



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA**  
**MESTRADO EM QUÍMICA**  
**AREA DE CONCENTRAÇÃO: INORGÂNICA**

**JOÃO ERMESON MOTA FÉLIX**

**SÍNTESE DE SÍLICA MESOPOROSA DE GRANDE ÁREA  
SUPERFICIAL PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES E SUA  
AÇÃO CONJUNTA COM  $\text{CaCO}_3$  E O EXTRATO AQUOSO DA  
FOLHA DA BANANEIRA CONTENDO TANINOS.**

**FORTALEZA**

**2012**

**JOÃO ERMESON MOTA FÉLIX**

**SÍNTESE DE SÍLICA MESOPOROSA DE GRANDE ÁREA  
SUPERFICIAL PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES E SUA  
AÇÃO CONJUNTA COM  $\text{CaCO}_3$  E O EXTRATO AQUOSO DA  
FOLHA DA BANANEIRA CONTENDO TANINOS.**

Dissertação de mestrado ao Programa de Pós Graduação em Química, área de concentração: inorgânica, do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito para a aquisição do título de mestre

Orientador: Luiz Constantino Grombone Vasconcellos

**FORTALEZA**

**2012**

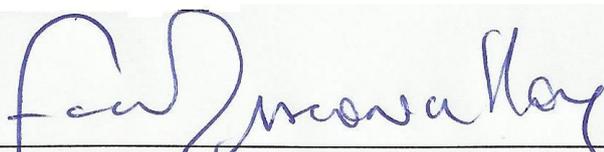
**JOÃO ERMESON MOTA FÉLIX**

**SÍNTESE DE SÍLICA MESOPOROSA DE GRANDE ÁREA  
SUPERFICIAL PARA O TRATAMENTO DE EFLUENTES E SUA  
AÇÃO CONJUNTA COM  $\text{CaCO}_3$  E O EXTRATO AQUOSO DA  
FOLHA DA BANANEIRA CONTENDO TANINOS.**

Dissertação de mestrado ao Programa de Pós Graduação em Química, área de concentração: inorgânica, do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, como requisito para a aquisição do título de mestre

Aprovado em 05 / 03 / 13

BANCA EXAMINADORA



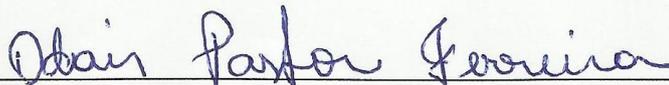
---

Prof. Dr. Luiz Constantino Vasconcellos Grombone  
Universidade Federal do Ceará – UFC



---

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento  
Universidade Federal do Ceará – UFC



---

Prof. Dr. Odair Pastor Ferreira  
Universidade Federal do Ceará – UFC

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

- 
- F36s Félix, João Ermeson Mota.  
Síntese de sílica mesoporosa de grande área superficial para tratamento de efluentes e sua ação conjunta com CaCo<sub>2</sub>, e o estrato aquoso de folha da bananeira contendo taninos. / João Ermeson Mota Félix. – 2012.  
84 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2012.  
Área de Concentração: Química Inorgânica.  
Orientação: Prof. Dr. Luiz Constatino Grambone Vasconcellos.
1. Carbonato de cálcio. 2. Taninos – banana. 3. Sílica porosa. 4. Metais – toxicologia. I. Título.

CDD 546

---

## RESUMO

Este trabalho consiste na síntese de sílica mesoporosa de grande área superficial e seu uso para fins de tratamento de efluentes na remoção de metais tóxicos e compostos orgânicos, além do seu uso conjunto com  $\text{CaCO}_3$  e o extrato aquoso das folhas da planta *Musa spp* (Bananeira) que provavelmente contem taninos. Existem diversos trabalhos sobre a utilização de sílica mesoporosa, de taninos vegetais e do carbonato de cálcio, que possuem eficiência na remoção de metais tóxicos e de compostos orgânicos de corpos hídricos e efluentes. A sílica é um polímero inorgânico de fórmula mínima  $\text{SiO}_2$ , onde muitos estudos utilizando sílica mostram sua eficiência na remoção da grande maioria dos contaminantes das águas por adsorção e/ou precipitação, sendo esses contaminantes orgânicos ou inorgânicos e a sílica ainda podendo ser utilizada diversas vezes após sua purificação. Os taninos são polihidroxifenóis de origem vegetal (com massa entre 500 e 3000 g/mol) e o  $\text{CaCO}_3$  é um minério com os mais diversos usos. Assim como os taninos, a utilização de carbonato de cálcio para o tratamento de efluentes já se mostrou ser um método simples e eficiente. Como amostragem para os testes de remoção de metais utilizando os compostos isoladamente e depois em conjunto foi utilizada uma solução padrão dos sais de metais tóxicos do 1º e do 3º grupos analíticos, contendo aos metais de transição da tabela periódica e o  $\text{Al}^{3+}$ , que são os grupos analíticos de concentração conhecida (1º grupo:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ; 3º grupos:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ ); onde foram feitos os testes de eficiência e as adições dos compostos para retirada dos contaminantes. Ambos os testes de eficiência e de adição mostraram retirar boa parte de micro poluentes orgânicos e inorgânicos, sendo a concentração de compostos orgânicos medidos pela DQO diminuídos a níveis abaixo de 5 mg/L e metais como  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  foram removidos da solução com eficiência de 95% em relação a concentração inicial.

**PALAVRAS-CHAVES:** Carbonato de Cálcio, Taninos da Bananeira, Sílica Mesoporosa SBA-16, Tratamento de Efluentes. Metais tóxicos

## ABSTRACT

This work consists in the synthesis of mesoporous silica of high surface area and its use for wastewater treatment in the removal of toxic metals and organic compounds, and their use together with  $\text{CaCO}_3$  and aqueous extract of the leaves of the plant *Musa spp* (Banana) that probably contains tannins. There are several studies on the use of mesoporous silica, vegetable tannin and calcium carbonate, which have efficiency in the removal of toxic metals and organic compounds of bodies of water and wastewater. Silica is an inorganic polymer of formula minimum  $\text{SiO}_2$ , with many studies using silica show its efficiency in removing the majority of contaminants from water by adsorption and / or precipitation with organic or inorganic contaminants such and the silica may still be used several times after its purification. The tannins are polihidroxifenois of plant origin (with mass between 500 and 3000 g / mol) and  $\text{CaCO}_3$  is a mineral with many uses. As tannins, the use of calcium carbonate to sewage treatment has proved to be a simple and efficient method. As a sample for testing for metal removal using the compounds separately and then together we used a standard solution of the salts of toxic metals of the 1st and 3rd groups analytical containing the transition metals of the periodic table and  $\text{Al}^{3+}$ , which groups are Analytical known concentration (1st group:  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$ ; 3rd group:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$ ), where the tests were done and efficiency additions of compounds to remove the contaminants. Both tests of efficiency and plus shown remove much of micro organic and inorganic pollutants, and the concentration of organic compounds measured by COD reduced to levels below 5 mg / l and metals such as  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  were removed from the solution 95% efficiency compared to the initial concentration.

**KEYWORDS:** calcium carbonate, Tannins of Banana, Mesoporous Silica SBA-16, Wastewater Treatment, heavy metals

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	13
1.1. Sílica mesoporosa.....	13
1.1.1. Manipulação da estrutura da sílica .....	15
1.2. Carbonato de cálcio.....	16
1.3. Taninos da bananeira (musa spp.) .....	17
1.4. Principais contaminantes dos efluentes .....	19
1.5. Parâmetros de qualidade de efluentes (CONAMA 357) .....	19
1.5.1. pH .....	19
1.5.2. Dureza .....	20
1.5.3. DQO .....	20
1.5.4. Micro poluentes Inorgânicos.....	20
1.5.5. Turbidez e cor.....	21
2. OBJETIVO .....	22
2.1. geral.....	22
2.2. específicos.....	22
3. METODOLOGIA.....	23
3.1. Reagentes.....	23
3.2. Equipamentos e condições.....	23
3.3. Síntese da sílica mesoporosa SBA – 16 .....	25
3.4. Amostra de íons .....	26
3.4.1. Solução sintética de metais.....	26
3.4.2. Solução de íons de metais para teste de adsorção.....	27
3.4.3. Teste de eficiência dos 3 de tipos sílicas sintetizados.....	27
3.5. Caracterização e teste de eficiência da Sílica.....	27
3.6. Uso do carbonato de cálcio.....	28
3.7. Produção, caracterização e uso do extrato aquoso da folha da bananeira.....	29
3.7.1. Produção .....	29
3.7.2. Caracterização .....	30
3.7.3. Uso .....	31
3.8. Adição da sílica e uso conjunto dos 3 materiais.....	32
3.9. Análise de turbidez, cor e pH .....	32
3.10. Análise de DQO .....	33
3.11. Análise de dureza .....	35

3.12. ICP, digestão das amostra para análise.....	36
3.13. Coleta de amostra simples do Açude Santo Anastácio .....	37
3.14. Adições dos compostos na amostra do açude Santo Anastácio. ....	37
3.15. Conservação e preparo das amostras do açude para analise .....	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	38
4.1. Caracterização da sílica .....	38
4.1.1. Espectrofotometria de absorção no Infravermelho (IV) e Termogravimetria comum e derivada (TG/DTG) .....	38
4.1.2. RAMAN .....	42
4.1.3. Raios-X.....	46
4.1.4. Microscopia de Força atômica .....	50
4.1.5. Isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> : pressão relativa por quantidade adsorvida e desorvida.....	53
4.1.6. Isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> : volume de poro e diâmetro de poro. ....	56
4.1.7. Isotermas de adsorção de N <sub>2</sub> : área superficial por BET, Langmuir e BJH .....	58
4.1.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	59
4.2. Caracterização do extrato aquoso da bananeira .....	61
4.3. Curva padrão de Demanda Química de Oxigênio (DQO). ....	64
4.4. Parâmetros das soluções de metais.....	65
4.4.1. Teste de eficiência das Silicas.....	65
4.4.2. Teste de eficiência de adição dos componentes separadamente .....	67
4.4.3. Solução de metais 10 mg/L .....	69
4.4.4. Solução de metais 20 mg/L .....	71
4.4.5. Solução de metais 50 mg/L .....	72
4.4.6. Solução de sintética de íons de metais .....	74
4.5. Uso conjunto dos 3 compostos na amostra do açude .....	75
4.6. Divergências e possibilidades.....	77
5. CONCLUSÃO .....	79
REFERÊNCIAS.....	81

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: reações do carbonato de cálcio em meio aquoso (a), em meio aquoso na presença de metais (b), equação do $K_{ps}$ (c); .....	28
Equação 2: equação genérica da análise de DQO; .....	33
Equação 3: equação da Lei de Beer-Lambert; .....	33
Equação 4: equação do cálculo de dureza de uma amostra; .....	35

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Imagem, através de MET de uma sílica mesoporosa e representação em 3D dos poros e dos tipos de organização de poros. ....	13
Figura 2: reação de hidrólise e de condensação da sílica. ....	14
Figura 3: possíveis micelas que os surfactantes podem formar (A = esfera; B = cilindro; C = lamelas; D = micela reversa; E = fase bi contínua; F = lipossomos). ....	15
Figura 4: esquema de síntese da sílica porosa MCM-41 a partir de um surfactante e uma fonte de sílica.....	15
Figura 5: reação de hidrólise e de condensação da sílica. ....	16
Figura 6: calcita bruta e trabalhada a esquerda; calcita em pó (carbonato de cálcio) a direita. ..	17
Figura 7: taninos hidrolisáveis e taninos condensados possuem ação semelhante ao EDTA. ....	18
Figura 8: esquema para a síntese do SBA-16.....	25
Figura 9: esquema para a adição do SBA-16, a sua caracterização e o seu teste de eficiência..	28
Figura 10: esquema de preparação do extrato aquoso da bananeira. ....	29
Figura 11: esquema de adição do extrato aquoso da bananeira.....	31
Figura 12: esquema de adição dos 3 compostos a solução de metais .....	32
Figura 13: esquema da análise de DQO .....	34
Figura 14: esquema da análise de dureza de $Ca^{2+}$ .....	36
Figura 15: esquema da análise de ICP .....	36
Figura 16: localização do Açude Santo Anastácio.....	37
Figura 17: infravermelho padrão da sílica SBA-16 (esquerda) e MCM-41 (direita).....	42
Figura 18: raios-X padrão do MCM-41 (esquerda) e SBA-16 (direita) ; simulações em 3D da estrutura de ambas.....	50
Figura 19: Imagens da MFA do material B1.....	51
Figura 20: Imagens da MFA do material B2.....	52
Figura 21: Imagens da MFA do material B3.....	53
Figura 22: Gráficos e comportamentos dos poros, segundo recomendações da IUPAC .....	54
Figura 23: Da esquerda para a direita imagens da superfície do material (a), do grão (b) e da superfície do grão (c) referente a amostra B1. ....	60
Figura 24: Da esquerda para a direita imagens da superfície do material (a), do grão (b) e superfície do grão (c) referente a amostra B2. ....	60
Figura 25: Da esquerda para a direita imagens da superfície do material (a), do grão (b) e superfície do grão (c) referente a amostra B3. ....	61
Figura 26: pontos de coleta do açude Santo Anastácio e o ponto em vermelho onde o esgoto é despejado.....	78

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Infravermelho (esquerda) e TG/DTG (direita) da amostra em que foi usado o NaCl (B1). .....	39
Gráfico 2: Infravermelho (esquerda) e TG/DTG (direita) da amostra em que foi usado o KCl (B2) .....	40
Gráfico 3: Infravermelho (esquerda) e TG/DTG (direita) da amostra em que foi usado pirazinamida (B3).....	41
Gráfico 4: espectro Raman das amostra B1 em que foi usado o NaCl.....	43
Gráfico 5: espectro Raman das amostra B2 .....	44
Gráfico 6: espectro Raman das amostra B3 .....	45
Gráfico 7: raios-X das amostras B1 de sílica e a desconvolução dos picos menores; .....	47
Gráfico 8: raios-X das amostra B2 de sílica e a desconvolução dos picos menores; .....	48
Gráfico 9: raios-X da amostra B3 de sílica e a desconvolução dos picos menores; possível SBA-16 com pequena formação de MCM-41.....	49
Gráfico 10: isotermas de adsorção e desorção da amostra B1; .....	55
Gráfico 11: isotermas de adsorção e desorção da amostra B2; .....	55
Gráfico 12: isotermas de adsorção e desorção da amostra B3; .....	56
Gráfico 13: diametro de poro em relação ao volume de poro da amostra B1; .....	57
Gráfico 14: diametro de poro em relação ao volume de poro da amostra B2; .....	57
Gráfico 15: diametro de poro em relação ao volume de poro da amostra B3; .....	58
Gráfico 16: curva padrão de ácido gálico.....	63
Gráfico 17: cromatograma do extrato aquoso da bananeira ; pico em ~ 12,3 minutos referente ao ácido gálico. ....	64
Gráfico 18: curva padrão de K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> para análise de DQO. ....	64
Gráfico 19: Teste de eficiência da sílica na solução de concentração 0,1 mol/L .....	65
Gráfico 20: Teste de eficiência da sílica na solução de 50 mg/L de metais .....	66
Gráfico 21: Teste de eficiência da sílica na solução de 50 mg/L de chumbo.....	66
Gráfico 22: teste de eficiência de adição na solução de metais.....	68
Gráfico 23: adições na solução de metais na concentração de 10 mg/L. ....	70
Gráfico 24: adições na solução de metais na concentração de 20 mg/L. ....	72
Gráfico 25: adições na solução de metais na concentração de 50 mg/L. ....	73
Gráfico 26: adições na solução de metais padrão.....	75
Gráfico 27: adições na solução de açude.....	77

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais bandas no infravermelho da amostra B1. ....	39
Tabela 2: Principais bandas no infravermelho da amostra B2. ....	40
Tabela 3: Principais bandas no infravermelho da amostra B3. ....	41
Tabela 4: Principais picos Raman da amostra B1. ....	43
Tabela 5: Principais picos Raman da amostra B2. ....	44
Tabela 6: Principais picos Raman da amostra B3. ....	45
Tabela 7: análises de área superficial, diâmetro de poro e volume de poro por BET, Langmuir e BJH. ....	59
Tabela 8: análises de caracterização do extrato aquoso das folhas da bananeira. ....	62
Tabela 9: parâmetros nos testes de eficiência. ....	67
Tabela 10: parâmetros na solução de 10 mg/L. ....	69
Tabela 11: parâmetros na solução de 20 mg/L. ....	71
Tabela 12: parâmetros na solução de 50 mg/L. ....	73
Tabela 13: parâmetros na solução de metais padrão. ....	74
Tabela 14: parâmetros na amostra de açude. ....	76

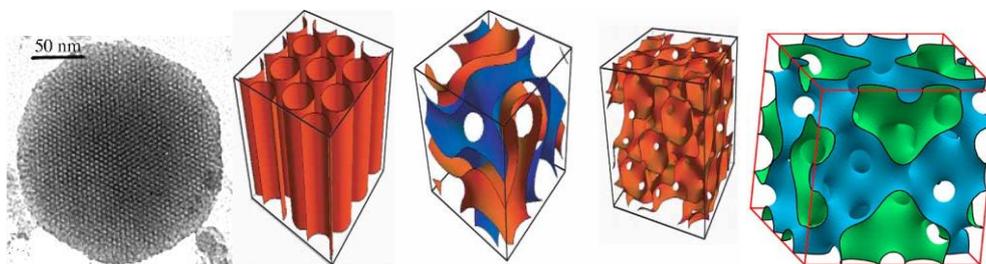
# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Sílica mesoporosa

A sílica mesoporosa é um polímero inorgânico estruturado, de fórmula mínima  $\text{SiO}_2$ , que pode se organizar em lamelas (camadas) ou tubos, possuidora de poros já na sua composição cristalina natural. Muitos estudos são feitos, atualmente, para a formação de estruturas porosas cada vez mais elaboradas com tamanhos de poros mais variados (Figura1) (MEYNEN, 2009).

Os poros, de qualquer material, assim como os da sílica, podem ser classificados como abertos ou fechados, segundo a sua disponibilidade a vazão de um fluido externo. Os poros fechados são inativos quanto ao fluxo de líquidos e gases, mas exerce influência sobre as propriedades mecânicas, a densidade e a condutividade térmica. Poros “cegos”, não têm abertura em uma das extremidades, sendo esses mais raros e com as mesmas propriedades dos fechados.

**Figura 1: Imagem, através de MET de uma sílica mesoporosa e representação em 3D dos poros e dos tipos de organização de poros.**



FONTE: <http://www.iprt.iastate.edu/ccat/nano.html> ;

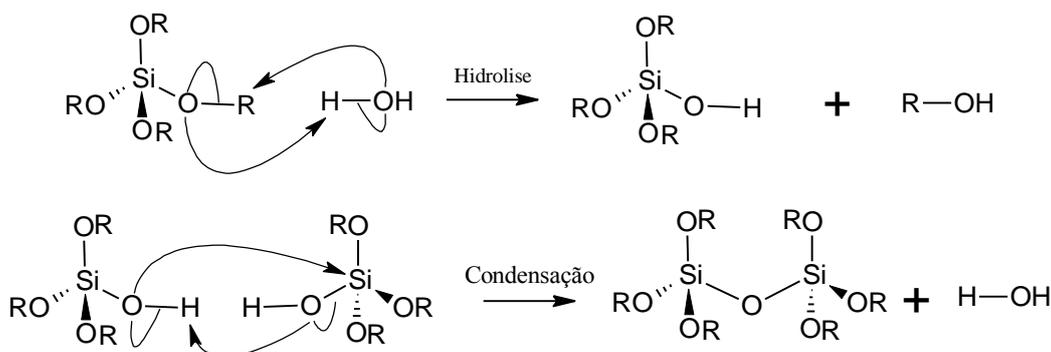
<http://wires.wiley.com/WileyCDA/WiresArticle/wisId-WNAN13.html>

Estruturas mesoporosas de sílica podem ser preparadas considerando dois parâmetros como os mais importantes para organização da estrutura e porosidade da sílica: a concentração do surfactante (agente direcionador de estrutura) e a temperatura. Muitos artigos já reportam que a fonte de sílica, o pH e a adição de compostos orgânicos e inorgânicos não são tão vitais para a formação da estrutura e da porosidade quanto esses dois já citados (GALO, 2002), porém esses aditivos reacionais podem alterar a estrutura da sílica ou leva-la ao colapso formando apenas quartzo.

As micelas (interações moleculares, geralmente globulares, que ocorrem minimizando os contatos de substâncias polares com apolares) são os moldes da sílica para se organizar. Essa organização pode gerar diferentes estruturas com características físico-químicas distintas. (GALO, 2009)

O precursor da sílica, de forma molecular  $\text{Si}(\text{OR}_4)$ , onde o R é normalmente uma cadeia orgânica, se organiza ao redor das micelas e se condensa, a retirada da micela gera o poro da sílica. A forma de organização dos poros também depende da fonte de sílica que é usada (TEOS, Zeolitas, argila e etc). De um modo geral as reações envolvidas são a hidrólise da fonte de silício (se essa não possuir grupos silanoís, que são hidroxilas ligadas ao silício) e a condensação dos grupos silanoís (Figura 2).

**Figura 2: reação de hidrólise e de condensação da sílica.**



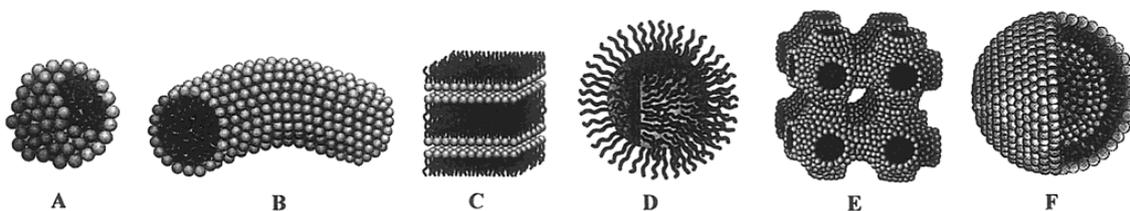
A sílica mesoporosa não é ativa quimicamente em seres vivos (FROBA, 2006) e é inerte em várias reações (GALO, 2009) podendo assim ser acrescentada em diversas técnicas de purificação. As pequenas quantidades que permanecem em solução não afetam ou irão interferir na qualidade do produto. Sendo assim a sílica pode ser usada em (BALLEM, 2010):

- Detecção de traços
- Tratamento de Efluentes
- Imobilização das enzimas (veneno de catalisador)
- Adsorção de compostos orgânicos e inorgânicos
- Liberação controlada de fármacos

### 1.1.1. Manipulação da estrutura da sílica

Uma das principais técnicas para a preparação de estrutura da sílica é através da utilização de surfactantes. A micela, que o surfactante assume, é o molde que a sílica se organiza ao se condensar (GALO, 2009). A adição de sais ou compostos orgânicos pode interferir na micela do surfactante. Essas adições podem aumentar o tamanho da micela do surfactante ou levá-la ao colapso. Os tipos de micela do surfactante são apresentados na Figura 3.

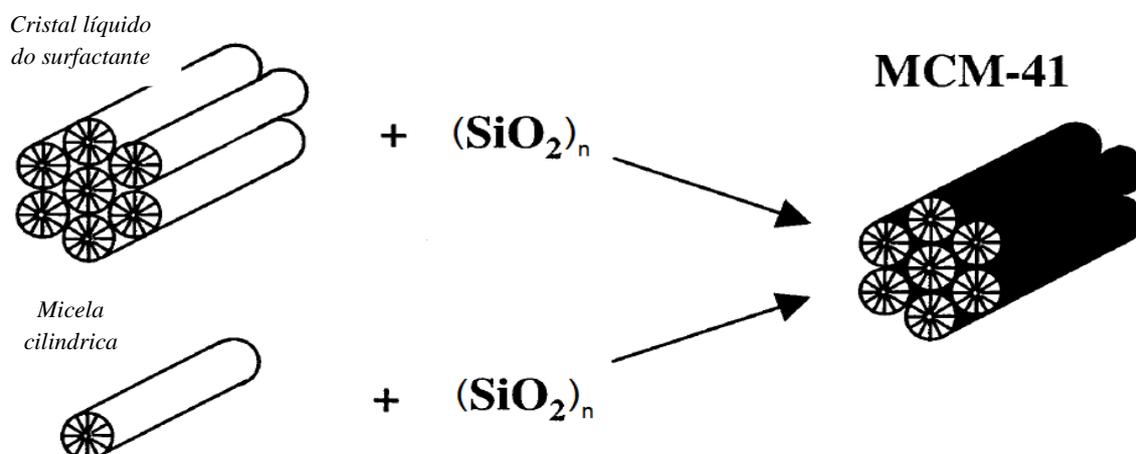
**Figura 3:** possíveis micelas que os surfactantes podem formar (A = esfera; B = cilindro; C = lamelas; D = micela reversa; E = fase bi contínua; F = lipossomos).



FONTE: [http://www.ncu.edu.tw/~stchiang/ch848/ChemRev\\_102\\_4093.pdf](http://www.ncu.edu.tw/~stchiang/ch848/ChemRev_102_4093.pdf)

As micelas que os surfactantes formam são os moldes que a sílica toma para se organizar. Essa organização pode gerar diferentes estruturas muitas delas já nominada e com mecanismo de síntese bem validado, como por exemplo, a sílica MCM-41 (MEYNEN, 2009), patenteada pela MOBIL, apresentado abaixo (Figura 4):

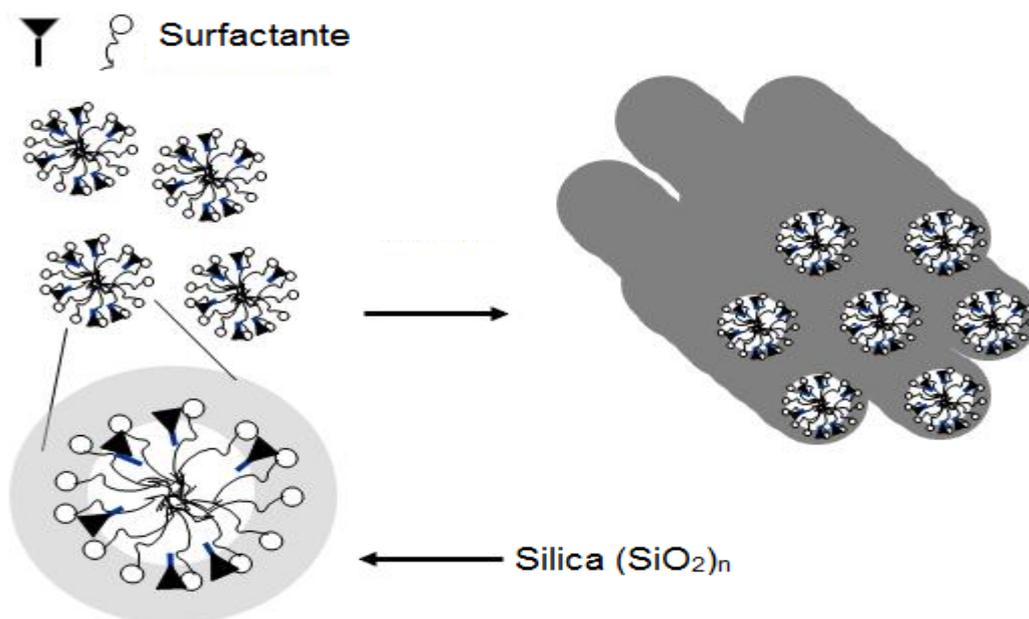
**Figura 4:** esquema de síntese da sílica porosa MCM-41 a partir de um surfactante e uma fonte de sílica.



FONTE: [http://www.ncu.edu.tw/~stchiang/ch848/ChemRev\\_102\\_4093.pdf](http://www.ncu.edu.tw/~stchiang/ch848/ChemRev_102_4093.pdf)

A sílica se organiza ao redor das micelas e se condensam, formando os poros do material. A formação dos poros não depende da fonte de sílica que é usada (TEOS, Zeolitas, argila e etc), mas sim do surfactante e das reações envolvidas que são a hidrólise dos silanoís e a condensação dos grupos silanoís, como segue abaixo (Figura 5) o modo como a sílica e o surfactante interagem:

Figura 5: reação de hidrólise e de condensação da sílica.

