

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JULIO DE MESQUITA FILHO”

INSTITUTO DE QUÍMICA - CAMPUS DE ARARAQUARA

***SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE
CELULOSE FUNCIONALIZADA COM O LIGANTE P-
AMINOBENZÓICO EM PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ÍONS
METÁLICOS***

Gustavo Rocha de Castro

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de Araraquara, da Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Pedro de Magalhães

Padilha

Co-orientador: Prof. Dr. Julio Cesar Rocha

Araraquara- SP

2003

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Pedro de Magalhães Padilha (Orientador)

Instituto de Biociências/ UNESP/ Botucatu

Prof. Dr. Clóvis Augusto Ribeiro

Instituto de Química/ UNESP/ Araraquara

Prof^a. Dr^a. Ana Rita de Araújo Nogueira

EMBRAPA/ **USP**/ São Carlos

DADOS CURRICULARES

GUSTAVO ROCHA DE CASTRO

1. Dados pessoais

- 1.1. Nascimento: 17/02/1979
- 1.2. Nacionalidade: Brasileiro
- 1.3. Naturalidade: Franca
- 1.4. Estado Civil: Solteiro
- 1.5. Filiação: Pai: Wilson Rodrigues de Castro
Mãe: Maria Elza Rocha de Castro
- 1.6. Profissão: Químico
- 1.7. Documento de Identidade: RG: 27.621.044-X
- 1.8. Cadastro de Pessoa Física: CIC: 282.974.818-24
- 1.9. Endereço: Av. Bento Lopes Nº 108 Ap-02
CEP 18618-000 - Botucatu- SP

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

2.1. Bacharelado em Química Industrial

Curso de Química concluído em 2000 na Universidade de Franca (UNIFRAN).

2.2. Mestrado em Química

Curso de Pós-Graduação em Química no Instituto de Química de Araraquara-UNESP.

3. COMUNICAÇÕES EM CONGRESSOS CIENTÍFICOS

- 3.1. “Comparação entre os métodos de ultrafiltração e de eletrodo íon seletivo na determinação da capacidade de complexação de substâncias húmicas aquáticas por íons cobre(II)”, **25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Poços de Caldas-MG, 20 a 23 de Maio de 2002.
- 3.2. “Determination of Cu, Ni and Zn in fuel ethanol by FAAS after enrichment in column packed with 2-aminothiazole modified silica gel”, **12º Euroanalysis**, Dortmund, Alemanha, 8 a 13 de Setembro de 2002.
- 3.3. “Tangential flow ultrafiltration: an alternative methodology for determination of complexation parameters in organic water and soil samples from brazilian regions”, **12º Euroanalysis**, Dortmund, Alemanha, 8 a 13 de Setembro de 2002.
- 3.4. “Determinação de Cu por FAAS em meio aquoso após pré-concentração em linhas sobre Si-AT”, **VIII Encontro Nacional Sobre Contaminantes Inorgânicos e III Simpósio Sobre Essencialidade de Elementos na Nutrição Humana**, Instituto Nacional de Controle de Qualidade e Saúde- INCQS/ FIOCRUZ, Rio de Janeiro-RJ, 23 a 25 de Outubro de 2002.
- 3.5. “Síntese, caracterização e determinação da capacidade de adsorção de íons metálicos por celulose modificada com grupos p-aminobenzóico”, **XV Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais – XV CBECIMAT**, Pirâmide Palace Hotel- Natal-RN, 09 a 13 de Novembro de 2002.

4. ARTIGOS CIENTÍFICOS PUBLICADOS E SUBMETIDOS

- 4.1. Roldan, P. S.; Alcântara, I. L.; **Castro, G. R.**; Rocha, J. C.; Padilha C. C. F.; Padilha, P. M. Determination of Cu, Ni, and Zn in fuel ethanol by FAAS after enrichment in column packed with 2-aminothiazole modified silica gel. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 375, n. 4, p. 574-577, 2003.
- 4.2. Romão, L. P. C.; **Castro, G. R.**; Rosa, A. H.; Rocha, J. C.; Padilha, P. M. Tangential flow ultrafiltration: an alternative methodology for determination of complexation parameters in organic matter from water and soil samples from brazilian regions. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 375, n. 8, p. 1097-1100, 2003.
- 4.3. Moraes, F. V.; Silva, F. A.; Roldan, P. S.; Alcântara, I. L.; **Castro, G. R.**; Margionte, M. A. L.; Padilha, P. M. Determinação de Cd por FAAS em meio aquoso após pré-concentração em linha sobre SiAt. **Eclética Química**, v. 28, (no prelo), 2003.
- 4.4. **Castro, G. R.**; Alcântara, I. L.; Roldan, P. S.; Bozano, D. F.; Rocha, J. C.; Padilha, P. M.; Florentino, A. O. Synthesis, characterization and determination of adsorption capacity of metal ions of p-aminobenzoic modified cellulose. **Materials Research**, v. 7, n. 2, 2004.
- 4.5. Alcântara, I. L.; Roldan, P. S.; Margionte, M. A. L.; **Castro, G. R.**; Padilha, C. C. F.; Florentino, A. O.; Padilha, P. M. Determination of Cu, Ni and Pb in Aqueous Medium by FAAS After Preconcentration on 2-aminothiazole Modified Silica Gel. **J. Braz. Chem. Soc.**, 2002, **aceito para publicação**.
- 4.6. Alcântara, I. L.; Roldan, P. S.; **Castro, G. R.**; Margionte, M. A. L.; Moraes, F. V.; Padilha, C. C. F.; Florentino, A. O.; Padilha, P. M. Determination of Cd in natural water samples by FAAS using flow-injection with on-line preconcentration on a 2-aminothiazole modified silica gel. **Analytical Letters**, 2002, **submetido para publicação**.

Como diria Dylan

Hei você que tem de oito a oitenta anos
Não fique ai perdido feito ave sem destino
Pouco importa a ousadia dos seus planos
Eles podem vir da vivência de um ancião
Ou da inocência de um menino
O importante é você crer
Na juventude que existe dentro de você
Meu amigo meu compadre meu irmão
Escreva sua história pelas suas próprias mãos
Nunca deixe se levar por falsos líderes
Todos eles de intitulam porta vozes da razão
Pouco importa o seu tráfico de influências
Pois os compromissos assumidos quase sempre ganham subdimensão
O importante é você ver o grande líder que existe dentro de você
Meu amigo meu compadre meu irmão
Escreva sua história pelas suas próprias mãos
...
O importante é você crer nessa força incrível
Que existe dentro de você.

Zé Geraldo

Dedico este trabalho

Aos meus pais

Wilson e Maria Elza

Agradeço a vocês a confiança que depositaram em mim ao longo desses anos, o carinho, amor, atenção e a condição para que eu pudesse chegar até aqui, valeu!

Aos meus irmãos

Danilo (Rocha), Marcel (Mareceleza) e Janine pelo companheirismo, amizade, idéias (conversas) e por tudo que passamos juntos, valeu!

AGRADECIMENTOS

Agradeço em especial ao Prof. Dr. Pedro de Magalhães Padilha pela orientação profissional nestes últimos dois anos, pela confiança depositada em mim para realização deste trabalho e por ter feito mais uma amizade, valeu Pedrão ("chefe").

Ao Prof. Júlio César Rocha, por desde o início ter me ajudado, por ter me incentivado e mostrado o melhor caminho dentro da nossa área. E na função de co-orientador agradeço pelos conselhos e por ter indicado o Prof. Dr. Pedro de Magalhães Padilha como orientador, valeu Julião!

À tia Landa, Caio e Bruno pela convivência, amizade, companheirismo e pela ajuda nas mais variadas horas, valeu!

À galera do laboratório de química analítica/ambiental do Instituto de Química de Araraquara, em especial ao amigo e conselheiro André H. Rosa, Iramaia e Luciane que estiveram presentes e direta e indiretamente também contribuíram para a realização deste, valeu galera!

Para todas as demais pessoas relacionadas abaixo, que foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho, a minha eterna gratidão:

Aos amigos de república, Ilton de Alcântara ("V..."), Paulo dos Santos Roldan e Barbie, Pancada (Rep. Arrastão) pelo ótimo convívio e amizade, valeu!

Ao Prof. Dr. Ariovaldo de Oliveira Florentino, pela amizade e prontidão em ajudar, e por sempre deixar disponível o laboratório e equipamentos que ficam sob a sua responsabilidade.

Aos Prof. Dr. José Pedro, Júlio Toshimi e Sonia (Soninha), pelo auxílio constante e convivência.

Aos técnicos Fabinho, Luís Cláudio e Evandro, pela ajuda constante e por sempre contribuírem positivamente com todos que trabalham junto, ou perto deles.

Ao pessoal da sessão de pós graduação (SPG) do Instituto de Química de Araraquara e Claudete do Dep. De química e bioquímica do Instituto de Biociências (I.B), campus de Botucatu.

À Cilene, pelas dicas, carinho e atenção com que ela trata todas as pessoas.

À todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, a minha eterna gratidão.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

Ao CNPq-qualicomb, FINEP, ANP e CTPETRO pelo suporte financeiro.

