

1 2 9 0



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

Filipa Amaro Santos

**SÍNTESE DE ESTRUTURAS ORGÂNICAS  
COVALENTES PARA A ADSORÇÃO DE  
METAIS PESADOS EM MEIO AQUOSO**

VOLUME 1

**Dissertação no âmbito do Mestrado em Química Avançada e Industrial, na área de especialização de Desenvolvimento e Estratégia, orientada pelo Professor Doutor Artur José Monteiro Valente e pela Professora Doutora Dina Maria Bairrada Murtinho e apresentada ao Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.**

Outubro de 2021



# Agradecimentos

Finalizada uma etapa particularmente importante da minha vida, não poderia deixar de expressar o mais profundo agradecimento a todos aqueles que me apoiaram nesta longa caminhada e contribuíram para a realização deste trabalho.

Em primeiro lugar quero agradecer ao Professor Doutor Artur Valente, orientador deste projeto, por estar sempre disponível para me guiar, ajudar e esclarecer, e por toda a confiança e liberdade que depositou em mim para a realização deste projeto, permitindo o meu crescimento pessoal e profissional.

Um grande obrigada à Professora Doutora Dina Murtinho por toda a ajuda em laboratório e orientação fora do mesmo.

Quero deixar um agradecimento aos Grupos de Investigação de Orgânica Química e de Transporte de Polímeros da Universidade de Coimbra, onde tive o prazer de trabalhar ao longo deste ano. A todos os que me ajudaram e que me aconselharam, o meu verdadeiro obrigada. Quero também deixar um agradecimento especial ao Mestre Gianluca Utzeri, por estar sempre disponível para me ajudar quando dúvidas ou problemas surgiam.

Agradeço também aos meus pais por financiarem os meus estudos e permitirem que tudo isto fosse possível.

E por último, mas não menos importante a todos os meus amigos que me apoiaram incondicionalmente e me deram a força para continuar e acabar este curso.

# Índice

Agradecimentos.....	I
Índice .....	II
Índice de Figuras.....	IV
Índice de Tabelas .....	V
Resumo .....	VI
Abstract.....	VII
Abreviaturas e Nomenclatura .....	VIII
1. Introdução.....	1
1.1. Considerações Iniciais .....	1
1.2. Metais Pesados .....	2
1.2.1. Efeito dos Metais Pesados no Ambiente.....	3
1.2.2. Efeito dos metais pesados na saúde humana .....	4
1.2.3. Características dos metais pesados em estudo .....	5
1.3. Tratamento de Águas com Metais Pesados .....	8
1.3.1. Tipos de Tratamentos.....	8
1.4. Adsorção de Metais Pesados .....	11
1.4.1. Fatores que Influenciam a Adsorção.....	12
1.4.2. Isotérmicas de Equilíbrio .....	13
1.4.3. Adsorventes.....	15
1.5. Estruturas Orgânicas Covalentes (COFs).....	15
1.5.1. Síntese de COFs .....	16
1.5.2. Aplicações dos COFs .....	17
2. Parte Experimental.....	20
2.1. Materiais e Equipamentos.....	20
2.1.1. Reagentes .....	20
2.1.2. Instrumentação .....	20
2.2. Síntese de COFs.....	21
2.2.1. Síntese do TFP.....	21
2.2.2. Síntese de COFs Funcionalizados de Base TpBd-COF.....	22
2.3. Adsorção de Poluentes .....	24
2.3.1. Estudos de Adsorção de Metais Pesados .....	25

3.	Resultados Obtidos e Discussão.....	26
3.1.	COFs Sintetizados.....	26
3.2.	Caracterização de COFs.....	26
3.2.1.	Espectroscopia de Infravermelho .....	26
3.2.2.	Termogravimetria.....	31
3.3.	Quantificação de Metais Pesados por Processos de Validação em Espectrofotometria de Absorção Atômica em Chama .....	33
3.4.	Isotérmicas de adsorção .....	38
3.5.	Eficiência de Remoção .....	45
4.	Conclusão .....	50
4.1.	Perspectivas Futuras .....	51
5.	Referências.....	52

# Índice de Figuras

Figura 2.1- Representação esquemática da síntese do 1,3,5-triformilfloroglucinol (adaptado de [88]).....	22
Figura 2.2- Estrutura da Benzidina. ....	23
Figura 2.3- Estrutura molecular do ácido $(Bd(SO_3H)_2)$ .....	23
Figura 2.4- Estrutura molecular do $(Bd(NO_2)_2)$ .....	23
Figura 2.5- Representação esquemática da síntese de COFs (adaptado de [88]).....	24
Figura 3.1- COF com grupos sulfônicos e COF com grupos nitro, respectivamente.....	26
Figura 3.2- Espectro de IV do TFP e respectiva estrutura química. ....	27
Figura 3.3- Espectro de IV do $Bd(SO_3H)_2$ e respectiva estrutura química.....	28
Figura 3.4- Espectro de IV do $TpBd(SO_3H)_2$ -COF.....	29
Figura 3.5- Espectro de IV do $Bd(NO_2)_2$ e respectiva estrutura química.....	30
Figura 3.6- Espectro de IV do $TpBd(NO_2)_2$ -COF.....	31
Figura 3.7- Termograma e respectivo dTG de $TpBd(SO_3H)_2$ -COF.....	32
Figura 3.8- Termograma e respectivo dTG de $TpBd(NO_2)_2$ -COF.....	32
Figura 3.9- Curvas de calibração do $Cu^{2+}$ para os três estudos realizados. ....	34
Figura 3.10- Curvas de calibração do $Pb^{2+}$ para os três estudos realizados. ....	35
Figura 3.11- Curvas de calibração do $Ni^{2+}$ para os três estudos realizados. ....	36
Figura 3.12- Curvas de calibração para o $Cd^{2+}$ para os dois estudos realizados.....	37
Figura 3.13- Isotérmicas de sorção para o cobre. ....	38
Figura 3.14- Isotérmicas de sorção para o chumbo. ....	39
Figura 3.15- Isotérmicas de sorção para o níquel. ....	39
Figura 3.16- Isotérmicas de sorção para o cádmio.....	40
Figura 3.17- Isotérmicas de sorção para o cobre. ....	42
Figura 3.18- Isotérmicas de sorção para o chumbo. ....	42
Figura 3.19- Isotérmicas de sorção para o níquel. ....	43
Figura 3.20- Isotérmicas de sorção para o cádmio.....	43
Figura 3.21- Eficiências de remoção de ambos os COFs em soluções de cobre. ....	46
Figura 3.22- Eficiências de remoção de ambos os COFs em soluções de níquel. ....	47
Figura 3.23- Eficiências de remoção de ambos os COFs em soluções de chumbo. ....	48
Figura 3.24- Eficiências de remoção de ambos os COFs em soluções de cádmio. ....	49

# Índice de Tabelas

Tabela 1.1- Valores limite para a concentração de metais pesados nos solos (miligrama/quilograma de matéria seca) (adaptado de [21]).....	4
Tabela 1.2- Principais propriedades dos metais pesados em estudo. ....	6
Tabela 3.1- Parâmetros estatísticos das curvas de calibração do cobre.....	34
Tabela 3.2- Parâmetros estatísticos das curvas de calibração do chumbo.....	35
Tabela 3.3- Parâmetros estatísticos das curvas de calibração do níquel.....	36
Tabela 3.4- Parâmetros estatísticos das curvas de calibração do cádmio.....	37
Tabela 3.5- Representação da gama analítica utilizada para cada metal em estudo....	38
Tabela 3.6- Parâmetros dos ajustes de isotérmicas de sorção para o $TpBd(SO_3H)_2$ – <i>COF</i> .....	40
Tabela 3.7- Parâmetros dos ajustes de isotérmicas de sorção para o $TpBd(NO_2)_2$ – <i>COF</i> .....	44

## Resumo

Ao longo dos anos, a poluição ambiental através de metais pesados tem vindo a crescer, causando inúmeros problemas nos ecossistemas. As águas são dos sistemas mais afetados, trazendo um grande problema para todos os seres vivos, uma vez que toda a cadeia alimentar fica comprometida. Deste modo, temos a necessidade de reverter esta situação, procedendo à remoção destes poluentes. De entre as muitas técnicas estudadas, destacam-se os processos adsortivos que através da utilização de materiais com elevada capacidade de adsorção (adsorventes), permitem a remoção dos metais. Entre muitos potenciais adsorventes, este trabalho baseia-se na síntese de estruturas orgânicas covalentes (COFs) que têm sido alvo de um estudo intensivo nos últimos tempos.

Neste projeto foram sintetizados dois COFs do tipo  $\beta$ -cetoenamina, por condensação entre 1,3,5-triformilfloroglucinol (TFP) e duas diaminas que diferiam apenas no grupo funcional, por forma a investigar a influência das características físicas e químicas do material na capacidade de remoção de poluentes. As diaminas utilizadas são derivados da benzidina contendo grupos nitro e ácido sulfónico como substituintes. Os COFs foram sintetizados pelo método convencional (solvotérmico), com rendimentos até 96%. Adicionalmente, foi também estudada a influência que a matriz do meio das soluções de metal tinha relativamente à capacidade de remoção dos COFs em estudo.

Para a obtenção das isotérmicas de adsorção e da eficiência de remoção dos iões metálicos pelos COFs recorreu-se à espectroscopia de adsorção atómica de chama, como método de quantificação dos metais. Foi possível concluir que o COF contendo grupos sulfónicos apresenta melhores resultados em todos os estudos realizados, sendo capaz de adsorver cerca de 97% em alguns casos.

Em resumo, os resultados obtidos foram promissores o que permite confirmar o potencial desta nova classe de materiais na captação e remoção de poluentes.

**Palavras Chaves:** COFs, metais pesados, adsorção, diaminas, síntese.



# Abstract

Over the years, environmental pollution through heavy metals has been growing, causing numerous problems in ecosystems. The waters are the most affected systems, bringing a major problem to all living beings, affecting the entire food chain. In this way, we need to reverse this situation by removing these pollutants.

Among many techniques studied, the adsorptive processes that, through materials with high adsorption capacity (adsorbents), allow the removal of metals stand out. Among many potential adsorbents, this work is based on the synthesis of covalent organic frameworks (COFs) that have been the subject of an intensive study in recent times.

In this project,  $\beta$ -ketoenamine type COFs have been synthesized, by reacting 1,3,5-triformylphloroglucinol (TFP) with different diamines that differed only in the functional group, in order to evaluate the influence of the adsorbent's physical and chemical properties in its adsorption capacity towards pollutants. The diamines used are derived from benzidine containing nitro and sulphonic acid groups as substituents. The COFs were synthesized by the conventional solvothermal method, with yields up to 96%. In addition, we also studied the influence that the matrix of the metal solutions had on the removal capacity of the COFs.

For isothermal studies and the removal efficiency of these COFs, flame atomic adsorption spectroscopy was used to quantify heavy metals in solution. It was possible to conclude that the COF containing sulphonic groups presents better results in all studies conducted, being able to adsorption about 97% in some cases.

In summary, the results were promising which allows confirming the potential of this new class of materials in the capture and removal of pollutants.

## Abreviaturas e Nomenclatura

Bd	Benzidina
Bd(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	3,3'-dinitrobifenil-4,4'diamina
Bd(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>	Ácido 4,4'-diamino-[1,1'-bifenil]-2,2'-disulfônico
CMP	Polímero Microporoso Conjugado (Conjugated Microporous Polymer)
COF	Estrutura Orgânica Covalente (Covalent Organic Framework)
FAAS	Espectroscopia de absorção atômica com chama (Flame Atomic Absorption Spectroscopy)
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
IV	Espectroscopia de Infravermelho
MOF	Estrutura Organometálica (Metal Organic Framework)
PAF	Estrutura Aromática Porosa (Porous Aromatic Framework)
Pg	Floroglucinol
PIM	Polímero com Microporosidade Intrínseca (Polymer with Intrinsic Microporosity)
POP	Polímero Orgânico Poroso (Porous Organic Polymer)
TFA	Ácido trifluoroacético
TFP	1,3,5-Triformilfloroglucinol
TGA	Análise Termogravimétrica (Thermogravimetric Analysis)
TpBd(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COF	[(TFP) <sub>2</sub> (Bd(NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] $\beta$ -cetoenamina
TpBd(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> -COF	[(TFP) <sub>2</sub> (Bd(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] $\beta$ -cetoenamina
1/nF	Fator de heterogeneidade
C <sub>0</sub>	Concentração inicial (mg.L <sup>-1</sup> )
C <sub>e</sub>	Concentração de equilíbrio (mg.L <sup>-1</sup> )

$C_t$	Concentração a tempo de contacto $t$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )
$K_F$	Constante de Freundlich ( $(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})^{-1/n_F}$ )
$K_L$	Constante de Langmuir ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )
$m$	Massa de adsorvente (g)
$q_e$	Capacidade de adsorção ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$q_m$	Capacidade máxima de adsorção (modelo de Langmuir) ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
$q_t$	Capacidade de adsorção até tempo de contacto $t$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )
RE	Eficiência de Remoção (%)

# 1. Introdução

## 1.1. Considerações Iniciais

A água é um recurso natural abundante no planeta, essencial para a existência e sobrevivência das diferentes formas de vida. No entanto, a água doce representa apenas uma pequena parte e infelizmente, a disponibilidade de água doce necessária para satisfazer as nossas necessidades encontra-se ameaçada. Uma vez que é um recurso fundamental para a vida no planeta, a água é utilizada em variadas áreas, o que leva à sua exploração intensiva. Para evitar a escassez hídrica, recorre-se à reutilização de águas residuais, que após passar por diversos tratamentos, está apta para entrar de novo no ciclo natural da água. [1]

O crescimento mundial da população provocou a expansão de atividades urbanas e rurais, desencadeando um aumento da poluição antropogénica, isto é, poluição causada direta ou indiretamente por ação humana. [2], [3] Esta poluição tem origem na atividade industrial, mineração e agrícola, assim como atividades domésticas. Na indústria são produzidos, não só, materiais orgânicos e resíduos de hidrocarbonetos, como também produtos radiativos que são libertados no meio ambiente. A mineração produz grandes quantidades de metais pesados que posteriormente se vão acumular nos solos e nas águas. Na atividade agrícola são utilizados pesticidas, herbicidas e fertilizantes que têm o mesmo fim que os metais pesados. Já na atividade doméstica, a poluição deve-se ao lixo produzido e à descarga de resíduos e detritos em locais sem sistemas adequados de esgotos. [4], [5]

As águas residuais provenientes da atividade industrial e da mineração, requerem outro tipo de tratamentos de modo a remover previamente poluentes mais específicos, como os metais, corantes, entre outros. Este tipo de tratamento deveria ser realizado pelas próprias indústrias, uma vez que as ETARs urbanas não estão preparadas para remover este tipo de poluentes. No entanto, muitas das vezes, estas águas residuais contaminadas acabam por ser descarregadas sem qualquer tipo de tratamento, afetando com gravidade a fauna e flora local. [6]

Os contaminantes estão divididos em quatro categorias, sendo estes classificados por contaminantes inorgânicos, orgânicos, radiológicos e microbianos. No grupo dos contaminantes inorgânicos podemos encontrar poluentes que tenham na sua composição metais pesados, como por exemplo, crómio, cádmio, níquel ou mercúrio, não-metais como halogenetos e nitratos, e ainda radionuclídeos. Nos contaminantes orgânicos destacam-se os compostos orgânicos voláteis, compostos perfluorados, aditivos alimentares, biotoxinas, corantes, agroquímicos, e derivados orgânicos de produtos cosméticos, higiénicos ou farmacêuticos. [7], [8]

Infelizmente, a grande maioria destes compostos têm efeitos nocivos para a saúde humana, biodiversidade e ecossistemas, em pequenas concentrações. Tendo em consideração o exposto é extremamente importante encontrar soluções eficientes e sustentáveis para remover e tratar estes contaminantes. [7], [8], [9], [10]

## **1.2. Metais Pesados**

A utilização de metais e dos seus compostos tem desempenhado um papel essencial na história da humanidade, permitindo que a tecnologia evolua exponencialmente. Como contrapartida, ao longo do tempo, o tratamento destes materiais tem gerado um acúmulo de resíduos tóxicos no meio ambiente, o que representa uma enorme preocupação para a humanidade, devido às consequências que podem trazer para os ecossistemas. Ainda é difícil definir as consequências exatas a longo prazo. No entanto devido ao efeito cumulativo, característico dos metais pesados, estes permanecem nos sistemas biológicos, começando nas formas mais rudimentares de desenvolvimento até ao topo da cadeia alimentar. [11], [12]

Os metais pesados são considerados um grupo de poluentes que provocam problemas ambientais graves devido ao seu efeito cumulativo, toxicológico e à sua não biodegradabilidade. A contaminação da água por metais pesados potencia efeitos nocivos nos consumidores, como por exemplo, cancerígenos, tóxicos, malformações, mutações genéticas ou até mesmo causar a morte. [7], [13]

Todas as formas de vida são afetadas pelos metais dependendo da dose e da forma química. Muitos metais são essenciais para o crescimento dos organismos, desde as bactérias até ao ser humano, desde que em baixas concentrações, pois podem danificar os sistemas biológicos. [10], [14] Desta forma é importante ter em conta os limites legais presentes na água para proteção dos seres vivos e do ambiente.

Os metais caracterizam-se pelo seu brilho, dureza, boa condutibilidade elétrica e térmica, maleabilidade, ductilidade e por elevados pontos de fusão e ebulição. [8] Estes metais são quimicamente muito reativos e bioacumulativos, ou seja, o organismo não é capaz de eliminá-los de uma forma rápida e eficaz. A designação de metais pesados deriva do facto de apresentarem um elevado número atómico e não propriamente devido à sua densidade. Estes metais têm tendência a formar sulfuretos e hidróxidos insolúveis em água e são facilmente absorvidos por organismos vivos. [15] Os metais pesados, podem apresentar-se em variadas formas químicas originando diferentes níveis de toxicidade, sendo a forma catiónica a mais perigosa para o meio ambiente. Esta forma livre dos metais, pode ser encontrada em cursos de água e em aquíferos e é caracterizada por grande mobilidade, fácil absorção por microrganismos, trazendo graves problemas para os ecossistemas. [16]

Os metais podem ser classificados como: (i) elementos essenciais: sódio, potássio, cálcio, ferro, zinco, cobre, níquel e magnésio; (ii) elementos não essenciais ou contaminantes ambientais: arsénio, chumbo, cádmio, mercúrio, alumínio, titânio, estanho e tungsténio. [17], [18]

A toxicidade dos metais é determinada pelas propriedades do átomo. Como regra geral, entre grupos da tabela periódica, a toxicidade aumenta à medida que aumenta a massa atómica ou o número atómico. [19] Por exemplo, os metais pesados tendem a formar complexos estáveis e irreversíveis com macromoléculas biológicas, de forma que alteram as suas características. A toxicidade é proporcional à eletropositividade/caracter metálico e à solubilidade dos catiões metálicos na água ou em líquidos; isto é, a capacidade que um átomo apresenta de perder eletrões quando está ligado a outro átomo. É devido à baixa toxicidade de metais mais leves como o sódio, magnésio, potássio e cálcio que estes se encontram presentes em todas as formas vivas. [17]

### **1.2.1. Efeito dos Metais Pesados no Ambiente**

Os metais desempenham funções importantes no metabolismo dos seres vivos. As suas propriedades demonstram ser fundamentais na manutenção da estrutura tridimensional de biomoléculas essenciais ao metabolismo celular. No entanto, enquanto alguns metais são necessários em quantidades mínimas para os seres vivos, outros não apresentam função biológica relevante, podendo causar danos ao metabolismo. [20]

Nos cursos de água, existem grandes quantidade de metais pesados, provenientes quase na sua totalidade, de atividades antropogénicas, nomeadamente das indústrias e dos centros urbanos. Os metais pesados podem ser encontrados à superfície, dissolvidos, em suspensão ou sedimentados, e através dos cursos e das correntes de água percorrem grandes distâncias em curtos períodos de tempo, levando à rápida contaminação dos meios aquáticos envolventes. Deste modo, todos os organismos vivos podem ser contaminados, comprometendo o equilíbrio do ecossistema aquático. A presença destes metais na fauna e flora pode afetar os seres que lá habitam de duas formas básicas: pode ser tóxico ao organismo ou pode ser bioacumulado, sendo que, o seu efeito será potencializado ao longo de toda a cadeia alimentar. A biomagnificação ou amplificação biológica consiste no aumento progressivo da concentração do metal à medida que se avança na cadeia alimentar. [16], [18]

O aumento e desenvolvimento das indústrias, incluindo a evolução da tecnologia, levam à descarga de uma grande quantidade de poluentes no meio ambiente. A presença de metais pesados nestes efluentes acarreta grandes problemas

ambientais, pois resulta numa acumulação muito significativa nos solos e cursos de água como já foi referido anteriormente. Por este motivo, começaram a ser impostos limites legais com o intuito de controlar possíveis descargas realizadas no meio ambiente.

