



**Daniel Filipe Pinto de  
Oliveira**

**Desenvolvimento de materiais baseados em  
grafeno para aplicações ambientais**





**Daniel Filipe Pinto de  
Oliveira**

**Desenvolvimento de materiais baseados em  
grafeno para aplicações ambientais**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Bruno Manuel Galinho Henriques, investigador do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e coorientação da Doutora Maria Eduarda da Cunha Pereira, Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro.

H2OValue – Graphene based materials and water remediation: a sustainable solution for a real problem?, CENTRO 2020, FEDER, FCT, CENTRO-01-0145-FEDER-030513, TEMA-UA, CESAM-UA



**o júri**

presidente

**Professor Doutor Carlos Manuel Santos da Silva**  
Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Doutor Bruno Manuel Galinho Henriques**  
Investigador do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Doutor Carlos Alberto Garcia do Vale**  
Investigador Principal do CIIMAR – Centro Interdisciplinar de Investigação Marinha e Ambiental



## agradecimentos

Esta dissertação de Mestrado foi, sem dúvida, um enorme desafio que me permitiu crescer a todos os níveis. Como consequência disso, e consciente de que sozinho nada teria sido possível, aproveito esta secção para dirigir alguns agradecimentos.

Ao Doutor Bruno Henriques e à Doutora Eduarda Pereira, um agradecimento especial pelo acompanhamento, dedicação, disponibilidade, motivação e transmissão de conhecimentos ao longo deste trabalho. Foram inextinguíveis.

À Doutora Paula Marques, Doutor Gil Gonçalves e Doutoranda Ana Bessa pelo suporte fornecido em diferentes etapas do trabalho. Foi importantíssimo na assimilação e maturação de conhecimentos.

À Doutora Lina Carvalho e ao Doutor Eugénio Soares pelo profissionalismo e prontidão na quantificação das amostras no Laboratório Central de Análises.

Aos colegas com quem tive o prazer de partilhar o laboratório e que, através da sua simpatia e espírito de interajuda, contribuíram para um ambiente de trabalho favorável.

Ao projeto H2OValue pelo financiamento disponibilizado, fundamental para a realização deste trabalho.

À Doutora Inês Portugal pela importância que teve em momentos chave do meu percurso académico.

Aos amigos que me têm acompanhado ao longo da vida e que são o meu porto de abrigo. A sua amizade, carinho e apoio são imprescindíveis no meu dia-a-dia. São especiais!

Aos meus pais por tudo. Literalmente, tudo. São a base daquilo que sou hoje e os pilares fundamentais para tudo aquilo que alcancei e pretendo alcançar. Palavras nunca serão suficientes para agradecer.

De coração, um muito obrigado a todos!





## palavras-chave

Terras Raras, Sorção, Nanocompósitos, Grafeno, Remoção, Modelação

## resumo

As terras raras (TR), elementos associados ao desenvolvimento tecnológico, tornaram-se fundamentais para o mundo tal como o conhecemos hoje. Estes elementos são de difícil extração, a qual tem impactos ambientais negativos associados, e apresentam elevado risco de fornecimento devido à crescente procura. Assim, torna-se relevante explorar formas alternativas de obtenção desses elementos. A água, como consequência da atividade de mineração, descarga de efluentes industriais e lixo eletrónico, poderá ser uma fonte secundária para a obtenção de TR. Aproveitando as potencialidades da sorção, como a simplicidade, versatilidade e viabilidade económica, e dos nanocompósitos baseados em grafeno, que têm uma elevada área superficial, esta dissertação teve como objetivo a recuperação de TR a partir de água contaminada. Os elementos em estudo foram o neodímio (Nd), európio (Eu), térbio (Tb), disprósio (Dy) e ítrio (Y), por serem os elementos considerados mais críticos, e o lantânio (La) devido à sua diversificada utilização. Optou-se por estudar sistemas multielementares, contendo os elementos em concentrações relativamente baixas ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) de modo a mimetizar condições reais, para as quais existem lacunas detetadas na literatura. Foram testados vários sorventes baseados em óxido de grafeno, sendo que o óxido de grafeno funcionalizado com polietilenoimina (GO-PEI) foi o que se revelou mais promissor. A sua estrutura, morfologia e carga superficial foram estudadas por FTIR-ATR, SEM e PZ, respetivamente. Os ensaios de sorção incluíram diferentes parâmetros: dose de sorvente, matriz de água e pH inicial da solução. Os resultados mostraram que para doses  $\geq 25 \text{ mg L}^{-1}$  obtêm-se remoções superiores a 90 %, e que a sorção é positivamente afetada pelo aumento da dose de sorvente. O pH 6 foi considerado o ótimo e não se observaram diferenças relevantes entre água ultrapura e água mineral engarrafada, evidenciando a potencial aplicabilidade do GO-PEI num contexto real. Os dados experimentais foram ajustados através da utilização dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich. O modelo que apresentou melhor desempenho foi o modelo de pseudo segunda ordem, inferindo-se, assim, que o mecanismo que controla a sorção é a quimiossorção. Os dados experimentais de equilíbrio foram ajustados com recurso aos modelos de Langmuir, Freundlich e SIPS e o modelo que melhor ajustou os dados foi o de SIPS. Foi estimada a capacidade máxima de sorção para os elementos, que variou entre  $5494 \pm 366 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $6876 \pm 1023 \mu\text{g g}^{-1}$  para o Y(III) e Eu(III), respetivamente. Os resultados obtidos indicam que se trata de um processo promissor, com remoções rápidas e elevadas para todos os elementos em estudo.



**keywords**

Rare earth elements, Sorption, Nanocomposites, Graphene, Removal, Modeling.

**abstract**

Rare earth elements (REE) are associated with technological development, and have become central to the world as we know it today. These elements are of difficult extraction from ores, which process is associated with negative environmental impacts, and present a high supply risk due to increasing demand. Thus, it becomes relevant to explore alternative ways of obtaining these elements. Water from mining activity, industrial effluent discharge and electronic waste, may be a secondary source for obtaining REE. Taking advantage of the potential of sorption, such as simplicity, versatility and economic viability, and of graphene-based nanocomposites, which have a high surface area, this dissertation aimed to recover REE from contaminated water. The elements under study were neodymium (Nd), europium (Eu), terbium (Tb), dysprosium (Dy) and yttrium (Y), being considered the most critical elements, and lanthanum (La) due to its diverse use. Multi-elemental systems, containing the elements in relatively low concentrations ( $100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) were selected to mimic real conditions, for which there are gaps detected in the literature.

Several sorbents based on graphene oxide were tested, and graphene oxide functionalized with polyethylenimine (GO-PEI) showed to be the most promising. Its structure, morphology and surface charge were studied by FTIR-ATR, SEM and PZ, respectively. Sorption assays included different parameters: sorbent dose, water type and initial pH of the solution. The results showed that for doses  $\geq 25 \text{ mg L}^{-1}$ , removals greater than 90 % are obtained, and that sorption is positively affected by the increase of sorbent dose. The pH 6 was considered optimal and no relevant differences were observed between ultrapure water and mineral bottled water, evidencing the potential applicability of GO-PEI in a real context. The experimental data were adjusted using the pseudo first order, pseudo second order and Elovich kinetic models. The model with the best performance was the pseudo second order model, thus inferring that the mechanism that controls sorption is chemisorption. The experimental equilibrium data were adjusted using the Langmuir, Freundlich and SIPS models and the best fit model was that achieved by the SIPS model. The maximum sorption capacity for the elements, were in the range of  $5494 \pm 366 \mu\text{g g}^{-1}$  to  $6876 \pm 1023 \mu\text{g g}^{-1}$  for Y (III) and Eu (III), respectively. The results indicate that this is a promising process, with fast and high removals for all elements under study.



# Índice

Índice de figuras .....	xiii
Índice de tabelas .....	xv
Nomenclatura .....	xvii
Abreviaturas .....	xix
1 – Introdução.....	1
1.1– Os elementos terras raras.....	1
1.1.1 – Propriedades dos elementos terras raras .....	2
1.1.2 – Origem dos elementos terras raras .....	2
1.1.3 - Processamento .....	3
1.1.4 - Aplicações .....	3
1.1.5 – Abundância e produção .....	5
1.1.6 – Reciclagem e recuperação .....	6
1.1.7 – Criticidade .....	7
1.1.8 – Lantânio, Neodímio, Európio, Térbio, Disprósio e Ítrio .....	7
1.2 – Métodos de remoção de contaminantes da água.....	10
1.3 - Adsorção .....	11
1.3.1 - Nanomateriais.....	12
1.3.2 - Grafeno .....	12
1.3.3 – Óxido de grafeno.....	13
1.3.4 – Nanocompósitos.....	14
1.4 – Recuperação das terras raras em estudo com materiais à base de óxido de grafeno .....	15
1.5 – Objetivos .....	18
2 – Materiais e métodos .....	19
2.1 – Equipamentos e reagentes .....	19
2.2 – Síntese e caracterização do material sorvente .....	20
2.2.1 – Síntese do GO-PEI.....	20
2.2.2 – Caracterização do GO-PEI por espectroscopia de infravermelhos com refletância total atenuada .....	21
2.2.3 - Caracterização por microscopia de varredura eletrônica .....	21
2.2.4 – Estudo do potencial zeta.....	21
2.3 – Ensaio de sorção.....	22
2.3.1 – Procedimento experimental .....	22

2.3.2 – Condições experimentais.....	24
2.4 - Quantificação dos contaminantes .....	26
2.4.1 – ICP-OES.....	26
2.4.2 – Componentes principais e funcionamento do ICP-OES.....	27
2.5 – Avaliação da capacidade de sorção dos materiais testados .....	28
2.6 – Modelação cinética .....	28
2.6.1– Modelo de pseudo primeira ordem (PFO) ou Lagergren .....	29
2.6.2 – Modelo de pseudo segunda ordem (PSO) .....	29
2.6.3 – Modelo de Elovich.....	30
2.7 – Isotérmicas de sorção .....	31
2.7.1 - Isotérmica de Langmuir .....	31
2.7.2 – Isotérmica de Freundlich .....	32
2.7.3 – Isotérmica de SIPS.....	32
3 - Resultados e discussão .....	33
3.1 – Seleção do material sorvente .....	33
3.2 – Caracterização do material GO-PEI.....	36
3.2.1 – FTIR-ATR .....	36
3.2.2 – SEM .....	37
3.2.3 – Determinação do PZ.....	37
3.3 – Influência de diversos parâmetros na sorção .....	38
3.3.1 – Efeito da dose de sorvente.....	38
3.3.2 – Efeito do tipo de água.....	41
3.3.3 – Efeito do pH da solução .....	43
3.4 – Modelação cinética .....	45
3.5 – Isotérmica de sorção.....	50
4 – Conclusão e perspectiva de trabalho futuro.....	53
5 – Referências bibliográficas .....	55
Anexo A – Resultados obtidos nos diferentes ensaios de sorção .....	61
Anexo B - Modelação cinética para o caso da sorção em água mineral engarrafada .....	68

## Índice de figuras

Figura 1: Localização das TR na tabela periódica (adaptado de IUPAC(2019)).....	1
Figura 2: Reservas de TR a nível mundial (Omodara et al., 2019). País; Toneladas; % da reserva global.....	5
Figura 3: Produção de TR a nível mundial (Omodara et al., 2019). País; Toneladas; % da produção global .....	5
Figura 4: Matriz de criticidade de TR a médio prazo (2015-2025) (U.S. Department of Energy, 2011). .....	7
Figura 5: Estrutura geral do Grafeno, GO e rGO (adaptado de Amieva et al.(2016)). .....	13
Figura 6: Estrutura do GO proposta por Lerf-Klinowski (retirada de Zhu et al.(2010))......	14
Figura 7: Montagem experimental usada nos ensaios de sorção. ....	23
Figura 8: ICP-OES Jobin Yvon Activa M (Foto do equipamento existente na UA(2015))......	26
Figura 9: Esquema geral do ICP-OES (adaptado de Welz e Vale (2005))......	27
Figura 10: Percentagem de remoção (R, %) de cada elemento ( $C_0=100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) de água ultrapura, em sistema multielementar, pH inicial=6, ao fim de 24 horas, utilizando 5 tipos diferentes de sorventes (GO-PEI, PEI-rGO, PEI-PD/rGO, DTC-GO e GO-SLK/CRG), com uma dose de $50 \text{ mg L}^{-1}$ . .....	34
Figura 11: Concentrações normalizadas das concentrações de cada elemento em água ultrapura, $C_0=100 \mu\text{g L}^{-1}$ , sistema multielementar, pH inicial=6, ao longo de 24h de contacto, utilizando diferentes doses ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ e $25 \text{ mg L}^{-1}$ ) e diferentes sorventes (GO-PEI e GO-SLK/CRG), onde: A- La(III); B- Nd(III); C- Eu(III); D- Tb(III); E- Dy(III); F- Y(III). As linhas a tracejado representam as soluções controlo com filtração (controlo filtrado) e sem filtração (controlo). .....	35
Figura 12: Espectro do PEI, GO e GO-PEI obtido por FTIR-ATR. ....	36
Figura 13: Imagem de SEM do GO-PEI a uma resolução de: A– $100 \mu\text{m}$ ; B– $200 \mu\text{m}$ . ....	37
Figura 14: Potencial zeta do GO-PEI em solução aquosa a diferentes valores de pH. ....	37
Figura 15: Concentrações normalizadas das TR em água ultrapura, $C_0=100 \mu\text{g L}^{-1}$ , sistema multielementar, ao longo de 24 horas de contacto, utilizando diferentes doses ( $5$ , $15$ e $25 \text{ mg L}^{-1}$ ) de GO-PEI, onde: A- La(III); B- Nd(III); C- Eu(III); D- Tb(III); E- Dy(III); F- Y(III). As linhas a tracejado representam as soluções controlo com filtração (controlo filtrado) e sem filtração (controlo). .....	39
Figura 16: Percentagem de remoção (R, %) de TR de água ultrapura, $C_0=100 \mu\text{g L}^{-1}$ , sistema multielementar, pH inicial=6, ao fim de 24 horas, utilizando diferentes doses de GO-PEI ( $5$ ; $10$ ; $15$ ; $25$ ; $50$ ; $75$ ; $100 \text{ mg L}^{-1}$ ). .....	41
Figura 17: Concentrações normalizadas das TR, $C_0=100 \mu\text{g L}^{-1}$ , sistema multielementar, pH inicial=6, em água ultrapura e água mineral engarrafada (garrafa), ao longo de 24 horas de contacto, utilizando uma dose de $25 \text{ mg L}^{-1}$ de GO-PEI, onde: A- La(III); B- Nd(III); C- Eu(III); D- Tb(III); E- Dy(III); F- Y(III). As linhas a tracejado correspondem às soluções controlo com filtração (controlo filtrado) e sem filtração (controlo). As barras de erro são omitidas de forma a facilitar a leitura. ...	42

Figura 18: Concentrações normalizadas das TR, numa solução de água mineral engarrafada, sistema multielementar e  $C_0=100 \mu\text{g L}^{-1}$ , ao longo de 24 horas de contacto, utilizando uma dose de  $25 \text{mg L}^{-1}$  de GO-PEI e diferentes valores de pH inicial (pH 4, pH 6 e pH 8), onde: A- La(III); B- Nd(III); C- Eu(III); D- Tb(III); E- Dy(III); F- Y(III). As linhas a tracejado representam as soluções controlo e controlo filtrado. As barras de erro são omitidas de forma facilitar a leitura.....45

Figura 19: Dados experimentais e modelação cinética segundo os modelos de PFO, PSO e Elovich, referentes à remoção de TR de água ultrapura,  $C_0=100 \mu\text{g L}^{-1}$ , sistema multielementar, pH inicial=6, utilizando uma dose de  $15 \text{mg L}^{-1}$  de GO-PEI, onde: A- La(III); B- Nd(III); C- Eu(III); D- Tb(III); E- Dy(III); F- Y(III).....46

Figura 20: Dados experimentais e modelação cinética segundo os modelos de PFO, PSO e Elovich, referentes à remoção de TR de água ultrapura, sistema multielementar, pH inicial=6, utilizando uma dose de  $25 \text{mg L}^{-1}$  de GO-PEI, onde: A- La(III); B- Nd(III); C- Eu(III); D- Tb(III); E- Dy(III); F- Y(III).....48

Figura 21: Dados experimentais e modelação das isotérmicas segundo os modelos de Langmuir, Freundlich e SIPS, utilizando-se GO-PEI para remover TR, em água ultrapura,  $C_0=100 \mu\text{g L}^{-1}$ , pH inicial=6, para os elementos: A- La(III); B- Nd(III); C- Eu(III); D- Tb(III); E- Dy(III); F- Y(III)..51



## Índice de tabelas

Tabela 1: Aplicações de TR por elemento (adaptado de Charalampides et al., (2015)).	4
Tabela 2: Distribuição de TR por tipo de aplicação, % em OTR, em 2012 (adaptado de Cardoso et al., (2019)).	4
Tabela 3: Propriedades das TR em estudo (The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2019b, 2019c, 2019d, 2019e, 2019f, 2019g).	9
Tabela 4: Revisão dos estudos recentes de recuperação de La, Nd, Eu, Tb, Dy e Y, utilizando materiais baseados em GO (adaptada de Cardoso et al.(2019)).	16
Tabela 5: Equipamentos utilizados nas diferentes etapas experimentais.	19
Tabela 6: Reagentes utilizados nas diferentes etapas experimentais.	20
Tabela 7: Condições experimentais utilizadas nos ensaios de sorção.	25
Tabela 8: Parâmetros cinéticos da modelação dos dados experimentais referentes à remoção de TR de água ultrapura, sistema multielementar, pH inicial=6, utilizando as doses de 15 e 25 mg L <sup>-1</sup> de GO-PEI. São considerados os modelos PFO, PSO e Elovich (Elo). A negrito estão os dados do melhor ajuste.	49
Tabela 9: Parâmetros obtidos através da modelação dos dados experimentais para as isotérmicas de Langmuir (L), Freundlich (F) e SIPS (S) e parâmetros referentes à qualidade dos ajustes. Os dados do modelo com melhor ajuste encontram-se a negrito.	52
Tabela 10: Modelo que melhor descreve a sorção das TR em estudo por outros sorventes referidos na literatura e capacidade máxima de sorção desses sorventes.	52



## Nomenclatura

Símbolo	Definição	Unidades
$C_0$	Concentração inicial do contaminante	$\mu\text{g L}^{-1}$
$C_E$	Concentração em equilíbrio do contaminante	$\mu\text{g L}^{-1}$
$C_t$	Concentração do contaminante num tempo t	$\mu\text{g L}^{-1}$
$E_a$	Energia de ativação	$\text{J mol}^{-1}$
$K_F$	Constante de equilíbrio de Freundlich	$\mu\text{g}^{(1-\frac{1}{n})} \text{L}^{(\frac{1}{n})} \text{g}^{-1}$
$K_L$	Constante de equilíbrio de Langmuir	$\text{L } \mu\text{g}^{-1}$
$K_S$	Constante de SIPS relacionada com a energia de sorção	$(\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{\frac{1}{n}}$
$k_1$	Constante de velocidade de sorção para a reação de pseudo primeira ordem	$\text{h}^{-1}$
$k_2$	Constante de velocidade de sorção para a reação de pseudo segunda ordem	$\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{h}^{-1}$
$k_{ad}$	Constante de adsorção	$\text{L mg}^{-1} \text{s}^{-1}$
m	Massa de sorvente	g ou mg
n	Parâmetro de Freundlich	
ppm	Partes por milhão	$\text{mg L}^{-1}$
$q_e$	Quantidade de contaminante sorvido por grama de sorvente no equilíbrio	$\mu\text{g g}^{-1}$
$q_m$	Capacidade de sorção máxima	$\text{mg g}^{-1}$ ou $\mu\text{g g}^{-1}$
$q_t$	Quantidade de contaminante sorvido por grama de sorvente num dado tempo t	$\text{mg g}^{-1}$ ou $\mu\text{g g}^{-1}$
R	Constante de gás ideal	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R(%)	Percentagem de remoção	%
T	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$ ou K
T	Tempo	h
V	Volume de solução	L
$\alpha$	Velocidade inicial de sorção	$\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$
$\beta$	Constante de dessorção	$\text{g } \mu\text{g}^{-1}$



## Abreviaturas

Abreviatura	Designação
CVD	Deposição química em fase vapor
DTC-GO	Óxido de grafeno funcionalizado com ditiocarbamato
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de disprósio (III)
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de európio (III)
Eu(OH) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	Hidróxido de európio dihidratado
FTIR-ATR	Espectroscopia de infravermelhos com refletância total atenuada
GO	Óxido de grafeno
GONS	Nanofolhas de óxido de grafeno
GO-OSO <sub>3</sub> H	Óxido de grafeno sulfonado
GO-PEI	Óxido de grafeno funcionalizado com polietilenoimina
GO-SKL/CRG	Óxido de grafeno funcionalizado com sílica e carragenano
GTiP	Óxido de grafeno funcionalizado com fosfato de titânio
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
ICP	Plasma acoplado indutivamente
ICP-MS	Espectrômetro de massa com plasma acoplado indutivamente
ICP-OES	Espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KClO <sub>3</sub>	Clorato de potássio
KMnO <sub>4</sub>	Permanganato de potássio
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de lantânio (III)
LCA	Laboratório Central de Análises
LD	Limites de deteção
M	Sorvato
MGO	Óxido de grafeno magnético
MPANI-GO	Óxido de grafeno funcionalizado com óxido de ferro, dióxido de silício e polianilina
MS	Concentração de sorvato em locais de sorção
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Tetróxido de nitrogénio
NaClO <sub>4</sub>	Perclorato de sódio
NaNO <sub>3</sub>	Nitrato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NO <sub>2</sub>	Dióxido de azoto
OTR	Óxidos de terras raras
PANI@GO	Óxido de grafeno funcionalizado com polianilina
PCZ	Ponto de carga zero
PEI	Polietilenoimina
PEI-PD/RGO	Óxido de grafeno reduzido funcionalizado com o copolímero de polidopamina e polietilenoimina
PEI-RGO	Óxido de grafeno reduzido funcionalizado com polietilenoimina
PFO	Pseudo primeira ordem
PSO	Pseudo segunda ordem
PZ	Potencial zeta
R <sup>2</sup>	Coefficiente de determinação
RMN	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
rpm	Rotações por minuto

S	Locais de sorção
$S_{y,x}$	Resíduos do modelo de ajuste
SEM	Microscopia por varredura eletrônica
$Tb_2O_3$	Óxido de térbio (III)
$Tb_4O_7$	Óxido de térbio
TbO	Óxido de térbio (IV)
TR	Terras raras
TRL	Terras raras leves
TRM	Terras raras médias
TRP	Terras raras pesadas
$Y_2O_3$	Óxido de ítrio (III)

# 1 – Introdução

## 1.1– Os elementos terras raras

As terras raras (TR), segundo a definição atribuída pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), são constituídas pelos 15 lantanídeos mais o escândio (Sc) e o ítrio (Y) (Jowitt et al., 2018). Estes elementos, em função do número atómico, são comumente divididos em duas categorias: terras raras leves (TRL) e terras raras pesadas (TRP) (Hu et al., 2017).

As TRL são constituídas pelo lantânio (La), cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm) e samário (Sm), os elementos com número atómico entre 57 e 62. Por sua vez, as TRP são constituídas pelo európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu), os elementos com número atómico entre 63 e 71 (Omodara et al., 2019). O grupo das TRL também é conhecido como o grupo Ce, onde o Sc é incluído, enquanto o grupo TRP também é conhecido como o grupo Y (Hidayah e Abidin, 2018). Alguns autores consideram uma categoria intermédia, designada de terras raras médias (TRM) e que contém Sm, Eu e Gd (Hidayah e Abidin, 2018).

O Pm é obtido por métodos sintéticos e não existe na natureza (Hu et al., 2017). Enquanto o Y, apesar de ser mais leve que as TRL, é incluído nas TRP devido às suas associações químicas e físicas com estes elementos, em depósitos naturais (Riesgo García et al., 2017). De uma forma geral, as TRL são mais abundantes que as TRP (Paulick e Machacek, 2017).

A localização das TR na tabela periódica pode ser visualizada na Figura 1.

**IUPAC Periodic Table of the Elements**

1	2	3										4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18									
H	He											B	C	N	O	F	Ne																		
Li	Be	Sc										Al	Si	P	S	Cl	Ar																		
Na	Mg	Y										Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Figura 1: Localização das TR na tabela periódica (adaptado de IUPAC(2019)).

### 1.1.1 – Propriedades dos elementos terras raras

As terras raras possuem propriedades incomuns, que se devem principalmente à sua estrutura atômica, em particular às configurações dos seus eletrões, que difere dos outros elementos (Afonso, 2017). Os lantanídeos possuem configurações eletrónicas especiais. Normalmente, os eletrões estão na orbital externa, preenchendo essa camada, mas, no caso dos lantanídeos, não é essa camada que acolhe os eletrões, mas, sim, uma orbital interna: a orbital 4f (Afonso, 2017). Os eletrões 4f não participam diretamente na ligação com outros elementos quando um composto é formado. Por isso, os lantanídeos são quimicamente semelhantes, ocorrem juntos e são difíceis de separar (The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2019a). A sua semelhança química também é atribuída ao facto de serem predominantemente espécies trivalentes (Aide e Aide, 2012). Outra característica dos lantanídeos é o facto do seu raio iónico diminuir mais do que é expectável à medida que aumenta o número atómico. Este fenómeno, conhecido como contração dos lantanídeos, contribui para as propriedades únicas das terras raras (Richard e Fan, 2018).

Apesar das semelhanças descritas, as TR apresentam propriedades eletrónicas, metalúrgicas, magnéticas, óticas e catalíticas distintas e úteis para uma ampla gama de aplicações (Anastopoulos et al., 2016).

### 1.1.2 – Origem dos elementos terras raras

Estes elementos ocorrem na natureza como óxidos de terras raras (OTR) dentro de minerais e são transformados em metais e outros compostos através de processos metalúrgicos (Rollat et al., 2016). Apesar do termo “raro” na nomenclatura, as terras raras não são raras na crosta terrestre, excedendo, inclusive, elementos amplamente utilizados como o cobre (Cu), zinco (Zn), níquel (Ni) e chumbo (Pb) (Golev et al., 2014). Estão presentes em mais de 200 minerais, mas, na maioria dos casos, a sua concentração é baixa, variando entre 10 e 300 ppm. Em função do conteúdo de TR presente, os minerais são divididos em diferentes grupos (Jha et al., 2016; Mihajlovic e Rinklebe, 2018). A produção desses elementos é feita, principalmente, a partir de seis grupos de minerais:

- Bastnasita [(Ce,La)(CO<sub>3</sub>)F]
- Monazita [(Ce, La)(PO<sub>4</sub>)]
- Xenótimo (YPO<sub>4</sub>)
- Loparite [(Ce, Na, Ca)(Ti, Nb)O<sub>3</sub>]
- Apatite [(Ca, TR, Sr, Na, K)3Ca<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)3(FOH)]
- Argilas Iónicas.

Entre os minerais referidos, os três primeiros – Bastnasita, Monazita e Xenótimo – são as fontes mais importantes, representando cerca de 95 % das reservas de TR no mundo (Golev et al., 2014).



### 1.1.3 - Processamento

O processamento de terras raras a partir das minas é um processo complexo, que envolve muitas etapas e afeta as decisões económicas da indústria (Golev et al., 2014).

