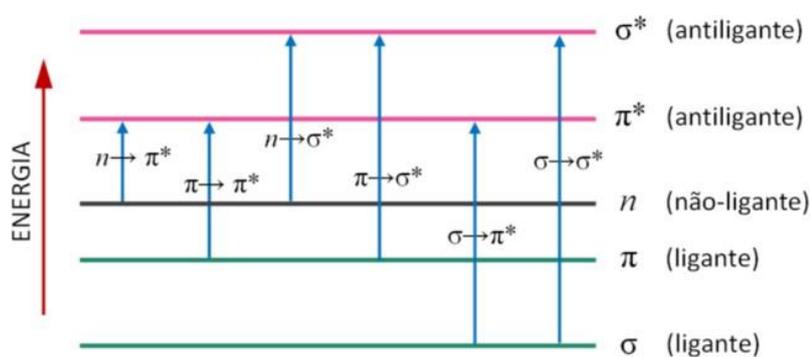
As propriedades óticas dos CDs foram analisadas por meio das técnicas de caracterização por espectroscopia de fotoluminescência e espectroscopia de UV-Vis. A espectroscopia molecular é uma técnica analítica usada para determinar e quantificar compostos químicos que absorvem na região do visível – aproximadamente 380 a 700 nm – ou na região do ultravioleta – aproximadamente de 15 a 400 nm – do espectro eletromagnético [222].

A transição eletrônica se dá quando a radiação incide sobre a molécula, esta, recebendo um fóton, o que culmina em um elétron sendo promovido para um estado excitado, o elétron permanece neste estado

por um intervalo pequeno de tempo e volta para o seu estado fundamental [223]. A espectroscopia molecular, de maneira bem simplificada, é a medição e avaliação de tais transições eletrônicas sob a forma tanto de emissão quanto de absorção da energia irradiada sobre a matéria [223].

A Figura 19 abaixo ilustra as transições dos elétrons e as posições – em esquema – dos níveis de energia, dos orbitais ligantes, antiligantes e não-ligantes, com suas possíveis transições em moléculas compostas fundamentalmente de carbono, como é o caso dos CDs estudados [224].

Figura 19: Esquema de transições eletrônicas em uma molécula.



Fonte: Adaptado de [225].

A energia das possíveis transições eletrônicas decorre, habitualmente, na determinada ordem:

$$n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma^* < \sigma \rightarrow \pi^* < \sigma \rightarrow \sigma^*$$

As transições que acontecem mais frequentemente são aquelas que necessitam de menor quantidade de energia para ocorrer, que são, majoritariamente, as do tipo $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$ [224]. Muito embora, a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ tem uma chance mais de 90 vezes maior de efetuar-se que a transição $n \rightarrow \pi^*$, esta característica se faz presente em moléculas com ligações insaturadas com átomos de oxigênio ou de enxofre [223].

Segundo Garbin (2004), o estudo das intensidades nos comprimentos de onda em que acontece a absorção, pode-se avaliar a quantidade e o tipo de estruturas capazes de absorver a radiação, estas são os chamados grupos ou grupamentos cromóforos [226].

Na tabela 6 estão descritos os comprimentos de onda de algumas transições características de alguns grupamentos funcionais.

Tabela 6: Grupos cromóforos em moléculas orgânicas e transições eletrônicas.

Comprimento de onda (nm)	Grupamento	Transição
177	-C=C-	$\pi \rightarrow \pi^*$
280	-C=O	$n \rightarrow \pi^*$
204	-COOH	$n \rightarrow \sigma^*, n \rightarrow \pi^*$
214	-CNO	$n \rightarrow \pi^*$
339	-N=N-	$n \rightarrow \pi^*$
280	-NO ₂	$n \rightarrow \pi^*$
270	-NO ₃	$n \rightarrow \pi^*$

Fonte: Adaptado de [226].

Os espectros de absorção dos CDs apresentam, geralmente, picos no UV e, em alguns casos, ombros em comprimentos de onda mais curtos. Espectros UV-Vis das dispersões de CDs em solventes com polaridade diferentes estão apresentados na Figura 20.

Sem quaisquer modificações químicas adicionais, os CDs possuem excelente solubilidade em uma ampla gama de solventes orgânicos com diferentes polaridades, incluindo acetonitrila, diglima, acetato de etila, etanol, clorofórmio e heptano. Essas dispersões exibem fases homogêneas sem nenhuma precipitação nítida à temperatura ambiente. No entanto, os CDs têm solubilidade relativamente baixa em água, e um pequeno precipitado aparecerá após vários dias. Perfis semelhantes foram observados na literatura para CDs obtidos de orto-fenilenodiamina [227].

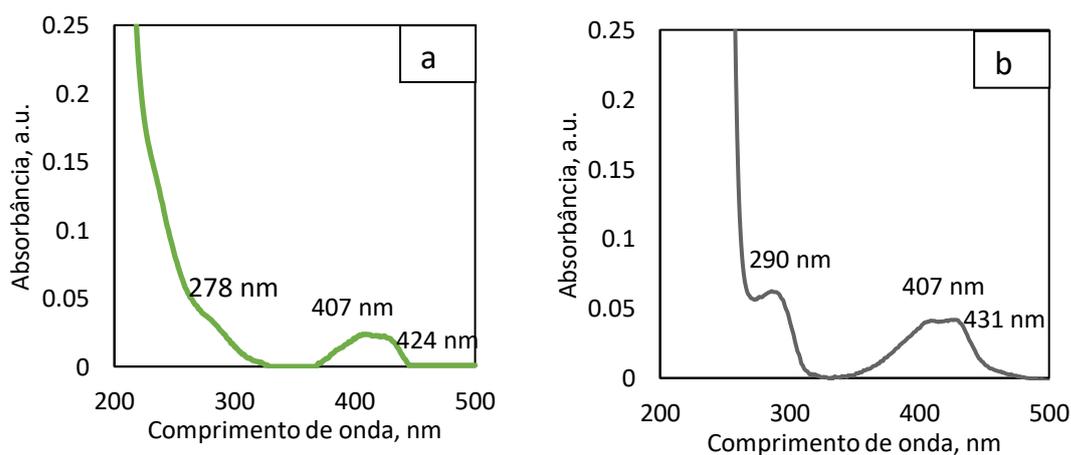
Os espectros de absorção UV-vis nas amostras diluídas em 200 vezes exibem uma banda de absorção centrada em 275 nm, 290 nm, 285 nm em heptano, acetato de etila e etanol, respectivamente, que se pode atribuir à transição $\pi - \pi^*$ de grupos C = C [228]. Embora em região com energia mais baixa, as bandas centradas em 407-439 nm também são observadas indicando de estruturas de conjugação estendida (aromáticas) [228].

Essas bandas de absorção de CDs em solventes diferentes estão localizadas em 413, 418, 423, 427, 432 e 420 nm, respectivamente, o que indica que os CDs possuem diferentes estados de superfície em

diferentes solventes. Pode indicar que os estados de superfície estão envolvidos no mecanismo de emissão [228].

Os CDs sintetizados a partir de ácido cítrico exibem fluorescência na faixa do espectro visível em sua maior parte nas regiões do azul (440-485 nm) [231]. Um comportamento diferente de emissão é observado para o material sintetizado que depende do solvente exibindo fluorescência com diferentes colorações, Figura 14-16, por serem em diferentes faixas de comprimento de onda, Figura 20d. Com o aumento da polaridade do solvente, onde CDs foram dispersos, o pico de emissão máximo mudou gradualmente de 501 para 531 nm sob o mesmo comprimento de onda de excitação. Obviamente, a mudança do espectro de emissão dos CDs é altamente dependente da polaridade do solvente.

Análogo ao mencionado desvio para o vermelho do espectro de PL, com o aumento da polaridade do solvente (em etanol), o comprimento de onda de absorção dos CDs nos espectros UV-Vis também exibiu um desvio batocrômico. Espectro de emissão do orto-aminofenol como precursor em etanol não mostra bandas semelhantes, exceto uma banda com intensidade muito baixa em 625 nm. Essas observações apontam claramente que o precursor não influencia a emissão do produto obtido. Os CDs têm seu perfil ótico próprio e único que mostram o efeito solvatocrômico.



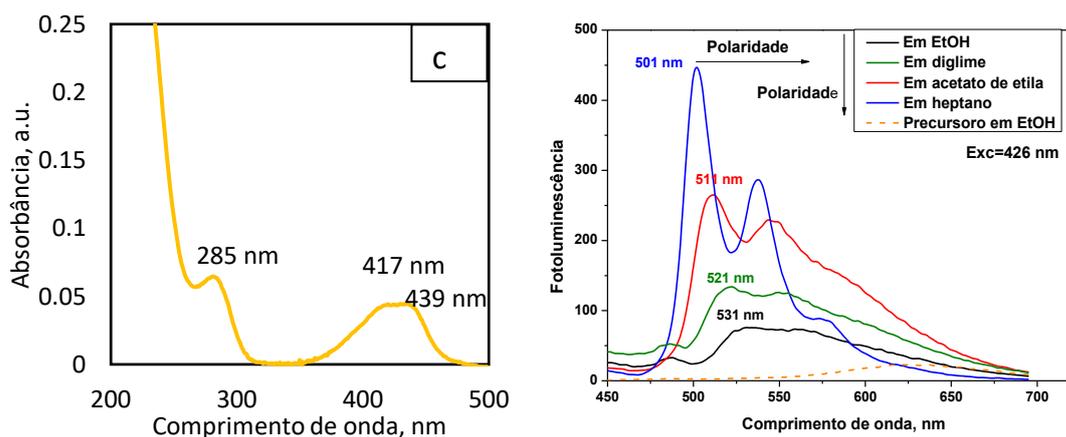


Figura 20: Espectro de absorção de UV-visível de CDs em heptano (a), acetato de etila (b), etanol (c) e espectros de fluorescência (d) em solventes diferentes, $c(\text{CDs}) = 24,0 \text{ mg/L}$.

O mecanismo exato da fotoluminescência dos CDs não é bem compreendido nem a origem desta propriedade [233]. Estudos se propuseram a justificar tais propriedades de fotoluminescência dos CDs baseando-se em distribuição de tamanho, distribuições diferentes de sítios de emissão e ainda, formação de ligações junto à estrutura de carbono [234-235].

A dependência de solvente é frequentemente observada em corantes orgânicos; no entanto, raramente é observado para CDs. De acordo com investigações anteriores, a origem das propriedades dependentes de solvente dos CDs em solventes próticos surge principalmente das interações por ligação de hidrogênio (HB) entre o solvente prótico e os CDs. Em solventes apróticos, as interações dipolo-dipolo desempenham um papel predominante nas mudanças de PL em diferentes solventes apróticos. Mencionado em [229] que os solventes controlam os processos de desidratação e carbonização de precursores, resultando na formação de domínios π -conjugados de diferentes tamanhos em CDs, que por sua vez levam a diferentes comprimentos de onda de emissão de fluorescência.

5.5 Estudos de Adsorção de CDs por sílicas modificadas

O adsorvente à base de sílica é geralmente usado para extração em fase sólida. A aplicação de CDs no campo de adsorção requer a integração da dispersão de CDs ao suporte sólido. SiO₂, SiO₂-NH₂, SiO₂-SH e SiO₂-C18 foram testados como um suporte sólido para analisar afinidade aos CDs. Primeiramente, a otimização de concentração de solução de trabalho foi feita.

Sabendo que o precursor sintético dos CDs é 2-aminofenol – muito solúvel em etanol e éter dietílico, e sabendo as características físico químicas do precursor, se faz necessário um solvente polar e a escolha do acetato de etila como tal foi devido a tais características, além de ter baixa reatividade, baixa toxicidade quando comparado ao éter dietílico, e mais facilmente volatilizado que o etanol.

A concentração de CDs depois de adsorção por sílicas foi determinada usando espectroscopia de UV-Vis através do valor de absorbância de sobrenadante. Dispersão de CDs em acetato de etila na região visível apresenta dois picos de absorção (Figura 21) – precisamente em 409 e 427 nm - escolheu-se trabalhar constantemente com o comprimento de onda de 409 nm.

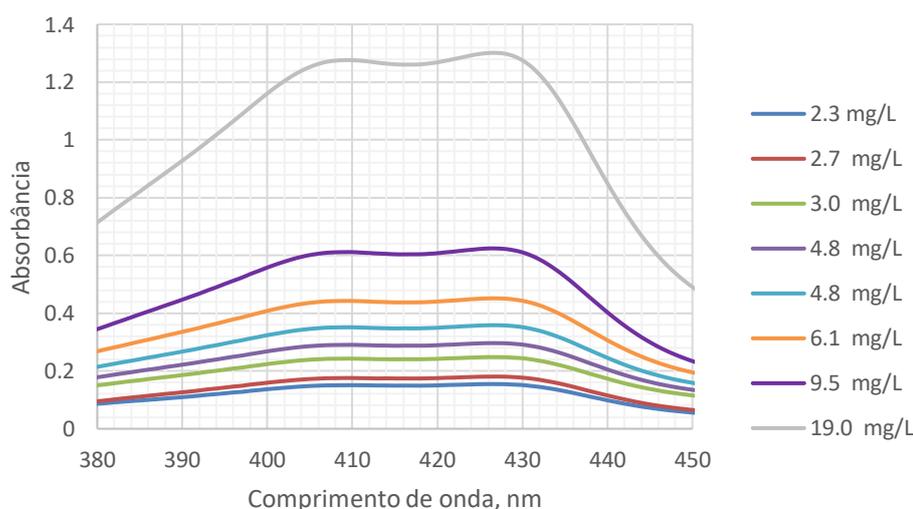


Figura 21: Espectros de UV-Vis de CDs com concentração diferente

Foi preparada uma série de CDs com concentrações entre 3 mg L⁻¹ e 19 mg L⁻¹ para avaliar dependência linear da concentração com a densidade ótica. Em seguida foi gerado uma curva de calibração (Figura 22) e, pelo valor da absorbância até 1,2 pode-se trabalhar dentro dessa faixa linear com concentração até 19 mg L⁻¹.

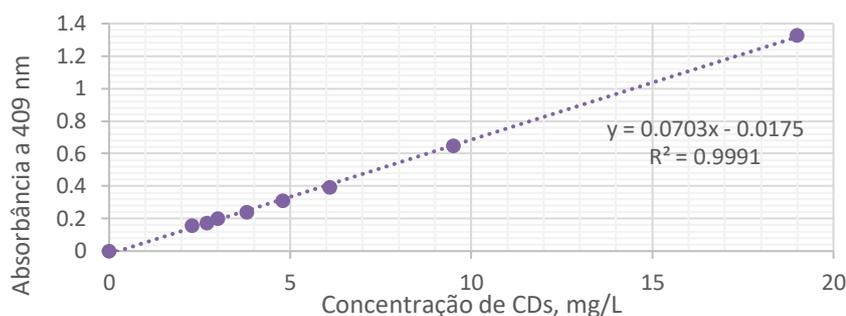


Figura 22: Curva de Calibração de CDs em Acetato de Etila

5.5.1 Efeito da massa de suporte sólido

Os testes em relação à massa foram feitos com sílica não modificada e modificada com grupos aminopropila. A quantidade de suporte foi tomada entre 50-200 mg em solução de CDs em 5 mL. Foi usada a equação (2) para se obter o percentual de remoção apresentado na Figura 23.