Como se pode constatar da análise da tabela 1.1, a legislação não se aplica a todos os metais conhecidos, mas apenas àqueles que são comumente encontrados em águas naturais ou residuais e que podem acarretar riscos para a saúde e para o meio ambiente. Em Portugal os valores limite para a concentração de metais pesados nos solos são os seguintes:

*Tabela 1.1- Valores limite para a concentração de metais pesados nos solos (miligrama/quilograma de matéria seca) (adaptado de [21]).*

Parâmetro	Valores limite em solos com		
	pH ≤ 5,5	5,5 < pH ≤ 7,0	pH > 7,0
Cádmio	1	3	4
Cobre	50	100	200
Níquel	30	75	110
Chumbo	50	300	450
Zinco	150	300	450
Mercúrio	1	1,5	2
Crómio	50	200	300

Nos solos, estão constantemente a decorrer diferentes tipos de reações como, por exemplo, reações ácido-base, precipitação/dissolução, oxidação-redução, sorção ou troca iónica, podendo influenciar significativamente a mobilidade e a especiação dos metais pesados. A extensão destes processos é condicionada pelas propriedades do solo, tais como o pH, a densidade, o tipo de carga de substâncias presentes e a presença de matéria orgânica. [22] [23]

### **1.2.2. Efeito dos metais pesados na saúde humana**

Os metais pesados constituem uma das principais preocupações da sociedade devido aos efeitos negativos que causam, não só no ambiente, mas também na saúde humana, pois não sendo biodegradáveis, são nocivos quando a sua concentração ultrapassa a capacidade de absorção no organismo. [24] A presença destes metais no ambiente, não traz apenas um impacto negativo, pois muitos organismos vivos, como plantas e animais necessitam destes metais essenciais, por participarem ativamente em inúmeras reações enzimáticas. [25] No entanto, quando os metais pesados essenciais para a manutenção e equilíbrio da saúde, estiverem acima dos níveis seguros, estes

deixam de ser benéficos e passam a ser nocivos, comprometendo o bem-estar dos organismos. [24]

Com a contaminação de microrganismos e de plantas, a presença de metais pesados na cadeia alimentar passou a ser habitual. Assim, a entrada destes no corpo humano pode ocorrer de diversas formas, como a partir de comida, água, ar ou em contacto direto com a pele. [26], [27] A cadeia de contaminação normalmente segue uma determinada ordem, sendo iniciada pela indústria e pela atividade agrícola que dispersam os metais pesados diretamente pela atmosfera, solo e água. Em seguida, estas são incorporadas na cadeia alimentar e, por fim, chegam ao topo da pirâmide alimentar – ao ser humano. [28]

Como já foi referido anteriormente, os metais pesados podem ser classificados em essenciais e não essenciais. Estes últimos, oferecem um grande risco nos processos biológicos pois são transportados para as células e tecidos, onde são capazes de substituir os metais essenciais nas estruturas das biomoléculas e causar alterações ou inibir o funcionamento destas, para além de ferirem gravemente as células uma vez que conseguem destruir proteínas e ácidos nucleicos, acabando com as funções celulares. [29], [30] A exposição cumulativa provoca a degeneração física, muscular e neurológica, podendo mesmo causar algum tipo de cancro e, em casos mais graves, levar à morte. [31], [32]

Já os metais pesados essenciais, tanto podem ser nocivos ao nosso organismo em grandes quantidades, como em baixas quantidades. Assim como o nome indica, são nutrientes essenciais em certas funções do corpo e, portanto, a falta destes pode causar determinados sintomas ou mesmo doenças. Por exemplo, a deficiência de cobre pode causar fadiga, anemia e um número reduzido de glóbulos brancos.

É, então, crucial a resolução desta problemática a todos os níveis, pelo, que têm sido publicadas normas que regulam as emissões de metais pesados [33], de forma a diminuir o grau de contaminação existente. Estas restrições foram definidas de acordo com a toxicidade de cada metal pesado.

### **1.2.3. Caraterísticas dos metais pesados em estudo**

Na tabela 1.2 são apresentadas algumas propriedades dos metais pesados utilizados neste trabalho, seguindo-se um enquadramento teórico destes elementos.



Tabela 1.2- Principais propriedades dos metais pesados em estudo.

	Cobre	Chumbo	Níquel	Cádmio
Densidade a 20°C (g.cm <sup>-3</sup> )	8,96	11,29	8,91	8,65
Número atômico	29	82	28	48
Peso molecular (g.mol <sup>-1</sup> )	63,54	207,19	58,69	112,40
Ponto de fusão (°C)	1083	327,5	1453	321
Ponto de ebulição (°C)	2567	1744	2732	765
Estados de oxidação	0, +1, +2	+2, +4	0, +2	+2

### Cobre (Cu)

O cobre é um dos metais essenciais à vida humana nas devidas concentrações, apresentando um importante papel na produção de glóbulos vermelhos e na manutenção dos sistemas nervoso e imunitário. [34] Além de contribuir para estas funções vitais, o cobre é também um material de grande interesse económico devido às suas propriedades, que promovem a utilização deste em variadas aplicações.

O cobre foi provavelmente o primeiro metal a ser descoberto e trabalhado pelo homem. A utilização do cobre possibilitou um progresso para as civilizações mais antigas que evoluíram da idade da pedra para a do bronze. Atualmente, ainda é um elemento muito importante no desenvolvimento de novas tecnologias.

As características que mais se destacam são a sua boa condutibilidade elétrica, boa condutibilidade térmica e resistência à corrosão, que levam a que a maioria do cobre produzido mundialmente seja utilizado no setor elétrico. O restante, por norma, é combinado com outros metais de modo a formar ligas metálicas. [35]

### Chumbo (Pb)

O chumbo apresenta uma série de características, como elevada densidade, baixo ponto de fusão, ductibilidade e é relativamente inerte à oxidação, que são favoráveis à sua utilização em várias aplicações. Estas aplicações passam por produtos de metal, cabos e canos, baterias, munições, assim como em tintas e pesticidas.

A elevada utilização de chumbo na indústria, levou a uma enorme contaminação do ar, água e alimentos. Consequentemente, levou a um aumento significativo deste

metal no sangue e órgãos do corpo humano, devido à sua bioacumulação e grande dificuldade de ser processado pelo nosso organismo. [36]

O chumbo não é essencial e não tem função relevante no nosso organismo, causando efeitos adversos à saúde, por exemplo, a interrupção da biossíntese da hemoglobina e consequente anemia, aumento da pressão arterial, lesão renal, aborto e interrupção da gestação, alteração do sistema nervoso, lesão cerebral, diminuição da fertilidade no homem, alteração da capacidade cognitiva e do comportamento. [37]

### **Níquel (Ni)**

O níquel é um dos cinco elementos mais abundantes, vindo depois do ferro, oxigênio, magnésio e silício. Combinado com outros elementos ocorre naturalmente na crosta terrestre, é emitido por vulcões e é encontrado em todo o solo.

A utilização do níquel e dos seus compostos na indústria é muito diversificada. A aplicação mais importante é na fabricação do aço inoxidável, pois o níquel é um elemento resistente à ação corrosiva de muitos ácidos, sais e álcalis. Serve também como catalisador em certas reações de hidrogenação, tais como na fabricação da margarina e manteiga a partir de gorduras líquidas. Os efeitos observados na saúde de pessoas que foram expostas ao níquel metálico ocorrem no sistema respiratório e podem ser sintomas mais leves, incluindo asma e fibrose ou sintomas mais graves, tais como cancro. [38][39]

### **Cádmio (Cd)**

O cádmio, após ser descoberto, passou rapidamente a ser um metal importantíssimo a nível industrial, nomeadamente na produção de baterias, pigmentos, reagentes para a produção de plásticos, soldagens de juntas e de placas de circuitos eletrónicos. A galvanoplastia, isto é, técnica industrial que utiliza a eletrólise em meio aquoso para revestir uma determinada peça metálica com outro metal, é um dos processos industriais que mais utiliza o cádmio. [10]

A contaminação dos solos pode ocorrer pela precipitação e deposição do cádmio presente na atmosfera. Outras formas de contaminação do solo ocorrem através dos resíduos do fabrico de cimento, da queima de combustíveis fósseis, de lixo urbano e de sedimentos de esgotos.

Na agricultura, a utilização de fertilizantes fosfatados são uma fonte direta de contaminação com cádmio, fazendo com que as plantas sejam o principal ponto de entrada deste metal na cadeia alimentar. Em contraste com outros metais pesados

tóxicos, o cádmio no solo é mais facilmente absorvido pelas raízes das plantas, sendo este fenómeno mais pronunciado em solos ácidos. No ser humano, altas concentrações de cádmio podem ser encontradas nos rins, em níveis maiores do que aqueles encontrados nos alimentos ingeridos, caracterizando um processo de acumulação de cádmio no corpo humano, o que se verifica também em outros animais. [40]

### **1.3. Tratamento de Águas com Metais Pesados**

A contaminação dos sistemas aquáticos é um problema ambiental extremamente sério e, portanto, é necessário o desenvolvimento de tecnologias suficientemente eficientes para a remoção de poluentes desse meio, nomeadamente os metais pesados. [41] Estes encontram-se nas águas em diversas formas: solúveis ou insolúveis, oxidados ou reduzidos, precipitados, adsorvidos, entre outras. Assim, o tratamento utilizado para remover estes metais tem de ser selecionado de acordo com as formas existentes na água a tratar. Outra alternativa é converter os metais pesados para uma forma compatível com o tipo de remoção que se pretende utilizar. [42]

#### **1.3.1. Tipos de Tratamentos**

Quando a água está poluída e é necessário proceder à sua descontaminação, deve ser escolhida a melhor abordagem de purificação para atingir os níveis de pureza permitidos por lei. Em geral, o tratamento convencional de águas consiste numa combinação de processos e operações física, químicas e /ou biológicas para remover sólidos, colóides, matéria orgânica, nutrientes e contaminantes solúveis dos efluentes. Deste modo, existem alguns processos a ter em consideração. [43]

Nesta secção vão ser discutidos alguns processos físico-químicos utilizados na remoção de metais pesados em meios aquosos, sendo estes a precipitação química, coagulação/floculação, oxidação ou redução, flotação, adsorção, permuta iónica, tratamento eletroquímico e filtração por membranas.

#### **Precipitação Química**

A precipitação química é uma técnica eficaz para remover metais pesados das águas residuais. Neste processo, os produtos químicos reagem com os metais pesados presentes nas águas residuais e há formação de precipitados insolúveis. Além disso, estes precipitados são removidos usando a técnica de sedimentação e a água limpa é

decantada. A precipitação química pode ser classificada em três tipos: precipitação de hidróxido; precipitação de sulfureto e precipitação de quelantes. [44]

Algumas das vantagens desta técnica passam por equipamento e tecnologia relativamente simples e baixo custo. No entanto, as suas desvantagens são o facto de se utilizarem compostos químicos de forma excessiva, processo ineficaz para baixas concentrações de metais e produção excessiva de lamas. [45]

## **Flotação**

O processo de flotação é um método bem conhecido para a remoção de metais pesados. [46] O processo de flotação tem muitas vantagens, tais como recuperação seletiva de iões metálicos, baixa geração de lamas e proporciona alta eficiência de separação. Neste processo podem ser adicionados surfactantes, para promover a flotação de iões. Esta técnica apresenta algumas vantagens devido a menores necessidades energéticas, operação rápida, baixa concentração de metais, pequenas necessidades de espaço e menores custos de funcionamento. A regeneração e eliminação dos metais pesados tornam-se mais fáceis devido à presença de agentes de ligação na espuma. [47] No entanto, esta técnica apresenta algumas desvantagens como a necessidade de elevado investimento inicial, custos de energia, necessidade de químicos e a seletividade depende muito do pH para a regeneração dos metais.

## **Trocas iónicas**

A troca de iões produz menor volume de lamas e tem outras vantagens, tais como a recuperação seletiva dos metais presentes em solução e das resinas utilizadas e o baixo custo de operação. Nesta técnica, podem ser utilizadas resinas naturais ou sintéticas de forma a facilitar a remoção de iões metálicos das águas. [48] A troca iónica tem como desvantagens o facto os custos de instalação ainda serem elevados, difícil de utilizar em grandes escalas e assim como a flotação, também é um processo sensível ao pH do efluente.

## **Coagulação/Floculação**

A coagulação é um processo que utiliza coagulantes e estes coagulantes são formados por combinação de partículas insolúveis e/ou matéria orgânica dissolvida em grandes agregados. Estes coagulantes podem ser o sulfato de alumínio ( $Al_2(SO_4)_3$ ),

cloreto de magnésio ( $MgCl_2$ ), cloreto de polialumínio (PAC), entre outros. A adição de coagulantes diminui o tempo de sedimentação dos flocos. [48]

O uso de coagulantes para a remoção de metais pesados perde a sua eficiência quando a concentração de metais é elevada nas águas residuais e produz grande volume de lamas.

A floculação é uma das técnicas amplamente aplicadas para remover metais pesados das águas residuais. No processo, os flocos ligam-se às partículas e formam as pontes entre as quais se convertem em grandes aglomerados. [49] [46]

### **Filtração por Membranas**

Existem diferentes tipos de técnicas de filtração por membrana, cuja principal diferença é tipo de membrana utilizado. A filtração por membrana apresenta várias vantagens, em comparação com outras técnicas convencionais, pois fornece alta eficiência de separação, não envolve nenhuma mudança de fase, pode ser utilizada com diferentes concentrações de metais e é amiga do ambiente. As técnicas utilizadas para a remoção de metais pesados são a ultrafiltração (UF), a osmose inversa (RO) e a nanofiltração. [50] Algumas das desvantagens deste método são o facto de a seletividade ser inadequada, o elevado consumo de energia e os elevados custos de manutenção e operação.

### **Tratamento Eletroquímico**

Os processos de tratamento eletroquímico de efluentes promovem a remoção ou a destruição de espécies poluentes, direta ou indiretamente, por meio de reações de oxidação e/ou redução em células eletroquímicas, sem adição de grandes quantidades de produtos químicos. [51]

Este processo é eficiente na recuperação de metais, é mais rápido que alguns dos outros processos referidos anteriormente e também oferece um elevado rendimento. No entanto, o equipamento tem um custo relativamente elevado, apresenta altos custos de manutenção e são necessários tratamentos adicionais.

### **Adsorção**

A adsorção é a interação de uma substância numa interface e ocorre com todos os tipos de interface: gás-sólido, solução-sólido, solução-gás, entre outros. O material

sobre o qual ocorre a adsorção chama-se adsorvente, e a substância adsorvida é o adsorvato.

O método de adsorção é um processo de relativamente baixo custo. A adsorção tem certas vantagens em relação aos métodos convencionais, tais como minimizar as lamas químicas e biológicas, o baixo custo, a alta eficiência, a regeneração dos adsorventes e a possibilidade de recuperação de metais. [44]

Este método é tecnologicamente simples e tem uma elevada eficiência, permitindo a obtenção de água de grande qualidade. Adicionalmente, a adsorção é facilmente combinada com outras técnicas pois é de fácil controlo e manutenção. No entanto, a eficiência depende do pH do efluente, requer muitas vezes funcionalização química e pode haver algumas dificuldades no que respeita à regeneração do adsorvente.

#### **1.4. Adsorção de Metais Pesados**

A adsorção de metais pesados no tratamento de águas residuais é um método muito eficiente e apresenta bons resultados tanto a nível económico como em termos técnicos. A eficiência e sucesso desta técnica, para além da possibilidade de desenvolver adsorventes com elevada capacidade em adsorver iões metálicos, baseia-se também na regeneração tanto do adsorvente como do adsorvato, podendo estes serem reutilizados. [52], [53]

No processo de sorção, pode ocorrer absorção, isto é, quando os compostos são armazenados num determinado volume de um material permeável, e adsorção. A adsorção é o enriquecimento da superfície de um sólido impermeável com átomos, moléculas ou iões, através de forças intermoleculares fracas. [53], [54], [55] Consoante o tipo de interação que há entre o adsorvato e o adsorvente, a adsorção pode ser de natureza física e/ou química.

A adsorção física, ocorre quando as ligações entre o adsorvato e o adsorvente são forças de van der Waals, ou seja, forças relativamente fracas, e o processo pode ser revertido facilmente. Posto isto, as moléculas adsorvidas conseguem mover-se ao longo da superfície do adsorvente. As moléculas são atraídas para todos os pontos da superfície, de modo que a adsorção pode ocorrer em monocamada ou multicamada. O equilíbrio é alcançado rapidamente e com calor de adsorção geralmente baixo. [57] A adsorção química, ocorre quando se formam ligações covalentes e iónicas entre o adsorvato e o adsorvente. Uma vez que estas ligações se designam de “ligações fortes”, as moléculas adsorvidas não apresentam qualquer movimento, pois estão ligadas a sítios específicos e geralmente envolvem apenas a primeira camada, isto é, tende a

ocorrer uma adsorção em monocamada. O calor de adsorção é mais alto que na adsorção física. [57]

#### 1.4.1. Fatores que Influenciam a Adsorção

Existem diversos fatores a ter em consideração de modo a otimizar a adsorção dos poluentes, tais como:

- Velocidade de agitação: são obtidos melhores resultados quando ocorre uma dispersão de partículas homogêneas, uma vez que a espessura da camada limite diminui e a taxa de transferência de massa aumenta;
- Tamanho das partículas e área de superfície: quanto menor o tamanho das partículas maior é a superfície de contato e melhor a taxa de adsorção;
- Ionização: é geralmente adversa a adsorção por sólidos hidrofóbicos, pois materiais altamente ionizados são pobremente adsorvidos. Uma mudança na ionização pode afetar drasticamente a adsorção. Baixos valores de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto altos valores de pH favorecem a adsorção de bases orgânicas. O valor ótimo do pH deve ser determinado para cada resíduo.
- Natureza do adsorvente: a estrutura molecular do adsorvente tem grande influência no grau de adsorção em função do tipo e posição do grupo funcional.
- Solubilidade: a presença de grupos polares geralmente afeta negativamente a adsorção em soluções aquosas pela alta afinidade com água.
- Temperatura: a adsorção é geralmente exotérmica. No entanto cada sistema é diferente e é necessário averiguar a influencia que a temperatura pode ter.
- Distribuição da matéria mineral e presença de grupos polares na superfície do sólido poroso são fatores que interferem no grau de adsorção.

Os processos de adsorção são muito influenciados por diversos fatores, de modo que para cada adsorção é necessário realizar um estudo prévio para otimizar todos estes parâmetros de forma que a adsorção tenha o seu desempenho máximo. [54], [57] Para além disto, os adsorventes utilizados necessitam de ter determinadas características, sendo estas: (i) grande capacidade de adsorvidade de modo a minimizar a quantidade de adsorvente utilizado; (ii) propriedades de transporte e cinéticas favoráveis a uma maior rapidez dos processos; (iii) estáveis tanto em termos químicos, como térmicos; (iv) elevada porosidade; (v) resistência mecânica; (vi) alta resistência a incrustações; (vii) possibilidade de regeneração; (viii) baixo custo. [57], [58]

De entre todas as propriedades que os adsorventes possuem, aquela que mais se destaca é a presença de uma estrutura bastante porosa, pois quanto maior a porosidade dos adsorventes, maior é a área de contato entre as fases. [54], [60]

#### 1.4.2. Isotérmicas de Equilíbrio

Para avaliar a afinidade de um adsorvente, é necessário analisar o seu equilíbrio, isto é, quando a concentração de adsorvato na solução está em equilíbrio dinâmico com a superfície do adsorvente. Este verifica-se quando a concentração da substância a adsorver na solução se encontra em equilíbrio dinâmico com a sua concentração já adsorvida.[61], [62] O processo de adsorção pode ser avaliado quantitativamente pelas isotérmicas de equilíbrio da adsorção. Uma isotérmica de adsorção expressa a relação entre a concentração de adsorvato e o seu acúmulo na superfície do adsorvente. [63]

Uma isotérmica de adsorção é uma curva que representa a relação entre a quantidade da substância adsorvida ( $q_e$ ) por unidade de massa de adsorvente e a concentração da substância em solução ( $C_e$ ) em equilíbrio, a temperatura e pH constantes. [64] A quantidade de poluente adsorvido no tempo  $t$ ,  $q_t$  (mg.L<sup>-1</sup>), e a eficiência da remoção do mesmo poluente,  $RE$  (%), podem ser calculadas pelas equações 1 e 2, respetivamente.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m} \quad \text{Equação 1}$$

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

em que  $C_0$  é a concentração inicial do poluente na solução (mg.L<sup>-1</sup>),  $C_t$  é a concentração do poluente na solução no tempo  $t$  (mg.L<sup>-1</sup>),  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a massa de adsorvente utilizada (mg). [65] Há um grande número de modelos de isotérmicas que analisam os parâmetros de equilíbrio num processo de adsorção. [61] Os modelos mais comuns para a adsorção de metais pesados são o de Langmuir e o de Freundlich, de forma que serão referidos mais detalhadamente.