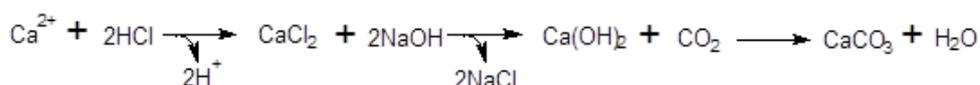


FONTE: <http://acs.confex.com/acs/csss08/techprogram/P54100.HTM>

## 1.2. Carbonato de cálcio

A calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) é largamente utilizada nas indústrias alimentícias, farmacêuticas, cosméticas e ornamentais (CORNEJO, 2011). Existem, basicamente, dois tipos de calcita, a natural, retirada por mineração, dos depósitos sedimentares que contêm o mineral e a moída, de acordo com a granulometria desejada, que ainda pode ser encontrada com a precipitação de solução que a contenha (reação 1), em que um processo químico é utilizado para a fabricação desse produto (CORNEJO, 2011).

**Reação 1: métodos de produção de carbonato de cálcio a partir do cálcio em solução;**



A tecnologia de produção da calcita precipitada contribui muito para o aumento de sua aplicabilidade em diversos segmentos da indústria. Seu processo permite um total controle de todas as propriedades físicas do carbonato de cálcio contido no mineral, melhorando ainda as características químicas finais do produto, como por exemplo, diminuição dos percentuais de metais tóxicos, alumínio, ferro e outros elementos químicos.

As propriedades físicas da calcita, decorrente do seu retículo cristalino (cúbico de corpo centrado) é que determinam a possibilidade de uso do carbonato de cálcio em determinadas formulações, por exemplo, de creme dental ou de sabonetes, ou o próprio mineral bruto, se for o caso (CORNEJO, 2011).

**Figura 6: calcita bruta e trabalhada a esquerda; calcita em pó (carbonato de cálcio) a direita.**



FONTE: <http://www.dicionario.pro.br/dicionario/index.php/Calcita>

A calcita (Figura 6) é um dos minerais de distribuição mais ampla no mundo, ocorrendo em rochas sedimentares (calcários de precipitação química), metamórficas e magmáticas (AMARANTE Jr, 2000). Tem uma grande variedade de usos, dentre os quais os mais importantes incluem indústria agrícola (como corretivo de solo), indústria de cimento, indústria química (fornecimento do produto puro), pedras ornamentais (calcário), instrumentos óticos para difração da luz (somente na forma de cristal).

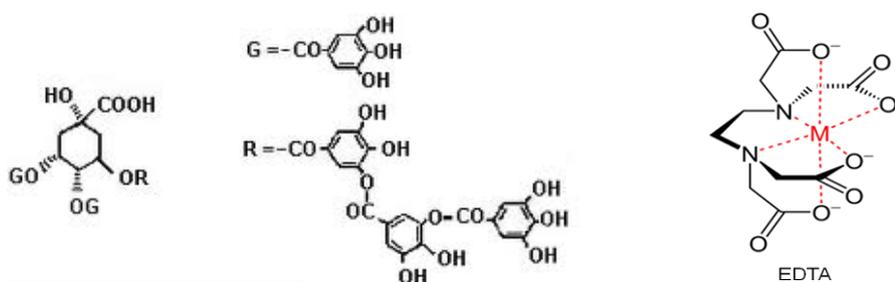
O carbonato de cálcio tem sido usado bastante para a correção do pH e também na precipitação de muitos metais tóxicos da água de efluentes indústrias. (JARDIM, 2009)

### **1.3. Taninos da bananeira (*musa spp.*)**

Taninos são os compostos do metabolismo secundário vegetal em que apresentam um amplo valor nas interações entre a planta e seu ecossistema, exercendo,

por exemplo, o papel de fago-inibidores contra herbívoros ou agentes antimicrobianos além de evitarem intoxicações por metais tóxicos nos seres vivos (CALDEIRA, 2011). Como metabólitos secundários, os taninos são compostos fenólicos de grande interesse econômico e ecológico. Apresentam solubilidade em água e peso molecular compreendido entre 500 e 3000 g/mol, possuindo a habilidade de formar complexos insolúveis em água com proteínas, alcaloides, metais tóxicos e muitos outros compostos orgânicos. Os taninos são responsáveis pela adstringência de muitos frutos e produtos vegetais, devido à precipitação de glicoproteínas salivares, o que ocasiona a perda do poder lubrificante da saliva (CALDEIRA, 2011).

**Figura 7: taninos hidrolisáveis e taninos condensados possuem ação semelhante ao EDTA.**



FONTE: <http://taninos.tripod.com/>

Devido às suas características de complexação de íons metálicos, semelhantes aos do EDTA (Figura 7), atividade antioxidante e sequestradora de radicais livres, os taninos têm as seguintes aplicações farmacológicas:

- Antídotos em intoxicações por metais tóxicos e alcaloides;
- Adstringentes;
- Via externa: cicatrizantes, hemostáticos, protetores e re-epitelizantes;
- Via interna: antidiarreicos;
- Antissépticos;
- Antioxidantes;
- Anti-nutritivos (devido ao seu efeito complexante, diminuem a capacidade de absorção de ferro).

## ***1.4. Principais contaminantes dos efluentes***

Segundo convenções internacionais, a poluição de efluentes é a introdução, pelo homem, de substâncias que provoquem, direta ou indiretamente, danos à vida aquática, ameacem a saúde humana ou comprometam a atividade pesqueira. Os poluentes mais comuns do meio aquático são o esgoto doméstico e metais tóxicos (JARDIM, 2009) que possuem um padrão de lançamento no ambiente, apresentado pela CONAMA 357.

**ESGOTO DOMÉSTICO:** O despejo de esgoto não tratado no mar ou em lagos e rios provoca o aumento da matéria orgânica presente na água, elevando a quantidade de nutrientes disponíveis. Esse processo é conhecido como eutrofização. O aumento na concentração de nutrientes permite o crescimento rápido e intenso de microalgas que podem causar a desoxigenação da água, levando a morte a fauna aquática. Após certo tempo, essas algas morrem e são degradadas por bactérias decompositoras que causaram outros problemas.

**METAIS TÓXICOS:** Certos processos industriais, entre as quais a purificação de celulose, de tecidos e a fabricação de tintas e solventes, geram metais tóxicos, tais como o mercúrio, o chumbo e o cádmio, como resíduos. Caso a indústria não realize o tratamento adequado de seu efluente, esses metais serão lançados em rios, os contaminando.

## ***1.5. Parâmetros de qualidade de efluentes (CONAMA 357)***

### **1.5.1. pH**

Os valores de pH afastados da neutralidade, ou seja, inferiores a 4 ou superiores a 10, podem afetar a vida aquática (ex: peixes). A disponibilidade de muitas substâncias nutrientes varia com a concentração do íon hidrogênio. O pH é frequentemente utilizado como parâmetro para caracterização de águas de abastecimento brutas e tratado, de águas residuais brutas, controle e operação de estações de tratamento de águas e esgotos, e caracterização de corpos d'água (APHA, 1992). Nas águas de abastecimento, o pH é um parâmetro significativo, porque pode afetar o gosto, eficiência do processo

de tratamento da água e pode contribuir para a corrosão das estruturas das instalações hidráulicas e do sistema de distribuição.

### **1.5.2. Dureza**

Dureza Total é definida como a soma das concentrações de cálcio e magnésio, ambos expressos como  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_3$ . Classifica-se em dureza a quantidade de carbonatos e de não carbonatos, de cálcio e magnésio. A dureza de não carbonatos, chamada de dureza permanente, é devida aos sulfatos, cloretos e nitratos de cálcio e magnésio. Sempre que a dureza for maior do que a alcalinidade total, devido aos carbonatos e bicarbonatos, aquela porção da dureza equivalente aos carbonatos e bicarbonatos de cálcio e magnésio é a dureza de carbonatos, e a porção excedente é a dureza de não carbonatos.

### **1.5.3. DQO**

A demanda química de oxigênio expressa a medida de oxigênio equivalente àquela porção da matéria orgânica e inorgânica, capaz de ser oxidada por um agente oxidante forte. Este valor depende da composição da água, da concentração dos reagentes, da temperatura e do período de contato entre a amostra e o oxidante. O teste da DQO, além de medir a matéria orgânica biodegradável, mede também a matéria orgânica não biodegradável e a quantidade de metais diluídos (na forma não oxidada), sendo essa uma medida muito importante no controle de qualidade de rios e plantas de tratamento de esgoto.

### **1.5.4. Micro poluentes Inorgânicos**

Estão enquadrados como micros poluentes inorgânicos qualquer metal pesado ou qualquer sal não biodegradável que tenha ação nociva aos seres vivos. Em  $\text{mg/L}$  muitos desde compostos são nocivos e são cumulativos nas cadeias alimentares, podendo atingir os seres de forma direta ou indiretamente. A emissão, mesmo que pequena, destes compostos ao ambiente deve seguir a legislação de descarte de substâncias em efluente, como mostra a portaria 357 da CONAMA.

### **1.5.5. Turbidez e cor**

Característica física da água, decorrente da presença de substâncias em suspensão, ou seja, sólidos suspensos, finamente divididos ou em estado coloidal, e de organismos microscópicos. Medida da redução de transparência. (NBR 9896/1993).

A penetração da luz é dificultada por partículas em suspensão, matéria orgânica e inorgânica finamente dividida (dimensão inferior a  $0,65 \mu\text{m}$ ) que provocam a difusão e absorção da luz. O parâmetro turbidez é o resultado deste fenômeno. Atualmente a determinação da turbidez é realizada pelo método nefelométrico, e a suspensão padrão adaptada para a calibração do nefelômetro é a de formazina em várias concentrações. A turbidez assim medida é fornecida em unidades nefelométricas de turbidez (UNT). (APHA, 1992)

Cor é uma característica da água que pode fornecer ao observador importantes indícios de fenômenos naturais (lavagem do solo pelas enxurradas ou da agressão antrópica (proliferação de algas devido o lançamento de esgotos) ao lago ou reservatório). Dependendo de sua intensidade, pode interferir na medição da transparência e da turbidez. Como as descrições verbais são inseguras e subjetivas, ao se registrar a cor da água de um manancial, é desejável que se utilize um padrão reprodutível de comparação.

## **2. OBJETIVO**

### ***2.1. geral***

Sintetizar uma sílica mesoporosa SBA-16 com grande área superficial para fins de tratamento de efluentes e testar sua eficiência isoladamente e em conjunto com  $\text{CaCO}_3$  e o extrato aquoso da folha da bananeira.

### ***2.2. específicos.***

- Comparar a eficiência da sílica com outros métodos usados.
- Testar a combinação de calcita, taninos e SBA-16 no tratamento de águas contaminadas por cátions metálicos e matéria orgânica.
- Quantificar a eficiência dos materiais separadamente na remoção de cátions.
- Quantificar a eficiência dos materiais em separado na remoção de compostos orgânicos.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1. Reagentes

Para a execução desse trabalho foram utilizados os seguintes reagentes: CaCO<sub>3</sub> (Synth); Folhas de bananeira (coletadas as 7 da manhã no período de inverso dos domínios da UECE); NaCl (Synth); KCl (Synth); Pirazinamida (VETEC), Tetraetoxisilano (VETEC); Octano (VETEC); HCl (VETEC); Fluronic-127 (VETEC); sulfatos de Ag<sup>+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> (Synth); acetonitrila (grau HPLC, Mallinckrodt); ácido trifluoroacético (TFA) (Merck); água ultrapurificada (Milli-Q, Millipore); ácido gálico (Sigma); galocatequina (Sigma).

### 3.2. Equipamentos e condições.

Para as análises físico-químicas e químicas deste trabalho, foram utilizados os seguintes equipamentos pertencentes a UFC:

Espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente, ICP-OES (OPTIMA 2000DV – Perkin Elmer): fez-se uso de uma fonte de excitação de plasma de argônio (15,7 eV) à alta temperatura (7.000 - 10.000 K) para excitação dos cátions.

Espectrofotometria no infravermelho, IR (NIR900 - Shimadzu): fez-se uso de uma lâmpada FIR51 como fonte de infravermelho (com intervalo de medida em 4000 cm<sup>-1</sup> – 400 cm<sup>-1</sup>) e a amostra foi posta em pastilhas de KBr.

Termogravimetria, TG e DTG (TGA-50 - Shimadzu): o aquecimento foi feito entre 25°C a 800°C em atmosfera de N<sub>2</sub>, em placa de platina.

Espectrofotometria RAMAN (HO-ED-S-06 - HOLMARC): fez-se uso de monocromadores DPSS-laser de diferentes radiações (800 cm<sup>-1</sup> – 400 cm<sup>-1</sup>) para geração de um espectro de caracterização da sílica.

Difrações de raios-X (DMAXB - RIGAKU): a fonte de raios-X provem de uma lâmpada cobalto operado em 40Kv e 40mA, sendo a amostra macerada antes do experimento de difração.

Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub>: com o uso de um reator de vidro graduado mergulhado em N<sub>2</sub> líquido, um diller foi usado para adicionar nitrogênio gasoso na amostra de sílica em diferentes concentrações e pressões e medir sua adsorção. As

isotermas de adsorção foram construídas através do ajuste de dados experimentais aos modelos matemáticos de BET, BJH e Langmuir.

Demanda química de oxigênio, DQO (U2000 - HITACHI): Foi feita uma curva padrão com uma solução de  $K_2Cr_2O_7$  em diferentes concentrações e sua absorbância foi detectada em 610 nm.

Colorimetria (DM-cor Minolta CR300 - Tokyo): soluções de concentrações variadas de Pt-Co do aparelho foram utilizados para calibração do equipamento para depois serem feitas medidas das amostras.

Turbidimetria (2100P - HACH): soluções de  $Ca^{2+}$  de diferentes concentrações do próprio equipamento foram utilizadas para calibração do aparelho para depois serem feitas medidas das amostras.

pHmetria (PHB-500): o equipamento foi calibrado em pH 7 com a solução tampão de  $Na_2HPO_3/NaH_2PO_3$  (VETEC).

Cromatografia líquida de alta eficiência, HPLC (SPD-M10A - SHIMADZU): Para o desenvolvimento dos cromatogramas, foram usados pré-coluna (4x3 mm d.i.) e coluna (250x4,6 mm d.i.) C-18 Phenomenex, modelo Gemini, porosidade 5  $\mu m$ . A separação cromatográfica foi realizada utilizando água: 0,05 % de TFA (v/v) (fase A) e acetonitrila: 0,05% de TFA (v/v) (fase B) em sistema gradiente, com vazão de 0,8 mL/min, de acordo com recomendações sugeridas na RE nº 899/03 (Brasil, 2003).

Espectrofotômetro UV-Vis (Hitachi – U2000): esse equipamento foi calibrado no comprimento de onda de 280 nm, a fim de detectar a quantidade de taninos no extrato aquoso da bananeira.

Microscopia eletrônica de varredura, MEV (JEOL JEM – 2000fx): A análise de microscopia electrónica de varredura (MEV) foi feita com a metalização das amostras de sílica com platina em pó. Essas amostras metalizadas foram analisadas em um Microscópio JEOL JEM 2000fx operando a 30 kV, onde foi feito em baixa pressão (0,45 atm) a fim de melhorar a imagem. As imagens produzidas trazem informações sobre o tamanho de partículas e a estrutura do material.

Microscopia de força atômica, MFA (WITec – Alpha300): A análise de microscopia de força atômica (MFA) é feita pela formação de uma pastilha do material, nesse caso da sílica, onde o cantilever do aparelho irá entrar em contato com o material e com a ajuda de um laser detectará e formará a imagem da superfície do material com uma ampliação até a escala nanométrica.

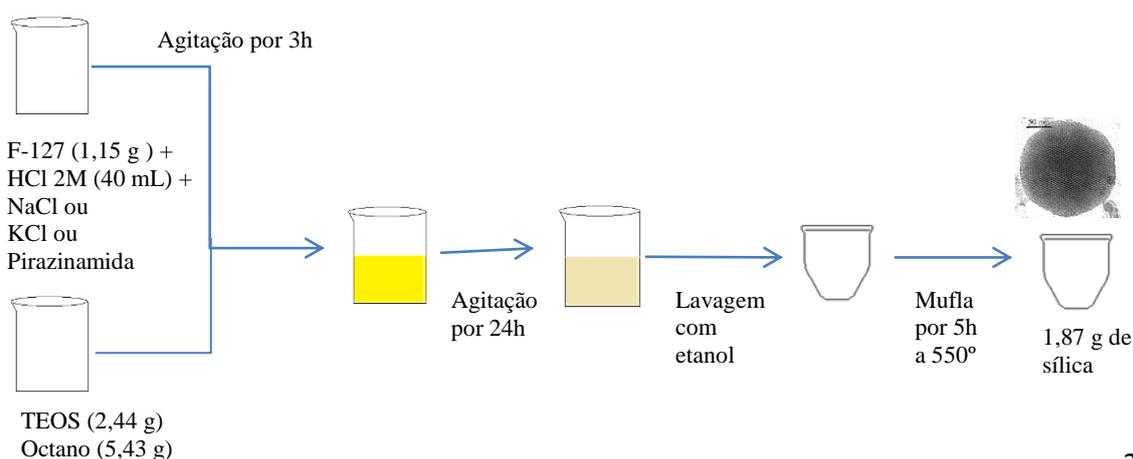
### 3.3. Síntese da sílica mesoporosa SBA - 16

Para se obter a sílica mesoporosa SBA - 16 é necessário sintetizá-la a partir de uma fonte de silício com o uso de surfactantes. Diagramas de fases de síntese apresentados por WANKA (1994) mostram que é possível se ter uma estrutura desordenada com características híbridas, ou seja, a sílica pode se condensar ao redor do surfactante formando duas ou mais estruturas em sua cadeia polimérica. Para a síntese foi usado o método de FROBA (2006), porém feito à temperatura ambiente, como BALLEM (2010), para se produzir a sílica mesoporosa.

Para a síntese da sílica mesoporosa, foram usados 2,44g de tetraetoxisilano (0,012 mols de tetraetoxisilano, também chamado de TEOS) como fonte de sílica e 5,43g de octano (0,047 mols). Foram preparados 3 dessas misturas e separados em 3 recipientes. Separaram-se outros 3 recipientes e foram nomeados 1, 2 e 3, respectivamente. Em cada recipiente acrescentou-se 1,15g do surfactante Fluronic F-127 ( $9 \times 10^{-5}$  mols do polímero tri-bloco  $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$  de massa molar 13.400 g/mol), em 40 ml de ácido clorídrico 2M. Foi acrescentado 0,02 g de NaCl, KCl e Pirazinamida ( $\text{C}_5\text{H}_5\text{ON}_3$ ) nos recipientes 1, 2 e 3, respectivamente (NaCl,  $3,85 \times 10^{-4}$  mols; KCl,  $2,68 \times 10^{-4}$  mols; e Pirazinamida,  $1,62 \times 10^{-4}$  mols; nomeados B1, B2 e B3), deixando sobre agitação por 3 horas.

Em cada recipiente que continha TEOS foi acrescentado umas das soluções 1, 2 e 3 e foi deixado sobre agitação por 24 horas a temperatura ambiente. Lavou-se o material com 80 ml de etanol, para retirada do surfactante, da água e do sal ou composto orgânico, (secagem a  $100^\circ\text{C}$  por 48 horas). Calcina-se a  $550^\circ\text{C}$  na mufla por 5 horas, para se retirar o surfactante. Abaixo (Figura 8) segue o esquema da síntese.

**Figura 8: esquema para a síntese do SBA-16**



Essa proposta de síntese foi feita para se obter uma sílica mesoporosa SBA-16 em baixa temperatura e com uma pequena concentração do surfactante. Essa síntese é prevista pelo diagrama de fase já elucidado do F-127 (WANKA, 1994).

A micela do F-127 é todo tipo esfera inversa no meio aquoso (MONNIER, 1993) como é apresentado na Figura 3, que é uma esfera por consideração, mas não por conformação. Essa propriedade pode gerar um número maior de interstícios (micro poros) entre os poros formados. A parte apolar da micela do surfactante se organiza no centro e a parte polar nas extremidades interagindo com a água. Sendo o octano apolar a sua micela irá interagir com o centro apolar da micela do F-127, expandindo a micela e provavelmente aumento o diâmetro do poro da sílica que será sintetizada.

Os sais e o composto orgânicos dos recipientes 1, 2 e 3 (NaCl, KCl e a pirazinamida) que são polares irão interagir com as pontas polares do F-127 e ajudarão na interação com a sílica que se hidrolisará e condensará ao redor da micela. A interação dos sais e da pirazinamida com as cadeias apolares da micela do F-127 pode gerar um colapso do sistema da micela ou expandí-la ainda mais (GALO, 2009).

### **3.4. Amostra de íons**

#### **3.4.1. Solução sintética de metais**

Foi utilizada uma amostra do 1º e do 3º grupos analíticos, contendo os metais de transição da tabela periódica e o  $Al^{3+}$ , de concentração conhecida (1º grupo:  $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg_2^{2+}$ ; 3º grupos:  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Ni^{2+}$ ; todos os metais na concentração de 0,01 mol/L) foi proposto por possuir um sistema em que todos os metais estão em solução e esses grupos contêm a maior parte dos metais contaminantes encontrados nos efluentes. Preparou-se uma solução de 100 ml contendo os dois grupos de cátions na proporção de 1:1 e as alíquotas para análises foi retiradas após um 1 dia de repouso da solução para que se pudessem alcançar o equilíbrio da solução, após isso foi ajustado o pH da solução em 7 com  $HNO_3$ .

### **3.4.2. Solução de íons de metais para teste de adsorção**

Soluções contendo os metais do 1º e do 3º grupos analíticos, contendo os metais de transição da tabela periódica e o  $Al^{3+}$ , em uma concentração menor que a solução sintética a fim de se realizar testes comparativos de adsorção. As soluções preparadas foram de: 10 mg/L, 20 mg/L e 50 mg/L. Nessas soluções foram procedidos os mesmo métodos de adições e análises feitas da solução padrão.

### **3.4.3. Teste de eficiência dos 3 de tipos sílicas sintetizados**

As 3 sílicas sintetizadas B1, B2 e B3 (em que foram usadas NaCl, KCl e Pirazinamida, respectivamente) foram adicionadas em uma amostra de 10 ml da solução de metais na concentração de 50 mg/L, para avaliar qual das 3 sílicas sintetizadas seria a mais eficiente.

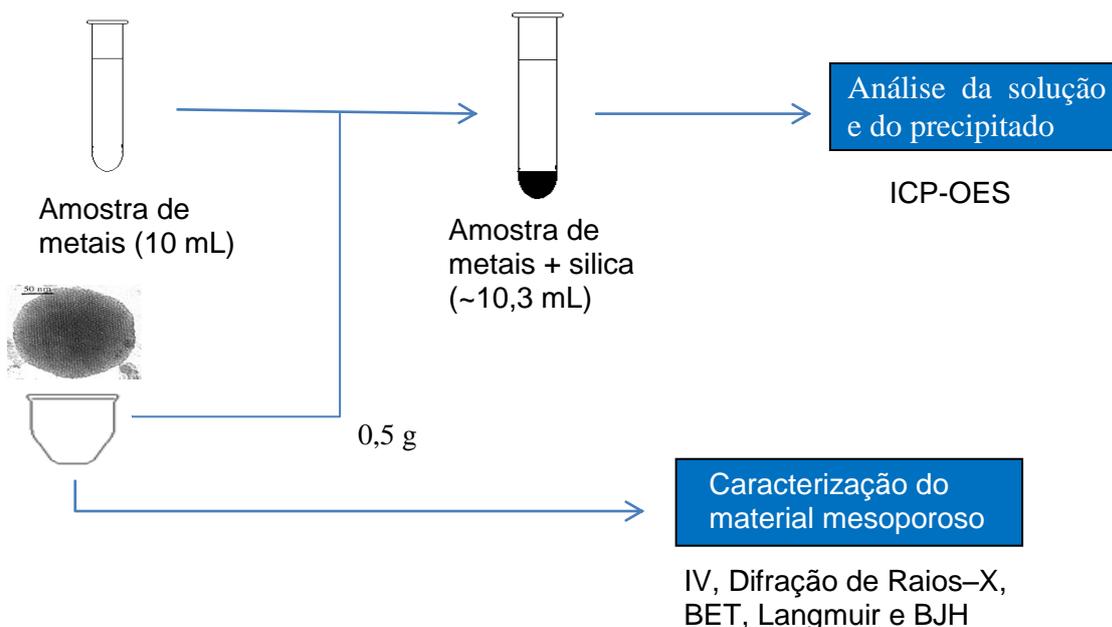
O primeiro experimento, do teste de eficiência, de adsorção com a solução concentrada (0,01 mol/L de cada metal) foi realizado a temperatura ambiente (aproximadamente 25° C) sem controle de pH e sem agitação a fim de observar a ação do material em uma simulação de uma condição real de efluente contaminado. Foi utilizado 10 ml da amostra de metais, em tubos de ensaio, aonde foi adicionado 0,5 g de cada sílica sintetizada (B1, B2 e B3). Foi deixado em repouso por um dia após a adição da sílica e levado a análise por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-EOS).

O segundo experimento, com a solução de 50 mg/L dos metais e de 50 mg/L de chumbo, foi realizado a temperatura ambiente (aproximadamente 25° C) com controle de pH ajustado em 7,0 e com agitação. Foi utilizado 10 mL da amostra de íons de metais na concentração de 50 mg/mL e 10 mL da solução de chumbo de concentração de 50 mg/L. 0,5 g de cada amostra de sílica (B1, B2 e B3) foi adicionado a amostra de 10 mL onde foi ajustado o pH em 7,0 com ácido nítrico (PA) e deixado em agitação (300 rpm) por um dia. As soluções foram analisadas por espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-EOS).

## ***3.5. Caracterização e teste de eficiência da Sílica***

A sílica mesoporosa produzida mais eficientemente é adicionada (0,5 g) a amostra sintética de metais (0,01 mol/L) para verificar a eficiência de sua adsorção de metais pesados em comparação com os demais métodos isolados (CaCO<sub>3</sub> e Taninos), a solução é levada a teste analítico por ICP. Abaixo (Figura 9) segue o esquema do teste de eficiência feito.

**Figura 9:** esquema para a adição do SBA-16, a sua caracterização e o seu teste de eficiência.

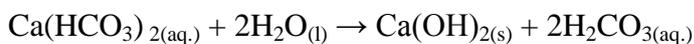


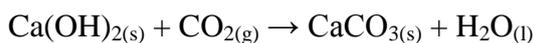
### 3.6. Uso do carbonato de cálcio

Adicionou-se o carbonato de cálcio a amostra íons de metais do 1º e 3º da amostra sintética até que o cálcio estivesse em excesso, ou seja, quando o pH do meio estabilizasse em torno de 9, ou seja, quando a solução estivesse saturada de íons Ca<sup>2+</sup> e houvesse a formação de precipitado (adicionou-se por volta de 0,5 g) e consequentemente a precipitação dos metais em forma de carbonatos e hidróxidos:

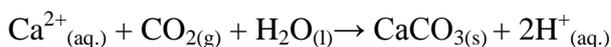
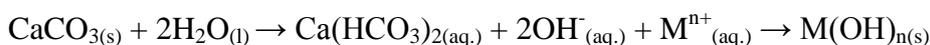
**Equação 1:** reações do carbonato de cálcio em meio aquoso (a), em meio aquoso na presença de metais (b), esquação do Kps (c);

a) Carbonato de cálcio em solução





b) carbonato de cálcio em solução com os metais



c) Constante de solubilidade (Kps)

$$\text{Kps} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

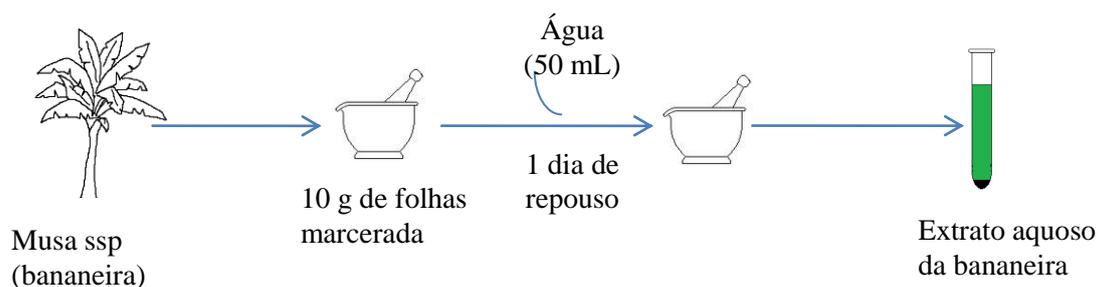
$$\text{Kps} = [\text{M}^{n+}]^m[\text{A}^{m-}]^n$$

### 3.7. Produção, caracterização e uso do extrato aquoso da folha da bananeira

#### 3.7.1. Produção

Da parte a bananeira colhida, nesse caso as folhas, foi macerada 10 g em 50 ml de água e deixado em repouso por 1 dia para a total saturação da solução (FIGURA 11). A solução obtida da amostra da bananeira pela pressão da maceração contém principalmente taninos e flavonoides, também estão presentes celulose, clorofila, açúcares dentre outros compostos em sua maioria insolúvel (CALDEIRA, 2011). Ao adicionar água a amostra macerada das folhas obtém-se um extrato aquoso de taninos hidrolisados, com algumas impurezas. As folhas da bananeira foram colhidas dos domínios da UECE, pertencentes ao bairro Itapery, Fortaleza-CE, às 7 horas da manhã no período de inverno (entre 21 de junho e 21 setembro).