RESUMO

Este trabalho descreve a síntese, a caracterização da celulose modificada com grupos p-aminobenzóico (Cel-PAB) e os resultados do estudo da capacidade de adsorção de Cd(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) e Pb(II) pelo novo adsorvente, em diferentes valores de pH e tempos de contato dinâmico. A caracterização da Cel-PAB foi feita por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourrie (FT-IR), análise elementar de nitrogênio e determinação da área superficial específica. A capacidade máxima de sorção de íons metálicos pela Cel-PAB, determinada pelo método de sorção em batelada, foi da ordem de $2,00 \text{ mmol g}^{-1}$ para os íons metálicos estudados. A pré-concentração de soluções analíticas dos metais com posterior eluição e leitura dos eluatos por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS), possibilitou a diminuição do limite de detecção (L. D.), o que permitiu a determinação dos metais presentes em baixas concentrações. O sistema desenvolvido para pré-concentração de íons metálicos foi aplicado em amostras de águas naturais, mineralizadas e não mineralizadas, da represa de Barra Bonita/Rio Tietê-SP e as determinações foram feitas por FAAS. Esses resultados foram comparados com aqueles obtidos por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (FGAAS) nas mesmas amostras de água. Diferenças significativas não foram encontradas, o que demonstrou a aplicabilidade do sistema proposto.

ABSTRACT

This work describes the synthesis, characterization of the modified cellulose with p-amino benzoic groups (Cel-PAB) and the results of the study of adsorption capacity from ions Cd (II), Cu (II), Ni (II), Zn (II) and Pb (II) by new adsorbent, in different pH values and dynamic contact times. The characterization of Cel-PAB was performed by FT-IR, elemental analysis of N₂ and determination of the specific surface area. The maximum adsorption capacity of all metal ions by the Cel-PAB, determined by batch adsorption procedure, was approximately 2.00 mmol g⁻¹ for studied metal ions. The pre-concentration in analytical metal ions solutions with further elution and read-out of elutes by flame atomic absorption spectrometry (FAAS), improve the detection limit (D.L.) allowing the detection of small amount of cations. The metal ions preconcentration system developed was applied in natural mineralized and non mineralized waters samples from Barra Bonita weir/Tietê River-SP and the analysis was carried out by FAAS technique. These results were compared with those obtained by atomic absorption spectrometry in graphite furnace (FGAAS) in the same sample waters. Small differences were not observed showing the applicability of the proposed system.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Sorção sobre suportes sólidos	1
1.1.1. Pré-concentração dos íons metálicos sobre suportes sólidos	2
1.2. Composição e estrutura da celulose	3
1.3. Modificação química da celulose	6
1.4. Interações físicas e químicas sobre superfícies sólidas	8
1.5. Sorção em solução	9
1.6. O ligante p-aminobenzóico	10
1.7. A água e sua distribuição no planeta	11
1.7.1. Poluição das águas	12
1.8. Metais: considerações gerais e atividades biológicas	13
1.8.1. Cobre	13
1.8.2. Cádmio	14
1.8.3. Níquel	16
1.8.4. Chumbo	16
1.8.5. Zinco	18
2. OBJETIVOS	19
3. EXPERIMENTAL	20
3.1. Materiais	20
3.1.1. Vidraria	20
3.1.2. Limpeza da vidraria	20
3.1.3. Solventes	20
3.1.4. Reagentes	20
3.1.5. Soluções	21
3.1.6. Equipamentos	21
3.2. Métodos	21
3.2.1. Cloração da celulose microcristalina	21
3.2.2. Funcionalização da celulose	22
3.2.3. Caracterização da Cel-PAB	22
3.2.4. Experimentos de sorção/tempo de equilíbrio	22
3.2.5. Experimentos de sorção/pH	23

3.2.6. Experimentos de sorção / determinação da capacidade máxima de sorção da Cel-PAB	23
3.2.7. Pré-concentração dos íons metálicos pela Cel-PAB	24
3.2.8. Determinação dos íons metálicos por FAAS	24
3.2.9. Pré-concentração dos íons metálicos em amostras de águas naturais	24
3.2.10. Determinação dos íons metálicos por GFAAS	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1. Síntese da Cel-PAB	28
4.2. Caracterização da Cel-PAB	29
4.2.1. Análise elementar de nitrogênio e área específica (S_{BET})	29
4.2.2. Espectros de infravermelho (FT-IR)	31
4.3. Estudos de sorção dos íons metálicos Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) e Pb(II) pela Cel-PAB	34
4.3.1. Determinação do tempo de equilíbrio de sorção	35
4.3.2. Influência do pH na sorção dos íons metálicos	36
4.3.3. Determinação da capacidade máxima de sorção da Cel-PAB	37
4.3.4. Influência da presença de eletrólitos na sorção dos cátions metálicos pela Cel-PAB	40
4.4. Aplicação da Cel-PAB na pré-concentração dos íons metálicos	41
4.4.1. Obtenção da curva analítica para os íons metálicos	43
4.4.2. Determinação do limite de detecção	45
4.4.3. Determinação do limite de quantificação	47
4.5. Quantificação de metais em amostras de águas naturais	48
5. CONCLUSÕES	51
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

TABELAS

Tabela 1. Derivados de substituição da celulose	8
Tabela 2. Condições operacionais utilizadas no FAAS-SHIMADZU AA-6800 para determinação dos íons metálicos presentes nos eluatos.	25
Tabela 3. Parâmetros utilizados no ajuste do GFAAS-SHIMADZU AA-6800 para as determinações de Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II).	26
Tabela 4. Porcentagens de nitrogênio e quantidade de grupos p-aminobenzóico (mmol de PAB g ⁻¹ de celulose) imobilizados por grama de Cel-PAB.	30
Tabela 5. Valores (S_{BET}) e variação da área superficial específica (ΔS_{BET}) da celulose e celulose funcionalizada com o grupo p-aminobenzóico (Cel-PAB).	30
Tabela 6. Bandas características de absorção da celulose pura e da Cel-PAB.	34
Tabela 7. Valores dos coeficientes de distribuição (K_d) obtidos nos equilíbrios de sorção para os cátions Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II).	39
Tabela 8. Pré-concentração em coluna empacotada com 1,000 g de Cel-PAB. Concentração dos íons no padrão misto percolado: Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II) e Zn(II) - 50 $\mu\text{g L}^{-1}$; volume percolado - 50 mL; eluente: HCl -0,25, 0,50, 1,00 e 1,50 mol L^{-1} ; volume do eluente (HCl) - 5,0 mL; velocidade de fluxo - 1,50 ml min^{-1} ; pH - 5,0.	42
Tabela 9. Estimativa dos valores do coeficiente de correlação linear (r), coeficiente angular e linear obtidos a partir das curvas analíticas mostradas na Figura 13.	43
Tabela 10. Valores de $A_{\text{média}}$ referentes à curva de calibração de Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II), e do desvio padrão relativo utilizado para o cálculo das constantes de variação (C.V.).	44
Tabela 11. Absorbância referente as medidas do branco, para determinação dos limites de detecção (L.D.) de Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II)	46

- Tabela 12.** Valores dos desvios padrão (D.P.) calculado para o branco das soluções padrão dos íons metálicos e do limite de detecção (L.D.) calculado para cada metal. 47
- Tabela 13.** Resultados obtidos na determinação de Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) por FAAS em amostras de água mineralizadas e não mineralizadas da represa de Barra Bonita/Rio Tietê (n = 3), após pré-concentração em coluna empacotada com Cel-PAB. 49
- Tabela 14.** Resultados obtidos na determinação direta Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) por GFAAS em amostras de água mineralizadas e não mineralizadas, por fotocatalise, da represa de Barra Bonita/Rio Tietê (n = 3). 50

FIGURAS

- Figura 1.** Fórmula estrutural da D-Glicose e dos isômeros α e β da D-glicose 3
- Figura 2.** Estrutura molecular da celulose mostrando os números de átomos de carbono e grupos funcionais por monômero do polímero. 4
- Figura 3.** Formação das fibras de celulose 5
- Figura 4.** Tipos de ligações químicas que ocorrem entre os grupos hidroxila das moléculas de celulose, pontes de hidrogênio intramoleculares 6
- Figura 5.** Estrutura do ácido p-aminobenzóico 10
- Figura 6.** Distribuição da água no planeta 12
- Figura 7.** Representação do tipo de ligação observada na região de $3000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ no espectro de infravermelho da celulose pura 31
- Figura 8.** Espectro de infravermelho da celulose pura e celulose funcionalizada com o grupo p-aminobenzóico 32
- Figura 9.** Quantidade de íons Cu(II) (mmol g^{-1}) sorvidos em função do tempo em meio aquoso. Condições experimentais: Solução de íons Cu(II) $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; Volume de cada alíquota: 10,0 mL; pH= 5,0; 100,0 mg de Cel-PAB; Temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). 35
- Figura 10.** Efeito do pH sobre o processo de sorção de Cu(II) pela Cel-PAB. Condições experimentais: 100 mg de Cel-PAB; Solução de íons Cu(II) $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; Volume de cada alíquota: 20,0 mL; Tempo de contato dinâmico = 10 minutos; Temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). 36
- Figura 11.a.** Quantidade máxima em mol de íons Cu(II), Zn(II) e Ni(II) sorvidos pela Cel-PAB. Condições experimentais: pH = 5,0; Soluções $5,0 \cdot 10^{-3} - 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; 100 mg de Cel-PAB; Tempo de contato dinâmico = 10 minutos; Temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). 37