As isotérmicas de adsorção são extremamente úteis, pois permitem obter informações sobre o mecanismo do processo de adsorção. Com o estudo das isotérmicas é possível avaliar a capacidade que os adsorventes têm para cada molécula (adsorvato), e identificar os diferentes mecanismos de adsorção, permitindo escolher o sólido mais adequado para cada aplicação. Assim, é essencial classificar os tipos de isotérmicas mais comuns para os sistemas de adsorção. [65], [66]



## Isotérmica de Langmuir

O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamada, numa superfície com número finito de sítios ativos com uma energia de adsorção homogénea, ou seja, nenhuma adsorção adicional pode ocorrer num mesmo sítio [67]. A teoria de Langmuir tem por base o facto de a adsorção ocorrer em superfícies homogéneas, e que a capacidade de uma partícula de ser adsorvida depende da ocupação dos locais adjacentes. Este tipo de adsorção dá-se sem interação entre as moléculas adsorvidas. [68]

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 3}$$

A equação de Langmuir (equação 3) na qual  $K_L$  representa a constante de Langmuir ( $L \cdot mg^{-1}$ ) e  $q_{max}$  representa a capacidade máxima de adsorção (monocamada) ( $mg \cdot g^{-1}$ ), é a que melhor se adequa para descrever materiais microporosos. Inicialmente este modelo foi proposto de forma a descrever e quantificar processos de sorção em locais específicos do adsorvente.

Atualmente é usado para descrever processos de adsorção física e química, baseando em algumas suposições, sendo estas: (i) o número finito de locais ativos; (ii) cada sítio ativo interage apenas com uma molécula de adsorvato, possuindo igual afinidade para adsorção; (iii) as moléculas de adsorvato localizam-se nos sítios ativos, ocorrendo saturação do adsorvente quando estes são totalmente ocupados; (iv) os sítios ativos são energeticamente homogéneos; (v) não há qualquer interação entre moléculas adsorvidas adjacentes; (vi) adsorção por monocamada.

## Isotérmica de Freundlich

O modelo de Freundlich não assume que as energias de adsorção, em diferentes locais o adsorvente, sejam homogéneas. É um modelo que se adequa à adsorção multicamada, para adsorventes com superfície heterogénea e uma distribuição uniforme do calor de adsorção. O modelo considera que os iões metálicos podem ser acumulados na superfície do adsorvente formando multicamadas. Assim, a capacidade adsortiva é relacionada à concentração de iões metálicos em equilíbrio na solução, através da relação [65], [66]

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n_F}} \text{ Equação 4}$$

onde  $K_F$  é a constante de Freundlich e  $1/n_F$  é o fator de heterogeneidade (quando  $n_F > 1$ , a isotérmica é favorável e quando  $n_F < 1$ , é desfavorável). Este modelo foi o primeiro a descrever a adsorção não ideal e reversível, sem estar restrita à formação de monocamada, podendo ser aplicado em adsorção multicamada e superfícies de adsorção heterogêneas. Apesar deste modelo descrever a adsorção em superfícies heterogêneas, onde os sítios ativos com maior energia são ocupados primeiro, é bastante criticado pois apresenta grandes limitações de base termodinâmica. [67], [68]

### 1.4.3. Adsorventes

Nos países em desenvolvimento há grande necessidade de usar materiais de baixo custo nos processos de remoção de contaminantes de águas e efluentes. A seleção do adsorvente adequado depende de vários fatores como: concentração e tipo do contaminante, destino final da água tratada entre outros fatores técnicos, económicos e ambientais. [71]

A procura de um material alternativo para ser usado como adsorvente tem motivado investigadores a melhorar as condições de modo a produzir adsorventes mais “verdes” com o menor custo possível. Alguns dos adsorventes já utilizados são o carvão ativado, derivados de celulose, quitosano (derivado da quitina presente na casca de camarão), aluminas, géis de sílica, zeólitos e argilas. [58], [72] Entretanto, para além do custo é preciso avaliar criteriosamente outros fatores como disponibilidade desses materiais no mercado, a regeneração ou destino do adsorvente após seu uso, reações paralelas durante a adsorção, entre outros.

Neste trabalho, foram utilizados COFs como adsorventes, de modo que serão abordados em maior pormenor nas secções seguintes.

## 1.5. Estruturas Orgânicas Covalentes (COFs)

O surgimento e desenvolvimento da química reticular deu origem a uma outra classe de materiais, os COFs, estruturas orgânicas covalentes (do inglês *Covalent Organic Frameworks*), inteiramente orgânicos, constituídos essencialmente por elementos leves da tabela periódica (H, B, C, N e O). Os blocos de construção dos COFs ligam-se covalentemente, formando uma rede cristalina tridimensional comparativamente mais forte e robusta. [73], [74] Os COFs têm vindo recentemente a despertar a curiosidade

da comunidade científica pelas características invulgares que apresentam e pelo potencial que demonstram na construção de materiais específicos, altamente singulares e com precisão espacial à escala atômica. [75]

A direccionalidade e a força de ligação características das ligações covalentes permitem, realmente, a formação de estruturas orgânicas, em que é possível controlar pormenorizadamente a estrutura e a cristalinidade do adsorvente, resultando em estruturas rígidas, de baixa densidade, altamente estáveis, de elevada resistência térmica e química, e de porosidade permanente e definida, ou seja, as principais características que um adsorvente deve ter. [76]

A apesar de serem bastante recentes, os COFs, como classe geral de materiais, começam, de facto, já a apresentar resultados capazes de competir, se não mesmo até ultrapassar, em termos de aplicações, os resultados obtidos por outras estruturas reticuladas e porosas já conhecidas, como é o caso dos zeólitos (pertencentes à classe de estruturas inorgânicas), dos MOFs (estruturas organometálicas) ou das várias subclasses de polímeros orgânicos desenvolvidas, como é o caso dos POPs (polímeros orgânicos porosos), PIMs (polímeros de microporosidade intrínseca), CMPs (polímeros microporosos conjugados), PAFs (estruturas porosas aromáticas), entre outros. [76], [77]

A estrutura da rede cristalina final de um COF depende da geometria dos blocos estruturais escolhidos. Os blocos estruturais consistem em monómeros multifuncionais, de estrutura bem definida, que se ligam entre si, através de ligações covalentes de maior ou menor reversibilidade, formando estruturas regulares que se repetem em duas ou três dimensões. A condensação de monómeros de diferentes geometrias produz estruturas de topologias distintas, o que resultará em poros de diferentes formatos, distribuições e tamanhos gerais. [79]

### **1.5.1. Síntese de COFs**

Os COFs sintetizados através de reações de autocondensação de ácidos borónicos ou de condensação entre ácidos borónicos e poliálcoois, podem apresentar luminescência, no entanto são instáveis na presença de moléculas de água devido à natureza deficiente dos eletrões do boro. [80] Vários outros tipos de ligação química têm vindo a ser explorados para sintetizar novos COFs com novas propriedades e funções. Os COFs baseados em imina apresentam estabilidade melhorada, mas a maioria é menos ou nada luminescente devido à dissipação da energia de excitação desencadeada pelos átomos de nitrogénio via transferência de eletrões foto-induzida. [80], [81], [82]

Destacam-se, de entre os quais, os de ligação imina, hidrazona, azina, imida e  $\beta$ -cetoenamina. [75] Os COFs do tipo imina são obtidos por condensação entre polialdeídos e poliaminas, por eliminação de água. São mais estáveis do que as estruturas anteriormente referidas, com base em ésteres borónicos, dado que são, regra geral, mais difíceis de hidrolisar, tornando-os por isso relativamente mais estáveis em meio aquoso. Quando os monómeros são aromáticos, a ligação C=N formada resulta, adicionalmente, num material com elevada ressonância eletrónica, com redes extensas de ligações duplas conjugadas, capazes de transportar carga.

Diferentes métodos sintéticos têm sido utilizados para a fabricação de COFs, incluindo solvotérmicos, ionotérmicos e mecanoquímicos, juntamente com aquecimento por micro-ondas e polimerização interfacial, conversão assistida por vapor e síntese sonoquímica. [83], [84], [85], [86]

Os COFs do tipo imina têm sido, dos mais requisitados em termos de investigação e exploração de novos materiais, tendo resultado, ao longo da última década, em estruturas covalentes com as mais variadas topologias, geometrias de poros e propriedades químicas. [75]

Os COFs do tipo  $\beta$ -cetoenamina são um caso particular de estrutura, no sentido em que, ao contrário dos anteriores, o processo de cristalização ocorre em dois passos diferentes. O primeiro passo consiste na formação de uma ligação imina C=N entre o aldeído e a amina, uma reação reversível. O segundo passo é irreversível, e consiste numa tautomerização cetoenólica, transformando a imina numa enamina. A tautomerização ocorre quando o aldeído utilizado como bloco de construção possui um grupo hidroxilo em posição adjacente ao grupo formilo (ou seja, ligado ao carbono- $\beta$ ). Um exemplo é o 1,3,5-triformilfloroglucinol (TFP), um trialdeído amplamente utilizado neste tipo de reações. No passo de tautomerização, ocorre uma migração de protão do grupo OH para o átomo de azoto, resultando na formação de um grupo carbonilo e de uma ligação dupla C=C. Como se trata de uma reação irreversível, os COFs deste tipo são especialmente resistentes quimicamente, mantendo a integridade estrutural mesmo nos ambientes mais drásticos de pH. [73] No entanto, são materiais tipicamente menos cristalinos do que os seus equivalentes na forma imina, devido à impossibilidade de haver correções conformacionais na rede uma vez ocorrida a tautomerização. [88]

### 1.5.2. Aplicações dos COFs

Os COFs, em geral, combinam um conjunto de propriedades físicas e químicas que são únicas entre as classes de estruturas orgânicas porosas, sendo estas a elevada cristalinidade, elevada área superficial, poros de tamanho e ambiente químico modificáveis, elevada estabilidade em vários tipos de solventes, e ainda uma enorme estabilidade térmica e física. Para além disto, a facilidade com que é possível manipular

todas as características do material, desde o tamanho dos poros à sua composição e interações específicas a nível interatômico, torna-os extremamente versáteis e adaptáveis a vários tipos de funções. Por estes motivos, estes materiais são vistos como promissores para o desenvolvimento e aplicação nos mais variados ramos científicos, tecnológicos e industriais. [75], [89]

De facto, é possível descobrir na literatura já uma vasta quantidade de COFs novos sintetizados ou modificados para aplicações tão diversas como separação e armazenamento de gases, catálise heterogénea, sensores químicos, libertação controlada de fármacos, extração seletiva de compostos para quantificação analítica, processos de troca-iónica, fotocondutibilidade, armazenamento de energia, condução de prótons ou adsorção de pesticidas e contaminantes para remediação de águas residuais e atmosfera. [75], [90]

### **Adsorventes**

Os COFs funcionais podem ser utilizados como adsorventes para a remoção de poluentes orgânicos tóxicos e iões metálicos de soluções aquosas, bem como para a captura de moléculas de gás.

Vários fatores contribuem para o bom desempenho de adsorção dos COFs. Em primeiro lugar, o esqueleto mesoporoso adaptável de COFs é bom para a difusão de adsorbatos e a exposição de mais locais de adsorção. Em segundo lugar, o tamanho de poro é uma grande vantagem, pois COFs com tamanho de poro uniforme podem apresentar seletividade de adsorção para diferentes adsorbatos. [91] Além disso, a modificação dos COFs enriquece-os com mais locais de adsorção para a adsorção seletiva e eficiente de poluentes. [92], [93], [94] A estrutura porosa e a baixa densidade dos COFs também os tornam um captador de gás promissor.

### **Membranas de Filtração**

Devido aos nanocanais e aos poros, ordenados e ajustáveis dos COFs, estes tornam-se alternativas promissoras de construção de materiais de membrana para separação. Em comparação com as membranas convencionais compostas de polímeros amorfos, as membranas baseadas em COFs com canais de poros exclusivos podem aumentar em grande escala a permeabilidade e seletividade no tratamento de água e separação de gases. No entanto, apesar de ser algo promissor, o estudo de membranas à base de COFs para separação ainda está longe de sua aplicação industrial. [95]

Diversas estratégias foram adotadas para fabricar membranas baseadas em COFs. Como estes são geralmente fabricados na forma de pó, as membranas podem ser fabricadas incorporando os COFs numa matriz de polímero ou depositando-os em suportes. No entanto, o efeito de cobertura de polímeros, a baixa cristalinidade e a má adesão dos COFs ao suporte podem desfavorecer o desempenho de separação de membranas baseadas nestes compostos. Além disso, é muito complicado alinhar firmemente os canais de poros dos COFs em pó na direção vertical à superfície da membrana para a peneiração de moléculas/iões alvo. [93], [94]

### **Sensores Químicos**

COFs com características de luminescência são potenciais sensores químicos para a deteção seletiva de muitos tipos de poluentes, incluindo catiões, aniões e compostos orgânicos. A interação da molécula hóspede e a parede do poro dos COFs pode levar à extinção ou à intensificação da fluorescência, que por sua vez pode ser observada visualmente ou espectroscopicamente. No entanto, os estudos utilizando a luminescência de COFs como sensores químicos ainda estão no início. [75]

### **Catalisadores**

No campo da proteção ambiental, os catalisadores baseados em COFs são normalmente utilizados na foto catálise ou reação electro catalítica para a conversão de energia limpa (por exemplo, redução de CO<sub>2</sub> e produção de H<sub>2</sub>) ou degradação de poluentes. Para aumentar a atividade catalítica, os catalisadores baseados em COFs podem ser construídos de várias formas. Para COFs livres de metal, a sua atividade catalítica pode estar relacionada aos heteroátomos (por exemplo, N, P e S) das porções funcionais na sua estrutura. [98] Para COFs contendo metais, geralmente são os iões metálicos na estrutura macrocíclica que desempenham o papel de catalisador. [99] Para sistemas híbridos, o efeito sinérgico entre os COFs e os materiais de suporte condutores (por exemplo, grafeno e nanotubo de carbono) aumenta a atividade catalítica. [95]

## 2. Parte Experimental

### 2.1. Materiais e Equipamentos

Neste capítulo são detalhados os procedimentos experimentais relativos à síntese das estruturas orgânicas covalentes (COFs) e respetiva caracterização. Também serão descritas as experiências de adsorção de poluentes realizadas e relatadas as curvas de calibração de cada metal.

#### 2.1.1. Reagentes

Para a realização das experiências de adsorção foram usados os seguintes sais: nitrato de cobre (II) semi penta-hidratado ( $\geq 99\%$ ,  $Cu(NO_3)_2 \cdot 2.5H_2O$ ), fornecido pela Chem-Lab, o nitrato de chumbo (II) ( $\geq 99.0\%$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ) proveniente de José Manuel Gomes dos Santos, Lda., o nitrato de níquel (II) hexa hidratado (cristais,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) e o nitrato de cádmio (II) tetra hidratado ( $\geq 99.0\%$ ,  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ); os dois últimos sais foram fornecidos pela Riedel-de Haën.

Para a síntese do 1,3,5-triformilfloroglucinol (TFP) foram utilizados o floroglucinol (anidro, 98%) da Alfa Aesar, hexametenotetramina (HMTA) (99,5%) fornecido pela Fluka, o ácido trifluoroacético da Fluorochem e o ácido clorídrico (37%) adquirido da Fisher Chemicals.

Na síntese dos COFs, utilizaram-se o ácido 4,4'-diamino-[1,1'-bifenil]-2,2'-dissulfónico ( $Bd(SO_3H)_2$ ), o 3,3'-dinitrobifenil-4,4'diamina ( $Bd(NO_2)_2$ ) fornecidos pela Fluorochem, ácido acético glacial (99%+) da Chem-Lab e o mesitileno (98%+) da Alfa Aesar.

#### 2.1.2. Instrumentação

As análises por infravermelho foram realizadas num espectrofotómetro Agilent Technologies Cary 630 FTIR, equipado com refletância total atenuada (ATR), na gama de número de onda de  $650\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

As análises termogravimétricas foram realizadas num aparelho Nietzsche Tarsus TG 209 F3, em cadinho de  $Al_2O_3$ , com purga de azoto, com um fluxo de  $50\text{ mL min}^{-1}$ , a uma velocidade de varrimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ .

A quantificação dos metais pesados em estudo foi executada por espectrofotometria de absorção atómica em chama num aparelho Unicam Solaar 939.

Durante o período de adsorção, as soluções foram mantidas numa incubadora Labwit model ZWY-100H.

## 2.2. Síntese de COFs

Os procedimentos adotados na síntese dos COFs preparados no decurso deste projeto foram baseados nos procedimentos descritos previamente por T. Machado. [88]

Para a realização deste projeto foram preparados dois COFs partindo de 1,3,5-triformilfloroglucinol (TFP) e duas diaminas com grupos funcionais distintos, através da utilização de derivados da benzidina. Um dos compostos é o  $TpBd(SO_3H)_2 - COF$ , obtido por reação com  $(Bd(SO_3H)_2)$ , contendo grupos sulfónicos. O outro composto foi o  $TpBd(NO_2)_2 - COF$ , obtido por reação com  $(Bd(NO_2)_2)$ , contendo grupos nitro.

### 2.2.1. Síntese do TFP

Um dos monómeros mais utilizados na síntese de COFs deste tipo é o 1,3,5-triformilfloroglucinol (TFP). Trata-se de um trialdeído com geometria trigonal planar, de grupo pontual de simetria  $C_3$ , com cor característica rosa salmão e granulação fina. Por condensação com uma amina, é formada uma ligação imina, que tautomeriza a  $\beta$ -cetoenamina por migração do protão do grupo hidroxilo que se encontra em posição  $\beta$  relativamente à ligação C=N.

O TFP é muito utilizado pois, para além da sua estrutura simples, é de modo geral fácil de sintetizar e é extremamente reativo, permitindo a obtenção de COFs em condições relativamente suaves de reação. Deste modo, decidiu-se inicialmente preparar COFs do tipo  $\beta$ cetoenamina, tendo por base TFP, por reação com diaminas que apenas diferiam no seu grupo funcional.

O 1,3,5-triformilfloroglucinol **1.1** foi sintetizado a partir da reação entre o floroglucinol e a hexametenotetramina (HMTA), em refluxo de ácido trifluoroacético, durante 2,5 h, seguido de adição controlada de ácido clorídrico, como descrito por Chong et al. [100] (Figura 2.1 adaptado de [88]). O produto final foi obtido sob a forma de um sólido fino alaranjado, com um rendimento de 17%.



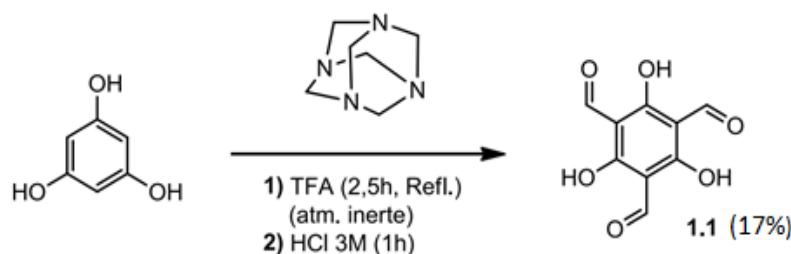


Figura 2.1- Representação esquemática da síntese do 1,3,5-triformilfloroglucinol (adaptado de [88]).