Figura 10: esquema de preparação do extrato aquoso da bananeira.



### 3.7.2. Caracterização

Para a caracterização do extrato aquoso da bananeira foram feitos os teste com: solução gelatina (Porcina, ou gordura suína), cloreto férrico, acetato de chumbo, reagente de folin-ciocalteau (fosfato ácido de molibdênio e tungstênio) e reação de Stiasny (HCl 12 mol/L com formol 1:2) de acordo com APHA (1992). Separou-se 5 alíquotas, 4 de 5 ml do extrato em tubos de ensaio e 1 de 30 ml em um béquer, foi adicionado, em uma das alíquotas de 5 ml, 2 ml de ácido clorídrico (1M) e logo após 1 ml da solução gelatina a 2,5% para verificar a presença de taninos. Em outra alíquota de 5 ml foi adicionado 1 ml de cloreto férrico a 1% em metanol e observou-se a coloração, logo após foi adicionado mais 2 ml dessa solução de cloreto férrico e observou-se a mudança de cor, para se verificar a presença de taninos hidrolisáveis e condensados. Na terceira alíquota de 5 ml foi adicionado 1 ml de acetato de chumbo a 10% e observou-se a formação de um precipitado escuro, logo após foi adicionado 2 ml de acetato de chumbo a 10% e observou-se a formação de um precipitado branco, confirmando a presença dos taninos hidrolisáveis e condensados. De uma das alíquotas de 5 ml foi diluídos até 50 ml e foi titulado com o reagente de folin-ciocalteau a 1%. A solução resultante foi levada a medição da absorbância em unidades de ácido gálico e esse resultado comparado a uma curva padrão de ácido gálico. Essa reação indicará a ação antioxidante do extrato proveniente dos taninos e de componentes como proteína, flavonoides e etc.

Na alíquota de 30 ml foi adicionado 10 ml do reagente de Stiasny (HCl, 12 mol/L com formol 1:2) e submetido a refluxo por 30 minutos, para separar os taninos hidrolisáveis dos condensados. O sobrenadante (contendo taninos hidrolisáveis) foi separado do precipitado (contendo taninos condensados). O sobrenadante foi aquecido a 40° C até retornar ao volume de 30 ml e o precipitado foi diluído a 50 ml com água destilada e aquecido a 40° C até atingir o volume de 30 ml. Ambas, as soluções foram tituladas com cloreto férrico a 1% até a não mais formação de precipitado para quantificar os taninos na amostra. A diferença entre o reagente de Stiasny e o reagente de folin-ciocalteau indica quantidade de taninos e de outros agentes antioxidantes.

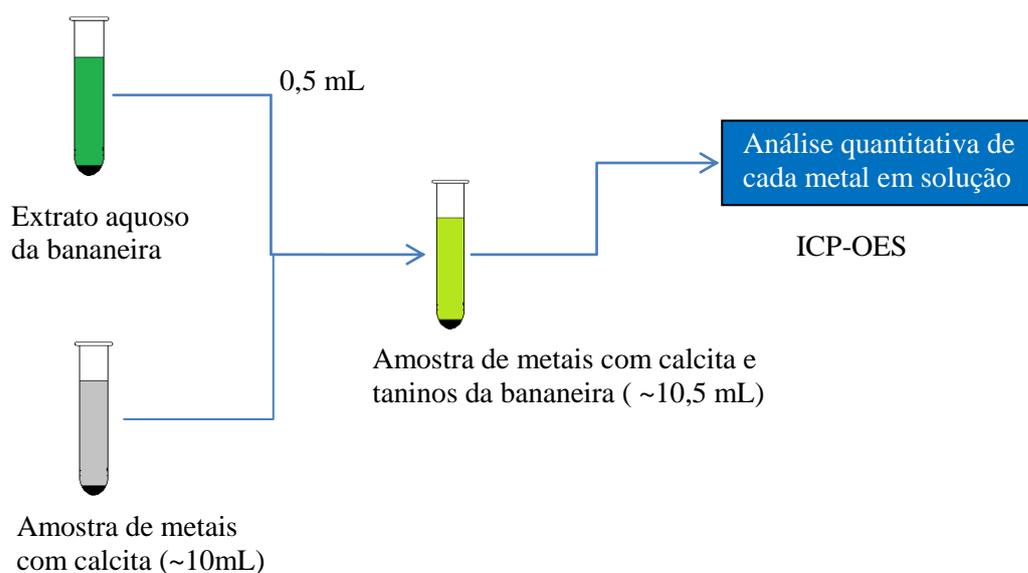
O extrato aquoso da bananeira foi analisado por cromatografia líquida com detector de UV acoplado ao cromatografo (HPLC SPD-M10A - SHIMADZU) para análises de taninos hidrolisáveis e condensados (NOZELLA, 2006). Usando-se como padrões soluções de ácido gálico (Merck), foi produzida uma curva de calibração de

concentração de ácido gálico com os valores de 0, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mg/L, com os valores monitorados em 280 nm. O extrato foi passado em uma coluna de fase reversa C-18, tendo como fase móvel uma solução de água ultra pura tipo 1 equipamento mili-Q (0,05% de TFA) e (fase A) e acetonitrila (0,05% de TFA) (fase B) em sistema gradiente (20-80%), com vazão de 0,8 ml/min, de acordo com recomendações sugeridas na RE nº 899/03 (Brasil, 2003).

### 3.7.3. Uso

Desse extrato contendo os taninos da bananeira é adicionado 0,5 ml na amostra de metais que já havia sido adicionado o carbonato de cálcio (Figura 12) e deixado em repouso.

**Figura 11: esquema de adição do extrato aquoso da bananeira.**



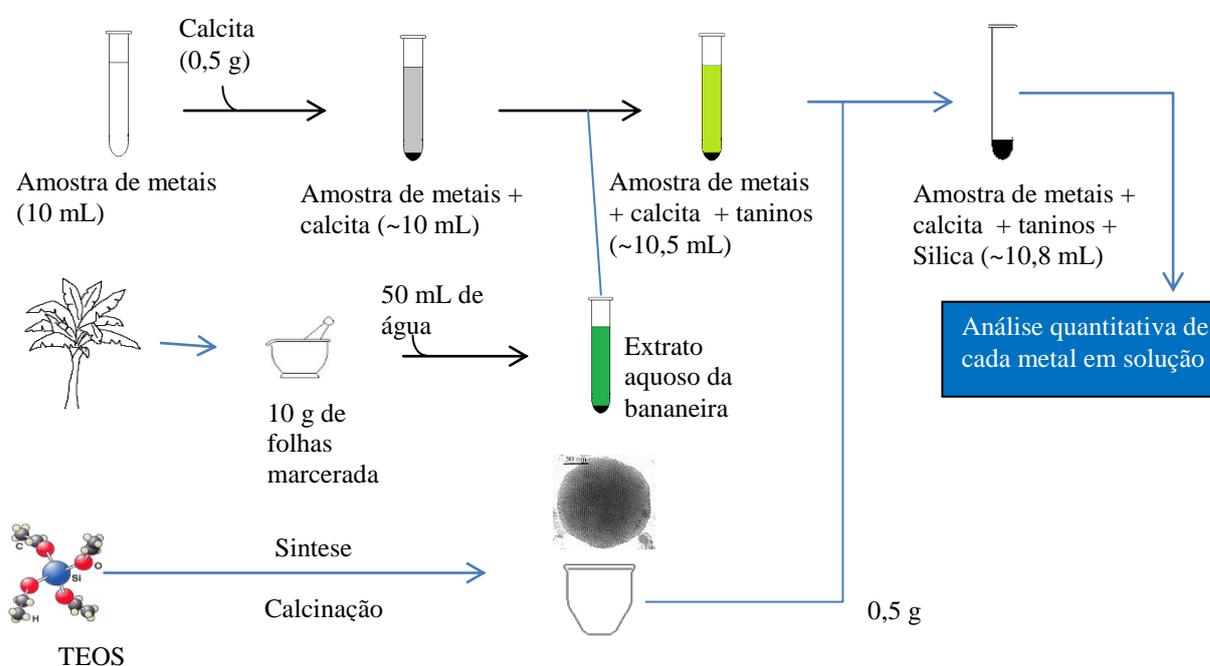
Para a análise no ICP-EOS é necessário um tratamento prévio da amostra, por uma digestão, para poder retirar todos os compostos orgânicos ainda presentes. Adicionou-se 5 ml de ácido nítrico PA a amostra com a  $\text{CaCO}_3$  e o tanino e logo depois se aqueceu até a amostra voltar ao seu volume inicial de 10 ml. Após esse tratamento o sobrenadante foi levado ao ICP.

### 3.8. Adição da sílica e uso conjunto dos 3 materiais

A sílica adicionada (0,5g) irá interagir com o composto orgânico, nesse caso o tanino, o adsorverá por interações químicas e/ou físicas precipitando-o (GALO, 2009). A sílica é insolúvel em água e inerte em meio biológico logo seu excesso não causará a contaminação da amostra, além de adsorver os metais ainda em solução.

A solução resultante da adição dos 3 compostos foi levada a análises de quantificação de metais tóxicos no ICP e de identificação de compostos orgânicos, como mostrado na Figura 13.

Figura 12: esquema de adição dos 3 compostos a solução de metais



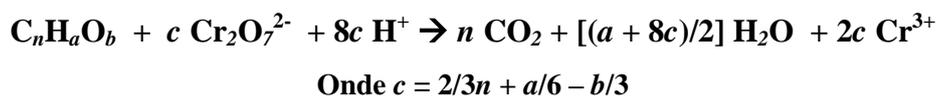
### 3.9. Análise de turbidez, cor e pH

As soluções foram levadas para medidas de turbidez, cor e pH no turbidímetro (2100P - HACH), colorímetro (DM-cor Minolta CR300 - Tokyo) e pHmetro (PHB-500), respectivamente, após a calibração dos aparelhos com soluções padrões de concentrações variadas, de acordo com APHA (1992).

### 3.10. Análise de DQO

Propôs-se o método de digestão do dicromato, trata-se de uma reação de oxidação em meio fortemente ácido ( $\text{pH} < 1$ ) e elevada temperatura ( $120^\circ \text{C}$ ) na presença de um catalisador (o sulfato de prata) que acelera a reação de alguns compostos como haletos e metais pesados como  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  (CHARERNTANYARAK, 2007). É usado o dicromato de potássio (cromo na forma de  $\text{Cr}^{6+}$ ) devido a sua forte capacidade oxidante, facilidade de manipulação e aplicabilidade, além de ser um padrão primário. A reação de oxidação dos compostos orgânicos da solução ocorre como mostrado na equação 2:

**Equação 2: equação genérica da análise de DQO;**



A utilização de um catalisador, como o sulfato de prata, é necessária para tornar possível a oxidação de compostos alifáticos de cadeia linear.

Após a oxidação da matéria orgânica presente, a DQO é obtida diretamente (mg  $\text{O}_2/\text{L}$ ) no espectrofotômetro U2000 através da curva padrão.

Para o preparo da curva padrão de DQO são feitos 7 soluções de biftalato de potássio de concentrações variadas e conhecidas (0, 50, 100, 200, 300, 400 e 500 mg/L) para medição, com espectrofotômetro em UV U2000 e determinação de uma curva padrão para comparação com os resultado obtidos das amostras de acordo com APHA (1992). A lei de Beer-Lambert, equação 3, relaciona a absorbância com a concentração da substância.

**Equação 3: equação da Lei de Beer-Lambert;**

$$A = E \cdot b \cdot c$$

$A$  = a absorbância (sem unidades, pois  $A = \log_{10} P_0 / P$ , onde  $P$  é intensidade do sinal)

$E$  = a absorvidade molar em unidades de  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$  ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 520 \text{ M}^{-1}/\text{cm}^{-1}$ )

$b$  = ao comprimento do caminho óptico da amostra, ou seja, é o comprimento (cm) da cuba da amostra.

$c$  = é a concentração do elemento que absorve na solução medido em  $\text{mol. L}^{-1}$

### Solução Digestora

Em 500 ml de água destilada foram adicionados 10,216 g de  $K_2Cr_2O_7$ , previamente seco em estufa a  $150\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas. A mistura foi solubilizada, adicionando lentamente 167 ml de  $H_2SO_4$ . Então, adicionou-se 33,3 g de  $HgSO_4$ , dissolveu-se a temperatura ambiente e diluiu-se a 1000 ml com água destilada.

### Solução Catalítica

Pesou-se 5,5g de  $Ag_2SO_4/kg$  de  $H_2SO_4$ . (Sulfato de prata/kg de ácido sulfúrico). Adicionou-se lentamente o  $H_2SO_4$  P.A ao  $Ag_2SO_4$ .

### Solução Padrão de Biftalato de Potássio

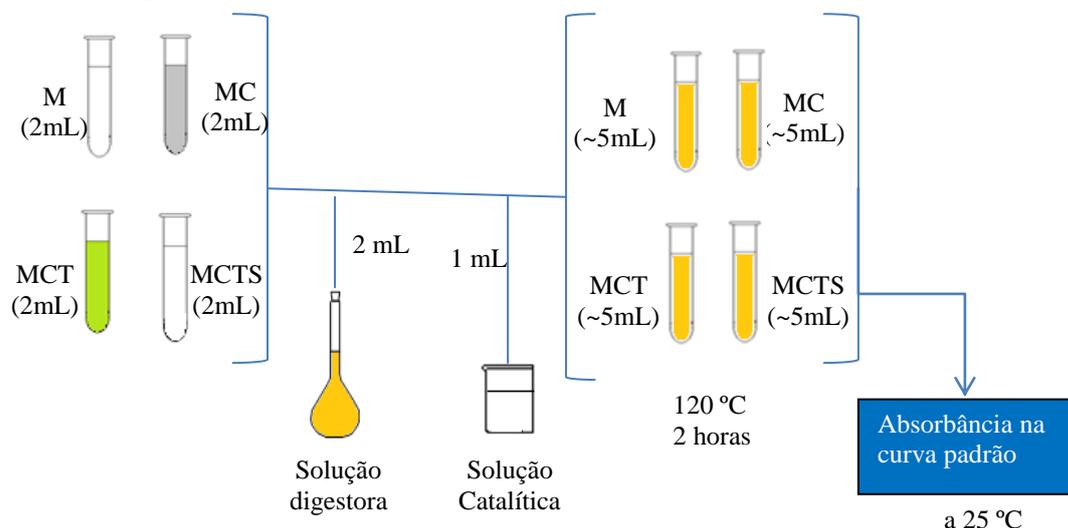
Pesou-se 0,8535 g do sal, dissolveu-se com água destilada e transferiu-se para um balão volumétrico, completando o volume da solução a 1000 ml. Esta solução equivale a uma DQO de 500 mg/L  $O_2$ .

A solução digestora foi acrescentada a todas as amostras, 10 ml dessa solução foi acrescentada em 2 ml de cada amostra e aquecida até  $120^\circ\text{C}$  por 2 horas. Foi deixado esfriar até atingir a temperatura ambiente e levada para medição de absorvância e comparação com curva padrão de DQO.

Durante o processo de oxidação química, quaisquer sais inorgânicos presentes são também convertidos para as formas oxidadas.

O resultado da DQO é especificado em mg/L de oxigênio que seria consumido equivalente à quantidade de oxidante requerido. A Figura 13 mostra um esquema de como foi feita a análise.

**Figura 13: esquema da análise de DQO**



### 3.11. Análise de dureza

Foram diluídos 25 ml da solução padrão de CaCO<sub>3</sub> 0,01 mol/L a 50 ml com H<sub>2</sub>O, em erlenmeyer de 250 ml. Foi adicionado 1 ml de solução de NH<sub>4</sub>OH 16 mol/L, para obter pH 10,0 e solubilizar todo o carbonato de cálcio. Foi adicionado 0,05 g do indicador negro de eriocromo-T e a solução foi titulada com solução de EDTA-Na 0,01 mol/L até mudança de coloração vermelho vinho para azul. Considerando que as soluções de CaCO<sub>3</sub> e EDTA-Na reagem em condições estequiométricas (1:1) devido a ação quelante do EDTA é possível calcular a concentração real da solução de EDTA-Na.

Foi transferido 2 ml de cada amostra (amostra M: metais ; amostra MC: metais + CaCO<sub>3</sub> ; amostra MCT: metais + CaCO<sub>3</sub> + taninos ; amostra MCTS: metais + CaCO<sub>3</sub> + taninos + sílica) para um erlenmeyer e foi diluído até 50 ml em um erlenmeyer com o auxílio de uma proveta. Foi adicionado 1 ml da solução de NH<sub>4</sub>OH 16 mol/L, para obter pH 10,0, solubilizar todo o cálcio e magnésio e depois foi adicionado aproximadamente 0,05 g do indicador de negro de eriocromo-T. As soluções foram tituladas com o EDTA-Na padronizado 0,01 mol/L. Foi efetuado uma titulação em branco com igual volume de água destilada para quantificação apenas da dureza da amostra e corrigir possível contaminação da água destilada com Ca<sup>++</sup> e Mg<sup>++</sup>. A equação 4 é usada para determinação da dureza, em mg/L, da amostra e a Figura 14, mostra como foi feito a análise de dureza.

**Equação 4: equação do cálculo de dureza de uma amostra;**

A dureza total é expressa por:

$$\text{mg (Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2})/\text{L} = \frac{(\text{V}_{\text{EDTA}} - \text{V}_b) \times f_d \times 0,01 \times 100000}{\text{V}_a}$$

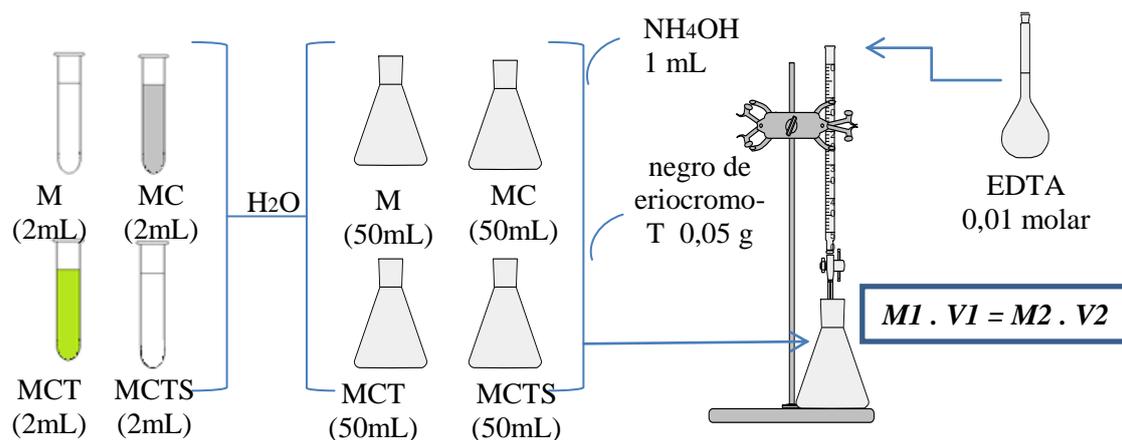
V<sub>EDTA</sub> = Volume (ml) de solução de EDTA-Na gasto na titulação da amostra.

V<sub>b</sub> = Volume (ml) de solução de EDTA-Na gasto na titulação do branco.

f<sub>d</sub> = fator de diluição volumétrica da solução de metais.

V<sub>a</sub> = Volume (ml) da amostra.

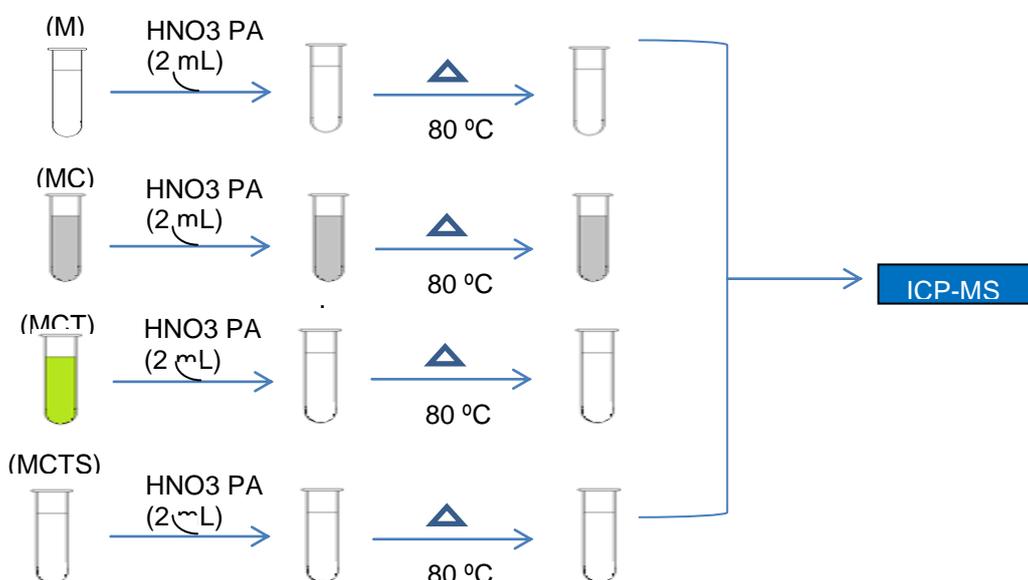
Figura 14: esquema da análise de dureza de  $\text{Ca}^{2+}$



### 3.12. ICP, digestão das amostra para análise

Em análise elementar por ICP-OES (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente), ácido nítrico é usado como um composto matriz para a determinação de sais metálicos em soluções. 0,5 ml de ácido nítrico P.A. foi adicionado as amostras líquidas (M, MC, MCT e MCTS) para oxidação dos compostos orgânicos presentes na solução (APHA, 1992). A solução foi deixada em repouso por 1 hora e logo depois foi aquecida até retornar ao volume inicial de 10 ml, então foram levadas aos ICP (Figura 15). Fez-se uso de uma fonte de excitação de plasma de argônio (15,7 eV) à alta temperatura (7.000 - 10.000 K) para excitação dos cátions, detecção e quantificação deles na solução.

Figura 15: esquema da análise de ICP

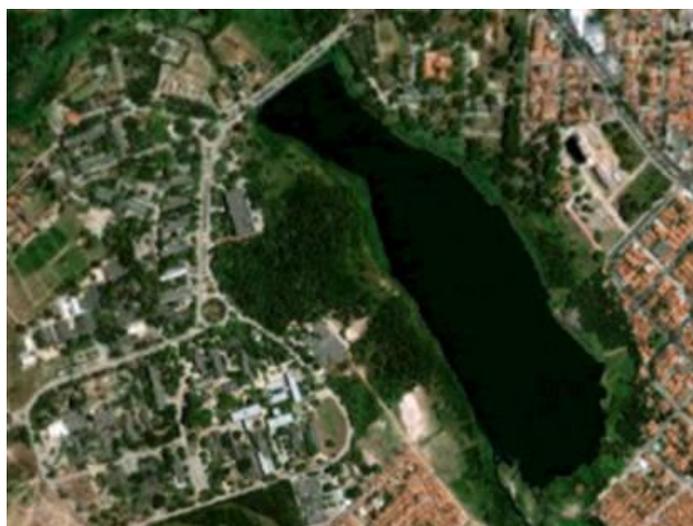


### ***3.13. Coleta de amostra simples do Açude Santo Anastácio***

Amostragem simples

A amostra simples pode ser considerada como um volume coletado em amostra única e ao acaso, proporcional a vazão do mesmo. Uma amostra representa a composição do corpo da água, original para o lugar, tempo e circunstância particulares em que foi realizada a captação. As coletas foram feitas em pontos aleatórios do açude e misturadas para aproximação das amostras as condições reais do açude (JARDIM, 2006). A Figura 16 mostra a localização geográfica do açude Santo Anastácio.

**Figura 16: localização do Açude Santo Anastácio**



3°44'36" lat. S  
38°34'13" long. W

Fonte: <http://maps.google.com.br/maps?hl=pt-BR&tab=wl> (google maps, UFC-Fortaleza)

### ***3.14. Adições dos compostos na amostra do açude Santo Anastácio.***

Seguindo os mesmos procedimentos das adições realizadas nas amostras das soluções de íons de metais (Figura 12), os compostos foram adicionados as amostras do açude que foram nomeados de A, AC, ACT e ACTS, equivalente a nomenclatura adotada na solução de íons de metais (M, MC, MCT e MCTS).

### ***3.15. Conservação e preparo das amostras do açude para análise***

A conservação foi feita assim como a realizada com as amostras de metais, por resfriamento (4°C) em recipientes de polietileno.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Caracterização da sílica

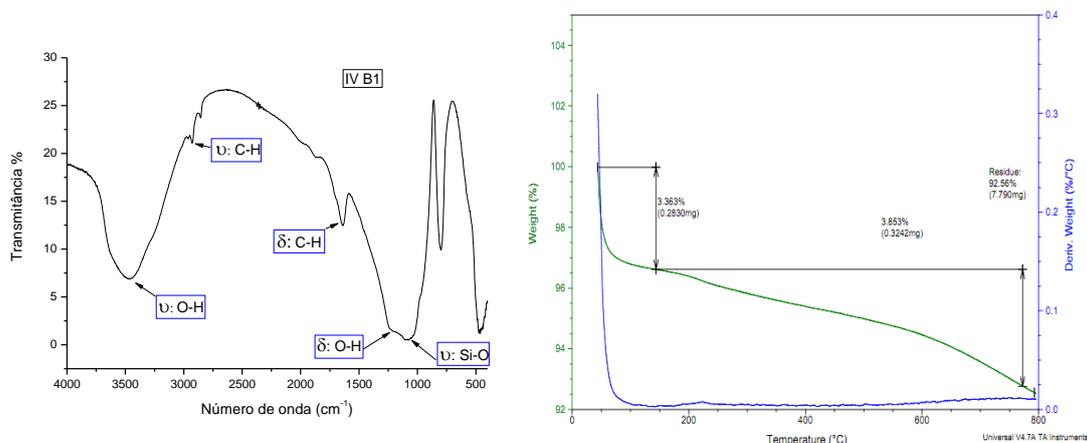
#### 4.1.1. Espectrofotometria de absorção no Infravermelho (IV) e Termogravimetria comum e derivada (TG/DTG)

Os materiais B1, B2 e B3 se referem aos que na síntese foram utilizados NaCl, KCl e Pirazinamida, respectivamente. A formação dos grupos silanóis e silanóxidos (álcoois e éteres de silício), que são um indicativo da formação do polímero inorgânico da sílica, podem ser observados no espectro de infravermelho (IV) apresentados no gráfico 1 a 3.