Em primeiro lugar, existe uma prospeção para identificar locais de potencial depósito de TR (Suli et al., 2017). Seguidamente, ocorre a etapa de mineração, em que os minerais que contêm esses elementos são recuperados da rocha onde estão incorporados, via fragmentação e separação física (Golev et al., 2014; Suli et al., 2017). Segundo Liu e Bongaerts (2014), a maioria das TR é extraída por três técnicas convencionais: mineração de superfície (terra aberta), mineração subterrânea ou lixiviação *in situ*. A terceira etapa consiste no processo de beneficiação dos minerais que contêm terras raras. Nesta etapa, ocorre a separação física com o objetivo de remover impurezas ou aumentar a concentração do produto desejado. A separação de óxidos de terras raras dos minerais pode dar-se por flutuação de espuma, separação magnética, separação por gravidade e separação eletrostática. O processo de beneficiação termina com a desidratação dos minerais. O quarto passo, também conhecido como *cracking*, requer tratamento químico, que pode ocorrer por duas rotas distintas: tratamento ácido e tratamento alcalino. Ambas as rotas têm como finalidade aumentar a concentração dos óxidos de terras raras. Por fim, ocorre o processo de separação com o objetivo de purificar individualmente os OTR. Existem várias técnicas possíveis, no entanto, extração por solventes, permuta iónica, extração por fluido supercrítico, biossorção e eletroextração são as cinco técnicas mais populares (Golev et al., 2014; Suli et al., 2017).

A mineração e processamento de TR geralmente resulta em impactos ambientais significativos. Vários depósitos estão associados a altas concentrações de elementos radioativos como o urânio (U) e o tório (Th). Além disso, o processamento requer elevado consumo de água e de energia, e a utilização de químicos (Golev et al., 2014).

### 1.1.4 - Aplicações

As propriedades únicas tornam as terras raras cruciais em muitas áreas. Originalmente, estes elementos eram amplamente utilizados em setores tradicionais, como o setor metalúrgico, setor do petróleo, setor têxtil ou setor da agricultura. Com o desenvolvimento do conhecimento e da tecnologia, passaram a surgir em aplicações de alta tecnologia como carros híbridos, turbinas eólicas, lâmpadas fluorescentes compactas, televisores de tela plana, telemóveis, discos rígidos ou tecnologia de defesa (Chen e Zheng, 2019).

Em 2011, mercados como, por exemplo, os dos catalisadores, fabricação de vidro, iluminação e aplicações metalúrgicas representavam 59 % do consumo de TR, enquanto mercados emergentes, como, por exemplo, ímanes permanentes, baterias e cerâmicas, representavam a restante parte (Charalampides et al., 2015; Jowitt et al., 2018). Em 2012, foi estimado que as quatro principais

aplicações – ímanes, metalúrgica, catalisadores e polimento – representavam cerca de 3/4 do uso total (Cardoso et al., 2019).

Na Tabela 1, encontram-se algumas das aplicações desses elementos e, na Tabela 2, pode-se visualizar a distribuição do uso de TR por tipo de aplicação.

**Tabela 1: Aplicações de TR por elemento (adaptado de Charalampides et al., (2015)).**

<b>Elemento</b>	<b>Aplicações</b>
Sc	Ligas Al-Sc alta resistência; tubos de feixes de elétrons
Y	Capacitores; fósforos; filtros de micro-ondas; vidros; radares; lasers e supercondutores
La	Vidros; cerâmicas; catalisadores de automóveis; fósforos; pigmentos; acumuladores
Ce	Pós de polimento; cerâmicas; fósforos; vidros; catalisadores; pigmentos; “mish metal”
Pr	Cerâmicas; vidros e pigmentos
Nd	Ímanes permanentes; catalisadores; filtros infravermelhos; pigmentos; lasers
Pm	Fontes para aparelhos de medição; mini baterias nucleares; fósforos
Sm	Ímanes permanentes; filtros de micro-ondas; indústria nuclear
Eu	Fósforos
Gd	Visualização de imagens médicas; detecção ótica e magnética; cristal cintilador
Tb	Fósforos
Dy	Fósforos; cerâmicas; indústria nuclear
Ho	Cerâmicas; lasers; indústria nuclear
Er	Cerâmicas; corantes; lasers; indústria nuclear
Tm	Tubos de feixes de elétrons; visualização de imagens médicas
Yb	Metalúrgicas; indústria química
Lu	Cristal cintilador

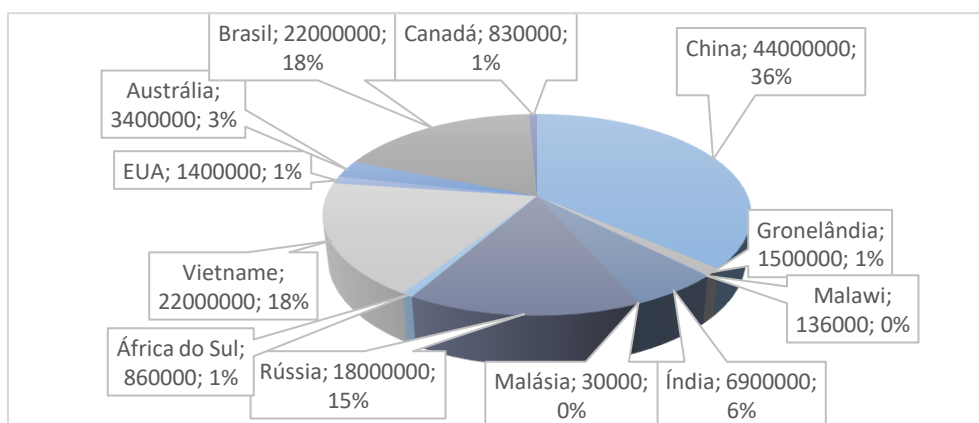
**Tabela 2: Distribuição de TR por tipo de aplicação, % em OTR, em 2012 (adaptado de Cardoso et al., (2019)).**

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Er	Y	Outros <sup>(1)</sup>	Todas as TR
Ímanes	0	0	73	89	97	0	35	24	98	0	0	0	20
Baterias	26	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	8
Metalúrgicas	10	19	4	2	0	0	28	0	0	0	0	0	11
Catalisadores	45	18	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	20
Polimento	1	36	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	15
Vidro	5	12	0	1	0	0	0	0	0	72	0	0	7
Fósforos	1	4	12	1	0	96	23	71	0	25	79	0	9
Cerâmica	1	1	7	4	0	0	0	0	0	0	21	0	3
Outras	9	8	2	0	3	4	14	5	2	3	0	100	6

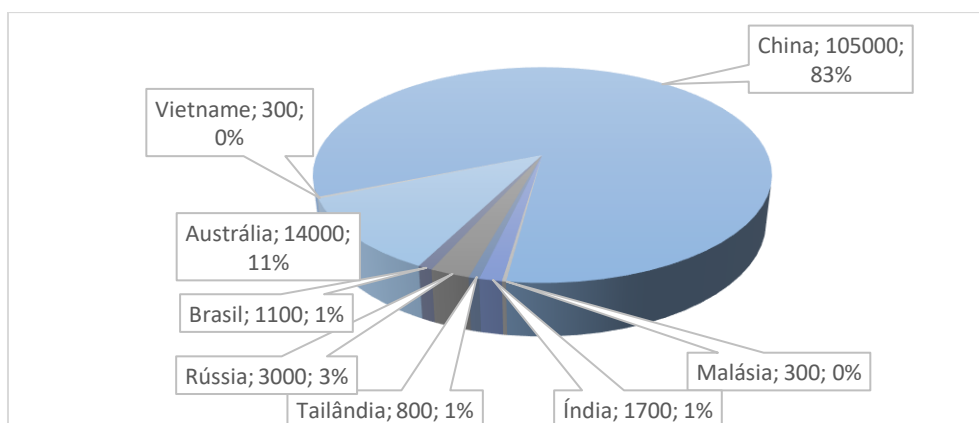
<sup>(1)</sup> refere-se ao Ho, Tm, Yb e Lu.

### 1.1.5 – Abundância e produção

Atualmente, existem cerca de 120 milhões de toneladas de reservas de terras raras em todo o mundo, sendo a China o país com mais reservas, com cerca de 36 %. É estimado que a abundância crustal total desses elementos seja 9,2 ppm. Relativamente à produção global das minas, a China é o maior produtor com 105000 toneladas, 83 % do total, seguido da Austrália com cerca de 11 % (Omodara et al., 2019). A distribuição de reservas de TR e a produção desses elementos a nível mundial é apresentada na Figura 2 e Figura 3, respetivamente.



**Figura 2: Reservas de TR a nível mundial (Omodara et al., 2019). País; Toneladas; % da reserva global.**



**Figura 3: Produção de TR a nível mundial (Omodara et al., 2019). País; Toneladas; % da produção global**

Este quase monopólio da parte da China torna o mercado vulnerável e suscetível à volatilidade dos preços. Em 2011, por exemplo, algumas TR experimentaram um aumento de 10 vezes o preço normal. Esse aumento deveu-se às dificuldades inerentes às quotas de exportação e consequente aumento da especulação de preços. Embora nos anos seguintes a especulação tenha diminuído, os preços fixaram-se em valores superiores aos praticados antes de 2011. Por esse motivo,

os países consumidores começaram a adotar estratégias para minimizar essa dependência (Gueroult et al., 2018; Rollat et al., 2016). Algumas das estratégias mais proeminentes são: substituição de TR críticas por metais menos críticos, investimento em mineração primária sustentável de antigos e novos depósitos de TR e investimento em recursos secundários de TR (Binnemans et al., 2013).

A crescente popularidade de carros híbridos e elétricos, turbinas eólicas e lâmpadas fluorescentes compactas tem provocado um aumento da procura e preço desses elementos. O aumento da procura de TR específicas pode provocar sobreprodução de elementos menos procurados, levando à necessidade de os armazenar, algo que acarreta custos. Por outro lado, pode também haver elementos com disponibilidade limitada, mas que estão com grande procura. Esse problema é designado de “problema de balanço”. Infelizmente, um mercado equilibrado é difícil de obter devido às rápidas mudanças, ao nível da procura, provocadas pela evolução tecnológica (Binnemans et al., 2013; Golev et al., 2014).

### **1.1.6 – Reciclagem e recuperação**

A ausência de depósitos primários rentáveis e operacionais está a forçar alguns países a depender da reciclagem de terras raras através de sucatas pré-consumo, resíduos industriais e produtos em fim de vida. Isso pode reduzir os desafios ambientais associados à mineração e processamento desses elementos (Jha et al., 2016). Além disso, a reciclagem de TR poderá trazer vantagens como a utilização eficiente dos recursos naturais e aumento da oferta dos elementos mais críticos, podendo, então, ser uma das soluções para o já descrito “problema de balanço” (Binnemans et al., 2013; Binnemans e Jones, 2015). No entanto, devido à inexistência de um sistema de recolha eficaz, dificuldades tecnológicas e devido à falta de incentivos, estima-se que a reciclagem, apesar da existência de bastante literatura (principalmente à escala laboratorial), seja inferior a 1 % (Binnemans et al., 2013; Jha et al., 2016).

Entre as fontes secundárias de TR, a água poderá constituir uma das soluções para a obtenção desses elementos. Esse recurso normalmente contém concentrações baixas de TR, mas, devido às atividades de mineração, descarga de efluentes industriais e lixo eletrónico, as concentrações desses elementos na água tem crescido significativamente (Liang et al., 2014). Atualmente, já existem alguns trabalhos a relatar a presença desses elementos em águas dos rios e águas residuais (Afonso, 2017). Por exemplo, o rio Sidaosha, que possui o maior nível de TR, apresenta uma concentração de  $31524 \mu\text{g L}^{-1}$  de TR em partículas suspensas e  $30461 \mu\text{g L}^{-1}$  de TR em sedimentos superficiais. Por sua vez, a concentração mais alta desses elementos em águas dos poços, na China, é  $130 \mu\text{g L}^{-1}$  (Liang et al., 2014). Apesar desses valores serem baixos quando comparados com a concentração de TR existente em recursos primários, o desenvolvimento de tecnologia para a recuperação eficiente desses elementos poderá tornar a água uma fonte secundária apelativa (Afonso, 2017).

### 1.1.7 – Criticidade

As terras raras são classificadas como elementos críticos em vários países, como, por exemplo, Estados Unidos da América (EUA), Japão, Coreia do Sul e países do Reino Unido e da União Europeia (UE) (Golev et al., 2014). Essa classificação deve-se ao facto de serem essenciais em diversos setores industriais estratégicos (Rollat et al., 2016).

A União Europeia, no relatório *Critical Raw Materials for the European Union*, relaciona o risco de fornecimento de diversas matérias-primas com a sua importância económica, avaliando os elementos mais críticos. Em 2017, foram avaliadas 58 matérias-primas individuais e 3 grupos de matérias-primas (as TR foram avaliadas enquanto grupo, sendo divididas em TRL e TRP), e tanto as TRL como as TRP foram consideradas dos elementos mais críticos. (European Union, 2017)

A avaliação individual da criticidade desses elementos foi realizada pelo Departamento de Energia dos EUA, no relatório *Critical Materials Strategy*, em 2011. Nesse relatório, os EUA correlacionam a importância de vários materiais para a obtenção de tecnologia de energia limpa e o risco de fornecimento de cada elemento, sendo esses parâmetros avaliados qualitativamente de 1 a 4, numa matriz a curto e a médio prazo. Em função da sua criticidade, esses materiais são classificados em três categorias: elementos não críticos, elementos quase críticos e elementos críticos. Considerando apenas as TR, o resultado a médio prazo (5 a 15 anos), tal como se pode verificar na Figura 4, indica que existem 5 elementos críticos: Dy, Tb, Nd, Eu e Y, sendo o Dy o mais crítico (U.S. Department of Energy, 2011).

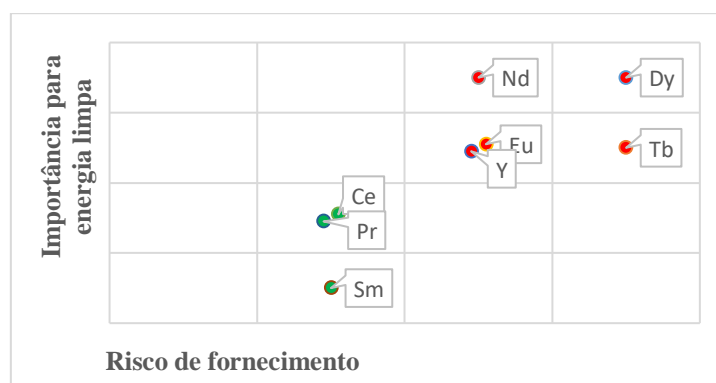


Figura 4: Matriz de criticidade de TR a médio prazo (2015-2025) (U.S. Department of Energy, 2011).

### 1.1.8 – Lantânio, Neodímio, Európio, Térbio, Disprósio e Ítrio

Devido à sua criticidade, o Nd, Eu, Tb, Dy e Y são elementos em estudo nesta dissertação. Além desses elementos, o La, devido à sua diversificada utilização, também é estudado. Nesta secção, esses elementos são alvo de uma pequena descrição para melhor compreensão das suas características e propriedades.

### **Lantânio**

Foi descoberto como óxido (lantana), em 1839, por Carl Gustaf Mosander. Ocorre nos minerais monazita e bastnasita. É tão abundante como cobalto (Co) na crosta continental superior. Este elemento, na sua forma pura, é um metal branco prateado, dúctil, maleável e macio o suficiente para ser cortado com uma faca. É a segunda TR mais reativa, a seguir ao Eu. Oxida no ar à temperatura ambiente para formar  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Reage lentamente com a água. Nos compostos, o La exibe apenas um estado de oxidação, +3. Possui o maior raio iónico de TR na forma trivalente (The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2019b).

### **Neodímio**

Foi descoberto, em 1885, pelo químico austríaco Carl Auer von Welsbach. Ocorre nos minerais monazita e bastnasita e é produto de fissão nuclear. É das TR mais abundantes, sendo apenas superado pelo Ce, La e Y. É mais de duas vezes abundante na crosta terrestre do que o Pb e cerca de metade do Cu. Na sua forma pura, é um metal branco prateado, dúctil e maleável. Oxida prontamente no ar, formando  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  que se fragmenta facilmente e expõe o metal a uma oxidação adicional. Na maioria dos seus compostos, está no estado de oxidação +3, sendo o ião  $\text{Nd}^{3+}$  estável em água. Apesar disso, em alguns compostos pode estar no estado de oxidação +2, sendo o ião  $\text{Nd}^{2+}$  instável em água (The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2019c).

### **Európio**

Foi descoberto, em 1901, pelo químico francês Eugène-Anatole Demarçay, sendo designado Europa. É uma das TR menos abundantes e ocorre em quantidades mínimas em minerais como a bastnasita e a monazita e também nos produtos de fissão nuclear. Este elemento, na sua forma pura, é prateado, mas torna-se opaco quando exposto ao ar, pois oxida-se prontamente para formar  $\text{Eu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Reage rapidamente com a água. Normalmente, é separado das outras TR por redução ao estado de oxidação +2. Trata-se do elemento menos denso, mais macio, mais volátil da série dos lantanídeos (The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2019d).

### **Térbio**

Foi descoberto, em 1843, pelo químico sueco Carl Gustaf Mosander, numa fração de TRP chamada ítria, mas o seu composto puro não foi preparado até 1905. Ocorre em muitos minerais, mas é quase exclusivamente obtido a partir de bastnasita e argilas iónicas de laterita. Também é encontrado em produtos de fissão nuclear. É das TR menos abundantes, sendo a sua abundância aproximadamente a mesma do Tálho (Tl). É um metal branco prateado, moderadamente duro, que na sua forma pura é estável em contacto com o ar. Mesmo a altas temperaturas, é relativamente estável ao ar, devido à formação de uma camada de óxido escuro (composto de  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  e  $\text{TbO}_2$ ). É das poucas TR a apresentar estado de oxidação +4, além do estado +3 (The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2019e).

## Disprósio

Foi descoberto pelo químico francês Paul-Émile Lecoq de Boisbaudran, em 1886, associado ao Ho e outros lantanídeos pesados, mas foi Georges Urbain, em 1906, que conseguiu preparar uma fração razoavelmente pura. Ocorre nas argilas iónicas da laterite, xenótimo, entre outros minerais. Também ocorre nos produtos da fissão nuclear. É um metal branco prateado e relativamente duro. É bastante estável no ar, permanecendo brilhante à temperatura ambiente. Reage lentamente com a água. Apresenta estado de oxidação +3, sendo que os seus compostos apresentam uma cor amarelo pálido (The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2019f).

## Ítrio

Em 1794, o químico finlandês Johan Gadolin isolou a ítria, uma nova TR ou óxido metálico, de um mineral encontrado em Ytterby, na Suécia. A ítria revelou-se uma mistura de óxidos dos quais, ao longo de mais de um século, nove elementos (Y, Sc e TRP) foram separados. Ocorre essencialmente em minérios de TRP, como argilas iónicas de laterite, gadolinite, euxenite e xenótimo, entre outros. Também ocorre em produtos de fissão nuclear. É a segunda TR mais abundante nas rochas ígneas da crosta terrestre, apenas atrás do Ce, e é duas vezes mais abundante que o Pb. É um metal branco prateado, moderadamente suave e dúctil. É bastante estável em contacto com o ar, sendo que a oxidação rápida começa acima de, aproximadamente, 450°C, resultando em Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Apresenta estado de oxidação +3 (The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2019g).

Algumas das propriedades desses elementos podem ser consultadas na Tabela 3.

**Tabela 3: Propriedades das TR em estudo (The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2019b, 2019c, 2019d, 2019e, 2019f, 2019g).**

	<b>La</b>	<b>Nd</b>	<b>Eu</b>	<b>Tb</b>	<b>Dy</b>	<b>Y</b>
Número atómico	57	60	63	65	66	39
Massa atómica (u)	138,9	144,2	152	158,9	162,5	88,9
Ponto de fusão (°C)	918	1021	822	1356	1412	1522
Ponto de ebulição (°C)	3464	3074	1527	3230	2567	3345
Estado de oxidação	+3	+2 (raro, instável), +3	+2, +3	+4, +3	+3	+3
Configuração eletrónica	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>	[Kr]4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>

## 1.2 – Métodos de remoção de contaminantes da água

A remoção de contaminantes da água pode ser feita através de vários métodos, cuja escolha depende de vários fatores, tais como o grau de contaminação, energia requerida, mão-de-obra, disponibilidade dos produtos químicos, acessibilidade ou custos (Sharma e Bhattacharya, 2017).

De seguida, são apresentados, sucintamente, alguns dos métodos mais comuns, bem como algumas das suas vantagens e desvantagens. A adsorção, dada a sua importância ao longo deste trabalho, será descrita de forma mais abrangente no tópico seguinte.

### **Precipitação** (Crini e Lichtfouse, 2019; Santos, 2017; Sharma e Bhattacharya, 2017)

São adicionados reagentes à solução com o objetivo de formar precipitados. A separação dá-se através da diferença de solubilidades.

#### Vantagens:

- Tecnologia simples;
- Método economicamente vantajoso e eficiente;
- Grande parte dos metais podem ser removidos;

#### Desvantagens:

- Requer fornecimento de produtos químicos;
- Formação de resíduos;
- Problemas de eliminação;

### **Permuta iónica** (Crini e Lichtfouse, 2019; Kumar e Jain, 2013)

Substância insolúvel que pode trocar alguns dos seus iões por iões com carga semelhante, originários de um meio com o qual essa espécie está em contacto.

#### Vantagens:

- Técnica simples e com baixos custos de arranque;
- Processo de regeneração simples e resinas conservadas por muitos anos;
- Processo rápido e eficiente;

#### Desvantagens:

- Limitações na concentração de efluente;
- Geração de resíduos como resultado da regeneração;
- Desempenho sensível ao pH;

### **Métodos eletroquímicos** (Chopra et al., 2011; Crini e Lichtfouse, 2019; Feng et al., 2016)

Aplicação de corrente elétrica, provocando a ida dos iões positivos para os cátodos e dos iões negativos para o ânodo. Nos elétrodos, os catiões são reduzidos e os aniões oxidados.



#### Vantagens:

- Compatibilidade ambiental;
- Versatilidade;
- Tecnologia eficiente para remoção de metais valiosos;

#### Desvantagens:

- Elevado custo inicial do equipamento;
- Elevado custo de manutenção;
- Deposição de resíduos nos eletrodos;

### **1.3 - Adsorção**

A adsorção é, resumidamente, um fenómeno que envolve a ligação de contaminantes (adsorvato) à superfície de um sólido (adsorvente). Este processo superficial ocorre por via de forças físicas e químicas e é afetado por diferentes parâmetros experimentais como concentração e natureza do adsorvato, dose de adsorvente, pH da solução, tempo de contacto, temperatura e presença de outros contaminantes (Basheer, 2018).

No equilíbrio, a ligação entre a quantidade de contaminante adsorvido e a quantidade de adsorvente na água é chamada de isotérmica de adsorção. Os dados de adsorção são tratados por diversos modelos isotérmicos como, por exemplo, Langmuir, Freundlich e SIPS. Por sua vez, a cinética estuda-se determinando a energia livre, entalpia, entropia e energia de ativação. A adsorção é desenvolvida a nível piloto e só posteriormente utilizada a nível industrial (Basheer, 2018).

A adsorção, de todas as tecnologias conhecidas, é globalmente a mais promissora para águas residuais devido à sua versatilidade, viabilidade económica e larga aplicabilidade. É, também, fácil de implementar com diversos métodos de deteção, oferece alta pré-concentração ou fator de enriquecimento e permite uma separação rápida e elevada recuperação das espécies alvo. Além disso, pode ser facilmente conjugada com técnicas analíticas automatizadas. Trata-se de uma técnica que provou ser eficaz e conveniente na separação/pré-concentração de terras raras (Ashour et al., 2017; Chowdhury e Balasubramanian, 2014).

O carvão ativado é o adsorvente preferido devido à sua estrutura altamente porosa e grande área superficial, sendo utilizado na remoção de diferentes tipos de contaminantes. No entanto, devido a restrições financeiras, o seu uso é condicionado, existindo necessidade de procurar alternativas mais baratas. Nesse sentido, os nanomateriais têm recebido cada vez mais ênfase pois, além de possuírem elevadas áreas superficiais, podem agregar vários grupos funcionais na superfície, o que favorece a interação com as espécies a remover (Ashour et al., 2017; Chowdhury e Balasubramanian, 2014).

### 1.3.1 - Nanomateriais

Os nanomateriais são a estrutura mais pequena desenvolvida pelo ser humano, tendo uma dimensão inferior a 100 nm. Existem sob várias formas, tais como nanofios, nanotubos, filmes, partículas, pontos quânticos e colóides. Em termos do tratamento de águas residuais, foram desenvolvidos nanomateriais ecológicos e de baixo custo com funcionalidades únicas para a potencial descontaminação de efluentes, águas superficiais e águas subterrâneas. Com base na sua natureza, os nanomateriais podem ser classificados como: nanoadsorventes, nanocatalisadores e nanomembranas.(Anjum et al., 2016). Os nanomateriais baseados no grafeno possuem propriedades físicas e químicas únicas, emergindo, assim, como um “material maravilhoso” com inúmeras aplicações (Ashour et al., 2017; Chowdhury e Balasubramanian, 2014).

### 1.3.2 - Grafeno

O grafeno, alótropo do carbono e material mais fino e forte que é conhecido, consiste numa camada bidimensional (2D) formada por átomos de carbono com estrutura cristalina hexagonal e ligações do tipo  $sp^2$  (Anjum et al., 2016; Lim et al., 2018; Mohan et al., 2018). Possui uma elevada área superficial ( $2630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), elevado módulo de Young ( $\sim 1,0 \text{ TPa}$ ), mobilidade eletrónica, transmitância ótica ( $\sim 97,7 \%$ ), condutividade térmica ( $\sim 5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), ductilidade e resistência mecânica. Devido a estas propriedades fascinantes, a sua utilização e correspondente interesse científico tem aumentado. A sua gama de aplicações inclui: nanoeletrónica, compósitos estruturais, polímeros condutores, elétrodos de baterias, supercapacitores, tintas imprimíveis, artigos antibacterianos e tecnologias biomédicas.(Chowdhury e Balasubramanian, 2014; Lim et al., 2018; Mohan et al., 2018; Zhu et al., 2010).

Além das propriedades referidas anteriormente, o método de preparação de grafeno também deve ser tido em conta. Existem duas abordagens diferentes de preparação de grafeno, a abordagem top-down e a abordagem bottom-up (Lim et al., 2018).

A abordagem do tipo top-down tem como base a quebra das ligações Van der Waals interplanares da grafite, de forma a obter folhas bidimensionais com uma só camada de átomos de carbono distribuídos de forma hexagonal e com ligações covalentes entre si. Neste tipo de abordagem, incluem-se métodos como a esfoliação mecânica, esfoliação química e a síntese química. Por sua vez, a abordagem do tipo bottom-up consiste no crescimento do grafeno através da união de unidades estruturais básicas. Fazem parte deste grupo de técnicas: pirólise, crescimento epitaxial, deposição química em fase de vapor (CVD), entre outras. O grafeno obtido através de métodos do tipo top-down apresenta menor complexidade, maior pureza e qualidade. Em contrapartida, o grafeno obtido através de métodos do tipo bottom-up é mais controlável, mas apresenta maior complexidade

e custos, sendo apenas adequado para a utilização a nível industrial (Gonçalves, 2012; Lim et al., 2018).