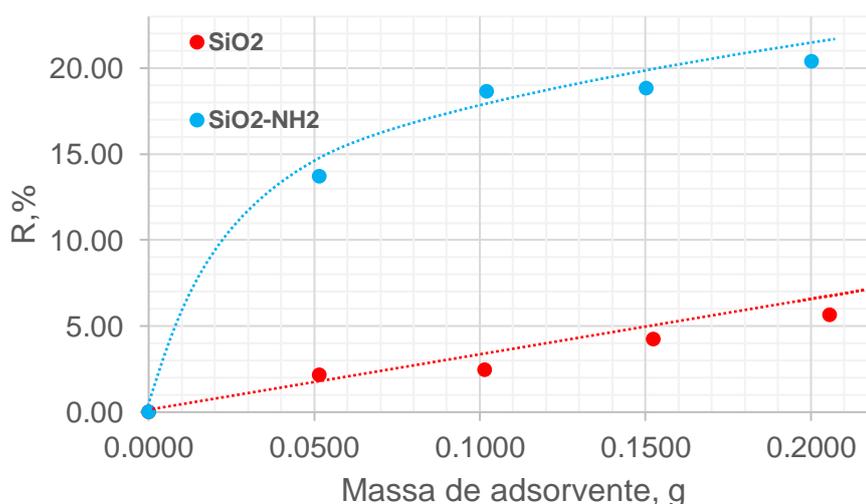


Figura 23: Influência da massa de SiO₂ e SiO₂-NH₂ para retenção de CDs

Conforme a Figura 23 observa-se que o percentual de remoção pelo SiO_2 é pequeno – cerca de 5% – Nota-se que a partir na faixa de 50 mg até 200 mg não há uma grande mudança na inclinação que baixe a afinidade dos CDs pelo grupamento superficial de SiO_2 .

No que tange a $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, o cálculo foi feito também usando a equação (2) e pode-se visualizar (Figura 23) uma remoção percentual mais acentuada em comparação ao experimento feito com a SiO_2 .

A remoção de CDs da solução está relacionada a proporção sílica/CDs, que é alterada tanto pela variação na quantidade do material adsorvente quanto pela variação da concentração de adsorvato.

A $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ exibe percentuais de remoção maiores que a SiO_2 e na presença de maior quantidade de material adsorvente disponível, a diferença de valores de remoção entre os dois materiais é ainda mais expressiva.

A partir daí ficou definido a massa de 0,150 g para todos os estudos seguintes.

5.5.2 Efeito do tempo de contato com o suporte

O aumento da capacidade de adsorção indicou o aumento da quantidade de CDs adsorvido em função do tempo até que o equilíbrio de adsorção foi atingido. O experimento foi realizado em excesso de CDs em comparação com a quantidade de suporte sólido. A Figura 24 exibe a influência do tempo frente aos processos de sorção de SiO_2 e $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ para com os CDs ilustrando também uma maior de remoção percentual de CDs pelo $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$.

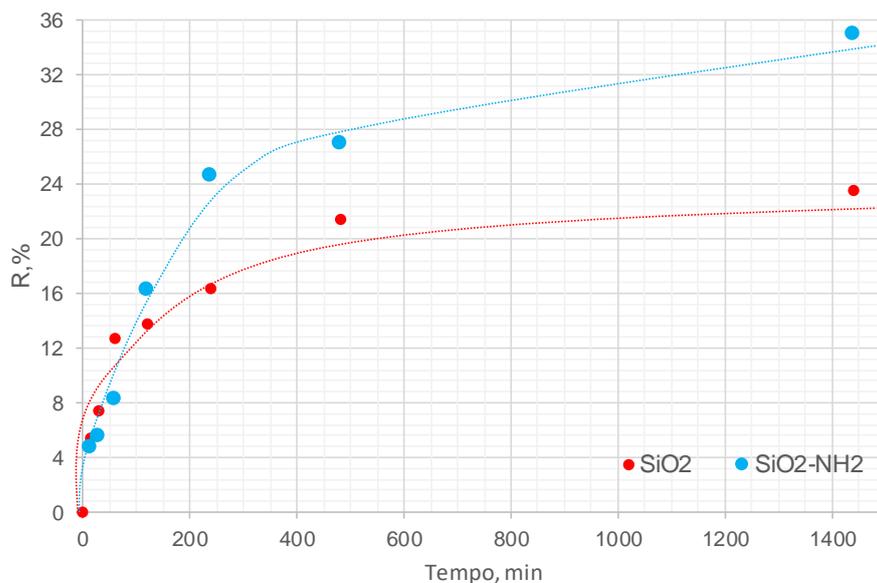


Figura 24: Avaliação da quantidade de adsorção de CDs com o tempo por SiO₂ e SiO₂-NH₂. Condições: dose de adsorvente 150 mg, C₀(CDs)=9.5 mg/L.

Ambas apresentam rápido aumento do percentual de remoção de CDs da solução até o tempo de 240 minutos, aumentando mais lentamente a partir disso, significando que grande parte dos CDs foi removida nas primeiras 4 horas (16% para SiO₂ e 24 % para SiO₂-NH₂) de contato com meio e após, uma etapa mais lenta ao passo que os sítios de adsorção são ocupados gradativamente.

Segundo Shao et al.[244] esta adsorção inicial em velocidade mais alta está relacionada a uma grande disponibilidade dos sítios ativos de adsorção e conforme os sítios vão sendo utilizados no processo a adsorção se torna mais lenta.

A concentração inicial proporciona uma força motriz importante para superar todas as resistências à transferência de massa do adsorvato entre a fase líquida e a fase sólida [245] obtendo seu máximo ao findar as 24 horas. A adsorção de CDs pelos materiais atingiu equilíbrio com 480 minutos, ou, 8 horas. Aminosilica conseguiu adsorver quase em duas vezes mais do que sílica não modificada.

5.5.3 Cinética de adsorção

Existem diversos modelos cinéticos que descrevem o comportamento dos sistemas sorvente-sorvato e também explicar o mecanismo que controla o processo de adsorção. Os modelos mais correntemente usados são o de pseudo-primeira ordem [160], o de pseudo-segunda ordem [150]. Os dados experimentais de influência do tempo de contato entre o suporte e CDs (Figura 24) foram analisados aplicando os dois modelos.

A constante de velocidade de adsorção tratada na equação (8) foi determinada segundo a equação (9) que é a equação (8) linearizada de pseudo-primeira ordem. O modelo de pseudo-segunda ordem é expresso pela equação (10). A validação quantitativa requer que os coeficientes de determinação (R^2) sejam comparados e pode ser verificada pelos gráficos lineares de cada equação referente ao respectivo modelo cinético.

Os valores de k_1 foram calculados a partir da inclinação da reta do gráfico de $\ln(Q_e - Q_t)$ versus t a 25 °C como mostrado na Figura 25 para SiO_2 e na Figura 26 para $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$. A adequação ao modelo de pseudo-segunda ordem foi verificada pelo gráfico de t/Q_t versus t . Os valores de k_2 foram calculados a partir da inclinação da reta e da intersecção do gráfico.

Observa-se que o comportamento cinético da adsorção de CDs pelos diferentes suportes de sílica-gel foi bem ajustado por ambos os modelos com $R^2 > 0.95$. Apesar disso, os estudos cinéticos revelaram que a equação de pseudo-segunda ordem forneceu os melhores ajustes (pelo R^2) dos dados experimentais, para o sistema CDs/suporte. O mecanismo de pseudo-segunda ordem indicou que a velocidade de adsorção do CDs foi dependente da concentração de CDs adsorvido no suporte sólido e a concentração destes em equilíbrio (não adsorvido), para ambas SiO_2 e $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$.

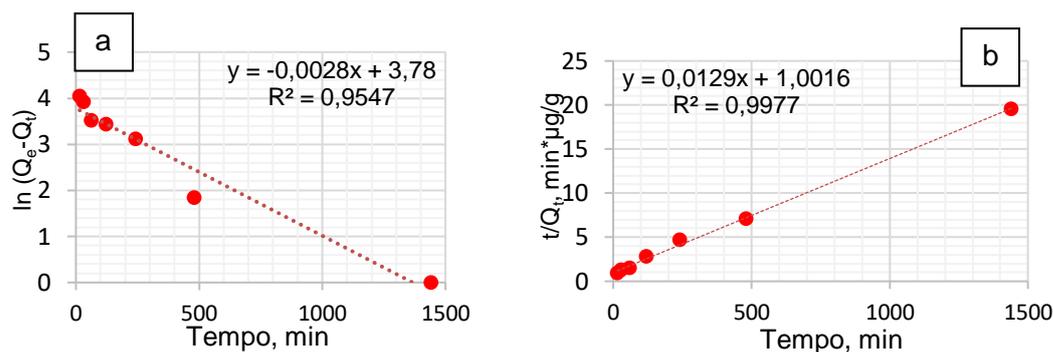


Figura 25: Modelagem cinética de pseudo-primeira (a) e pseudo-segundo ordem de CDs na SiO_2

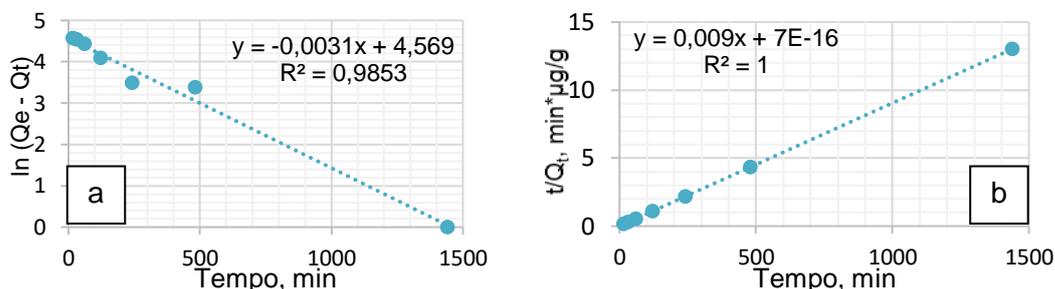


Figura 26: Modelagem cinética de pseudo-primeira (a) e pseudo-segundo ordem de CDs na $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$

Os parâmetros do modelo cinético de pseudo-segunda ordem (com melhor ajuste) estimados estão apresentados na Tabela 7.

Os valores de R^2 foram maiores em ambos os materiais na faixa de concentração estudada e foram obtidos valores que se correlacionam ao Q_{max} máximos experimentais e calculados, confirmando que o mecanismo de pseudo-segunda ordem descreve melhor o processo de adsorção. Os parâmetros Q_{max} e k_2 obtidos para $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ são mais altos do que por SiO_2 e confirma maior interação de CDs com os grupos imobilizados de aminopropila.

Tabela 7: Parâmetros obtidos por modelagem cinética de pseudo-segunda ordem

	SiO_2	$\text{SiO}_2\text{-NH}_2$
$k_2(\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ min}^{-1})$	$1,7 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{11}$
Q_{max} experimental ($\mu\text{g g}^{-1}$)	74	111
Q_{max} calculado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	78	111
R^2	0,9977	1

5.5.4 Isotermas de adsorção de CDs

Os modelos de isotermas de adsorção são fundamentais para descrever como o adsorvato interage com o adsorvente, de forma que, compreendendo a natureza da interação, seja possível fazer o melhor uso do adsorvente [246].

De maneira a desenvolver um ensaio sobre a natureza das interações adsorvato-adsorvente foram inseridas no estudo das isotermas os materiais de a base de sílica: $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}$, $\text{SiO}_2\text{-SH}$ e são apresentadas na Figura 27.

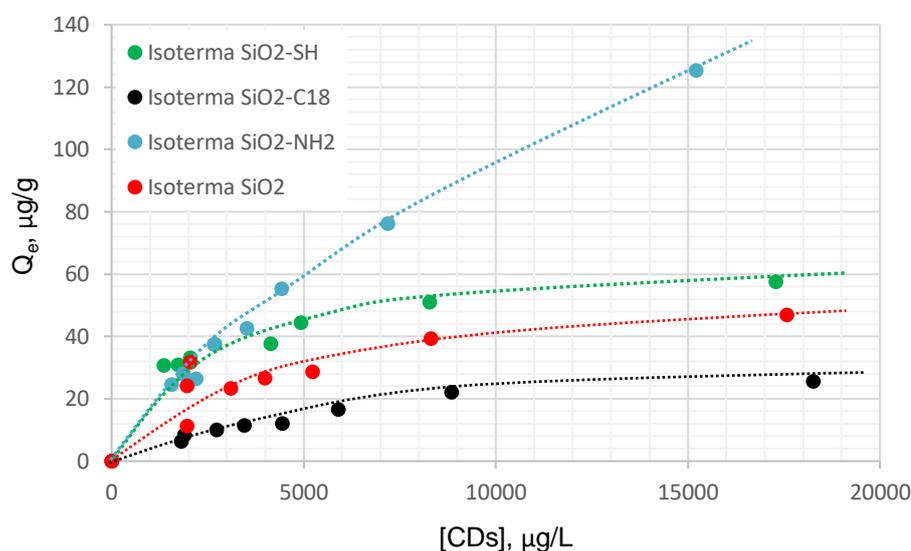


Figura 27: Isotermas de adsorção de CDs nos diferentes suportes

Em uma análise comparativa entre as isotermas é possível notar (na Figura 27) que o suporte com grupamento apolar (C_{18}) exibe uma menor capacidade de adsorção, indicando menor interação com os CDs pela interação hidrofóbica entre os grupos alcanos fixados e componentes de CDs. $\text{SiO}_2\text{-SH}$ consegue adsorver melhor do que sílica não modificada. Por outro lado, o material que exibe mais forte interação (ou mais específico) com os CDs é o $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, porém, não se pode descartar a contribuição das características texturais dos sólidos adsorventes, assim como a ligação de hidrogênio que também pode ocorrer com os grupamentos hidroxila dos silanóis da superfície da sílica. Interação de

CDs com suporte está mais forte na seguinte ordem: C18<SiO₂<SiO₂-SH<SiO₂-NH₂. Como foi indicado antes, essa avaliação de interação de CDs com sílicas com funcionalidade diferente é crucial para escolher um suporte de adsorvente à base de sílica. A Figura 27 confirma que SiO₂-NH₂ é a melhor opção para alcançar este objetivo.

A capacidade de adsorção dos CDs na superfície dos suportes vai crescendo conforme aumenta a concentração inicial até atingir equilíbrio. Os experimentos de adsorção foram realizados no intervalo de concentração inicial de 23 – 190 mg L⁻¹. Os dados experimentais para SiO₂-NH₂ não apresentaram um patamar de saturação, ou uma capacidade de adsorção máxima dentro do intervalo de concentração estudado, Figura 27.

As isotermas de adsorção oriundas deste estudo foram analisadas com dois modelos de isotermas – os mais comumente usados – modelos de Langmuir e Freundlich. A aplicabilidade destes modelos foi comparada com base nos coeficientes de determinação, R². Os modelos podem ser descritos pelas equações (3) e (5).

A constante K_F está relacionada à energia de ligação e pode ser definida como um coeficiente de adsorção ou distribuição, que descreve a quantidade de partículas adsorvidas para cada unidade de adsorvente na concentração de equilíbrio [246]. Os gráficos lineares do modelo de Langmuir ([CDs]/Q_e versus [CDs]) e de Freundlich (lnQ_e versus ln[CDs]) estão apresentados respectivamente nas Figuras 28-31, para os materiais SiO₂, SiO₂-NH₂, SiO₂-C₁₈, SiO₂-SH, respectivamente.