## Procedimento

Num balão de fundo redondo de duas tubuladuras, foram dissolvidos floroglucinol (3,0 g, 23,8 mmol) e hexametilenotetramina (7,5 g, 52,8 mmol) em ácido trifluoroacético (45 mL). A mistura foi colocada em refluxo, sob atmosfera inerte e com agitação magnética, durante 2,5h. Em seguida, mantendo as mesmas condições, foi adicionado ácido clorídrico 3 M (75 mL), gota a gota, através de um funil de adição controlada, durante 1 h. Após arrefecimento, a mistura foi filtrada em cama de celite, e o produto extraído com 4 porções de diclorometano (75 mL) e 2 porções de clorofórmio (75 mL). A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e filtrada. Após evaporação do solvente, o produto foi lavado com etanol quente, obtendo-se um sólido fino alaranjado com um rendimento de 17%

### 2.2.2. Síntese de COFs Funcionalizados de Base TpBd-COF

Foram então sintetizadas novas estruturas, de base TpBd-COF, partindo de TFP e de dois derivados de benzidina funcionalizados, utilizando assim um método de pré-síntese. Indo ao encontro do objetivo principal deste projeto, que se baseia no estudo da variação da dinâmica de adsorção dos metais pesados a partir dos diferentes grupos funcionais destes COFs, induzida pelo novo ambiente químico criado à superfície dos poros.

A benzidina (Figura 2.2) é uma molécula cujas dimensões permitem a introdução de vários tipos de grupos funcionais, nos seus anéis aromáticos, sem que seja comprometida a integridade da cristalização do COF. Como a benzidina é uma diamina rígida, dará origem a COFs tendencialmente mais cristalinos.

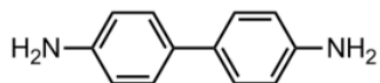


Figura 1.2- Estrutura molecular da Benzidina.

Decidiu-se, deste modo, utilizar a benzidina como “esqueleto” base dos COFs funcionalizados por via pré-sintética. No entanto, não foi realizada a síntese para obter a benzidina substituída com os grupos funcionais  $-SO_3H$  e  $-NO_2$ , uma vez que estes compostos se encontravam disponíveis em laboratório.

Foram então utilizados, respetivamente, o ácido ( $Bd(SO_3H)_2$ ) (Figura 2.3) e o ( $Bd(NO_2)_2$ ) (Figura 2.4) na síntese destes COFs. De seguida, optou-se pela síntese dos COFs através do método solvotérmico convencional.

Estas diaminas possuem os seus grupos funcionais em posição meta relativamente ao grupo  $-NH_2$ , assegurando um menor impedimento estérico durante o processo de polimerização com o trialdeído (Figura 2.5 adaptado de [88]).

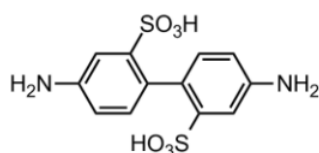


Figura 2.2- Estrutura molecular do ácido ( $Bd(SO_3H)_2$ ).

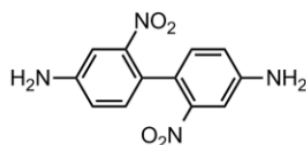


Figura 2.3- Estrutura molecular do ( $Bd(NO_2)_2$ )

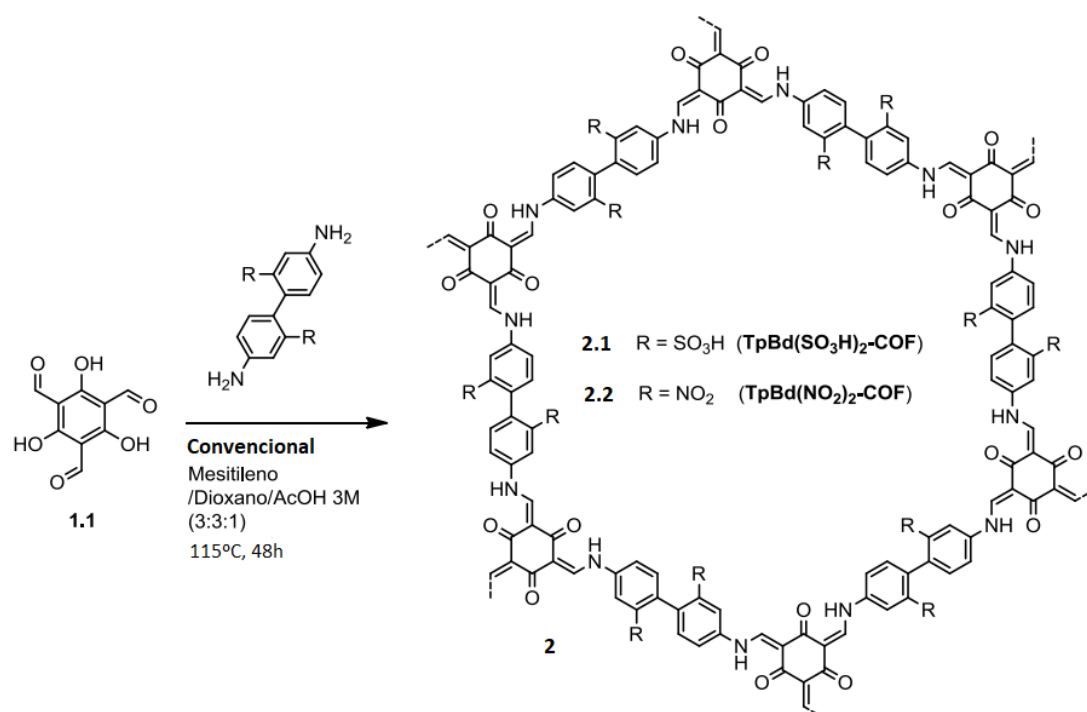


Figura 2.4- Representação esquemática da síntese de COFs (adaptado de [88]).

## Procedimento

Num balão de fundo redondo, foram dissolvidos 1,3,5-triformilfloroglucinol (0,12 g, 0,6 mmol, 1 eq.) e uma mistura de benzidina e da diamina funcionalizada respetiva (quantidade molar total 0,9 mmol, 1,5 eq.) numa mistura de mesitileno/dioxano/ácido acético 3 M (3:3:1 v/v/v) (7 mL). A mistura foi submetida a ultrassons, durante aproximadamente 15 minutos, para desgaseificação e homogeneização, e colocada em refluxo, sob atmosfera inerte e com agitação magnética, a 115 °C, durante 48 h. Após arrefecimento, o sólido obtido foi lavado com porções alternadas de acetona e água, até se verificar a ausência de coloração no filtrado. O composto foi submetido a purificações sucessivas por Soxhlet, em refluxo de THF e de acetona, durante 24 h cada.

## 2.3. Adsorção de Poluentes

Os COFs têm-se revelado promissores em aplicações de remoção de contaminantes de águas residuais. Estes compostos apresentam como principais vantagens, uma elevada versatilidade de síntese e porosidade constante, características que permitem controlar o ambiente químico com precisão ao nível atómico e lhes conferem uma seletividade sem precedentes na captura de compostos específicos. Uma vez que apresentam grande estabilidade térmica e química têm a capacidade de resistir

a vários solventes e a condições drásticas, tornando possível, por exemplo, a remoção de adsorvatos presentes nos poros, para efeitos de reutilização, sem danificar a estrutura do sólido. Além disso, a facilidade em sintetizar COFs compósitos, em matrizes poliméricas ou inorgânicas, permitem projetar estruturas mais elaboradas, especializadas e seletivas de filtração e separação.

Neste capítulo são descritos os testes de adsorção de quatro metais diferentes, sendo estes o cobre, chumbo, níquel e cádmio, em meio aquoso utilizando dois COFs.

Foram realizados três estudos, onde se variou a matriz das soluções de metais com o intuito de verificar em que condições os COFs tinham melhor desempenho. Posto isto, as matrizes utilizadas foram, água com 0,5% de ácido nítrico, água com 4% de ácido nítrico e por último, utilizou-se apenas água para preparar as soluções dos respetivos metais. Em todas as soluções utilizou-se água Millipore.

### **2.3.1. Estudos de Adsorção de Metais Pesados**

Os efeitos da interação dos COFs com os metais pesados foram determinados através de espectrofotometria de absorção atômica em chama, sendo que, para cada metal, foram preparadas soluções aquosas a diferentes concentrações, às quais de seguida foi adicionado aproximadamente 10 mg de COF. Estas soluções foram mantidas a 25 °C, a 450 rpm de agitação, por 48 horas numa incubadora. Concomitantemente, para cada uma das soluções a estudar, foi feito também um branco de modo a ter um meio de comparação.

O estudo da interação metal-COF foi realizado em três condições diferentes, como foi referido anteriormente, isto é, inicialmente a matriz do meio era uma solução de 0,5% de ácido nítrico, de seguida, utilizou-se uma solução de 4% de ácido nítrico, e por último a matriz das soluções continha apenas água Millipore. Este estudo foi realizado com o intuito de averiguar em que condições eram absorvidas maiores quantidades de iões metálicos.

No decorrer da fase experimental, foram-se observando grandes oscilações nos valores, tanto na quantidade absorvida de metal como na eficiência de remoção. Chegou-se à conclusão que uma possibilidade para isto estar a ocorrer, era o facto de uma grande quantidade de COF ficar à superfície da solução, influenciando assim os resultados. Deste modo, o terceiro estudo realizado, sofreu alterações no procedimento com o intuito de obter melhores resultados. Desta forma, o COF foi introduzido em sacos porosos e colocado de seguida nas soluções metálicas, evitando que este chegasse à superfície das soluções.

## 3. Resultados Obtidos e Discussão

### 3.1. COFs Sintetizados

Foram realizadas quatro sínteses sucessivas de modo a obter composto suficiente para todos os estudos. Os compostos obtidos são pós e apenas diferem na sua cor, em que o COF com grupos sulfônicos apresenta uma cor acastanhada e o COF com os grupos nitro apresenta uma cor vermelha viva.



Figura 3.1- COF com grupos sulfônicos e COF com grupos nitro, respetivamente.

### 3.2. Caracterização de COFs

As estruturas orgânicas covalentes (COFs) sintetizadas foram submetidas a vários processos de caracterização. Este capítulo detalha os dados e a informação adquirida para o  $TpBd(SO_3H)_2 - COF$  e o  $TpBd(NO_2)_2 - COF$  após análise por espectroscopia de infravermelho e termogravimetria.

#### 3.2.1. Espectroscopia de Infravermelho

Os COFs sintetizados no decurso deste projeto foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), em modo de refletância total atenuada (ATR), com o intuito de aferir a formação de novas ligações. Os espectros dos COFs foram comparados com os respetivos reagentes de reação.

As seguintes figuras mostram os espectros dos COFs de base TpBd-COF funcionalizados com os grupos ácido sulfônico e nitro,  $TpBd(SO_3H)_2 - COF$  e

*TpBd(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> – COF*, respetivamente. Estes espectros foram comparados com os espectros de TFP e das diaminas utilizadas nas respetivas sínteses.

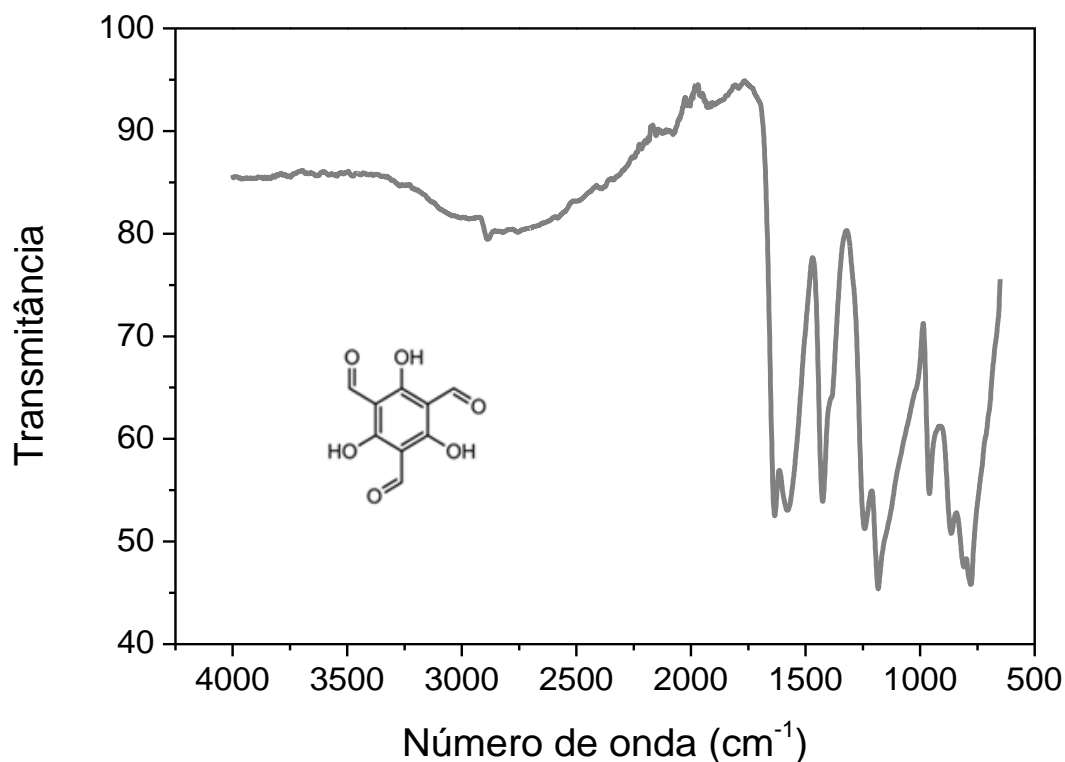


Figura 3.2- Espectro de IV do TFP e respetiva estrutura química.

O TFP apresenta uma banda larga entre, aproximadamente, os 3000 e os 2500 cm<sup>-1</sup>, que corresponde à elongação do grupo aldeído. Apresenta também, um pico referente às elongações C=O por volta dos 1670 cm<sup>-1</sup> e uma banda referente às ligações C=C a cerca de 1650 cm<sup>-1</sup>. Por último, a partir dos 1500 cm<sup>-1</sup> encontra-se a zona da impressão digital do composto, figura 3.2

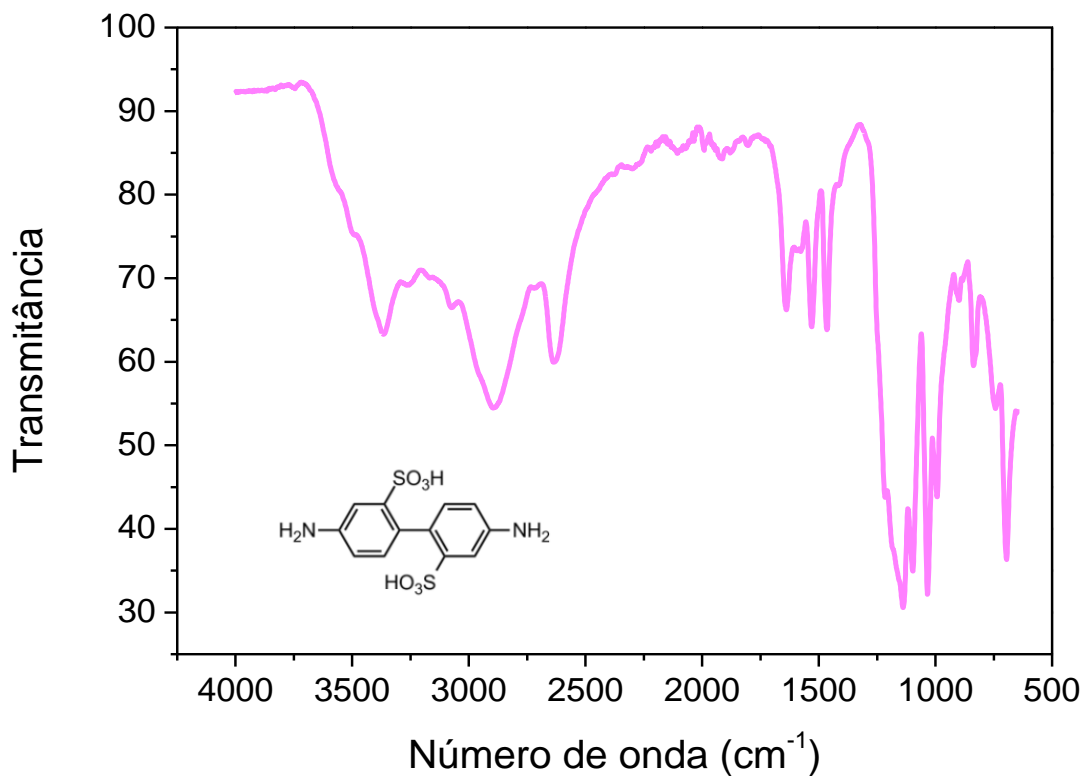


Figura 3.3- Espectro de IV do  $Bd(SO_3H)_2$  e respetiva estrutura química.

No espectro de IV do  $Bd(SO_3H)_2$  (Figura 3.3) observa-se desde os 3560 aos 2500  $cm^{-1}$  as bandas características das elongações C-H dos aneis aromáticos e elongações N-H e O-H. Uma vez que esta banda é muito larga é possível estar a ocorrer a sobreposição dos grupos da amina e dos grupos  $SO_3H$ , maioritariamente afetado pelo grupo OH. De seguida encontramos, por volta dos 1680  $cm^{-1}$  as elongações C=C do anel aromático. E por último, depois dos 1500  $cm^{-1}$ , entramos na zona da impressão digital da diamina.

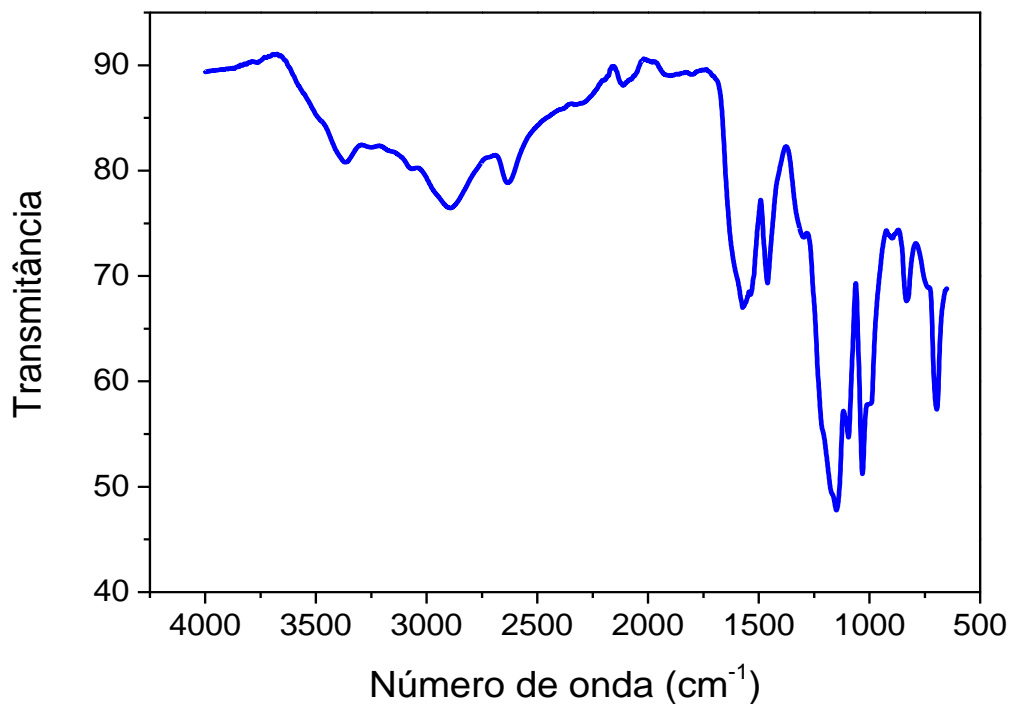


Figura 3.4- Espectro de IV do  $TpBd(SO_3H)_2 - COF$ .

No espectro do  $TpBd(SO_3H)_2 - COF$  (Figura 3.4), observa-se uma banda larga dos 3500 aos 2500  $cm^{-1}$ , com menor intensidade que as obtidas nos espectros anteriores, pois deixamos de ter ligações  $NH_2$  e passamos a ter apenas ligações  $NH$ , em consequência da transformação de uma amina em enamina. Para além disto, deixamos de ter grupos  $OH$  e passamos a ter apenas  $C=O$ , por volta dos 1680  $cm^{-1}$  sobrepostas às ligações  $C=C$  que se mantiveram da amina.