O termo grafeno tem sido, comumente, utilizado de forma ampla, abrangendo não só o composto original, mas também a sua família. Neste trabalho, além do grafeno, são utilizados o óxido de grafeno (GO) e o óxido de grafeno reduzido (rGO), cuja estrutura geral se encontra na Figura 5.

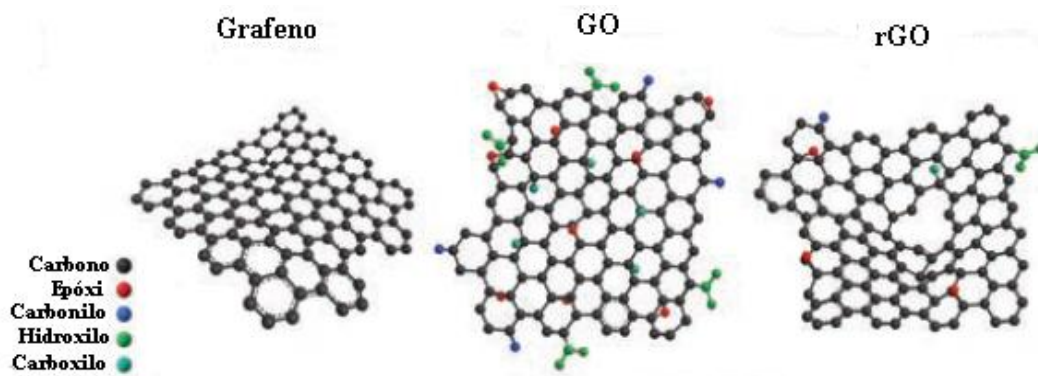


Figura 5: Estrutura geral do Grafeno, GO e rGO (adaptado de Amieva et al.(2016)).

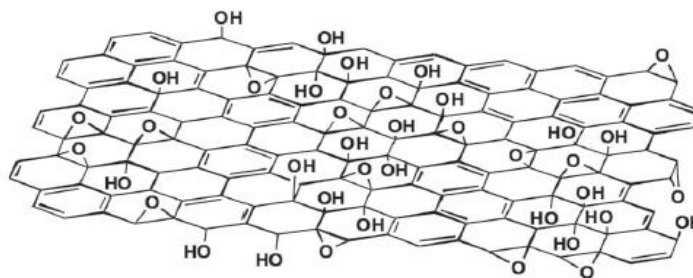
### 1.3.3 – Óxido de grafeno

O óxido de grafeno (GO) é um nanomaterial de carbono, com estrutura bidimensional, produzido por oxidação da grafite por via química (Anjum et al., 2016).

Este composto tem a estrutura base do grafeno com a adição de vários grupos que contêm oxigénio como, por exemplo, grupo hidroxilo, carboxilo e epóxi. Esses grupos oferecem excelente solubilidade em água e facilidade de funcionalização. Além disso, esses grupos oferecem mais sítios de ligação, resultando numa elevada atividade química e, conseqüentemente, elevada capacidade de sorção seletiva de iões metálicos. O GO, apesar de possuir propriedades semelhantes às do grafeno, tem a vantagem de ser mais barato, abundante e poder ser produzido em grande escala (Ashour et al., 2017; Yu et al., 2016).

O óxido de grafite foi descoberto muito antes do grafeno (Chua e Pumera, 2014). Foi sintetizado pela primeira vez, em 1859, por Brodie. O experimento consistiu na adição de clorato de potássio a uma mistura de grafite com ácido nítrico. Cerca de 40 anos depois, Staudenmaier melhorou o método de Brodie substituindo cerca de 2/3 de ácido nítrico por ácido sulfúrico concentrado e adicionando alíquotas de  $KClO_3$  à reação. Com base nesses trabalhos, em 1958, Hummers e Offeman desenvolveram um método em que  $NaNO_3$  e  $KMnO_4$  são dissolvidos em  $H_2SO_4$  concentrado para oxidar grafite em GO. Este método também é conhecido como método de Hummers. Devido à facilidade de execução e curto tempo requerido, este método foi amplamente adotado. No entanto, a existência de algumas lacunas no seu processo de produção, tais como a formação de gás tóxico ( $NO_2$  e  $N_2O_4$ ), formação de resíduos de nitrato ou baixo rendimento, fez com que ao longo dos anos várias

modificações fossem exploradas (Yu et al., 2016). De referir que a estrutura precisa do GO tem sido amplamente discutida devido à incerteza em relação aos grupos funcionais que contém oxigênio, bem como a sua distribuição. Entre os vários modelos propostos, o modelo de Lerf-Klinowski (Figura 6), baseado em dados de eletroscopia de RMN, tem sido o mais notável (Chowdhury e Balasubramanian, 2014).



**Figura 6: Estrutura do GO proposta por Lerf-Klinowski (retirada de Zhu et al.(2010)).**

Devido à facilidade em ser processado e sintetizado, e à sua elevada estabilidade, o GO tem sido considerado, um precursor bastante apelativo na produção em grande escala do grafeno (Chowdhury e Balasubramanian, 2014).

### **1.3.4 – Nanocompósitos**

O sucesso da aplicabilidade de nanomateriais de grafeno como nanoadsorventes depende fortemente da sua dispersão homogênea na fase líquida, tal como da sua capacidade de remover diferentes tipos de contaminantes. Enquanto o grafeno durante o processamento líquido tem tendência a voltar à grafite, o GO tem uma afinidade de ligação fraca para compostos aniônicos. Além disso, ambos os compostos têm tendência a se aglomerar na água, potenciando, assim, a sua recontaminação (Chowdhury e Balasubramanian, 2014).

A funcionalização química dos materiais de grafeno é uma abordagem que pode melhorar eficazmente as lacunas descritas. Também pode melhorar o seu processamento e interação com diferentes contaminantes orgânicos e inorgânicos. Os grupos funcionais inseridos podem ser nano-óxidos metálicos ou polímeros orgânicos. Esses grupos funcionais aumentam a área de superfície disponível apenas no grafeno e, conseqüentemente, melhoram a capacidade de adsorção. Também fornecem elevada seletividade e forte ligação aos contaminantes desejados (Chowdhury e Balasubramanian, 2014).

#### **1.4 – Recuperação das terras raras em estudo com materiais à base de óxido de grafeno**

Existe um número considerável de artigos a descrever a utilização de materiais baseados em óxido de grafeno na recuperação de terras raras. No entanto, por uma questão de objetividade, nesta secção serão apenas considerados os artigos referentes às TR em estudo nesta dissertação. Na Tabela 4, encontram-se, de forma sucinta, as condições estudadas, destacando as condições consideradas ótimas (assinaladas com um ✓), sempre que possível.

Analisando os artigos em questão, é possível verificar que, além do GO, são avaliadas diferentes funcionalizações no GO. A dose de sorvente mais comum é  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , embora exista uma certa variabilidade das doses estudadas. Com a exceção do estudo de Sun et al. (2013), todos os trabalhos realizados centram-se em água ultrapura, ou seja, um sistema onde a competição entre iões é inexistente. É, também, possível verificar que, com a exceção dos estudos de Ashour et al. (2017) e de Su et al. (2014), que utilizam, respetivamente, quatro e quinze TR em sistemas multielementares, a literatura existente refere-se maioritariamente a sistemas monoelementares. O Eu (III) é o elemento mais presente nos sistemas monoelementares. Em termos de concentração inicial de TR em solução, é utilizada uma ampla gama de concentrações (entre  $0,25$  e  $10000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ), enquanto os ensaios de sorção duram geralmente entre 0 e 48 horas. A gama de pH testada, nos diversos estudos, varia entre 1 e 11, sendo que o valor de pH apontado como ótimo está entre 2 e 7,3. A maioria dos estudos realiza-se à temperatura ambiente, embora na revisão bibliográfica se tenham encontrado valores entre 5 e  $65^{\circ}\text{C}$ . O material PANI@GO desenvolvido por Sun et al. (2013), é aquele que, entre os revistos, apresenta maior capacidade de sorção máxima, com  $251 \text{ mg g}^{-1}$ . Entre os trabalhos que incluem sistemas multielementares, o estudo de Ashour et al. (2017) é o que reporta uma maior capacidade de sorção máxima, com um valor de  $189 \text{ mg g}^{-1}$  (na remoção do Nd (III)).

**Tabela 4: Revisão dos estudos recentes de recuperação de La, Nd, Eu, Tb, Dy e Y, utilizando materiais baseados em GO (adaptada de Cardoso et al.(2019)).**

Ref	Condições Ótimas?	Sorvente	Dose (mg L <sup>-1</sup> )	Tipo de água	Mono ou multi	TR (III)	C <sub>0,TR</sub> (µg L <sup>-1</sup> )	t(h)	pH	T(°C)	q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> ) ou Remoção (%)
(Ashour et al., 2017)		GO (colóide)	1000	Ultrapura	Multi	La, Nd, Gd, Y	5000-50000	0,02-2	3-8	5-45	
	✓	GO (colóide)	1000	Ultrapura	Multi	La, Nd, Gd, Y	5000	0,5	6	T.a.	La=85,7; Nd=189; Y=136 mg.g <sup>-1</sup>
(Su et al., 2014)		MPANI-GO	25-2000	Ultrapura	Multi	Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	0,25; 0,5; 1; 2; 10	0,02-0,25; 0,33	2-9	T.a.	
	✓	MPANI-GO	250	Ultrapura	Multi	Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	10	0,33	4	T.a.	Y= 8,1; La=15,5, Nd= 8,5; Eu=11; Tb=11,8; Dy=16 mg.g <sup>-1</sup>
(Chen et al., 2014)	✓	GO (colóide)	40	Ultrapura	Mono	Y	12000	0,42	5,9	30-40	190 mg.g <sup>-1</sup>
(Yao et al., 2016)		GO e GO-OSO <sub>3</sub> H	500	Ultrapura	Mono	Eu	10000 NaCl=0,1;0,01;0,001M	0-24	1-11	20	
	✓	GO	500	Ultrapura	Mono	Eu	10000 NaCl=0,1;0,01;0,001M	0-24	5,5	20	100 %; 142,8 mg.g <sup>-1</sup>
	✓	GO-OSO <sub>3</sub> H	500	Ultrapura	Mono	Eu	10000 NaCl=0,1;0,01;0,001M	0-24	5,5	20	90 %, 125 mg.g <sup>-1</sup>

Tabela 4: Continuação.

(Sun et al., 2013)	✓	PANI@GO	250	HClO4(aq) 0,01 mol L <sup>-1</sup>	Mono	Eu	15000	48	3	25	251 mg.g <sup>-1</sup>
(Xie et al., 2016)	✓	GO	100	Ultrapura	Mono	Eu	10-100000	48		T.a.	
		GO	100	Ultrapura	Mono	Eu	10 (e NaCl=0,01M)	48	2,7-7,3 5	T.a.	97 % 78 mg.g <sup>-1</sup>
(Li et al., 2015)	✓	GO e MGO	1000	Ultrapura	Mono	Eu	1000-50000	0-24	2-11	20, 40, 60	
	✓	GO	1000	Ultrapura	Mono	Eu	10000 NaClO <sub>4</sub> =0,01M	0-24	4,5 7	20	90 % 89,7 mg.g <sup>-1</sup>
	✓	MGO	1000	Ultrapura	Mono	Eu	10000 NaClO <sub>4</sub> =0,01M	0-24	4,5 7	20	80 % 70,2 mg.g <sup>-1</sup>
(Sun et al., 2012)	✓	GONS	200	Ultrapura	Mono	Eu	51000 NaClO <sub>4</sub> = 0,01M	48	2-11	25, 45, 65	
	✓	GONS	200	Ultrapura	Mono	Eu	51000 NaClO <sub>4</sub> = 0,01M	48	2 4,5 6 7	25	65 % 161,3 mg.g <sup>-1</sup> 175,4 mg.g <sup>-1</sup> 100%
		GO, GTiP-1, GTiP-2	1000	Ultrapura	Mono	Eu	5000-200000	2, 4	1; 3,7; 5,5; 7,3	25	
(Li et al., 2014)	✓	GO	1000	Ultrapura	Mono	Eu	100000	2	1 3,7 5,5 7,3	25	~7 % ~20 % 20 % ~28 %
	✓	GTiP-1	1000	Ultrapura	Mono	Eu	100000	2	1 3,7 5,5 7,3	25	~3 % ~32 % 35 % ~72 %
	✓	GTiP-2	1000	Ultrapura	Mono	Eu	100000	2	1 3,7 5,5 7,3	25	~10 % ~45 % 50 % ~82 %

t.a.=temperatura ambiente

## 1.5 – Objetivos

Atendendo à importância das terras raras e problemas inerentes ao seu fornecimento, aproveitando as potencialidades da sorção e das propriedades dos nanoadsorventes, e procurando preencher uma lacuna existente na bibliografia - recuperação de terras raras de água, em sistemas multicomponente, e em concentrações realísticas - esta dissertação focou-se no estudo de materiais baseados em óxido de grafeno com o objetivo principal de recuperar TR da água, nas condições mencionadas. Os objetivos específicos do trabalho foram:

- Seleção e caracterização de um material eficiente para remover TR de sistemas multicomponente;
- Avaliação da influência de parâmetros experimentais, como o tempo de contacto, dose de sorvente, tipo de água utilizada e pH da solução na remoção de TR da água;
- Aplicação de modelos cinéticos e das isotérmicas de sorção para obter informação sobre o processo de remoção de TR.



## 2 – Materiais e métodos

Neste capítulo, encontram-se organizadas todas as atividades experimentais e as várias metodologias aplicadas ao longo do presente trabalho.

As atividades experimentais, de uma forma geral, consistiram em:

- Ensaios de sorção para seleção do sorvente mais promissor, entre os disponíveis no grupo de investigação;
- Síntese e caracterização do material que se revelou mais promissor;
- Ensaios de sorção para avaliar o efeito de vários parâmetros experimentais na remoção de TR de água;
- Quantificação de TR nas amostras de água.

Por uma questão ergonômica, todos os ensaios de sorção vêm detalhados após a exposição da metodologia de síntese e caracterização do material.

A componente experimental é complementada pelo tratamento de dados, que inclui metodologias para o cálculo da remoção de contaminantes, capacidade de sorção, modelação cinética e estudo das isotérmicas.

### 2.1 – Equipamentos e reagentes

Nesta secção, são apresentados os principais equipamentos e reagentes utilizados ao longo das diferentes etapas experimentais. No caso dos equipamentos, sumarizados na Tabela 5, é apresentada a marca e modelo. No caso dos reagentes, são listados os fornecedores e a aplicação dos mesmos, como se pode ver na Tabela 6.

**Tabela 5: Equipamentos utilizados nas diferentes etapas experimentais.**

<b>Equipamento</b>	<b>Marca</b>	<b>Modelo</b>
Agitadores magnéticos	Velp Científica FALC Instruments	Esp F8D
Centrífuga	Thermofisher	Multifuge XI
Liofilizador	Telstar	LyoQuest
Espectroscópio de infravermelhos com refletância total atenuada (FTIR-ATR)	Perkin Elmer	Spectrum BX
Analizador de potencial zeta	Malvern Panalytical	Zetasizer Nano ZS
Microscópio de eletrónico de varrimento	Hitachi	TM 4000 Plus
Sistema de água ultrapura	Merck	Milli-Q
Sistema de filtração	Merck Millipore	
Medidor de pH	WTW	pH720
Balança analítica	Gilbertini	E42S
Banho de ultrassons	Bandelin	Sonorex dígitec
Espectrómetro de emissão atómica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)	Jobin Yvon	Activa M

**Tabela 6: Reagentes utilizados nas diferentes etapas experimentais.**

Reagentes	Fornecedor	Utilização
GO 4 mg mL <sup>-1</sup>	Graphenea	Síntese do GO-PEI
PEI 10 mg mL <sup>-1</sup>	Sigma	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1000 µg mL <sup>-1</sup>	Alfa Aesar	Contaminação da água
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 998 µg mL <sup>-1</sup>	Inorganic Ventures TM	
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1000 µg mL <sup>-1</sup>	Alfa Aesar	
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> 1000 µg mL <sup>-1</sup>	Alfa Aesar	
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1000 µg mL <sup>-1</sup>	Alfa Aesar	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1000 µg mL <sup>-1</sup>	Alfa Aesar	
NaOH	José Manuel Gomes dos Santos	Ajuste de pH
HNO <sub>3</sub> 65 % (m/m)	Merck	Ajuste de pH; lavagem de material

## 2.2 – Síntese e caracterização do material sorvente

Neste trabalho foram estudados os seguintes materiais: óxido de grafeno funcionalizado com polietilenoimina (GO-PEI), óxido de grafeno reduzido funcionalizado com polietilenoimina (PEI-rGO), óxido de grafeno reduzido funcionalizado com o copolímero de polidopamina e polietilenoimina (PEI-PD/rGO), óxido de grafeno funcionalizado com ditiocarbamato (DTC-GO) e óxido de grafeno funcionalizado com sílica e carragenano (GO-SLK/CRG). Estes materiais, em desenvolvimento no grupo de investigação, foram selecionados por terem sido reportados como bons sorventes de espécies catiónicas, como, por exemplo, metais vestigiais. No entanto, ainda não tinham sido explorados na remoção de elementos terras raras.

Seguidamente, é apresentada a síntese do GO-PEI, que foi o material que melhor removeu as TR em estudo.

### 2.2.1 – Síntese do GO-PEI

A preparação do GO-PEI partiu de uma adaptação à metodologia utilizada por Dong et al. (2015) na síntese desse composto, onde as principais diferenças foram a duplicação da concentração de PEI utilizado e o recurso ao processo de liofilização na etapa final.

Inicialmente, preparou-se a solução de PEI, 1 mg mL<sup>-1</sup>, diluindo 50 mg de PEI (50 % m/v) em 50 mL de água ultrapura, sendo essa solução agitada durante 30 minutos. De seguida, misturaram-se 100 mL da solução de GO (4 mg mL<sup>-1</sup>) com 8 mL de PEI, mantendo, assim, a proporção indicada no artigo: 5 mg de GO por 100 µL de PEI. A mistura foi agitada a uma temperatura de 60°C, durante 3 horas. Após arrefecer até à temperatura ambiente, a solução resultante ficou em agitação durante 16 horas, após as quais se centrifugou a solução a 800 rpm, durante 10 minutos. O PEI residual foi enxaguado. Por fim, a solução foi liofilizada, dando origem a uma espuma.

### **2.2.2 – Caracterização do GO-PEI por espectroscopia de infravermelhos com refletância total atenuada**

De forma a verificar o sucesso da síntese, e obter informação referente aos grupos funcionais presentes na superfície do sorvente, procedeu-se à caracterização do GO-PEI por espectroscopia de infravermelhos com refletância atenuada (FTIR-ATR).

Neste tipo de espectroscopia, a amostra é colocada sobre um cristal – geralmente diamante ou germânio - existindo uma fonte de infravermelhos (IV) a percorrer o cristal e a incidir sobre a amostra. Quando o ângulo de incidência é baixo, alguma radiação é refratada para fora do cristal. Por sua vez, quando o ângulo que o feixe refratado faz com a superfície do cristal é 90°, o feixe de infravermelhos não escapa do cristal, ocorrendo uma refletância total. Como consequência da refletância total, ocorre uma projeção de radiação infravermelha que interage com a amostra. Dessa interação, resulta uma alteração das ondas evanescentes nas frequências de radiação que são absorvidas pelas ligações químicas da amostra, fazendo com que o feixe refletido seja direcionado para o detetor. Assim, é produzido o interferograma, ao qual é aplicado a transformada de Fourier para se obter um espectro idêntico ao da espectroscopia de IV convencional ou dispersiva. Esta técnica não requer preparação prévia da amostra (Carvalho, 2014; Santos, 2017).

O espectroscópio utilizado foi um Perkin Elmer Spectrum BX e as características selecionadas foram: 64 varrimentos e resolução de 2 cm<sup>-1</sup>.

### **2.2.3 - Caracterização por microscopia de varredura eletrónica**

A microscopia de varredura eletrónica (SEM) é amplamente utilizada para observar fenómenos de superfície de materiais. A amostra é fotografada usando eletrões de alta energia e os eletrões/raios X são analisados, fornecendo informações relevantes sobre a topografia e morfologia dos materiais (Sharma et al., 2018).

A análise do GO-PEI por este tipo de microscopia foi feita através de um microscópio Hitachi TM 4000 Plus, a operar a 15 kV, e os ajustes relacionados com a imagem foram feitos através do respetivo *software*.

### **2.2.4 – Estudo do potencial zeta**

O potencial zeta (PZ), também designado de potencial eletrocinético, reflete a diferença de potencial entre a dupla camada elétrica das partículas eletroforicamente móveis e a camada dispersante em torno delas, no plano de deslizamento. Estudando a variação do PZ em função do pH, pode-se determinar o ponto de carga zero (PCZ) (Bhattacharjee, 2016).

Para a determinação do PZ, utilizou-se um analisador Zetasizer Nano ZS e um capilar DTS 1070. Dispersou-se cerca de 10 mg de GO-PEI, em água ultrapura, e o pH da dispersão foi

sucessivamente ajustado através da adição de HNO<sub>3</sub> ou NaOH - em intervalos de cerca de 0,5 - de forma a cobrir uma gama de pH de 1,5 a 12. Após cada ajuste de pH, cerca de 1000 µL da dispersão foi adicionada ao capilar, que foi introduzido no analisador para medição do potencial zeta. Após cada leitura, efetuou-se a lavagem do interior do capilar com água ultrapura antes de colocar nova dispersão.

## 2.3 – Ensaio de sorção

### 2.3.1 – Procedimento experimental

Os ensaios de sorção foram realizados em vaso fechado.

Procedeu-se à preparação da solução contendo as TR num balão volumétrico de 1 L. Nesse balão volumétrico, contendo água do tipo em estudo, foi adicionada a quantidade necessária de solução padrão comercial de cada TR de modo a obter a concentração de 100 µg L<sup>-1</sup>, e ajustado o pH (através da adição de NaOH e/ou HNO<sub>3</sub>) para o valor pretendido. O sistema escolhido foi sempre multielementar (com La, Nd, Eu, Tb, Dy e Y). Antes de iniciar os ensaios, a água fortificada foi deixada a pré-equilibrar durante pelo menos 15 horas, sob agitação a 250 rpm.

Imediatamente antes de iniciar os ensaios de sorção, verificou-se o pH, e transferiu-se a solução para frascos de borossilicato Schott, que foram usados como reatores. De forma a confirmar a concentração inicial de TR, foram recolhidas amostras imediatamente antes da adição do sorvente (tempo zero; t=0) para tubos de fundo cónico de poliestireno, previamente acidificados com 25 µL de ácido nítrico 65 % (m/m). As amostras recolhidas foram seladas com *parafilm*.

De seguida, adicionou-se o sorvente à solução, que foi disperso através de banho de ultrassons, mantendo posteriormente a dispersão em agitação, na *hotte*. Nesse momento, iniciou-se a contagem do tempo para as próximas recolhas. Para a recolha de cada amostra de água, foi necessário separar o sorvente, o que foi feito através de filtração. Foi também preparado um reator sem sorvente e deste foram recolhidas soluções nos mesmos tempos e condições, com e sem filtração, designadas de solução controlo com filtração (controlo filtrado) e sem filtração (controlo), respetivamente, de forma a estimar as perdas existentes por filtração.

Após a recolha, as amostras foram colocadas no frigorífico a 277 K, sendo mantidas até ao momento da análise.

Todo este procedimento experimental decorreu à temperatura ambiente constante (T=293±2K) e os ensaios de sorção foram realizados numa *hotte*.

Na Figura 7 pode-se observar a montagem experimental.



**Figura 7: Montagem experimental usada nos ensaios de sorção.**

### **Lavagem de material**

A lavagem de material é uma etapa fundamental na realização do trabalho experimental, uma vez que a contaminação do material e/ou solução pode condicionar todos os resultados obtidos.

As unidades de filtração foram submersas com água acidificada ( $\text{HNO}_3$  2 % (v/v)), num copo, e o interior das seringas preenchido pelo mesmo líquido. Imediatamente antes de cada recolha, efetuou-se o vazamento da água acidificada da seringa e o enchimento e vazamento da mesma com água ultrapura de forma a garantir a sua lavagem. Após cada recolha, as seringas foram lavadas com água da torneira e água destilada, sendo, depois, o seu interior enchido com água acidificada. Por sua vez, as unidades de filtração foram, também, lavadas com água da torneira e água destilada e voltaram a ser colocadas no copo submerso com água acidificada.

Além dos cuidados descritos, é de referir a lavagem efetuada ao material após a realização de cada conjunto de ensaios. Assim, além da lavagem das seringas e das unidades de filtração, que seguiu um procedimento idêntico ao adotado entre cada ensaio, há que referir a lavagem do restante material, com enfoque nos frascos de borossilicato de Schott e balão volumétrico. Este material foi lavado seguindo a seguinte sequência: lavagem com água da torneira, lavagem com água destilada, imersão em  $\text{HNO}_3$  25 % (v/v) durante 24 horas, lavagem com água da torneira, lavagem com água destilada e secagem.

### 2.3.2 – Condições experimentais

No primeiro conjunto de ensaios, adicionaram-se  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada TR em estudo a água ultrapura, num sistema multielementar e pH inicial 6. Foi utilizada uma dose de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  dos sorventes anteriormente indicados (GO-PEI, PEI-rGO, PEI-PD/rGO, DTC-GO e GO-SLK/CRG). As recolhas de solução foram efetuadas antes da adição dos sorventes (tempo inicial) e 2 e 24 horas após a adição dos mesmos. O objetivo deste ensaio foi avaliar quais os sorventes mais promissores.

Num segundo conjunto de ensaios, o objetivo foi avaliar o desempenho dos dois sorventes que se revelaram mais promissores, de forma a selecionar um deles, e verificar a influência da dose na remoção de TR. Para tal, adicionou-se  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada TR em estudo a água ultrapura, num sistema multielementar e pH inicial 6. Foram utilizadas as doses de  $10$  e  $25 \text{ mg L}^{-1}$  dos dois melhores sorventes. As recolhas foram efetuadas no tempo inicial e 2, 6 e 24 horas após a adição dos sorventes.

Depois procedeu-se à avaliação da influência da dose na remoção de TR, utilizando o sorvente que apresentou melhores resultados. Assim, adicionou-se  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada TR a água ultrapura, num sistema multielementar e pH inicial 6. Foram utilizadas doses de  $5$  e  $15 \text{ mg L}^{-1}$  de sorvente. De forma a obter informação sobre a cinética do processo de sorção, as recolhas foram efetuadas no tempo inicial, 5 minutos, 15 minutos, 30 minutos, 1, 2, 6 e 24 horas após a adição do sorvente.

Seguiu-se o estudo da influência do tipo de água na sorção das TR. Para tal, adicionou-se  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada TR a água ultrapura e a água mineral engarrafada (Penacova), num sistema multielementar e pH inicial 6. Foi utilizada a dose de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de sorvente. Tal como no conjunto de ensaios anteriores, procedeu-se a recolhas no tempo inicial, 5 minutos, 15 minutos, 30 minutos, 1, 2, 6 e 24 horas após a adição do sorvente.

Procedeu-se também ao estudo da influência do pH, adicionando as TR a água mineral engarrafada (Penacova), num sistema multielementar, ajustando o pH inicial para os valores de 4, 6 e 8. Foi utilizada a dose de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de sorvente. Os tempos de recolha selecionados foram os mesmos dos dois conjuntos de ensaios anteriores.

Para obter a isotérmica, foram estudadas adicionalmente doses de material de  $10$ ,  $75$  e  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , adicionando  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada TR a água ultrapura, num sistema multielementar e pH inicial 6. Os tempos de recolha foram o tempo inicial e 2 e 24 horas após a adição do sorvente.