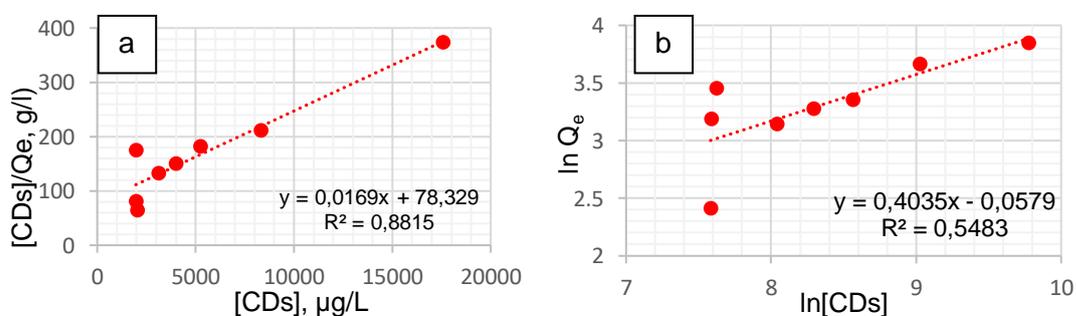


Figura 28: Modelo de isoterma linear de Langmuir (a) e Freundlich (b) para SiO₂

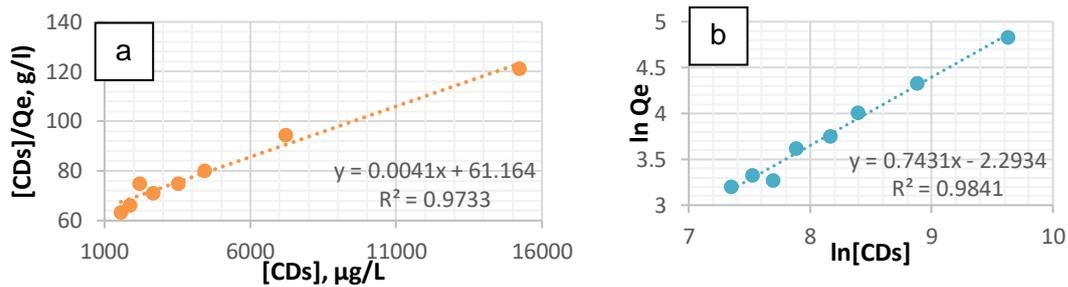


Figura 29: Modelo de isoterma linear de Langmuir (a) e Freundlich (b) para SiO₂-NH₂

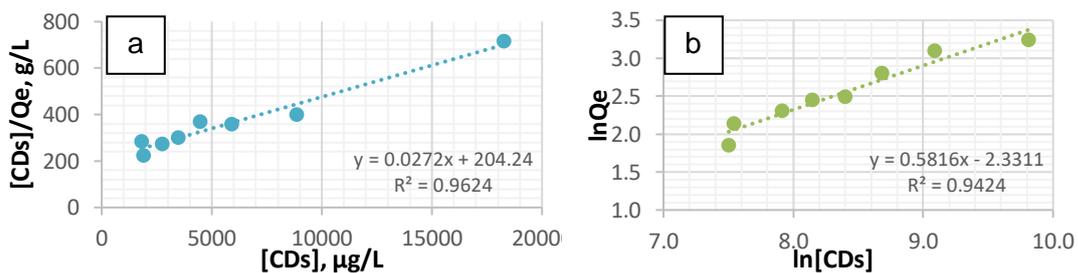


Figura 30: Modelo de isoterma linear de Langmuir (a) e Freundlich (b) para SiO₂-C18

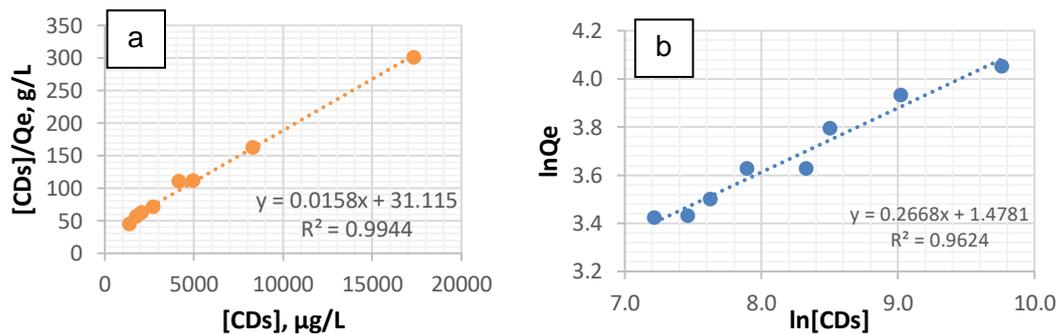


Figura 31: Modelo de isoterma linear de Langmuir (a) e Freundlich (b) para SiO₂-SH

Os parâmetros calculados pelas isotermas estão na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros das isotermas de Langmuir e de Freundlich para o processo de adsorção de CDs nos suportes diferentes

CDs	Parâmetros					
	Freundlich			Langmuir		
Solid	K_F ($\mu\text{g/g})(\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}$	$1/n$	R^2	K_L ($\text{L}/\mu\text{g}$)	Q_e ($\mu\text{g/g}$)	R^2
SiO ₂	0.94	0,40	0,5483	$2,2 \cdot 10^{-4}$	59	0,8815
SiO ₂ -NH ₂	0.10	0.74	0,9841	$6,7 \cdot 10^{-5}$	244	0,9733
C18	0.097	0,58	0,9424	$1,3 \cdot 10^{-4}$	37	0,9624

SiO ₂ -SH	4.385	0,27	0,9624	5,0 10 ⁻⁴	63	0,9944
----------------------	-------	------	--------	----------------------	----	--------

A Tabela 8 mostra valores de capacidade de adsorção de suportes em relação aos CDs são crescentes na seguinte ordem: C18 (37 µg/g) < SiO₂ (59 µg/g) < SiO₂-SH (63 µg/g) < SiO₂-NH₂ (244 µg/g). De acordo com o R² calculado para cada isoterma pode-se observar que SiO₂ apresentou o mais baixo valor entre os suportes estudados, enquanto SiO₂-NH₂, C₁₈ e o SiO₂-SH tiveram coeficientes de correlação superiores a 0,94. Assim, com base nos dados de R² apresentados na Tabela 8 e pelos gráficos das Figuras 27-31 pode-se afirmar que todos os materiais se adequam ao modelo de Langmuir, dado que cada modelo considera monocamadas adsorvidas e homogeneidade de sítios ativos. Pode-se então supor que os adsorventes estudados apresentam tais características. O modelo de Langmuir mostra um comportamento monomodal na superfície com sítios ativos de igual energia, sem interação entre as moléculas adsorvidas.

O modelo de Freundlich estimou valores de 1/n menores que uma unidade. Esta fração evidencia valores entre 0 e 1 e é um termo da intensidade da adsorção ou heterogeneidade da superfície. Esta fração exprimindo valores menores que 1,0, prevê que a adsorção ocorre em sítios de igual energia como na isoterma de Langmuir e a adsorção é favorável [246]. Valores de 1/n maiores que 1,0 indicam que a interação entre o adsorvente e o adsorvato é forte contudo a adsorção torna-se mais difícil enquanto o adsorvato se acumula [247]. tem-se neste trabalho adsorção favorável com 1/n < 1.

De acordo com os resultados de adsorção de CDs, um suporte de SiO₂-NH₂ foi escolhido para criar adsorvente a base de CDs e realizar testes de adsorção com metais.

5.6 Estudos de Adsorção de Metais

O pH da solução é um dos fatores mais importantes na adsorção de cátions metálicos em adsorventes, podendo afetar a carga superficial do adsorvente e o grau de ionização e especificação do adsorvato. Inicialmente, as propriedades de sorção do adsorvente preparado foram

investigadas em relação à presença simultânea de 23 cátions metálicos.

Compósitos de SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ e $\text{SiO}_2\text{-NH}_2/\text{CDs}$ foram usados como adsorventes em igualdade de condições reacionais. A seleção do $\text{pH} < 7$ se deve a duas razões: materiais à base de sílica já se dissolvem em $\text{pH} < 9$, sofrem hidrólise, que se inicia quando as superfícies de contato dos minerais silicáticos desequilibram-se em suas valências e permitem a aproximação das moléculas de água. Esta hidratação transforma o SiO_2 em H_4SiO_4 e, em pH acima de 9, também gera as formas SiO_3^{2-} , Si(OH)_6^{2-} ou H_3SiO_3^- ; e pelo fato da maioria dos cátions metálicos em $\text{pH} > 7$ sofrem hidrólise, precipitação e adsorção, que neste caso não é adequado.

Os materiais selecionados contêm área de poro acessível para adsorção de cátions metálicos porque seus tamanhos de poros estão em uma faixa de 9-10 nm, que é grande em comparação com raios de íons metálicos de 0,07-0,13 nm.

As propriedades de adsorção do adsorvente modificado são determinadas pela presença de grupos complexantes na superfície da sílica, portanto, dependerão significativamente da acidez da solução. O modelo de mistura investigado contém diferentes classes de metais, como os alcalinos (I) alcalino-terrosos (II), de transição (III) e básicos (IV). Devido às diferentes propriedades de hidrólise, o tempo de adsorção foi selecionado em 24 h para atingir o equilíbrio para todas as espécies.

A concentração total introduzida de cátions metálicos ($0,64 \mu\text{mol}$) foi menor que a quantidade de ligante imobilizado ($20 \mu\text{mol}$) na superfície da sílica. É interessante notar que o excesso de ligante imobilizado acessível em relação ao adsorvato é um caso de adsorção de cátions diferentes sem competição. De acordo com o capítulo 5.5, a concentração de CDs no compósito $\text{SiO}_2\text{-NH}_2/\text{CDs}$ foi cerca de $124 \mu\text{g}$ por 1 g de $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$. A adsorção de metais deve ser feita em meio aquoso, por isso a estabilidade de CDs no compósito foi testada em diferentes pH . A dessorção de CDs no volume da solução não aconteceu nem em contato com HCl $0,1 \text{ mol/L}$, NaHCO_3 $0,1 \text{ mol/L}$ ou NaOH $0,1 \text{ mol/L}$. No que concerne os teste de dessorção, os CDs foram indetectáveis pelo UV-Vis após a etapa de impregnação que abre a possibilidade de aplicar $\text{SiO}_2\text{-}$

NH₂/CDs na adsorção de metais.

O efeito do pH na adsorção simultânea de íons metálicos é demonstrado nas Figuras 32-34. As porcentagens de remoção calculadas são apresentadas no Apêndice 1. Nas figuras supracitadas, as curvas de adsorção dependem da acidez da solução, tais resultados podem ser separados em três grupos: 1) Cátions metálicos, que praticamente não são adsorvidos em toda a faixa de pH estudada; 2) Cátions de metais que são removidos da solução ao longo do intervalo de pH estudado; 3) cátions metálicos, cuja sorção muda significativamente quando a acidez da solução muda.

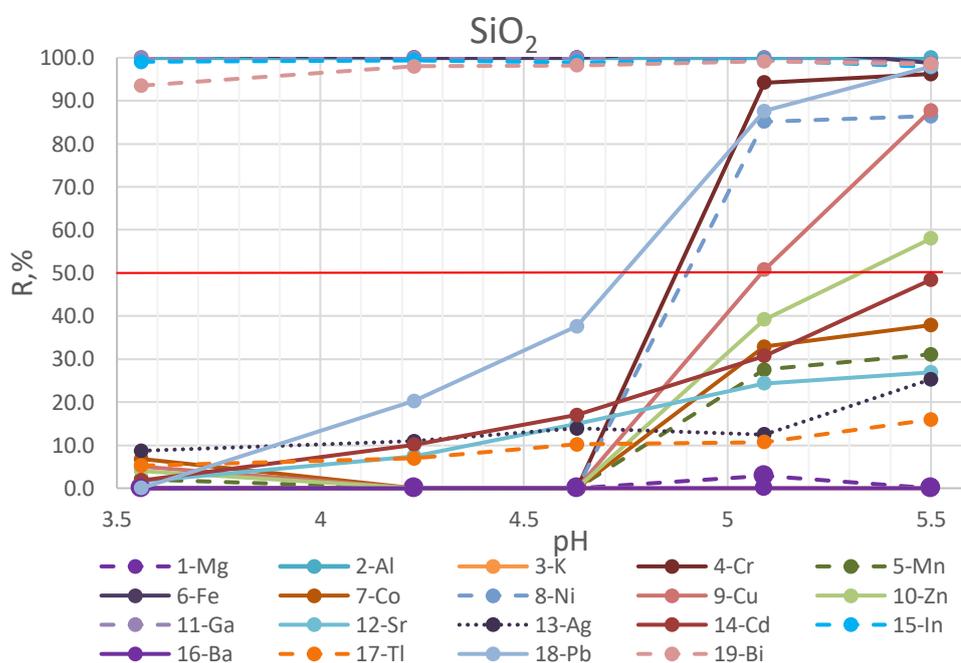


Figura 32: Efeito do pH nas eficiências de remoção de 23 metais em SiO₂; C₀ = 100 µg/L, massa de adsorvente = 0.025 g, volume = 10 mL, T = 298 K e tempo de contato = 24h

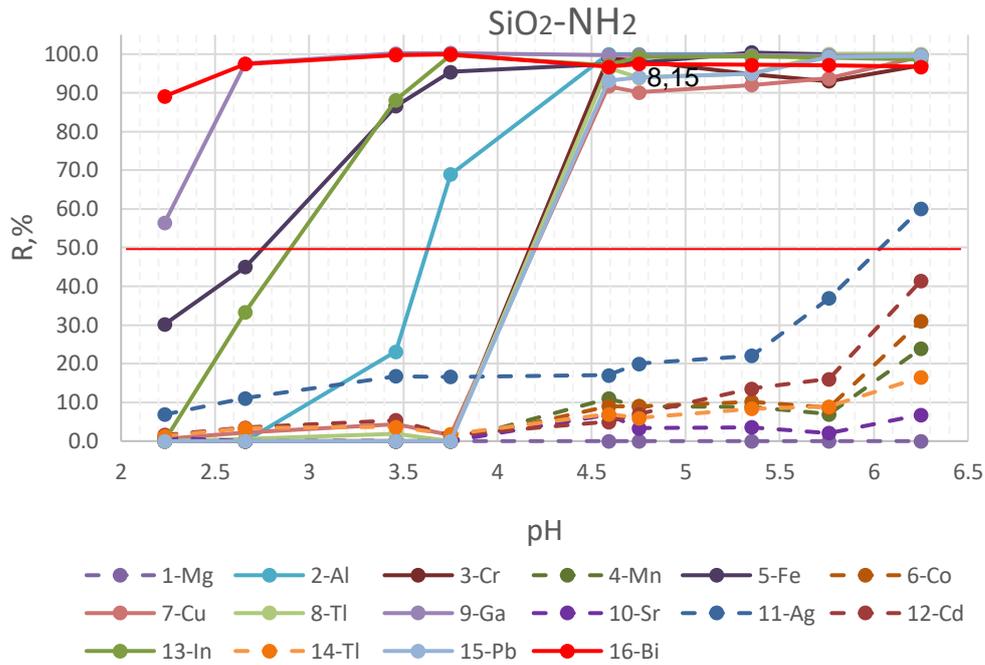


Figura 33: Efeito do pH nas eficiências de remoção de 23 metais em SiO₂-NH₂; C₀ = 100 µg/L, massa de adsorvente = 0.025 g, volume = 10 mL, T = 298 K e tempo de contato = 24h

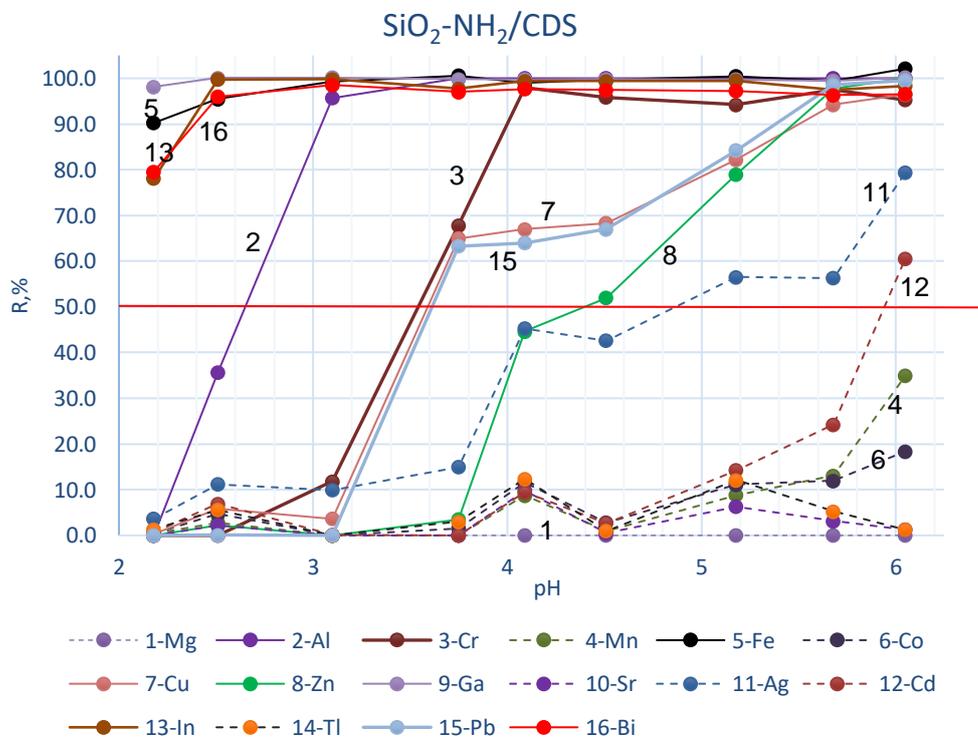


Figura 34: Efeito do pH nas eficiências de remoção de 23 metais em SiO₂-NH₂ - CDS SiO₂-NH₂; C₀ = 100 µg/L, massa de adsorvente = 0.025 g, volume = 10 mL, T = 298 K e tempo de contato = 24h

O primeiro grupo envolve os cátions metálicos alcalinos e alcalino-terrosos, Mn (II), Tl (I), que, praticamente, não foram removidos da solução pelos três adsorventes testados na faixa de pH estudada. Resultados semelhantes foram encontrados por Zaitseva et al. (2006) [246]. Ag(I) praticamente não foi removida da solução pelos suportes de SiO₂ e SiO₂-NH₂. No compósito SiO₂-NH₂ /CDs, em pH>4 para Ag(I), pH> 4,35 para Zn(II) e pH> 5,95 para Cd(II) consegue-se remover mais que 50% desses cátions da solução aquosa.