No gráfico 1, referente a síntese usando o NaCl, observou-se uma banda na região de  $3300\text{ cm}^{-1}$  (estiramento axial da ligação O-H) provavelmente do oxigênio ligado ao silício e alargamento da banda por interações de ligação de hidrogênio com a água absorvida da umidade do ar, na região de  $1400\text{ cm}^{-1}$  (deformação angular da ligação O-H), na região de  $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  (estiramento axial da ligação Si-O-Si), que são indicativos da presença de silanóxidos. Uma vez que o surfactante F-127 possui ligações C-H o seu estiramento axial é visto na região de  $2.950\text{ cm}^{-1}$ , pertencente também ao surfactante vê-se o estiramento axial da ligação O-CH, observado na região de  $1600\text{ cm}^{-1}$  (MEYNEN, 2009), nota-se que a calcinação não foi eficiente em sua retirada e ele ainda permaneceu na amostra. As principais bandas estão organizadas na Tabela 1.

Analisando o TG/DTG é possível observar uma perda brusca de massa no início do aquecimento ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ), provavelmente referente a água adsorvida pelo material. Sendo o ponto de ebulição do F-127 igual a  $252^\circ\text{C}$  e o TG apresentando um início de perda de massa a partir dessa temperatura, aproximadamente, se estendo até o final da análise ( $800^\circ\text{C}$ ), podendo se afirmar que o surfactante realmente não foi retirado completamente pelo método de calcinação ( $550^\circ\text{C}$ , por 5h) e esteve fortemente agregado a sílica mesoporosa, o que seria mais um indicativo de formação de poros no material.

**Gráfico 1: Infravermelho (esquerda) e TG/DTG (direita) da amostra em que foi usado o NaCl (B1).**



**Tabela 1: Principais bandas no infravermelho da amostra B1.**

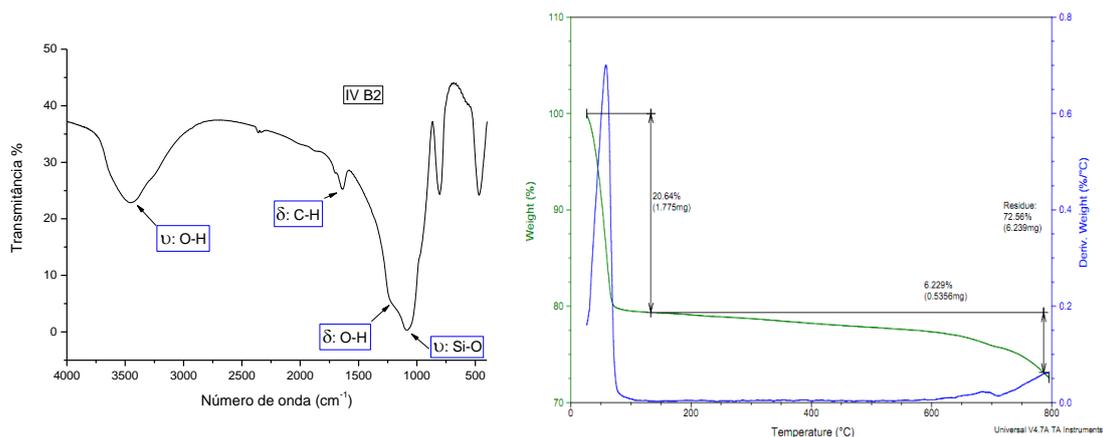
Estiramento axial	Deformação angular
3300 cm <sup>-1</sup> OH	1400 cm <sup>-1</sup> OH
2.950 cm <sup>-1</sup> CH	1100 cm <sup>-1</sup> O-Si
1600 cm <sup>-1</sup> O-CH	---
1550 cm <sup>-1</sup> O-Si	---

No gráfico 2, referente a síntese usando o KCl, apresenta bandas na região de 3300 cm<sup>-1</sup>, na região de 1400 cm<sup>-1</sup>, na região de 1200-1000 cm<sup>-1</sup>, mostrando que os grupos silanóis e silanóxidos se formaram (MEYNEN, 2009). As bandas referentes do surfactante F-127 estão menos intensos em 1600 cm<sup>-1</sup>, sendo quase imperceptíveis em 2950 cm<sup>-1</sup>, o que mostra que a sua retirada foi mais eficiente do que na amostra B1. As principais bandas dessa sílica estão demonstradas na Tabela 2.

Observando a análise de TG/DTG da amostra 2, vê-se que o surfactante realmente está uma concentração menor do que na amostra B1, isso se dá provavelmente a uma retirada mais eficiente, na lavagem do material, do surfactante que foi adsorvido, isso devido a uma sílica que possui uma estrutura com poros menores e/ou a um diminuição da área superficial do material dificultando a interação com a molécula grande de F-127. Essa afirmação pode ser confirmada pelas isotermas de adsorção apresentadas no gráfico 14 e na tabela 7.

A perda de massa, assim como em B1, inicia-se em torno de 252 °C e finaliza a aproximadamente 800 °C, porém nessa amostra, a B2, a perda de massa do surfactante é menor do que na amostra B1, demonstrando uma retirada do surfactante mais eficiente, porém a perda de água, em torno de 100 °C é muito superior a perda de água na amostra B1, o que pode indicar um material com uma área superficial maior.

**Gráfico 2: Infravermelho (esquerda) e TG/DTG (direita) da amostra em que foi usado o KCl (B2)**



**Tabela 2: Principais bandas no infravermelho da amostra B2.**

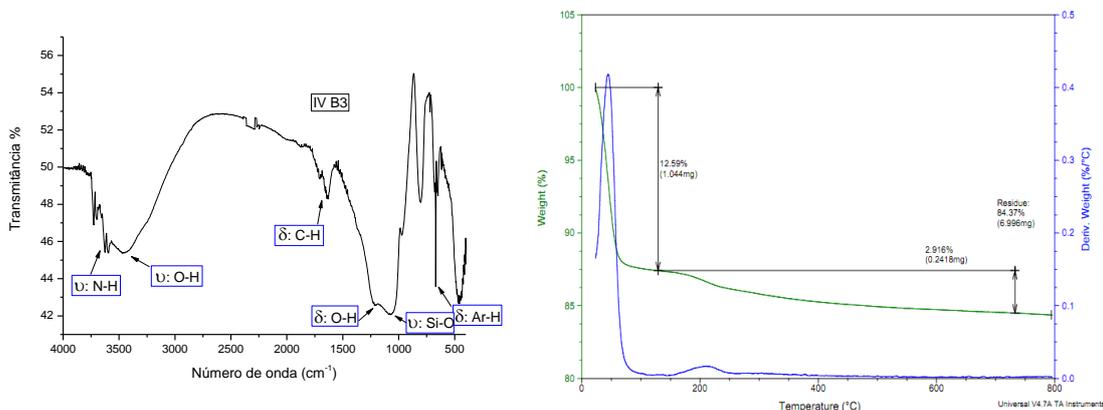
Estiramento axial	Deformação angular
3350 cm <sup>-1</sup> OH	1400 cm <sup>-1</sup> OH
1550 cm <sup>-1</sup> O-Si	1100 cm <sup>-1</sup> O-Si

Na amostra B3 (gráfico 3), referente a síntese usando a pirazinamida, o surfactante também foi retirado mais eficientemente que na amostra B1 e na amostra B2, comprovado pelo sinal de C-H não detectado na região de 2.950 cm<sup>-1</sup>, porém a pirazinamida ainda permaneceu na amostra mesmo após a filtragem com álcool e a calcinação a 550°C. Observa-se bandas referentes a ligação N-H em 3600 cm<sup>-1</sup> (estiramento axial N-H), observa também na região de 1650 cm<sup>-1</sup> bandas referente a C-N formada pelo equilíbrio amida-imina (deformação angular C-O de amida) e a aromaticidade em torno de 700 cm<sup>-1</sup> (deformação angular C-H aromático) (MEYNEN, 2009). As demais bandas referentes a formação de silanóis e silanóxidos também estão presente, sendo um indicativo da sua formação. As principais bandas estão apresentadas na Tabela 3.

No TG/DTG observa-se a perda de massa em 100 °C referente a água adsorvida pelo material. Em aproximadamente 212 °C há uma perda pequena de massa,

provavelmente referente a pirazinamida (ponto de ebulição = 212,4 °C) e não se nota mais perdas de massa após essa temperatura, sendo um forte indicativo de que o surfactante foi retirado completamente nessa síntese usando a pirazinamida.

**Gráfico 3: Infravermelho (esquerda) e TG/DTG (direita) da amostra em que foi usado pirazinamida (B3).**

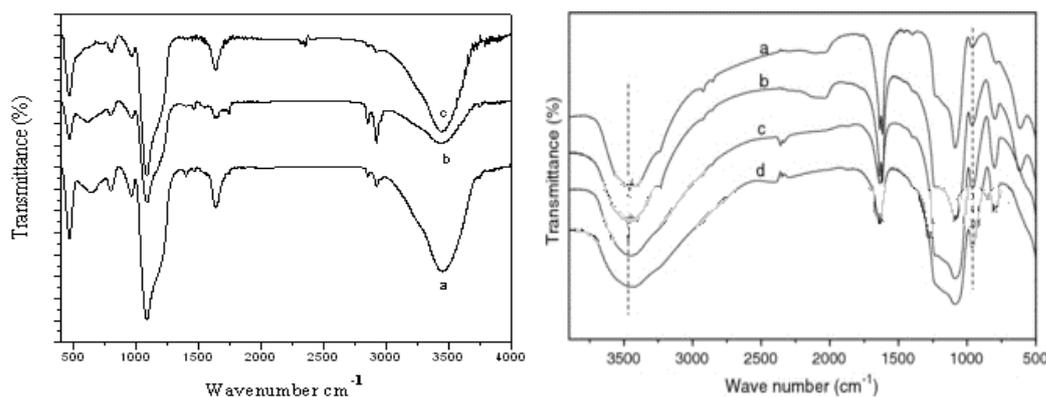


**Tabela 3: Principais bandas no infravermelho da amostra B3.**

Estiramento axial (ν)	Deformação angular (δ)
3600 cm <sup>-1</sup> N-H	1400 cm <sup>-1</sup> O-H
3300 cm <sup>-1</sup> O-H	1100 cm <sup>-1</sup> O-Si
1550 cm <sup>-1</sup> O-Si	700 cm <sup>-1</sup> Ar-H

Observando-se os padrões de sílica analisados no infravermelho (Figura 14) nota-se a semelhança com os infravermelhos feitos neste trabalho. A Figura 17 mostra sílicas em que o surfactante foi sendo retirado gradativamente sendo os IV de baixo com uma concentração maior de surfactante que os IV de cima. As bandas características de ligações Si-O estão presentes nas amostras desse trabalho assim como os picos do surfactante que não foi eficientemente retirado.

Figura 17: infravermelho padrão da sílica SBA-16 (esquerda) e MCM-41 (direita)



<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021951710003155>

[http://www.springerimages.com/Images/RSS/1-10.1007\\_s11144-009-0142-x-1](http://www.springerimages.com/Images/RSS/1-10.1007_s11144-009-0142-x-1)

#### 4.1.2. RAMAN

As amostras B1, B2 e B3, como mostrado no infravermelho [4.1.1], apresentam ligações Si-OH (silanol) e Si-O-Si (silanóxido), provavelmente os sinalóis são isolados, vicinais ou geminados e silanóxidos fazem parte de estruturas tetraédricas). A espectroscopia Raman, assim como o IV, excita as moléculas, nesse caso com radiações monocromáticas, mostra as vibrações de ligações apolares ou pouco polares em regiões características e muitas delas não-coincidentes com a espectroscopia IV (MEYNEN, 2009).

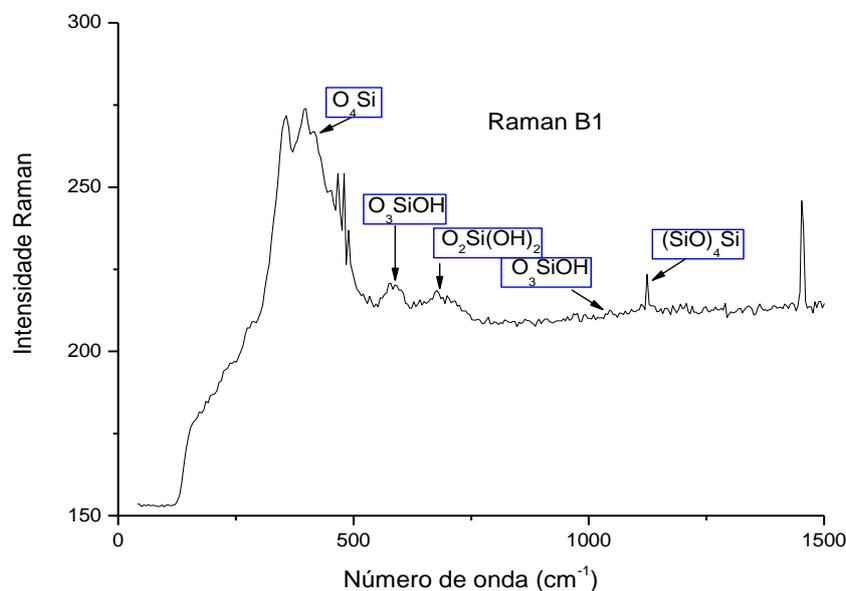
Na amostra B1 (Gráfico 4; Tabela 4) os picos em torno de 400-500  $\text{cm}^{-1}$ , mostram um tetraedro ( $T_d$ ) de fórmula  $\text{SiO}_4$ ; os picos em torno de 520-600  $\text{cm}^{-1}$  mostram um silanol do grupo  $C_{3v}$  de fórmula  $\text{O}_3\text{SiOH}$ ; os picos entre 600-650  $\text{cm}^{-1}$  apresentam silanoís geminados do grupo  $D_{2d}$  de fórmula  $\text{O}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ; todos esses sinais estão na região de baixa frequência do Raman (Nº de onda:  $300 < \nu < 700 \text{ cm}^{-1}$ ) (MCMILLAN, 1984).

Os picos apresentados em média frequência (Nº de onda:  $700 < \nu < 1200 \text{ cm}^{-1}$ ), que confirmam os demais picos, são vistos apenas no espectro B1, em torno de 1000-1050  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{O}_3\text{SiOH}$ ) e em torno de 1150-1200  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SiO}_4$ ), devido possível desorganização da estrutura que maximiza o sinal em médio frequência. (MCMILLAN, 1984)

O pico em alta frequência (Nº de onda:  $\nu > 1200 \text{ cm}^{-1}$ ) mostrado em torno de 1450  $\text{cm}^{-1}$  representa um sinal não relacionado a  $\text{SiO}_4$ , pois ele está em um número de onda

acima da detecção máxima de sinais da sílica que é em torno de  $1300\text{ cm}^{-1}$ , muito provavelmente ele é um interferência ou um falso sinal.

**Gráfico 4: espectro Raman das amostra B1 em que foi usado o NaCl.**



**Tabela 4: Principais picos Raman da amostra B1.**

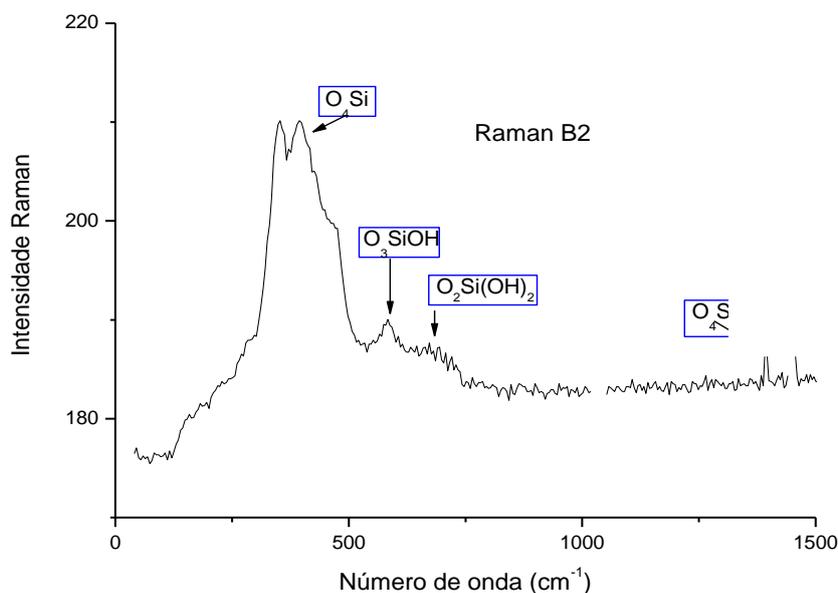
<b>Nº de onda: <math>300 &lt; \nu &lt; 700</math> <math>\text{cm}^{-1}</math> ; Baixa Frequência</b>	<b>Nº de onda: <math>700 &lt; \nu &lt; 1200</math> <math>\text{cm}^{-1}</math> ; Média frequência</b>	<b>Nº de onda: <math>\nu &gt; 1200</math> <math>\text{cm}^{-1}</math> ; Alta frequência</b>
400-500 $\text{cm}^{-1}$ - $\text{SiO}_4$	1000-1050 $\text{cm}^{-1}$ - $(\text{O}_3\text{SiOH})$	---
520-600 $\text{cm}^{-1}$ - $\text{O}_3\text{SiOH}$	1150-1200 $\text{cm}^{-1}$ - $(\text{SiO}_4)$	----
600-650 $\text{cm}^{-1}$ - $\text{O}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	---	---

Na amostra B2 (Gráfico 5; Tabela 5) há picos em torno de  $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ , que são os sinais em baixa frequência de Raman. Sendo os sinais:  $400\text{-}500\text{ cm}^{-1} = \text{SiO}_4$ ;  $520\text{-}600\text{ cm}^{-1} = \text{O}_3\text{SiOH}$ ;  $600\text{-}650\text{ cm}^{-1} = \text{O}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  (MCMILLAN, 1984).

Os picos apresentados em média frequência (Nº de onda:  $700 < \nu < 1200$ ), que confirmam os picos de baixa frequência, não estão presentes, o que é um indicativo de organização da estrutura SBA-16, o que minimiza o sinal em média frequência (MCMILLAN, 1984). Essa possível desorganização da estrutura maximiza o sinal em médio frequência e pode ainda ser comprovada por uma alta área superficial detectada nas isotermas de adsorção de  $\text{N}_2$ .

O pico em alta frequência (Nº de onda:  $\nu > 1200 \text{ cm}^{-1}$ ) mostrado em torno de  $1450 \text{ cm}^{-1}$  não representa um sinal da ligação  $\text{SiO}_4$ , que não é muito intenso como os da amostra B1 e B3. Provavelmente devido a presença do surfactante comprovada na análise de IV. Esse sinal não está relacionado a  $\text{SiO}_4$ , pois ele está em um número de onda acima da detecção máxima de sinais da sílica que é em torno de  $1300 \text{ cm}^{-1}$ , muito provavelmente ele é um interferência ou um falso sinal (MCMILLAN, 1984).

**Gráfico 5: espectro Raman das amostra B2**



**Tabela 5: Principais picos Raman da amostra B2.**

Nº de onda: $300 < \nu < 700 \text{ cm}^{-1}$ ; Baixa	Nº de onda: $\nu > 1200 \text{ cm}^{-1}$ ; Alta
Frequência	frequência
400-500 $\text{cm}^{-1}$ – $\text{SiO}_4$	---
520-600 $\text{cm}^{-1}$ - $\text{O}_3\text{SiOH}$	---
600-650 $\text{cm}^{-1}$ - $\text{O}_2\text{Si}(\text{OH})_2$	---

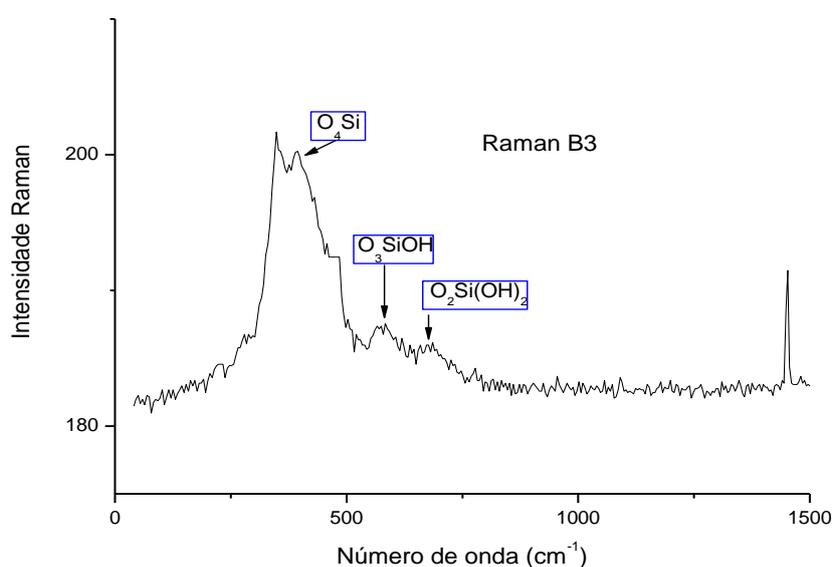
Na amostra B3 (Gráfico 6; Tabela 6) há picos em torno de  $400\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ , que são os sinais em baixa frequência de Raman. Sendo os sinais:  $400\text{-}500 \text{ cm}^{-1} = \text{SiO}_4$ ;  $520\text{-}600 \text{ cm}^{-1} = \text{O}_3\text{SiOH}$ ;  $600\text{-}650 \text{ cm}^{-1} = \text{O}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  (MCMILLAN, 1984).

Os picos apresentados em média frequência (Nº de onda:  $700 < \nu < 1200$ ), que confirmam os picos de baixa frequência, não estão presentes, o que é um indicativo de

organização da estrutura, o que minimiza o sinal em média frequência, devido possível desorganização da estrutura que maximiza o sinal em médio frequência.

O pico em alta frequência (Nº de onda:  $\nu > 1200 \text{ cm}^{-1}$ ) mostrado em torno de  $1450 \text{ cm}^{-1}$  não representa o sinal da ligação  $\text{SiO}_4$  e ele é mais intenso que na amostra B2, esse sinal não está relacionado a  $\text{SiO}_4$ , pois ele está em um número de onda acima da detecção máxima de sinais da sílica que é em torno de  $1300 \text{ cm}^{-1}$ , muito provavelmente ele é uma interferência ou um falso sinal (MCMILLAN, 1984).

**Gráfico 6: espectro Raman das amostra B3**



**Tabela 6: Principais picos Raman da amostra B3.**

Nº de onda: $300 < \nu < 700 \text{ cm}^{-1}$ ; Baixa Frequência	Nº de onda: $\nu > 1200 \text{ cm}^{-1}$ ; Alta frequência
400-500 $\text{cm}^{-1}$ – $\text{SiO}_4$	---
520-600 $\text{cm}^{-1}$ - $\text{O}_3\text{SiOH}$	---
600-650 $\text{cm}^{-1}$ - $\text{O}_2\text{Si(OH)}_2$	---

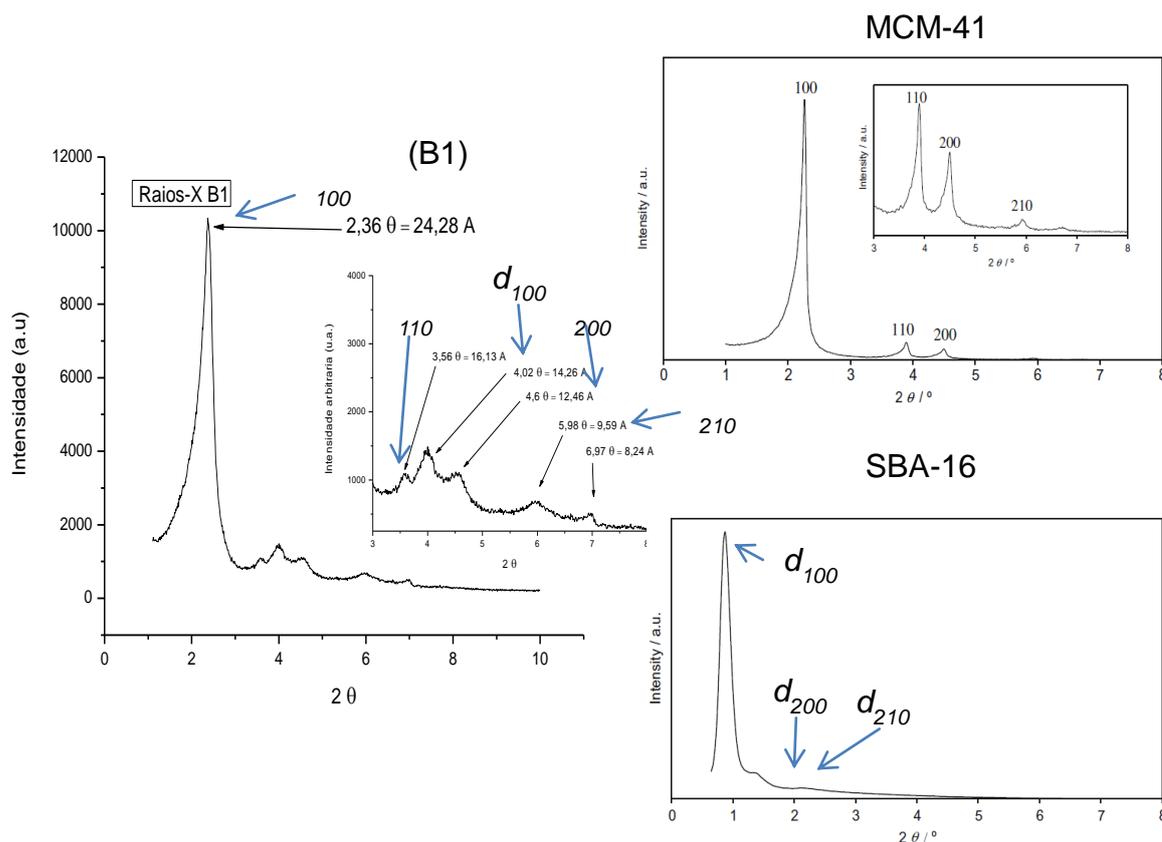
### 4.1.3. Raios-X

A orientação de um plano cristalino é unicamente determinada por três pontos não colineares do plano. Se cada ponto é a interseção do plano com cada um dos três eixos cristalinos (se o plano é paralelo ao eixo, toma-se a interseção como sendo no infinito), o plano pode ser determinado fornecendo-se a coordenada da interseção com cada eixo em função dos vetores da base,  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ ,  $\mathbf{a}_3$ , equivalentes aos eixos x, y e z. Essas coordenadas são denominadas Índices de Miller que juntamente com a Lei de Bragg é possível caracterizar as estruturas dos materiais.

A difração de Raios-X em baixo ângulo mostra a distância entre repetições estruturais do composto. No caso da sílica porosa essa difração indica as distâncias entre os poros, o tamanho desses poros e a formação de poros ordenados. A Lei de Bragg ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ ; sendo n e  $\lambda$  relacionado a fonte de raios-X,  $\sin\theta$  ao ângulo de incidência e d é a distância entre os retículos), calcula a distância de uma repetição em um retículo. A organização da sílica é vista entre os ângulos de incidência  $0^\circ$  a  $8^\circ$  graus dos Raios-X (MEYNEN, 2009).