As condições experimentais acima descritas encontram-se na Tabela 7.

Tabela 7: Condições experimentais utilizadas nos ensaios de sorção.

Sorvente	Dose de sorvente (mg L <sup>-1</sup> )	Tipo de água	TR	C <sub>0,TR</sub> (µg L <sup>-1</sup> )	Tempos de recolha	pH inicial
GO-PEI	50,80	Água ultrapura		100	0; 2 h; 24 h	5,96
PEI-rGO	50,40					
PEI-PD/rGO	50,80					
DTC-GO	50,20					
GO-SLK/CRG	50,20					
GO-PEI	10,16	Água ultrapura		100	0; 2 h; 6 h; 24 h	5,85
	24,96					
GO-SLK/CRG	10,10					
	24,80					
GO-PEI	5,03	Água ultrapura	La, Nd, Eu, Tb, Dy, Y	100	0; 5 min; 15 min; 30 min; 1 h; 2 h; 6 h; 24h	6,10
	14,80					
GO-PEI	25,35	Água ultrapura		100	0; 5 min; 15 min; 30 min; 1 h; 2 h; 6 h; 24 h	6,06
	25,13	Água mineral engarrafada				
GO-PEI	25,07	Água mineral engarrafada		100	0; 5 min; 15 min; 30 min; 1 h; 2 h; 6 h; 24 h	4,02
	25,09					
	25,31					
GO-PEI	9,90	Água ultrapura		100	0; 2 h; 24 h	6,01
	75,23					
	99,85					

## 2.4 - Quantificação dos contaminantes

A quantificação dos elementos de terras raras foi feita no Laboratório Central de Análises (LCA), uma unidade executiva da Universidade de Aveiro que é responsável pela execução e fornecimento de serviços de análise solicitados por entidades internas e externas à UA (UA, 2015a)

Neste trabalho, a análise foi realizada com recurso a um espectrómetro de emissão atómica (ICP-OES; Jobin Yvon Activa M (UA, 2015b)). A quantificação das TR foi realizada com recurso a curvas de calibração, utilizando 5 padrões com concentrações entre 4 e 200  $\mu\text{g L}^{-1}$ . O limite de deteção para todos os elementos quantificados foi de 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  e os resultados foram fornecidos com uma veracidade e uma precisão < 10 %.

O espectrómetro de emissão atómica utilizado encontra-se na Figura 8.



**Figura 8: ICP-OES Jobin Yvon Activa M (Foto do equipamento existente na UA(2015)).**

### 2.4.1 – ICP-OES

É uma técnica analítica multielementar utilizada para a determinação quantitativa de metais em níveis de concentração maiores (%) e menores ( $\text{mg L}^{-1}$  ou  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), numa ampla variedade de amostras (Balaram, 2019; Carvalho, 2007).

Esta técnica de emissão espectrofotométrica baseia-se na medição da radiação eletromagnética emitida pelos eletrões quando regressam ao seu estado fundamental, após estarem no estado de energia superior (estado excitado). A transição de energia resulta na emissão de luz com um determinado comprimento de onda, o que permite determinar a identidade dos elementos presentes na amostra. Por sua vez, a intensidade da luz emitida permite determinar a concentração desses elementos (Ferreira, 2016; Welz e Vale, 2005).



## 2.4.2 – Componentes principais e funcionamento do ICP-OES

O ICP-OES é constituído pelos seguintes componentes: sistema de introdução da amostra (que inclui nebulizador, câmara de nebulização e injetor), indutor para formar o plasma, tocha, gerador de radiofrequências, colimador (lentes e espelhos), sistema de dispersão e um detetor (Carvalho, 2007; Ferreira, 2016). Na Figura 9, encontra-se um esquema geral de um equipamento de ICP-OES.

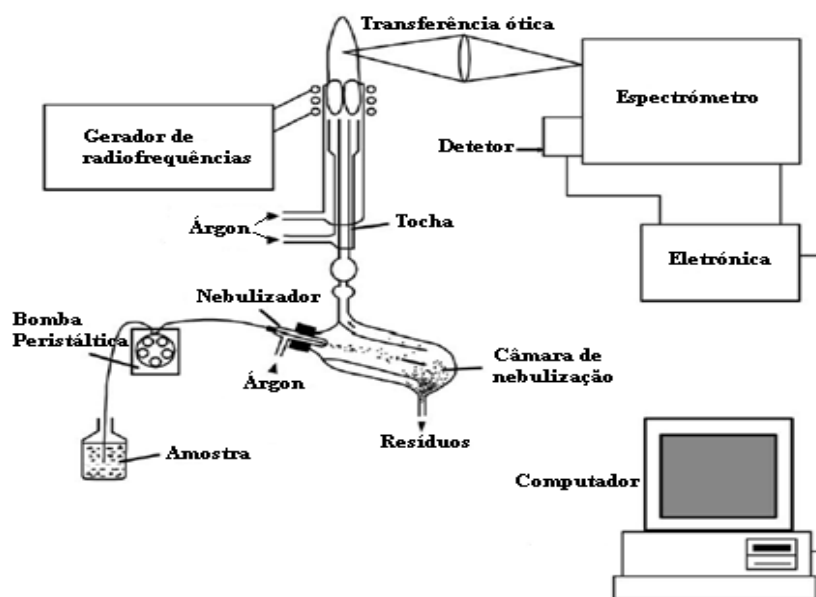


Figura 9: Esquema geral do ICP-OES (adaptado de Welz e Vale (2005)).

As amostras na forma líquida são enviadas por uma bomba peristáltica para o nebulizador, onde o líquido, com a ajuda de um gás de arraste, é convertido em aerossol. O aerossol tem de ser levado até à tocha para que possa ser alimentado pela descarga de plasma. Apenas as gotas muito finas do aerossol são enviadas para o plasma e as restantes têm de ser removidas (Welz e Vale, 2005).

A tocha e uma bobina de indução constituem a fonte de ICP. A tocha é composta por três tubos de quartzo concêntricos através dos quais passa o fluxo de argônio. Após uma faísca de alta voltagem é iniciada a ionização, ocorrendo a separação de alguns eletrões dos átomos de argônio. Esses eletrões colidem com os átomos de argônio gerando mais eletrões. A reação em cadeia que origina a quebra dos átomos de argônio em iões e eletrões livres provoca a formação de um plasma indutivamente acoplado. A descarga de plasma é sustentada, mantendo-se a passagem de argônio pela tocha e a passagem de corrente elétrica alternada pela bobina de indução. O fluxo de argônio que suporta o plasma é responsável pelo isolamento térmico do mesmo (Carvalho, 2007; Ferreira, 2016).

A luz que é emitida pela tocha é dirigida para as redes de difração que contêm diversos sulcos. Cada sulco, dispersa a luz incidente num determinado ângulo. Como existe uma relação direta

entre o comprimento de onda e o ângulo de difração, os comprimentos de onda individuais podem ser separados. A radiação emissora é separada em linhas espectrais, através do espectrómetro, sendo que cada linha espectral é característica de um determinado elemento presente na amostra. A medição da intensidade das linhas espectrais selecionadas permite obter a informação quantitativa referente à concentração de cada elemento (Carvalho, 2007; Ferreira, 2016).

O espectrómetro existente no LCA é do tipo sequencial (monocromático) e a configuração do monocromador do tipo Czerny-Turner (Carvalho, 2007; Ferreira, 2016).

## 2.5 – Avaliação da capacidade de sorção dos materiais testados

Após a quantificação das amostras, é possível efetuar o tratamento de dados de forma a avaliar o desempenho do processo de remoção e calcular a quantidade de contaminante sorvido por massa de sorvente, parâmetro fundamental para a modelação cinética e estudo das isotérmicas de sorção.

A percentagem de remoção,  $R(\%)$ , relaciona a concentração de contaminantes removido face à concentração inicial e é calculada pela Equação (1)

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

onde  $C_0(\mu\text{g L}^{-1})$  é a concentração inicial do contaminante e  $C_t(\mu\text{g L}^{-1})$  a concentração de contaminante num dado tempo  $t$ .

Atendendo a que a concentração inicial de cada contaminante sofre, muitas vezes, pequenas flutuações face ao valor pretendido, é vantajoso normalizar a concentração de contaminante num dado tempo  $t$ , isto é, dividir essa concentração pela concentração inicial e relacionar com o tempo de contacto.

A quantidade de contaminante sorvido por grama de sorvente num dado tempo  $t$ ,  $q_t(\mu\text{g g}^{-1})$ , é obtido pela Equação (2) (Figueira et al., 2011)

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad (2)$$

onde  $m(\text{g})$  é a massa de sorvente e  $V(\text{L})$  é o volume da solução.

De referir que quando se pretende obter a quantidade de contaminante sorvido por grama de sorvente no equilíbrio,  $q_e$ , aplica-se a Equação (2) substituindo  $C_t$  por concentração de equilíbrio ( $C_e$ ).

## 2.6 – Modelação cinética

Os estudos cinéticos são ferramentas úteis para encontrar as condições ótimas do processo de sorção em larga escala (Anastopoulos et al., 2016). A modelação cinética fornece informações sobre o mecanismo de sorção, taxas e tempo necessário para atingir o equilíbrio (Anastopoulos et al., 2016; Figueira et al., 2011).

Os modelos cinéticos podem-se dividir em dois grupos: modelos de difusão, que pressupõem diferentes fases do processo, onde ocorrem fenómenos de transferência de massa; modelos de reação, que assumem o processo de sorção como um todo (Santos, 2017).

Neste trabalho foram estudados os seguintes modelos de reação: modelo de pseudo primeira ordem (PFO), modelo de pseudo segunda ordem (PSO) e modelo de Elovich. A modelação cinética foi realizada através do *software GraphPad Prism 7.0*.

### 2.6.1– Modelo de pseudo primeira ordem (PFO) ou Lagergren

O modelo pseudo primeira ordem, também designado de modelo de Lagergren, é descrito pela equação irreversível (Equação (3))



onde S representa os locais (sítios) de sorção, M o sorvato e MS concentração do sorvato ligado ao sorvente.

A equação cinética assenta em 5 pressupostos (Afonso, 2017; Largitte e Pasquier, 2016):

- 1) Sorção apenas ocorre em sítios localizados e não envolve interação entre os iões sorvidos;
- 2) A energia de sorção não depende da cobertura superficial;
- 3) A sorção máxima corresponde a uma monocamada saturada de sorvatos na superfície do sorvente;
- 4) A concentração de M é considerada constante;
- 5) A remoção de sorvato pelo sorvente obedece a uma equação de primeira ordem;

A expressão deste modelo é, genericamente, dada pela Equação (4) (Figueira et al., 2011)

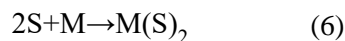
$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (4)$$

onde  $k_1$  ( $h^{-1}$ ) é a constante de velocidade de sorção para a reação de pseudo primeira ordem. Após integrar e aplicar as condições,  $t=0$  a  $t=t$  e  $q_t=0$  a  $q_t=q_e$ , a equação passa a (Equação (5))

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

### 2.6.2 – Modelo de pseudo segunda ordem (PSO)

O modelo de pseudo segunda ordem é descrito pela Equação (6)



são assumidos praticamente os mesmos pressupostos do modelo de pseudo primeira ordem, exceto que a remoção de sorvato pelo sorvente obedece a uma equação de segundo grau e não de primeiro (Largitte e Pasquier, 2016).

A expressão deste modelo é, também, baseada na capacidade de sorção do sólido, mas, contrariamente ao modelo anterior, este modelo prevê o comportamento do sistema em toda a gama de sorção. A equação genérica é dada pela Equação (7) (Figueira et al., 2011)

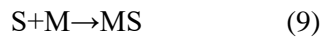
$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

onde  $k_2$  ( $\text{g } \mu\text{g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ) é a constante de velocidade de sorção para a reação de pseudo segunda ordem. Após integrar e aplicar as condições,  $t=0$  a  $t=t$  e  $q_t=0$  a  $q_t=q_e$ , a equação passa a (Equação (8))

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (8)$$

### 2.6.3 – Modelo de Elovich

No modelo de Elovich a cinética é descrita pela Equação (9)



são assumidos os seguintes pressupostos (Largitte e Pasquier, 2016):

- 1) A sorção só ocorre em sítios localizados e existe interação entre os iões sorvidos ou moléculas;
- 2) A energia de sorção aumenta linearmente com a cobertura superficial de acordo com a lei

$$E_a = E_{a_0} + RT\beta q_t \quad (10)$$

onde  $E_a$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ) é a energia de ativação,  $R$  ( $\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) é a constante de gás ideal,  $T$  (K) é a temperatura e  $\beta$  ( $\text{g } \mu\text{g}^{-1}$ ) é a constante de dessorção.

A energia de ativação correlaciona-se com a constante de adsorção,  $k_{ad}$ , que pode ser descrita pela equação de Arrhenius, tal como é evidenciado Equação (11)

$$k_{ad} = A \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (11)$$

substituindo a Equação (10) na Equação (11), dá origem à Equação (12)

$$k_{ad} = A \times \exp\left(-\frac{E_{a_0}}{RT}\right) \times \exp(-\beta q_t) \quad (12)$$

e considerando a Equação (13)

$$\alpha' = A \times \exp\left(-\frac{E_{a_0}}{RT}\right) \quad (13)$$

obtem-se a Equação (14)

$$k_{ad} = \alpha' \times \exp(-\beta q_t) \quad (14)$$

- 3) A concentração de M é considerada constante;
- 4) A remoção de sorvato pelo sorvente é insignificante antes do exponencial (equivalente a uma remoção que obedece a uma equação de grau zero);

Então, a forma integral deste modelo é dada pela Equação (15)

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \times \exp(-\beta q_t) \quad (15)$$

e a forma integrada é dada pela Equação (16)

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (16)$$

onde  $\alpha$  ( $\mu\text{g g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) é a velocidade inicial de sorção.

## 2.7 – Isotérmicas de sorção

O equilíbrio fornece dados fundamentais para avaliar a aplicabilidade do processo de sorção (Figueira et al., 2011).

As isotérmicas de sorção são baseadas na relação entre a quantidade de contaminante sorvido por unidade de peso de sorvente e a concentração de contaminantes, numa dada temperatura, em condições de equilíbrio (Sherlala et al., 2018). Os parâmetros da equação e as suposições termodinâmicas dos modelos de equilíbrio, muitas vezes, permitem a compreensão do mecanismo de sorção, propriedades de superfície e a capacidade e afinidade do sorvente (Figueira et al., 2011).

Neste trabalho foram estudadas a Isotérmica de Langmuir, Isotérmica de Freundlich e a Isotérmica de SIPS, também conhecida por Isotérmica de Langmuir-Freundlich.

### 2.7.1 - Isotérmica de Langmuir

Este modelo de 2 parâmetros, desenvolvido por Langmuir, em 1916, relacionando a quantidade de gás sorvido numa superfície à pressão do gás, é um dos mais conhecidos e utilizados (Figueira et al., 2011).

É baseado nos seguintes pressupostos (Keller e Staudt, 2005):

- 1) A sorção ocorre em locais definidos à superfície;
- 2) Cada local pode acomodar uma espécie (átomo, molécula, ião);
- 3) Todos os locais são energeticamente equivalentes ( $q = \text{const.}$ );
- 4) A interação entre moléculas sorvidas é desprezável;

As condições descritas resultam nos pressupostos que a sorção é limitada à cobertura de uma monocamada e a superfície é homogénea (Santos, 2017).

O modelo de Langmuir é representado pela Equação (17) (Figueira et al., 2011)

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (17)$$

onde  $K_L$  ( $\text{L } \mu\text{g}^{-1}$ ) é a constante de equilíbrio de Langmuir, relacionada com a energia de sorção, e  $q_m$  ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) é a capacidade de sorção máxima, que corresponde à cobertura completa da monocamada.

Esta equação é termodinamicamente consistente e segue a Lei de Henry a baixas concentrações (Allen et al., 2004).

### 2.7.2 – Isotérmica de Freundlich

Este modelo empírico, desenvolvido por Freundlich, em 1906, pode ser aplicado em sorção multicamada, bem como sorção não-ideal em superfícies heterogêneas e pode ser descrito pela Equação (18) (Figueira et al., 2011)

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (18)$$

onde  $K_F$  ( $\mu\text{g}^{(1-\frac{1}{n})} \text{L}^{(\frac{1}{n})} \text{g}^{-1}$ ) e  $n$  são os parâmetros de Freundlich.  $n$  está relacionado com a não linearidade e valores entre 1 e 10, normalmente, significam sorção favorável.

Esta equação e a equação de Langmuir são relativamente concordantes numa gama de concentrações moderadas, mas, contrariamente ao modelo de Langmuir, este modelo não se reduz à Lei de Henry a baixas concentrações (Allen et al., 2004).

### 2.7.3 – Isotérmica de SIPS

Este modelo, também conhecido como Isotérmica de Langmuir-Freundlich, é um modelo de três parâmetros que conjuga os dois modelos anteriores descritos. Quando as concentrações de sorvato são elevadas, este modelo prevê uma sorção de monocamada, como é característico na isotérmica de Langmuir. Em contrapartida, quando as concentrações de sorvato são baixas, este modelo não obedece à Lei de Henry e reduz-se a uma isotérmica de Freundlich (Figueira et al., 2011; Ho et al., 2002; Santos, 2017).

O modelo de SIPS é representado pela Equação (19)

$$q_e = \frac{q_m K_s C_e^{1/n}}{1 + K_s C_e^{1/n}} \quad (19)$$

onde  $K_s$  ( $(\text{L } \mu\text{g}^{-1})^{\frac{1}{n}}$ ) é a constante de SIPS relacionada com a energia de sorção.

## 3 - Resultados e discussão

### 3.1 – Seleção do material sorvente

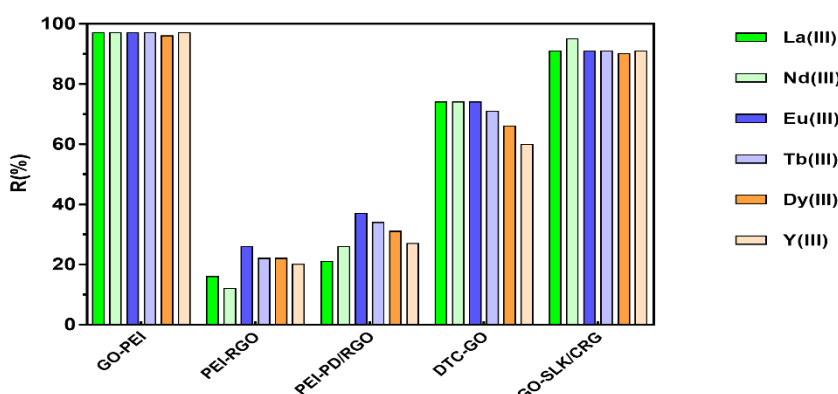
No ensaio de seleção dos melhores sorventes, em que foram testados os materiais óxido de grafeno funcionalizado com polietilenoimina (GO-PEI), óxido de grafeno reduzido funcionalizado com polietilenoimina (PEI-rGO), óxido de grafeno reduzido funcionalizado com o copolímero de polidopamina e polietilenoimina (PEI-PD/rGO), óxido de grafeno funcionalizado com ditiocarbamato (DTC-GO) e óxido de grafeno funcionalizado com sílica e carragenano (GO-SLK/CRG), usou-se água ultrapura, em sistema multielementar, uma dose de 50 mg L<sup>-1</sup> de cada sorvente e optou-se pela realização de um conjunto de ensaios com recolha de amostras para apenas três tempos (tempo inicial, 2 e 24 horas após a adição dos sorventes).

Na Figura 10, são apresentadas as remoções de cada elemento de água ultrapura ao fim de 24 horas em contacto com 50 mg L<sup>-1</sup> de cada sorvente.

Observando a Figura 10, pode-se verificar que, ao fim de 24 horas, os sorventes apresentam diferentes percentagens de remoção. Enquanto os sorventes derivados da funcionalização do rGO apresentam baixas remoções, os sorventes derivados da funcionalização do GO apresentam remoções relevantes. Essa diferença parece indicar que os sorventes baseados em GO são mais promissores na remoção de TR de água ultrapura, nas condições descritas, do que os sorventes baseados em rGO. Essa suposição ganha força quando se compara o comportamento do GO e do rGO face à adição de um mesmo polímero, o polímero PEI. Enquanto o GO-PEI, entre os cinco sorventes, é o mais eficiente na remoção de TR, o PEI-rGO demonstra, precisamente, ser o menos eficiente. Esta diferença de capacidade de sorção do GO e do rGO pode ter a ver com o facto desses materiais possuírem diferentes superfícies. Quando o GO é reduzido a rGO, ocorre eliminação de grupos funcionais como o grupo epóxi e o grupo hidroxilo (Pei e Cheng, 2012), contribuindo para que a superfície do rGO seja menos carregada negativamente e, conseqüentemente, menos capaz de sorver espécies catiónicas como as TR.

Dos cinco sorventes em estudo, o GO-PEI e o GO-SLK/CRG são os que apresentam melhores remoções, com valores iguais ou superiores a 90 %, ao fim de 24 horas. Comparando a remoção para as diferentes espécies de TR, nesses dois sorventes, não se verificam grandes diferenças, o que parece indicar que os elementos têm afinidade idêntica com os mesmos. As pequenas oscilações de remoções podem dever-se, por exemplo, a fatores como diferentes perdas por adesão às paredes do frasco ou perdas por filtração, daí que o estudo das soluções controlo (reator sem sorvente; com e sem filtração da solução) seja importante para melhor compreensão dos resultados em análise. Neste caso, as perdas ao longo do processo, embora não estejam representadas graficamente, não foram significativas (perdas < 10 %). Para melhor compreensão da afinidade de

cada elemento com os sorventes em questão, ou pelo menos com os mais promissores, são requeridos mais estudos.



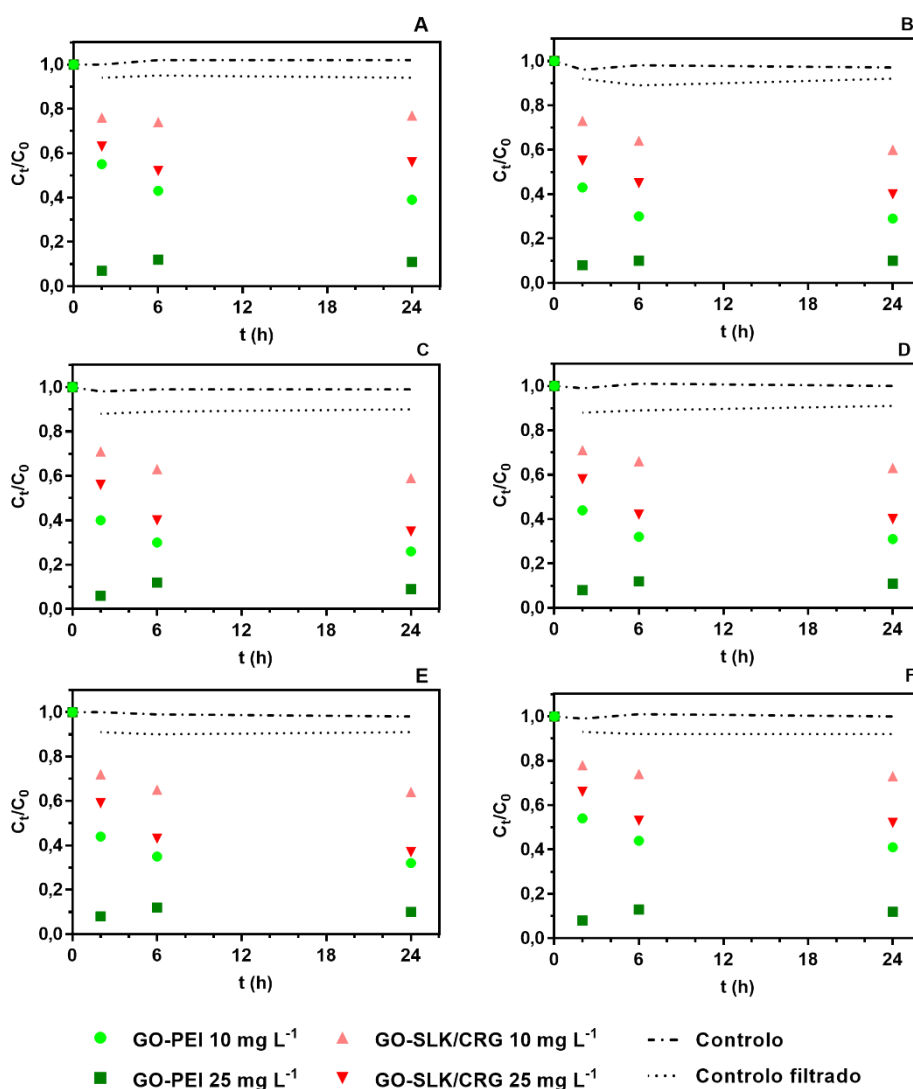
**Figura 10:** Percentagem de remoção (R, %) de cada elemento ( $C_0=100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) de água ultrapura, em sistema multielementar, pH inicial=6, ao fim de 24 horas, utilizando 5 tipos diferentes de sorventes (GO-PEI, PEI-rGO, PEI-PD/rGO, DTC-GO e GO-SLK/CRG), com uma dose de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ .

Com o objetivo de selecionar apenas um sorvente entre os dois mais promissores e avaliar a influência da dose a utilizar, procedeu-se a um conjunto de ensaios testando o GO-PEI e o GO-SLK/CRG, em doses de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e  $25 \text{ mg L}^{-1}$ . Neste ensaio foi adicionado mais um tempo de recolha de amostras, passando a recolha a ser efetuada também às 6 horas de contacto com os materiais.

Na Figura 11, estão representadas as concentrações normalizadas,  $C_t/C_0$ , de cada elemento em água ultrapura, sistema multielementar, ao longo de 24 horas de contacto, utilizando os dois sorventes em estudo, GO-PEI e GO-SLK/CRG, nas doses de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e  $25 \text{ mg L}^{-1}$ . As linhas a tracejado referem-se às soluções do controlo (reator sem sorvente; com e sem filtração da solução).

A análise da Figura 11 permite verificar que quando em contacto com o GO-SLK/CRG, a concentração de TR em solução sofre uma diminuição de cerca de 25 % e 40 %, ao fim de 2 horas, quando são utilizadas doses de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e  $25 \text{ mg L}^{-1}$ , respetivamente. À medida que o tempo de contacto com o material aumenta, a diminuição das concentrações dos elementos é maior, atingindo valores de cerca de 35 % e 55 % face ao valor inicial, ao fim de 24 horas, quando são utilizadas doses de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e  $25 \text{ mg L}^{-1}$ , respetivamente. Os resultados dos controlos indicam perdas semelhantes para as soluções filtradas e não filtradas (inferiores a 10 %) para cada elemento ao longo do processo. O elemento cuja concentração teve maior remoção foi o Eu(III), que chega a ter uma redução cerca de 20 % superior ao elemento cuja concentração menos reduziu, La(III), ao fim de 24 horas, em ambas as doses, demonstrando haver uma diferente afinidade das TR com o sorvente.