- Figura 11.b.** Quantidade máxima em mol de íons Cu(II), Zn(II) e Ni(II) sorvidos pela Cel-PAB. Condições experimentais: pH = 5,0; Soluções $5,0 \cdot 10^{-3}$ - $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹; 100 mg de Cel-PAB; 38
Tempo de contato dinâmico = 10 minutos; Temperatura ambiente (25 °C).
- Figura 12.** Influência da presença de eletrólitos (0,10 mol L⁻¹ de Cl⁻, NO₃⁻ e ClO₄⁻) na sorção de Cu(II) por Cel-PAB em meio aquoso. Condições experimentais: pH = 5,0; Tempo de contato 40
dinâmico = 10 minutos; 100 mg de Cel-PAB; Temperatura ambiente (25 °C).
- Figura 13.** Curvas analíticas obtidas de eluatos após pré-concentração de soluções padrão dos íons metálicos em coluna empacotada com Cel-PAB. Condições Experimentais: Concentrações dos padrões de Cu(II) e Ni(II) - 20, 40, 80, 160 e 200 µg L⁻¹; concentrações dos padrões de Cd(II) e 45
Zn(II) – 10, 20, 40, 80 e 100 µg L⁻¹; concentrações dos padrões de Pb(II) – 50, 100, 150, 200 e 250 µg L⁻¹; massa de Cel-PAB – 1,000 g; velocidade de fluxo= 1,50 mL min⁻¹; pH = 5,00.
- Figura 14.** Coeficiente de variação em função da concentração de Cu, 48
Ni, Zn, Cd e Pb em meio aquoso.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Sorção sobre suportes sólidos

A sorção de íons metálicos sobre suportes sólidos, modificados ou não, tem sido bastante estudada nas últimas décadas, visando principalmente a remoção de metais pesados presentes em meio aquoso e não aquoso como, por exemplo, águas fluviais e etanol comercial¹⁻⁶.

Dentre os diversos materiais suportes que possuem capacidade de sorver íons metálicos, a celulose apresenta propriedades interessantes como material sorvente, principalmente porque permite que sua superfície seja modificada por processos químicos não complicados e de baixo custo, conseguindo-se assim aumentar a sua capacidade de sorção e/ou troca iônica⁵. Há alguns anos, nos laboratórios do Departamento de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências/UNESP – Campus de Botucatu, estão sendo selecionados grupos orgânicos contendo átomos de nitrogênio e enxofre, capazes de coordenar íons metálicos (particularmente íons de metais pesados, como Cd(II), Hg(II), Ni(II), Pb(II), etc.), para serem imobilizados na superfície da celulose e/ou da sílica gel. O objetivo principal é aplicar o polímero modificado na pré-concentração desses íons em meio aquoso e não aquoso para posterior quantificação por FAAS³⁻⁴. Este pré-tratamento da amostra permite eliminar a matriz original e conseqüentemente os efeitos interelementos, além de reduzir o volume da amostra de trabalho.

Considerando o exposto, o preparo e a caracterização de celulosas modificadas, bem como a determinação das melhores condições físico-químicas para aplicação desses polímeros modificados na pré-concentração de íons metálicos em meio aquoso e não aquoso, torna-se importante dentre as técnicas de pré-concentração empregadas como etapa inicial na determinação de metais traço.

1.1.1. Pré-concentração de cátions metálicos sobre suportes sólidos

A fixação de grupos orgânicos na superfície de suportes sólidos, utilizando-se reações adequadas, na maioria das vezes propicia novas e vantajosas propriedades. Os complexantes orgânicos ancorados aumentam a capacidade sorvente desses materiais, o que favorece a extração de íons metálicos em solução, podendo ainda adquirir uma especificidade em relação a um determinado íon metálico e reduzir o tempo de equilíbrio de sorção desses íons⁷.

Os trabalhos de aplicação de suportes sólidos modificados na pré-concentração e separação de íons metálicos utilizando-se coluna cromatográfica, normalmente estudam propriedades consideradas essenciais à fase estacionária da coluna, fase esta obtida pela síntese de uma monocamada funcional orgânica covalentemente ligada à superfície do material sólido⁸⁻¹⁰.

Alguns trabalhos relatam a funcionalização da sílica gel e da celulose com grupos orgânicos contendo nitrogênio como átomo doador, e a aplicação desses polímeros modificados na sorção de cátions de metais de transição em soluções aquosas e em amostras complexas não aquosas¹¹⁻¹³.

A literatura relata também, trabalhos envolvendo sílicas funcionalizadas com grupos orgânicos contendo átomo de enxofre como doador (grupos mercaptos, tiazóis), que se caracterizam como bases moles altamente polarizáveis, interagem fortemente com ácidos moles, como íons Cd(II) e Hg(II) em soluções aquosas e não aquosas¹⁴⁻¹⁶.

Trabalhos relacionados à pré-concentração de íons metálicos da primeira série de transição em soluções aquosas e etanólicas, utilizando-se celulose e sílicas modificadas com grupos orgânicos contendo oxigênio como átomo doador também têm-se destacado na literatura¹⁷⁻¹⁹.

As sílicas e celulosas modificadas quimicamente com grupos quelantes, são utilizadas mais especificamente na pré-concentração e especiação de metais traço, como por exemplo, em amostras de águas naturais e etanol combustível²⁰⁻²². Os ligantes ancorados na superfície desses polímeros, devidos às suas propriedades quelantes, possibilitam também a aplicação em estudos da fração lábil de cátions metálicos complexados por substâncias

húmicas aquáticas, permitindo que se estime a biodisponibilidade dessas espécies metálicas no ambiente aquático²³⁻²⁵.

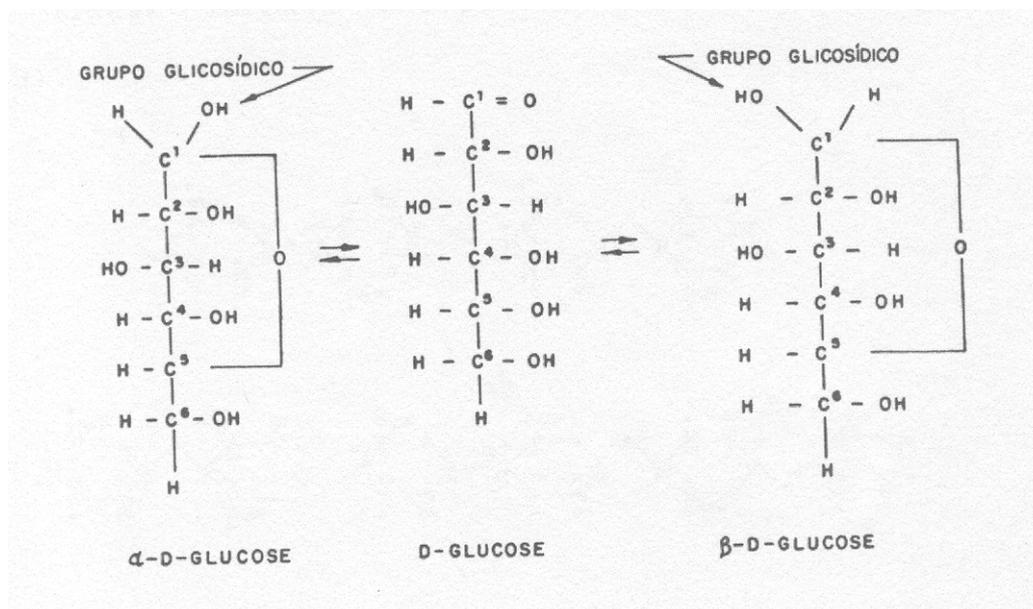


Figura 1. Formas α e β da D-glicose

1.2. Composição e estrutura da celulose²⁶

A composição e a estrutura da celulose são bastante conhecidas. Esse polissacarídeo apresenta como unidades monoméricas a β -D-glicose, que se ligam entre si pelos carbonos 1 e 4, dando origem a um biopolímero linear. A denominação β -D-glicose, refere-se à existência de outro carbono quiral na molécula de glicose. Como qualquer outra aldo-hexose, na glicose o grupo aldeídico do carbono 1 pode reagir com o grupo alcoólico do carbono 5, formando um anel estável de seis átomos de carbono (semi-acetal). Quando ocorre o fechamento do anel, a molécula apresenta um grupo glicosídico no carbono 1, que é carbono quiral, podendo apresentar os isômeros α e β . Na Figura 1 são representadas as formas α e β da D-glicose. Reações sucessivas entre os grupos hidroxila do carbono 1 da β -D-glicose e do carbono 4 de outras moléculas, são responsáveis pela formação do polímero linear, formado por unidades de β -D-glicose (Figura 2).