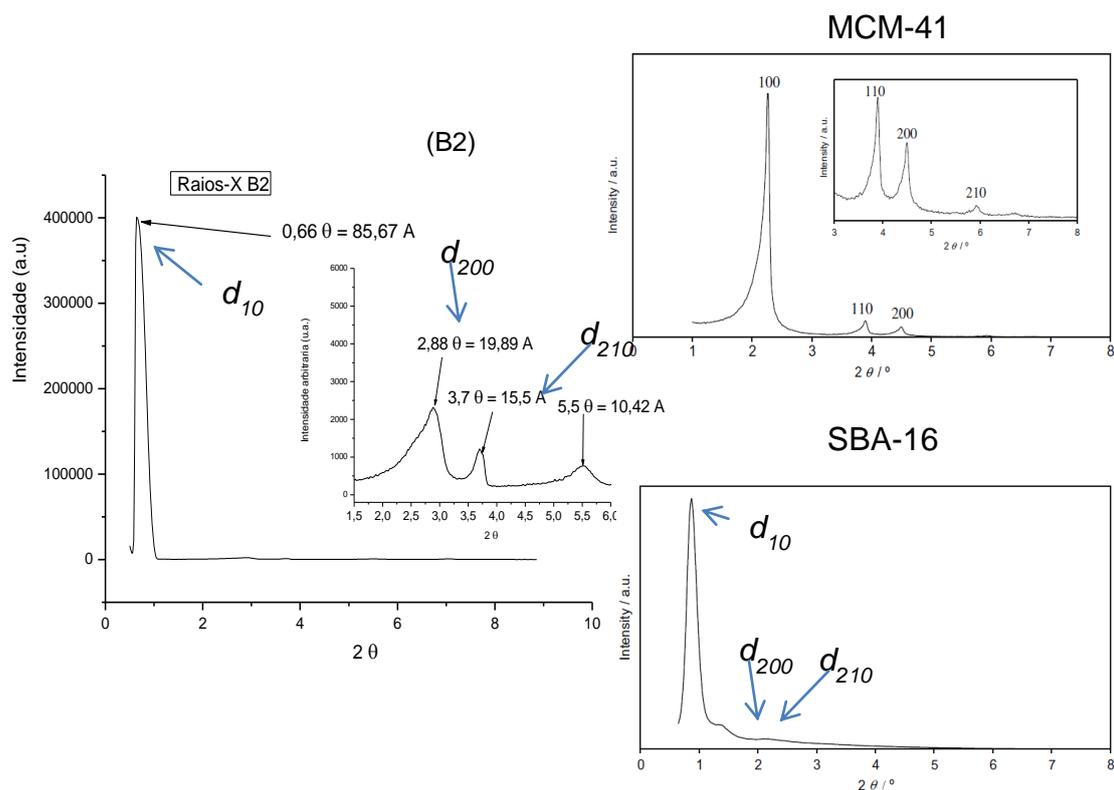
A amostra B1 (gráfico 7), apresenta um sinal forte em torno de  $2\theta = 2,36^\circ$ , que indica a distância entre os poros da estrutura (24,28 Å). Os sinais em torno de  $2\theta = 3,59^\circ$ ,  $4,6^\circ$  e  $5,98^\circ$  indicam as distâncias entre os interstícios (paredes) da estrutura, indicando uma organização de poros do tipo hexagonal de corpo centrado. Os sinais em torno de  $2\theta = 4,02^\circ$  e  $6,97^\circ$  indicam um estrutura cúbica de corpo centrado, logo a amostra B1 é uma sílica MCM-41 com poros organizados em hexagonal de corpo centrado e ainda apresenta características de SBA-16 cúbica de corpo centrada (MEYNEN, 2009), consequência da concentração do surfactante F-127 que foi usado (WANKA, 1994). Conclui-se um pequeno grau de desordem na estrutura desta sílica.

Gráfico 7: raios-X das amostras B1 de sílica e a desconvolução dos picos menores;



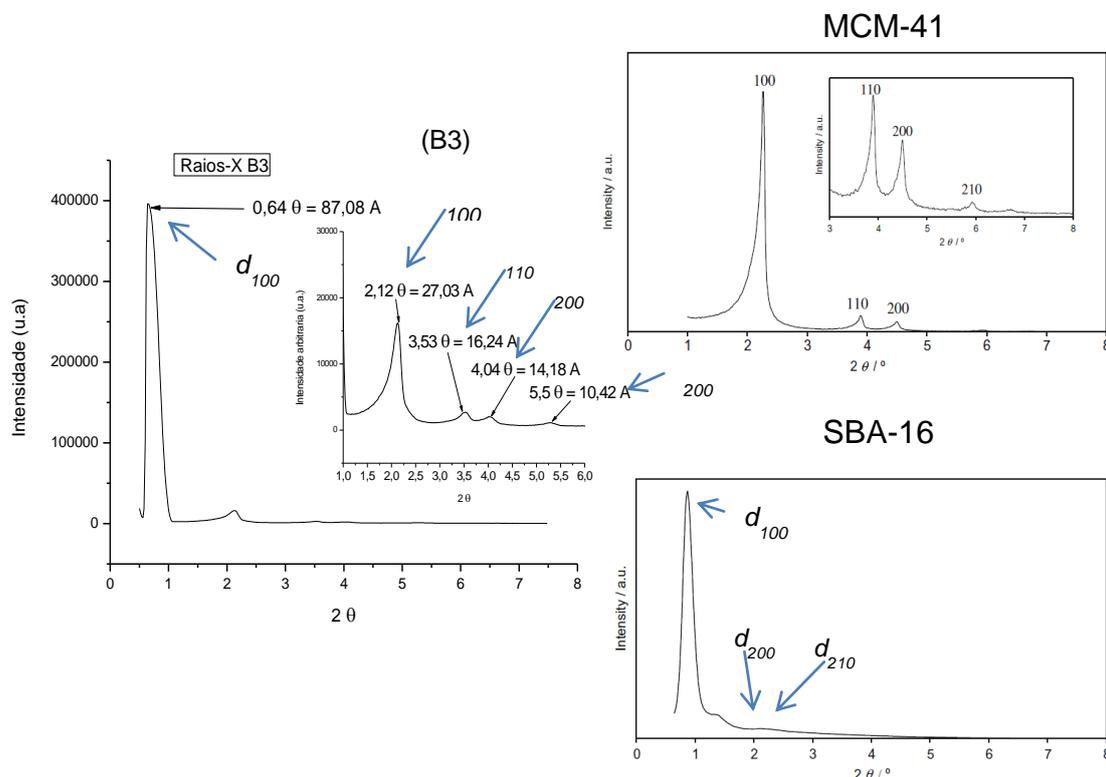
A amostra B2 (gráfico 8), apresenta um sinal forte em torno de  $2\theta = 0,66^\circ$ , e sinais mais fracos em torno de  $2\theta = 2,88^\circ$ ,  $3,7^\circ$  e  $5,5^\circ$ . Esses 3 sinais em ângulos maiores mostram as distâncias entre os interstícios (paredes) da estrutura, indicando uma organização de poros do tipo hexagonal de corpo centrado. O sinal forte em torno de  $2\theta = 0,66^\circ$  mostram uma distância entre os poros de  $85,67 \text{ \AA}$ . Esse gráfico de raios-X não apresenta outros sinais e os que estão presentes são bem distintos (sem alargamentos). Essa sílica é um SBA-16 (que é cúbica de corpo centrado), com alto nível de organização, de acordo com MEYNEN (2009).

Gráfico 8: raios-X das amostra B2 de sílica e a desconvolução dos picos menores;



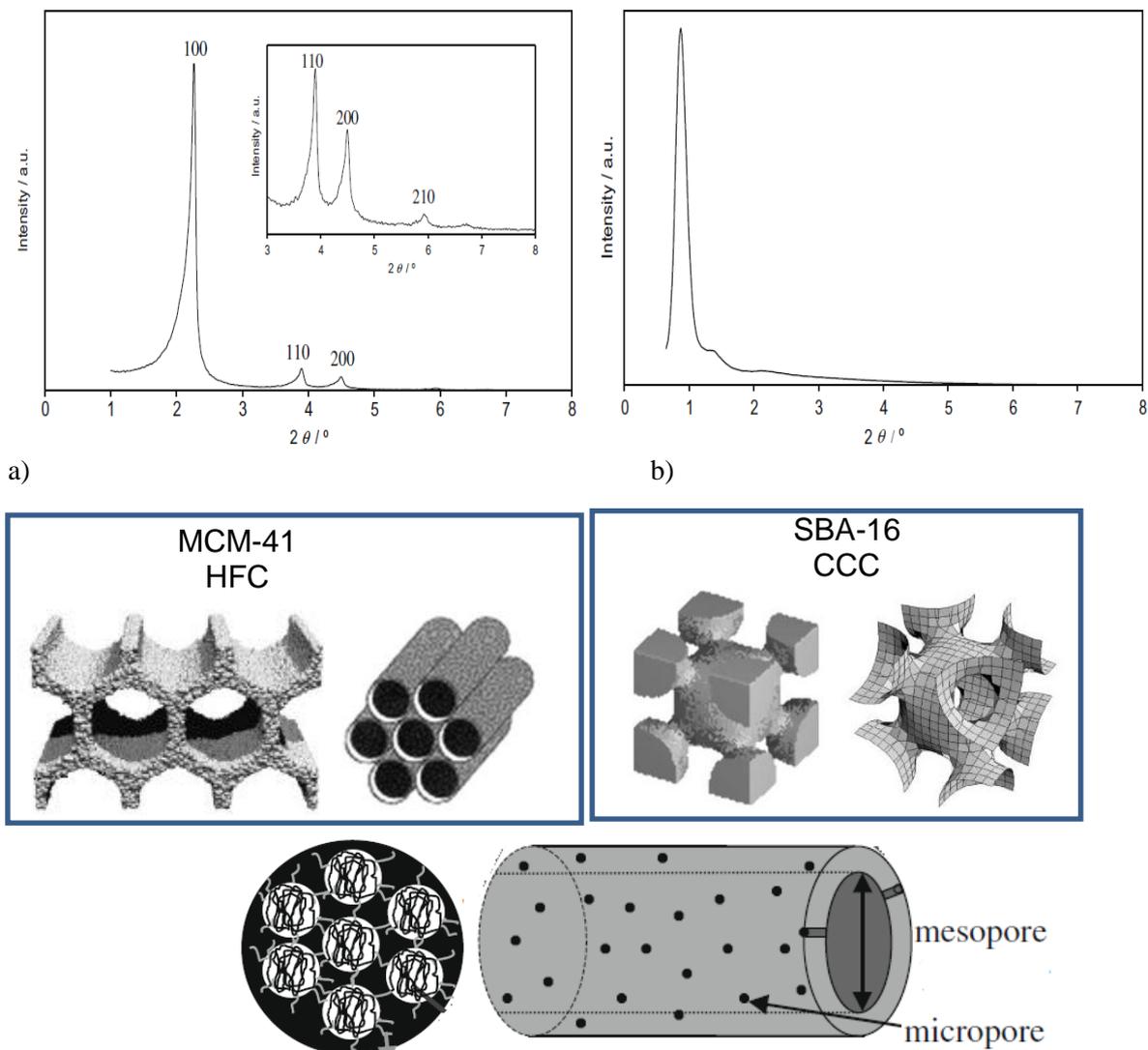
A amostra B3 (gráfico 9), apresenta um sinal forte em torno de  $2\theta = 0,64^\circ$ , e sinais mais fracos em torno de  $2\theta = 2,12^\circ$ ,  $3,53^\circ$ ,  $4,04^\circ$  e  $5,5^\circ$ . O sinal forte em torno de  $2\theta = 0,66^\circ$  e os sinais em torno de  $2\theta = 3,53^\circ$ ,  $4,04^\circ$  e  $5,5^\circ$  mostram que essa amostra é um SBA-16 (cúbica de corpo centrado), porém o sinal em torno de  $2\theta = 2,12^\circ$  é característico de MCM-41 (MEYNEN, 2009). Assim como a amostra B1 formou uma sílica MCM-41 com características de SBA-16, a amostra B3 formou um sílica SBA-16 com características de MCM-41, então a amostra B3 são nanotubos organizados em cúbica de corpo centrado e lamelas organizados em hexagonal de corpo centrado.

**Gráfico 9: raios-X da amostra B3 de sílica e a desconvolução dos picos menores; possível SBA-16 com pequena formação de MCM-41**



Uma vez que os materiais produzidos (B1, B2 e B3), possuem características híbridas de MCM-41 e SBA-16, o SBA-16 ainda não possui um parametro de rede bem validado, o refinamento dessa silicas mesoporosas não é possível e sendo a afirmação da estrutura que elas possuem sendo feita por comparação com os padrões (Figura 15) produzidos pelos ciêntistas que fizeram esses materiais e por medição de cada repetição do retículo do material a partir de Lei de Bragg, como foi feitos anteriormente. As simulações das estruturas em 3D seguem abaixo dos raios-X padrões, onde a MCM-41 é hexagonal de face centrada e pode se organizar em lamelas ou nanotubos e a SBA-16 é cúbica de face centrada e se organiza apenas em nanotubos. A seguir os raios-X padrões da MCM-41 e SBA-16 e as suas estruturas em 3D (Figura 18).

**Figura 18:** raios-X padrão do MCM-41 (esquerda) e SBA-16 (direita) ; simulações em 3D da estrutura de ambas.



MEYNEN, 2009

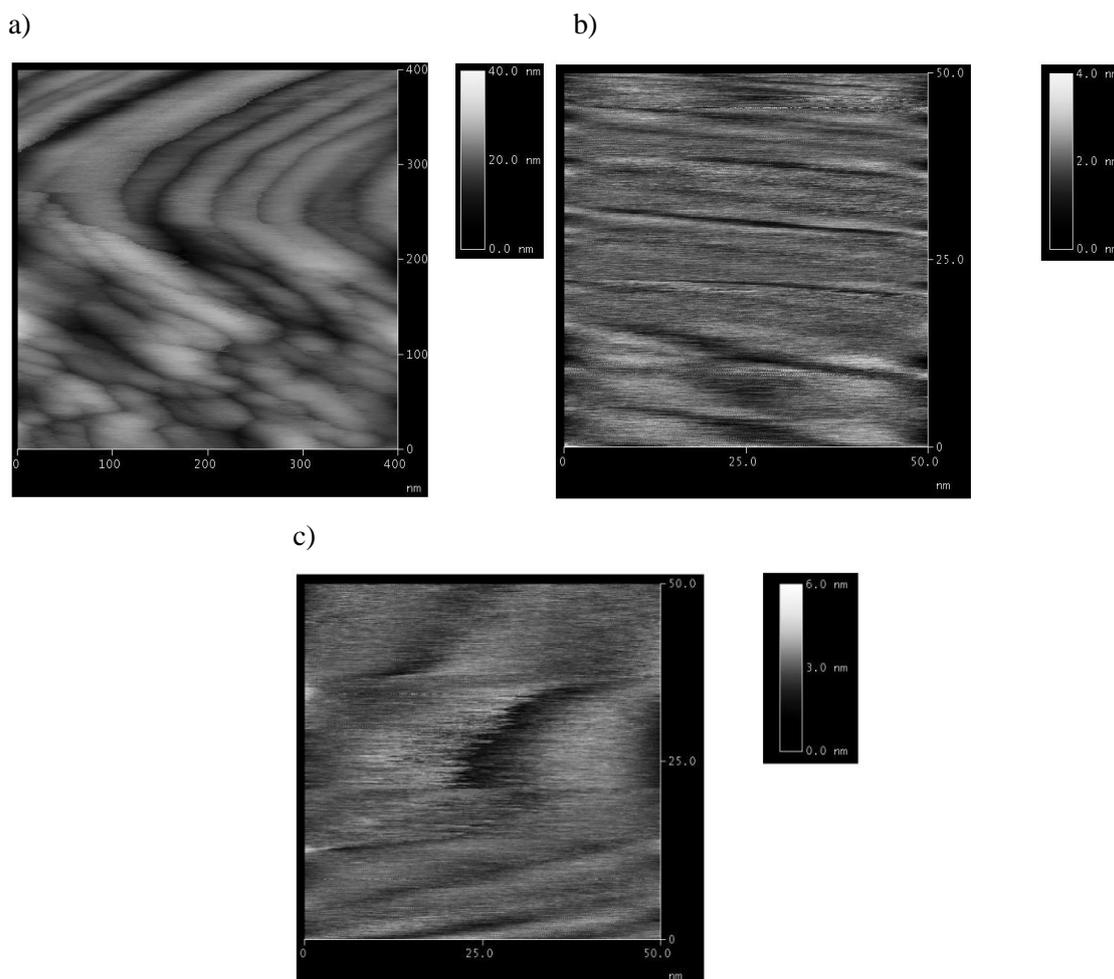
#### 4.1.4. Microscopia de Força atômica

A partir das imagens obtidas da microscopia de força atômica é possível comprovar as afirmações feitas nas análises de Raios-X e Raman. As imagens obtidas trazem características a cerca da superfície do material e conseqüentemente da sua estrutura.

A Figura 19a demonstra que o material B1 se organiza em camadas, como previsto pelas análises de Raios-X. Por não ser uma estrutura unicamente organizada no tipo MCM-41, é notável a formação de aglomerados ou esferas também presentes, que são características de

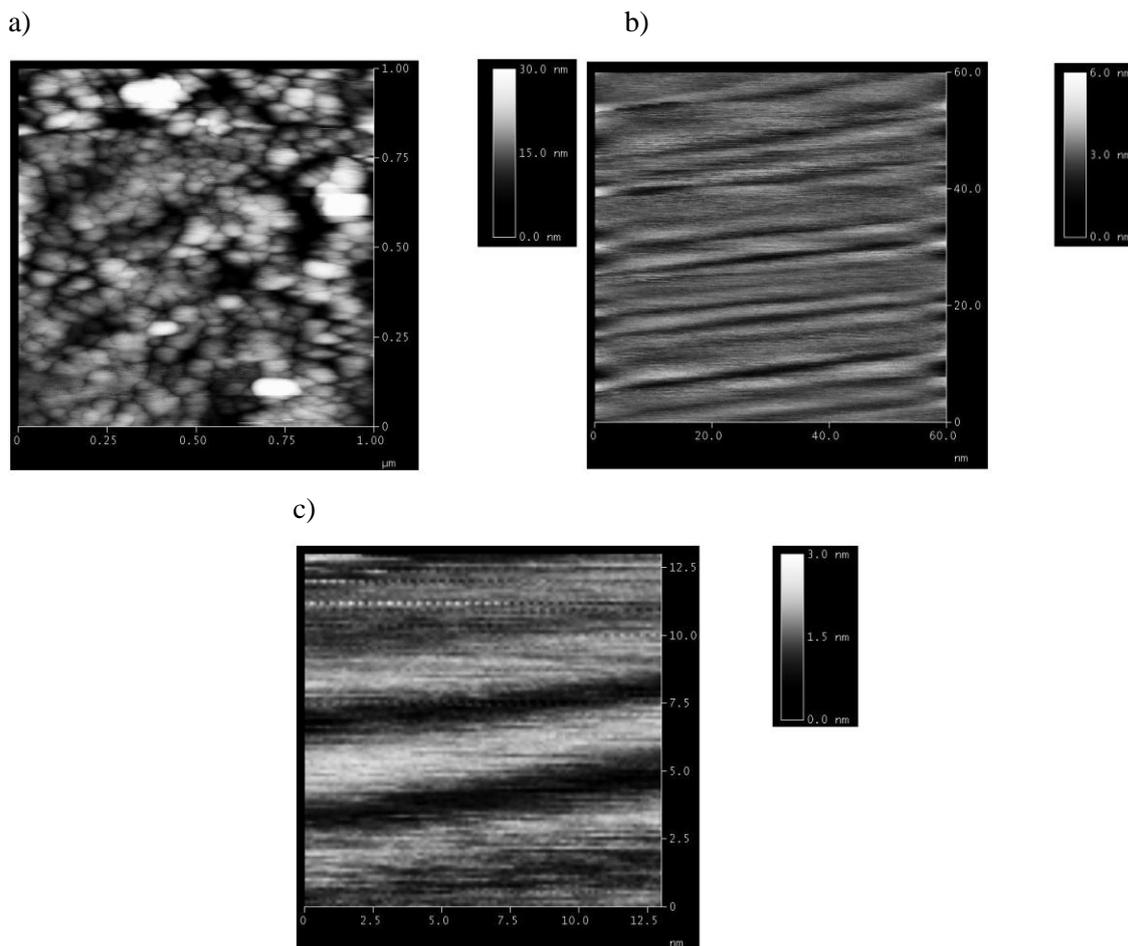
SBA-16 (MEYNEN, 2009). Na Figura 19b é possível notar o espessamento entre uma certa quantidade de material e outra da estrutura que é outra afirmação da formação da MCM-41, lamelas ou camadas. Na Figura 19c que é um zoom entre um espessamento e outro das camadas é possível notar a presença de tubos, esses tubos são característicos da estrutura SBA-16, também presente no material B1.

**Figura 19: Imagens da MFA do material B1.**



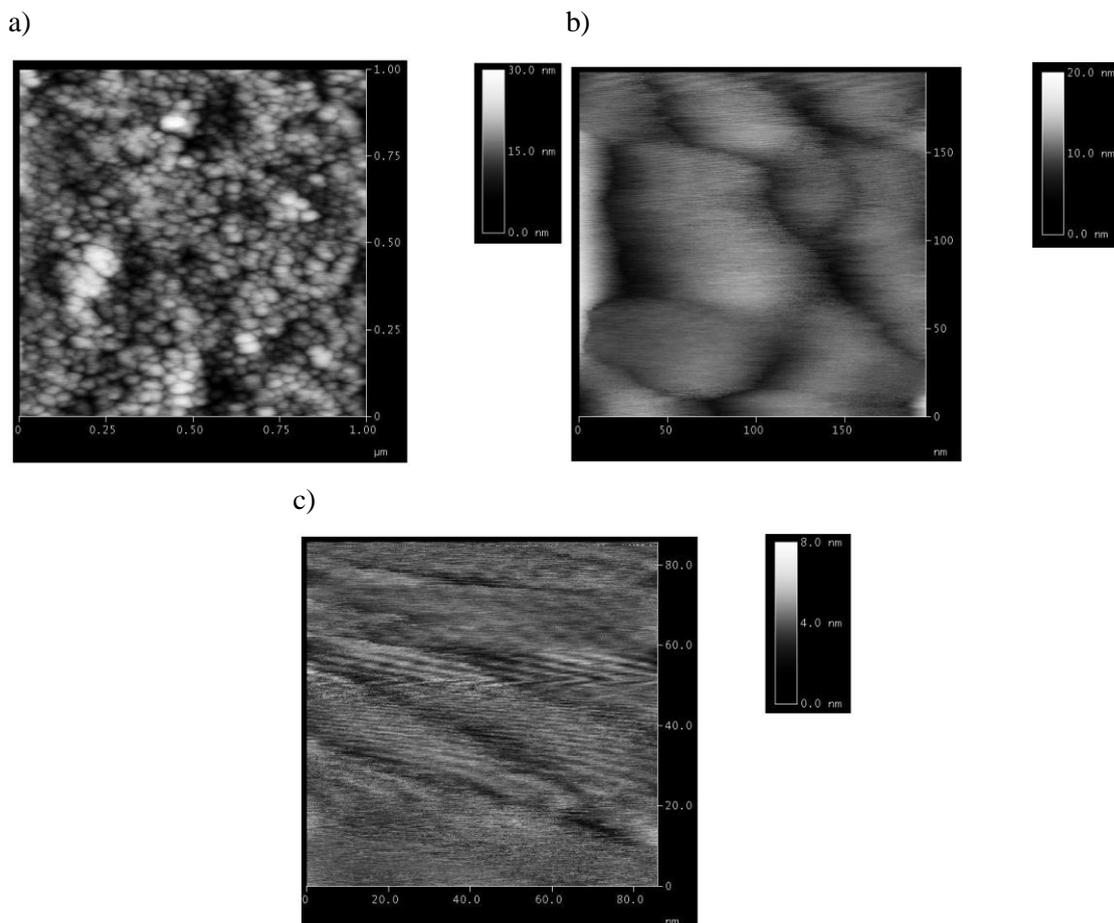
Na Figura 20a, referente a amostra B2, é notável a presença dos poros se organizando na forma de hexagonal de face centrada, como previsto pela análise de Raios-X, sendo uma característica de silicas de estrutura SBA-16. Dentre os materiais produzidos o B2 é o que se mostrou mais organizado, de acordo com o Raios-X e com o RAMAN, a Figura 20b mostra também essa organização, vista pela linearidade dos tubos do material. Os tubos possuem aproximadamente o mesmo diâmetro e comprimento, que é comprovado na Figura 20c, que é um zoom da parede de um dos tubos da estrutura hexagonal de face centrada.

**Figura 20: Imagens da MFA do material B2.**



Na Figura 21a, referente a amostra B3, é possível notar a presença dos poros, porém a organização não é tanta quanto da amostra B2 e os aglomerados ou esferas se apresentam nos mais variados tamanhos. A Figura 21b, mostra que muitos dos tubos presentes não estão organizados mas estão presentes em um volume muito maior que as demais estruturas. A Figura 21c embasa as afirmações passadas e as informações do Raios-X e Raman, em que a estrutura possui características de SBA-16, mesmo sendo mais desorganizada.

**Figura 21: Imagens da MFA do material B3.**

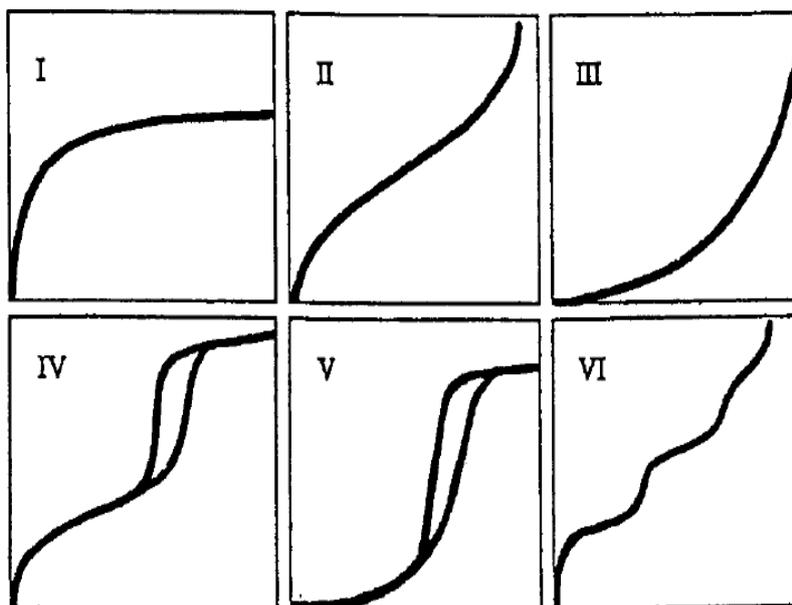


#### **4.1.5. Isotermas de adsorção de $\text{N}_2$ : pressão relativa por quantidade adsorvida e desorvida**

As isotermas de adsorção consistem na saturação de um material com um gás (nesse caso o  $\text{N}_2$ ) a partir da quantidade (mols) do gás que foi adsorvida pelo material. Com os dados obtidos é possível calcular sua área superficial, volume dos poros e diâmetro dos poros, entre outros resultados dependendo da interpretação realizada. Para esse trabalho usou-se os parâmetros de BJH (para volume de poro), BET (para diâmetro de poro e área superficial) e Langmuir (para área superficial) (RINGOT, 2007 ; DABROWSKI, 2001). Uma das interpretações dos resultados das isotermas de adsorção é a relação entre a quantidade adsorvida (nesse caso, do gás  $\text{N}_2$ ) e a quantidade desorvida em diferentes pressões relativas a quantidade adicionada para adsorção e saturação do poro, ou seja, quanto maior a quantidade adicionada para saturar os poros e superfície, maior sua área superficial.

A IUPAC recomenda que os poros sejam classificados em micro poros, mesoporos e macroporos de acordo com o tamanho, observado pela quantidade de gás  $N_2$  adsorvida, sendo os mesoporos mais propícios a histerese, que é a condensação do adsorbato por forças de London até o total saturação dos poros observado pela diferença entre a quantidade adsorvida e desorvida (RINGOT, 2007 ; DABROWSKI, 2001 ; LANGMUIR, 1932). As recomendações de nomenclatura de poros da IUPAC segue abaixo (FIGURA, 22).