O segundo grupo envolve os cátions Cr(III), Al (III), Fe (III), Ga (III), In (III), Bi (III), que foram removidos de 80 a 100%, no compósito SiO₂-NH₂ /CDs (Figura 34), na faixa pH 3,5 – 6,5. O mesmo pode ser observado (80 – 100% de remoção) para os cátions Fe (III), Ga (III), Bi (III) da solução aquosa, quando utilização do suporte SiO₂-NH₂ (Figura 33), na mesma faixa de pH.

O terceiro grupo envolve os cátions Pb (II), Ni (II) em que a % de remoção da solução aumenta significativamente com o aumento de pH. Os perfis de remoção são semelhantes nos três adsorventes, diferindo apenas o pH, em que 50% desses cátions conseguem ser removidos. Além disso, as adsorções dos cátions Cu (II), Zn (II), Ag (I) são sensíveis ao pH em SiO₂-NH₂/CDs e SiO₂-NH₂. Com o aumento de pH acima de 4,0, a % de remoção aumenta significativamente para estes cátions em SiO₂-NH₂/CDs. Neste grupo também pode se incluir o Cd(II), que em pH> 5,95 tem um percentual de remoção da solução acima de 50%. Não sei qual é a linha do cádmio. Sei que ocorre hidrólise, mas ele foi removido pela figura 34, se for ele mesmo, mais que 50%.

O pH no qual 50% de remoção dos cátions da solução aquosa ocorreu é denominado pH₅₀ [249]. Quanto mais baixo for o pH₅₀ de um oligoelemento para o adsorvente, mais forte é o complexo elemento-superfície. Para este grupo, os valores de pH em que se observa 50% da extração do metal são apresentados na Tabela 9. Quanto menor o valor de pH₅₀ mais forte é a interação entre o metal e o adsorvente, ou seja, melhor a remoção da solução aquosa.

Tabela 9: Valores de pH quando R% = 50 para os adsorventes testados.

Adsorvente	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ag	Cd	In	Tl	Pb	Bi
SiO ₂	<3.5	4.85	>5.5	<33.5	>5.5	4.9	5.1	5.35	<2.5	>5.5	5.5	<2.5	>5.5	4.75	<2.5
SiO ₂ -NH ₂	3.65	4.15	>6.3	2.75	>6.3	<2	4.15	4.15	<2	6.05	>6.3	2.9	>6.3	4.2	<2.0
SiO ₂ -NH ₂ / CDs	2.65	3.55	>6	<2.0	>6	3.95	3.6	4.35	<2.0	4.3	5.95	<2.0	>6	3.6	<2.0

No caso do adsorvente SiO₂-NH₂ /CDs, a afinidade de pH₅₀ varia na ordem:

Fe, In, Ga, Bi (<2,0) > Al (2,65) > Cr (3,55) > Cu, Pb (3,60) > Ni (3,95) > Ag (4,30) > Zn (4,35) > Cd (5,95) >> Ca, Mg, Na, K, Li.

De acordo com esta ordem, a interação de SiO₂-NH₂ / CDs com Cr (III) é mais forte do que com Cd (II). Comparando valores de resultados de pH₅₀ com SiO₂ e SiO₂-NH₂, SiO₂-NH₂ / CDs é mais capaz de formar complexos mais estáveis com os cátions de metais selecionados.

A existência de três tipos de comportamento de adsorção de metal foi discutida anteriormente por Zaitseva et al. (2006) [248]. Combinando esses conhecimentos, pode-se propor uma explicação química ao processo de superfície. Os metais que praticamente não são removidos da solução na faixa de pH 2,0 – 6,5, não interagem com grupos funcionais na superfície da sílica. A adsorção em ambiente alcalino é provavelmente devido às propriedades de troca iônica do gel de sílica não modificada, de acordo com o esquema apresentado na Figura 35, que ocorre em pH > 6,0:

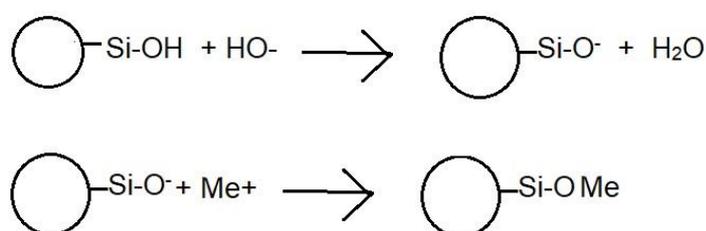


Figura 35: Esquema de Troca Iônica na Superfície da Sílica-gel – Primeiro Grupo

Metais alcalinos e alcalino-terrosos geralmente não formam complexos com o ligante contendo nitrogênio, o que confirma a não adsorção desses íons por SiO₂-NH₂/CDs e SiO₂-NH₂.

A alta remoção de íons no segundo grupo pode estar relacionada a um complexo muito estável entre o metal e o ligante imobilizado ou a tendência à hidrólise ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ por exemplo) formando uma ligação covalente estável de acordo com o esquema representado na Figura 36.

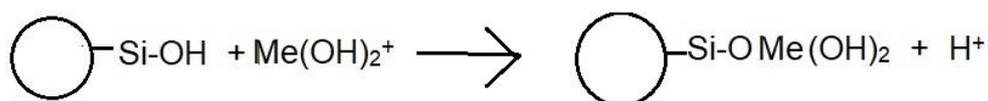


Figura 36: Esquema de Troca Iônica na Superfície da Sílica-gel – Segundo Grupo

As interações referentes aos outros metais que compreendem o terceiro grupo em meio com $2,5 < \text{pH} < 6,0$, estão idealizadas no esquema que está contido na Figura 37.

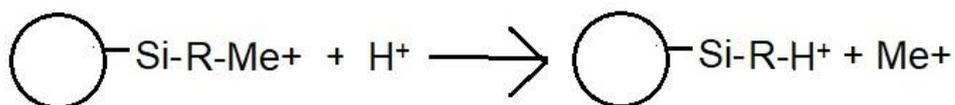


Figura 37: Esquema de Troca Iônica na Superfície da Sílica-gel – Terceiro Grupo

Nesse caso, a afinidade diferente do ligante imobilizado em relação aos cátions metálicos específicos é crucial.

Os compostos tóxicos de cátions de metais não apenas poluem a água subterrânea em pequenas quantidades, levados através da chuva ou após a queda de neve, mas também poluem corpos hídricos acima da superfície. As espécies $\text{Cr}(\text{III})$ e $\text{Cr}(\text{VI})$ são muito estáveis em soluções aquosas. A toxicidade do cromo permanece dependente de seus estados de oxidação.

É bem conhecido que o $\text{Cr}(\text{VI})$ é muito mais tóxico do que o $\text{Cr}(\text{III})$, ao passo que o $\text{Cr}(\text{III})$ é um oligoelemento essencial no metabolismo dos organismos vivos. Mas em concentrações mais altas, afeta principalmente os sistemas respiratório e imunológico e pode produzir efeitos genotóxicos no DNA do núcleo da célula [249].

A Organização Mundial da Saúde relatou que o valor das diretrizes em relação à quantidade de cromo na água que é considerada segura para consumo deve ser de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ de limitação de permissibilidade

[249-250].

Com base nos resultados obtidos referente ao estudo do efeito do pH na adsorção, decidiu-se avaliar a capacidade do adsorvente preparado em relação ao modelo da solução de cátion de metal individual. Com base na Tabela 8, $\text{SiO}_2\text{-NH}_2/\text{CDs}$ é capaz de formar um complexo estável com Cr(III) a $\text{pH}=3,55$. O Cr(III) é um íon metálico que hidrolisa facilmente, mas, ao contrário de outros cátions altamente carregados, como Al(III), Fe(III) e Bi(III), ele não forma Me(OH)_3 insolúvel. De acordo com o diagrama de especiação de Cr(III), em $\text{pH} = 4,0$ em uma solução aquosa, o Cr (III) existe como Cr(OH)_2^+ e CrOH^{2+} [251,252].

Em pH acima de 6,4 Cr (III) precipita como Cr(OH)_3 . Devido a essas propriedades hidrolíticas do Cr (III) e sua adsorção completa em $\text{SiO}_2\text{-NH}_2/\text{CDs}$ em $\text{pH} > 3,55$, as isotermas de adsorção do Cr (III) foram estudadas a $\text{pH} = 4,0$. Além disso, neste pH, os cátions de metais do primeiro grupo não interferirão na adsorção. $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ foi usado como material de referência. O estudo de adsorção de Cr (III) foi realizado em excesso de metal em relação à concentração do grupo imobilizado do adsorvente.

Dentre os diferentes modelos disponíveis, três mais comuns foram selecionados: o de Langmuir (Equação (3)), o de Freundlich (Equação (5)), e o de Temkin.(Equação (7)) A aplicabilidade da equação isotérmica não linear foi comparada ponderando sobre os coeficientes de determinação, R^2 . O encaixe foi realizado pelo Programa OriginPro 8.

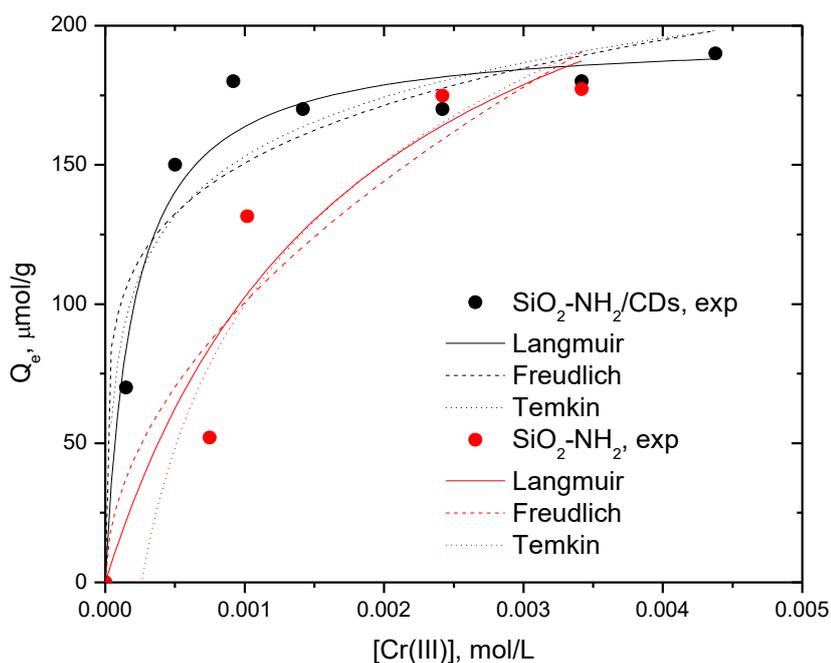


Figura 38: Isoterma de Adsorção modelada para Cr(III) em SiO₂-NH₂/CDs (linhas pretas) e em SiO₂-NH₂ (linhas vermelhas)

Os parâmetros relativos calculados a partir desses modelos estão listados na Tabela 10.

Tabela 10. Parâmetros obtidos via diversos modelos de Isotermas Experimentais

Modelo de Isoterma	Parâmetro	Valores	
		SiO ₂ -NH ₂ /CDs	SiO ₂ -NH ₂
<i>Langmuir</i>	Q _e (μmol g ⁻¹)	197	285
	K _L (L mol ⁻¹)	4968	561
	R ²	0,9705	0,9172
<i>Freundlich</i>	K _F ((L mol ⁻¹) ^{1/n})	544	3651
	1/n	0,19	0,52
	R ²	0,8948	0,8979
<i>Temkin</i>	K _T (L mol ⁻¹)	146885	3840
	b (J g mol ⁻²)	81	33
	R ²	0,9220	0,9231

Pela tabela 10 pode se observar que o ajuste da capacidade de adsorção de SiO₂-NH₂ é maior do que para SiO₂-NH₂/CDs em de acordo com os modelos de Langmuir e Freundlich. Foi observado o contrário para o modelo de Temkin.

O valor de K_L para o ajuste de Langmuir é 8 vezes maior para SiO₂-NH₂/CDs do que para SiO₂, indicando que que SiO₂-NH₂/CDs tem maior

afinidade e seletividade para Cr(III). De acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS) o valor das diretrizes referentes à quantidade de cromo na água considerada segura para consumo deve ser de menor que $0,96 \mu\text{mol L}^{-1}$ [250]. Assim, pode se concluir que pode se pré-concentrar Cr em amostras de água até $197 \mu\text{mol g}^{-1}$ usando o $\text{SiO}_2\text{-NH}_2/\text{CDs}$.

6 Conclusões e Perspectivas

Com este trabalho comprova-se que a síntese de nanopartículas usando como precursor a molécula orgânica 2-aminofenol apresenta luminescência sensível a variados solventes de acordo com sua polaridade.

O preparo de sílica-gel modificado com grupamentos aminopropil associado a CDs em sua superfície foi efetivo, obedecendo à cinética de pseudossegunda ordem com capacidade de adsorção avaliada em $244 \mu\text{mol g}^{-1}$.

O potencial do material produzido como extrator adsorativo na aplicação em extração por fase sólida não foi eficaz na adsorção de metais alcalinos, alcalinos terrosos, Mn(II), Tl(I) e Cd(II).

O material mostra aplicabilidade para Ag(I) em $\text{pH} > 4,0$; em faixa $3,0 < \text{pH} < 6,5$ exibe remoção de 80 – 100% para Al(III), Fe(III) e Cr(III).

O destaque se apresenta no fato do material adsorvente sintetizado $\text{SiO}_2\text{-NH}_2/\text{CDs}$ poder ser usado para a extração em fase sólida do cátion Cr(III), podendo ser usado desde $\text{pH}=3,5$ até $\text{pH}=6,5$ que é o pH onde se inicia a precipitação deste cátion íon em meio aquoso; o processo de adsorção obedece o modelo de Isoterma de Langmuir com capacidade de adsorção de $197 \mu\text{mol g}^{-1}$.

Por Perspectivas futuras pensa-se em executar uma separação por coluna cromatográfica de forma e purificação dos CDs com o objetivo de estudar melhor ainda as propriedades óticas do material. Tem-se também o interesse de testar as nanopartículas obtidas como sondas luminescentes na determinação de analitos de interesse das linhas de pesquisa correntes em nosso laboratório.

7 Referências Bibliográficas

[1] R. Vaz, K. O. Vieira, C. E. Machado, J. L. Ferrari, and M. A. Schiavon, "Preparação de pontos de carbono e sua caracterização óptica: Um experimento para introduzir nanociência na graduação," *Química Nova*, vol. 38, no. 10, pp. 1366–1373, 2015.