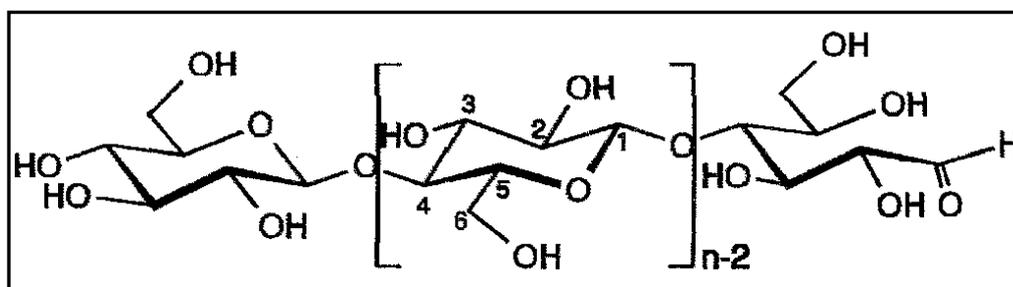


Figura 2. Estrutura molecular da celulose mostrando os números de átomos de carbono e grupos funcionais por monômero do polímero.

Nas formas de celulose disponíveis, o comprimento das moléculas pode variar de 1000 a 15000 unidades de glicose, dependendo da origem e do possível grau de degradação durante o processo de isolamento. De qualquer maneira o tamanho da molécula que é naturalmente produzida ainda é desconhecido.

Acredita-se que o processo de formação das microfibras de celulose não se deva a um processo enzimático e sim que seja causado por atrações moleculares. Por estudos obtidos na área de espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética nuclear e por difração de raios-X, foi verificada a formação de pontes de hidrogênio entre o hidrogênio dos grupos hidroxila presentes no carbono três e o oxigênio presente no anel da unidade de glicose adjacente (pontes de hidrogênio intermolecular). Essas interações intermoleculares são responsáveis pela formação da fibra vegetal. No caso, as moléculas de celulose se alinham, formando microfibrilas, as quais formam as fibrilas, que por sua vez se ordenam para formar as sucessivas paredes celulares da fibra (Figura 3).

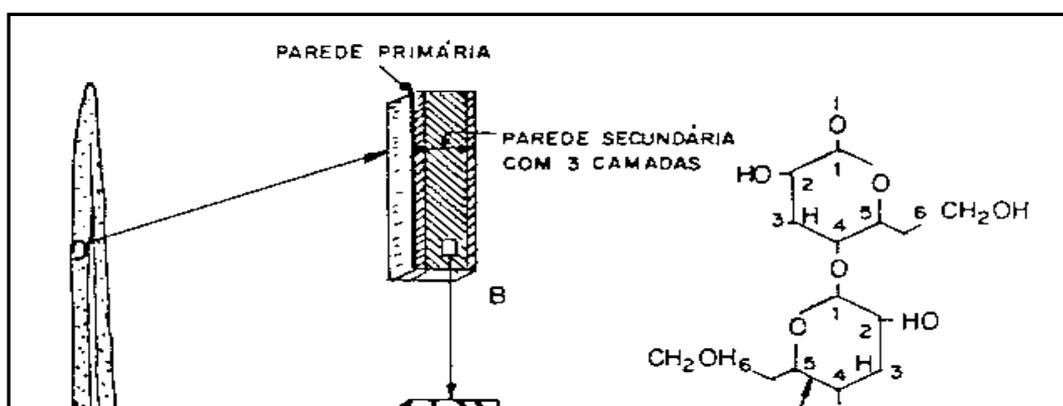


Figura 3. Formação das fibras de celulose.

Existem ainda outras afirmativas em relação às ligações intramoleculares, como pontes de hidrogênio nos átomos de carbono dois e seis. As possibilidades são mostradas na Figura 4. Essas pontes de hidrogênio intramoleculares seriam em parte, responsáveis pela forte e rígida natureza da molécula de celulose na estrutura da fibra vegetal.

As características químicas da molécula estão relacionadas a um grupo hidroxila primário e outros dois secundários presentes em cada unidade repetitiva de glicose.

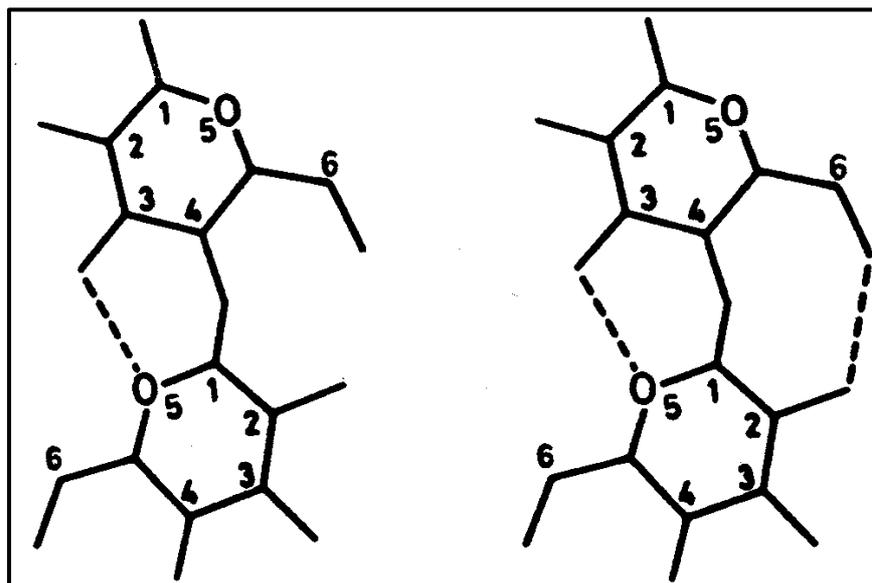


Figura 4. Tipos de ligações químicas que ocorrem entre os grupos hidroxila das moléculas de celulose, pontes de hidrogênio intramoleculares.

Estes grupos hidroxila são bastante reativos, podendo participar de reações de substituição, como eterificação e esterificação. A existência de pontes de hidrogênio entre as unidades glicosídicas têm certamente uma influência na reatividade dos grupos hidroxila envolvidos. Isto pode explicar porque a hidroxila presente no carbono três é menos reativa do que a hidroxila no carbono dois. Uma das razões atribuídas a esse acontecimento é a ponte de hidrogênio formada com um átomo de oxigênio da unidade de glicose adjacente.

1.3. Modificação química da celulose²⁷⁻²⁹

As modificações químicas de polímeros (naturais ou não) são feitas visando diversas aplicações químicas e tecnológicas, como por exemplo, o

desenvolvimento de novos sorventes para serem utilizados na sorção de moléculas orgânicas e na pré-concentração de cátions metálicos. Em geral, o que determina as propriedades do material utilizado como sorvente de íons metálicos, é o tipo de grupo funcional incorporado em sua estrutura. Diversos trabalhos e estudos têm sido desenvolvidos colocando como centro de interesse o modelo de funcionalização combinado com um pré-tratamento em condições controladas. Em particular, polímeros como a celulose, por apresentarem mais de um grupo funcional, possibilitam modificações químicas pelo ancoramento de grupos com diferentes funcionalidades. Conforme mostra a Figura 2, a celulose possui três grupos hidroxila alcoólicos presentes nos átomos de carbono dois, três e seis, os quais estão acessíveis, atuando assim como um sítio para a funcionalização. Os grupos hidroxila alcoólicos primários presentes nas unidades glicosídicas da celulose, podem reagir com agentes de adição, substituição e oxidação, modificando assim a superfície do polímero.

Outros fatores importantes, também responsáveis pelo crescente desenvolvimento nesta área de pesquisa, são as fontes renováveis de celulose, que é o principal constituinte da parede celular dos vegetais.

A esterificação é feita em meio fortemente ácido, formando-se uma molécula de água por molécula do éster, devendo-se por este motivo garantir a remoção da água formada, geralmente utilizando-se ácido sulfúrico como desidratante. A Tabela 1 relaciona os ésteres de celulose mais comuns e os reagentes utilizados na esterificação.

A eterificação geralmente é feita em meio alcalino, utilizando-se haletos de alquila e menos freqüentemente sulfatos. Consiste na substituição parcial de grupos hidroxila por funções éter. Como exemplos de éteres de celulose mais conhecidos podemos citar a metilcelulose, hidroximetilcelulose e a carboximetilcelulose. Na Tabela 1, também são apresentados os éteres de celulose mais conhecidos.

Tabela 1. Derivados de substituição da celulose.