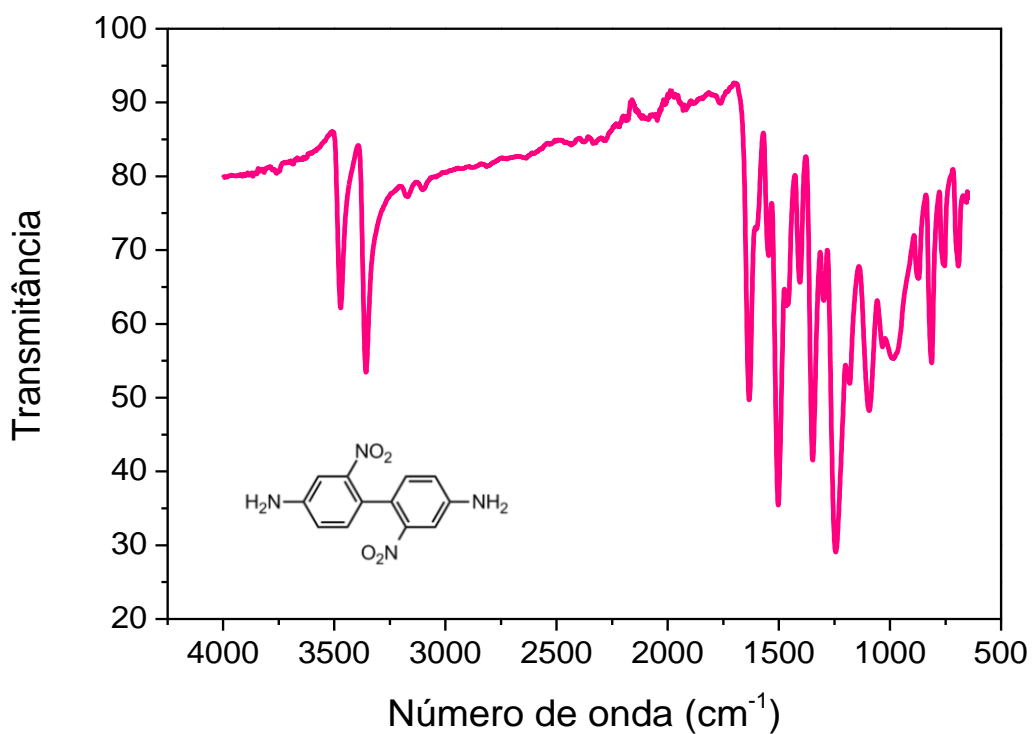


Figura 3.5- Espectro de IV do  $Bd(NO_2)_2$  e respetiva estrutura química.

A Figura 3.5 apresenta o espectro de IV do  $Bd(NO_2)_2$ . É possível observar dois picos na gama de número de onda de 3500 - 3250  $cm^{-1}$  relativos às elongações NH e CH do anel aromático. Também é possível observar dois picos entre os 1680 e os 1500  $cm^{-1}$  relativos às elongações N=O e C=C do anel aromático.

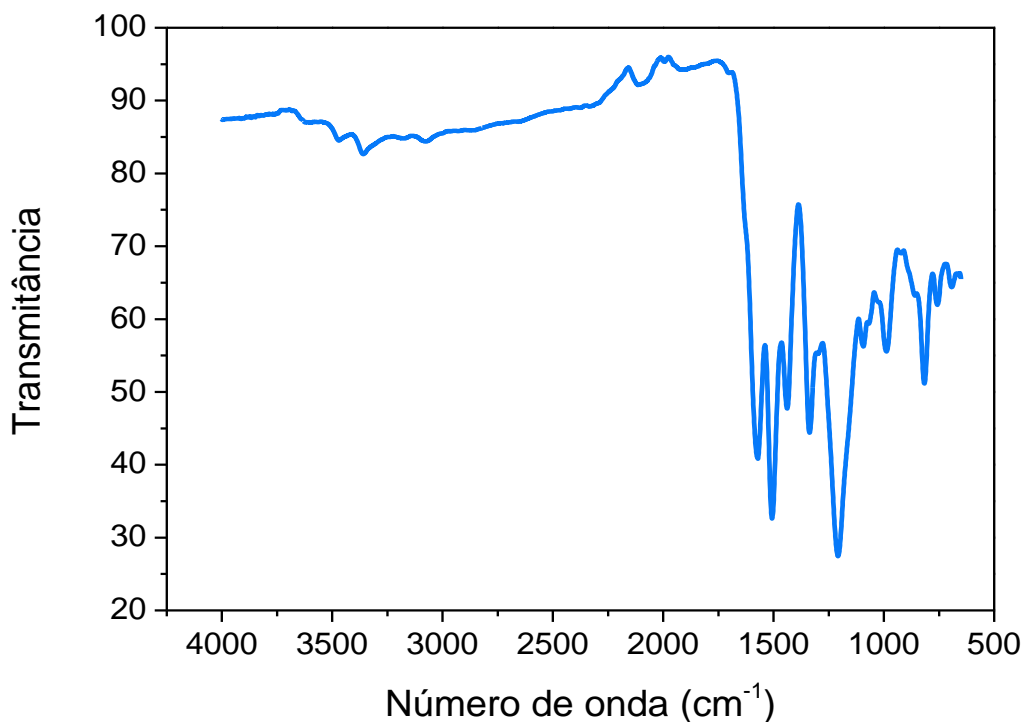


Figura 3.6- Espectro de IV do  $TpBd(NO_2)_2 - COF$ .

À semelhança do  $TpBd(SO_3H)_2 - COF$ , no espectro do  $TpBd(NO_2)_2 - COF$  (Figura 3.6) verifica-se que a banda presente entre os 3500 e os 3000  $cm^{-1}$  perde intensidade pois deixamos de ter  $NH_2$  e passamos a ter apenas  $NH$ . Nos 1680  $cm^{-1}$  encontra-se ainda presente o sinal das ligações  $C=C$  do aromático da amina.

Após a análise detalhada dos espectros de IV é possível concluir que a funcionalização de ambos os COFs foi efetuada com sucesso.

### 3.2.2. Termogravimetria

A estabilidade térmica dos diferentes COFs sintetizados foi avaliada por análise termogravimétrica (TGA). Todas as perdas de massa encontradas são confirmadas pelo respetivo dTG.

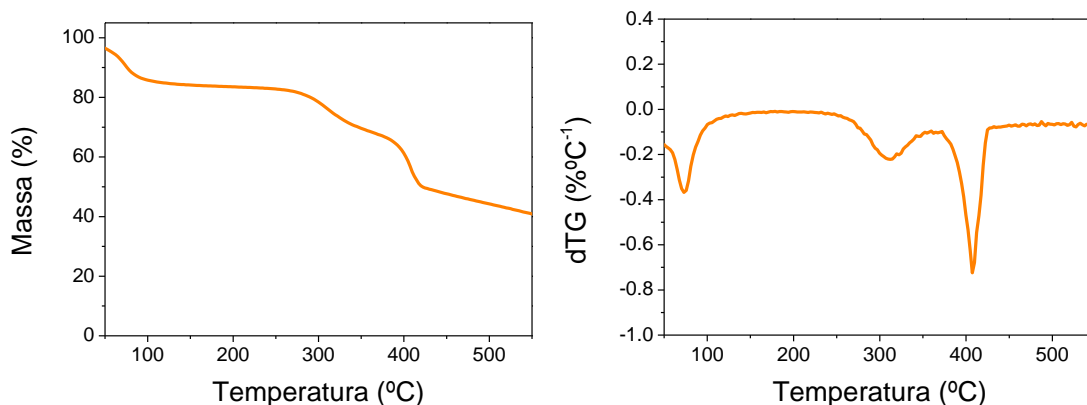


Figura 3.7- Termograma e respetivo dTG de  $TpBd(SO_3H)_2 - COF$ .

Da análise do termograma referente ao  $TpBd(SO_3H)_2 - COF$  (Figura 3.7) é possível observar uma perda de massa até cerca dos 100°C que se deve à secagem do composto, isto é, à perda de água. Esta perda de massa era prevista uma vez que o composto não foi sujeito a nenhum tipo de secagem após a sua síntese. Observa-se ainda outra perda de massa, com duas etapas, a começar, aproximadamente, nos 280°C e a terminar nos 400°C. Da análise dos dTGs, podemos verificar que a temperatura de degradação máxima ocorre às temperaturas de 310°C e 407°C. As transições térmicas podem ser justificadas pelas quebras de ligações, originando a libertação de moléculas mais voláteis como  $SO_3$  e  $SO_2$ . Uma vez que, para o  $TpBd(SO_3H)_2 - COF$ , a lavagem por Soxhlet não foi muito eficiente, é provável que nesta perda de massa também esteja a ocorrer a libertação de impurezas.

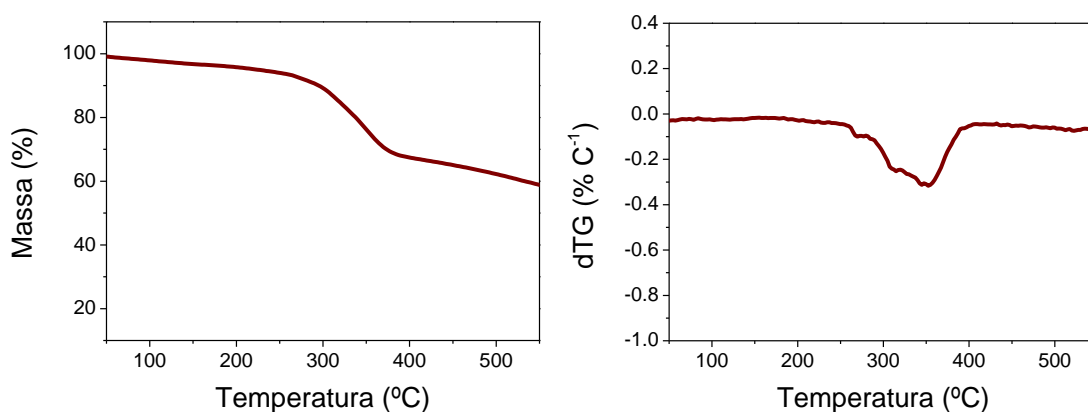


Figura 3.8- Termograma e respetivo dTG de  $TpBd(NO_2)_2 - COF$ .

Relativamente ao  $TpBd(NO_2)_2 - COF$  (Figura 3.8), verificamos uma ligeira perda de massa até, aproximadamente,  $250^\circ C$ , que se deve a perdas de águas e possíveis impurezas ainda presentes no composto após a lavagem com Soxhlet. De seguida uma acentuada perda de massa, a uma temperatura de  $350^\circ C$ , provocada pela libertação de moléculas voláteis como  $NO_2$ .

### 3.3. Quantificação de Metais Pesados por Processos de Validação em Espectrofotometria de Absorção Atómica em Chama

A quantificação dos metais pesados em estudo foi realizada por espectrofotometria de absorção atómica em chama. Inicialmente, foi testado uma vasta gama de concentrações (1- 200 mg/L) de forma a identificar a gama analítica correspondente a cada metal, de forma a ser possível aplicar a lei de Beer-Lambert (Equação 5). Esta equação relaciona a absorvância ( $A$ ) de uma dada espécie, com a sua concentração ( $C$ ) através da seguinte expressão:

$$A = abC \text{ Equação 5}$$

onde  $a$  é a absortividade molecular (constante para cada espécie de solvente) e  $b$  a espessura do meio absorvente (no caso uma chama).

A espectrofotometria de absorção atómica é um método relativo pelo que requer a calibração analítica do equipamento a cada utilização. A reta de calibração é determinada através do sinal instrumental, absorvância (Abs.) em função da concentração do analito (em ppm).

Uma vez que foram realizados três estudos com matrizes diferentes, para cada um dos metais, as retas de calibração serão apresentadas em simultâneo, de forma a facilitar a leitura, Figura 3.9.

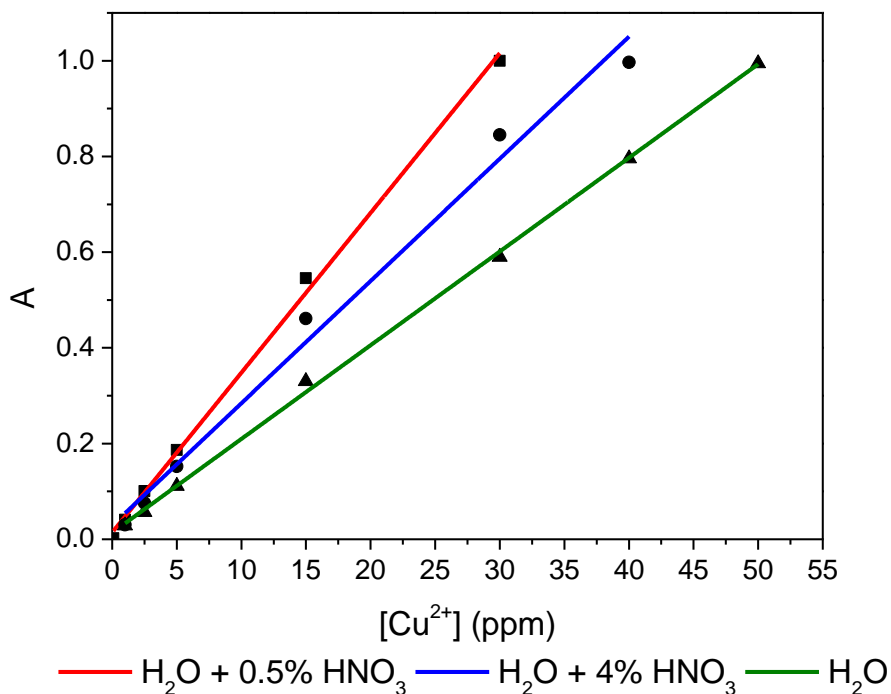


Figura 3.9- Curvas de calibração do  $Cu^{2+}$  para três estudos independentes realizados.

É possível observar que a presença de ácido nítrico no meio influencia de forma significativa o valor das absorvâncias do cobre, o que pode estar relacionado com a digestão da amostra e a presença de íons não hidrolisados. Contudo, em todos os casos estudados, verifica-se uma linearidade no sinal até uma concentração limite de 30, 40 e 50 ppm de  $Cu(II)$  para soluções aquosas de 0,5%, 4% e 0% de  $HNO_3$ , respectivamente.

Tabela 3.1- Parâmetros estatísticos das curvas de calibração de soluções aquosas de cobre.

	$b_0$	$SE(b_0)$	$b_1$ (ppm <sup>-1</sup> )	$SE(b_1)$ (ppm <sup>-1</sup> )	$R^2$
$H_2O + 0,5\% HNO_3$	0,014	0,010	0,033	$7,48 \times 10^{-4}$	0,9975
$H_2O + 4\% HNO_3$	0,029	0,028	0,026	0,013	0,9873
$H_2O$	0,014	0,007	0,020	$2,48 \times 10^{-4}$	0,9991

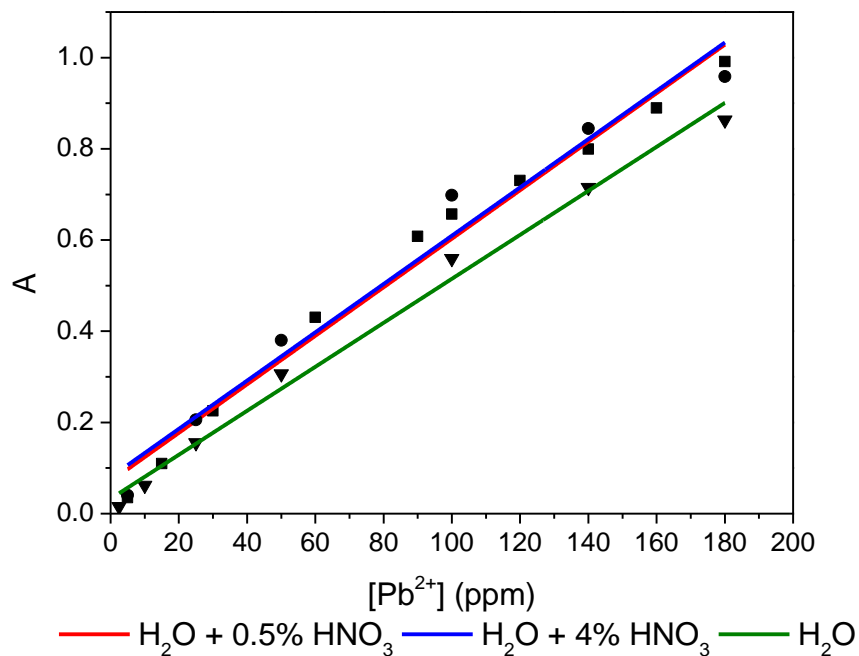


Figura 3.10- Curvas de calibração do  $Pb^{2+}$  para os três estudos realizados.

Na figura 3.10, que apresenta as curvas de calibração para soluções de íons de chumbo, em diferentes soluções aquosas, é visível uma quase sobreposição das curvas de calibração para as soluções contendo 0,5% e 4% de ácido nítrico. No entanto, existem diferenças relativamente às soluções em que na matriz apenas se utiliza água. Este metal apresenta linearidade no sinal a uma concentração de 180 ppm para todos os estudos realizados.

Tabela 3.2- Parâmetros estatísticos das curvas de calibração do chumbo.

	$b_0$	$SE(b_0)$	$b_1$ (ppm <sup>-1</sup> )	$SE(b_1)$ (ppm <sup>-1</sup> )	$R^2$
$H_2O + 0,5\% HNO_3$	0,063	0,026	0,0054	$2,47 \times 10^{-4}$	0,9814
$H_2O + 4\% HNO_3$	0,080	0,048	0,0053	$4,566 \times 10^{-4}$	0,9639
$H_2O$	0,033	0,019	0,0049	$2,008 \times 10^{-4}$	0,9897

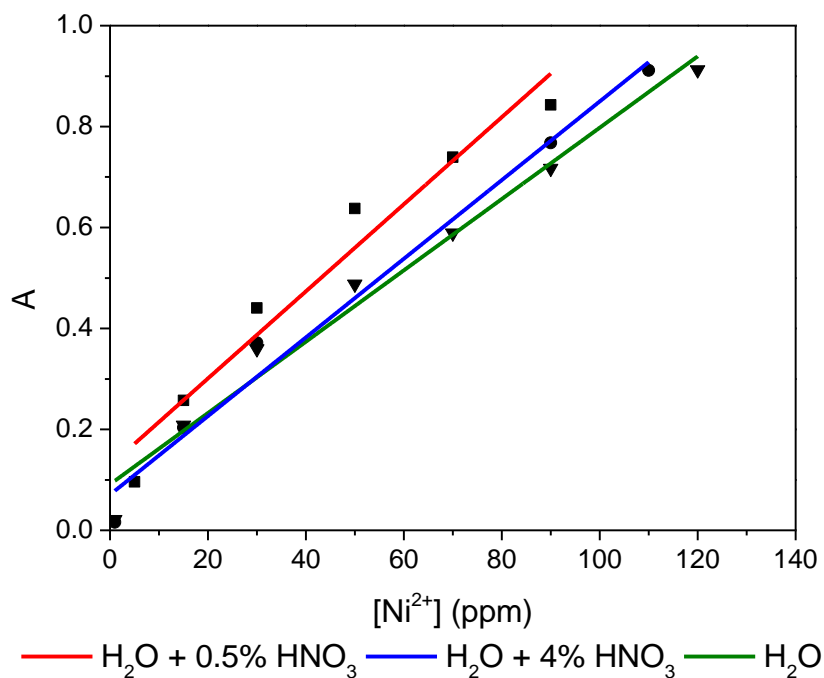


Figura 3.11- Curvas de calibração do  $Ni^{2+}$  para os três estudos realizados.

Tal como nas curvas de calibração anteriores, também nas curvas do níquel (Figura 3.11) se encontram algumas diferenças nas retas de calibração. Este metal apresenta linearidade no sinal até uma concentração de 100, 110 e 120 ppm, para soluções aquosas de ácido nítrico de concentração 0,5%, 4%, 0%, respetivamente.

Tabela 3.3- Parâmetros estatísticos das curvas de calibração do níquel.