[2] M. A. Biscuola, "Desenvolvimento e Caracterização de Dispositivos Luminescentes Híbridos," *Dissertação (mestrado)- Unesp, Instituto de Geociências e Ciências Exatas*, 2006.

[3] I. G. N. da Silva, "Nanomateriais luminescentes de terras raras utilizando complexos de benzenotricarboxilatos como precursores," *Tese (doutorado)- USP, Universidade de São Paulo, São Paulo*, 2016.

[4] O. de S. Santos, "Desenvolvimento e caracterização de dispositivos de visualização eletroluminescentes," *Dissertação (mestrado)- Unesp, Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas*, 2008.

[5] C. E. Machado, K. O. Vieira, J. L. Ferrari, and M. A. Schiavon, "Pontos Quânticos de Carbono: Síntese Química, Propriedades e Aplicações," *Rev. Virtual Quim.*, vol. 7, no. 4, pp. 1306–1346, 2015.

[6] U. Baruah, N. Gogoi, G. Majumdar, and D. Chowdhury, "Capped fluorescent carbon dots for detection of hemin: Role of number of -OH groups of capping agent in fluorescence quenching," *Sci. World J.*, vol. 2013, 2013.

[7] Yao, S.; Zhu, Y. Nanomaterial-Enabled Stretchable Conductors: Strategies, Materials and Devices. *Advanced Materials*, v. 27, n. 9, p. 1480–1511, mar. 2015.

[8] Maria-Hormigos, R. et al. Carbon Allotrope Nanomaterials Based Catalytic Micromotors. *Chemistry of Materials*, v. 28, n. 24, p. 8962–8970, 27 dez. 2016

[9] Yao, J. et al. Biochemistry and biomedicine of quantum dots: from biodetection to bioimaging, drug discovery, diagnostics, and therapy. *Acta Biomaterialia*, v. 74, p. 36–55, jul. 2018.

[10] Fontes, A. et al. Quantum Dots in Biomedical Research. In: *Biomedical Engineering - Technical Applications in Medicine*. [s.l.] InTech, 2012.

[11] Cunha, C. R. A. et al. Quantum dot–Cramoll lectin as novel conjugates to glycobiology. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, v. 178, p. 85–91, jan. 2018a.

[12] R. Liu, D. Wu, X. Feng, and K. Müllen, "Bottom-up fabrication of photoluminescent graphene quantum dots with uniform morphology," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 39, pp. 15221–15223, 2011.

[13] S. Essig et al., "Phonon-assisted electroluminescence from metallic carbon nanotubes and graphene," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 5, pp. 1589–1594, 2010.

[14] D. Pan, J. Zhang, Z. Li, and M. Wu, "Hydrothermal route for cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 6, pp. 734–738, 2010.

[15] Y. Li et al., "An electrochemical avenue to green-luminescent graphene quantum dots as potential electron-acceptors for photovoltaics," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 6, pp. 776–780, 2011.

[16] J. Peng et al., "Graphene quantum dots derived from carbon fibers," *Nano Lett.*, vol. 12, no. 2, pp. 844–849, 2012.

[17] Baysal, Z.; Çinas, E.; Bulut, Yasemin; Alkan, H.; Dogru, M.; Equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of Pb (II) onto *Candida albicans* biomass. *Journal of Hazardous Materials* v.161, p.62– 67, 2009.

[18] Trakulsujarithchok, T.; Noiphom, N.; Tangtreamjutmun, N.; Saeeng, R. Adsorptive features of poly (glycidyl methacrylate-co-hydroxyethyl methacrylate): Effect of porogen formulation on heavy metal ion adsorption. *Journal of Materials Science*, 46(16):5350 – 5362, 2011.

[19] Yu, X.; Tong, S.; Ge, M.; Wu, L.; Zuo, J.; Cao, C.; Song, W. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by carboxylated cellulose nanocrystals. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 25(5):933–943, 2013.

[20] Fakhre, N. A.; Ibrahim, B. M. The use of new chemically modified cellulose for heavy metal ion adsorption. *Journal of Hazardous Materials*, 343:324–331, 2018.

[21] Zhou, Y.; Jin, Q.; Hu, X.; Zhang, Q.; Ma, T. Heavy metal ions and organic dyes removal from water by cellulose modified with maleic anhydride. *Journal of Materials Science*, 47(12):5019–5029, 2012.

[18] Derfus, A. M.; Chan, W. C. W.; Bhatia, S. N. Probing the Cytotoxicity of Semiconductor Quantum Dots. *Nano Lett.* 2004, 4 (1), 11–18.

[19] Pierrat, P.; Gaumet, J.-J. Graphene Quantum Dots: Emerging Organic Materials with Remarkable and Tunable Luminescence Features. *Tetrahedron Letters* 2020, 61, 152554.

[20] Kundu S, Yadav RM, Narayanan TN, Shelke MV, Vajtai R, Ajayan PM, Pillai VK. *Nanoscale*. 2015; 7: 11515–11519

[21] Xu, A.; Wang, G.; Li, Y.; Dong, H.; Yang, S.; He, P.; Ding, G.. Carbon-based Quantum Dots with Solid-state Photoluminescent: Mechanism, Implementation, and Application. *Small* 2020, 16, 2004621.

[22] Bright, F.V. Bioanalytical Applications of Fluorescence Spectroscopy. *Anal. Chem.* 1988, 60 (18), 1031A–1039A.

[23] Stokes, G. G. On the Change of Refrangibility of Light. *Philos. Trans. R. Soc. London* 1852, 142 (0), 463–562.

[24] Valeur, B.; Berberan-Santos, M. N. A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory. *Journal of Chemical Education*. American Chemical Society and Division of Chemical Education, Inc. June 2011, pp 731–738.

[25] Czarnik, W. Chemical Communication in Water Using Fluorescent Chemosensors. *Acc. Chem. Res.* 1994, 27, 302–308.

[26] Wolfbeis, O. S. An Overview of Nanoparticles Commonly Used in Fluorescent Bioimaging. *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44 (14), 4743–4768.

[27] Ali I, Asim M, Khan TA (2012) Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater. *J Environ Manag* 113:170– 183. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.028>

[28] MACHADO, C. E.; VIEIRA, K. O.; FERRARI, J. L.; SCHIAVON, M. A. Pontos Quânticos de Carbono: Síntese Química, Propriedades e Aplicações. *Revista Virtual de Química*. 26 de fevereiro de 2014.

[29] LIU, W.; LI, C.; REN, Y.; SUN, X.; PAN, W.; LI, Y.; WANG, J.; WANG, W. *Carbon Dots: Surface engineering and applications. Journal of Materials Chemistry B*, v. 04, n. 35, p.5772 – 5788, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC).

[30] Smith SC, Rodrigues DF (2015) Carbon-based nanomaterials for removal of chemical and biological contaminants from water: a review of mechanisms and applications. *Carbon* 91:122–143. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.04.043>

[31] Thines RK, Mubarak NM, Nizamuddin S et al (2017) Application potential of carbon nanomaterials in water and wastewater treatment: a review. *J Taiwan Inst Chem Eng* 72:116–133. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.018>

[32] Lu F, Astruc D (2018) Nanomaterials for removal of toxic elements from water. *Coord Chem Rev* 356:147–164. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.003>

[33] Shan SJ, Zhao Y, Tang H, Cui FY (2017) A mini-review of carbonaceous nanomaterials for removal of contaminants from wastewater. IOP Conf Ser Earth Environ Sci. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/68/1/012003>

[34] Madhura L, Singh S, Kanchi S et al (2019) Nanotechnology-based water quality management for wastewater treatment. Springer, Berlin

[35] Georgakilas, V., Perman, J. A., Tucek, J., and Zboril, R. (2015). "Broad family of carbon nanoallotropes: Classification, chemistry, and applications of fullerenes, carbon dots, nanotubes, graphene, nanodiamonds, and combined superstructures," *Chemical Reviews* 115(11), 4744-4822. DOI: 10.1021/cr500304f

[36] SABA, N.; JAWAID, M.. Energy and environmental applications of graphene and its derivatives. *Polymer-Based Nanocomposites For Energy And Environmental Applications*, [S.L.], p. 105-129, 2018. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-08-102262-7.00004-0>.

[37] Griggs, C.S. & Medina, Victor. (2016). Graphene and graphene oxide membranes for water treatment. 10.1036/1097-8542.YB150695.

[38] Xu L, Wang J (2017) The application of graphene-based materials for the removal of heavy metals and radionuclides from water and wastewater. *Crit Rev Environ Sci Technol* 47:1042–1105. <https://doi.org/10.1080/10643389.2017.1342514>

[39] Zhao, H.; Ding, R.; Zhao, X.; Li, Y.; Qu, L.; Pei, H.; Yildirimer, L.; Wu, Z.; Zhang, W.. Graphene-based Nanomaterials for Drug And/or Gene Delivery, Bioimaging, and Tissue Engineering. *Drug Discovery Today* 2017, 22, 1302–1317.

[40] Jilani A, Hafiz M, Othman D et al (2018) Graphene and its derivatives: synthesis, modifications, and applications in wastewater treatment. *Environ Chem Lett* 16:1301–1323. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0755-2>

[41] Pumera M (2010) Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry. *Chem Soc Rev* 39:4146–4157. <https://doi.org/10.1039/c002690p>

[42] Wang S, Sun H, Ang HM, Tadé MO (2013) Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials. *Chem Eng J* 226:336–347. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.070>

[43] Qiu B, Xing M, Zhang J (2018) Recent advances in three-dimensional graphene-based materials for catalysis applications. *Chem Soc Rev* 47:2165–2216. <https://doi.org/10.1039/c7cs00904f>

[44] Hummers, W. S.; Offeman, R. E.. Preparation of Graphitic Oxide. *Journal of the American Chemical Society* 1958, 80, 1339–1339.

[45] Lu K, Zhao GX, Wang XK (2012) A brief review of graphene-based material synthesis and its application in environmental pollution management. *Chin Sci Bull* 57:1223–1234. <https://doi.org/10.1007/s11434-012-4986-5>

[46] Marcano, D. C.; Kosynkin, D. V.; Berlin, J. M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L. B.; Lu, W.; Tour, J. M.. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *ACS Nano* 2010, 4, 4806–4814

[47] PEI, Songfeng; CHENG, Hui-Ming. The reduction of graphene oxide. *Carbon*, [S.L.], v. 50, n. 9, p. 3210-3228, ago. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.010>.

[48] Jun LY, Mubarak NM, Yee MJ et al (2018) An overview of functionalized carbon nanomaterial for organic pollutant removal. *J Ind Eng Chem* 67:175–186. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.06.028>

[49] Kumar S, Kumar A, Bahuguna A et al (2017) Two-dimensional carbon- based nanocomposites for photocatalytic energy generation and environmental remediation applications. *Beilstein J Nanotechnol* 8:1571–1600. <https://doi.org/10.3762/bjnano.8.159>

[50] Sun YP, Ha W, Chen J et al (2016) Advances and applications of graphitic carbon nitride as sorbent in analytical chemistry for sample pretreatment: a review. *TrAC Trends Anal Chem* 84:12–21. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.03.002>

[51] Xu, X.; Ray, R.; Gu, Y.; Ploehn, H. J.; Gearheart, L.; Raker, K.; Scrivens, W. A. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126 (40), 12736–12737.

[52] Lim, S. Y.; Shen, W.; Gao, Z. Carbon quantum dots and their applications. *Chem. Soc. Rev.*, v. 44, n. 1, p. 362–381, 2015.

[53] Zhang, J.; Yu, S. Carbon dots: large-scale synthesis, sensing and bioimaging. *Materials Today*, v. 19, n. 7, p. 382–393, 2016.

[54] Sun, Y. P.; Zhou, B.; Lin, Y.; Wang, W.; Fernando, K. A. S.; Pathak, P.; Meziari, M. J.; Harruff, B. A.; Wang, X.; Wang, H.; et al. Quantum-Sized Carbon Dots for Bright and Colorful Photoluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128 (24), 7756–7757

[55] Ponomarenko. et al. Chaotic dirac billiard in graphene quantum dots. *Science*, v. 320, p. 356–358, 2008.

[56] Sun, X.; Liu, Z.; Welsher, K.; Robinson, J. T.; Goodwin, A.; Zaric, S.; Dai, H. Nano-Graphene Oxide for Cellular Imaging and Drug Delivery. *Nano Res.* 2008, 1 (3), 203–212.

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

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

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

[60] Shoujun Zhu, Qingnan Meng, Li Wang, Junhu Zhang, Yubin Song, Han Jin, Kai Zhang, Hongchen Sun, Haiyu Wang, B. Y.; Li, Z.; Sun, Y.; Geng, X.; Hu, Y.; Meng, H.; Ge, J.; Qu, L.; Wu, Z. L.; Liu, Z. X.; et al. Highly Photoluminescent Carbon Dots for Multicolor Patterning, Sensors, and Bioimaging. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2013, No. 52, 3953–3957.

[61] Qu, D.; Zheng, M.; Zhang, L.; Zhao, H.; Xie, Z.; Jing, X.; Haddad, R. E.; Fan, H.; Sun, Z. Formation Mechanism and Optimization of Highly Luminescent N-Doped Graphene Quantum Dots. *Sci. Rep.* 2014, 4.

[62] Joshi, P. N. et al. *Graphene Quantum Dots - From Emergence to Nanotheranostic Applications*. *InTechOpen*, v. 7, p. 159–195, 2016.

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

[64] Lim H, Liu Y, Kim HY, Son DI. Facile synthesis and characterization of carbon quantum dots and photovoltaic c applications. *Thin Solid Films* 2018; 660:672–677. doi: 10.1016/j.tsf.2018.04.019.

[65] Aghamali A, Khosravi M, Hamishehkar H, Modirshahla N, Behnajady MA. Synthesis and characterization of highly efficient photoluminescent sunlight driven photocatalyst of N-Carbon Quantum Dots. *J Lumin* 2018; 201:265–274. doi: 10.1016/j.jlumin.2018.04.061.

[66] Cui P, Kuai Y, Wu Q, Zheng Y, Liu X. Synthesis of a fluorescent cation surfactant derived from carbon quantum dots. *Mater Lett* 2019; 235:161–163. doi: 10.1016/j.matlet.2018.10.018.

[67] Zhou L, Qiao M, Zhang L, Sun L, Zhang Y, Liu W. Green and efficient synthesis of carbon quantum dots and their luminescent properties. *J Lumin* 2019; 206:158–163. doi: 10.1016/j.jlumin.2018.10.057.

[68] Arvind S, Mohapatra PK, Kalyanasundaram D, Kumar S. Self-functionalized ultrastable water suspension of luminescent carbon quantum dots. *Mater Chem Phys* 2019; 225:23–27. doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.12.031.

[69] Athika M, Prasath A, Duraisamy E, Sankar Devi V, Selva Sharma A, Elumalai P. Carbon-quantum dots derived from denatured milk por efficient chromium-ion sensing and supercapacitor applications. *Mater Lett* 2019; 241:156–159. doi: 10.1016/j.matlet.2019.01.064.

[70] Azizi B, Farhadi K, Samadi N. Functionalized carbon dots from zein biopolymer as a sensitive and selective fluorescent probe por determination of sumatriptan. *Microchem J* 2019; 146:965–973. doi: 10.1016/j.microc.2019.02.026.

[71] Lei CW, Hsieh ML, Liu WR, A Facile Approach to synthesize carbon quantum dots with ph-dependent properties. *Dye Pigment* 2019; 169: 73 – 80. doi: 10.1016/j.dyepig.2019.05.04.014

[72] Joshi PN, Mathias A, Mishra A, Mathias A. Synthesis of ecofriendly fluorescent carbon dots and their biomedical and environmental applications. *Mater Technol* 2018; 33:672–680. doi:10.1080/10667857.2018.1492683.

[73] Arumugam N, Kim J. Synthesis of carbon quantum dots from Broccoli and their ability to detect silver ions. *Mater Lett* 2018; 219:37–40. doi: 10.1016/j.matlet.2018.02.043.

[74] Fan H, Zhang M, Bhandari B, Yang C hui. Food waste as a carbon source in carbon quantum dots technology and their applications in food safety detection. *Trends Food Sci Technol* 2020; 95:86–96. doi: 10.1016/j.tifs.2019.11.008.