TIPO	REAGENTE	SUBSTITUINTE
Ésteres		

Nitrato	HNO_3	R-ONO_2
Sulfato	H_2SO_4	$\text{R-OSO}_3\text{H}$
Fosfato	H_3PO_4	$\text{R-OPO}_3\text{H}_3$
Acetato	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	R-OCOCH_3
Éteres		
Hidroxietyl	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{R-OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
Carboximetil	$\text{ClCH}_2\text{COONa}$	$\text{R-OCH}_3\text{COONa}$
Cianoetyl	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	$\text{R-OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$
Sulfoetyl	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	$\text{R-OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$

1.4. Interações físicas e químicas sobre superfícies sólidas

Quando um sólido se encontra em contato com um gás ou uma solução, o gás ou a substância dissolvida na solução (soluto) tende a concentrar-se na superfície do sólido. Esta tendência de acumulação de um composto e/ou íon sobre a superfície de outra é denominada como sorção³⁰.

As formas de sorção, dependendo do tipo e da força da interação sorvato/sorvente podem ser diferenciadas em três tipos: sorção física ou fisissorção, sorção química ou quimissorção e sorção por troca iônica³¹.

Na fisissorção, nenhuma ligação química é quebrada ou feita, a natureza do adsorbato não é alterada. Supõe-se, neste caso, que a superfície do sorvente também não sofre modificações. Neste tipo de interação, um elemento ou molécula é retido na superfície de uma partícula sólida por forças de Van der Waals³².

Na quimissorção, uma espécie química é retida na superfície de um sólido com a formação de fortes ligações químicas. O adsorbato sofre mudança química, geralmente formando radicais ou íons ligados quimicamente à superfície do sorvente. Desta forma, a superfície do sorvente e o sorvato são vistos juntos como uma nova entidade química³³.

Na troca iônica, espécies químicas em solução passam para a fase sólida substituindo íons que estavam compensando cargas positivas ou negativas da estrutura do sorvente³⁴.

1.5. Sorção em solução³⁶⁻³⁹

O mecanismo de sorção de uma dada substância ou íon numa solução por um sorvente é bastante complexo. No caso das mais simples soluções (binárias), a sorção depende, mesmo em baixas concentrações, dos seguintes fatores:

- das forças que atuam entre as moléculas do sorvato e a superfície do sorvente;
- das forças que atuam entre as moléculas do solvente e a superfície do sorvato;
- das forças que atuam entre as moléculas componentes da solução na solução e com a superfície do sorvente.

Os estudos teóricos sobre sorção em solução, tomam como base os modelos que explicam a sorção de gases sobre superfícies sólidas, introduzindo parâmetros específicos ou então fazendo aproximações da idealidade. Sabe-se que a sorção em solução é fortemente afetada pela polaridade do solvente e porosidade da superfície do sorvente. Por exemplo, os grupos hidroxila da celulose formam pontes de hidrogênio com moléculas de água, de álcoois ou éteres, e interagem fracamente com olefinas e benzeno. O efeito da porosidade depende das dimensões dos poros e do tamanho das moléculas ou íons do soluto. Ao aumentar-se a porosidade do sorvente, também se aumenta a sorção de moléculas menores.

Considerando-se a sorção de íons metálicos em solução, diversos estudos mostram a influência da polaridade do solvente. Os solventes menos polares solvatam menos o íon metálico e interagem mais fracamente com a superfície do sorvente. Por exemplo, na sorção de um determinado íon metálico em acetona, água ou etanol, a acetona por ser menos polar, solvata menos o íon metálico e interage menos com os sítios de ligação do sorvente, permitindo que haja uma maior interação do adsorvato (íon metálico) com a superfície do sorvente. Como consequência, há sorção de maior quantidade do íon metálico em solução acetônica do que em solução etanólica ou aquosa.

1.6. O ligante p-Aminobenzóico⁴⁰⁻⁴²

A estrutura do ácido p-aminobenzóico é composta por um anel benzênico contendo um grupo ácido (carboxílico) e um grupo amino na posição quatro (Figura 5). O nitrogênio do grupo amino na posição para possui par de elétrons livres, no qual pode ser feita ligação de coordenação com íons metálicos. O grupo carboxílico também pode interagir com íons metálicos por processos de troca iônica.

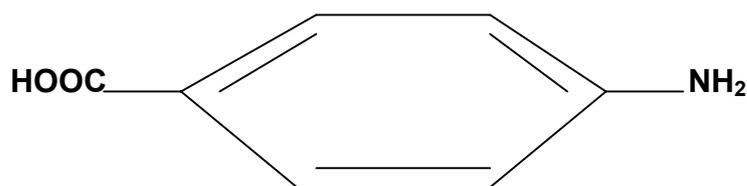


Figura 5. Estrutura do ácido p-aminobenzóico

Complexos do ácido p-aminobenzóico com alguns metais de transição (Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), etc.) preparados com excesso de ligante, apresentam momentos magnéticos e espectros típicos de complexos octaédricos distorcidos. Em todos esses complexos, o ligante apresenta-se coordenado via par de elétrons do grupo amino, como é sugerido pelos espectros de infravermelho próximo. No entanto, para complexos de Co(II) preparados em soluções diluídas do ligante, os valores de suscetibilidade magnética caem em campo de complexos tetraédricos. Neste caso, os espectros de infravermelho e eletrônico sugerem coordenação através do oxigênio do grupo carboxílico, o que caracteriza configuração tetraédrica para o complexo.

A seletividade do ligante p-aminobenzóico a determinados cátions metálicos pode ser avaliada em relação às ligações coordenadas entre os íons metálicos e grupos amino e ligações iônicas pela troca com o hidrogênio ácido do grupo carboxílico. Preferencialmente os metais de transição, transição interna e pós-transição, formam complexos estáveis com este ligante. No entanto deve-se destacar a forte interação do Cu(II) com o nitrogênio do grupo

amino e a facilidade de troca iônica deste cátion com o hidrogênio ácido do grupo carboxílico.

1.7. A água e sua distribuição no planeta⁴³

Há muita coisa a saber a respeito da água. Ela está presente nos menores movimentos do nosso corpo, como no piscar de olhos. Afinal, somos compostos basicamente de água. Esse líquido precioso está nas células, nos vasos sanguíneos e nos tecidos de sustentação. Nossas funções orgânicas necessitam da água para o seu bom funcionamento. Em média, um homem tem aproximadamente 47 litros de água em seu corpo. Diariamente, ele deve repor cerca de 2 litros e meio. Todo o nosso corpo depende da água, por isso, é preciso haver equilíbrio entre a água que nosso corpo perde e a água que é repostada. Quando o corpo perde líquido, aumenta a concentração de sódio que se encontra dissolvido na água. Ao perceber esse aumento, o cérebro coordena a produção de hormônios que provocam a sede. Se não beber água, o ser humano entra em processo de desidratação e pode morrer de sede em cerca de dois dias.

Quase toda a água do planeta está concentrada nos oceanos. Apenas uma pequena fração (menos de 3%) está em terra e a maior parte desta está sob a forma de gelo e neve ou abaixo da superfície (água subterrânea). Só uma fração muito pequena (cerca de 1%) de toda a água terrestre está diretamente disponível ao homem e aos outros organismos, sob a forma de lagos e rios, ou como umidade presente no solo, na atmosfera e como componente dos mais diversos organismos. A Figura 6 apresenta em porcentagem a distribuição da água disponível no planeta.



Figura 6. Distribuição da água no planeta.

1.7.1. Poluição das águas

No seu caminho para o mar, a água vai ficando carregada de partículas e matéria dissolvida, proveniente de detritos naturais e dos despejos da sociedade humana. Quando a densidade populacional ao redor de uma reserva de água é baixa, os resíduos na água podem ser degradados por micróbios, em um processo natural de autopurificação. Quando a capacidade de autopurificação é excedida, grandes quantidades de resíduos se acumulam nos mares, onde podem causar danos à vida aquática.

Existem dois tipos de despejos que contaminam a água: o lixo orgânico, proveniente de excrementos humanos e de animais e do descarte das partes fibrosas de vegetais colhidos e não consumidos e o lixo industrial, gerado pelos processos industriais e pelo descarte que, cedo ou tarde, se faz dos produtos fabricados pelas indústrias. O lixo industrial pode incluir metais pesados, como

sais de chumbo, zinco, cádmio, mercúrio e níquel que têm o efeito de tornar compacta a camada de muco que recobre as brânquias dos peixes, dificultando as trocas respiratórias, e grandes quantidades de material sintético, como os pesticidas. São materiais que se caracterizam pela toxicidade e pela persistência, não sendo rapidamente degradados em processos naturais ou nas usinas de tratamento de esgotos. Materiais industrializados tais como vidro, concreto, papel, ferro e alguns plásticos são relativamente inócuos, ou por serem inertes, ou biodegradáveis, ou pelo menos não-tóxicos.

Muitos poluentes penetram em rios e lagos através de descargas de fontes localizadas como canalizações de esgotos ou de fontes não localizadas, como é o caso das águas de escoamento (runoff), que transportam pesticidas e fertilizantes. Contaminantes também podem penetrar no ciclo da água através da atmosfera. O mais conhecido entre eles talvez seja o ácido resultante da emissão de óxidos de nitrogênio e dióxido de enxofre pela indústria e pelos motores de carro. A deposição de ácido pode ser "seca" (quando os gases atingem diretamente o solo ou a vegetação) ou "úmida" (quando o ácido se dissolve na chuva). Em áreas de pastoreio intensivo, parte da amônia liberada de esterco é introduzida na atmosfera e parte é convertida por micróbios no solo em nitratos solúveis. Como o nitrato tem alta mobilidade, por ser solúvel em água e não se ligar a partículas do solo, tornou-se um dos principais poluentes da água subterrânea.