**Figura 11: Concentrações normalizadas das concentrações de cada elemento em água ultrapura,  $C_0=100 \mu\text{g L}^{-1}$ , sistema multielementar, pH inicial=6, ao longo de 24h de contacto, utilizando diferentes doses ( $10 \text{ mg L}^{-1}$  e  $25 \text{ mg L}^{-1}$ ) e diferentes sorventes (GO-PEI e GO-SLK/CRG), onde: A- La(III); B- Nd(III); C- Eu(III); D- Tb(III); E- Dy(III); F- Y(III). As linhas a tracejado representam as soluções controlo com filtração (controlo filtrado) e sem filtração (controlo).**

Quando o sorvente utilizado é o GO-PEI, a concentração das TR em solução diminui cerca de 55 % e 90 %, ao fim de 2 horas, quando são utilizadas as doses de  $10 \text{ mg L}^{-1}$  e  $25 \text{ mg L}^{-1}$ , respetivamente. À medida que o tempo de contacto com este material aumenta, apenas se verifica uma diminuição da concentração dos elementos para o caso da dose de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , registando uma variação de cerca de 65 % face ao valor inicial. No caso da dose de  $25 \text{ mg L}^{-1}$ , a estagnação da remoção de TR indica que foi atingido o equilíbrio. Este sorvente, em ambas as doses, tem como elemento mais removido o Eu(III) e como elemento menos removido o Y(III). No entanto, apenas no caso da menor dose se

observa uma diferença (cerca de 15 %) entre o elemento mais removido e o elemento menos removido.

Face aos resultados obtidos, conclui-se que o GO-PEI é o sorvente mais promissor na remoção de TR. Este facto fica evidenciado quando se verifica que uma dose menor ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) de GO-PEI alcança remoções superiores a uma dose maior ( $25 \text{ mg L}^{-1}$ ) de GO-SLK/CRG. Como no caso do GO-PEI uma dose de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  alcança remoções bastante próximas de uma dose de  $50 \text{ mg L}^{-1}$ , a utilização da dose de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  é preferível, tendo em conta o material que é possível poupar.

## 3.2 – Caraterização do material GO-PEI

### 3.2.1 – FTIR-ATR

Na Figura 12, pode-se observar o espectro FTIR-ATR obtido para o GO-PEI, PEI e GO.

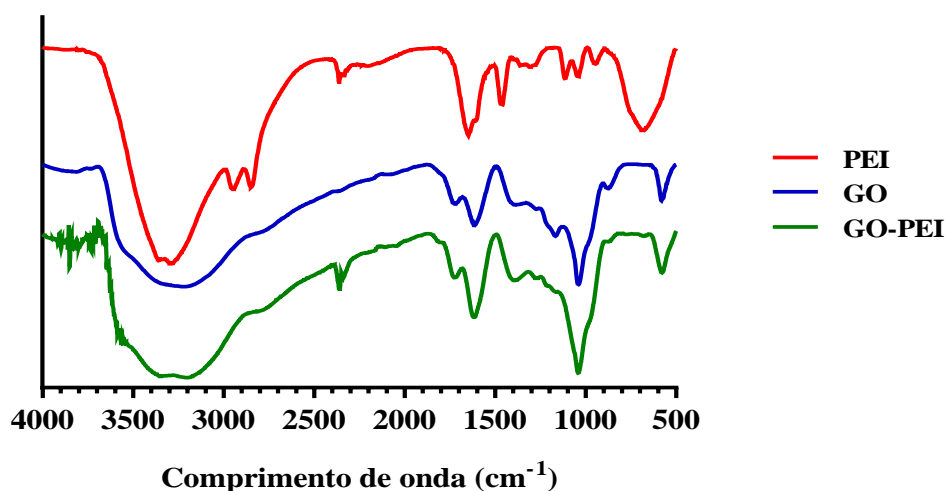


Figura 12: Espectro do PEI, GO e GO-PEI obtido por FTIR-ATR.

Analisando o espectro obtido, pode-se verificar que o GO apresenta picos bem definidos a  $3213$ ,  $1718$  e  $1617 \text{ cm}^{-1}$  que correspondem à vibração de estiramento associada às ligações O-H proveniente do grupo carboxilo, C=O proveniente do grupo carboxilo ou carbonilo e C=C, respetivamente. Por sua vez, o PEI apresenta picos bem definidos,  $2946$  e  $2847 \text{ cm}^{-1}$ , que correspondem à vibração de estiramento associada à ligação C-H. Além desses picos, são também visíveis picos a  $3201$  e  $1616 \text{ cm}^{-1}$  que correspondem, respetivamente, à vibração de estiramento e vibração de deformação da ligação N-H do grupo amina. Estes picos, tais como os picos  $2357$  e  $2343 \text{ cm}^{-1}$ , são partilhados também pelo GO-PEI, o que indica que a introdução do PEI no GO foi bem conseguida (Merck, 2019; Santos, 2017).

### 3.2.2 – SEM

A imagem do GO-PEI obtida por SEM encontra-se na Figura 13.

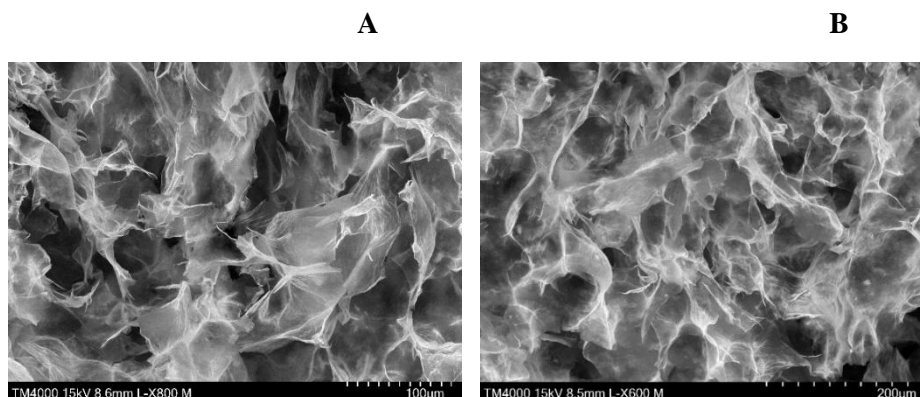


Figura 13: Imagem de SEM do GO-PEI a uma resolução de: A– 100  $\mu\text{m}$ ; B– 200  $\mu\text{m}$ .

A Figura 13, permite verificar que o GO-PEI apresenta uma estrutura porosa e irregular, evidenciando uma elevada área superficial, parâmetro importante na capacidade de sorção de um sorvente.

### 3.2.3 – Determinação do PZ

Na Figura 14, pode-se observar a variação do PZ em função do pH da amostra de GO-PEI. De referir que o intervalo de pH medido foi entre 1,51 e 11,7.

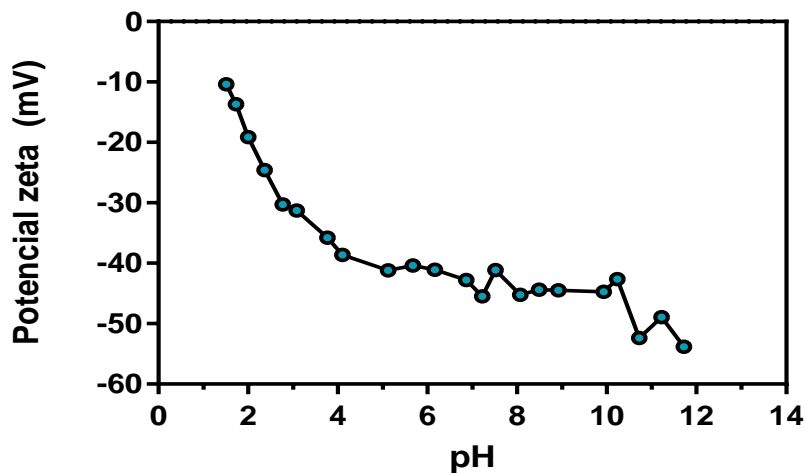


Figura 14: Potencial zeta do GO-PEI em solução aquosa a diferentes valores de pH.

Pela análise da Figura 14, pode-se verificar que o valor do PZ, no intervalo de pH considerado, é sempre negativo, o que evidencia que a superfície do sorvente está carregada negativamente, e portanto tem tendência para sorver catiões. Além disso, é possível verificar que

com o aumento do pH, o PZ se torna mais negativo e, conseqüentemente, as interações eletrostáticas tornam-se mais fortes, favorecendo ainda mais sorção catiónica. À medida que o pH se torna mais baixo, o PZ vai-se tornando menos negativo, devido ao facto de alguns dos grupos funcionais carregados negativamente serem protonados com  $H^+$ , diminuindo a capacidade de sorção (Chen et al., 2014).

O PCZ, no intervalo de pH estudado, não é encontrado, o que significa que nesse intervalo, a carga positiva e a carga negativa à superfície do GO-PEI não se igualam (Bakatula et al., 2018). No entanto, assumindo que o PZ abaixo do valor mínimo de pH medido (pH 1,51) varia de forma idêntica à demonstrada nos pontos medidos, é possível, através de uma linha de tendência logarítmica – aquela que melhor se adequa ao comportamento verificado - estimar que o PCZ ocorra próximo de pH 0,60.

De notar que, segundo Ashour et al.(2017), dispersões com PZ superior a  $\pm 25$  mV são dispersões estáveis devido à repulsão eletrostática entre partículas. Então, o GO-PEI forma uma dispersão estável numa gama de pH entre cerca de 2,5 e 11,7.

Por fim, atendendo a que as TR em solução nos sistemas estudados são espécies catiónicas, é seguro afirmar que o GO-PEI favorece a sorção desses elementos na gama de pH estudado.

### **3.3 – Influência de diversos parâmetros na sorção**

#### **3.3.1 – Efeito da dose de sorvente**

De forma a avaliar a influência da dose do material que se revelou mais promissor, GO-PEI, efetuaram-se ensaios utilizando as doses de 5, 15 e 25 mg L<sup>-1</sup>. Nestes ensaios foram mantidas as condições do sistema em estudo (100 µg L<sup>-1</sup> de cada TR em água ultrapura, sistema multielementar, pH inicial 6), foram retiradas amostras em mais tempos de contacto (tempo inicial, 5 minutos, 15 minutos, 30 minutos, 1, 2, 6 e 24 horas após a adição do sorvente), de forma a obter os perfis cinéticos e possibilitar a modelação dos dados experimentais.

Na Figura 15, estão representadas as concentrações normalizadas de cada TR em água ultrapura, sistema multielementar, pH inicial 6, ao longo de 24 horas de contacto, utilizando as doses de 5, 15 e 25 mg L<sup>-1</sup>. As linhas a tracejado referem-se às soluções controlo com filtração e sem filtração.

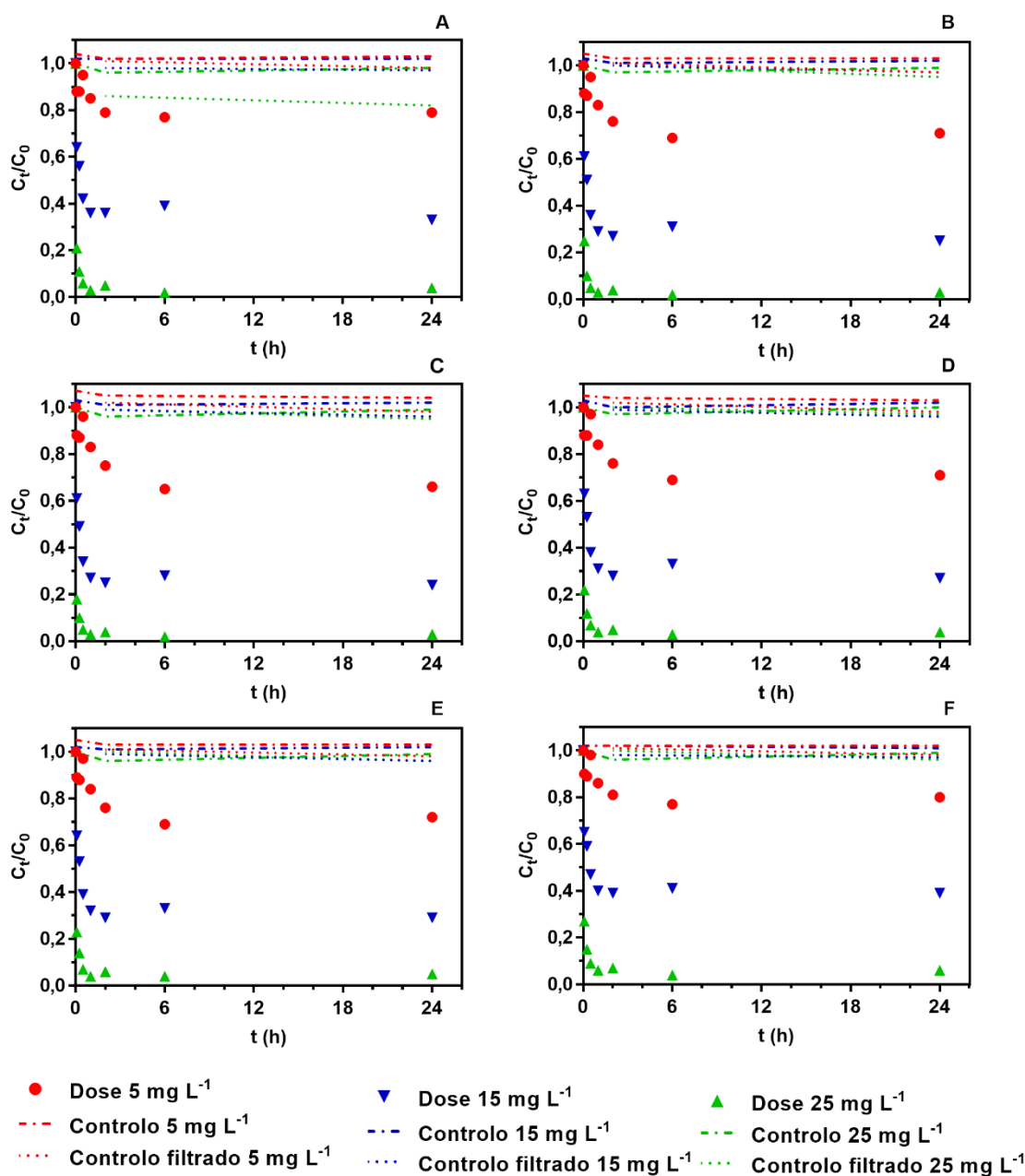


Figura 15: Concentrações normalizadas das TR em água ultrapura,  $C_0=100 \mu\text{g L}^{-1}$ , sistema multielementar, ao longo de 24 horas de contacto, utilizando diferentes doses (5, 15 e  $25 \text{ mg L}^{-1}$ ) de GO-PEI, onde: A- La(III); B- Nd(III); C- Eu(III); D- Tb(III); E- Dy(III); F- Y(III). As linhas a tracejado representam as soluções controlo com filtração (controlo filtrado) e sem filtração (controlo).

A Figura 15, permite verificar que diferentes doses de sorvente originam diferentes variações nas concentrações de TR em solução. Utilizando uma dose de sorvente de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , a variação da concentração ao longo do tempo é baixa. Ao fim de 1 hora de contacto, a diminuição da concentração atinge valores próximos dos 15 %, aumentando para 23 %, ao fim de 2 horas, 29 %, ao fim de 6 horas, e 27 %, ao fim de 24 horas. Como as perdas por filtração ao fim de 24 horas são cerca

de 3 % superiores às perdas por filtração às 2 horas de contacto com sorvente, as pequenas diferenças na variação da concentração podem-se dever a esse ligeiro aumento nas perdas, pelo que se pode concluir que o equilíbrio é atingido às 2 horas de contacto.

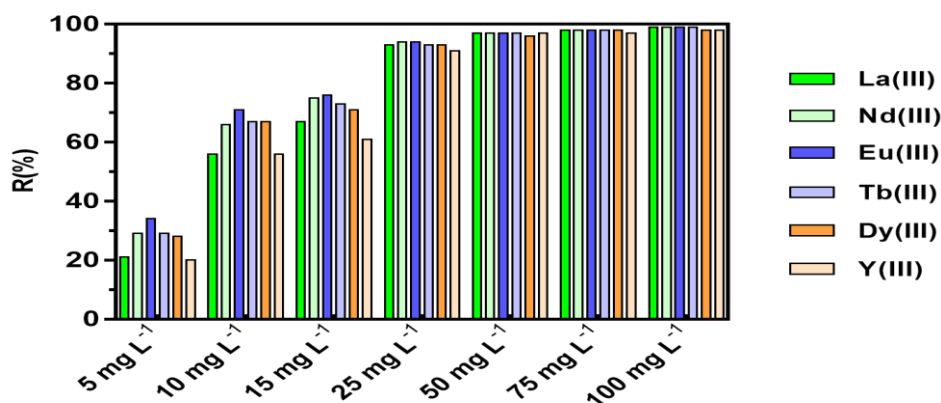
Na dose de 15 mg L<sup>-1</sup>, verifica-se uma maior diminuição da concentração face à dose de 5 mg L<sup>-1</sup>. Ao fim de 5 minutos de contacto, a concentração tem uma diminuição de 37 %, valor que é superior ao valor máximo atingido com a dose de 5 mg L<sup>-1</sup>. Nesta dose, o equilíbrio é atingido ao fim de 1 hora, quando a variação da concentração dos elementos atinge o valor de 68 %. Depois disso, apenas ocorrem flutuações ligeiras a esse valor que podem ser consequência de perdas do processo.

Relativamente à dose de 25 mg L<sup>-1</sup>, verifica-se uma diminuição da concentração de TR igual a 78 %, nos primeiros 5 minutos. Com o aumento do tempo de contacto até aos 30 minutos de contacto entre o sorvente e os contaminantes, é atingida uma diminuição de 94 % face ao valor da concentração inicial. A partir daí, a concentração dos elementos mantém-se praticamente constante, evidenciando que o equilíbrio é atingido nesse tempo.

Comparando o resultado obtido nas três doses, pode-se verificar que quanto maior a dose, maior a eficiência de remoção, algo que pode estar relacionado com o facto de numa dose maior existir maior disponibilidade de locais de sorção e maior área superficial (Adane et al., 2015; Cardoso et al., 2019). Nas três doses, verifica-se que o Eu(III) é o elemento mais removido, enquanto o Y(III) é o elemento menos removido. Tanto na dose 5 mg L<sup>-1</sup> como na dose 15 mg L<sup>-1</sup>, a diferença entre o elemento mais removido e o elemento menos removido é de, aproximadamente, 15 %. No caso da dose 25 mg L<sup>-1</sup>, essa diferença é de apenas 3 %. Nessa dose, o Nd(III) atinge uma remoção igual à do Eu(III). Assim, apesar de existir uma ligeira diferença na afinidade entre os elementos em estudo e o GO-PEI, a mesma acaba por ser pouco relevante quando a remoção é elevada.

De forma a validar as conclusões descritas anteriormente para mais doses, são também relacionadas as percentagens de remoção, ao fim de 24 horas, para as doses que foram usadas para traçar a isotérmica. As doses em questão são 5, 10, 15, 25, 50, 75 e 100 mg L<sup>-1</sup> e o tipo de água, tal como nos casos anteriores, é água ultrapura e pH inicial 6.

Na Figura 16, encontram-se as percentagens de remoção alcançadas pelo GO-PEI nas doses e condições descritas. No caso da dose de 10 e 25 mg L<sup>-1</sup> os ensaios foram realizados em duplicado.



**Figura 16:** Percentagem de remoção (R, %) de TR de água ultrapura,  $C_0=100 \mu\text{g L}^{-1}$ , sistema multielementar, pH inicial=6, ao fim de 24 horas, utilizando diferentes doses de GO-PEI (5; 10; 15; 25; 50; 75; 100  $\text{mg L}^{-1}$ ).

A Figura 16, permite verificar que, tal como referido anteriormente, à medida que aumenta a dose de sorvente, aumenta a eficiência de remoção de TR. De realçar, também, que para as doses de 25, 50, 75 e 100  $\text{mg L}^{-1}$  são obtidos valores de remoção superiores a 90 %, ao fim de 24 horas. As diferentes afinidades entre as TR e o GO-PEI são mais relevantes nas doses mais baixas.

### 3.3.2 – Efeito do tipo de água

A natureza da água é um fator que pode influenciar a sorção de TR. Para verificar a influência desse parâmetro, procedeu-se ao estudo de uma matriz de água real, água mineral engarrafada, que contém iões em competição (iões  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ) e comparou-se com uma matriz de água ultrapura. A vantagem de estudar uma matriz com iões em competição está relacionada com o facto de se tratar de uma matriz mais próxima de outras matrizes no que diz respeito à composição iónica.

Procedeu-se a um conjunto de ensaios onde foram repetidas as condições anteriores (sistema multielementar, pH inicial 6, recolha de amostras nos mesmos tempos de contacto), utilizando uma dose de 25  $\text{mg L}^{-1}$  de GO-PEI e água mineral engarrafada.

Na Figura 17, estão representadas as concentrações normalizadas de cada TR em água ultrapura e em água mineral engarrafada, sistema multielementar, ao longo de 24 horas de contacto, utilizando 25  $\text{mg L}^{-1}$  de GO-PEI. As linhas a tracejado referem-se às soluções controlo com e sem filtração. Os dados referentes à água mineral engarrafada são resultados em duplicado e a diferença máxima entre duplicados não foi superior a 10 %.

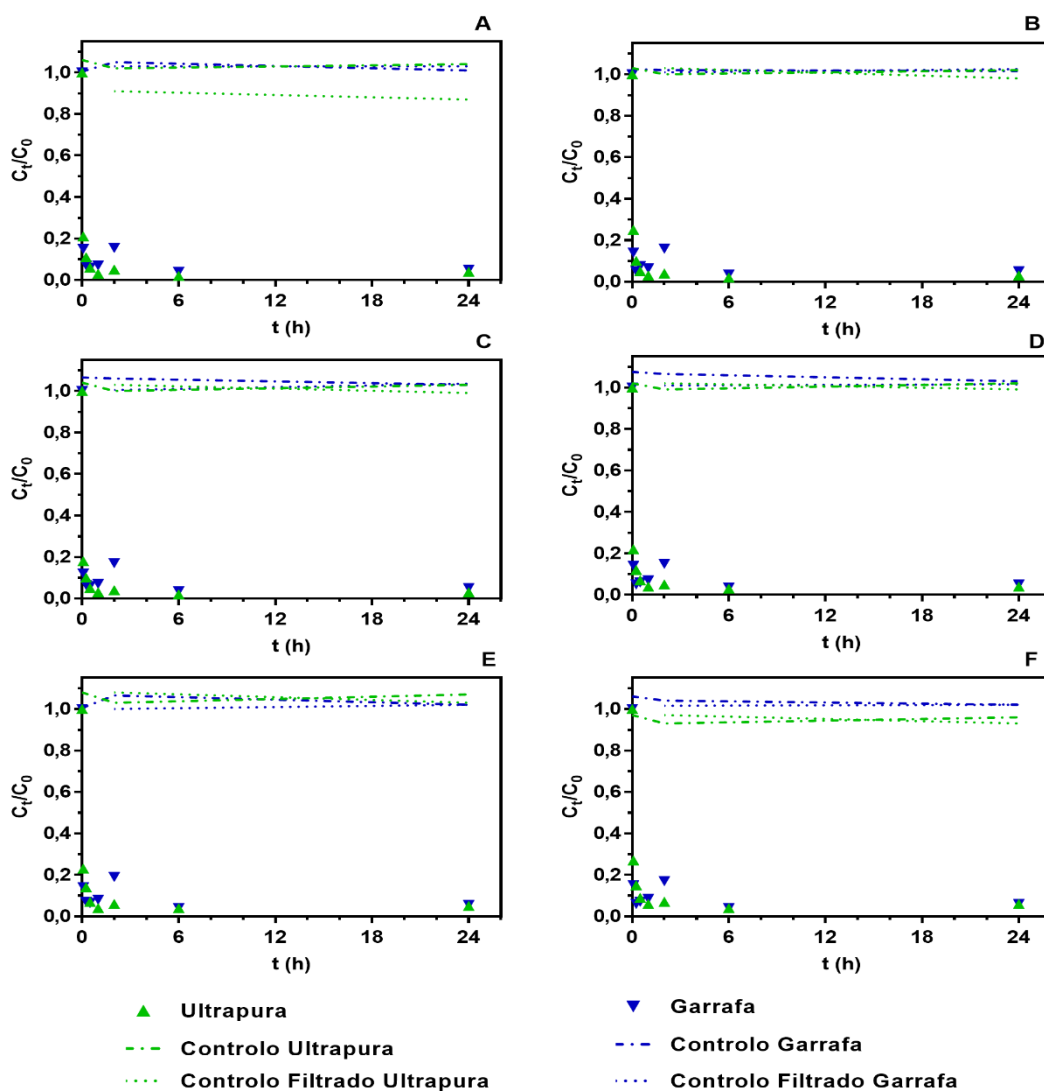


Figura 17: Concentrações normalizadas das TR,  $C_0=100 \mu\text{g L}^{-1}$ , sistema multielementar, pH inicial=6, em água ultrapura e água mineral engarrafada (garrafa), ao longo de 24 horas de contacto, utilizando uma dose de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de GO-PEI, onde: A- La(III); B- Nd(III); C- Eu(III); D- Tb(III); E- Dy(III); F- Y(III). As linhas a tracejado correspondem às soluções controlo com filtração (controlo filtrado) e sem filtração (controlo). As barras de erro são omitidas de forma a facilitar a leitura.

Pela análise da Figura 17, pode-se verificar que a concentração de TR em água mineral engarrafada diminui 85 %, nos primeiros 5 minutos. Ao fim de 15 minutos, a diminuição da concentração de TR atinge o valor de 93 %, face ao valor inicial. Atendendo ao facto de que, a partir deste ponto, a variação é residual, pode-se inferir que é atingida uma situação de equilíbrio. No entanto, ao fim de 2 horas, verifica-se um ligeiro aumento da concentração de TR. As perdas por filtração, nesse tempo, são idênticas às perdas ao fim de 24 horas, pelo que essa diferença de comportamento se pode dever a uma dessorção eventualmente motivada por alguma mudança súbita



nas condições do meio ou da superfície do sorvente. Depois disso, o sistema voltou ao estado de equilíbrio.

Relativamente à variação de concentração entre TR, não se verificam grandes diferenças. Existe uma diferença de 3 % favorável à remoção de Eu(III) face ao La(III) e o Y(III), nos primeiros 5 minutos, mas depois essa diferença tende a diluir-se com o aumento do tempo de contacto.

Comparando o comportamento em água mineral engarrafada com o comportamento em água ultrapura, não são perceptíveis diferenças relevantes. No caso de água mineral engarrafada verifica-se uma remoção ligeiramente mais rápida e o equilíbrio ocorre ligeiramente mais cedo. No entanto, a remoção de TR para o tempo de contacto total é aproximadamente a mesma. Isto demonstra que as TR têm maior afinidade com o sorvente do que os iões competidores, evidenciando, assim, um elevado potencial da aplicação prática do GO-PEI em contexto real.

### **3.3.3 – Efeito do pH da solução**

Foram realizados ensaios de forma a efetuar o estudo da remoção de TR, utilizando uma dose de 25 mg L<sup>-1</sup> de GO-PEI, em soluções de água mineral engarrafada com pH inicial igual a 4, 6 e 8. Os dados referentes ao pH inicial 6 foram obtidos em duplicado.

Na Figura 18, encontram-se as concentrações normalizadas de cada elemento ao longo do tempo, nas condições descritas. Pode-se verificar que, apesar da variação da concentração ser elevada em todos os casos, a extensão da remoção é diferenciada.