Figura 22: Gráficos e comportamentos dos poros, segundo recomendações da IUPAC

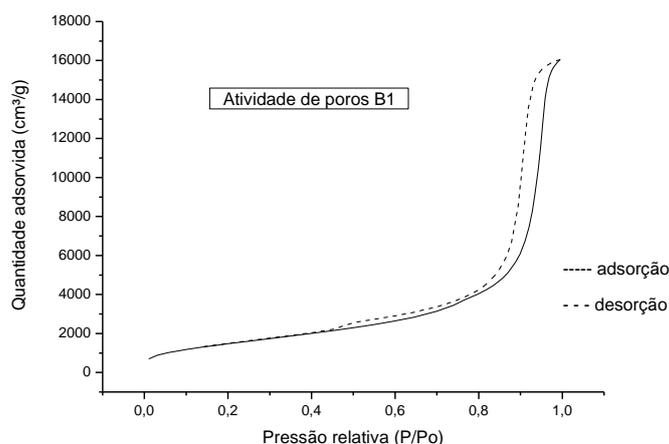


Legenda: I – microporo, II – mesoporo, III – macroporo, IV – micro e mesoporo, V meso e macroporo e VI – micro, meso e macroporo

Fonte: [https://www.helmholtz-berlin.de/forschung/enma/solare-brennstoffe/analytische-methoden/gassorptionsmessungen\\_en.html](https://www.helmholtz-berlin.de/forschung/enma/solare-brennstoffe/analytische-methoden/gassorptionsmessungen_en.html)

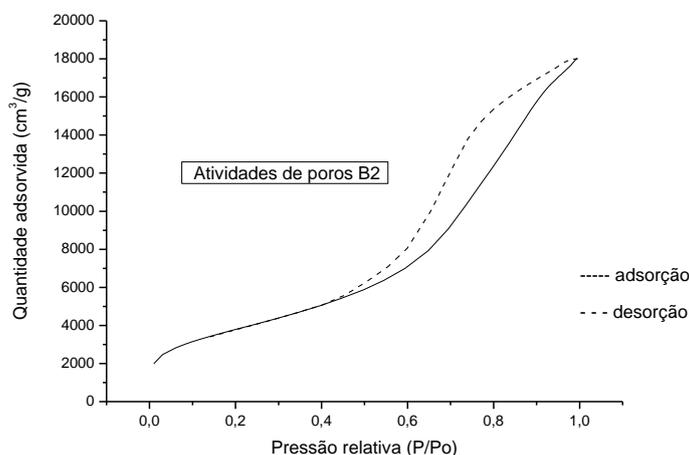
No gráfico 10 da amostra B1, nota-se o início da saturação de poros já no início (0,1 P/Po) e o da saturação total em 0,8 P/Po. O material B1 possui micro poros e mesoporos dos mais variados tamanhos, que serão confirmados por outras interpretações de isotermas (4.1.5).

**Gráfico 10: isotermas de adsorção e desorção da amostra B1;**



No gráfico 11 da amostra B2, o início da saturação de poros já apresenta uma grande quantidade absorvida (3000 cm<sup>3</sup>/g) em relação ao B1, além de mostrar uma adsorção constante com o aumento da pressão. A histerese presente nesse gráfico, indicada pela diferença entre a linha tracejada e a linha cheia, é um forte indicativo de um material mesoporoso.

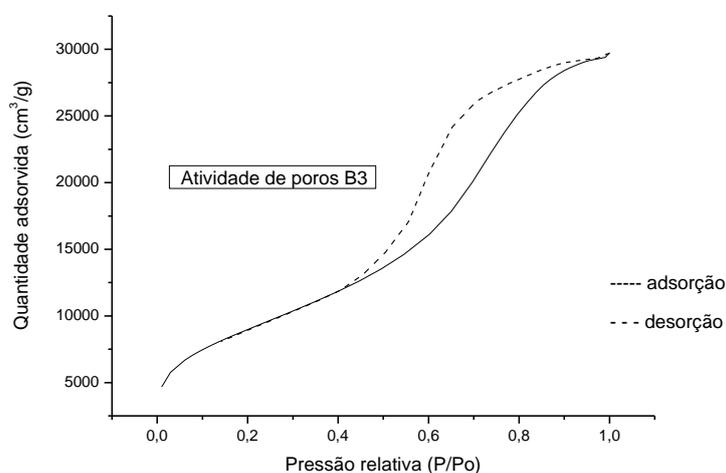
**Gráfico 11: isotermas de adsorção e desorção da amostra B2;**



O gráfico 12, da amostra B3, mostra uma adsorção maior durante o aumento da pressão relativa do gás entre 0,0-0,1 e torna-se praticamente constante após esse valor, apresentando também histerese. Logo conclui-se que há a presença de mesoporos, assim como em B1 e B2, que são confirmados pela histerese (linha tracejada), com poros menores que em B1 e B2, por saturarem em quantidades menores de gás. Além de

possuir micro poros já que houve uma grande adsorção já no início da saturação do poro.

**Gráfico 12: isotermas de adsorção e desorção da amostra B3;**



#### **4.1.6. Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub>: volume de poro e diâmetro de poro.**

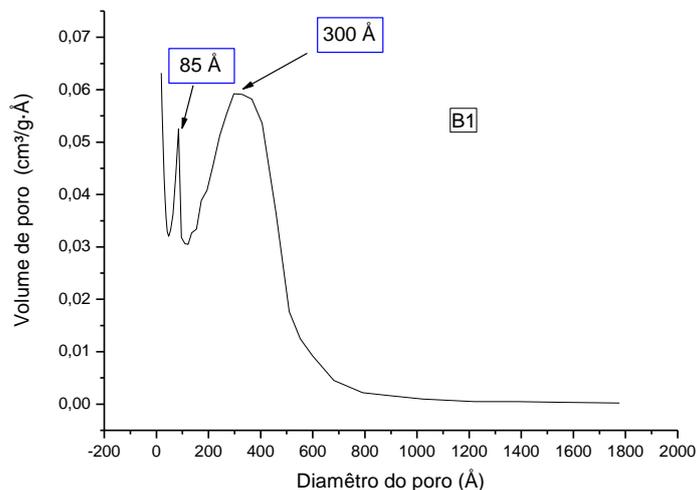
Uma outra interpretação dos valores de adsorção das isotermas é a relação entre o volume de poro do material pelo seu diâmetro. Essa relação mostra se o material é microporoso (diâmetro do poro  $< 20 \text{ \AA}$ ), ou mesoporoso (diâmetro de poro  $20 \text{ \AA} \leq X \leq 500 \text{ \AA}$ ) ou ainda macroporoso (diâmetro de poro  $> 500 \text{ \AA}$ ) (MONNIER, 1993). Diferente da interpretação da pressão relativa, essa relação diz, quantitativamente, o tamanho do poro e a sua quantidade (volume).

A amostra B2 apresenta poros de distribuição uniforme em torno de  $65 \text{ \AA}$ . A amostra B3 apresenta mesoporos em torno de  $50 \text{ \AA}$  e também micro poros de diâmetros variados. Os gráficos 13, 14 e 15 das amostra B1, B2 e B3, respectivamente, são discutidos separadamente a seguir.

A amostra B1 (gráfico 13) apresenta poros de tamanhos variados dentro da dimensão de mesoporos e microporos. A razão dos mesoporos maiores ( $300 \text{ \AA}$ ), provavelmente, foi consequência da interação da micela do F-127 com a micela do octano. Os mesoporos menores ( $85 \text{ \AA}$ ), possivelmente, se formam pela condensação da sílica ao redor apenas do F-127, e os micro poros ( $< 20 \text{ \AA}$ ) são resultado da interação da

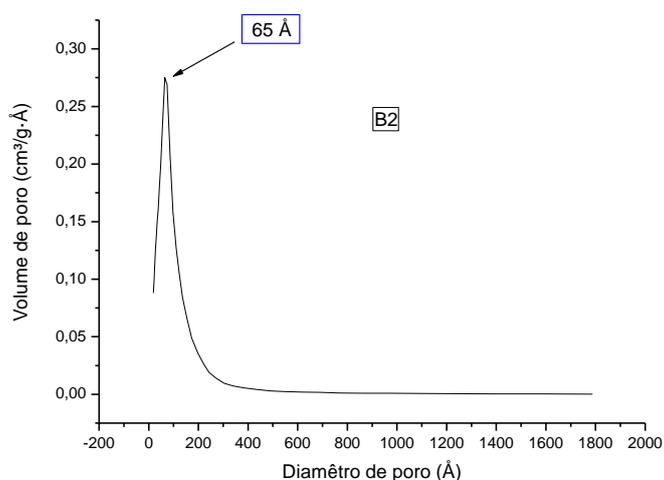
sílica e sua condensação ao redor apenas do octano, estando de acordo com as possibilidades apresentados por SUN (2005) em relação a interações com a micela.

**Gráfico 13: diâmetro de poro em relação ao volume de poro da amostra B1;**



A amostra B2 (gráfico 14) apresenta mesoporos de distribuição uniforme, sendo a maior quantidade na faixa de 65 Å. A adição de KCl nessa amostra provavelmente impediu a interação do F-127 com o octano, devido ao tamanho dos íons do sal (SUN, 2005). Dessa maneira a condensação da sílica ocorreu ao redor somente da micela do F-127, sem a presença do octano na micela.

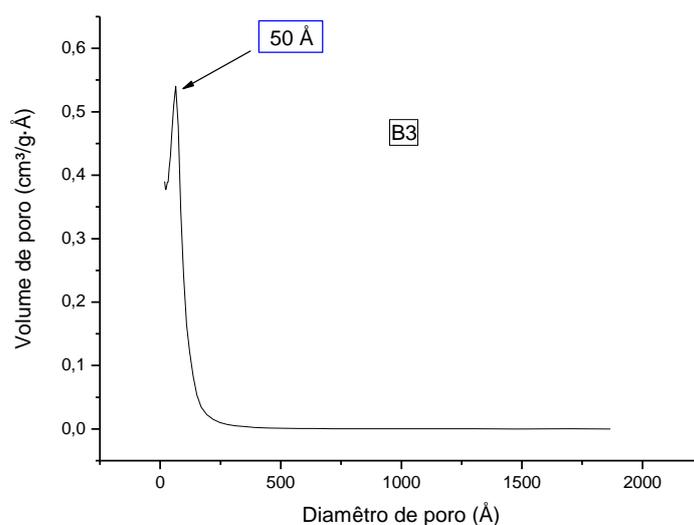
**Gráfico 14: diâmetro de poro em relação ao volume de poro da amostra B2;**



Na amostra B3 (gráfico 15) o uso da pirazinamida não permitiu a interação do F-127 com o octano, assim como em B2, comprovado pela não formação de mesoporos

com diâmetro próximo a 300 Å, que se formaram em B1 onde houve a interação. Não havendo um aumento dos poros, porém, houve condensação da sílica ao redor surfactante e conseqüentemente a formação de mesoporos. Nesse caso a formação da micela do F-127 sem interação com o octano pode ter sido conseqüência do aumento do pH pela adição da pirazinamida, que possui caráter básico e não interagiu com o surfactante, de acordo com GALO (2009).

**Gráfico 15: diâmetro de poro em relação ao volume de poro da amostra B3;**



#### **4.1.7. Isotermas de adsorção de N<sub>2</sub>: área superficial por BET, Langmuir e BJH**

Pelos resultados do BET, Langmuir, e BJH (tabela 7) é possível afirmar que todas as sínteses geraram mesoporos com grande área superficial. O B1 possui poros dos mais variados tamanhos, o B2 tem uma distribuição uniforme dos poros e o B3 apresenta mesoporos distribuídos como o B2, sendo B2 possuidor de um volume maior de micro poros. Em comparação com a literatura sílicas do tipo MCM-41 e SBA-16 apresentam área superficial entre 700 e 850 m<sup>2</sup>/g (MEYNEN, 2009).

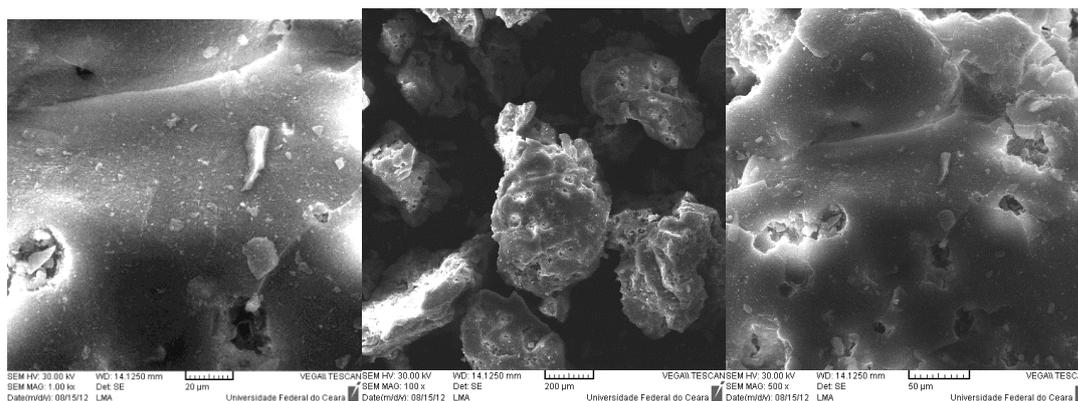
**Tabela 7: análises de área superficial, diâmetro de poro e volume de poro por BET, Langmuir e BJH**

	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>B3</b>
Área superficial por BET	1550.85 m <sup>2</sup> /g	1388.01 m <sup>2</sup> /g	1301.40 m <sup>2</sup> /g
Área superficial por Langmuir	1847.11 m <sup>2</sup> /g	1930.89 m <sup>2</sup> /g	1591.94 m <sup>2</sup> /g
Adsorção (BJH) por área de poro	1032.25 m <sup>2</sup> /g	1506.68 m <sup>2</sup> /g	1219.81 m <sup>2</sup> /g
Desorção (BJH) por área de poro	1661.09 m <sup>2</sup> /g	1714.54 m <sup>2</sup> /g	1770.15 m <sup>2</sup> /g
Volume de poro por Desorção (BJH)	24.76 cm <sup>3</sup> /g	28.17 cm <sup>3</sup> /g	46.84 cm <sup>3</sup> /g
Diâmetro de poro por desorção (BJH)	24.813 Å	65.723 Å	49.697 Å

#### **4.1.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

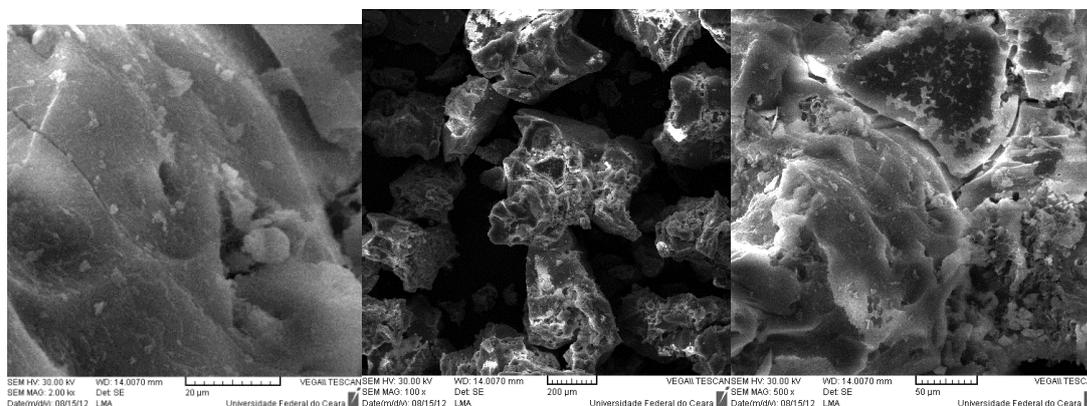
As imagens produzidas das sílicas B1, B2 e B3 mostraram a granulometria do material e a ocorrência da sua alta área superficial decorrente de sua superfície porosa. A amostra B1, apresentou a superfície menos porosa (Figura 23a), esse material possui um diâmetro de grão 300 nm (Figura 23b), menor que o diâmetro do grão da argila que é de 0.002 mm (MEYNEN, 2009). Os aglomerados da sílica possuem estrutura amorfa (Figuras 23c) mesmo apresentando características de MCM-41 e SBA-16 mostradas pelo Raios-X (Gráfico 7).

**Figura 23:** Da esquerda para a direita imagens da superfície do material (a), do grão (b) e da superfície do grão (c) referente a amostra B1.



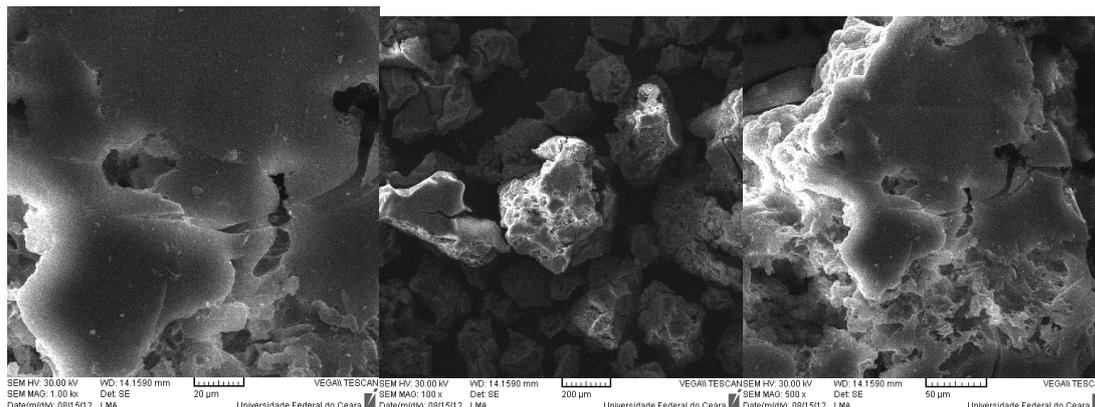
A amostra B2 é um material cujo raios-X mostrou ser SBA-16 (Gráfico 8), dentre os materiais ele possui a mais alta área superficial (Tabela 7). As imagens mostram sua morfologia irregular, formando inúmeras congruências e falhas nos grãos (Figura 24a, 24b e 24c).

**Figura 24:** Da esquerda para a direita imagens da superfície do material (a), do grão (b) e superfície do grão (c) referente a amostra B2.



A amostra B3 há um contraste de cinza superior aos demais, dentre os materiais, esse é o que possui a superfície mais lisa e ordenada (Figura 25a, 25b e 25c). Esse material, provavelmente, será o mais eficiente na adsorção de metais devido a sua alta “rugosidade” e conseqüentemente alta área superficial.

**Figura 25:** Da esquerda para a direita imagens da superfície do material (a), do grão (b) e superfície do grão (c) referente a amostra B3.



## **4.2. Caracterização do extrato aquoso da bananeira**

A reação da solução gelatina com o extrato aquoso da bananeira apresentou a formação de um precipitado, sendo esse resultado positivo confirmando a presença de taninos na solução. O uso da solução de cloreto férrico a 1% formou complexos que precipitaram na cor azul, confirmando a presença de taninos hidrolisáveis e um precipitado de cor verde, confirmando a presença de taninos condensados. A reação com acetato de chumbo a 10% confirmou a presença de taninos hidrolisáveis na solução com a formação e um precipitado branco (HELDT, 1997).

O reagente de Folin-Ciocalteu, usado para quantificar os taninos, dá como resultado a quantidade de taninos hidrolisáveis, taninos condensados e qualquer compostos com ação antioxidantes presente em solução. Esse reagente reduz os taninos condensados a unidades de ácido gálico que é um tanino hidrolisável, tendo como resultado da titulação  $3,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  de taninos somados a impurezas. A diferença entre o resultado de folin-ciocalteu e a reação de Stiasny é a quantidade de impurezas (compostos com ação anti-oxidante) da solução (HELDT, 1997)..

A reação de Stiasny apresentou dois resultados, um para o sobrenadante, referente a taninos hidrolisáveis e outro para o precipitado, referente a taninos condensados. O sobrenadante apresentou  $2,35 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  de taninos hidrolisáveis e o precipitado apresentou  $2,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de taninos condensados. A soma dessas duas concentrações é  $2,575 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  que é a quantidade de taninos totais (livres e agregados) na amostra. A diferença entre o resultado da solução de Folin-Ciocalteu e a

reação de Stiasny é  $5,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  que é a quantidade impurezas na amostra com ação anti-oxidante (HELDT, 1997)..

Essas impurezas na amostra podem conter proteínas da planta, glicose, celulose, flavonoides e ou outros compostos solúveis da planta.

A massa de taninos hidrolisáveis e condensados na amostra, considerando que os taninos hidrolisáveis estão em unidades de ácido gálico (170,12 g/mol) e que os taninos condensados são encontrados em unidades de catequina (1190,84 g/mol) é de aproximadamente 7 gramas das 10 gramas de folhas coletadas, sendo 4 gramas do hidrolisáveis e 3 dos condensados, estes taninos estando livres ou ligados a outros compostos.

O extrato aquoso da bananeira apresentou uma quantidade maior de taninos hidrolisáveis do que condensados, devido a sua mais fácil dissolução e interação com a água. Os resultados e os detalhes de cada reação estão apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8: análises de caracterização do extrato aquoso das folhas da bananeira.**

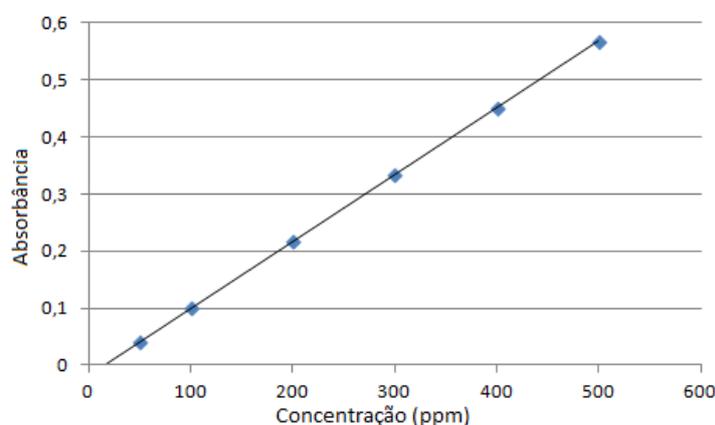
	RESULTADO	OBSERVAÇÃO
Solução gelatina	Presença de taninos	Formação de precipitado
Solução de cloreto férrico 1%	Presença de taninos hidrolizáveis e condensados	Mudança de coloração para azul e de azul para verde
Reação com acetato de chumbo 10%	Presença de taninos hidrolizáveis	Formação de precipitado branco
Reagente de Folin-Ciocalteu 1%	$3,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de taninos totais + impurezas	Taninos condensados são reduzidos a unidades de ácido gálico
Reação de Stiasny (sobrenadante)	$2,35 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ de taninos hidrolizáveis	Formação de precipitado azul
Reação de Stiasny (precipitado)	$2,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de taninos condensados	Formação de precipitado vermelho

Após as análises qualitativas anteriormente citadas para caracterização do extrato aquoso da bananeira, foi realizado um cromatograma afim de se certificar da quantidade de taninos presentes no extrato e verificar a presença de outros compostos nesse extrato.

Para o desenvolvimento do método, foram usados pré-coluna (4x3 mm d.i.) e coluna (250 mm x 4,6 mm d.i.) C-18 Phenomenex, modelo Gemini, porosidade 5 µm. A separação cromatográfica foi realizada utilizando água: 0,05 % de TFA (v/v) (fase A) e acetonitrila: 0,05% de TFA (v/v) (fase B) em sistema gradiente, com vazão de 0,8 ml/min, de acordo com recomendações sugeridas na RE nº 899/03 (Brasil, 2003).

Inicialmente foi feita uma curva de calibração com um padrão de ácido gálico, em diferentes concentração e nas mesmas condições no cromatografo (SPD-M10A - SHIMADZU) e medidas suas absorbâncias (Gráfico 16).

**Gráfico 16: curva padrão de ácido gálico**



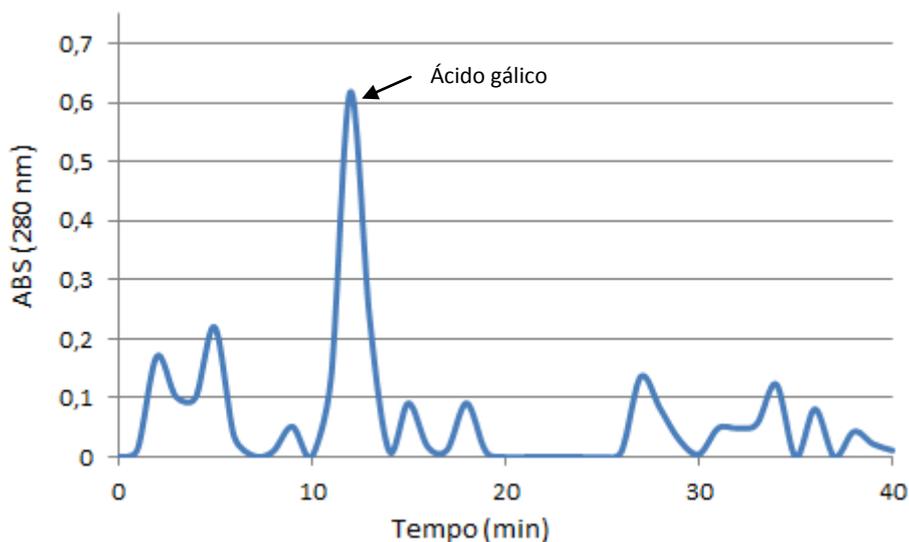
$$R = 0,997 \quad ; \quad y = 0,001171x - 0,018$$

Do extrato aquoso da bananeira, foi utilizado 10 ml e feito um tratamento prévio de redução dos taninos condensados a unidades de ácido gálico. Foi adicionado ácido clorídrico (2M) gota a gota e de uma pequena alíquota foi feito o teste com cloreto férrico a 1%, O processo foi repetido até a não mais apresentação da coloração verde.

Foi realizada uma análise da amostra acidificada do extrato aquoso da bananeira, e o ácido gálico foi detectado em 12,3 minutos (Gráfico 17) comparando com a curva padrão. A integração do pico resultou na concentração 698 mg/L de ácido gálico ou 698 unidades de ácido gálico, sendo a absorbância 0,818. O extrato aquoso da bananeira possui  $4 \times 10^{-3}$  mols de ácido gálico, considerado como a quantidade de taninos livres para reagir no extrato, de acordo com JARDIM (1997).

Os demais picos presentes no cromatograma confirmam e comprovam o que as reações de caracterização já traziam: o extrato aquoso é composto, em sua maioria, de taninos e outros compostos solúveis da planta.

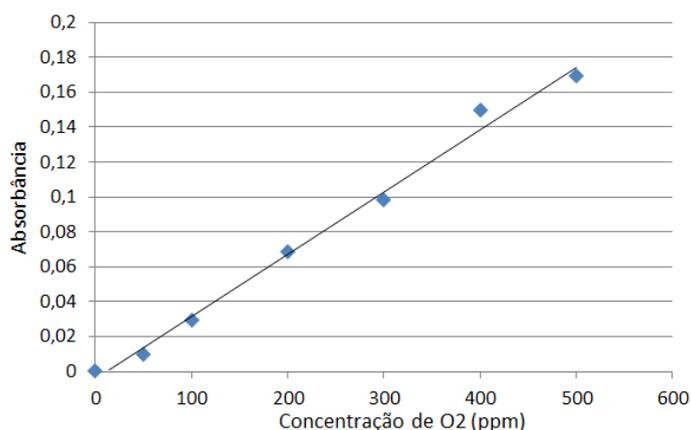
**Gráfico 17: cromatograma do extrato aquoso da bananeira ; pico em ~ 12,3 minutos referente ao ácido gálico.**



### **4.3. Curva padrão de Demanda Química de Oxigênio (DQO).**

A curva padrão de  $K_2Cr_2O_7$  apresentou os resultados mostrado no Gráfico 18. A partir dessa curva os valores da concentração de oxigênio presente nas amostras de metais antes e depois a adição dos compostos foram calculadas por comparação da absorbância da amostra com os valores da curva.

**Gráfico 18: curva padrão de  $K_2Cr_2O_7$  para análise de DQO.**



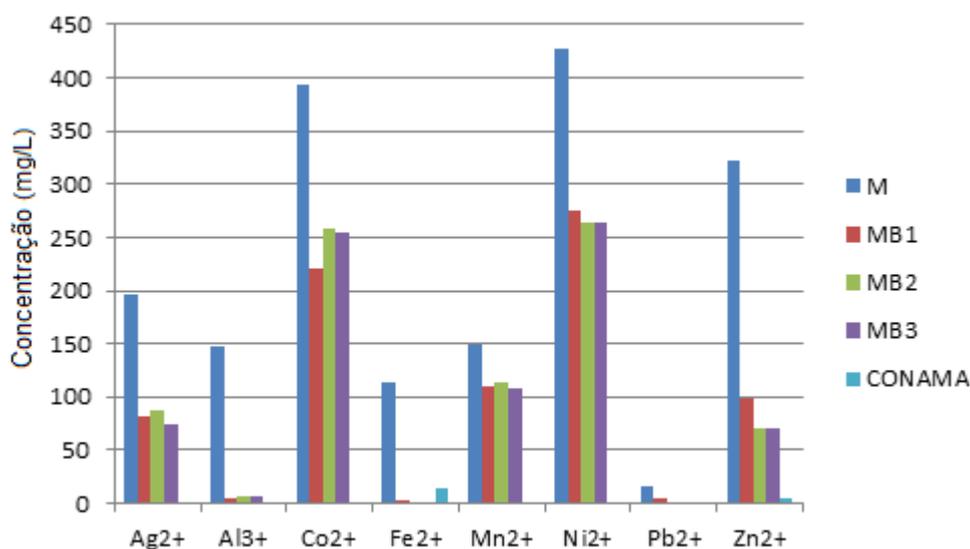
$$R = 0,95 ; y = 0,000356x - 0,00464$$

## 4.4. Parâmetros das soluções de metais

### 4.4.1. Teste de eficiência das Silicas

Com a adição da sílica (MB1, MB2 e MB3, referente as 3 sínteses) na amostra de metais (M) de concentração 0,01 mol/L foi possível verificar que o material adsorveu os metais da solução, com eficiências entre 40% e 98% se comparada com a solução inicial. A sílica melhorou os parâmetros, aproximando-os do padrão de pureza de efluente proposto pela Conama-357 (Gráfico 19). A adição da sílica mesoporosa sintetizada sem controle de pH ou agitação retira metais do efluente com eficiência.