1.8. Metais - Características gerais e atividades biológicas⁴⁴⁻⁴⁶

1.8.1. Cobre

O cobre é um elemento relativamente raro na crosta terrestre, é responsável por apenas 0,0068 % de sua massa. É um metal de elevada nobreza, embora não tanto quanto o ouro e em virtude disso, está entre os primeiros a serem utilizados pelo homem. Ocorre em mais de 360 minerais, sendo que o principal desses minérios é a calcopirita (FeS.CuS).

Este metal é extremamente útil na indústria de equipamentos elétricos, já que é um ótimo condutor elétrico e devido à sua baixa tendência à oxidação, é empregado na fabricação de tubulações para água quente, utensílios domésticos, moedas e de inúmeras ligas metálicas. Compostos de cobre são venenosos quando ingeridos, portanto utensílios culinários desse metal devem ser muito limpos para remover o azinhavre.

Atividades biológicas

No metabolismo animal o Cu tem importante papel, pois é essencial na síntese da hemoglobina. Em alguns invertebrados a proteína hemocianina contém cobre, o qual é utilizado no mecanismo de carregamento de oxigênio no sangue. O cobre também tem papel importante na síntese da queratina e no desenvolvimento adequado em lãs de ovelhas. No homem está presente em algumas enzimas como a tirosinase, oxidase do ácido ascórbico, das monoaminas e da galactase.

É um dos muitos elementos químicos essenciais à vida, porém seu excesso pode causar grandes distúrbios nos organismos. Diariamente um homem adulto necessita de $0,03 \text{ mg Kg}^{-1}$, mas uma quantidade de $2,1 \text{ mg dia}^{-1}$ de cobre causa envenenamento. Nos casos de intoxicação aguda, é encontrado no cérebro, fígado, estômago, raízes dos cabelos e urina. Seus sintomas são úlceras, gastrites, hemólises, necrose hepática e danos renais. A intoxicação crônica no homem é raramente encontrada, mas foi relatada como causa da doença rosa em crianças que ingeriram água contaminada.

1.8.2. Cádmi

Relativamente raro, o cádmio ocorre em minerais e solo associado com o zinco nos minérios de sulfetos com cerca de 0,10%, ocupando o 67º lugar em abundância na crosta terrestre. Devido à sua posição na série eletroquímica, é deslocado da solução de CdSO_4 pela adição de zinco metálico. Nas águas naturais é encontrado principalmente nos sedimentos de fundo e nas partículas em suspensão.

O cádmio é utilizado principalmente para cobrir metais como proteção contra corrosão (galvanoplastia) em porcas e parafusos. Ademais, encontra aplicação na produção de ligas fusíveis, solda rápida, pilhas recarregáveis, vara de regulagem para reator atômico, fotômetros, pigmento verde-amarelo etc.

Atividades biológicas

A absorção do cádmio por ingestão é geralmente baixa em humanos, mas pode aumentar nos casos em que a dieta de cálcio é baixa. A absorção pelo organismo depende da especiação. Sulfeto e selenito são menos absorvidos que cloreto e óxido de cádmio. Tende a se concentrar na parede intestinal, porém com exposição prolongada, os rins tornam-se os órgãos mais prejudicados. Diferente do metilmercúrio, o cádmio não atravessa facilmente a membrana placentária e o feto fica aparentemente livre de intoxicação por esta via.

Eventualmente há acumulação no córtex renal conduzindo a um decréscimo na absorção de proteínas e a disfunção renal reduz a produção de vitamina D, causando problemas ósseos. A meia-vida nos rins foi estimada de 10 a 40 anos, e no fígado de 5 a 10 anos. A excreção é feita, principalmente, pela via urinária, porém somente numa quantidade muito pequena da total. Os sintomas de exposição a baixas concentrações incluem vômitos, diarreia e colites. A exposição contínua causa hipertensão, aumento do coração e morte.

A EPA (Environmental Protection Agency,) e a Organização Mundial de Saúde recomendam que devido aos efeitos adversos do cádmio e por falta de informações sobre o processo da sua remoção nos tratamentos convencionais, sua concentração nos mananciais não exceda $0,01 \text{ mg L}^{-1}$.

1.8.3. Níquel

O níquel é um elemento relativamente raro, corresponde a 0,01 % da massa da crosta terrestre e seu mais importante minério é a pentlandita, de fórmula FeS.NiS . O níquel metálico é prateado, brilhante, maleável e dúctil.

Tendo como uma de suas propriedades a ductibilidade, é bastante utilizado na fabricação de fios. É útil também para fazer revestimentos em objetos de aço, como catalisador na indústria química, farmacêutica e alimentícia. Aproximadamente 70 % da sua produção mundial é utilizada na produção de aços especiais, aos quais fornece propriedades mecânicas e químicas.

Atividades biológicas

Em sistemas biológicos o níquel ocorre exclusivamente em solução como Ni(II). Embora sob algumas condições seja possível a existência de Ni(III), é improvável esta espécie ser importante em organismos superiores. O corpo humano contém cerca de 10 mg de Ni(II), e as concentrações no plasma sanguíneo sugerem um mecanismo homeostático e possível essencialidade.

Descargas industriais na atmosfera, especialmente do tetra carboníquel Ni(CO)_4 , com o níquel no estado oxidação zero, são altamente tóxicos devido à absorção pelas vias respiratórias. Intoxicação crônica de Ni(II) causa degeneração do coração e outros tecidos. Ele bloqueia as enzimas e combina-se com os ácidos nucleicos.

1.8.4. Chumbo

O chumbo, assim como no caso do cobre, também não se encontra em abundância e representa apenas 0,001 % da massa da crosta terrestre. Em virtude de sua obtenção relativamente simples, é também conhecido desde a antiguidade e seu principal minério é a galena (PbS).

Possui inúmeras aplicações, dentre as quais podemos citar o seu importante papel na fabricação de munição, baterias de automóveis, protetores contra raios X e radiação nuclear, ligas metálicas, na fabricação do zarcão (tinta resistente à corrosão) e pesos para pescaria. Em virtude de sua toxicidade, a concentração do aditivo utilizado na gasolina com o composto tetraetilchumbo, $\text{Pb (C}_2\text{H}_5)_4$, vem sendo diminuído e até mesmo abolido em

alguns países. Embora o chumbo na forma metálica não seja tóxico, compostos desse metal são altamente venenosos quando ingeridos. Mesmo em pequenas doses pode causar envenenamento, pois possui efeito cumulativo.

O alvaiade de chumbo, $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$, utilizado como pigmento em pinturas de madeira, nos últimos anos é um dos principais causadores de intoxicação por chumbo. Principalmente crianças são vítimas da toxicidade desse elemento ao comerem a madeira dos brinquedos que foram pintadas com tintas à base deste pigmento. A toxicidade desse elemento, como acontece com outros metais pesados, está relacionada principalmente à inibição de reações bioquímicas catalisadas por enzimas.

Atividades biológicas

Uma vez absorvido, o chumbo passa à corrente sanguínea e mais de 95% fica ligado aos eritrócitos, causando aumento da fragilidade e redução do espaço de vida das células. O chumbo possui grande afinidade por ossos, onde sua concentração aumenta durante a vida. A quantidade normal carregada pelo homem foi estimada em 165 mg, mas no caso de trabalhadores sujeitos à exposição já foi encontrada a quantidade de 566 mg. A intoxicação nos adultos manifesta-se por anemia, constipação, cólica e excesso de urina. Os sintomas em crianças incluem irritabilidade, perda de apetite, vômitos ocasionais, dor abdominal intermitente e constipação.

1.8.5. Zinco

Metal não muito abundante, contribuindo apenas com 0,007 % da massa da crosta terrestre, é obtido principalmente do minério chamado blenda ou esfarelita (ZnS). Sua principal aplicação encontra-se relacionada com a produção do ferro galvanizado, ferro revestido por uma camada de zinco. Tem por finalidade proteger o ferro da oxidação, já que se oxida com maior facilidade, mecanismo chamado de proteção sacrificial. Também é utilizado na produção de pilhas, calhas e em pomadas (óxido de zinco), combatendo microorganismos.

Atividades biológicas

O zinco é um elemento essencial e benéfico para o metabolismo humano, sendo que a atividade da insulina e de diversos compostos enzimáticos dependem da sua presença. O consumo médio diário de zinco para seres humanos adultos é de 10 a 15 mg dia⁻¹ e para crianças da idade pré-escolar é de 0,3 mg dia⁻¹. O conteúdo do zinco nos tecidos do homem varia de 10 a 200 mg L⁻¹. Nos glóbulos brancos do sangue, existe 3% de zinco. A eliminação do zinco é de 10 mg pelas fezes e 0,4 mg pela urina.