[75] Ramar V, Moothattu S, Balasubramanian K. Metal free, sunlight and white light based photocatalysis using carbon quantum dots from Citrus grandis: A green way to remove pollution. *Sol Energy* 2018; 169:120–127. doi: 10.1016/j.solener.2018.04.040.

[76] Ratnayake SP, Mantilaka MMMGPG, Sandaruwan C, Dahanayake D, Murugan E, Kumar S, Amaratunga GAJ, de Silva KMN. Carbon quantum dots-decorated nano- zirconia: A highly efficient photocatalyst. *Appl Catal A Gen* 2019; 570:23–30. doi: 10.1016/j.apcata.2018.10.022.

[77] Jiang X, Qin D, Mo G, Feng J, Yu C, Mo W, Deng B. Ginkgo leaf-based synthesis of nitrogen-doped carbon quantum dots por highly sensitive detection of salazosulfapyridine in mouse plasma. *J Pharm Biomed Anal* 2019; 164:514–519. doi: 10.1016/j.jpba.2018.11.025.

[78] Sabet M, Mahdavi K. Green synthesis of high photoluminescence nitrogen-doped carbon quantum dots from grass via a simple hydrothermal method por removing organic and inorganic water pollutions. *Appl Surf Sci* 2019; 463:283–291. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.08.223.

[79] Cheng J, Xu Y, Zhou D, Liu K, Geng N, Lu J, Liu Y, Liu J. Novel carbon quantum dots can serve as an excellent adjuvant por the gp85 protein vaccine against avian leukosis virus subgroup J in chickens. *Poult Sci* 2019; 98:5315–5320. doi:10.3382/ps/pez313.

[80] Wang Q, Wang G, Liang X, Dong X, Zhang X. Supporting carbon quantum dots on NH₂-MIL-125 por enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants under a broad-spectrum irradiation. *Appl Surf Sci* 2019;467–468:320–327. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.10.165.

[81] Parthiban V, Panda SK, Sahu AK. Highly fluorescent carbon quantum dots-Nafion as proton selective hybrid membrane por direct methanol fuel cells. *Electrochim Acta* 2018; 292:855–864. doi: 10.1016/j.electacta.2018.09.193.

[82] Shi Y, Liu X, Wang M, Huang J, Jiang X, Pang J, Xu F, Zhang X. Synthesis of N- doped carbon quantum dots from bio-waste lignin por selective irons detection and cellular imaging. *Int J Biol Macromol* 2019; 128:537–545. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.01.146.

[83] Piri M, Sepehr E, Rengel Z. Citric acid decreased and humic acid increased Zn sorption in soils. *Geoderma* 2019; 341:39–45. doi: 10.1016/j.geoderma.2018.12.027.

[84] Kalaiyarasan G, Joseph J. Cholesterol derived carbon quantum dots as fluorescence probe por the specific detection of hemoglobin in diluted human blood samples. *Mater Sci Eng C* 2019; 94:580–586. doi: 10.1016/j.msec.2018.10.007.

[85] Das R, Bandyopadhyay R, Pramanik P. Carbon quantum dots from natural resource: A review. *Mater Today Chem* 2018; 8:96–109. doi: 10.1016/j.mtchem.2018.03.003.

[86] Yu J, Han L, Liu SG, Ju YJ, Gao X, Li NB, Luo HQ. Green fluorescent carbon quantum dots as a label-free probe por rapid and sensitive detection of hematin. *Spectrochim Acta Part A Mol Biomol Spectrosc* 2019; 212:167–172. doi: 10.1016/j.saa.2019.01.001.

[87] Xue B, Yang Y, Sun Y, Fan J, Li X, Zhang Z. Photoluminescent lignin hybridized carbon quantum dots composites por bioimaging applications. *Int J Biol Macromol* 2019; 122:954–961. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2018.11.018.

[88] Javed M, Saqib ANS, Ata-ur-Rehman, Ali B, Faizan M, Anang DA, Iqbal Z, Abbas SM. Carbon quantum dots from glucose oxidation as a highly competent anode material for lithium and sodium-ion batteries. *Electrochim Acta* 2019; 297:250–257. doi:10.1016/j.electacta.2018.11.167.

[89] Xie X, Yang Y, Xiao Y-H, Huang X, Shi Q, Zhang W-D. Enhancement of photoelectrochemical activity of Fe₂O₃ nanowires decorated with carbon quantum dots. *Int J Hydrogen Energy* 2018; 43:6954–6962. doi:10.1016/j.ijhydene.2018.02.099.

[90] Coral Medina JD, Woiciechowski AL, Filho AZ, Brar SK, Magalhães Júnior AI, Soccol CR. Energetic and economic analysis of ethanol, xylitol and lignin production using oil palm empty fruit bunches from a Brazilian factory. *J Clean Prod* 2018; 195:44–55. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.05.189.

[91] Zhong Q, Chen Y, Su A, Wang Y. Synthesis of catalytically active carbon quantum dots and its application por colorimetric detection of glutathione. *Sensors Actuators, B Chem* 2018;273:1098–1102. doi:10.1016/j.snb.2018.07.026.

[92] Sakho E hadji M, Oluwafemi OS, Perumbilavil S, Philip R, Kala MS, Thomas S, Kalarikkal N. Rapid and facile synthesis of graphene oxide quantum dots with good linear and nonlinear optical properties. *J Mater Sci Mater Electron* 2016; 27:10926– 10933. doi:10.1007/s10854-016-5204-z.

[93] Algarra M, González-Calabuig A, Radotić K, Mutavdzic D, Ania CO, Lázaro- Martínez JM, Jiménez-Jiménez J, Rodríguez-Castellón E, del Valle M. Enhanced electrochemical response of carbon quantum dot modified electrodes. *Talanta* 2018; 178:679–685. doi:10.1016/j.talanta.2017.09.082.

[94] Vieira KO, Bettini J, Fernando L, Oliveira C De Luis J, Schiavon MA. Synthesis of multicolor photoluminescent carbon quantum dots functionalized with hydrocarbons of different chain lengths. *New Carbon Mater* 2017; 32:327–337. doi:10.1016/S1872- 5805(17)60126-4.

[95] Souza DR, Caminhas LD, de Mesquita JP, Pereira FV. Luminescent carbon dots obtained from cellulose. *Mater Chem Phys* 2018; 203:148–155. doi:10.1016/j.matchemphys.2017.10.001.

[96] Tian J, Leng Y, Zhao Z, Xia Y, Sang Y, Hao P, Zhan J, Li M, Liu H. Carbon quantum dots/hydrogenated TiO₂ nanobelt heterostructures and their broad-spectrum photocatalytic properties under UV, visible, and near-infrared irradiation. *Nano Energy* 2015; 11:419–427. doi: 10.1016/j.nanoen.2014.10.025.

[97] Saikia M, Hower JC, Das T, Dutta T, Saikia BK. Feasibility study of preparation of carbon quantum dots from Pennsylvania anthracite and Kentucky bituminous coals. *Fuel* 2019; 243:433–440. doi: 10.1016/j.fuel.2019.01.151.

[98] Kaur M, Kaur M, Sharma VK. Nitrogen-doped graphene and graphene quantum dots: A review on synthesis and applications in energy, sensors and environment. *Adv Colloid Interface Sci* 2018; 259:44–64. doi: 10.1016/j.cis.2018.07.001.

[99] Yang W, Yang H, Ding W, Zhang B, Zhang L, Wang L. High quantum yield ZnO quantum dots synthesizing via an ultrasonication microreactor method. *Ultrason Sonochem* 2016; 33:106–117. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.04.020>.

[100] Sui Y, Wu L, Zhong S, Liu Q. Carbon quantum dots/TiO₂ nanosheets with dominant facets por enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *Appl Surf Sci* 2019; 480:810–816. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.03.028.

[101] Ahirwar S, Mallick S, Bahadur D. Electrochemical Method to Prepare Graphene Quantum Dots and Graphene Oxide Quantum Dots. *ACS Omega* 2017; 2:8343–8353. doi:10.1021/acsomega.7b01539.

[102] He M, Guo X, Huang J, Shen H, Zeng Q, Wang L. Mass production of tunable multicolor graphene quantum dots from an energy resource of coke by a one-step electrochemical exfoliation. *Carbon N Y* 2018; 140:508–520. doi: 10.1016/j.carbon.2018.08.067.

[103] Wang Y, Hu A. Carbon quantum dots: synthesis, properties and applications. *J Mater Chem C* 2014; 2:6921. doi:10.1039/C4TC00988F.

[104] Gai W, Zhao DL, Chung T-S. Thin film nanocomposite hollow fiber membranes comprising Na⁺-functionalized carbon quantum dots por brackish water desalination. *Water Res* 2019; 154:54–61. doi: 10.1016/j.watres.2019.01.043.

[105] He Y, Zhao DL, Chung T. Na⁺ functionalized carbon quantum dot incorporated thin- film nanocomposite membranes por selenium and arsenic removal. *J Memb Sci* 2018; 564:483–491. doi: 10.1016/j.memsci.2018.07.031.

[106] Czajczyńska D, Nannou T, Anguilano L, Krzyżyńska R, Ghazal H, Spencer N, Jouhara H. Potentials of pyrolysis processes in the waste management sector. *Energy Procedia* 2017; 123:387–394. doi: 10.1016/j.egypro.2017.07.275.

[107] Collard F-X, Blin J. A review on pyrolysis of biomass constituents: Mechanisms and composition of the products obtained from the conversion of

cellulose, hemicelluloses and lignin. *Renew Sustain Energy Rev* 2014; 38:594–608. doi: 10.1016/j.rser.2014.06.013.

[108] Alarfaj N, El-Tohamy M, Oraby H. CA 19-9 Pancreatic Tumor Marker Fluorescence Immunosensing Detection via Immobilized Carbon Quantum Dots Conjugated Gold Nanocomposite. *Int J Mol Sci* 2018; 19:1162. doi:10.3390/ijms19041162.

[109] Yang P, Zhu Z, Chen M, Chen W, Zhou X. Microondas-assisted synthesis of xylan- derived carbon quantum dots por tetracycline sensing. *Opt Mater (Amst)* 2018; 85:329– 336. doi: 10.1016/j.optmat.2018.06.034.

[110] Singh RK, Kumar R, Singh DP, Savu R, Moshkalev SA. Progress in microondas- assisted synthesis of quantum dots (graphene/carbon/semiconducting) por bioapplications: a review. *Mater Today Chem* 2019; 12:282–314. doi: 10.1016/j.mtchem.2019.03.001.

[111] Monte SS, Andrade SIE, Lima MB, Araujo MCU. Synthesis of highly fluorescent carbon dots from lemon and onion juices por determination of riboflavin in multivitamin/mineral supplements. *J Pharm Anal* 2019; 9:209–216. doi: 10.1016/j.jpha.2019.02.003.

[112] Khan ZMSH, Rahman RS, Shumaila, Islam S, Zulfequar M. Hydrothermal treatment of red lentils por the synthesis of fluorescent carbon quantum dots and its application por sensing Fe³⁺. *Opt Mater (Amst)* 2019; 91:386–395. doi: 10.1016/j.optmat.2019.03.054.

[113] Tian P, Tang L, Teng KS, Lau SP. Graphene quantum dots from chemistry to applications. *Mater Today Chem* 2018; 10:221–258. doi: 10.1016/j.mtchem.2018.09.007.

[114] Pan D, Zhang J, Li Z, Wu M. Hydrothermal route por cutting graphene sheets into blue-luminescent graphene quantum dots. *Adv Mater* 2010; 22:734–738. doi:10.1002/adma.200902825.

[115] Allahbakhsh A, Bahramian AR. Self-assembly of graphene quantum dots into hydrogels and cryogels: Dynamic light scattering, UV–Vis spectroscopy and structural investigations. *J Mol Liq* 2018; 265:172–180. doi: 10.1016/j.molliq.2018.05.123.

[116] Jindal S, Giripunje SM. An insight into electronic and optical properties of multilayer graphene quantum dots synthesized by hydrothermal approach. *Synth Met* 2018; 239:36–42. doi: 10.1016/j.synthmet.2018.03.005.

[117] Feng S, Gao Z, Liu H, Huang J, Li X, Yang Y. Feasibility of detection valence speciation of Cr (III) and Cr (VI) in environmental samples by spectrofluorimetric method with fluorescent carbon quantum dots. *Spectrochim*

Acta Part A Mol Biomol Spectrosc 2019; 212:286–292. doi: 10.1016/j.saa.2018.12.055.

[118] Liang Q, Ma W, Shi Y, Li Z, Yang X. Easy synthesis of highly fluorescent carbon quantum dots from gelatin and their luminescent properties and applications. Carbon N Y 2013; 60:421–428. doi: 10.1016/j.carbon.2013.04.055.

[119] Zhang J, A Y, Borrión A, He W, Wang N, Chen Y, Li G. Process characteristics por microondas assisted hydrothermal carbonização of cellulose. Bioresour Technol 2018; 259:91–98. doi: 10.1016/j.biortech.2018.03.010.

[120] Zhang Z, Lei Y, Zhao L, Jiang Z, Ouyang Z. Graphene Quantum Dots Decorated Al- doped ZnS por Improved Photoelectric Performance. Materials (Basel) 2018; 11:1452. doi:10.3390/ma11081452.

[121] Qiao G, Lu D, Tang Y, Gao J, Wang Q. Smart choice of carbon dots as a dual-mode onsite nanoplatfor por the trace level detection of Cr2O7²⁻. Dye Pigment 2019; 163:102–110. doi: 10.1016/j.dyepig.2018.11.049.

[122] Liu Y, Li W, Wu P, Ma C, Wu X, Xu M, Luo S, Xu Z, Liu S. Hydrothermal synthesis of nitrogen and boron co-doped carbon quantum dots por application in acetone and dopamine sensors and multicolor cellular imaging. Sensors Actuators B Chem 2019; 281:34–43. doi: 10.1016/j.snb.2018.10.075.

[123] Wong KT, Jang SB, Saravanan P, Nah IW, Park S, Choi J, Park C, Kim Y, Yoon Y, Jang M. Critical insight on the hydrothermal effects toward exfoliation of g-C3N4 and simultaneous in-situ deposition of carbon quantum dots. Appl Surf Sci 2019; 471:703–713. doi: 10.1016/j.apsusc.2018.12.064.

[124] Zhang S, Sui L, Dong H, He W, Dong L, Yu L. High-Performance Supercapacitor of Graphene Quantum Dots with Uniform Sizes. ACS Appl Mater Interfaces 2018; 10:12983–12991. doi:10.1021/acsami.8b00323.

[125] Xu J, Lu H, Yang S-T, Luo J. Preparation of graphene adsorbents and their applications in water purification. Rev Inorg Chem 2013; 33:139–160. doi:10.1515/revic-2013-0007.

[126] Teymourinia H, Salavati-Niasari M, Amiri O, Safardoust-Hojaghan H. Synthesis of graphene quantum dots from corn powder and their application in reduce charge recombination and increase free charge carriers. J Mol Liq 2017; 242:447–455. doi: 10.1016/j.molliq.2017.07.052.

[127] Wang L, Li W, Wu B, Li Z, Wang S, Liu Y, Pan D, Wu M. Facile synthesis of fluorescent graphene quantum dots from coffee grounds por bioimaging and sensing. Chem Eng J 2016; 300:75–82. doi: 10.1016/j.cej.2016.04.123.

[128] Hu, C., Li, M., Qiu, J., Sun, Y.-P., 2019. Design and fabrication of carbon dots for energy conversion and storage. *Chemical Society Reviews* 48, 2315–2337.. doi:10.1039/c8cs00750k

[129] ANWAR, S. et al.. Recent Advances in Synthesis, Optical Properties, and Biomedical Applications of Carbon Dots. *ACS Applied Bio Materials*, v. 2, n. 6, p. 2317–2338, 2019.

[130] ZONG, J. et al.. Synthesis of photoluminescent carbogenic dots using mesoporous silica spheres as nanoreactors. *Chemical Communications*, v. 47, n. 2, p. 764–766, 2011.