	$b_0$	$SE(b_0)$	$b_1$ (ppm <sup>-1</sup> )	$SE(b_1)$ (ppm <sup>-1</sup> )	$R^2$
$H_2O + 0,5\% HNO_3$	0,065	0,046	0,008	$9,511 \times 10^{-4}$	0,9500
$H_2O + 4\% HNO_3$	0,128	0,049	0,009	$9,249 \times 10^{-4}$	0,9451
$H_2O$	0,091	0,031	0,007	$4,691 \times 10^{-4}$	0,9741

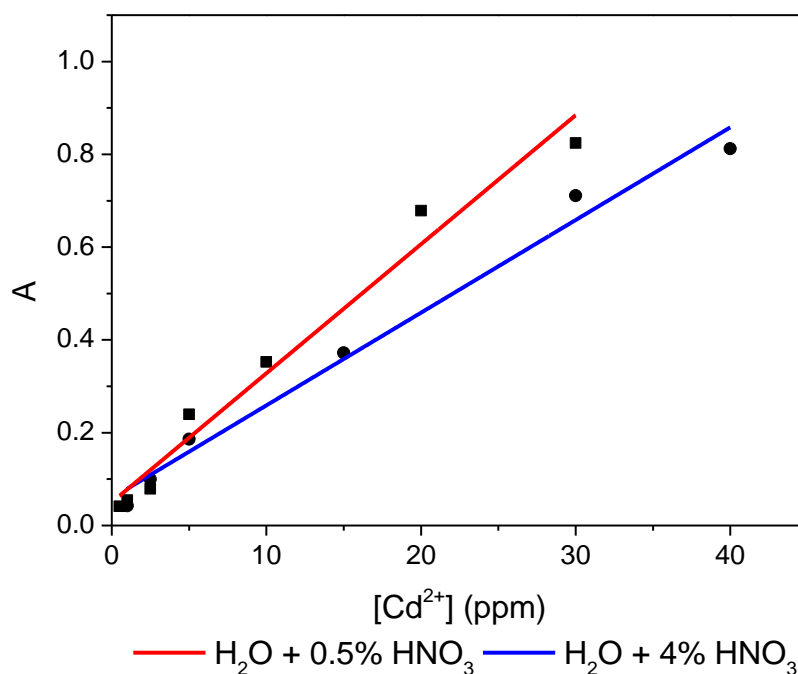


Figura 3.12- Curvas de calibração para o Cd<sup>2+</sup> para os dois estudos realizados.

O cádmio segue um comportamento semelhante aos outros íões metálicos, em termos de curvas de calibração (Figura 3.12), mostrando uma linearidade de sinal a concentração de 30 e 40 ppm, respetivamente, para os dois estudos realizados.

Tabela 3.4- Parâmetros estatísticos das curvas de calibração do cádmio.

	b <sub>0</sub>	SE(b <sub>0</sub> )	b <sub>1</sub> (ppm <sup>-1</sup> )	SE(b <sub>1</sub> ) (ppm <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
H <sub>2</sub> O + 0,5% HNO <sub>3</sub>	0,05	0,028	0,028	0,002	0,9706
H <sub>2</sub> O + 4% HNO <sub>3</sub>	0,059	0,025	0,02	0,001	0,9830

A tabela 3.5 apresenta o resumo das gamas analíticas para os quatro íões metálicos, nos ensaios onde a matriz continha apenas água Millipore.



Tabela 3.5- Representação da gama analítica utilizada para cada metal em estudo.

Metais Pesados	Gama Analítica (ppm)
Cobre	1 - 50
Chumbo	1 - 180
Níquel	1 - 120
Cádmio	1 - 40

### 3.4. Isotérmicas de adsorção

As equações dos modelos mais comuns de isotérmicas, Langmuir e Freundlich, foram ajustados aos dados experimentais das isotérmicas de sorção, utilizando um ajuste não linear. As curvas relativas às isotérmicas de adsorção do  $TpBd(SO_3H)_2 - COF$  para o cobre, chumbo, níquel e cádmio encontram-se nas figuras 3.13 a 3.16, respetivamente. Para facilitar a interpretação, apenas o modelo com melhor ajuste se encontra representado nos gráficos. Os parâmetros de ajuste encontram-se compilados na tabela 3.6.

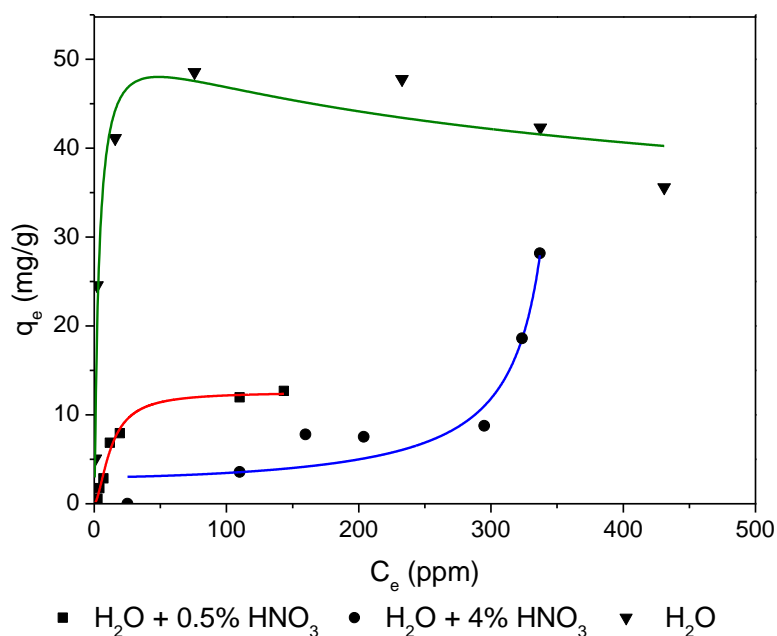


Figura 3.13- Isotérmicas de sorção para o cobre.

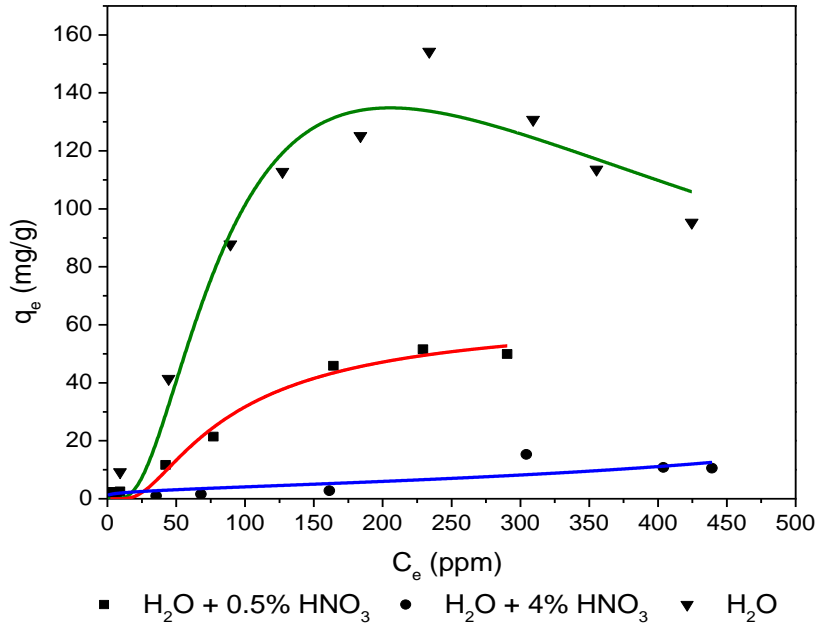


Figura 3.14- Isotérmicas de sorção para o chumbo.

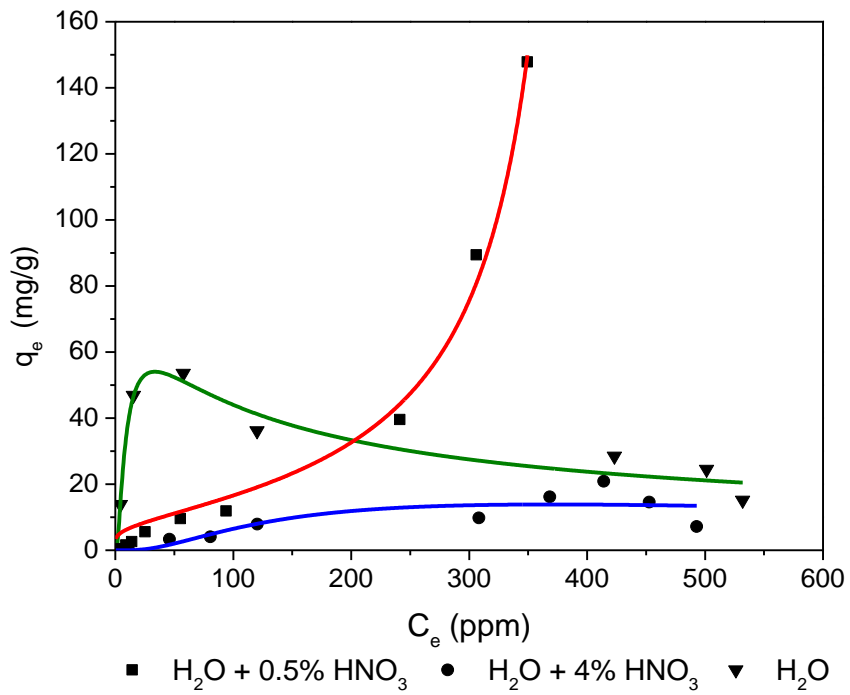


Figura 3.15- Isotérmicas de sorção para o níquel.

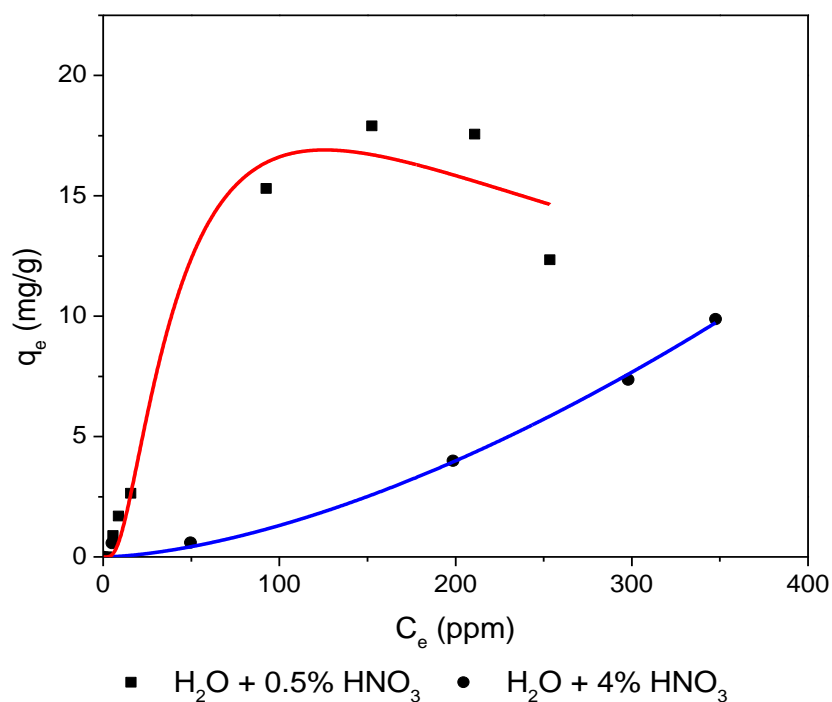


Figura 3.16- Isotérmicas de sorção para o cádmio.

Tabela 3.6- Parâmetros dos ajustes de isotérmicas de sorção para o  $TpBd(SO_3H)_2 - COF$ .

Estudo	Metal	Langmuir			Freundlich		
		$q_{max}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$ (mg/g)	$1/nF$	$R^2$
$H_2O + 0,5\% HNO_3$	Cobre	12,6	0,01	0,9902	-	-	-
$H_2O + 4\% HNO_3$		0,4	-9,9	0,9294	-	-	-
$H_2O$		37,4	-37,3	0,4738	9,6	0,9	0,9344
$H_2O + 0,5\% HNO_3$	Chumbo	18,5	-18,4	0,8649	64,2	-0,01	0,9870
$H_2O + 4\% HNO_3$		87,5	-86,8	0,6840	-	-	-
$H_2O$		9,7	-9,7	0,6196	$2,2 \times 10^{-6}$	0,1	0,9460
$H_2O + 0,5\% HNO_3$	Níquel	4,5	-4,2	0,9908	-	-	-
$H_2O + 4\% HNO_3$		-	-	-	$2,4 \times 10^{-4}$	0,2	0,6666
$H_2O$		-	-	-	0,3	0,3	0,9273
$H_2O + 0,5\% HNO_3$	Cádmio	0,06	372,2	0,9513	$5 \times 10^{-6}$	0,1	0,9695
$H_2O + 4\% HNO_3$		$2,3 \times 10^3$	$3,3 \times 10^{-7}$	0,9939	-	-	-

Após analisar os parâmetros de ajuste em detalhe é possível concluir que a matriz e o tipo de metal têm grande influência no desempenho deste  $TpBd(SO_3H)_2 - COF$ , dado que os resultados são bem distintos entre si. Considerando primeiramente o caso do cobre, é possível observar que na presença de ácido nítrico, aplica-se o modelo

de Langmuir, isto é a superfície do adsorvente é homogénea e tem pontos de adsorção definidos e de energias semelhantes, não existe interação entre moléculas de adsorvato, e a adsorção consiste numa monocamada, ou seja, só é adsorvida uma molécula por cada ponto de adsorção. Quando existe apenas água no meio aplica-se o modelo de Freundlich, o que significa que o fenómeno de adsorção será essencialmente de multicamada, o que evidencia que para além da influência das interações entre os grupos substituintes do COF e o adsorvato, também ocorrem interações intermoleculares adsorvato-adsorvato no processo de adsorção. Esta modificação do modelo de adsorção com o HNO<sub>3</sub>, também pode indicar que a adsorção é mais eficaz com os iões cobre não hidrolisados e, portanto, as interações eletrostáticas com os iões sulfonato são mais fortes.

Relativamente ao chumbo observa-se que a adsorção é essencialmente heterogénea e ocorre por multicamada quando a concentração de ácido nítrico é muito baixa. Aumentando a concentração deste observa-se que o COF passa a ter uma adsorção homogénea impedindo que mais chumbo seja adsorvido.

No caso do níquel encontra-se também uma adsorção heterogénea por multicamada. No entanto no caso em que se encontra no meio água e 0,5% de ácido nítrico, devido ao valor elevado de  $q_e$ , é possível que não se tenha atingido o valor crítico da curva daí aplicar-se o modelo de Langmuir neste caso.

Por último, na adsorção de cádmio aplica-se o modelo de Freundlich, explicando assim o fenómeno que acontece também nos outros metais. Já o modelo de Langmuir observa-se, possivelmente porque a adsorção das moléculas, em camadas superiores, se inicia antes da primeira camada estar completamente preenchida. Tal acontece devido ao processo cooperativo de adsorção, isto é, cada molécula já adsorvida ajuda na adsorção das próximas moléculas devido a interações entre elas.

As curvas relativas às isotérmicas de adsorção do  $TpBd(NO_2)_2 - COF$  para o cobre, chumbo, níquel e cádmio encontram-se nas figuras 3.17 a 3.20. Para facilitar a interpretação apenas o modelo com melhor ajuste se encontra representado nos gráficos. Os parâmetros de ajuste encontram-se compilados na tabela 3.7.

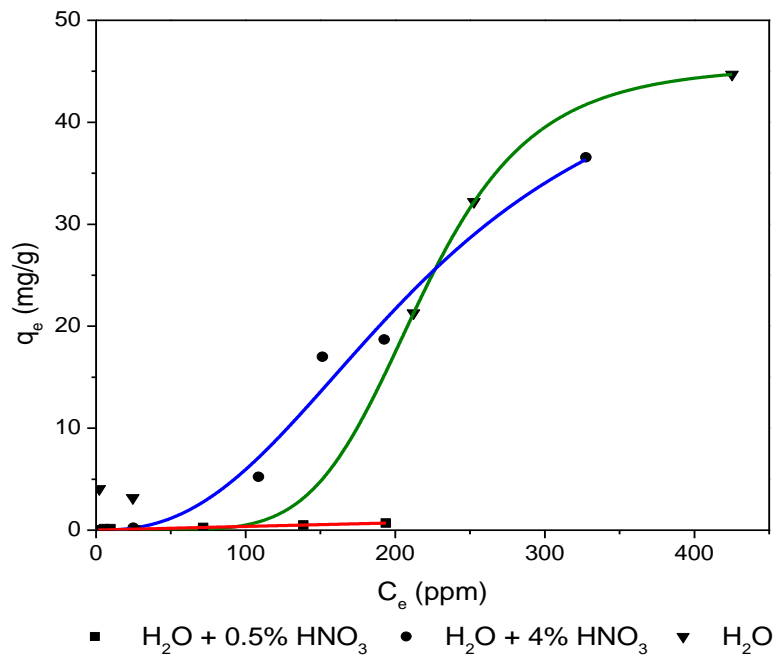


Figura 3.17- Isotérmicas de sorção para o cobre.

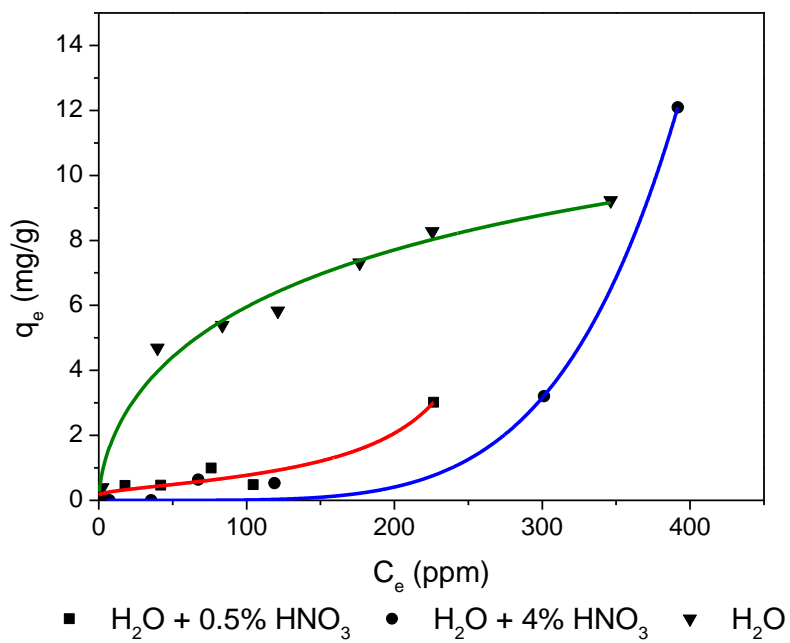


Figura 3.18- Isotérmicas de sorção para o chumbo.

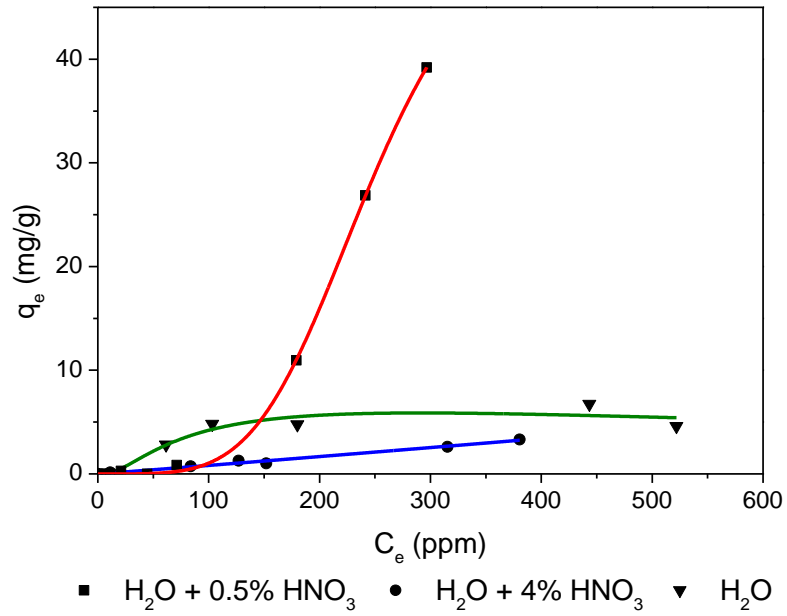


Figura 3.19- Isotérmicas de sorção para o níquel.