2. OBJETIVOS

Considerando-se as importantes aplicações de suportes sólidos modificados quimicamente na pré-concentração de íons metálicos em meio aquoso e não aquoso, os objetivos deste projeto foram:

- Preparar e caracterizar celulose modificada com grupos p-aminobenzóico (Cel-PAB) e aplicar o polímero funcionalizado em sistema de pré-concentração dos íons metálicos Cu(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II) e Pb(II) em soluções aquosas, seguido por determinações em amostras de água proveniente da Represa de Barra Bonita/Rio Tietê, utilizando a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica por Chama.

3. EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

3.1.1. Vidraria

Foi utilizada vidraria convencional de um laboratório de Química Analítica, além de vidrarias específicas para funcionalização da celulose (Ex. sistema de refluxo, sistemas de vácuo para secagem de reagentes, etc.).

3.1.2. Limpeza da vidraria

Toda vidraria e recipientes, para armazenamento de soluções, utilizados durante o experimento foram lavados exaustivamente com detergente, água destilada, solução de ácido nítrico 10% v/v e enxaguados com água deionizada.

3.1.3. Solventes

- N, N-dimetilformamida p.a.;
- Ácido clorídrico p.a.;
- Ácido nítrico p.a.;
- Água deionizada em sistema Milli-Qplus (Millipore)

3.1.4. Reagentes

- Celulose microcristalina;
- Oxicloreto de fósforo (POCl_3);
- Indicadores metalocrômicos;
- Hexametenotetraamino.

Os reagentes utilizados foram de grau analítico.

3.1.5. Soluções

Soluções padrão dos íons metálicos Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) e Pb(II) foram preparadas por diluição de solução Tritisol MERCK (1000 mg), empregando-se água deionizada. As soluções dos ácidos foram preparadas por diluição dos respectivos ácidos suprapuro (MERCK). As soluções de Na₂EDTA e soluções tampão, utilizadas na padronização das soluções dos metais, foram preparadas a partir de sais p.a.

3.1.5. Equipamentos

- Medidor de Área Superficial "MICROMERITICS", modelo ASAP – 2010
- Espectrômetro de Infravermelho "NICOLET" NEXUS 670
- Analisador Elementar "SHIMADZU" modelo EA-2118 CHNS-O
- Espectrofotômetro de Absorção/Emissão Atômica SHIMADZU AA-6800
- Outros equipamentos comuns de laboratório de química analítica como pHmetro, balança analítica e semi-analítica; blocos digestores, agitador magnético, mesa agitadora, bomba de vácuo, sistema purificador de água, etc.

3.2. MÉTODOS

3.2.1. Cloração da celulose microcristalina⁴⁷

16 g de celulose, microcristalina (Merck) com área de superfície $22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ previamente ativada a 80°C, foi suspensa em 100 mL de N, N-dimetilformamida (DMF) anidro juntamente com 30 mL de oxicloreto de fósforo, agente clorante. A mistura foi agitada mecanicamente sob refluxo por 36 horas a temperatura de 150 °C. Nesta reação foi obtido como produto a celulose clorada (Cel-Cl), a qual foi lavada exaustivamente com álcool etílico anidro, e seca em papel de filtro a pressão reduzida.

3.2.2. Funcionalização da Cel-Cl⁷

A Cel-Cl obtida em 3.2.1, foi tratada com 14 g do p-aminobenzoato de sódio (NaPAB) dissolvido em 200 mL de N,N-dimetilformamida (DMF) anidro. A mistura da Cel-Cl/NaPAB foi agitada mecanicamente sob refluxo por 36 horas a temperatura de 150 °C. O produto final obtido (Cel-NaPAB) foi filtrado em funil com placa porosa de vidro sinterizado, lavado com N,N-dimetilformamida, álcool etílico, transferido para frasco tipo pesa filtro e seco em dessecador. Para obter-se a celulose modificada na forma ácida (Cel-PAB), tratou-se a Cel-NaPAB com solução 0,10 mol L⁻¹ de HCl, lavando-se em seguida exaustivamente com água até eliminação completa de íons cloreto (eliminação comprovada por teste com solução aquosa de nitrato de prata) e etanol anidro. O produto obtido foi seco em estufa com renovação forçada de ar a 50 °C e guardado em dessecador.

3.2.3. Caracterização da Cel-PAB

A caracterização da Cel-PAB foi feita por análise elementar de nitrogênio utilizando-se Analisador Elementar e método de Kjeldhal, determinação da área superficial específica e espectroscopia de absorção no infravermelho, utilizando-se medidor de área superficial e Espectrômetro de Infravermelho, respectivamente. Os espectros foram obtidos por reflectância difusa e adquiridos em Kubelka-Munk, posteriormente convertido em porcentagens de transmitância. Utilizou-se 1 mg da celulose modificada misturada com 500 mg de brometo de potássio (KBr).

3.2.4. Experimentos de sorção/tempo de equilíbrio²⁸

Cinco alíquotas de 10 mL da solução padronizada 5 10⁻³ mol L⁻¹ do íon Cu(II) foram tomadas utilizando-se pipetas volumétricas previamente condicionadas, transferidas para balões volumétricos de 50 mL completados com água deionizada. Paralelamente uma massa de 100 mg de Cel-PAB foi pesada diretamente em erlenmeyers de 250 mL com auxílio de balança analítica (Mettler Toledo, AG245). As soluções do íon metálico, contida nos balões, foram transferidas para os erlenmeyers. A mistura heterogênea foi

mantida em agitação por 1, 2, 3, 4 e 5 minutos com o auxílio de agitadores magnéticos (FISOTOM).

Excedido o tempo de agitação, as soluções foram mantidas em repouso até se verificar a decantação da fase sólida (Cel-PAB + Cu^{2+}), a mistura foi filtrada em filtros de papel (Whatman-40) e coletadas em béqueres de 250 mL. Terminada a filtração das misturas para os diferentes tempos de agitação, três alíquotas de 10 mL de cada uma das soluções obtidas foram pipetadas e transferidas para erlenmeyers de 250 mL. Nessas alíquotas adicionaram-se 1 mL de solução tampão (pH 10) e indicador (Murexida 1 % em NaCl).

3.2.5. Experimentos de sorção/pH

Os experimentos, feitos para verificar a influência do pH no processo de sorção dos íons metálicos pela Cel-PAB, foram feitos de forma similar à realizada no experimento para determinação do tempo de equilíbrio descrito acima. No entanto, neste experimento foram pipetadas alíquotas de 20 mL da solução padronizada $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ do íon Cu(II) . As soluções aquosas do íon metálico, contida nos balões volumétricos, foram acidificadas à pH 1, 2, 3, 4 e 5 utilizando-se solução de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

3.2.6. Experimentos de sorção/determinação da capacidade máxima de sorção da Cel-PAB^{3,4}

Os experimentos para a determinação da capacidade máxima de sorção de íons Cd(II) , Cu(II) , Ni(II) , Pb(II) e Zn(II) pela Cel-PAB também foram feitos de maneira similar ao descrito em 3.2.4. Alíquotas de 10 à 50 mL de solução $5 \cdot 10^{-3}$ e $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, preparadas a partir do cloreto ou nitrato do respectivo metal e padronizadas com Na_2EDTA , foram pipetadas e transferidas para balões volumétricos de 50 mL. A mistura (massa de Cel-PAB pesada + soluções dos balões) foi deixada em agitação magnética por 10 minutos.

3.2.7. Pré-concentração de íons metálicos pela Cel-PAB

Soluções aquosas contendo $50 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), e Zn(II) foram pré-concentradas utilizando-se coluna de vidro de 9,0 cm de altura e 1 cm de diâmetro interno, empacotada com 1,000 g de Cel-PAB. A coluna foi acoplada a um sistema de fluxo, constituído por bomba peristáltica, bureta de 50 mL, tubo Tygon (amostra, água e eluente), com o fluxo direcionado para recipientes utilizados como descarte (no caso da água) e na coleta dos eluatos (para armazenamento e posterior quantificação). Alíquotas de 50 mL das soluções dos íons metálicos foram percoladas através da coluna utilizando-se uma vazão de fluxo de $1,0 \text{ mL min}^{-1}$. Após a lavagem do sistema com 150 mL de água deionizada, volumes de 5 mL de soluções de ácido clorídrico 0,25, 0,50, 1,00 e $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ foram testados na eluição dos íons sorvidos na coluna. Posteriormente as concentrações dos íons presentes nos eluatos foram determinadas por Espectrometria de Absorção Atômica (FAAS).

3.2.8. Determinação de íons metálicos por FAAS

A determinação dos íons metálicos, pré-concentrados nos eluatos, foi feita por Espectrometria de Absorção Atômica utilizando-se soluções padrão mistas no preparo das curvas de calibração. As condições operacionais utilizadas encontram-se descritas no manual do fabricante do equipamento (Espectrômetro de Absorção/Emissão Atômica SHIMADZU AA-6800)⁴⁸ e constam na Tabela 2.