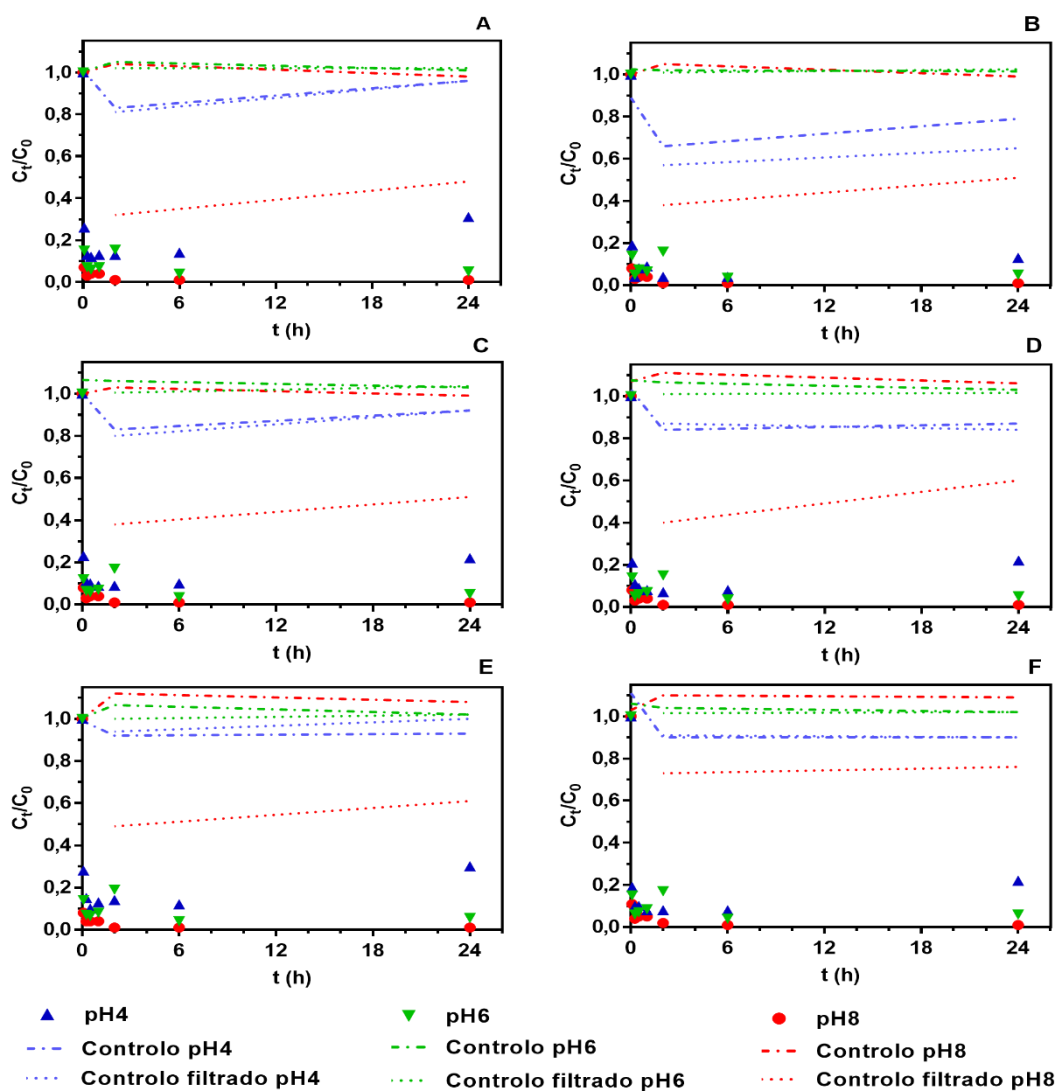
Para pH inicial 4, ocorre uma remoção de 78 % de TR, nos primeiros 5 minutos. Ao fim de 15 minutos, o valor da remoção aumenta para 90 % e salvo ligeiras oscilações vai-se mantendo, denotando que o equilíbrio é atingido nesse momento. No entanto, passado 24 horas, ocorre um aumento de 13 % na concentração de TR em solução face ao valor em que foi alcançado o equilíbrio. Esse aumento da concentração de TR em solução pode ter a ver com uma redução das perdas no controlo filtrado, cujo decréscimo foi aproximadamente idêntico ao aumento da concentração.

Em termos de comportamento individual dos elementos, existem algumas diferenças. O elemento cuja concentração mais diminui, o Nd(III), possui uma variação de 18 % superior face ao La(III). Esta diferença pode-se dever ao facto de o Nd(III) ter perdas superiores às dos outros elementos nos controlos com filtração.

Para pH inicial 8, analisando a variação da concentração dos elementos, verifica-se que a mesma é de 92 % nos primeiros 5 minutos. Ao fim de 15 minutos, aumenta para 96-97 % e assim se mantém até completar uma hora. Nos restantes tempos de contacto a variação atinge 99 %. Estes resultados de remoção são afetados pelas oscilações da concentração nas soluções de controlo com filtração, onde são registadas variações iguais a 55 e 42 % para os tempos de contacto de 2 e 24 horas, respetivamente. Atendendo ao valor elevado, a hipótese de serem apenas perdas derivadas do processo de filtração é excluída e é admitida a hipótese de ocorrer uma mudança na especiação das

TR, favorecendo a sua precipitação e retenção no filtro. De facto, existem referências na literatura em relação à possibilidade de a partir de dado pH as TR poderem precipitar. Ashour et al. (2017) refere que as TR podem ser precipitadas como hidróxidos insolúveis,  $TR(OH)_3$ , quando o pH é superior a 8. Su et al. (2014) reforça a mesma ideia, indicando que a elevada percentagem de sorção acima de pH 8 é devida à precipitação formada entre TR e OH. Kano et al. (2017), por sua vez, refere que manteve os seus ensaios experimentais abaixo de pH 7 de forma a evitar formação de precipitados de TR, evidenciando aquilo que é enunciado.

Comparando os resultados obtidos para os valores de pH estudados, o pH inicial 6 é onde se registam melhores resultados. Além de atingir o equilíbrio rapidamente, é a condição onde a remoção é maior. Os resultados obtidos a pH inicial 4 apesar de revelarem remoções relevantes, são inferiores aos valores atingidos a pH inicial 6. O facto de a pH inicial 6 se obterem melhores resultados consolida o tinha ficado patente no estudo do PZ, ou seja, com o aumento do pH a superfície do sorvente fica mais carregada negativamente e, conseqüentemente, aumenta a capacidade do sorvente para remover espécies catiónicas. A pH inicial 8, em teoria, a capacidade de sorção do GO-PEI é ainda maior, no entanto, como as TR tendem a precipitar nessa gama de pH, não é possível, pelo método utilizado, determinar a remoção efetiva por sorção.

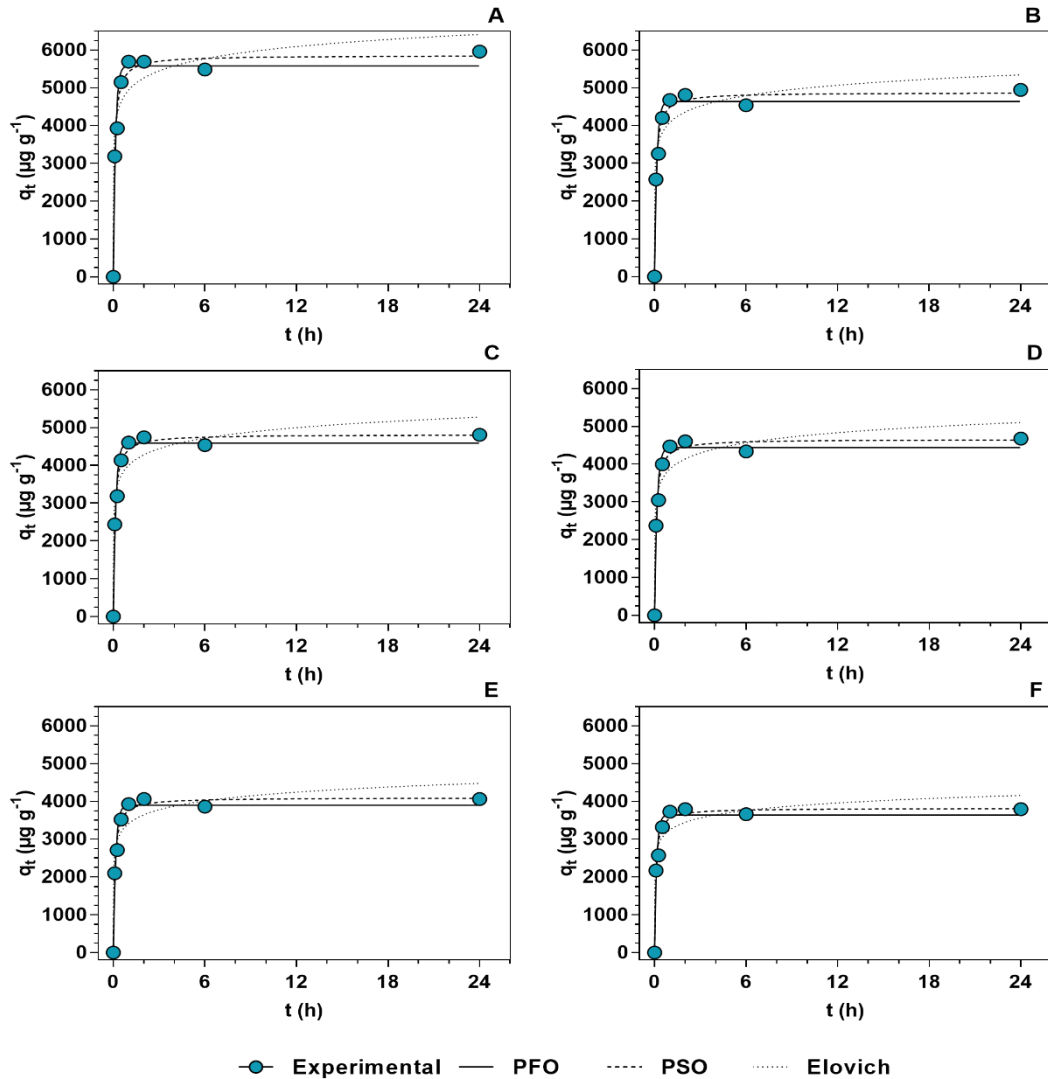


**Figura 18:** Concentrações normalizadas das TR, numa solução de água mineral engarrafada, sistema multielementar e  $C_0=100 \mu\text{g L}^{-1}$ , ao longo de 24 horas de contacto, utilizando uma dose de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de GO-PEI e diferentes valores de pH inicial (pH 4, pH 6 e pH 8), onde: A- La(III); B- Nd(III); C- Eu(III); D- Tb(III); E- Dy(III); F- Y(III). As linhas a tracejado representam as soluções controlo e controlo filtrado. As barras de erro são omitidas de forma facilitar a leitura.

### 3.4 – Modelação cinética

A caracterização cinética é uma etapa importante, uma vez que permite compreender melhor o mecanismo de sorção e o valor das taxas de sorção envolvidas no processo. Nesse sentido, ao longo deste trabalho foram efetuados vários ensaios que permitem a modelação cinética dos dados experimentais. Nesta secção, é apresentada a modelação cinética da remoção de TR em água ultrapura, utilizando as doses de  $15$  e  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de GO-PEI, e a modelação cinética da remoção de TR em água mineral engarrafada, utilizando uma dose de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de GO-PEI.

Na Figura 19, está representada a quantidade de TR sorvidas no GO-PEI, ao longo do tempo, tal como os ajustes cinéticos obtidos pelos modelos PFO, PSO e Elovich, nas condições descritas anteriormente, utilizando uma dose de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  de sorvente. Os parâmetros de cada modelo e os dados referentes à qualidade do ajuste encontram-se na Tabela 8.



**Figura 19:** Dados experimentais e modelação cinética segundo os modelos de PFO, PSO e Elovich, referentes à remoção de TR de água ultrapura,  $C_0=100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , sistema multielementar, pH inicial=6, utilizando uma dose de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  de GO-PEI, onde: A- La(III); B- Nd(III); C- Eu(III); D- Tb(III); E- Dy(III); F- Y(III).

Pela análise da Figura 19 e Tabela 8, pode-se verificar que o modelo que melhor ajusta os dados experimentais de cada elemento é o modelo de pseudo segunda ordem, sendo este o modelo com maior valor de  $R^2$  e menor valor de  $S_{y,x}$ . O Eu(III) e o Dy(III) são os elementos onde se obtém melhor ajuste, com  $R^2=0,988$  ( $S_{y,x}=200$ ) e  $R^2=0,986$  ( $S_{y,x}=179$ ), respetivamente.

Observando os valores de  $q_e$  para o modelo de pseudo segunda ordem, pode-se verificar que o La(III) e o Nd(III) são os elementos com valor mais elevado, com  $5858 \pm 156 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $4873 \pm 126 \mu\text{g g}^{-1}$ , respetivamente. O Y(III) é o elemento cuja estimativa de  $q_e$  resulta num valor menor, com  $q_e = 3818 \pm 103 \mu\text{g g}^{-1}$ . De referir que, à exceção do Nd(III) e Eu(III) que permutam entre si, quanto maior o valor de  $q_e$ , menor a o valor de  $k_2$ .

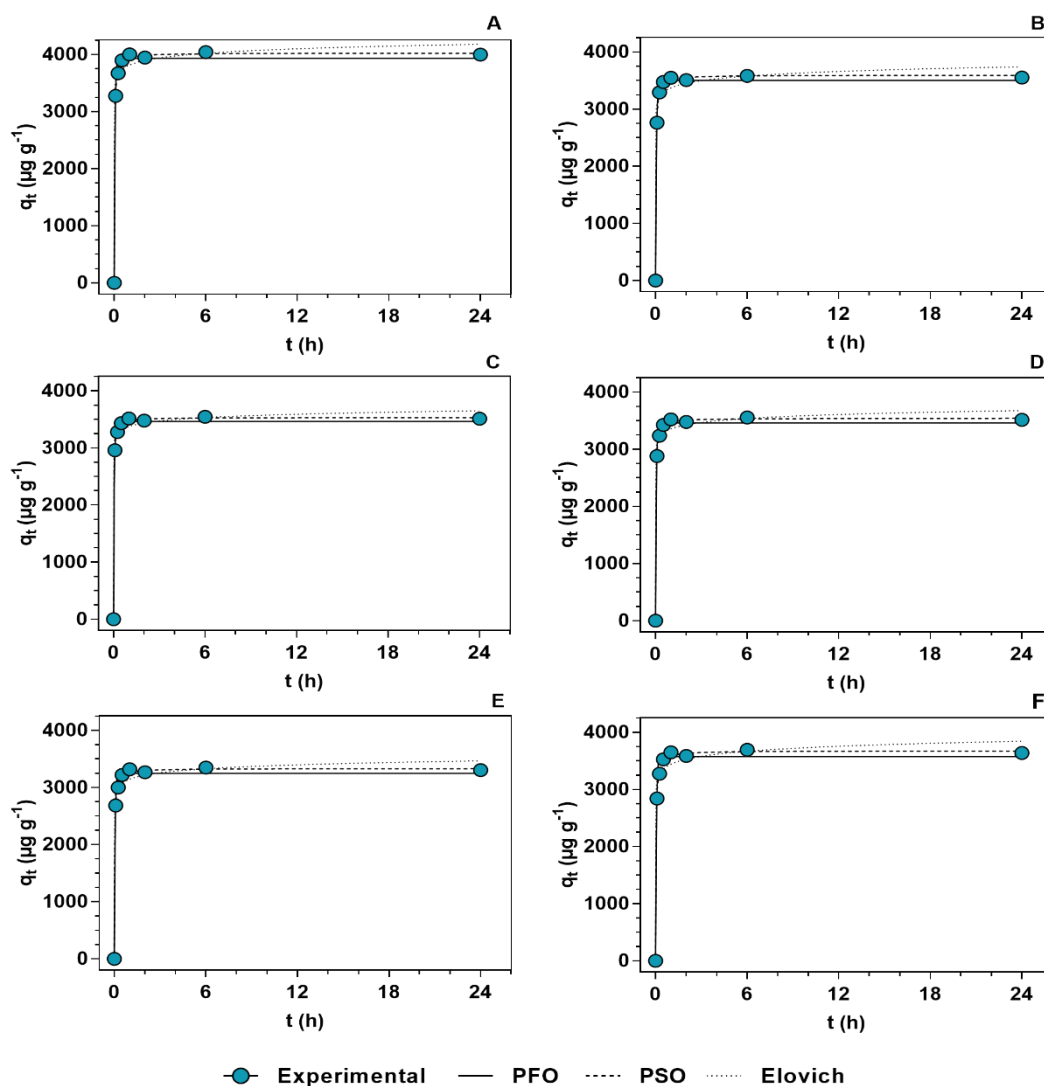
Na Figura 20, são apresentados os valores da quantidade de TR sorvidas no GO-PEI, ao longo do tempo, bem como os ajustes alcançados pelos três modelos em estudo, nas condições descritas anteriormente, utilizando uma dose de  $25 \text{ mg L}^{-1}$ . O valor dos parâmetros cinéticos de cada modelo e a qualidade do respetivo ajuste encontra-se na Tabela 8.

Observando a Figura 20 e a Tabela 8, pode-se constatar que o modelo de pseudo segunda ordem é o modelo que melhor ajusta aos dados experimentais de todos os elementos. Este modelo regista valores mais elevados de  $R^2$  e mais baixos de  $S_{y,x}$  do que os restantes modelos. Todos os elementos possuem  $R^2$  igual ou superior a 0,999, variando o  $S_{y,x}$  entre 27,8 para o Eu(III) e 47,4 para o Y(III), o que evidencia a excelente qualidade do ajuste.

Relativamente ao valor dos parâmetros cinéticos, o La(III) e o Y(III) são os elementos onde se verifica um  $q_e$  maior, registando o valor de  $4023 \pm 20,6 \mu\text{g g}^{-1}$  e  $3593 \pm 23,4 \mu\text{g g}^{-1}$ , respetivamente.

Comparando os parâmetros cinéticos obtidos nos dois casos em estudo (dose de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  e dose de  $25 \text{ mg L}^{-1}$ ), pode-se verificar que com o aumento da dose, verifica-se uma diminuição da quantidade de contaminante sorvido por grama de sorvente, uma vez que em doses maiores existem mais locais de ligação e alguns desses locais permanecem insaturados durante a sorção (Ezeh et al., 2017). Assim, a quantidade de contaminante sorvido por grama de sorvente no equilíbrio é superior para todos os elementos no caso em que se utiliza uma dose de  $15 \text{ mg L}^{-1}$ . Por outro lado, aumentando a dose, ocorre um aumento do  $k_1$  e  $k_2$ , uma vez que a velocidade de sorção é maior em doses maiores e o tempo requerido para atingir o equilíbrio é menor (Huang et al., 2014). Logo, o  $k_1$  e o  $k_2$  é superior quando se utiliza uma dose  $25 \text{ mg L}^{-1}$ .

O facto da cinética, para os dois estudos, ser melhor descrita pelo modelo de pseudo segunda ordem está em linha com o que foi verificado em outros trabalhos de remoção de TR com diferentes sorventes, como são o caso do trabalho de Ashour et al. (2017), Chen et al. (2014), Li et al. (2015) e Li et al. (2014). Além disso, uma cinética descrita por esse modelo também sugere que o mecanismo que melhor descreve a interação entre o sorvente (GO-PEI) e o sorvato (TR) é a quimiossorção. Nesse tipo de sorção, admite-se a possibilidade de ocorrer mais do que um mecanismo de ligação, como, por exemplo, complexação ou sorção em multicamada (Ho e McKay, 1998; Huang et al., 2014; Santos, 2017).



**Figura 20: Dados experimentais e modelação cinética segundo os modelos de PFO, PSO e Elovich, referentes à remoção de TR de água ultrapura, sistema multielementar, pH inicial=6, utilizando uma dose de 25 mg L<sup>-1</sup> de GO-PEI, onde: A- La(III); B- Nd(III); C- Eu(III); D- Tb(III); E- Dy(III); F- Y(III).**

Também foi realizada a modelação cinética para a sorção de TR, utilizando 25 mg L<sup>-1</sup> de GO-PEI, em água mineral engarrafada. Os resultados obtidos demonstram que tanto o modelo de pseudo primeira ordem como modelo de pseudo segunda ordem representam com qualidade idêntica os pontos experimentais, uma vez que o R<sup>2</sup> é igual em ambos os modelos, diferindo apenas o S<sub>y,x</sub> de forma residual. O elemento onde ocorre o melhor ajuste é o La(III), com R<sup>2</sup>=0,994, e os parâmetros cinéticos para a pseudo primeira ordem são q<sub>e</sub>=3896±37,0 µg g<sup>-1</sup> e k<sub>1</sub>=28,5 h<sup>-1</sup>, enquanto que para a pseudo segunda ordem são q<sub>e</sub>=3946±41,6 µg g<sup>-1</sup> e k<sub>2</sub>=41,6 g µg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. O elemento com pior ajuste é o Y(III), com R<sup>2</sup>=0,935. O k<sub>1</sub> varia entre 28,0 e 31,5 h<sup>-1</sup> e o k<sub>2</sub> varia entre 2,56×10<sup>-2</sup> e 3,92×10<sup>-2</sup> g µg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, valores superiores aos verificados para uma mesma dose, em água ultrapura,

confirmando aquilo que já havia sido mencionado anteriormente de que a remoção de TR verificada na água mineral engarrafada é mais rápida. Os resultados encontram-se na Figura B. 1 e na Tabela B.1 do Anexo B.

**Tabela 8: Parâmetros cinéticos da modelação dos dados experimentais referentes à remoção de TR de água ultrapura, sistema multielementar, pH inicial=6, utilizando as doses de 15 e 25 mg L<sup>-1</sup> de GO-PEI. São considerados os modelos PFO, PSO e Elovich (Elo). A negrito estão os dados do melhor ajuste.**

Dose (mg L <sup>-1</sup> )	TR (III)	Modelo	q <sub>e</sub> (µg g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> ou k <sub>2</sub> <sup>(2)</sup>	β (g µg <sup>-1</sup> )	α <sup>(3)</sup>	R <sup>2</sup>	Sy,x
15	La	PFO	5583±212	7			0,957	454
		<b>PSO</b>	<b>5858±156</b>	<b>2,09×10<sup>-3</sup></b>			<b>0,983</b>	<b>284</b>
		Elo			2,16×10 <sup>-3</sup>	1,98×10 <sup>7</sup>	0,937	550
	Nd	PFO	4640±175	6,66			0,958	373
		<b>PSO</b>	<b>4873±126</b>	<b>2,37×10<sup>-3</sup></b>			<b>0,985</b>	<b>226</b>
		Elo			2,52×10 <sup>-3</sup>	1,15×10 <sup>7</sup>	0,935	462
	Eu	PFO	4588±159	6,26			0,965	335
		<b>PSO</b>	<b>4819±112</b>	<b>2,25×10<sup>-3</sup></b>			<b>0,988</b>	<b>200</b>
		Elo			2,49×10 <sup>-3</sup>	8,69×10 <sup>6</sup>	0,929	481
	Tb	PFO	4438±162	6,20			0,962	341
		<b>PSO</b>	<b>4659±123</b>	<b>2,32×10<sup>-3</sup></b>			<b>0,984</b>	<b>219</b>
		Elo			2,58×10 <sup>-3</sup>	8,34×10 <sup>6</sup>	0,926	472
Dy	PFO	3903±138	6,34			0,964	292	
	<b>PSO</b>	<b>4097±100</b>	<b>2,70×10<sup>-3</sup></b>			<b>0,986</b>	<b>179</b>	
	Elo			2,99×10 <sup>-3</sup>	8,98×10 <sup>6</sup>	0,926	416	
Y	PFO	3640±146	7,42			0,950	316	
	<b>PSO</b>	<b>3818±103</b>	<b>3,41×10<sup>-3</sup></b>			<b>0,982</b>	<b>188</b>	
	Elo			3,49×10 <sup>-3</sup>	2,35×10 <sup>7</sup>	0,936	360	
25	La	PFO	3931±48,2	21,2			0,994	117
		<b>PSO</b>	<b>4023±20,6</b>	<b>1,27×10<sup>-2</sup></b>			<b>0,999</b>	<b>42,5</b>
		Elo			8,74×10 <sup>-3</sup>	3,45×10 <sup>16</sup>	0,988	165
	Nd	PFO	3501±35,3	18,3			0,996	84,7
		<b>PSO</b>	<b>3593±17,4</b>	<b>1,15×10<sup>-2</sup></b>			<b>0,999</b>	<b>35,5</b>
		Elo			8,60×10 <sup>-3</sup>	4,37×10 <sup>14</sup>	0,980	188
	Eu	PFO	3463±34,8	22,9			0,996	84,3
		<b>PSO</b>	<b>3532±13,4</b>	<b>1,72×10<sup>-2</sup></b>			<b>0,999</b>	<b>27,8</b>
		Elo			1,16×10 <sup>-2</sup>	7,98×10 <sup>18</sup>	0,991	126
	Tb	PFO	3460±41,6	21,1			0,994	101
		<b>PSO</b>	<b>3541±17,1</b>	<b>1,44×10<sup>-2</sup></b>			<b>0,999</b>	<b>35,2</b>
		Elo			9,57×10 <sup>-3</sup>	3,28×10 <sup>16</sup>	0,988	146
Dy	PFO	3248±45,4	20,5			0,992	110	
	<b>PSO</b>	<b>3330±21,7</b>	<b>1,43×10<sup>-2</sup></b>			<b>0,999</b>	<b>44,5</b>	
	Elo			9,98×10 <sup>-3</sup>	4,25×10 <sup>15</sup>	0,986	145	
Y	PFO	3572±53	18,4			0,991	127	
	<b>PSO</b>	<b>3675±23,4</b>	<b>1,08×10<sup>-2</sup></b>			<b>0,999</b>	<b>47,4</b>	
	Elo			7,87×10 <sup>-3</sup>	7,16×10 <sup>13</sup>	0,982	183	

<sup>(2)</sup> as unidades do k<sub>1</sub> são h<sup>-1</sup> e do k<sub>2</sub> são g µg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; <sup>(3)</sup> as unidades do α são µg g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>

### 3.5 – Isotérmica de sorção

As isotérmicas de sorção são fundamentais para a compreensão do mecanismo de sorção e propriedades de superfície do sorvente e neste trabalho foram avaliados 3 modelos: Langmuir, Freundlich e SIPS.