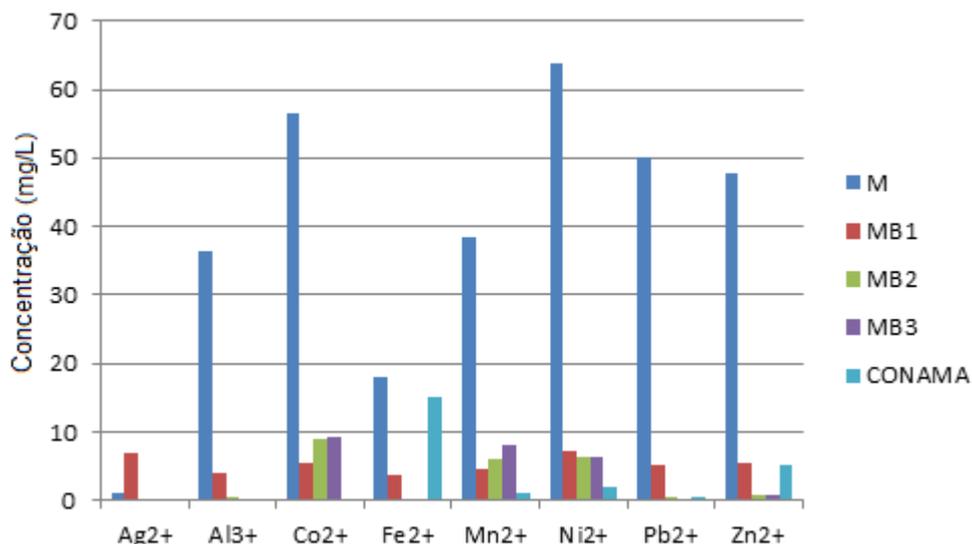
Gráfico 19: Teste de eficiência da sílica na solução de concentração 0,1 mol/L



Legenda: M = metais ; MB1 = metais + sílica B1 ; MB2 = metais + sílica B2 ; MB3 = metais + sílica B3

Em solução de 50 mg/L de concentração de metais, a adsorção foi melhor, ao controle de pH e também devido a agitação. A eficiência na adsorção de metais nessa solução aumentou pra 85% a 95% se comparada a solução inicial M (Gráfico 20). Das 3 sílicas sintetizadas a que apresentou melhor eficiência foi a B2, provavelmente devido a sua maior área superficial, em conjunto com seu volume de poro (Tabela 7).

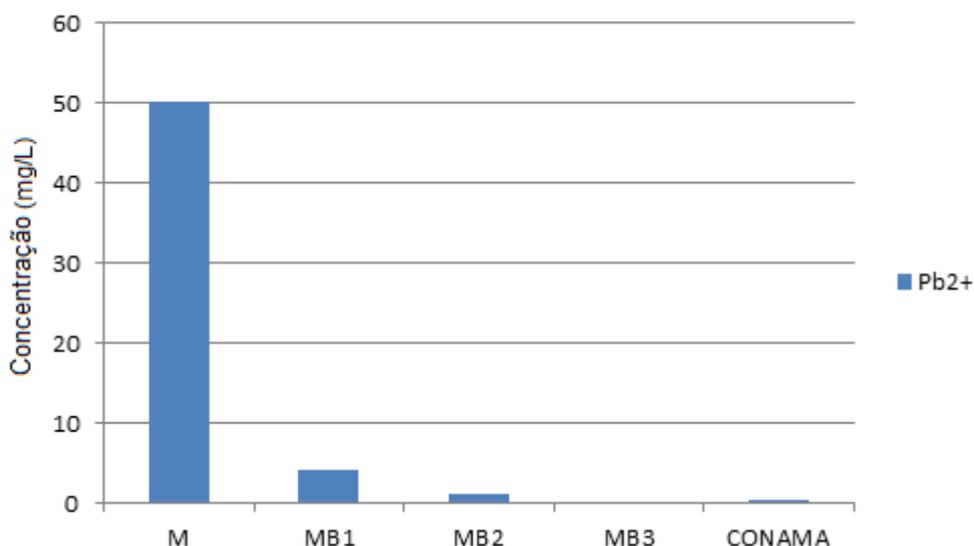
**Gráfico 20: Teste de eficiência da sílica na solução de 50 mg/L de metais**



Legenda: M = metais ; MB1 = metais + sílica B1 ; MB2 = metais + sílica B2 ; MB3 = metais + sílica B3

O padrão de melhoria de adsorção se repetiu na solução de 50 mg/L de chumbo, em que também foi controlado o pH (pH = 7,0) e foi feita agitação (120 rpm). Nessa solução foi adsorvido de 95% a 99% do chumbo em solução (Gráfico 21). Nessa solução a que se mostrou mais eficiente foi a sílica B3, mesmo não possuindo a maior área superficial ela possui a maior quantidade de poros de diâmetro pequeno das 3 sílicas (Tabela 7), possibilitando um contato do adsorbato, nesse caso o chumbo, com as paredes da sílica.

**Gráfico 21: Teste de eficiência da sílica na solução de 50 mg/L de chumbo.**



Legenda: M = metais ; MB1 = Pb<sup>2+</sup> + sílica B1 ; MB2 = Pb<sup>2+</sup> + sílica B2 ; MB3 = Pb<sup>2+</sup> + sílica B3

#### 4.4.2. Teste de eficiência de adição dos componentes separadamente

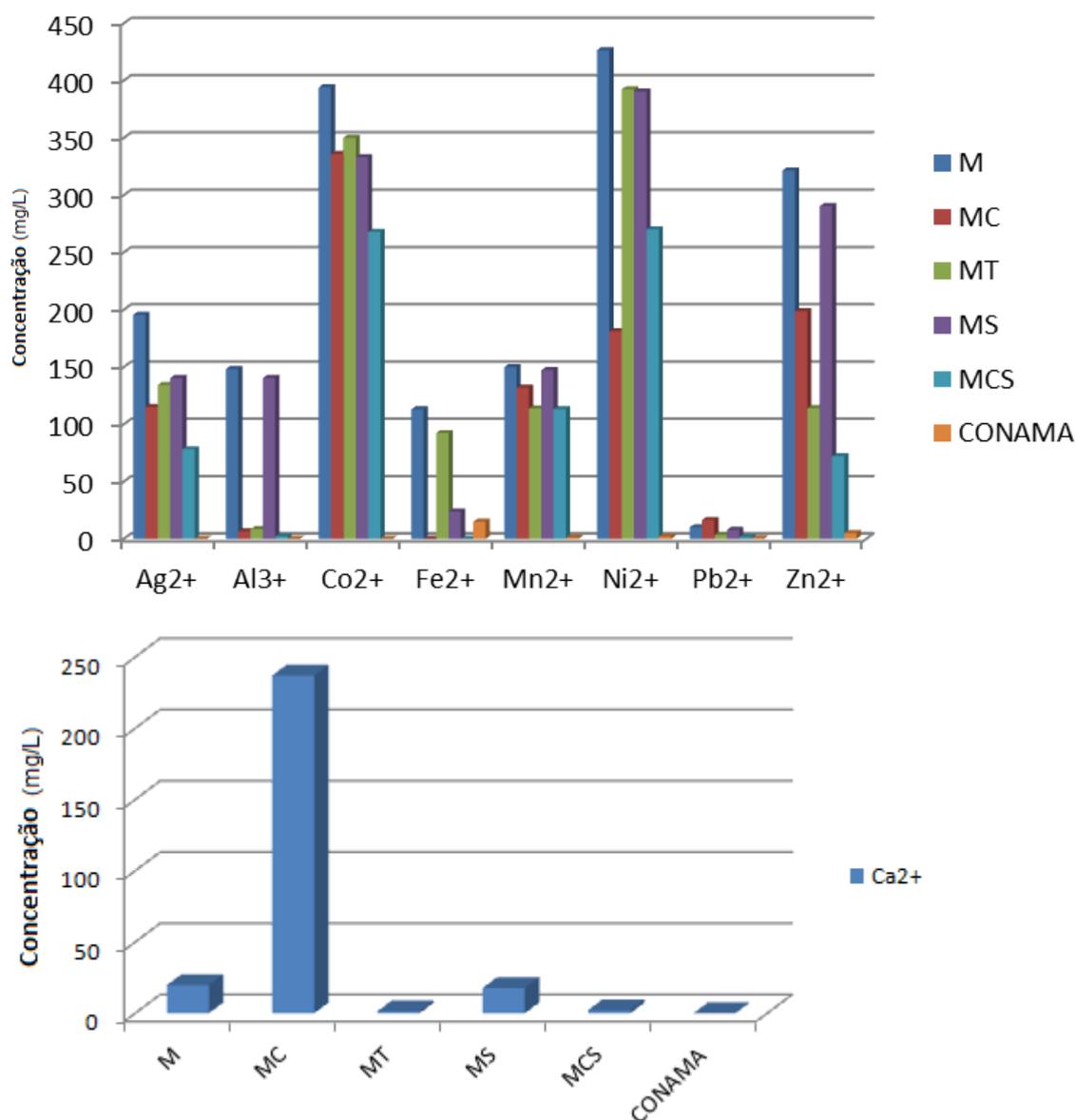
Os componentes que seriam adicionados em conjuntos: CaCO<sub>3</sub>, Taninos e sílica, foram adicionados separadamente na solução de metais de concentração 0,01 mol/L. As adições foram feitas para verificar se os componentes retirariam os metais em solução mesmo usados separadamente. As adições apresentaram eficiência entre 40% e 65% se comparadas com a solução inicial de metais M (Gráfico 22), sendo que suas adições também contribuíam na mudança do sistema, como por exemplo, a adição de CaCO<sub>3</sub>, aumentou o pH para 9,1, enquanto que a adição do tanino diminuiu para 5,4 além de aumentar a DQO (Tabela 9). A sílica apresentou melhoras em todos os parâmetros, aproximando-os do padrão da Conama-357, salvo a turbidez que aumentou em 20 % comparado a amostra com metais M, consequência de terem partículas de sílica em suspensão que poderiam ser retiradas com uma filtração.

**Tabela 9: parâmetros nos testes de eficiência.**

	<b>M</b>	<b>MC</b>	<b>MT</b>	<b>MS</b>	<b>MCS</b>	<b>Conama</b>
Turbidez	31,8 UNT	505 UNT	195 UNT	38,9 UNT	511 UNT	100 UNT
Cor	66,1Pt-Co	162 Pt-Co	109,4 Pt-Co	63,1Pt-Co	143 Pt-Co	75 Pt-Co
pH	5,9	9,1	5,4	6,23	7,5	6 - 9
DQO	445,88	19,47 mg/L	364,51	303,47ppm	260,47	200ppm
concentração	mg/L		mg/L		mg/L	
Dureza total	57,2 mg/L	241,8 mg/L	39,12 mg/L	43,1 mg/L	34,9 mg/L	< 75 mg/L
Ca <sup>2+</sup> e Mg <sup>2+</sup>						

Legenda: M = metais ; MC = metais + CaCO<sub>3</sub> ; MT = metais + taninos ; MS = metais + sílica ; MCS = metais + CaCO<sub>3</sub> + sílica

Gráfico 22: teste de eficiência de adição na solução de metais.



Legenda: M = metais ; MC = metais + CaCO<sub>3</sub> ; MT = metais + taninos ; MS = metais + sílica ; MCS = metais + CaCO<sub>3</sub> + sílica

De um modo geral todos os compostos adicionados retiraram os metais da solução (Gráfico 22), alguns mais do que outros, como por exemplo a adição de cálcio retirou mais eficientemente o Ni<sup>2+</sup> da solução do que a adição do tanino. Da mesma forma o tanino retirou mais eficientemente o Zn<sup>2+</sup> e o Pb<sup>2+</sup> da solução do que o cálcio. A sílica não se mostrou eficiente na retirada de Al<sup>3+</sup> nem de Zn<sup>2+</sup>, possivelmente devido ao tamanho de seus cátions hidratados, diferente do ferro que foi quase que completamente retirado da solução pela sílica.

O uso conjunto do cálcio e sílica (MCS) se mostrou mais eficiente na precipitação e adsorção do que as adições isoladas, salvo a exceção do Fe<sup>+2</sup>, sendo

assim a adição em conjunto dos três compostos provavelmente gerará melhores resultados.

#### 4.4.3. Solução de metais 10 mg/L

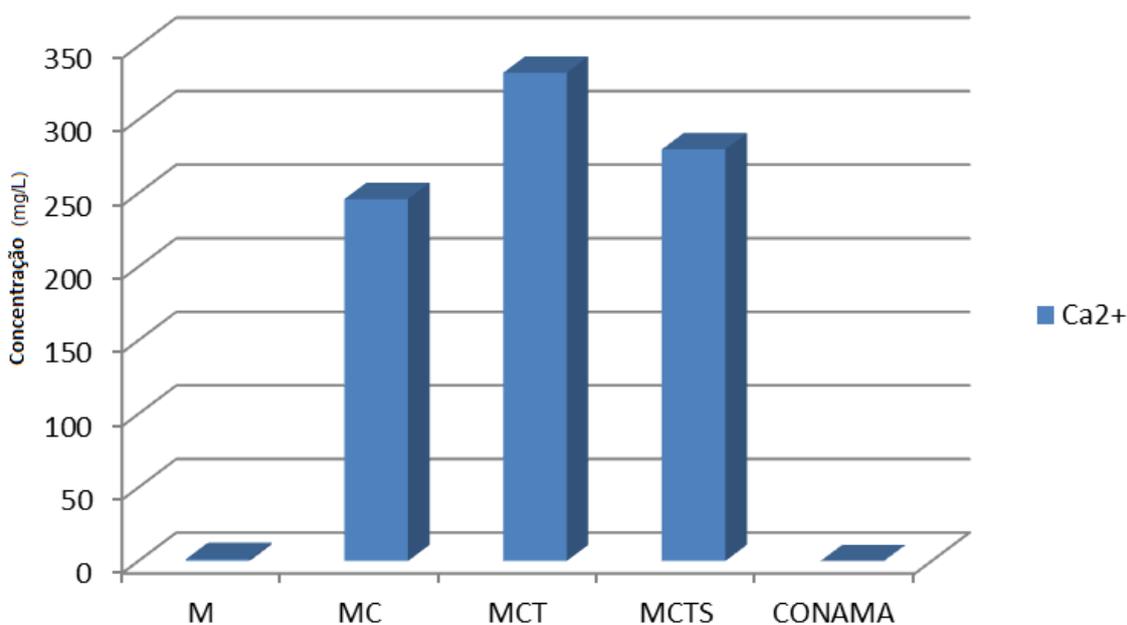
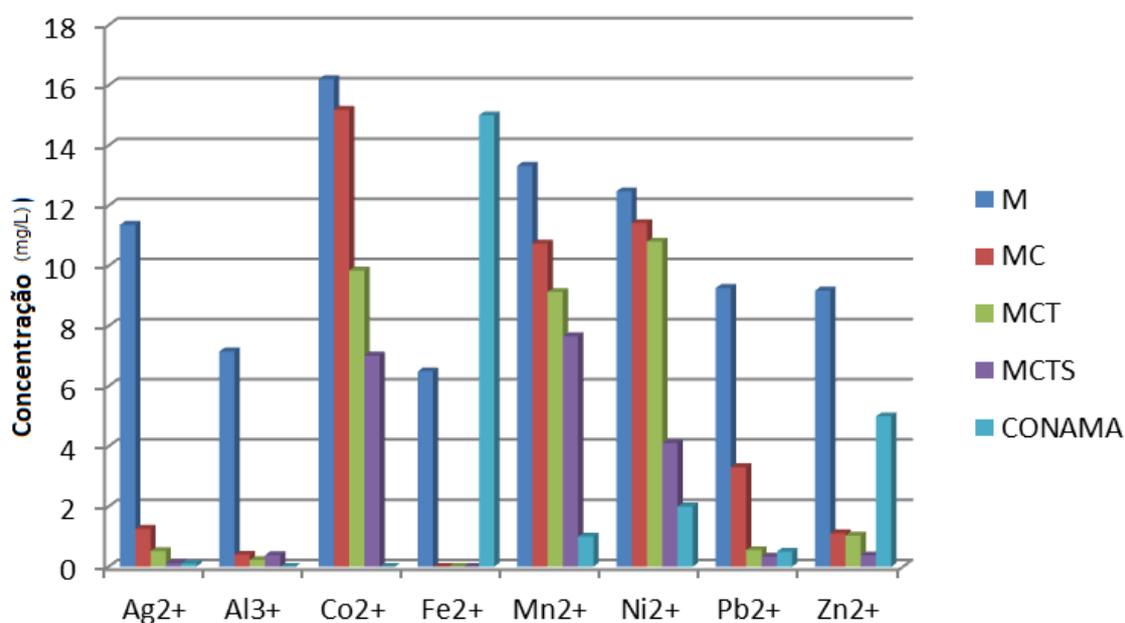
Na solução de metais de concentração de 10 mg/L, boa parte dos metais foi retirada na proporção de 60 % a 90 % se comparadas umas com as outras (Gráfico 23). Mais parâmetros da Conama foram atingidos em relação a solução do teste de eficiência, porém nessa solução de ~10 mg/L de cada metal as adições que foram feita de cada composto gerava uma competição entre os elementos em solução, ocorrendo, em alguns casos o aumento de parâmetros que deveriam diminuir após sua adição, como por exemplo: DQO, Dureza (Tabela 10) e a concentração de  $\text{Co}^{2+}$  (Gráfico 23).

**Tabela 10: parâmetros na solução de 10 mg/L.**

	<b>M</b>	<b>MC</b>	<b>MCT</b>	<b>MCTS</b>	<b>Conama</b>
Turbidez	39,7	504	195	209	100 UNT
Cor	66,1 Pt-Co	162 Pt-Co	95,4 Pt-Co	73,8 Pt-Co	75 Pt-Co/L
pH	6,5	9,1	9,2	8,7	6 - 9
DQO concentração	445,88 mg/L	19,47 mg/L	97,64 mg/L	111,88 mg/L	200ppm
Dureza total $\text{Ca}^{2+}$ e $\text{Mg}^{2+}$	15,9 mg/L	294,2 mg/L	512,8 mg/L	314 mg/L	< 75 mg/L

Legenda: M = metais ; MC = metais +  $\text{CaCO}_3$  ; MT = metais + taninos ; MS = metais + sílica ; MCS = metais +  $\text{CaCO}_3$  + sílica

Gráfico 23: adições na solução de metais na concentração de 10 mg/L.



Legenda: M = metais ; MC = metais + CaCO<sub>3</sub> ; MCT = metais + CaCO<sub>3</sub> + taninos ; MCTS = metais + CaCO<sub>3</sub> + taninos + sílica

Os parâmetros da Conama não foram atingidos em alguns metais como o Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>, porém de um modo geral os metais em solução foram eficientemente retirados, pois já na primeira adição (a de carbonato de cálcio) muitos metais, como Ag<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup> e Fe<sup>2+</sup>, foram reduzidos a valores próximos aos parâmetros.

#### 4.4.4. Solução de metais 20 mg/L

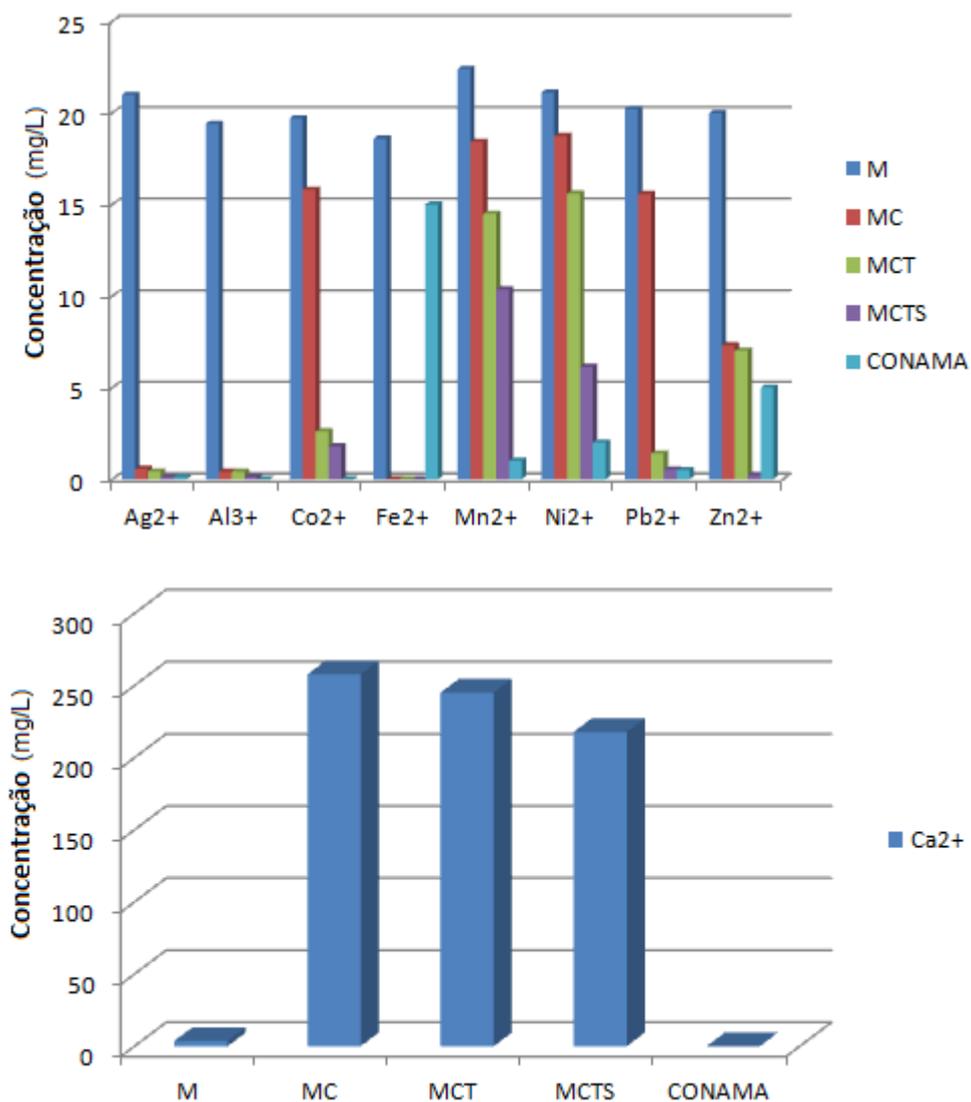
Nessa solução de metais na concentração de 20 mg/L já nota-se um padrão de precipitação na ordem em que os compostos são adicionados a amostra. Na adição do carbonato de cálcio, metais como o alumínio, a prata e o ferro já são removidos da solução a concentrações próximas do padrão da Conama (Gráfico 24), provavelmente devido a seus carbonatos e/ou hidróxidos serem insolúveis. Na adição do tanino o cobalto e o chumbo diminuem consideravelmente na solução (Gráfico 24), provavelmente devido a serem os íons maiores e conseqüentemente se ligarem primeiro as hidroxilas do tanino formando complexos insolúveis. Na adição da sílica ela remove praticamente todo o zinco presente na solução (Gráfico 24) e também parte dos demais metais ainda presentes, como o níquel e o manganês. Os parâmetros físico-químicos exigidos pela Conama (Tabela 11) não mostraram diferenças significativas se comparadas com os parâmetros da solução de 10 mg/L (Tabela 10), isso é um indicativo de que os componentes adicionados estão contribuindo para o aumento desses parâmetros.

**Tabela 11: parâmetros na solução de 20 mg/L.**

	<b>M</b>	<b>MC</b>	<b>MCT</b>	<b>MCTS</b>	<b>Conama</b>
Turbidez	31,8	437	234	187	100 UNT
Cor	69,3 Pt-Co	183 Pt-Co	75,4 Pt-Co	73,8 Pt-Co	75 Pt-Co/L
pH	6,4	9,1	8,9	8,7	6 – 9
DQO concentração	445,88 mg/L	34,72 mg/L	134,78 mg/L	121,41 mg/L	200ppm
Dureza total Ca <sup>2+</sup> e Mg <sup>2+</sup>	17,4 mg/L	283,2 mg/L	231,8 mg/L	213,1 mg/L	< 75 mg/L

Legenda: M = metais ; MC = metais + CaCO<sub>3</sub> ; MT = metais + taninos ; MS = metais + sílica ; MCS = metais + CaCO<sub>3</sub> + sílica

Gráfico 24: adições na solução de metais na concentração de 20 mg/L.



Legenda: M = metais ; MC = metais + CaCO<sub>3</sub> ; MCT = metais + CaCO<sub>3</sub> + taninos ; MCTS = metais + CaCO<sub>3</sub> + taninos + sílica

#### 4.4.5. Solução de metais 50 mg/L

Os resultados de adição nessa solução de metais de 50 mg/L se mostraram melhores do que as soluções de 10 e 20 mg/L, provavelmente devido a que os compostos adicionados reagirem completamente com os metais em solução não mais se solubilizando, como acontecia em soluções menos concentradas. As adições dos compostos mostraram a mesma especificidades das solução de 10 e 20 mg/L para precipitação de metais, ou seja, na adição de cálcio foi precipitado principalmente prata, alumínio e ferro (Gráfico 25), na adição do tanino foi precipitado chumbo e cobalto (Gráfico 25) e na adição da sílica níquel, manganês e cobalto foi retirado da solução. Os

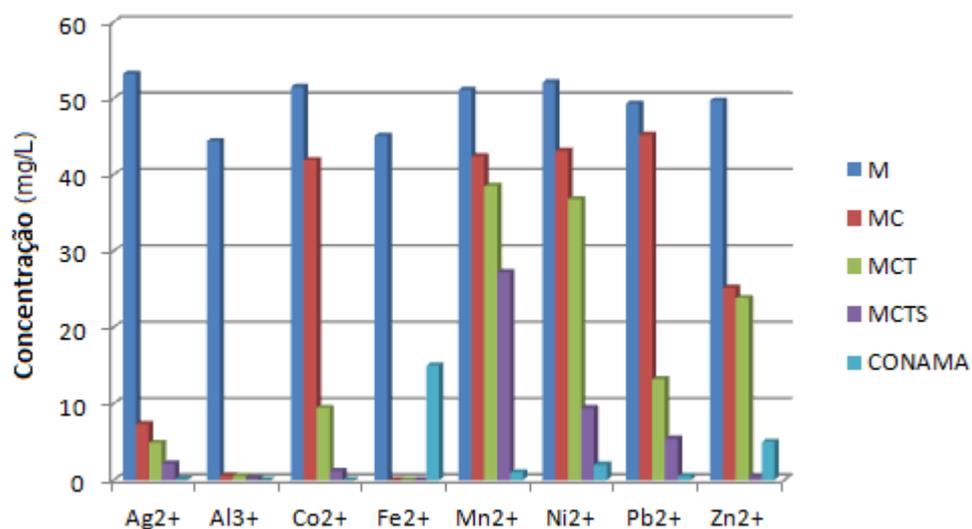
parâmetros de contaminação não mostram mudanças se comparadas as demais soluções (Tabela 12), provavelmente devido a saturação da amostra pelos metais.