[131] BALDOVI, H. G. et al.. Highly fluorescent C-dots obtained by pyrolysis of quaternary ammonium ions trapped in all-silica ITQ-29 zeolite. *Nanoscale*, v. 7, n. 5, p. 1744–1752, 2015.

[132] LIU, J. et al.. Template-Modulated Afterglow of Carbon Dots in Zeolites: Room-Temperature Phosphorescence and Thermally Activated Delayed Fluorescence. *ACS Materials Letters*, v. 1, n. 1, p. 58–63, 2019.

[133] XU, H. et al.. Nanoreactor-confined synthesis and separation of yellow-luminescent graphene quantum dots with a recyclable SBA-15 template and their application for Fe (III) sensing. *Carbon*, v. 87, p. 215–225, 2015.

[134] KURDYUKOV, D. A. et al.. Template synthesis of monodisperse carbon nanodots. *Physics of the Solid State*, v. 58, n. 12, p. 2545–2549, 2016.

[135] ORTEGA-LIEBANA, M. C. et al.. Uniform luminescent carbon nanodots prepared by rapid pyrolysis of organic precursors confined within nanoporous templating structures. *Carbon*, v. 117, p. 437–446, 2017.

[136] HAYASHI, Kosei; OGAWA, Shumpei; WATANABE, Hiroto; FUJIMAKI, Yasuto; OAKI, Yuya; IMAI, Hiroaki. Pyrolytic Production of Fluorescent Pyrone Derivatives Produced in the Confined Space of Super-Microporous Silicas. *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, [S.L.], v. 92, n. 7, p. 1170-1174, 15 jul. 2019. The Chemical Society of Japan. <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.20190060>.

[137] MIKHRALIEVA, Albina; ZAITSEV, Vladimir; AUCÉLIO, Ricardo Q; MOTTA, Henrique B da; NAZARKOVSKY, Michael. Benefit of porous silica nanoreactor in preparation of fluorescence carbon dots from citric acid. *Nano Express*, [S.L.], v. 1, n. 1, p. 010011, 30 mar. 2020. IOP Publishing. <http://dx.doi.org/10.1088/2632-959x/ab7e0d>.

[138] Qiang T, Han M, Wang X. Waterborne polyurethane/carbon quantum dot nanocomposite as a surface coating material exhibiting outstanding

luminescent performance. *Prog Org Coatings* 2019; 138: 105433. doi: 10.1016/j.porgcoat.2019.105433.

[139] Demirbas A (2008) Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *J Hazard Mater* 157:220–229. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.024>

[140] Gupta VK, Kumar R, Nayak A et al (2013) Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review. *Adv Colloid Interface Sci* 193–194:24–34. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2013.03.003>

[141] Oguz E (2017) Fixed-bed column studies on the removal of Fe³⁺ and neural network modelling. *Arab J Chem* 10:313–320. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.008>

[142] Radaei E, Alavi Moghaddam MR, Arami M (2017) Application of artificial neural network on modeling of reactive blue 19 removal by modified pomegranate residual. *Environ Eng Manag J* 16:2113–2122

[143] Crini G, Lichtfouse E, Wilson LD, Morin N (2019) Conventional and non-conventional adsorbents for wastewater treatment. *Environ Chem Lett* 17:195–213. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0786-8>

[144] Varghese AG, Annie S, Latha PMS (2019) Remediation of heavy metals and dyes from wastewater using cellulose-based adsorbents. *Environ Chem Lett* 17:867–877. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-00843-z>

[145] Suzuki, M. Adsorption engineering. Tokyo: Kodansha, 1990. 295 p.

[146] Demirkiran N, Özdemir GDT, Saraç M, Dardağan M (2017) Adsorption of methylene blue from aqueous solutions by pyrolusite ore. *Mong J Chem* 18:5–11

[147] Access O (2018) We are IntechOpen, the world's leading publisher of Open Access books Built by scientists, for scientists TOP 1%. Long-Haul Travel Motiv by Int Tour to Penang i:13

[148] Barrow, G. M. Físico-química. Rio de Janeiro: Reverté, 1982.

[149] Castellan, G. Fundamentos de Físico-Química. Rio de Janeiro: LTC, 1986.

[150] Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. Marseille: Academic Press, 1999. 467 p.

[151] Kannan N, Sundaram MM (2001) Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons—a comparative study. *Dye Pigment* 51:25–40. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(01\)00056-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(01)00056-0)

[152] Montanher, S. F.; Oliveira E. A.; Rollemberg, M. C. Utilization of agroresidues in the metal ions removal from aqueous solution. *Harzadous Materials and Wastewater: Treatment, Removal and Analysis*, Nova Science Publishers, p. 51-78, 2007

[153] Thines RK, Mubarak NM, Nizamuddin S et al (2017) Application potential of carbon nanomaterials in water and wastewater treatment: a review. *J Taiwan Inst Chem Eng* 72:116–133. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.018>

[154] Ali I (2010) The quest for active carbon adsorbent substitutes: Inexpensive adsorbents for toxic metal ions removal from wastewater. *Sep Purif Rev* 39:95–171. <https://doi.org/10.1080/15422119.2010.527802>

[155] Dabrowski A. Adsorption — from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, n. 1-3, p.135-224, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868600000828>>. Acesso em: 15 set. 2020

[156] Salleh, M. A. M.; Mahmoud, D. K.; Karim, W. A. W. A.; Idris. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, v. 280, n. 1-3, p. 1-13, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411006333>>. Acesso em: 5 set. 2020.

[157] Noroozi, B.; Sorial, G. A. Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review. *Journal of Environmental Sciences*, v. 25, n. 3, p. 419-429, 2013. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074212601946>>. Acesso em: 11 nov. 2015.

[158] Wong, Y. C.; Szeto, Y. S.; Cheung, W. H.; McKay, G. Adsorption of acid dyes on chitosan—equilibrium isotherm analyses. *Process Biochemistry*, v. 39, n. 6, p. 695-704, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032959203001523>>. Acesso em: 5 jan. 2021.

[159] Weber, T. W.; Chakravorti, R. K. Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal*, v. 20, n. 2, p. 228-238, 1974. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/aic.690200204>>. Acesso em: 30 dez. 2020.

[160] Ali I (2012) New generation adsorbents for water treatment. *Chem Rev* 112:5073–5091. <https://doi.org/10.1021/cr300133d>.

[161] Foo, K.Y.; Hameed, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, Amsterdam, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709006147>>. Acesso em: 16 set. 2020

[162] Anastopoulos I, Robalds A, Tran HN et al (2019) Removal of heavy metals by leaves-derived biosorbents. *Environ Chem Lett* 17:755–766. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-00829-x>.

[163] Sahmoune MN (2019) Evaluation of thermodynamic parameters for adsorption of heavy metals by green adsorbents. *Environ Chem Lett* 17:697–704. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-00819-z>.

[164] Seye, Omar, Cortez, Luís Augusto Barbosa and Gomez, Edgardo Olivares. Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos. In: Encontro de Energia no Meio Rural, 3., 2000, Campinas. Proceedings online... Disponível em: <http://www.proceedings.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=MSC0000000022000000200022&lng=en&nrm=abn>. Acesso em: 21 jan. 2021.

[165] Plazinski, W.; Rudziski, W.; Plazinska, A. Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 152, n. 1-2, p. 2-13, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001868609000700>>. Acesso em: 02 set. 2020.

[166] Russo, V.; Tesser, R.; Trifuoggi, M.; Giugni, M.; Di Serio, M. A dynamic intraparticle model for fluid–solid adsorption kinetics. *Computers & Chemical Engineering*, v. 74, p. 66-74, 2015. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0098135415000022>>. Acesso em: 13 fev. 2021.

[167] Qiu, H.; Lu, L.; Pan, B.-C.; Zhang, Q.-J.; Zhang, W.-M.; Zhang, Q.-X. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University Science A*, v. 10, n. 5, p. 716-724, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1631/jzus.A0820524>>. Acesso em: 21 dez. 2020.

[168] Weber, W. J.; Smith, E. H. Activated Carbon Adsorption: The State of the Art. In: L. Pawlowski, G. A. e Lacy, W. J. (Ed.). *Studies in Environmental Science: Elsevier*, v. 29, 1986. p.455-492. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0166111608709580>>. Acesso em: 19 fev. 2021.

[169] Cheung, W. H.; Szeto, Y. S.; McKay, G. Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 15, p. 2897-2904, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852406005116>>. Acesso em: 11 fev. 2021.

- [170] Iler, R. K.; *The Chemistry of Sílica*, John Wiley & Sons, New York, 1979.
- [171] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; *Chemistry of The Elements*, 2nd ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 2002.
- [172] PRADO, Alexandre G. S.; AIROLDI, Claudio. Different neutral surfactant template extraction routes for synthetic hexagonal mesoporous silicas. **J. Mater. Chem.**, v. 12, n. 12, p. 3823–3826, 2002.
- [173] JIWALAK, Naparat, RATTANAPHANI, Saowanee ; BREMNER, John B.. Equilibrium and kinetic modeling of the adsorption of indigo carmine onto silk. **Fibers and Polymers**, v. 11, n. 4, p. 572–579, 2010. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1007/s12221-010-0572-2>>.
- [174] N. L.; Gushikem Y.; *Sep. Sci. Technol.* **1997**, 32, 535.
- [175] Francisco M. S. P.; Gushikem Y.; *J. Mater Chem.* **2002**, 12, 2552.
- [176] Prado, A. G. S.; Arakaki, L. N. H.; Airoidi, C.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2206.
- [177] Padilha, P. M.; Gomes, L. A. M.; Padilha, C. C. F.; Moreira, J. C.; Filho, N. L. D.; *Anal. Lett.* **1999**, 32, 1807.
- [178] Roldan, P. S.; Alcántara, I. L.; Castro, G. R.; Rocha, J. C.; Padilha, C. C. F.; Padilha, P. M.; *Anal. Bional. Chem.* **2003**, 375, 574.
- [179] Moraes, F. V.; Alcântara, I. L.; Roldan, P. S.; Castro, G. R.; Rocha, J. C.; Margionte, M. A. L.; Padilha, P. M.; *Eclet. Quim.* **2003**, 28, 9.
- [180] Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, 432, 201.
- [181] Silva, C. R.; Jardim, I. C. S. F.; Airoidi, C.; *J. Chromatogr., A* **2001**, 913, 65.
- [182] Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **2001**, 371, 1028.
- [183] Wilson, K.; Clark, J. H.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, 72, 1313.
- [184] Fujiwara, S. T.; Pessoa, C. A.; Gushikem, Y.; *J. Electrochim. Acta* **2003**, 48, 3625.
- [185] Ribeiro, E. S.; Rosatto, S. S.; Gushikem, Y.; Kubota, L.T.; *J. Solid State Electrochem.* **2003**, 7, 428.
- [186] Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; *Anal. Bional. Chem.* **2003**, 376, 686.
- [187] Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; *Green Chem.* **2002**, 4, 288.
- [188] PRADO, Alexandre G. S., FARIA, Elaine A. ; PADILHA, Pedro M.. Aplicação e modificação química da sílica gel obtida de areia. **Química Nova**, v. 28, n. 3, p. 544–547, 2005.

[189] Sales, J. A. A.; Prado, A. G. S.; Airoidi, C.; Polyhedron **2002**, 21, 2647

[190] TOMINA, Veronika V.; STOLYARCHUK, Nataliya V.; KATELNIKOVAS, Arturas; MISEVICIUS, Martynas; KANUCHOVA, Maria; KAREIVA, Aivaras; BEGANSKIENÈ, Aldona; MELNYK, Inna V.. Preparation and luminescence properties of europium(III)-loaded aminosilica spherical particles. **Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.L.], v. 608, p. 125552, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125552>.

[191] JANG, E.-H. et al.. A systematic study of hexavalent chromium adsorption and removal from aqueous environments using chemically functionalized amorphous and mesoporous silica nanoparticles. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, 2020.

[192] CHEN, Shuliang; ZI, Futing; HU, Xianzhi; CHEN, Yunlong; YANG, Peng; WANG, Qiang; QIN, Xuecong; CHENG, Huiling; LIU, Yang; HE, Yi. Interfacial properties of mercaptopropyl-functionalised silica gel and its adsorption performance in the recovery of gold(I) thiosulfate complex. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 393, p. 124547, ago. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2020.124547>

[193] YANOVSKAYA, E. S.; KARMANOV, V. I.; SLOBODYANIK, N. S.. X-Ray fluorescence determination of trace toxic metals with extraction and preconcentration on silica gel chemically modified with mercapto groups. **Journal Of Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 62, n. 6, p. 549-553, jun. 2007. Pleiades Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s1061934807060093>

[194] GUO, Bin; DENG, Fang; ZHAO, Yu; LUO, Xubiao; LUO, Shenglian; AU, Chaktong. Magnetic ion-imprinted and –SH functionalized polymer for selective removal of Pb(II) from aqueous samples. **Applied Surface Science**, [S.L.], v. 292, p. 438-446, fev. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.11.156>

[195] LOSEV, V. N.; BAKHVALOVA, I. P.; KUDRINA, Yu. V.; TROFIMCHUK, A. K.. Sorption–Photometric Determination of Osmium after Its Extraction from the Gas Phase with Silica Gel Chemically Modified with Mercapto Groups. **Journal Of Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 59, n. 8, p. 708-711, ago. 2004. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1023/b:janc.0000037272.46701.54>.

[196] LEŚNIEWSKA, Barbara; ARCISZEWSKA, Żaneta; WAWRZYŃCZAK, Agata; JARMOLIŃSKA, Sylwia; NOWAK, Izabela;

GODLEWSKA-ŚYKIEWICZ, Beata. Method development for determination of trace amounts of palladium in environmental water samples by ICP-MS/MS after pre-concentration on thiol-functionalized MCM-41 materials. **Talanta**, [S.L.], v. 217, p. 121004, set. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121004>.

[197] LOSEV, V. N.; BUIKO, E. V.; ELSUF'EV, E. V.; MAZNYAK, N. V.; TROFIMCHUK, A. K.. Silver(I) sorption by silica gels chemically modified with mercaptopropyl or dipropyl disulfide groups. **Russian Journal Of Inorganic Chemistry**, [S.L.], v. 51, n. 4, p. 565-568, abr. 2006. Pleiades Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s0036023606040103>.

[198] VOLCHKOVA, E. V.; BORYAGINA, I. V.; BUSLAEVA, T. M.; ABLIZOV, A. A.; BODNAR, N. M.; EHRLICH, E. V.. Sorption of palladium(II) from nitric acid solutions by silica modified with amino groups. **Russian Journal Of Non-Ferrous Metals**, [S.L.], v. 57, n. 5, p. 405-411, ago. 2016. Allerton Press. <http://dx.doi.org/10.3103/s1067821216050175>.

[199] ÇIMEN, Aysel; KARAKUŞ, Eren; BILGIÇ, Ali. Chemical modification of silica gel with 4,4'-((1Z,8Z)-2,5,8-triazanona-1,8-diene-1,9-diyl)diphenol and applications to chromium Cr(VI) ions in industrial wastewaters. **Desalination And Water Treatment**, [S.L.], v. 57, n. 16, p. 7219-7231, 23 fev. 2015. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1014854>.

[200] ZARE-DORABEI, Rouholah; DARBANDSARI, Maryam Shamsedini; MOGHIMI, Ali; TEHRANI, Mahnaz Saghanejhad; NAZERDEYLAMI, Samaneh. Synthesis, characterization and application of cyclam-modified magnetic SBA-15 as a novel sorbent and its optimization by central composite design for adsorption and determination of trace amounts of lead ions. **Rsc Advances**, [S.L.], v. 6, n. 110, p. 108477-108487, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c6ra21895d>.

[201] SILVEIRA, Tayla Fernanda Serantoni da; FERNANDES, Daniela Silvestrini; BARBOSA, Priscila Fernanda P.; CARMO, Devaney Ribeiro do. Preparation and use of a Grafted Silica with Imidazole Groups for Cadmium Sorption and Subsequent Voltammetric Detection of Ascorbic Acid. **Silicon**, [S.L.], v. 10, n. 2, p. 635-643, 24 maio 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12633-016-9506-9>.