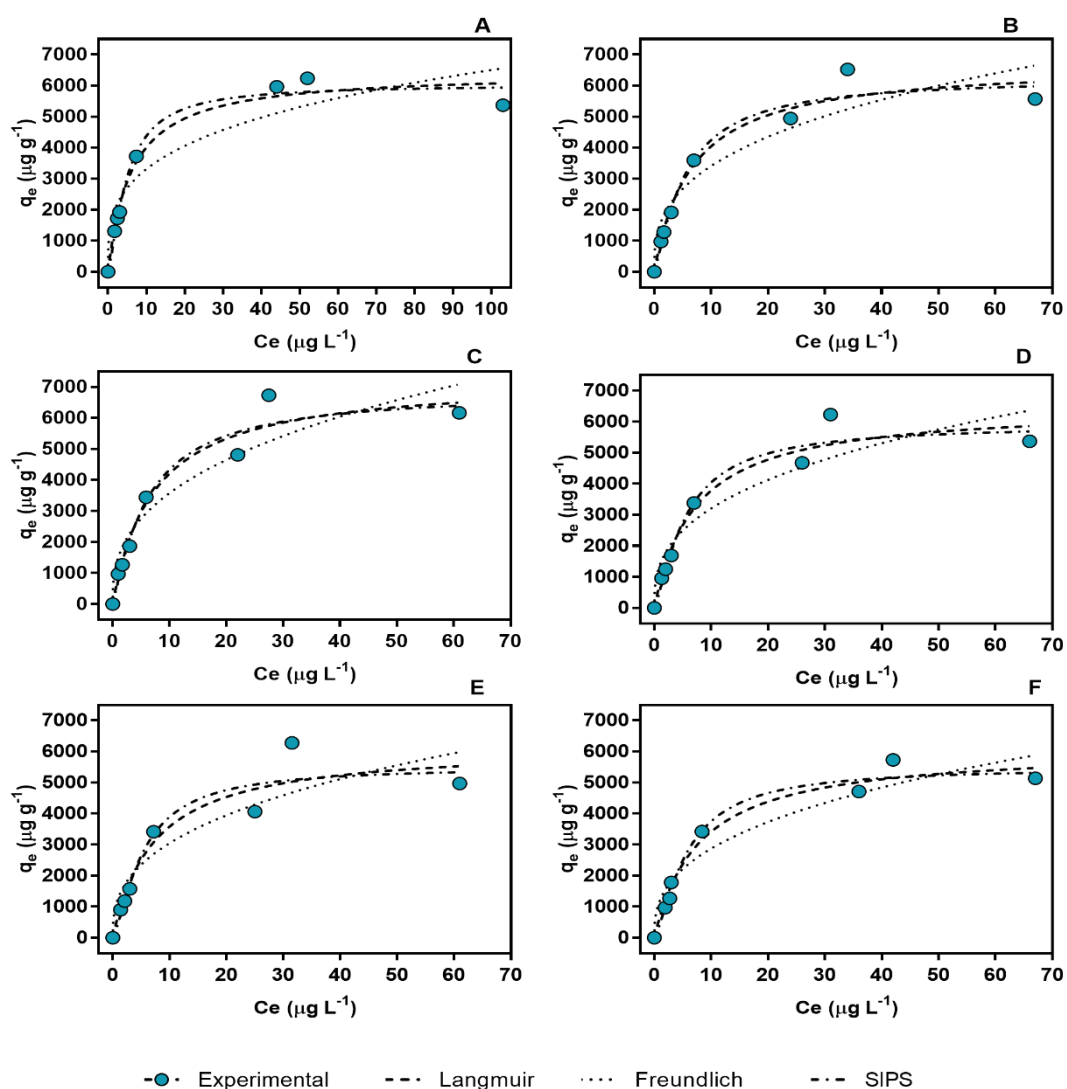
Foram utilizados os dados de equilíbrio correspondente às doses de 5, 10, 15, 25, 50, 75 e 100 mg L<sup>-1</sup> de GO-PEI, em água ultrapura, num sistema multielementar de TR com concentração inicial de 100 µg L<sup>-1</sup> e pH inicial 6. Os dados experimentais, representados pela quantidade de contaminante sorvido por grama de sorvente em equilíbrio em função da concentração de equilíbrio, encontram-se na Figura 21. Na mesma figura, encontram-se os ajustes efetuados para cada modelo. Os parâmetros e dados correspondentes à qualidade do ajuste encontram-se na Tabela 9. De referir que na dose de 10 e 25 mg L<sup>-1</sup> foi considerada a média dos duplicados.

Pela análise da Figura 21 e da Tabela 9, pode-se verificar que o modelo de SIPS é o modelo que melhor ajusta os dados experimentais de todas as TR, uma vez que é o modelo onde se obtém maior R<sup>2</sup>. Por sua vez, o modelo de Freundlich é o que apresenta pior ajuste. Entre os elementos, o La(III) e o Y(III) são os que apresentam melhor ajuste ao modelo de SIPS com R<sup>2</sup> igual a 0,984 e 0,983, respetivamente, enquanto o Dy(III) apresenta pior ajuste com R<sup>2</sup> igual a 0,931.

Como o modelo de SIPS é um modelo que conjuga princípios de Langmuir e Freundlich, é possível, tal como em Langmuir, obter o q<sub>m</sub> e, tal como em Freundlich, obter o n. O q<sub>m</sub> obtido é 6031±302 µg g<sup>-1</sup>, 6259±647 µg g<sup>-1</sup>, 6876±1023 µg g<sup>-1</sup>, 5903±631 µg g<sup>-1</sup>, 5513±806 µg g<sup>-1</sup> e 5494±366 µg g<sup>-1</sup> para o La (III), Nd(III), Eu(III), Tb(III), Dy(III) e Y(III), respetivamente. Atendendo ao que é referido por Umpheby et al. (2001) - quando 1/n=1 a superfície do material é homogénea e quando 1/n<1 a superfície é heterogénea - é possível indicar que a superfície se aproxima da homogeneidade, visto que 1/n em todos os elementos é um valor próximo da unidade, e conseqüentemente o mecanismo de sorção aproxima-se do modelo de Langmuir. Assim, além da proximidade à homogeneidade pode-se considerar que a sorção é limitada praticamente à cobertura de uma monocamada.

Se hipoteticamente o ponto experimental que se encontra desalinhado dos ajustes não fosse considerado, o modelo de SIPS continuava a ser o modelo com melhor ajuste e o valor de R<sup>2</sup> seria 0,988; 0,998; 0,991; 0,996; 0,985; 0,996 para o La, Nd, Eu, Tb, Dy e Y, respetivamente. Além disso, 1/n continuaria próximo de 1. Isto só reforça a ideia de que SIPS é realmente o modelo que melhor descreve o mecanismo de sorção deste sistema e que existe uma grande proximidade aos princípios do modelo de Langmuir.





**Figura 21:** Dados experimentais e modelação das isotérmicas segundo os modelos de Langmuir, Freundlich e SIPS, utilizando-se GO-PEI para remover TR, em água ultrapura,  $C_0=100 \mu\text{g L}^{-1}$ , pH inicial=6, para os elementos: A- La(III); B- Nd(III); C- Eu(III); D- Tb(III); E- Dy(III); F- Y(III).

Comparando com outros estudos de remoção de TR utilizando diferentes sorventes, como é sumariado na Tabela 10, pode-se constatar que a sorção desses elementos é descrita, na maioria dos casos, pelo modelo de Langmuir. De referir que em nenhum desses estudos foi testado o modelo de SIPS. Relativamente ao valor de  $q_m$  obtido, quando comparado aos trabalhos listados, é inferior, mas é necessário ter em conta que, neste trabalho, a concentração inicial de TR foi bastante reduzida, de forma a mimetizar situações reais.

O caráter promissor do GO-PEI é evidenciado pelo facto de doses não muito elevadas atingirem remoções bastante elevadas e pelo facto do equilíbrio ser atingido rapidamente, demonstrando ser um processo rápido e capaz de remover todas as TR em estudo nesta dissertação.

**Tabela 9: Parâmetros obtidos através da modelação dos dados experimentais para as isotérmicas de Langmuir (L), Freundlich (F) e SIPS (S) e parâmetros referentes à qualidade dos ajustes. Os dados do modelo com melhor ajuste encontram-se a negrito.**

TR (III)	Modelo	$K_L$ ( $h^{-1}$ )	$q_m$ ( $\mu g\ g^{-1}$ )	$K_F^{(4)}$	n	$K_S^{(5)}$	$R^2$	$S_{y,x}$
La	L	0,165	6435±307				0,977	391
	F			1687	0,293		0,894	834
	<b>S</b>		<b>6031±302</b>		<b>1,36</b>	<b>0,204</b>	<b>0,984</b>	<b>353</b>
Nd	L	0,151	6716±463				0,968	461
	F			1518	0,351		0,899	825
	<b>S</b>		<b>6259±647</b>		<b>1,22</b>	<b>0,184</b>	<b>0,972</b>	<b>479</b>
Eu	L.	0,137	7270±588				0,964	519
	F.			1498	0,378		0,909	825
	<b>S</b>		<b>6876±1023</b>		<b>1,135</b>	<b>0,160</b>	<b>0,965</b>	<b>560</b>
Tb	L.	0,139	6494±515				0,961	490
	F			1390	0,363		0,891	820
	<b>S</b>		<b>5903±631</b>		<b>1,31</b>	<b>0,181</b>	<b>0,967</b>	<b>497</b>
Dy	L	0,138	6184±712				0,924	661
	F			1291	0,373		0,858	902
	<b>S</b>		<b>5513±806</b>		<b>1,387</b>	<b>0,188</b>	<b>0,931</b>	<b>689</b>
Y	L	0,127	6109±350				0,977	356
	F			1206	0,377		0,930	618
	<b>S</b>		<b>5494±366</b>		<b>1,38</b>	<b>0,174</b>	<b>0,983</b>	<b>335</b>

<sup>(4)</sup> as unidades do  $K_F$  são  $\mu g^{(1-\frac{1}{n})} L^{\frac{1}{n}} g^{-1}$ ; <sup>(5)</sup> as unidades do  $K_S$  são  $(L \mu g^{-1})^{\frac{1}{n}}$ .

**Tabela 10: Modelo que melhor descreve a sorção das TR em estudo por outros sorventes referidos na literatura e capacidade máxima de sorção desses sorventes.**

Referência	Sorvente	Sistema	TR (III)	Modelo	qm ( $mg\ g^{-1}$ )
Este estudo	GO-PEI	Multi	La, Nd, Eu, Tb, Dy, Y	SIPS	La=6; Nd=6,3; Eu=6,9; Tb=5,9; Dy=5,5; Y=5,5
(Ashour et al., 2017)	GO (colóide)	Multi	La, Nd, Gd, Y	Langmuir	La=185,7; Nd=189; Y=136
(Chen et al., 2014)	GO (colóide)	Mono	Y	Langmuir	190
(Yao et al., 2016)	GO	Mono	Eu	Langmuir	142,8
	GO-OSO <sub>3</sub> H	Mono	Eu	Langmuir	125
(Li et al., 2015)	GO	Mono	Eu	Langmuir	89,7
	MGO	Mono	Eu	Langmuir	70,2
(Li et al., 2014)	GTiP-2	Mono	Eu	Freundlich	-----

## 4 – Conclusão e perspectiva de trabalho futuro

O objetivo desta dissertação consistiu no estudo de materiais de grafeno para a recuperação de terras raras críticas, como o Neodímio, Európio, Térbio, Disprósio e Ítrio, e do Lantânio da água.

Nesse sentido, foi sintetizado um material, GO-PEI, através de uma abordagem modificada à encontrada em trabalhos anteriores, que se mostrou ser uma alternativa promissora, quando em comparação com outros sorventes testados, nomeadamente PEI-rGO, PEI-PD/rGO, DTC-GO e GO-SLK/CRG.

A análise por FTIR-ATR demonstrou que a introdução do PEI no GO foi bem-sucedida, enquanto que a imagem por SEM clarificou a morfologia do material, que evidenciou um caráter poroso e irregular. Por sua vez, o estudo do potencial zeta permitiu compreender que com o aumento do pH a superfície do sorvente se tornava mais carregada negativamente, privilegiando uma sorção catiónica.

O estudo da dose de GO-PEI permitiu verificar que com o aumento desse parâmetro, maior foi a remoção de íons das TR em estudo e mais rapidamente se atingiu o equilíbrio. A remoção foi superior a 90 % nas doses de 25, 50, 75 e 100 mg L<sup>-1</sup>. A diferença de afinidades entre os elementos com o GO-PEI foi evidenciada nas doses mais pequenas. O Eu (III) foi a espécie com maior afinidade e o Y (III) a espécie com menor afinidade para este material.

Como uma das lacunas existentes na literatura é a quase inexistência de estudos em matrizes com outros íons em competição, procedeu-se ao estudo da sorção em água mineral engarrafada. Comparando os resultados obtidos nesse meio com os resultados obtidos em água ultrapura não se verificaram diferenças relevantes. O equilíbrio foi atingido mais cedo no meio competitivo, mas as remoções atingidas no equilíbrio foram idênticas, aproximando-se dos 95 % nos dois casos.

Relativamente ao pH, outro dos parâmetros que foi estudado, observou-se que para pH inicial 4 as remoções atingiram os 90 % no equilíbrio e para pH inicial 6 atingiram, aproximadamente, 95 %, mas, como as perdas no controlo filtrado foram superiores a pH inicial 4, concluiu-se que o pH inicial 6, entre as condições estudadas, é o ideal para o processo em estudo. Também foi avaliada a condição de pH inicial 8, mas, nesse caso, houve potencialmente uma mudança na especiação das TR, ficando espécies precipitadas retidas no filtro. De facto, essa possibilidade já havia sido mencionada na literatura existente.

No estudo cinético da remoção de TR em água ultrapura pelo GO-PEI, os dados experimentais para uma dose de 15 mg L<sup>-1</sup> e para uma dose de 25 mg L<sup>-1</sup> foram modelados com melhor qualidade pelo modelo de pseudo segunda ordem, com R<sup>2</sup> entre 0,982 e 0,988, mediante os elementos, para o primeiro caso, e R<sup>2</sup>=0,999 na remoção de todos os elementos, no segundo caso. Em ambos os casos, inferiu-se que o mecanismo que melhor descreveu a sorção foi a quimiossorção.

Os dados experimentais do caso da água mineral engarrafada também foram modelados, mas, nesse caso, tanto o modelo de pseudo primeira ordem como o modelo de pseudo segunda ordem, ajustaram-se com igual qualidade.

O estudo das isotérmicas permitiu concluir que o modelo que melhor ajustou os dados experimentais foi o modelo de SIPS. Como o valor de  $1/n$ , nesse modelo, se aproximou da unidade, ficou patente que o comportamento da sorção é próximo do mecanismo de Langmuir, ou seja, sorção homogénea e em monocamada. A capacidade de sorção máxima estimada varia entre  $5494 \pm 366 \mu\text{g g}^{-1}$  para o Y(III) e  $6876 \pm 1023 \mu\text{g g}^{-1}$  para o Eu(III), valor que comparativamente ao da literatura é baixo. No entanto, este facto não retira o carácter promissor ao sorvente, que é evidenciado pelo facto de doses não muito elevadas atingirem altas remoções e o processo ser rápido, dado que o equilíbrio é atingido de forma célere, e capaz para todas as TR em estudo nesta dissertação.

Como perspectiva de trabalho futuro, seria interessante avaliar a influência da variação da temperatura e da concentração inicial de TR na sorção desses elementos pelo GO-PEI. Além da variação desses dois parâmetros, e apesar deste trabalho ser inovador na introdução de uma matriz mais próxima de matrizes reais, seria importante estudar a recuperação de iões de TR em efluentes reais. O recurso a métodos de dessorção para obter a regeneração das espécies adsorvidas é, sem dúvida, outro dos estudos sugeridos, uma vez que, tal como foi descrito ao longo desta dissertação, as TR são elementos com elevada importância económica e com carácter crítico.

## 5 – Referências bibliográficas

- Adane, B., Siraj, K., Meka, N., 2015. Kinetic, equilibrium and thermodynamic study of 2-chlorophenol adsorption onto *Ricinus communis* pericarp activated carbon from aqueous solutions. *Green Chem. Lett. Rev.* 8, 1–12.
- Afonso, E., 2017. Recovery of technology-critical elements using a graphene based nanocomposite. Universidade de Aveiro.
- Aide, M.T., Aide, C., 2012. Rare Earth Elements: Their Importance in Understanding Soil Genesis. *ISRN Soil Sci.* 2012, 1–11.
- Allen, S.J., McKay, G., Porter, J.F., 2004. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *J. Colloid Interface Sci.* 280, 322–333.
- Amieva, E.J.C., Barroso, J.L., Hernandez, A.L.M., Santos, C.V., 2016. Graphene-Based Materials Functionalization with Natural Polymeric Biomolecules, em: *Recent Advances in Graphene Research.* pp. 257–298.
- Anastopoulos, I., Bhatnagar, A., Lima, E.C., 2016. Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature. *J. Mol. Liq.* 221, 954–962.
- Anjum, M., Miandad, R., Waqas, M., Gehany, F., Barakat, M.A., 2016. Remediation of wastewater using various nano-materials. *Arab. J. Chem.*
- Ashour, R.M., Abdelhamid, H.N., Abdel-Magied, A.F., Abdel-Khalek, A.A., Ali, M.M., Uheida, A., Muhammed, M., Zou, X., Dutta, J., 2017. Rare Earth Ions Adsorption onto Graphene Oxide Nanosheets. *Solvent Extr. Ion Exch.* 35, 91–103.
- Bakatula, E.N., Richard, D., Neculita, C.M., Zagury, G.J., 2018. Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 25, 7823–7833.
- Balaram, V., 2019. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geosci. Front.* 10, 1285–1303.
- Basheer, A.A., 2018. New generation nano-adsorbents for the removal of emerging contaminants in water. *J. Mol. Liq.* 261, 583–593.
- Bhattacharjee, S., 2016. DLS and zeta potential - What they are and what they are not? *J. Control. Release* 235, 337–351.
- Binnemans, K., Jones, P.T., 2015. Rare Earths and the Balance Problem. *J. Sustain. Metall.* 1, 29–38.
- Binnemans, K., Jones, P.T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A., Buchert, M., 2013. Recycling of rare earths: A critical review. *J. Clean. Prod.* 51, 1–22.
- Cardoso, C.E.D., Almeida, J.C., Lopes, C.B., Trindade, T., Vale, C., Pereira, E., 2019. Recovery of Rare Earth Elements by Carbon-Based Nanomaterials—A Review. *Nanomaterials* 9, 814.

- Carvalho, L.D.M. de, 2007. Validação de métodos de análise de águas por ICP-AES. Universidade de Aveiro.
- Carvalho, M.A.P. de, 2014. Caracterização de matérias-primas através da espectroscopia de infravermelho por Transformadas de Fourier. Universidade de Aveiro.
- Charalampides, G., Vatalis, K.I., Apostoplos, B., Ploutarch-Nikolas, B., 2015. Rare Earth Elements: Industrial Applications and Economic Dependency of Europe. *Procedia Econ. Financ.* 24, 126–135.
- Chen, W., Wang, L., Zhuo, M., Wang, Y., Fu, S., Li, Y., Wu, S., 2014. Reusable colloidal graphene oxide suspensions combined with dialysis bags for recovery of trace Y(III) from aqueous solutions. *RSC Adv.* 4, 58778–58787.
- Chen, Y., Zheng, B., 2019. What happens after the rare earth crisis: A systematic literature review. *Sustain.* 11, 1–26.
- Chopra, A.K., Sharma, A.K., Kumar, V., 2011. Overview of Electrolytic treatment: An alternative technology for purification of wastewater. *Appl. Sci. Res.* 3, 191–206.
- Chowdhury, S., Balasubramanian, R., 2014. Recent advances in the use of graphene-family nanoadsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. *Adv. Colloid Interface Sci.* 204, 35–56.
- Chua, C.K., Pumera, M., 2014. Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.* 43, 291–312.
- Crini, G., Lichtfouse, E., 2019. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environ. Chem. Lett.* 17, 145–155.
- Dong, Z., Zhang, F., Wang, D., Liu, X., Jin, J., 2015. Polydopamine-mediated surface-functionalization of graphene oxide for heavy metal ions removal. *J. Solid State Chem.* 224, 88–93.
- European Union, E.U., 2017. Study on the review of the list of critical raw materials, European Comission.
- Ezeh, K., Ogbu, I.C., Akpomie, K.G., Ojukwu, N.C., Ibe, J.C., 2017. Utilizing the Sorption Capacity of Local Nigerian Sawdust for Attenuation of Heavy Metals from Solution : Isotherm , Kinetic , and Thermodynamic Investigations. *Pacific J. Sci. Technol.* 18, 251–264.
- Feng, Y., Yang, L., Liu, J., Logan, B.E., 2016. Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation. *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 2, 800–831.
- Ferreira, N.G., 2016. Validação de um método para análise de metais em peixe por técnicas com plasma indutivamente acoplado. Universidade de Aveiro.
- Figueira, P., Lopes, C.B., Daniel-da-Silva, A.L., Pereira, E., Duarte, A.C., Trindade, T., 2011. Removal of mercury (II) by dithiocarbamate surface functionalized magnetite particles:

- Application to synthetic and natural spiked waters. *Water Res.* 45, 5773–5784.
- Golev, A., Scott, M., Erskine, P.D., Ali, S.H., Ballantyne, G.R., 2014. Rare earths supply chains: Current status, constraints and opportunities. *Resour. Policy* 41, 52–59.
- Gonçalves, G., 2012. Nanocompósitos de PMMA/HA/Grafeno para aplicações biomédicas. Universidade de Aveiro.
- Gueroult, R., Rax, J.M., Fisch, N.J., 2018. Opportunities for plasma separation techniques in rare earth elements recycling. *J. Clean. Prod.* 182, 1060–1069.
- Hidayah, N.N., Abidin, S.Z., 2018. The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review. *Miner. Eng.* 121, 146–157.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1998. A Comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Saf. Environ. Prot.* 76, 332–340.
- Ho, Y.S., Porter, J.F., McKay, G., 2002. Divalent Metal Ions Onto Peat : Copper , Nickel and Lead Single Component Systems. *Water, Air, Soil Pollut.* 141, 1–33.
- Hu, A.H., Kuo, C.H., Huang, L.H., Su, C.C., 2017. Carbon footprint assessment of recycling technologies for rare earth elements: A case study of recycling yttrium and europium from phosphor. *Waste Manag.* 60, 765–774.
- Huang, W.Y., Li, D., Liu, Z.Q., Tao, Q., Zhu, Y., Yang, J., Zhang, Y.M., 2014. Kinetics, isotherm, thermodynamic, and adsorption mechanism studies of La(OH)<sub>3</sub>-modified exfoliated vermiculites as highly efficient phosphate adsorbents. *Chem. Eng. J.* 236, 191–201.
- IUPAC, 2019. IUPAC Periodic Table of the Elements [WWW Document]. URL [https://iupac.org/wp-content/uploads/2018/12/IUPAC\\_Periodic\\_Table-01Dec18.pdf](https://iupac.org/wp-content/uploads/2018/12/IUPAC_Periodic_Table-01Dec18.pdf) (acedido 8.25.19).
- Jha, M.K., Kumari, A., Panda, R., Rajesh Kumar, J., Yoo, K., Lee, J.Y., 2016. Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals. *Hydrometallurgy* 165, 2–26.
- Jowitt, S.M., Werner, T.T., Weng, Z., Mudd, G.M., 2018. Recycling of the rare earth elements. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 13, 1–7.
- Kano, N., Pang, M., Deng, Y., Imaizumi, H., 2017. Adsorption of Rare Earth Elements (REEs) onto Activated Carbon Modified with Potassium Permanganate (KMnO<sub>4</sub>). *J. Appl. Solut. Chem. Model.* 6, 51–61.
- Keller, J., Staudt, R., 2005. Gas adsorption equilibria, Separation and Purification Methods.
- Kumar, S., Jain, S., 2013. History, introduction, and kinetics of ion exchange materials. *J. Chem.* 2013.
- Largitte, L., Pasquier, R., 2016. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chem. Eng. Res. Des.* 109, 495–504.

- Li, C., Huang, Y., Lin, Z., 2014. Fabrication of titanium phosphate@graphene oxide nanocomposite and its super performance on Eu<sup>3+</sup> recycling. *J. Mater. Chem. A* 2, 14979–14985.
- Li, D., Zhang, B., Xuan, F., 2015. The sorption of Eu(III) from aqueous solutions by magnetic graphene oxides: A combined experimental and modeling studies. *J. Mol. Liq.* 211, 203–209.
- Liang, T., Li, K., Wang, L., 2014. State of rare earth elements in different environmental components in mining areas of China. *Environ. Monit. Assess.* 186, 1499–1513.
- Lim, J.Y., Mubarak, N.M., Abdullah, E.C., Nizamuddin, S., Khalid, M., Inamuddin, 2018. Recent trends in the synthesis of graphene and graphene oxide based nanomaterials for removal of heavy metals — A review. *J. Ind. Eng. Chem.* 66, 29–44.
- Liu, J., Bongaerts, J.C., 2014. Mine Planning and Equipment Selection. *Mine Plan. Equip. Sel.* 1419–1420.
- Merck, 2019. IR Spectrum Table & Chart [WWW Document]. URL <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html> (acedido 10.3.19).
- Mihajlovic, J., Rinklebe, J., 2018. Rare earth elements in German soils - A review. *Chemosphere* 205, 514–523.
- Mohan, V.B., Lau, K. tak, Hui, D., Bhattacharyya, D., 2018. Graphene-based materials and their composites: A review on production, applications and product limitations. *Compos. Part B Eng.* 142, 200–220.
- Omodara, L., Pitkäaho, S., Turpeinen, E.-M., Saavalainen, P., Oravisjärvi, K., Keiski, R.L., 2019. Recycling and substitution of light rare earth elements, cerium, lanthanum, neodymium, and praseodymium from end-of-life applications - A review. *J. Clean. Prod.* 236, 117573.
- Paulick, H., Machacek, E., 2017. The global rare earth element exploration boom: An analysis of resources outside of China and discussion of development perspectives. *Resour. Policy* 52, 134–153.
- Pei, S., Cheng, H.M., 2012. The reduction of graphene oxide. *Carbon N. Y.* 50, 3210–3228.
- Richard, A.R., Fan, M., 2018. Rare earth elements: Properties and applications to methanol synthesis catalysis via hydrogenation of carbon oxides. *J. Rare Earths* 36, 1127–1135.
- Riesgo García, M.V., Krzemień, A., Manzanedo del Campo, M.Á., Menéndez Álvarez, M., Gent, M.R., 2017. Rare earth elements mining investment: It is not all about China. *Resour. Policy* 53, 66–76.
- Rollat, A., Guyonnet, D., Planchon, M., Tuduri, J., 2016. Prospective analysis of the flows of certain rare earths in Europe at the 2020 horizon. *Waste Manag.* 49, 427–436.
- Santos, A., 2017. Materiais tridimensionais de grafeno para remoção de elementos potencialmente tóxicos de águas. Universidade de Aveiro.



- Sharma, S., Bhattacharya, A., 2017. Drinking water contamination and treatment techniques. *Appl. Water Sci.* 7, 1043–1067.
- Sharma, S.K., Verma, D.S., Khan, L.U., Kumar, S., Khan, S.B., 2018. Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization, em: Handbook of Materials Characterization. pp. 113–145.
- Sherlala, A.I.A., Raman, A.A.A., Bello, M.M., Asghar, A., 2018. A review of the applications of organo-functionalized magnetic graphene oxide nanocomposites for heavy metal adsorption. *Chemosphere* 193, 1004–1017.
- Su, S., Chen, B., He, M., Hu, B., Xiao, Z., 2014. Determination of trace/ultratrace rare earth elements in environmental samples by ICP-MS after magnetic solid phase extraction with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@polyaniline-graphene oxide composite. *Talanta* 119, 458–466.
- Suli, L.M., Ibrahim, W.H.W., Aziz, B.A., Deraman, M.R., Ismail, N.A., 2017. A Review of Rare Earth Mineral Processing Technology. *Chem. Eng. Res. Bull.* 19, 20.
- Sun, Y., Shao, D., Chen, C., Yang, S., Wang, X., 2013. Highly efficient enrichment of radionuclides on graphene oxide-supported polyaniline. *Environ. Sci. Technol.* 47, 9904–9910.
- Sun, Y., Wang, Q., Chen, C., Tan, X., Wang, X., 2012. Interaction between Eu(III) and graphene oxide nanosheets investigated by batch and extended X-ray absorption fine structure spectroscopy and by modeling techniques. *Environ. Sci. Technol.* 46, 6020–6027.
- The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2019a. Rare Earth Elements - Electronic Structure And Ionic Radius [WWW Document]. URL <https://www.britannica.com/science/rare-earth-element/Electronic-structure-and-ionic-radius> (acedido 9.1.19).
- The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2019b. Lanthanum [WWW Document]. URL <https://www.britannica.com/science/lanthanum> (acedido 8.25.19).
- The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2019c. Neodymium [WWW Document]. URL <https://www.britannica.com/science/neodymium> (acedido 8.25.19).
- The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2019d. Europium [WWW Document]. URL <https://www.britannica.com/science/europium> (acedido 8.25.19).
- The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2019e. Terbium [WWW Document]. URL <https://www.britannica.com/science/terbium> (acedido 8.25.19).
- The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2019f. Dysprosium [WWW Document]. URL <https://www.britannica.com/science/dysprosium> (acedido 8.25.19).
- The Editors of Encyclopaedia Britannica, 2019g. Yttrium [WWW Document]. URL <https://www.britannica.com/science/yttrium> (acedido 8.25.19).
- U.S. Department of Energy, 2011. Critical Materials Strategy Report.
- UA, 2015a. LCA [WWW Document]. URL <https://www.ua.pt/lca/> (acedido 8.10.19).