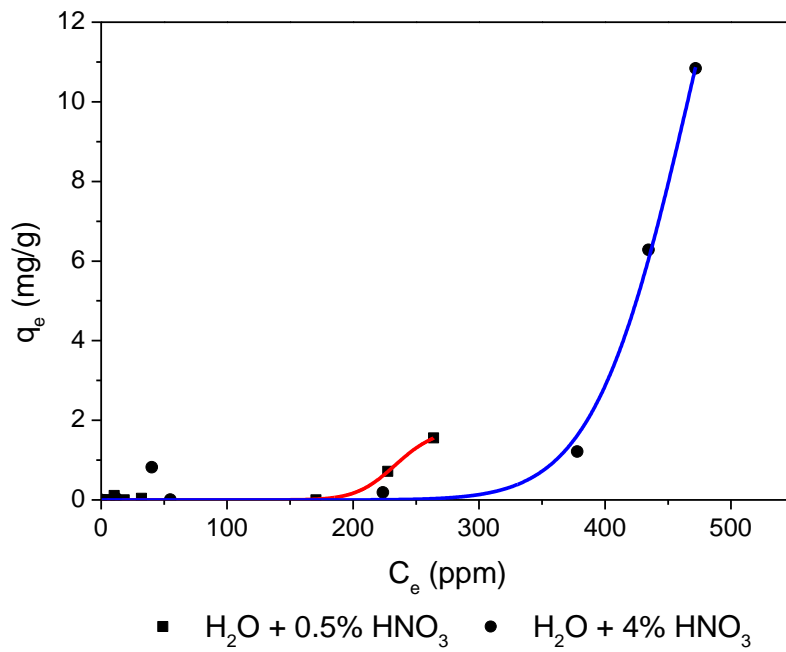


Figura 3.20- Isotérmicas de sorção para o cádmio.

Tabela 3.7- Parâmetros dos ajustes de isotérmicas de sorção para o  $TpBd(NO_2)_2$  – COF.

Nome	Metal	Langmuir			Freundlich		
		$q_{max}$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R^2$	$K_F$ (mg/g)	$1/n_F$	$R^2$
$H_2O + 05\% HNO_3$	Cobre	348	$1,2 \times 10^{-5}$	0,9162	-	-	-
$H_2O + 4\% HNO_3$		50,4	$1,4 \times 10^{-6}$	0,9826	-	-	-
$H_2O$		45,6	$3,2 \times 10^{-14}$	0,9795	-	-	-
$H_2O + 05\% HNO_3$	Chumbo	35,4	-29,3	0,9493	-	-	-
$H_2O + 4\% HNO_3$		495,5	$1,6 \times 10^{-15}$	0,9941	-	-	-
$H_2O$		17,3	0,03	0,9768	-	-	-
$H_2O + 05\% HNO_3$	Níquel	57,1	$3,1 \times 10^{-11}$	0,9997	-	-	-
$H_2O + 4\% HNO_3$		887,5	$7,9 \times 10^{-6}$	0,9819	-	-	-
$H_2O$		51,4	-50,8	0,5694	$3,7 \times 10^{-7}$	7,9	0,8908
$H_2O + 05\% HNO_3$	Cádmio	3,2	$1,04 \times 10^{-21}$	0,9909	-	-	-
$H_2O + 4\% HNO_3$		437,8	$5,7 \times 10^{-21}$	0,9813	-	-	-

Assim como no  $TpBd(SO_3H)_2$  – COF, verifica-se que a matriz do meio e o tipo de metal têm grande influência no desempenho deste COF. Analisando primeiramente o caso do cobre, no primeiro estudo realizado, aparentemente o COF em estudo adsorveu uma quantidade de cobre muito pouco significativa; no entanto, uma vez que este estudo foi realizado apenas para uma concentração máxima de 200 ppm, é possível que não se tenha atingido o ponto crítico da adsorção, de modo que não é possível tirar conclusões sobre o tipo de isotérmica, apesar da curva com melhor ajuste ser uma Langmuir. Ao aumentar a concentração de ácido nítrico no meio verifica-se um comportamento diferente, de modo que encontramos um comportamento quase linear que começa pouco depois do ponto zero, indicando uma relação de afinidade constante entre o adsorvente e o adsorvato. Neste tipo de isotérmica não existe a predominância de nenhum sítio de adsorção. Já no terceiro estudo, no início da adsorção a interação dos cátions metálicos com o solvente é maior que a interação com os sítios de adsorção presentes em solução, levando a uma condensação capilar.[101] Apesar das diferenças encontradas em cada estudo, verifica-se sempre um perfil semelhante à isotérmica de Langmuir, sugerindo assim que ocorreu uma adsorção homogênea.

No caso do chumbo, encontramos algumas semelhanças nos estudos contendo ácido nítrico. É possível verificar em ambos os estudos a presença de uma isotérmica convexa, isto ocorre quando a absorção é desfavorável devido à baixa capacidade de remoção. No estudo em que a matriz contém apenas água observa-se uma alta afinidade dos cátions metálicos com um sítio específico. Este tipo curva é característica de formação de complexos de esfera interna. A curva apresenta uma concavidade que

indica a saturação desse sítio específico e ação dos demais sítios de adsorção. Em geral, é possível notar uma isotérmica do tipo Langmuir para ambos os estudos.

Comparativamente, para o níquel é de notar um comportamento diferente, de modo que se observa uma absorção de metal muito superior no primeiro estudo. Neste caso, verifica-se uma isotérmica de Langmuir nos dois primeiros estudos e uma isotérmica de Freundlich no terceiro estudo, mostrando que, neste último, ocorreu uma absorção por camadas.

Por último, na adsorção de cádmio aplica-se o modelo de Langmuir, possivelmente porque a adsorção das moléculas, em camadas superiores, se inicia antes da primeira camada estar completamente preenchida. Tal acontece devido ao processo cooperativo de adsorção, isto é, cada molécula já adsorvida ajuda na adsorção das próximas moléculas devido a interações entre elas.

### **3.5. Eficiência de Remoção**

Neste capítulo foi também analisada a eficiência de remoção de cada COF nos diferentes estudos, para cada metal. Como foi referido anteriormente, nos dois primeiros estudos, onde a matiz continha ácido nítrico, verificaram-se grandes oscilações nos resultados. Assim, a eficiência de remoção aparenta ser nula em alguns destes estudos. Como no último ensaio foram utilizados os sacos porosos para guardar os COFs, observam-se resultados mais fiáveis.

Uma vez que os sacos utilizados poderiam influenciar os resultados obtidos, fez-se um estudo para averiguar a eficiência de adsorção destes. Verificou-se então que os sacos absorviam até aproximadamente 2,8% dos metais em estudo. Dadas as circunstâncias, este valor foi subtraído aos resultados obtidos nos estudos contendo estes sacos, de forma a que os resultados sejam o mais fidedignos possível.

Nos gráficos seguintes está representado esquematicamente a eficiência de absorção para cada metal analisado, em percentagem, observada nas concentrações de 5 ppm em cada estudo realizado.



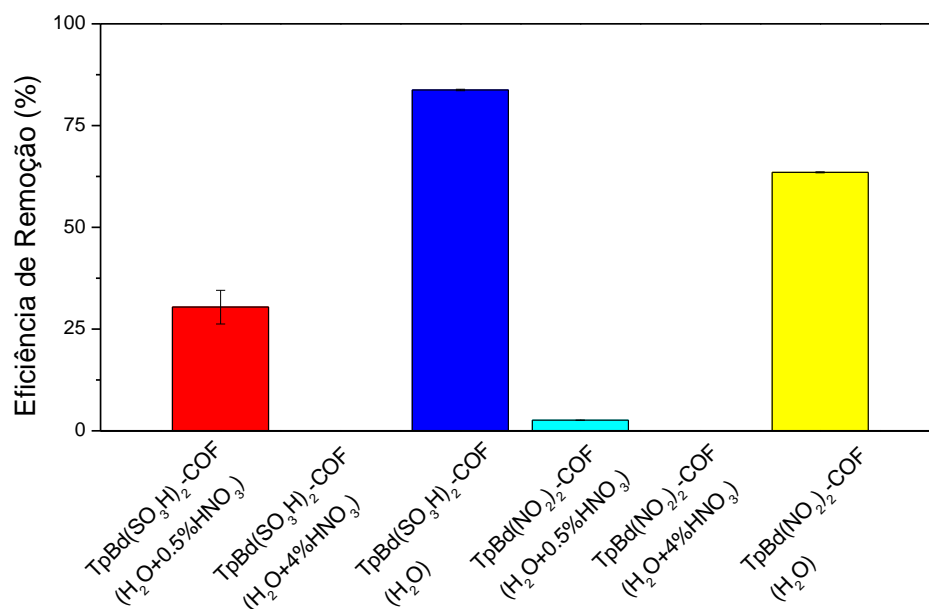


Figura 3.21- Eficiências de remoção de ambos os COFs em soluções de cobre.

No gráfico da figura 3.21 é possível observar que o  $TpBd(SO_3H)_2 - COF$  apresenta melhor desempenho que o  $TpBd(NO_2)_2 - COF$  e que a matriz tem grande influência na interação entre COF-metal. Observa-se também uma remoção nula ou quase nula nas colunas correspondentes ao  $TpBd(SO_3H)_2 - COF$  4%  $HNO_3$ ,  $TpBd(NO_2)_2 - COF$  0,5%  $HNO_3$  e  $TpBd(NO_2)_2 - COF$  4%  $HNO_3$ , que pode resultar do facto dos COFs terem ficado à superfície da solução e a área de contacto com o metal era reduzida ou então deve-se a um baixa ou inexistente interação COF-metal.

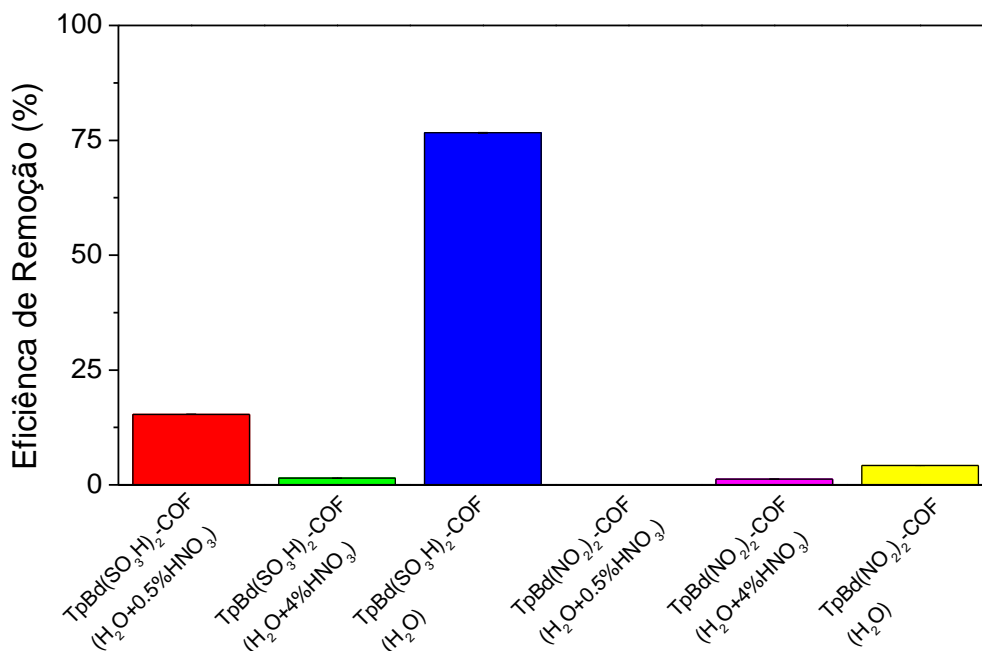


Figura 3.22- Eficiências de remoção de ambos os COFs em soluções de níquel.

Na figura 3.22 verifica-se um comportamento muito discrepante em ambos os COFs; isto é, seria de esperar que o  $TpBd(NO_2)_2 - COF$  apresentasse um comportamento idêntico ao  $TpBd(SO_3H)_2 - COF$ , tal como é possível observar no caso do cobre. No entanto tal não se verifica no níquel. Este facto leva-nos a crer que o  $TpBd(NO_2)_2 - COF$  não apresenta grande afinidade com o níquel, dificultando a interação entre ambos.

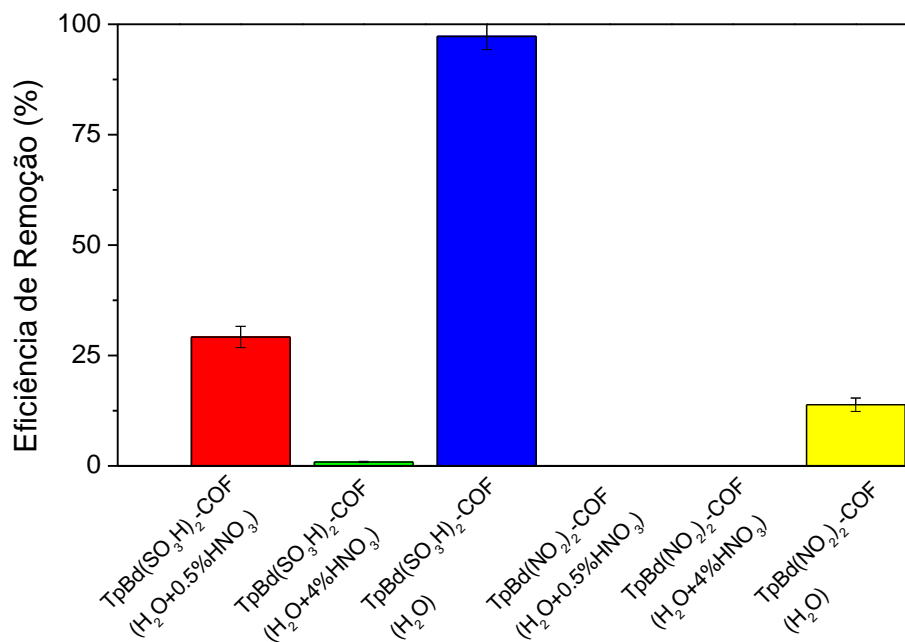


Figura 3.23- Eficiências de remoção de ambos os COFs em soluções de chumbo.

No caso do chumbo (Figura 3.23), encontramos um comportamento muito idêntico ao do níquel, uma vez que a remoção deste metal apenas é devidamente eficaz no  $TpBd(SO_3H)_2 - COF$ , quando a matriz apenas continha água Millipore.

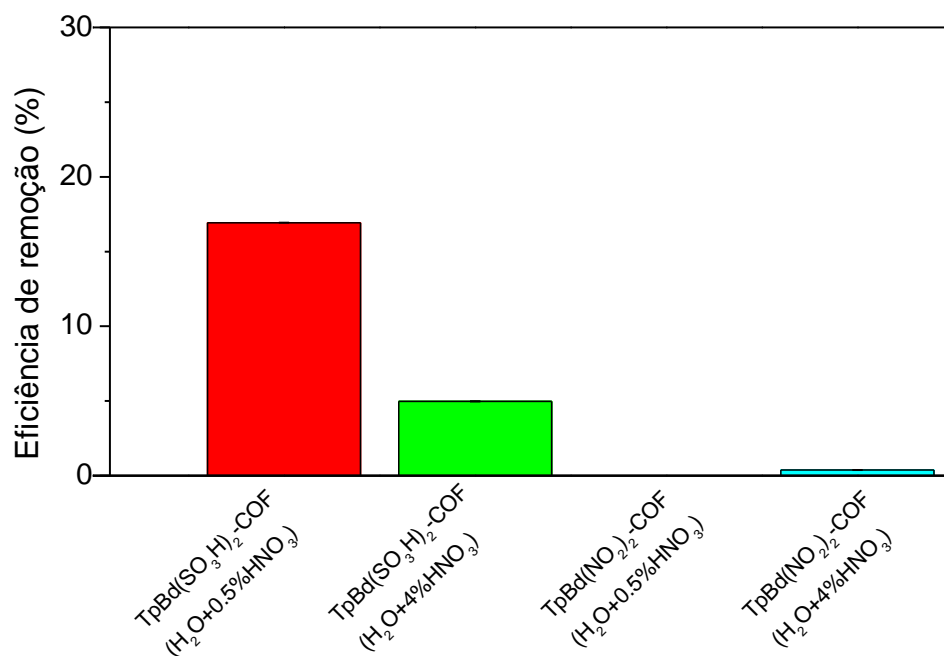


Figura 3.24- Eficiências de remoção de ambos os COFs em soluções de cádmio.

Uma vez que apenas foram realizados dois estudos para este metal, observa-se que se obtiveram melhores resultados para o  $TpBd(SO_3H)_2 - COF$  onde a matriz continha água Millipore e 0,5% de ácido nítrico. Comparando todos os metais de uma forma geral é possível concluir que o  $TpBd(SO_3H)_2 - COF$  teve um melhor desempenho que o  $TpBd(NO_2)_2 - COF$ .

## 4. Conclusão

O projeto realizado centrou-se na síntese de estruturas orgânicas covalentes (COFs) através dum método solvotérmico convencional para aplicação em adsorção de metais pesados em meio aquoso. Por forma a obter um produto final com as características desejáveis nesta classe de materiais, nomeadamente elevada cristalinidade, porosidade e estabilidade térmica, é necessário reunir condições que permitam um controlo termodinâmico da reação. Inicialmente sintetizou-se o trialdeído 1,3,5- triformilfloroglucinol (TFP) que, por reação com duas diaminas, pelo método convencional, resultou em estruturas bidimensionais de geometria hexagonal, com rendimentos até 96%. Os rendimentos elevados obtidos na síntese de alguns dos COFs, assim como as excelentes propriedades químicas observadas a partir das várias técnicas de caracterização, permitem concluir que a síntese através deste método é uma abordagem interessante e viável, pois possibilita a obtenção de COFs estruturalmente bem definidos. No entanto a síntese pelo método convencional acaba por ter algumas desvantagens, uma vez que, o tempo de reação é longo e implica aquecimento durante todo o processo, levando a um gasto elevado de energia e recursos.

A caracterização por espectroscopia FT-IR demonstrou, em ambos os COFs, que ocorreu, efetivamente, a tautomerização da ligação imina a  $\beta$ -cetoenamina, dado que se observaram bandas de vibração para as ligações C=O, C=C e C-N, esperadas para esse tipo de estrutura. Verificou-se também que, nos COFs, os grupos funcionais introduzidos se mantêm intactos após a síntese.

Na análise termogravimétrica verificou-se que os COFs de base TFP sintetizados apresentam padrões de degradação semelhantes, e que a uma maior percentagem de funcionalização corresponde uma maior estabilidade térmica. A diferença encontrada neste estudo deve-se ao facto de a lavagem por Soxhlet não ter sido muito eficiente no  $TpBd(SO_3H)_2 - COF$ , de modo que ainda havia impurezas presentes.

Relativamente à eficiência de remoção, os resultados variam com o metal em estudo, no entanto, de um modo geral é possível concluir que o  $TpBd(SO_3H)_2 - COF$  apresenta maior eficiência de remoção, chegando em alguns estudos aos 97% de metal adsorvido, mostrando ter uma grande afinidade com os metais em estudo. Já o  $TpBd(NO_2)_2 - COF$  apresenta resultados pouco relevantes, o que prova que este COF é pouco eficiente na remoção de metais pesados.

Nos três estudos realizados, em que se utilizaram diferentes meios para realizar os ensaios de adsorção, o que demonstrou resultar melhor com estes COFs foi aquele em que se utiliza apenas  $H_2O$  na matriz das soluções e quando foram também utilizados sacos porosos para colocar os COFs. A utilização destes sacos trouxe a vantagem de o COF estar constantemente submerso nas soluções de metais. Já a utilização de  $H_2O$  na

matriz do meio trouxe a vantagem de ter um pH menos ácido, facilitando a interação entre o COF e o íon metálico.

#### **4.1. Perspectivas Futuras**

Na possibilidade de realizar trabalhos futuros dentro deste tema seria interessante realizar estudos cinéticos e testes de seletividade para soluções com mais do que um metal e com diferentes concentrações. Era igualmente importante efetuar a caracterização dos COFs após adsorção do metal, para averiguar se realmente as ligações ocorreram da forma esperada e, ainda, realizar estudos de regeneração dos metais adsorvidos. Também seria de grande interesse realizar estes estudos, a nível laboratorial, com efluentes reais provenientes de diferentes locais do país.