[202] ÇIMEN, Aysel; BILGIÇ, Ali; YdLMAZ, İbrahim. Chemical modification of silica gel with hydrazine carbothioamide derivative for sorption studies of Cu(II), Ni(II) and Co(II) ions. **Desalination And Water Treatment**, [S.L.], v. 55, n. 2, p. 420-430, 19 jun. 2014. Informa UK Limited.

<http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.923336>.

[203] ÇIMEN, Aysel; KARAKUŞ, Eren; BILGIÇ, Ali. Chemical modification of silica gel with 4,4'-((1Z,8Z)-2,5,8-triazanona-1,8-diene-1,9-diyl)diphenol and applications to chromium Cr(VI) ions in industrial wastewaters. **Desalination And Water Treatment**, [S.L.], v. 57, n. 16, p. 7219-7231, 23 fev. 2015. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2015.1014854>.

[204] RADI, Smaail; ATTAYIBAT, Ahmed; LEKCHIRI, Yahya; RAMDANI, Abdelkrim; BACQUET, Maryse. Synthesis and characterization of a new material based on porous silica—Chemically immobilized C,N-pyridylpyrazole for heavy metals adsorption. **Materials Chemistry And Physics**, [S.L.], v. 111, n. 2-3, p. 296-300, out. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.04.011>.

[205] RADI, Smaail; ATTAYIBAT, Ahmed. Functionalized SiO₂ With S-Donor Thiophene: synthesis, characterization, and its heavy metals adsorption. **Phosphorus, Sulfur, And Silicon And The Related Elements**, [S.L.], v. 185, n. 10, p. 2003-2013, 24 set. 2010. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/10426500903440042>.

[206] NARULA, Priyanka; MUTNEJA, Ruchi; SINGH, Raghubir; KAUR, Varinder. Functionalized silica nanoparticles for trapping Pb²⁺ ions via diazo-azomethine scaffolds. **Applied Organometallic Chemistry**, [S.L.], v. 30, n. 10, p. 852-859, 15 jun. 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/aoc.3513>.

[207] SUHAIL, Farah; BATOOL, Madeeha; DIN, Muhammad Imran; KHAN, Misbahul Ain; CHOTANA, Ghayoor Abbas; ZUBAIR, Iqra; SHAH, Asma Tufail. Facile synthesis of hetaryl-modified MCM-41 and targeted removal of Pb(II) ions for water purification. **Journal Of Porous Materials**, [S.L.], v. 27, n. 5, p. 1491-1504, 20 jun. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10934-020-00919-8>.

[208] RADI, Smaail; ABIAD, Chahrazad El; MOURA, Nuno M.M.; FAUSTINO, Maria A.F.; NEVES, M. Graça P.M.s.. New hybrid adsorbent based on porphyrin functionalized silica for heavy metals removal: synthesis, characterization, isotherms, kinetics and thermodynamics studies. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 370, p. 80-90, maio 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.058>.

[209] XIE, Fazhi; LIN, Xucong; WU, Xiaoping; XIE, Zenghong. Solid phase extraction of lead (II), copper (II), cadmium (II) and nickel (II) using gallic acid-modified silica gel prior to determination by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, [S.L.], v. 74, n. 4, p. 836-843, 15 jan. 2008. Elsevier BV.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2007.07.018>.

[210] KHALIFA, Magdi E.; ABDELRAHMAN, Ehab A.; HASSANIEN, Mohamed M.; IBRAHIM, Wesam A.. Application of Mesoporous Silica Nanoparticles Modified with Dibenzoylmethane as a Novel Composite for Efficient Removal of Cd(II), Hg(II), and Cu(II) Ions from Aqueous Media. **Journal Of Inorganic And Organometallic Polymers And Materials**, [S.L.], v. 30, n. 6, p. 2182-2196, 15 nov. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10904-019-01384-w>.

[211] KONSHINA, D. N.; FURINA, A. V.; TEMERDASHEV, Z. A.; GURINOV, A. A.; KONSHIN, V. V.. Immobilization of Guanazyl Functional Groups on Silica for Solid-Phase Extraction of Metal Ions. **Analytical Letters**, [S.L.], v. 47, n. 16, p. 2665-2681, 30 ago. 2014. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/00032719.2014.917421>.

[212] LOSEV, V. N.; METELITSA, S. I.; ELSUF'EV, E. V.; TROFIMCHUK, A. K.. Sorption-luminescence determination of gold, silver, and platinum with the use of silica gel chemically modified with N-(1,3,4-thiodiazole-2-thiol)-N'-propylurea groups. **Journal Of Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 64, n. 9, p. 903-909, set. 2009. Pleiades Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s1061934809090056>.

[213] LOSEV, V. N.; PARFENOVA, V. V.; ELSUF'EV, E. V.; TROFIMCHUK, A. K.. Preconcentration and determination of osmium(VIII) using silicas chemically modified with sulfur-containing groups. **Journal Of Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 70, n. 7, p. 781-787, 23 jun. 2015. Pleiades Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s1061934815070072>.

[214] LOSEV, V. N.; PARFENOVA, V. V.; ELSUF'EV, E. V.; BUIKO, O. V.; DIDUKH, S. L.; BELOUSOV, O. V.; MAKSIMOV, N. G.. Application of Silica Chemically Modified by Sulfur-Containing Groups to the Separation and Determination of Platinum and Rhenium in Catalysts Based on Aluminum Oxide. **Journal Of Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 73, n. 4, p. 325-333, abr. 2018. Pleiades Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s106193481804007x>.

[215] LOSEV, V. N.; ELSUF'EV, E. V.; TROFIMCHUK, A. K.; LEGENCHUK, A. V.. Low-temperature sorption-luminescence determination of platinum using silica chemically modified with dithiocarbamate groups. **Journal Of Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 67, n. 9, p. 772-777, 24 jul. 2012. Pleiades Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s1061934812090067>.

[216] LOSEV, Vladimir N.; PARFENOVA, Victoriya V.; ELSUF'EV, Evgeney V.; BORODINA, Elena V.; METELITSA, Segey I.; TROFIMCHUK,

Anatoliy K.. Separation and preconcentration followed by ICP-OES and ICP-MS determination of precious metals using silica gel chemically modified with dithiocarbamate groups. **Separation Science And Technology**, [S.L.], v. 55, n. 15, p. 2659-2669, 19 ago. 2019. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/01496395.2019.1655454>.

[217] HUANG, Jiayi; HE, Youling; ZHANG, Zhenbang; LEI, Bingfu; WU, Weibin. Synthesis of high-efficient red carbon dots for pH detection. **Journal Of Luminescence**, [S.L.], v. 215, p. 116640, nov. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116640>.

[218] LIU, Renlu, GUAN, Yong ; CHEN, Liang. Adsorption and Desorption Characteristics of Cd²⁺ and Pb²⁺ by Micro and Nano-sized Biogenic CaCO₃. **Frontiers in Microbiology**, v. 9, 2018. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.3389/fmicb.2018.00041>>..

[219] LI, Haitao; HE, Xiaodie; KANG, Zhenhui; HUANG, Hui; LIU, Yang; LIU, Jinglin; LIAN, Suoyuan; TSANG, Chi Him A.; YANG, Xiaobao; LEE, Shuit-Tong. Water-Soluble Fluorescent Carbon Quantum Dots and Photocatalyst Design. **Angewandte Chemie International Edition**, [S.L.], v. 49, n. 26, p. 4430-4434, 9 jun. 2010. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200906154>.

[220] LI, Yan; HU, Yue; ZHAO, Yang; SHI, Gaoquan; DENG, Lier; HOU, Yanbing; QU, Liangti. An Electrochemical Avenue to Green-Luminescent Graphene Quantum Dots as Potential Electron-Acceptors for Photovoltaics. **Advanced Materials**, [S.L.], v. 23, n. 6, p. 776-780, 15 dez. 2010. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201003819>.

[221] XU, X. et al. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, n. 40, p. 12736–12737, 2004.

[222] SÃO PAULO. Museu Escola do Ib. Universidade Estadual Paulista - Unesp. Como funciona o corpo humano: como vemos o mundo? as propriedades da luz. Como vemos o mundo? As propriedades da luz. Silvia Mitiko Mishida, Felipe Augusto K de Oliveira e Juliana Troll. Disponível em: https://www2.ibb.unesp.br/Museu_Escola/2_qualidade_vida_humana/Museu2_qualidade_corpo_sensorial_visao3.htm#:~:text=O%20que%20chamamos%20de%20luz,nos%20possibilitam%20enxergar%20em%20cores. Acesso em: 07 jun. 2021.)

[223] CHIMENEZ, T. A. Espectroscopia de Fluorescência como Ferramenta para Caracterização de Biodiesel e Monitoramento de Processos de

Degradação. [s.l.] Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental). Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, 2011.

[224] DOMINGOS, L. F. T. **Preparação e caracterização de pontos de carbono obtidos a partir de proteínas.** [s.l.] Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química). Universidade Federal de São João del-Rei, São João del-Rei, 2016.

[225] ZÚÑIGA, U. F. R. **Avaliação da Influência de Fatores Ambientais na Estrutura, Dinâmica e Propriedades Ópticas das Substâncias Húmicas Aquáticas do Rio Negro.** [s.l.] Dissertação (Mestrado em Ciências - Química Analítica). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

[226] GARBIN, J. R. **Estudos espectroscópicos da fotólise de pesticidas em água na presença de substâncias húmicas.** [s.l.] Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

[227] CHAO, Daiyong; LYU, Wei; LIU, Yingbo; ZHOU, Liang; ZHANG, Qingrui; DENG, Ruiping; ZHANG, Hongjie. Solvent-dependent carbon dots and their applications in the detection of water in organic solvents. **Journal Of Materials Chemistry C**, [S.L.], v. 6, n. 28, p. 7527-7532, 2018. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c8tc02184h>.

[228] WANG, R.; WANG, X.; SUN, Y.. Aminophenol-based carbon dots with dual wavelength fluorescence emission for determination of heparin. **Microchimica Acta**, v. 184, n. 1, p. 187–193, 2017. [

[229] YAN, F. et al.. The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: a review. **Microchimica Acta**, v. 186, n. 8, 2019.

[231] TIAN, P. et al. Graphene quantum dots from chemistry to applications. **Materials Today Chemistry**, v. 10, p. 221–258, 2018.

[235] CHEN, W. et al. Rapid synthesis of carbon dots by hydrothermal treatment of lignin. **Materials**, v. 9, n. 3, 2016.

[236] BRITO, J. B. et al. Blue-green luminescent carbon nanodots produced in a silica matrix. **Carbon**, v. 91, p. 234–240, 2015.

[242] HSU, P. C. et al. Synthesis and analytical applications of photoluminescent carbon nanodots. **Green Chemistry**, v. 14, n. 4, p. 917–920, 2012.

[244] SHAO, H. et al. Removal of methylene blue by chemically modified defatted brown algae *Laminaria japonica*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 80, p.525–532, 2017.

[245] ALKAN, M.; Özkan, D.; MEHMET, D. Adsorption kinetics and thermodynamics of an anionic dye onto sepiolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 101(3), p. 388-396, 2007.

[246] RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984

[247] FEBRIANTO, J.; KOSASIH, AN.; SUNARSO, J.; JU, YH.; INDRASWATI, N.; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies, *Journal of Hazardous Materials*, 162, p. 616-620, 2009.

[248] ZAITSEVA, G N, KONOPLITSKA, O. P., KHALAF, V. A., ZAITSEV, V. N. "Sorption-Atomic-Absorption Determination Of Cu (II), Cd (II), Zn (II) And Pb (II) In Drinking Water With Modified Silica Gel With Propylethylamin", **Ukraine chemical journal**, v. 71, n. 10, p. 108–113, 2006. .

[249] VIOLANTE, A. et al.. Mobility and Bioavailability of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments. **Journal of soil science and plant nutrition**, v. 10, n. 3, 2010.

[250] WHO (World Health Organization). Guidelines for drinking-water quality, addendum to volume 1: recommendations. 3rd ed., Geneva: WHO; 2006.

[251] KOTAS, J. *et al.* Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 107, n. 3, p. 263-283, mar. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0269-7491\(99\)00168-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0269-7491(99)00168-2).

[252] LEYVA-RAMOS, R.; RANGEL-MENDEZ, J. R.; MENDOZA-BARRON, J.; FUENTES-RUBIO, L.; GUERRERO-CORONADO, R. M. Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution onto activated carbon. **Water Science and Technology**, [S.L.], v. 35, n. 7, p. 205-211, 1 abr. 1997. IWA Publishing. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.1997.0278>.

Apêndice 1. Valores calculados de eficiência de remoção de SiO₂, SiO₂-NH₂, SiO₂-NH₂/CDs em pH=2,0-6,5

R, %	pH	Li (I)	B (III)	Na (I)	Mg (II)	Al (III)	K (I)	Ca (II)	Cr (III)	Mn (II)	Fe (III)	Co (II)	Ni (II)	Cu (II)	Zn (II)	Ga (III)	Sr (II)	Ag (I)	Cd (II)	In (III)	Ba (II)	Tl (I)	Pb(II)	Bi (III)	
SiO ₂	3,6	1	5	0	0	100	0	0	0	2	101	7	0	5	4	100	2	9	2	99	0	5	0	94	
	4,2	0	0	0	0	100	0	0	0	0	100	0	0	0	0	100	7	11	10	99	0	7	20	98	
	4,6	0	0	0	0	100	0	0	0	0	100	0	0	0	0	100	15	14	17	99	0	10	38	98	
	5,1	0	2	0	3	100	0	0	94	28	102	33	85	51	39	100	24	12	31	99	0	11	88	99	
	5,5	1	9	0	0	100	0	0	96	31	99	38	86	88	58	99	27	25	48	98	0	16	98	99	
	2,2	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	30	0	79	1	0	56	1	7	2	0	1	1	0	89
SiO ₂ -NH ₂	2,7	0	7	0	0	0	0	0	0	0	45	0	79	2	1	98	0	11	3	33	0	3	0	0	98
	3,5	0	9	0	0	23	0	0	0	0	87	0	78	4	2	100	0	17	5	88	0	4	0	0	100
	3,8	0	6	0	0	69	0	0	0	0	95	0	79	1	0	100	0	17	2	100	0	2	0	0	100
	4,8	0	23	16	0	104	0	0	98	9	98	9	80	90	94	100	3	20	7	99	4	6	94	97	
	5,4	3	24	13	0	104	0	0	95	9	100	10	80	92	95	100	4	22	14	99	0	8	95	97	
	5,8	0	23	0	0	104	0	0	93	7	100	9	79	94	100	100	2	37	16	99	3	9	99	97	
	6,3	1	23	0	0	104	0	0	97	24	100	31	82	99	109	100	7	60	41	99	10	16	100	97	
	2,2	1	3	0	0	0	0	0	0	0	0	90	0	0	0	0	98	0	4	1	78	0	1	0	80
SiO ₂ -NH ₂ @CDs	2,5	3	3	0	0	36	0	0	0	3	95	5	0	6	2	100	2	11	7	100	1	6	0	0	96
	3,1	0	0	0	0	96	0	0	12	0	99	0	0	4	0	100	0	10	0	100	0	0	0	0	99
	3,8	0	0	0	0	102	0	0	68	0	101	2	0	65	3	100	0	15	0	98	0	3	63	87	
	4,1	7	10	0	0	104	0	0	98	9	99	12	80	67	45	100	10	45	9	99	10	12	64	98	
	4,5	0	13	0	0	104	0	0	96	1	100	3	78	68	52	100	1	43	3	99	0	1	67	97	
	5,2	3	12	0	0	105	0	0	94	9	100	11	80	82	79	100	6	56	14	99	7	12	84	97	
	5,7	0	13	0	0	104	0	0	98	13	99	12	80	94	98	99	3	56	24	97	3	5	99	96	
	6,	0	0	0	0	103	0	0	95	35	102	18	80	96	111	100	1	79	61	98	3	1	100	97	