- UA, 2015b. LCA [WWW Document]. URL [https://www.ua.pt/lca/infraestrutura\\_ICP](https://www.ua.pt/lca/infraestrutura_ICP) (accedido 8.10.19).
- Umpleby, R.J., Baxter, S.C., Chen, Y., Shah, R.N., Shimizu, K.D., 2001. Characterization of molecularly imprinted polymers with the Langmuir - Freundlich isotherm. *Anal. Chem.* 73, 4584–4591.
- Welz, B., Vale, M.G.R., 2005. *Ewing's Analytical Instrumentation Handbook*.
- Xie, Y., Helvenston, E.M., Shuller-Nickles, L.C., Powell, B.A., 2016. Surface Complexation Modeling of Eu(III) and U(VI) Interactions with Graphene Oxide. *Environ. Sci. Technol.* 50, 1821–1827.
- Yao, T., Xiao, Y., Wu, X., Guo, C., Zhao, Y., Chen, X., 2016. Adsorption of Eu(III) on sulfonated graphene oxide: Combined macroscopic and modeling techniques. *J. Mol. Liq.* 215, 443–448.
- Yu, H., Zhang, B., Bulin, C., Li, R., Xing, R., 2016. High-efficient Synthesis of Graphene Oxide Based on Improved Hummers Method. *Sci. Rep.* 6, 1–7.
- Zhu, Y., Murali, S., Cai, W., Li, X., Suk, J.W., Potts, J.R., Ruoff, R.S., 2010. Graphene and graphene oxide: Synthesis, properties, and applications. *Adv. Mater.* 22, 3906–3924.

## Anexo A – Resultados obtidos nos diferentes ensaios de sorção

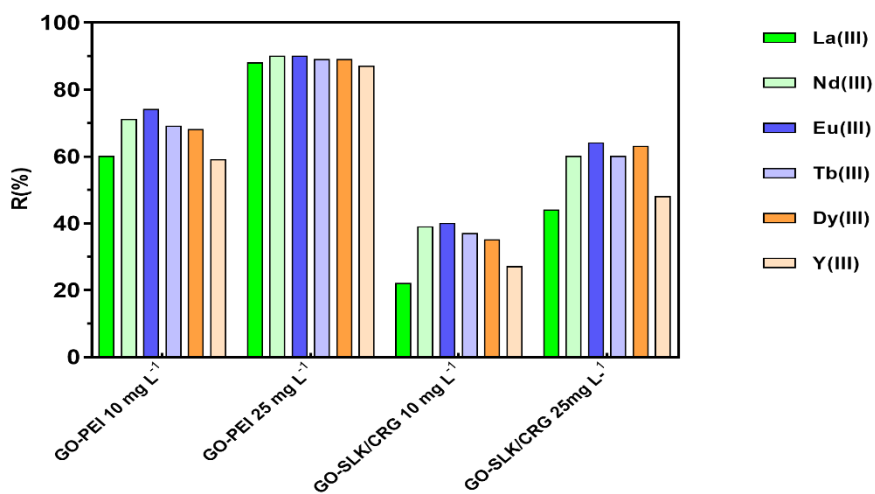
### Seleção do material sorvente

**Tabela A. 1: Concentração normalizada de cada elemento numa matriz de água ultrapura, em sistema multielementar, pH inicial 6, ao fim de 24 horas, utilizando 5 tipos diferentes de sorventes (GO-PEI, PEI-rGO, PEI-PD/rGO, DTC-GO e GO-SLK/CRG), com uma dose de 50 mg L<sup>-1</sup>.**

Sorvente /Controlo	t (h)	Concentração normalizada, C <sub>t</sub> /C <sub>0</sub>					
		La(III)	Nd(III)	Eu(III)	Tb(III)	Dy(III)	Y(III)
	inicial	1	1	1	1	1	1
GO-PEI	2	0,14	0,09	0,13	0,11	0,11	0,11
	24	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
PEI-rGO	2	0,92	0,91	0,78	0,75	0,70	0,81
	24	0,85	0,88	0,73	0,69	0,65	0,75
PEI-PD/rGO	2	0,92	0,87	0,79	0,73	0,68	0,79
	24	0,80	0,74	0,62	0,59	0,57	0,68
DTC-GO	2	0,44	0,47	0,44	0,45	0,44	0,52
	24	0,26	0,26	0,25	0,26	0,28	0,37
GO-SLK/CRG	2	0,18	0,19	0,18	0,17	0,16	0,19
	24	0,09	0,05	0,09	0,08	0,09	0,08
Controlo	2	1,02	1,02	0,99	0,81	1,02	0,94
Controlo	24	1,00	1,01	1,00	0,99	1,00	0,98
C. filtrado	2	1,00	1,00	0,90	0,89	0,90	0,93
C. filtrado	24	0,99	1,00	0,98	0,99	0,95	0,96

C.filtrado= Controlo filtrado

### Seleção do material sorvente



**Figura A. 1:** Percentagem de remoção (R, %) de cada elemento ( $C_0=100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) de água ultrapura, sistema multielementar, pH inicial 6, em função do GO-PEI e do GO-SLK/CRG, ao fim de 24 horas. As doses utilizadas foram 10 e 25  $\text{mg L}^{-1}$ .

## Efeito da dose de sorvente

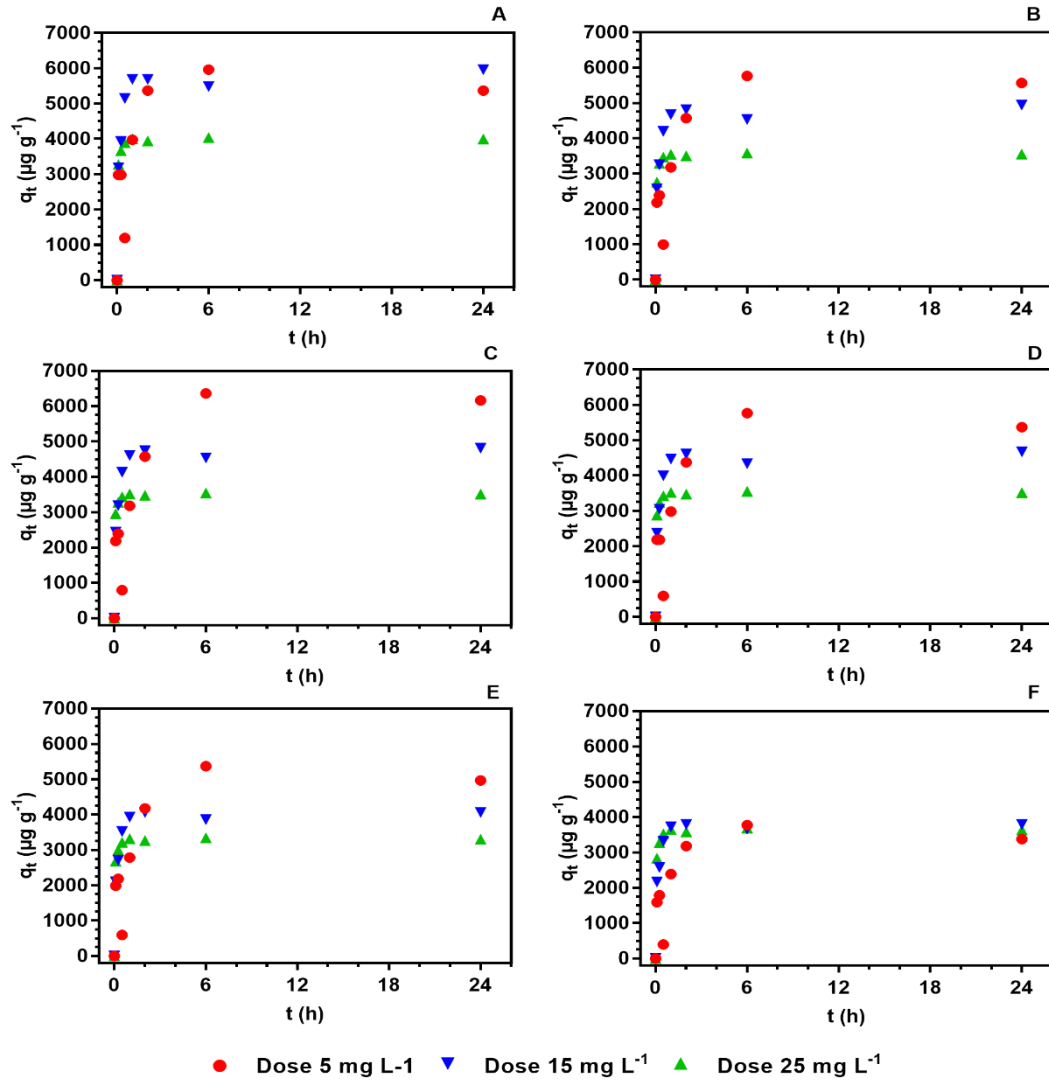
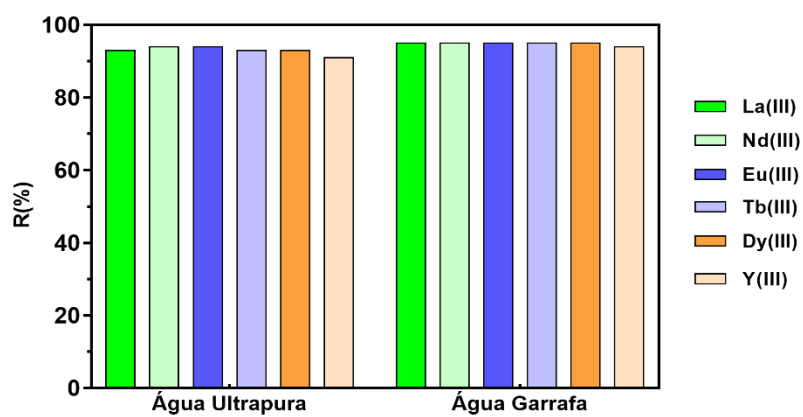


Figura A. 2: Quantidade de TR sorvidas no GO-PEI, utilizando doses de 5, 15 e 25  $\text{mg L}^{-1}$ , em água ultrapura, sistema multielementar,  $C_0=100 \mu\text{g L}^{-1}$ , pH inicial 6, em função de tempo, onde: A- La(III); B- Nd(III); C- Eu(III); D- Tb(III); E- Dy(III); F- Y(III).

### Efeito do tipo de água



**Figura A. 3:** Percentagem de remoção (R, %) de cada elemento ( $C_0=100 \mu\text{g L}^{-1}$ ), sistema multielementar, pH inicial=6, em função do tipo de água, água ultrapura e água mineral engarrafada (garrafa), ao fim de 24 horas, utilizando  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de GO-PEI.

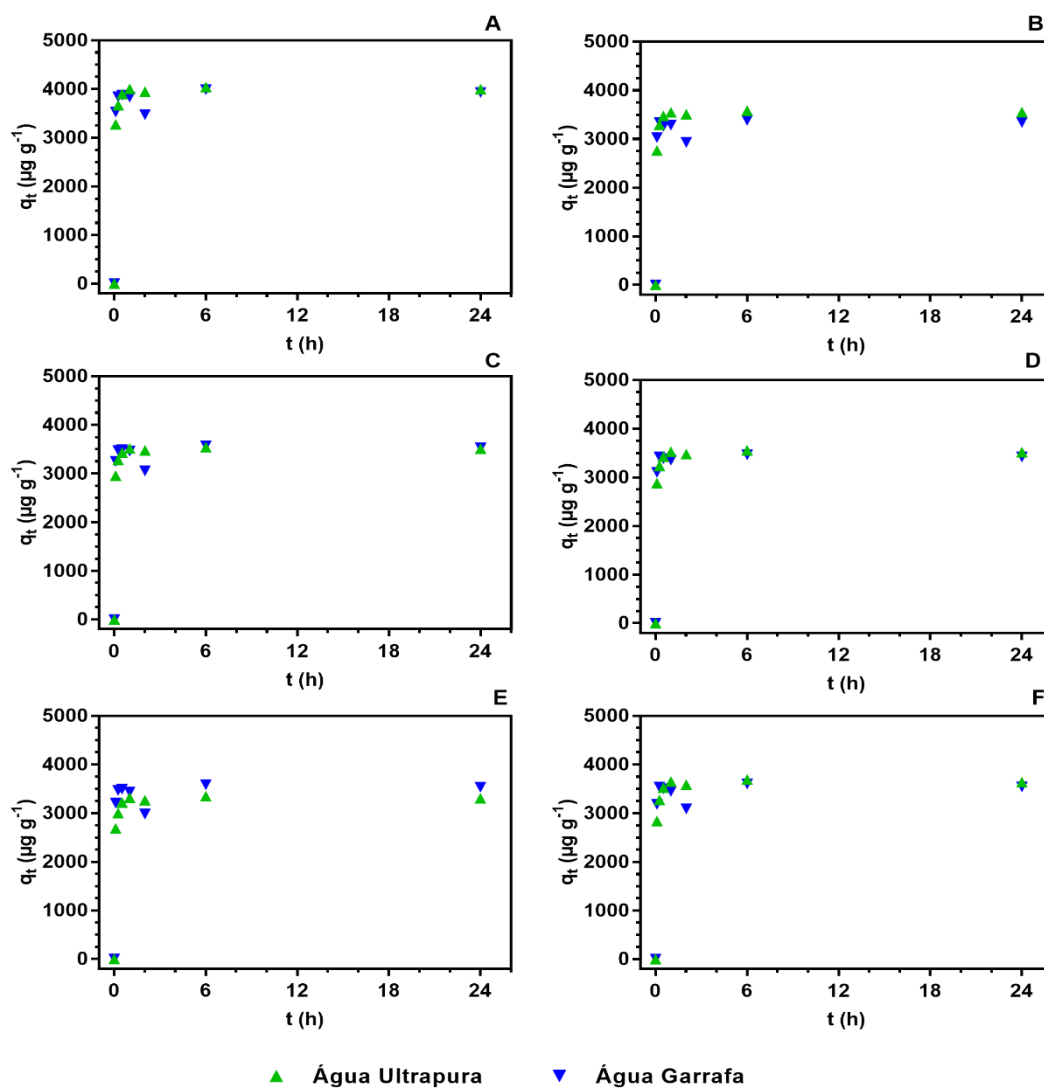
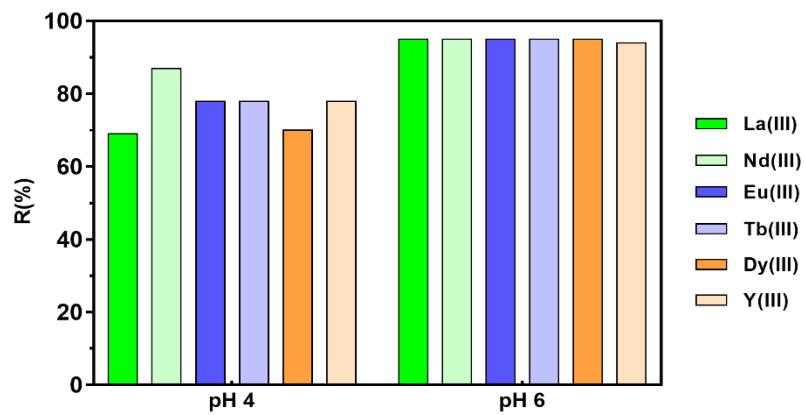


Figura A. 4: Quantidade de TR sorvidas no GO-PEI, utilizando  $25 \text{ mg L}^{-1}$ , em água ultrapura e água mineral engarrafada (garrafa), sistema multielementar,  $C_0=100 \mu\text{g L}^{-1}$ , pH inicial 6, em função de tempo, onde: A- La(III); B- Nd(III); C- Eu(III); D- Tb(III); E- Dy(III); F- Y(III).

## Efeito do pH da solução



**Figura A. 5: Percentagem de remoção (R, %) de cada elemento ( $C_0=100 \mu\text{g L}^{-1}$ ) de água mineral engarrafada, sistema multielementar, em função do tipo do pH inicial (pH 4 e pH 6), ao fim de 24 horas, utilizando  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de GO-PEL.**



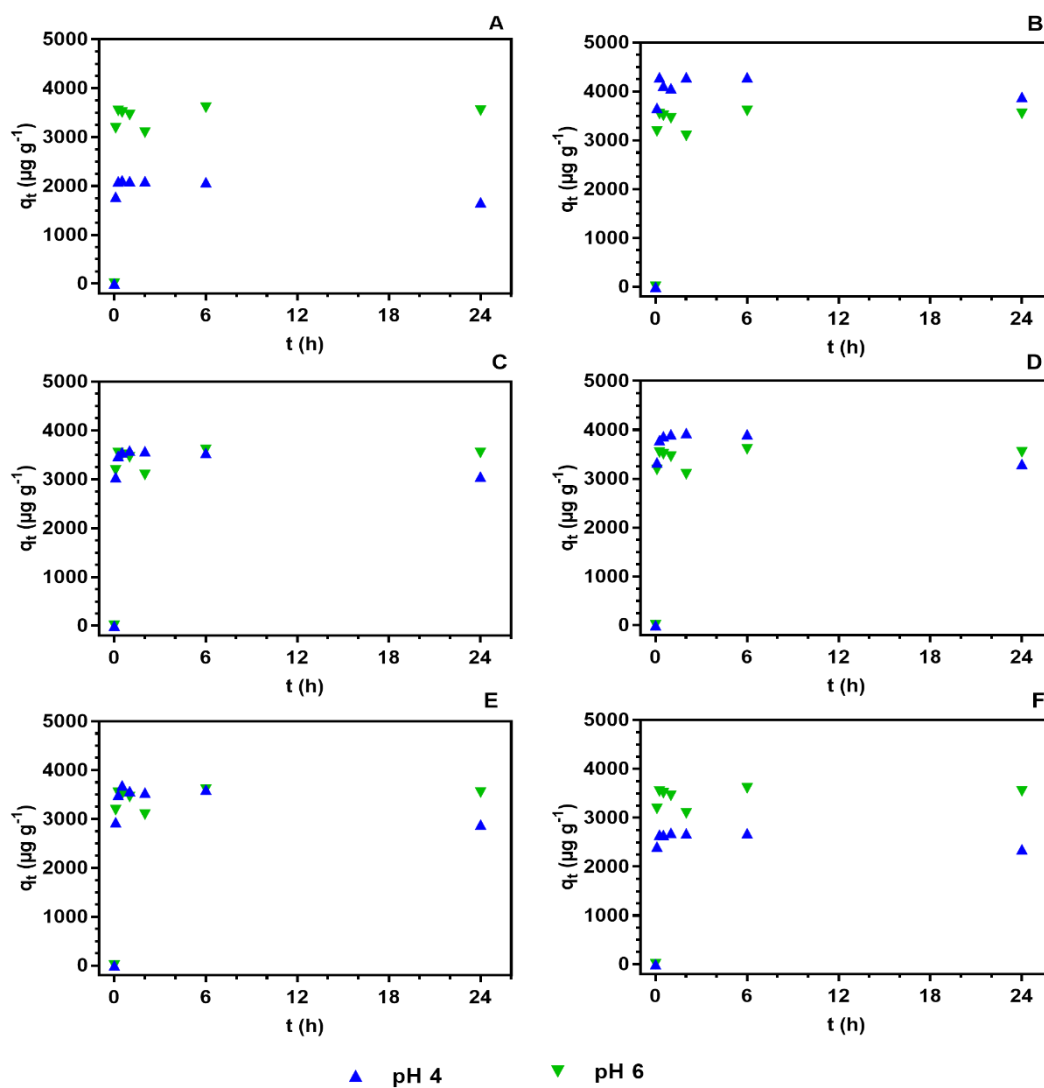


Figura A. 6: Quantidade de TR sorvidas no GO-PEI, utilizando  $25 \text{ mg L}^{-1}$ , em água ultrapura, sistema multielementar,  $C_0=100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ , a pH inicial 4 e pH inicial 6, em função de tempo, onde: A- La(III); B- Nd(III); C- Eu(III); D- Tb(III); E- Dy(III); F- Y(III).

## Anexo B - Modelação cinética para o caso da sorção em água mineral engarrafada

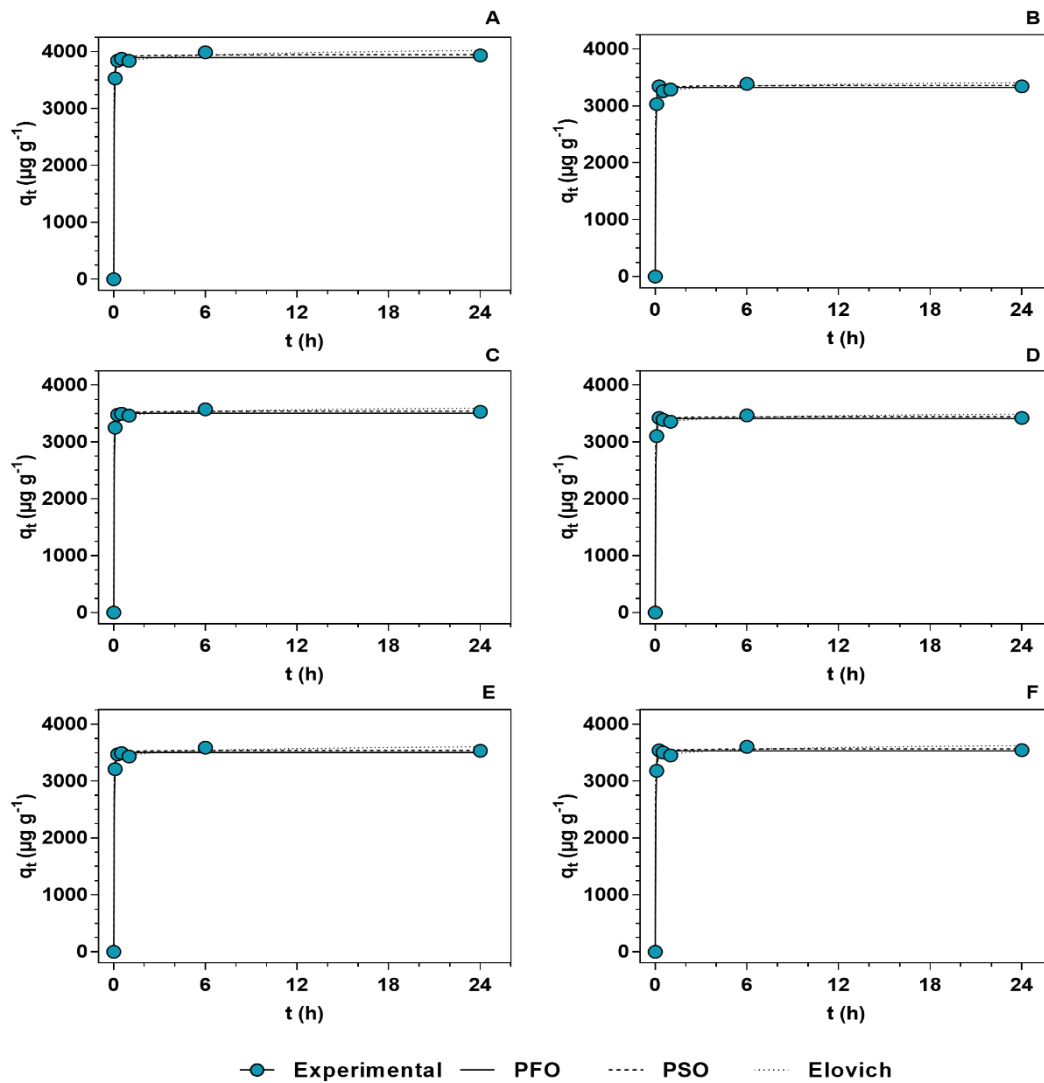


Figura B. 1: Dados experimentais e modelação cinética para os modelos de PFO, PSO e Elovich, referentes à remoção de TR de água mineral engarrafada, sistema multielementar, pH inicial=6, utilizando uma dose de  $25 \text{ mg L}^{-1}$  de GO-PEI, onde: A- La(III); B- Nd(III); C- Eu(III); D- Tb(III); E- Dy(III); F- Y(III). As barras de erro são omitidas de forma a facilitar a leitura.

**Tabela B. 1: Parâmetros cinéticos da modelação dos dados experimentais referentes à remoção de TR de água mineral engarrafada, sistema multielementar, pH inicial=6, utilizando a dose de 25 mg L<sup>-1</sup> de GO-PEL. São considerados os modelos PFO, PSO e Elovich (Elo).**

TR (III)	Modelo	q <sub>e</sub> (μg g <sup>-1</sup> )	k <sub>1</sub> ou k <sub>2</sub> <sup>(2)</sup>	β (g μg <sup>-1</sup> )	α <sup>(3)</sup>	R <sup>2</sup>	Sy,x
<b>La</b>	PFO	3896±37,0	28,5			0,994	116
	PSO	3946±41,6	2,66×10 <sup>-2</sup>			0,994	111
	Elo			1,67×10 <sup>-2</sup>	3,49×10 <sup>29</sup>	0,991	138
<b>Nd</b>	PFO	3324±61,6	29,3			0,976	194
	PSO	3359±72,9	3,58×10 <sup>-2</sup>			0,976	196
	Elo			2,32×10 <sup>-2</sup>	3,53×10 <sup>34</sup>	0,973	207
<b>Eu</b>	PFO	3507±71,0	31,5			0,972	224
	PSO	3541±83	3,92×10 <sup>-2</sup>			0,972	223
	Elo			2,42×10 <sup>-2</sup>	8,32×10 <sup>37</sup>	0,970	231
<b>Tb</b>	PFO	3410±53,0	29,0			0,983	167
	PSO	3445±63,3	3,48×10 <sup>-2</sup>			0,983	170
	Elo			2,37×10 <sup>-2</sup>	1,24×10 <sup>36</sup>	0,979	186
<b>Dy</b>	PFO	3503±71,2	29,8			0,972	224
	PSO	3542±83,1	3,38×10 <sup>-2</sup>			0,972	223
	Elo			2,07×10 <sup>-2</sup>	4,74×10 <sup>32</sup>	0,970	232
<b>Y</b>	PFO	3529±110	28,0			0,935	347
	PSO	3569±130	3,03×10 <sup>-2</sup>			0,935	349
	Elo			2,02×10 <sup>-2</sup>	1,32×10 <sup>32</sup>	0,931	358

<sup>(2)</sup> as unidades do k<sub>1</sub> são h<sup>-1</sup> e do k<sub>2</sub> são g μg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>; <sup>(3)</sup> as unidades do α são μg g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>