## 5. Referências

- [1] Á. Resende, *Água : Contaminação da Água*. 2002.
- [2] A. A. Attia, W. E. Rashwan, e S. A. Khedr, «Capacity of activated carbon in the removal of acid dyes subsequent to its thermal treatment», *Dye. Pigment.*, vol. 69, n. 3, pp. 128–136, 2006.
- [3] M. D. Machado, «Uso Sustentável da Água: Actividades Experimentais para a Promoção e Educação Ambiental no Ensino Básico», 2006.
- [4] X. Cao, «Ecotoxicology and Environmental Safety Toxic responses of cytochrome P450 sub-enzyme activities to heavy metals exposure in soil and correlation with their bioaccumulation in *Eisenia fetida*», *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 144, n. February, pp. 158–165, 2017.
- [5] S. Muhammad e K. Ahmad, «Environmental Technology & Innovation Heavy metal contamination in water and fish of the Hunza River and its tributaries in Gilgit – Baltistan : Evaluation of potential risks and provenance», *Environ. Technol. Innov.*, vol. 20, p. 101159, 2020.
- [6] S. K. Gunatilake, «Methods of Removing Heavy Metals from Industrial Wastewater», 2015.
- [7] P. S. Marisa, S. P. S. Fernandes, A. Mellah, e P. Kov, «Extraction of Ibuprofen from Natural Waters Using a Covalent Organic Framework», 2020.
- [8] D. Alexandra e T. D. E. Abreu, «Remoção de poluentes de águas residuais usando resíduos da indústria alimentar», 2017.
- [9] S. Lv *et al.*, «ScienceDirect Recent advances on porous organic frameworks for the adsorptive removal of hazardous materials», *J. Environ. Sci.*, vol. 80, pp. 169–185, 2019.
- [10] A. F. Rocha, «“ Cádmió , Chumbo , Mercúrio – A problemática destes metais pesados na Saúde Pública ?”», 2009.
- [11] R. T. Fontes, «Habilitações Valorização de Resíduos Agroindustriais como Adsorventes de Compostos Farmacêuticos e Metais Pesados», 2020.
- [12] R. A. Yokel, S. M. Lasley, e D. C. Dorman, «The speciation of metals in mammals influences their toxicokinetics and toxicodynamics and therefore human health risk assessment», *J. Toxicol. Environ. Heal. - Part B Crit. Rev.*, vol. 9, n. 1, pp. 63–85, 2006.
- [13] A. Bonilla-Petriciolet, D. Mendonza-Castillo, e H. Reynel-Ávila, *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. 2017.
- [14] R. I. C. G. Imbert *et al.*, «How Subcellular Partitioning Can Help to Understand Heavy Metal», vol. 27, n. 6, pp. 1284–1292, 2008.
- [15] E. Fagnani, J. R. Guimarães, A. A. Mozeto, e P. S. Fadini, «Sulfetos volatilizáveis

- por acidificação e metais extraídos simultaneamente na avaliação de sedimentos de água doce», *Quim. Nova*, vol. 34, n. 9, pp. 1618–1628, 2011.
- [16] J. P. Vareda, A. J. M. Valente, e L. Durães, «Silica aerogels/xerogels modified with nitrogen-containing groups for heavy metal adsorption», *Molecules*, vol. 25, n. 12, pp. 15–19, 2020.
- [17] R. Lee, *Metals and Metalloids*, vol. 3. 2015.
- [18] V. Lima e F. Merçon, «Metais pesados no ensino de química», *Química Nov. na Esc.*, vol. 33, n. 4, pp. 199–205, 2011.
- [19] B. Venugopal e T. D. Luckey, «Metal Toxicity in Mammals», *Praeger Publ.*, vol. 2, p. 952, 1978.
- [20] M. Valls e V. De Lorenzo, «Exploiting the genetic and biochemical capacities of bacteria for the remediation of heavy metal pollution», *FEMS Microbiol. Rev.*, vol. 26, n. 4, pp. 327–338, 2002.
- [21] do O. do T. e do D. R. Ministério do Ambiente, «Decreto-Lei n.º 118/2006, de 21 de Junho», *Diário da República 1ª Série-A*, vol. 118, pp. 4380–4388, 2006.
- [22] G. U. Chibuike e S. C. Obiora, «Heavy metal polluted soils: Effect on plants and bioremediation methods», *Appl. Environ. Soil Sci.*, vol. 2014, 2014.
- [23] R. A. Wuana e F. E. Okieimen, «Heavy Metals in Contaminated Soils: A Review of Sources, Chemistry, Risks and Best Available Strategies for Remediation», *ISRN Ecol.*, vol. 2011, pp. 1–20, 2011.
- [24] P. Araujo, «Interação Hidrogeoquímica E Geografia Da Saúde Na Bacia Hidrográfica Do Ribeirão Lindóia , Zona Norte De Londrina-Pr», 2006.
- [25] W. M. Trindade, «Concentração e distribuição de metais pesados em sedimentos do Rio São Francisco entre Três Marias e Pirapora/MG: Fatores Naturais e Antrópicos», p. 126, 2010.
- [26] F. Wang, Y. Pan, P. Cai, T. Guo, e H. Xiao, «Single and binary adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions using sugarcane cellulose-based adsorbent», *Bioresour. Technol.*, vol. 241, pp. 482–490, 2017.
- [27] M. A. Hashim, S. Mukhopadhyay, J. N. Sahu, e B. Sengupta, «Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater», *J. Environ. Manage.*, vol. 92, n. 10, pp. 2355–2388, 2011.
- [28] N. Ivanova, V. Gugleva, M. Dobрева, I. Pehlivanov, S. Stefanov, e V. Andonova, «Mechanism and Health Effects of Heavy Metal Toxicity in Humans», *Intech*, vol. 1, p. 13, 2016.
- [29] O. Atiaga, J. Ruales, L. M. Nunes, e X. L. Otero, «Toxic Elements in Soil and Rice in Ecuador», *Agronomy*, vol. 11, n. 8, p. 1594, 2021.
- [30] N. Nikolić *et al.*, «Assessment of cadmium tolerance and phytoextraction ability in young populus deltoides L. And populus × euramericana plants through morpho-anatomical and physiological responses to growth in cadmium enriched



- soil», *IForest*, vol. 10, n. 3, pp. 635–644, 2017.
- [31] S. A. Al-Saydeh, M. H. El-Naas, e S. J. Zaidi, «Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review», *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 56, n. July 2017, pp. 35–44, 2017.
- [32] M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B. B. Mathew, e K. N. Beeregowda, «Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals», *Interdiscip. Toxicol.*, vol. 7, n. 2, pp. 60–72, 2014.
- [33] Assembleia da República, «Lei n.º 58/2005», *Diário da República — I Série - A N.º 249 - 29 Dezembro 2005*, pp. 7280–7310, 2005.
- [34] F. F. Sodré, E. Lenzi, e A. C. S. da Costa, «Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos», *Quim. Nova*, vol. 24, n. 3, pp. 324–330, 2001.
- [35] R. Vilar, «Cobre», *Educ. Química*, vol. 13, n. 2, p. 142, 2018.
- [36] W. Yule, R. Lansdown, I. B. Millar, e M. -A Urbanowicz, «The Relationship between Blood Lead Concentrations, Intelligence and Attainment in a School Population: a Pilot Study», *Dev. Med. Child Neurol.*, vol. 23, n. 6, pp. 567–576, 1981.
- [37] V. L. F. de Oliveira, «Análise e influência da presença de metais pesados no desenvolvimento do esmalte dentário em crianças na região do Estuário de Santos e São Vicente.», 2017.
- [38] S. Di Bucchianico *et al.*, «Calcium-dependent cyto- and genotoxicity of nickel metal and nickel oxide nanoparticles in human lung cells», *Part. Fibre Toxicol.*, vol. 15, n. 1, pp. 1–14, 2018.
- [39] K. R. Gonzalez, «Toxicologia do níquel», *Rev. Intertox Toxicol. Risco Ambient. e Soc.*, vol. 9, n. 2, pp. 30–54, 2016.
- [40] M. de A. Guimarães, T. A. de Santana, E. V Silva, I. L. Zenzen, e M. E. Loureiro, «Toxicidade e tolerância ao cádmio em plantas», vol. 1, n. 3, pp. 58–68, 2008.
- [41] M. Wołowiec, M. Komorowska-kaufman, A. Pruss, G. Rzepa, e T. Bajda, «Removal of Heavy Metals and Metalloids from Water Using Drinking Water Treatment Wołowiec, M., Komorowska-Kaufman, M., Pruss, A., Rzepa, G., & Bajda, T. (2019).», *Minerals*, vol. 9, n. Table 1, pp. 1–17, 2019.
- [42] H. I. Abdel-Shafy, «Chemical treatment for removal of heavy metals from industrial wastewater», *Egypt. J. Chem.*, vol. 58, n. 1, pp. 1–12, 2015.
- [43] G. Crini e E. Lichtfouse, «Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment», *Environ. Chem. Lett.*, vol. 17, n. 1, pp. 145–155, 2019.
- [44] K. Singh, N. A. Renu, e M. Agarwal, «Methodologies for removal of heavy metal ions from wastewater: an overview», *Interdiscip. Environ. Rev.*, vol. 18, n. 2, p. 124, 2017.
- [45] A. Pereira Neto, J. de S. Bretz, F. S. Magalhães, M. B. Mansur, e S. D. F. Rocha,

- «Alternativas para o tratamento de efluentes da indústria galvânica», *Eng. Sanit. e Ambient.*, vol. 13, n. 3, pp. 263–270, 2008.
- [46] F. Fu e Q. Wang, «Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review», *J. Environ. Manage.*, vol. 92, n. 3, pp. 407–418, 2011.
- [47] I. B. Scorzelli, A. L. Fragomeni, e M. L. Torem, «Removal of cadmium from a liquid effluent by ion flotation», *Miner. Eng.*, vol. 12, n. 8, pp. 905–917, 1999.
- [48] N. A. Badawy, A. A. El-Bayaa, A. Y. Abdel-Aal, e S. E. Garamon, «Chromatographic separations and recovery of lead ions from a synthetic binary mixtures of some heavy metal using cation exchange resin», *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, n. 2–3, pp. 1266–1271, 2009.
- [49] J. Stefaniak, A. Dutta, B. Verbinnen, M. Shakya, e E. R. Rene, «Selenium removal from mining and process wastewater: A systematic review of available technologies», *J. Water Supply Res. Technol. - AQUA*, vol. 67, n. 8, pp. 903–918, 2018.
- [50] G. M. Urper, R. Sengur-Tasdemir, T. Turken, E. Ates Genceli, V. V. Tarabara, e I. Koyuncu, «Hollow fiber nanofiltration membranes: A comparative review of interfacial polymerization and phase inversion fabrication methods», *Sep. Sci. Technol.*, vol. 52, n. 13, pp. 2120–2136, 2017.
- [51] D. F. Formentini, «Tratamento eletroquímico de esgotos sanitários», 2012.
- [52] M. Shafiq, A. A. Alazba, e M. T. Amin, «Removal of heavy metals from wastewater using date palm as a biosorbent: A comparative review», *Sains Malaysiana*, vol. 47, n. 1, pp. 35–49, 2018.
- [53] J. D. Seader, E. J. Henley, e D. K. Roper, *Separation Process Principle: Chemical and Biochemical Operations*. 2011.
- [54] A. H. Mhemeed, «A General Overview on the Adsorption», *Indian J. Nat. Sci.*, vol. 9, n. 51, pp. 16127–16131, 2018.
- [55] A. Tripathi e M. Rawat Ranjan, «Heavy Metal Removal from Wastewater Using Low Cost Adsorbents», *J. Bioremediation Biodegrad.*, vol. 06, n. 06, 2015.
- [56] L. Railsback, *Some Fundamentals of Mineralogy and Geochemistry*. 2008.
- [57] R. Nascimento, A. Lima, C. Vidal, D. Melo, e G. Raulino, *Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais*. 2020.
- [58] A. K. A. Rathi e S. A. Puranik, «Chemical industry wastewater treatment using adsorption», *J. Sci. Ind. Res. (India)*, vol. 61, n. 1, pp. 53–60, 2002.
- [59] C. Yu e X. Han, «Adsorbent Material Used In Water Treatment-A Review», pp. 290–293, 2015.
- [60] V. K. Gupta, P. J. M. Carrott, M. M. L. Ribeiro Carrott, e Suhas, «Low-Cost adsorbents: Growing approach to wastewater treatment a review», *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, n. 10, pp. 783–842, 2009.
- [61] A. A. Ujile, *Chemical Engineering Unit Operations, Synthesis and Basic Design*

*Calculations*. 2015.

- [62] M. A. Badawi, N. A. Negm, M. T. H. Abou Kana, H. H. Hefni, e M. M. Abdel Moneem, «Adsorption of aluminum and lead from wastewater by chitosan-tannic acid modified biopolymers: Isotherms, kinetics, thermodynamics and process mechanism», *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 99, pp. 465–476, 2017.
- [63] G. Salama, A. Arugay, e S. Scanlon, «Chemical Engineering Unit Operations Laboratory II», vol. 1, p. 155, 2014.
- [64] O. Sahu e N. Singh, *Significance of bioadsorption process on textile industry wastewater*, vol. 13. Elsevier Ltd., 2018.
- [65] B. Agarwal, C. Balomajumder, e P. K. Thakur, «Simultaneous co-adsorptive removal of phenol and cyanide from binary solution using granular activated carbon», *Chem. Eng. J.*, vol. 228, pp. 655–664, 2013.
- [66] A. Aygün, S. Yenisoy-Karakaş, e I. Duman, «Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties», *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 66, n. 2–3, pp. 189–195, 2003.
- [67] D. A. Moreira *et al.*, «Biossorção de metais pesados pela casca de ovo de galinhas poedeiras», *Rev. Ibero-Americana Ciências Ambient.*, vol. 9, n. 7, pp. 289–295, 2018.
- [68] M. W. Macena, «Análise do potencial de Adsorção de íões metálicos em solução aquosa por resíduos Lenhocelulosicos», 2021.
- [69] K. Y. Foo e B. H. Hameed, «Insights into the modeling of adsorption isotherm systems», *Chem. Eng. J.*, vol. 156, n. 1, pp. 2–10, 2010.
- [70] Y. S. Ho, F. J. Porter, e G. McKay, «Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems.», *J. Water, Air Soil Pollut.*, vol. 3, n. 141, pp. 1–33, 2014.
- [71] A. da R. Barros, «Remoção de Íões Metálicos em Água Utilizando Diversos Adsorventes», 2001.
- [72] J. L. Soares, «Remoção De Corantes Têxteis Por Adsorção Em Carvão Mineral Ativado Com Alto Teor De Cinzas», 1998.
- [73] O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki, e C. S. Diercks, *Introduction to Reticular Chemistry*. 2019.
- [74] P. J. Waller, F. Gándara, e O. M. Yaghi, «Chemistry of Covalent Organic Frameworks», *Acc. Chem. Res.*, vol. 48, pp. 3053–3063, 2015.
- [75] M. S. Lohse e T. Bein, «Covalent Organic Frameworks: Structures, Synthesis, and Applications», *Adv. Funct. Mater.*, vol. 28, n. 33, 2018.
- [76] M. Dogru, «Functionalization of Covalent Organic Frameworks», 2012.
- [77] Y. Zhu, «Design, Synthesis and Gas Adsorption Study of Porous Organic Polymers And Covalent Organic Frameworks», 2016.

- [78] M. W. Di Carmine e M. W. Di Carmine, «Design , Synthesis , Characterization, and Evaluation of Surface Modified Boronate Frameworks», 2014.
- [79] S. J. Lyle, T. M. Osborn Popp, P. J. Waller, X. Pei, J. A. Reimer, e O. M. Yaghi, «Multistep solid-state organic synthesis of carbamate-linked covalent organic frameworks», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, n. 28, pp. 11253–11258, 2019.
- [80] J. Wang e S. Zhuang, «Covalent organic frameworks ( COFs ) for environmental applications», *Coord. Chem. Rev.*, vol. 400, p. 213046, 2019.
- [81] O. M. Yaghi, «Chemistry of Covalent Organic Frameworks», 2015.
- [82] N. Huang, L. Zhai, H. Xu, e D. Jiang, «Stable Covalent Organic Frameworks for Exceptional Mercury Removal from Aqueous Solutions», 2017.
- [83] N. W. Ockwig, A. P. Co, M. O. Keeffe, A. J. Matzger, e O. M. Yaghi, «Porous , Crystalline , Covalent Organic Frameworks», *Science (80-. )*, vol. 310, pp. 1166–1171, 2005.
- [84] C. O. Kappe, «Controlled Microwave Heating in Modern Organic Synthesis Angewandte», *Angew. Chemie*, vol. 43, pp. 6250–6284, 2004.
- [85] R. Banerjee, «Mechanochemical Synthesis of Chemically Stable Isoreticular Covalent Organic Frameworks», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, pp. 5328–5331, 2013.
- [86] P. Kuhn, M. Antonietti, e A. Thomas, «Porous , Covalent Triazine-Based Frameworks Prepared», *Angew. Chemie*, vol. 47, pp. 3450–3453, 2008.
- [87] K. Dey *et al.*, «Selective Molecular Separation by Interfacially Crystallized Covalent Organic Framework Thin Films», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, pp. 13083–13091, 2017.
- [88] T. F. Machado, «Síntese de Estruturas Orgânicas Covalentes (COFs) para Adsorção de Poluentes e Fármacos em Meio Aquoso», 2020.
- [89] Y. Song, Q. Sun, B. Aguila, e S. Ma, «Opportunities of Covalent Organic Frameworks for Advanced Applications», *Adv. Sci.*, vol. 6, n. 2, 2019.
- [90] M. J. Calik, «Development of functional covalent organic frameworks for optoelectronics», 2016.
- [91] W. Wang *et al.*, «Stable Covalent Organic Frameworks as Efficient Adsorbents for High and Selective Removal of an Aryl-Organophosphorus Flame Retardant from Water», *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, n. 36, pp. 30265–30272, 2018.
- [92] Q. Sun *et al.*, «Postsynthetically Modified Covalent Organic Frameworks for Efficient and Effective Mercury Removal», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, n. 7, pp. 2786–2793, 2017.
- [93] N. Huang, L. Zhai, H. Xu, e D. Jiang, «Stable Covalent Organic Frameworks for Exceptional Mercury Removal from Aqueous Solutions», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 139, pp. 2428–2434, 2017.

- [94] L. Merí-Bofí *et al.*, «Thiol grafted imine-based covalent organic frameworks for water remediation through selective removal of Hg(II)», *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, n. 34, pp. 17973–17981, 2017.
- [95] J. Wang e S. Zhuang, «Covalent organic frameworks (COFs) for environmental applications», *Coord. Chem. Rev.*, vol. 400, p. 213046, 2019.
- [96] L. Xu, J. Xu, B. Shan, X. Wang, e C. Gao, «TpPa-2-incorporated mixed matrix membranes for efficient water purification», *J. Memb. Sci.*, vol. 526, n. October 2016, pp. 355–366, 2017.
- [97] H. Fan, Y. Xie, J. Li, L. Zhang, Q. Zheng, e G. Zhang, «Ultra-high selectivity COF-based membranes for biobutanol production», *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, n. 36, pp. 17602–17611, 2018.
- [98] R. K. Yadav, A. Kumar, N. J. Park, K. J. Kong, e J. O. Baeg, «A highly efficient covalent organic framework film photocatalyst for selective solar fuel production from CO<sub>2</sub>», *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, n. 24, pp. 9413–9418, 2016.
- [99] P. Su, K. Iwase, T. Harada, K. Kamiya, e S. Nakanishi, «Covalent triazine framework modified with coordinatively-unsaturated Co or Ni atoms for CO<sub>2</sub> electrochemical reduction», *Chem. Sci.*, vol. 9, n. 16, pp. 3941–3947, 2018.
- [100] S. H. M. Mehr, H. Depmeier, K. Fukuyama, M. Maghami, e M. J. MacLachlan, «Formylation of phenols using formamidine acetate», *Org. Biomol. Chem.*, vol. 15, n. 3, pp. 581–583, 2017.
- [101] L. C. de C. Lima, «Isotermas de Adsorção no Estudo do Comportamento de Cobre e Chumbo em Solos Originais e Tratados para Remoção de Matéria Orgânica», 2013.

Este trabalho é financiado por fundos nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia, I.P., no âmbito do projeto BLUEBIO/0003/2019.

**FCT** Fundação para a Ciência e a Tecnologia  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CIÊNCIA