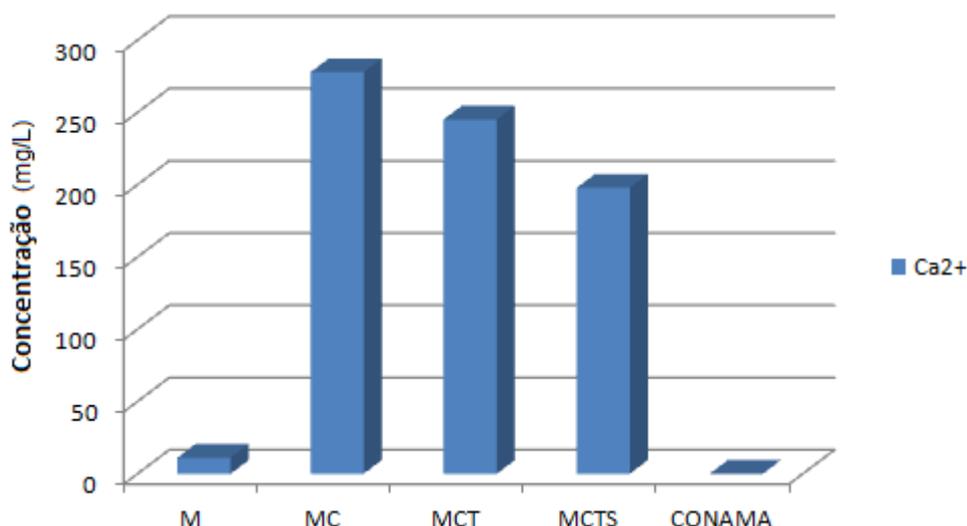
**Tabela 12: parâmetros na solução de 50 mg/L.**

	M	MC	MCT	MCTS	Conama
Turbidez	53,9	516	201,7	152,1	100 UNT
Cor	85,4 Pt-Co	219,4 Pt-Co	92,6 Pt-Co	87,8 Pt-Co	75 Pt-Co/L
pH	5,8	9,2	8,9	8,5	6 - 9
DQO concentração	412,52 mg/L	58,47 mg/L	94,2 mg/L	113,21 mg/L	200ppm
Dureza total Ca <sup>2+</sup> e Mg <sup>2+</sup>	28,5 mg/L	304,1 mg/L	257,3 mg/L	197,4 mg/L	< 75 mg/L

Legenda: M = metais ; MC = metais + CaCO<sub>3</sub> ; MT = metais + taninos ; MS = metais + sílica ; MCS = metais + CaCO<sub>3</sub> + sílica

**Gráfico 25: adições na solução de metais na concentração de 50 mg/L.**





Legenda: M = metais ; MC = metais + CaCO<sub>3</sub> ; MCT = metais + CaCO<sub>3</sub> + taninos ; MCTS = metais + CaCO<sub>3</sub> + taninos + sílica

#### 4.4.6. Solução de sintética de íons de metais

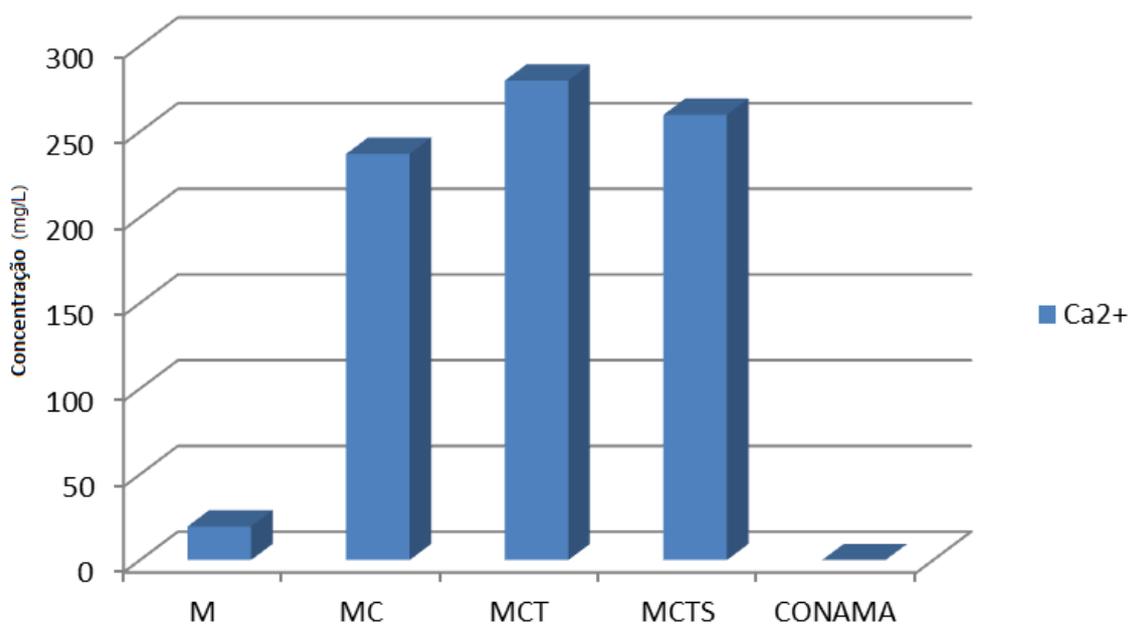
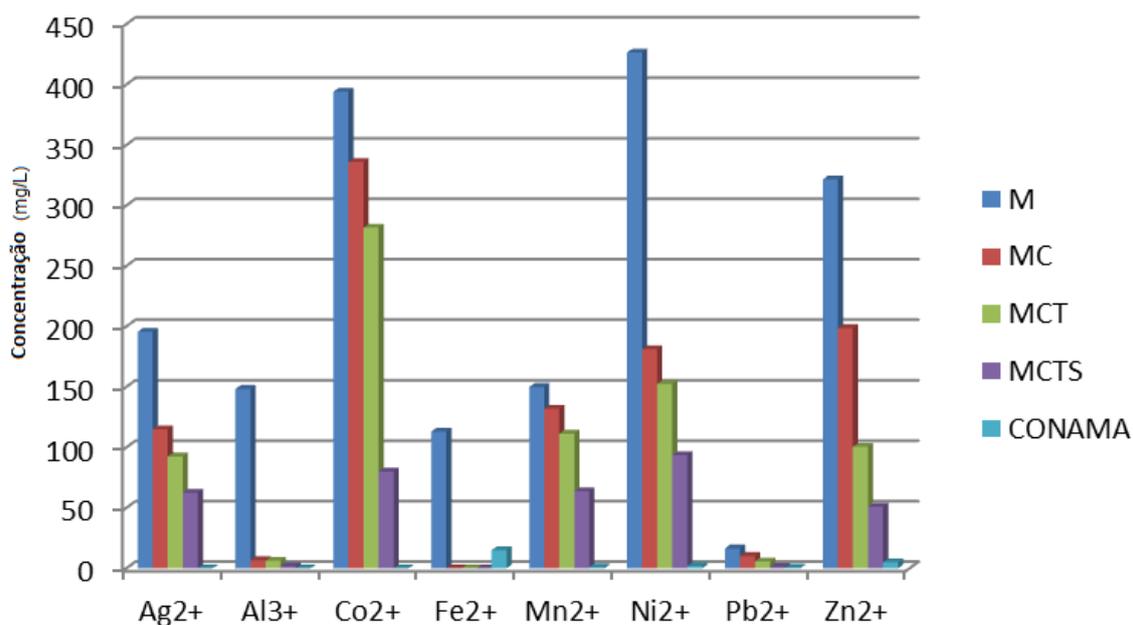
A adição de cada composto retirou os micropoluentes, sendo que cada adição retirava mais eficientemente cada um (Gráfico 26). Ao final das 3 adições, padrões como pH, Cor e DQO, foram atingidos (Tabela 13), porém muitos metais ainda permaneceram em solução, por causa da alta concentração da solução de metais.

**Tabela 13: parâmetros na solução de metais padrão.**

	M	MC	MCT	MCTS	Conama
Turbidez	31,8 UNT	505	195	209	100 UNT
Cor	66,1Pt-Co	162 Pt-Co	95,4 Pt-Co	73,8 Pt-Co	75 Pt-Co/L
pH	5,9	9,1	8,2	7,7	6 - 9
DQO	445,88 mg/L	19,47 mg/L	97,64 mg/L	111,88 mg/L	200ppm
concentração					
Dureza total Ca <sup>2+</sup> e Mg <sup>2+</sup>	57,2 mg/L	2417,8 mg/L	357,4 mg/L	292,7 mg/L	< 75 mg/L

Legenda: M = metais ; MC = metais + CaCO<sub>3</sub> ; MT = metais + taninos ; MS = metais + sílica ; MCS = metais + CaCO<sub>3</sub> + sílica

**Gráfico 26: adições na solução de metais padrão.**



Legenda: M = metais ; MC = metais + CaCO<sub>3</sub> ; MCT = metais + CaCO<sub>3</sub> + taninos ; MCTS = metais + CaCO<sub>3</sub> + taninos + sílica

#### **4.5. Uso conjunto dos 3 compostos na amostra do açude**

Diferente das demais soluções de metais que foram usadas para análise, a amostra de açude possui uma concentração bem menor de metais em relação a elas. Isso devido aos lançamentos de poluentes em efluentes serem, em sua maioria, de compostos

orgânicos, como por exemplo, restos de comida, dejetos, hormônios expelidos na urina e animais em decomposição (JARDIM, 2006).

Já na primeira adição, nesse caso a carbonato de cálcio, os metais em solução já chegam a valores inferiores aos exigidos pela CONAMA-357 (Gráfico 27). A adição dos demais compostos (tanino e sílica), contribuem para a diminuição de outros parâmetros importantes como turbidez, cor, pH, DQO e Dureza (Tabela 14). Esses últimos parâmetros citados são indicativos de limpidez da água e de uma possível potabilidade.

Uma vez que os metais precipitaram da amostra já na primeira adição, as demais adições feitas retiram o remanescente em solução dos compostos adicionados. Provavelmente há também outros metais na amostra que estão fora do 1º e 3º grupo de cátions que este trabalho propôs a analisar. Isso se confirma pela adição do taninos e da sílica não aumentar significativamente os parâmetros apresentados na Tabela 13 e também pela adição de taninos aumentar o valor da dureza na amostra, provavelmente devido a retirada de outros metais da amostra fazendo com que o cálcio retorne a forma de íon na solução.

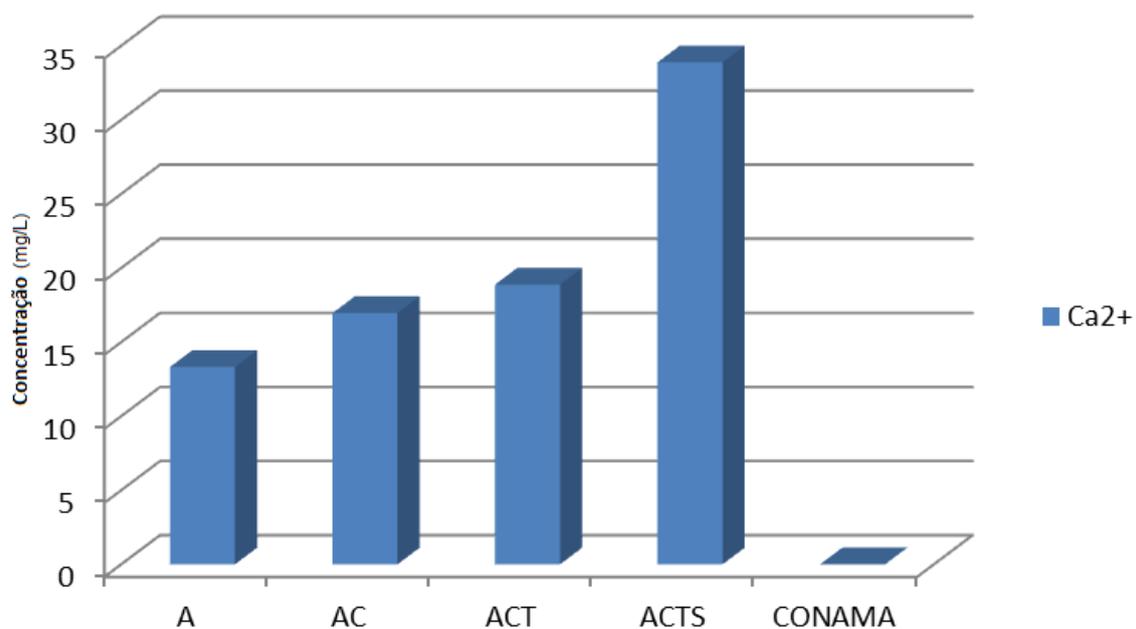
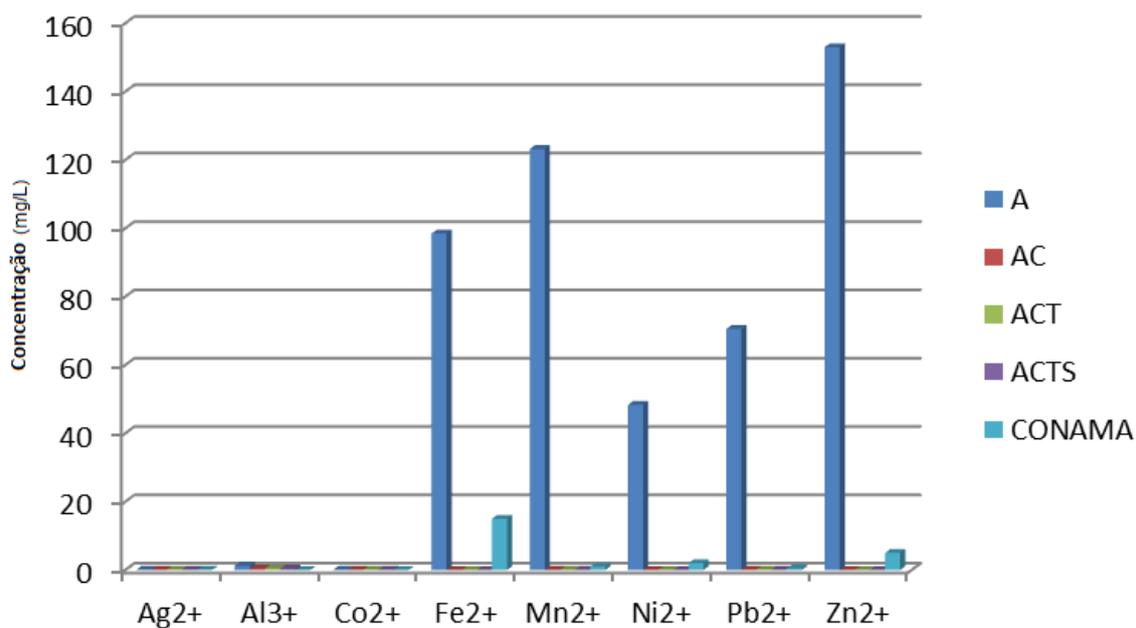
Mesmo se não houvesse mais poluentes na amostra, todas as adições seriam necessárias para que um composto retira-se o composto anterior adicionado na solução e se ter uma água mais límpida.

**Tabela 14: parâmetros na amostra de açude.**

	<b>A</b>	<b>AC</b>	<b>ACT</b>	<b>ACTS</b>	<b>Conama</b>
Turbidez	18	462	74	9	100 UNT
Cor	129 Pt-Co	80,8 Pt-Co	120 Pt-Co	36,9 Pt-Co	75 Pt-Co/L
pH	6,04	7,9	7,53	7,71	6 – 9
DQO concentração	72,49 mg/L	<1,7ppm	<1,7ppm	<1,7ppm	200ppm
Dureza total Ca <sup>2+</sup> e Mg <sup>2+</sup>	38,3 mg/L	39,2 mg/L	43,7 mg/L	33,23 mg/L	< 75 mg/L

Legenda: A = açude ; AC = açude + CaCO<sub>3</sub> ; ACT = açude + CaCO<sub>3</sub> + taninos ; ACTS = açude + CaCO<sub>3</sub> + taninos + sílica

**Gráfico 27: adições na solução de açude.**



Legenda: A = açude ; AC = açude + CaCO<sub>3</sub> ; ACT = açude + CaCO<sub>3</sub> + taninos ; ACTS = açude + CaCO<sub>3</sub> + taninos + sílica

#### **4.6. Divergências e possibilidades**

Os números alarmantes de detectados da quantidade de chumbo que há nas amostras do açude é de se chamar a atenção. Esses valores divergem dos valores obtidos no monitoramento do açude pelos departamentos de Química Analítica e Saneamento da UFC. Ao se realizar novas análises das amostras de açude foi possível detectar um ponto em que há a deságua de um esgoto, provindo de bairros pobres nos arredores da UFC.

A Figura 26, mostra os pontos da coleta e o ponto exato (em vermelho) onde o esgoto é despejado no açude. Nas demais regiões do açude os metais analisados estão em níveis não detectáveis ou em concentrações abaixo dos padrões da CONAMA-357, mas no ponto em questão onde há o esgoto esses valores são como os apresentados na Gráfico 27.

**Figura 26: pontos de coleta do açude Santo Anastácio e o ponto em vermelho onde o esgoto é despejado.**



3°44'36" lat. S  
38°34'13" long. W

## 5. CONCLUSÃO

Os materiais B1, B2 e B3 se referem aos que foram usados NaCl, KCl e Pirazinamida, respectivamente. A formação dos grupos silanóis e silanóxidos (álcoois e éteres de silício), que são um indicativo da formação do polímero inorgânico da sílica, podem ser observados no espectro de infravermelho (IV) (Gráfico 1-3). Observou-se uma banda na região de 3300 cm<sup>-1</sup> (estiramento axial da ligação O-H) provavelmente do oxigênio ligado ao silício e alargamento da banda por interações de ligação de hidrogênio com a água absorvida da umidade do ar, na região de 1400 cm<sup>-1</sup> (deformação angular da ligação O-H), na região de 1200-1000 cm<sup>-1</sup> (estiramento axial da ligação Si-O-Si), que são indicativos da presença de silanóis e silanóxidos.

As análises de isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> demonstraram terem se formado matérias com poros de diferentes diâmetros (Tabela 7). A difração de Raios-X em baixo ângulo mostra a distância entre repetições estruturais do composto. No caso da sílica porosa essa difração indica as distâncias entre os poros, o tamanho desses poros e a formação de poros ordenados, como mostra a Lei de Bragg ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ ; sendo  $n$  e  $\lambda$  relacionado a fonte de raios-X,  $\sin\theta$  ao ângulo de incidência e  $d$  é a distância entre os retículos). A ordenação da sílica é vista entre os ângulos de incidência 0° a 8° graus dos raios-X e apresenta padrões já elucidados. Os materiais sintetizados apresentam características de SBA-16 e MCM-41 (Gráfico 13-15).

Na adsorção de metais os materiais (B1, B2 e B3) adsorveram uma grande quantidade de metais em solução com uma grande variedade de metais, sendo mais eficiente na retirada de Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> (Gráfico 19-27), mostrando sua preferência por esses metais, provavelmente devido a seu tamanho e a simetria dos orbitais do metal solvatado ser semelhante ao da sílica.

Dos 3 métodos de síntese da sílica todos tiveram um rendimento superior a 65%, sendo que o uso de KCl (B2) gerou um material mais ordenado do que as sínteses em que foram usados NaCl (B1) e Pirazinamida (B3), sendo que o B2 foi mais eficiente na adsorção de metais em alta concentração devido a sua grande área superficial (Tabela 7 ; Gráfico 19-20). Os 3 materiais sintetizados mostram eficiência na remoção de metais de uma solução aquosa e podem ser empregados como tratamento final de efluentes para águas com fins de uso potável, já que a sílica é insolúvel e inerte em organismos vivos. O que se mostrou mais eficiente para remoção de chumbo e provavelmente de

metais em baixa concentração foi a sílica mesoporosa B3, devido a seu volume de poros de diâmetro pequeno ser maior do que as demais sílicas (Tabela 7 ; Gráfico 21).

Utilizando-se de 3 métodos de tratamento de águas cada um com sua especificidade, é possível realizar um tratamento com eficiência de um corpo hídrico e criar uma água própria para ser utilizada em outros processos, como por exemplo, para a potabilidade.

Após uma otimização das adições esse método, em que são usados esses 3 compostos, pode ser utilizado como tratamento final de efluentes na retirada de micro poluentes inorgânicos.

## REFERÊNCIAS

APHA, AWWA, WPCF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. New York (1992).

AMARANTE Jr., O. P. de; TAKIYAMA, L. R.; FERNANDES, R. P. **Tratamento de efluentes aquosos gerados em laboratório de análise química de minérios de ferro e manganês através de precipitação em coluna de dolomita**. *Cad. Pesq.*, São Luís, v. 11, n. 2, p. 61-71, 2000.

BALLEM, M. A.; CÓRDOBA, J. M.; ODÉN, M. **Influence of synthesis temperature on morphology of SBA-16 mesoporous materials with a three-dimensional pore system**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 129, p. 106-111, 2010.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H. ; TELLER, E. ; **Adsorption of gases in multimolecular layer**; *Bureau of chemistry and soils*, v 60, p 309-319, 1938

BRUNAUER, S. ; DEMING, L. S. ; DEMING, W. E. ; TELLER, E. ; **On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases**; *Bureau of agricultural chemistry and engineering* , v. 62, p. 1723-1732, 1940

BRUNETON, J.; **Elementos de Fitoquímica y de Farmacognosia**, Ed. Acribia, SA: Espanha, 1991.

CALDEIRA, M. V. W.; SCHUMACHER, M. V.; SANTOS, E. M.; VIEGAS, J.; PEREIRA, J. C.; **Boletim de Pesquisas Florestais.**, v 37, p 81, 1998.

CALDEIRA, M. V. W.; WENDLING, I.; PENCHEL, R. M.; GONÇALVES, E. de O.; KRATZ, D.; TRAZZI, P. A. **Principais tipos e componentes de substratos para produção de mudas de espécies florestais. Contexto e perspectivas da área florestal no Brasil**. *Alegre: Suprema*, p. 51-100, 2011.

CHARERNTANYARAK, L. **Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation**. *Wat. Sei. Tech.*, [S.l.], V 39, p. 135-138. 1999.

CHARERNTANYARAK, L.; PRABPAI, S; SIRI, B.; MOORE, M.R.; **Agronomic Properties and Heavy Metals Content in Soil Reclaimed from Municipal Solid Waste Landfill Development of a Knowledge-Based System for Foundry Waste Recycling.** *Journal of Solid Waste Technology and Management*, v. 33, n. 2, p. 32-37, 2007.

CORNEJO, C. ; BARTORELLI, A ; **Minerais e Pedras Preciosas do Brasil.** Ed. Solaris, SA: SP- Brasil, 2011

CRAIEVICH, A. F. **Synchrotron SAXS Studies of Nanostructured Materials.** *Materials Research*, v. 5, n. 1, p. 1-11, 2002.

DABROWSKI, A. ; **Adsorption – from theory to practice ;** *Advances in Colloid and Interface Science* , v 93, p 135-224, 2001.

FROBA, M. et al. **Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials.** *ANGEW. CHEM. INT. ED.*, v. 45, p. 3216 – 3251, 2006.

GABALLAH, L; KILBERTUS,G: **Recovery of heavy metal ionsthrough decontamination ofsynthetic solutions and industrialeffluents usingmodified barks.** *J.Geochemical Explor ation*,[S.l.], V. 62 p. 241-286.1998.

GALO, J. de A. A. S.; SANCHEZ, I; LEBEAUS, C; PATARIN, B. J.; **Chemical Strategies To Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures ;** *Chem. Rev.*, v 102, p 4093-4138, 2002

GALO, J. de A. A. S.; CALVO, A.; YAMEEN, B; WILLIAMS, F. J; SOLER-ILLIA, G. J. A. A.; AZZARONI, O; **Mesoporous Films and Polymer Brushes Helping Each Other to Modulate Ionic Transport in Nanoconfined Environments. An Interesting Example of Synergism in Functional Hybrid Assemblies;** *Journal of the American Chemical Society* , v 131, p 10866-10868, 2009

HELDT, H.; **Plant Biochemistry and Molecular Biology**, University Press: Oxford, 1997.

JARDIM, W. F. **Tratamento de resíduos e preservação ambiental**. Campinas: UNICAMP, 1997.

JARDIM, W.F.; MOZETO, A.A.; UMBUZEIRO, G.A.; **Métodos de Coleta, Análises Físico-Químicas e Ensaio Biológicos e Ecotoxicológicos de Sedimentos de Água Doce**. Cubo editora. 224 páginas, 2006.

JARDIM, W.F.; SODRÉ, F.F.; **Desempenho analítico de laboratórios prestadores de serviço na determinação de metais em águas**. *Quim. Nova*, v. 32, p. 1083-1088, 2009.

LANGMUIR, I. ; **Vapor pressures, evaporation , condensation and adsorption ;** *Journal of American Chemical Society*, v 54, p 2798-2832, 1932

LANS. C; BROWN. G; **Ethnoveterinary medicines used for ruminants in Trinidad and Tobago**. *Preventive Veterinary Medicine*. v 35, p. 149 – 163, 1998.

LANS. C.; HARPER, T.; GEORGES, K.; BRIGDEWATER, E.; **Medicinal plants used for dogs in Trinidad and Tobago**. *Preventive Veterinary Medicine*. v.45, p. 201 – 220, 2000.

LI, J.; MAPLESDEN, F. **Commercial production of tannins from radiata pine bark for wood adhesives**. *IPENZ Transactions*, v.25, n.1, p.46-52, 1998.

MCMILLAN, P. ; **Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy**, *American Mineralogist*, v 69, p 622-644, 1984.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E.F.; **Verified syntheses of mesoporous materials**, *Microporous and Mesoporous Materials*, v 125, p. 170–223, 2009.

MOLE, S.; ROGELRS, J. C.; BUTLER, L. G.; **Biochem. Syst. Ecology.**, v 21, p 667, 1993.

MONNIER, A. et al. **Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures.** *Science*, v. 261, p. 1299 – 1303, 1993.

MORI, C. L. S. O. ; MENDES, L. M.; **Quantificação dos componentes químicos secundários da madeira, cascas e folhas do cedro australiano (Toona ciliata)** - em julgamento (prelo). In: XII EBRAMEM - Encontro Brasileiro em Madeiras e Estrutura de Madeiras, 2010, Lavras. XII EBRAMEM - Encontro Brasileiro em Madeiras e Estrutura de Madeiras. Lavras : Editora da UFLA, 2010.

NOZELLA, E. ; FILHO, S. L. S. C. ; BUENO, I. C. S. ; GODOY, P. B. ; MINHO, A. P. ; FILHO, J. A. A. ; VITTI, D. M. S. S. . **Caracterização de forrageiras do nordestes utilizando a técnica de produção de gases, quantificação de taninos e composição química das plantas do estado do Ceará.** In: 43<sup>a</sup> Reunião da Sociedade Brasileira de Zootecnia, 2006, João Pessoa. Anais da 43<sup>a</sup> Reunião da Sociedade Brasileira de Zootecnia. João Pessoa : SBZ., p. 1-4, 2006

RINGOT, D. ; LERZY, B. ; CHAPLAIN, K. ; BONHOURE, J. P. ; AUCLAIR, E. ; LAROUDELLE, Y. ; ***In vitro* biosorption of ochratoxin A on the yeast industry by-products: Comparison of isothermmodels;** *Bioresource Technology*, v. 98, p. 1812–1821, 2007.

SANT`ANA, A. E. G.; ARAÚJO, E. L.; MOURA, A. N.; SAMPAIO, E. S. B.; GESTINARI, L. M. S.; CARNEIRO, J. M. T. **Em Biodiversidade, Conservação e Uso Sustentável da Flora do Brasil**;; eds.; Imprensa Universitária: UFRPE, Recife, 2002.

SCALBERT, A.; **Phytochemistry**, v 30, p 3875, 1991.

SUN, J. et al. **Alkanes-assisted low temperature formation of highly ordered SBA-15.** *Chem. Commun.*, p. 5343–5345, 2005.

WANKA, G., HOFFMANN, H., ULBRICHT, W.; **Phase Diagrams and Aggregation Behavior of Poly (oxyethylene)-Poly (oxypropylene) -Poly (oxyethylene) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions**; *Macromolecules*, v 27, p 4145-4159, 1994.