3.2.9. Pré-concentração dos íons metálicos em amostras de águas naturais³

Experimentos de pré-concentração de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn foram feitos utilizando-se 6 amostras de 1000 mL de águas da Represa de Barra Bonita-Rio Tietê/SP. As amostras de água foram divididas em duas frações de 500 mL, sendo que uma dessas frações foi mineralizada por oxidação com luz ultravioleta utilizando-se TiO_2 como catalisador e H_2O_2 a 1% m/m. Na outra fração, procedeu-se somente filtração utilizando-se membrana milipore de $0,45 \mu\text{m}$. As amostras mineralizadas foram transferidas para balões volumétricos de 500 mL, e os volumes foram acertados com água deionizada. Percolou-se 50

mL de amostra (mineralizada e não mineralizada) na coluna empacotada com 1,000 g de Cel-PAB, procedendo-se eluição dos íons metálicos sorvidos na coluna nas mesmas condições descritas em 2.2.7, utilizando-se, no entanto 5 mL de ácido clorídrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como eluente. As determinações das concentrações dos íons metálicos nos eluatos foram feitas por FAAS, nas condições descritas em 3.2.8. e os parâmetros utilizados constam na Tabela 2.

Tabela 2. Condições operacionais utilizadas no FAAS-SHIMADZU AA-6800 para determinação dos íons metálicos presentes nos eluatos.

Parâmetros operacionais					
Elementos	Cobre	Níquel	Zinco	Cádmio	Chumbo
Corrente da lâmpada	3 mA	5 mA	5 mA	3 mA	6 mA
Estequiometria da chama	Oxidante Ar-Acet	Oxidante Ar-Acet.	Oxidante Ar-Acet.	Oxidante Ar-Acet.	Oxidante Ar-Acet
Resolução espectral	0,2 nm	0,2 nm	0,2 nm	0,5 nm	1,0 nm
Comprimento de onda	324,7 nm	232,0 nm	213,9 nm	228,8 nm	217,0 nm
Fluxo de gás comb.	$0,70 \text{ L min}^{-1}$				
Unidade de conc.	$\mu\text{g mL}^{-1}$				

3.2.10. Determinação dos íons metálicos por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite

Foram feitas determinações de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn nas amostras de águas naturais mineralizadas por fotocatalise e não mineralizadas, por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS).

Alíquotas de 4 mL das amostras e de 0,5 mL de solução 100 mg L^{-1} de nitrato de paládio, foram transferidas para balões volumétrico de 5 mL. Em seguida completaram-se os volumes com água deionizada e homogeneizaram-se as soluções. Procederam-se em seguida as determinações dos metais utilizando-se as condições operacionais conforme manual do fabricante (Espectrômetro de absorção atômica, SHIMADZU AA - 6800)⁴⁸ e constam na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros utilizados no ajuste do GFAAS- SHIMADZU AA-6800 para as determinações de Cd(II), Cu(II), Ni(II) Pb(II) e Zn(II).

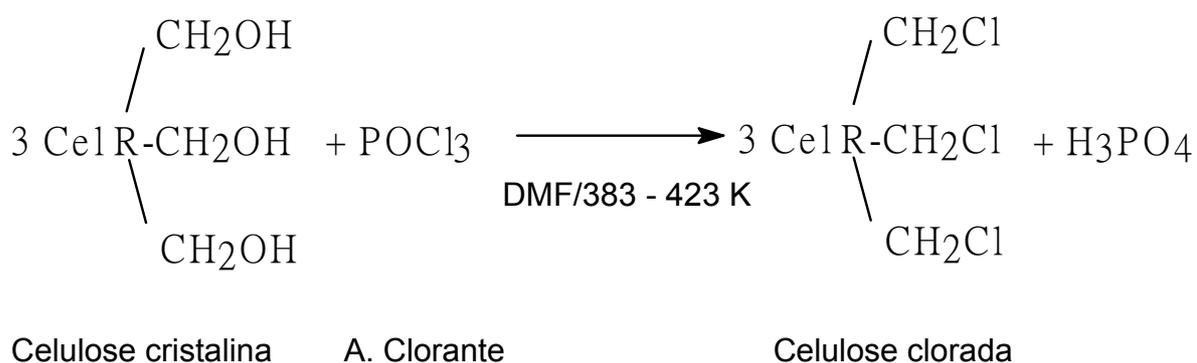
Cobre - Intervalo ótimo: 1 µg L⁻¹ a 5 µg L⁻¹			
Parâmetros			
Compr. de onda (nm)	R. Espectral (nm)	Corrente da lâmpada (mA)	Corretor de fundo
324,8	0,5	6	D ₂
Programa de aquecimento			
Etapas	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Fluxo do gás [#] (L min ⁻¹)
1 - Secagem	150	20	0,10
2 - Secagem	250	10	0,10
3 - Pirólise	800	10	1,00
4 - Pirólise	800	10	1,00
5 - Calcinação	800	3	0,00
6 - Atomização	2300*	2*	0,00*
7 - Limpeza	2500	2	1,00
Níquel - Intervalo ótimo: 2 µg L⁻¹ a 10 µg L⁻¹			
Parâmetros			
Compr. de onda (nm)	R. Espectral (nm)	Corrente da lâmpada (mA)	Corretor de fundo
232,0	0,2	12	D ₂
Programa de aquecimento			
1 - Secagem	120	20	0,10
2 - Secagem	250	10	0,10
3 - Pirólise	800	10	1,00
4 - Pirólise	800	10	1,00
5 - Calcinação	800	3	0,00
6 - Atomização	2500	2	0,00
7 - Limpeza	2500	2	1,00
Cádmio - Intervalo ótimo: 0,2 µg L⁻¹ a 1 µg L⁻¹			
Parâmetros			
Compr. de onda (nm)	R. Espectral (nm)	Corrente da lâmpada (mA)	Corretor de fundo
228,8	0,2	12	D ₂
Programa de aquecimento			
1 - Secagem	120	20	1,0
2 - Secagem	250	10	1,0
4 - Pirólise	600	10	1,0
5 - Calcinação	800	3	0,1

6 – Atomização	2500	2	0,0
7 – Limpeza	2600	2	1,0
Zinco – Intervalo ótimo: 0,1 µg L⁻¹ a 1 µg L⁻¹			
Parâmetros			
Compr. de onda (nm)	R. Espectral (nm)	Corrente da lâmpada (mA)	Corretor de fundo
213,9	0,5	8	D ₂
Programa de aquecimento			
1 – Secagem	120	20	0,10
2 – Secagem	150	10	0,10
3 – Pirólise	450	10	1,00
4 – Pirólise	650	10	1,00
5 – Calcinação	850	3	0,20
6 – Atomização	1800	2	0,20
7 – Limpeza	2400	2	1,00
Chumbo – Intervalo ótimo: 4 µg L⁻¹ a 20µg L⁻¹			
Parâmetros			
Compr. de onda (nm)	R. Espectral (nm)	Corrente da lâmpada (mA)	Corretor de fundo
283,3	0,5	10	D ₂
Programa de aquecimento			
1 – Secagem	120	20	1,0
2 – Secagem	150	10	1,0
4 – Pirólise	650	10	1,0
5 – Calcinação	850	3	0,2
6 – Atomização	1800	2	0,0
7 – Limpeza	2400	2	1,0

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Síntese da Cel-PAB

A síntese da celulose modificada com grupos p-aminobenzóico foi feita em duas etapas (conforme descrita em 3.2.1 e 3.2.2). Na primeira etapa, reagiu-se sob refluxo a 110-150 °C (durante 16 horas) a celulose microcristalina previamente ativada com o agente clorante oxicloreto de fósforo, utilizando-se DMF anidro como solvente. Nesse tratamento, os grupos hidroxilas alcoólicos primários presentes nas unidades glicosídicas da celulose reagiram com íons cloretos do agente clorante produzindo a Cel-Cl, conforme mostrado na Reação 1.



Reação 1. Reação de cloração da celulose.

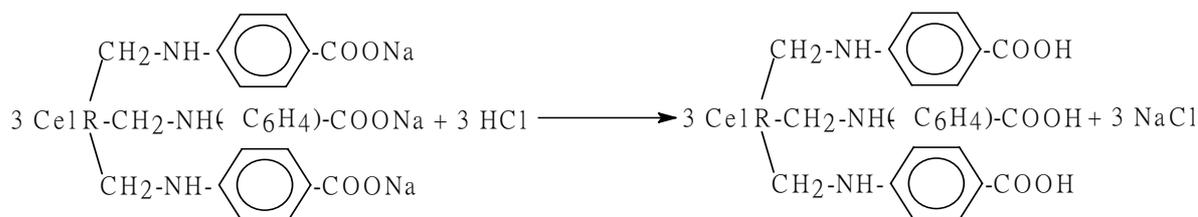
Na segunda etapa, a celulose clorada foi tratada durante 35 horas com o sal p-aminobenzoato de sódio, sob refluxo a 150 °C. Com este tratamento obteve-se a celulose modificada com grupos p-aminobenzoato de sódio e após secagem adequada, o produto foi tratado com solução 0,10 mol L⁻¹ de HCl, obtendo-se a celulose modificada na forma ácida Cel-PAB. As reações químicas desses tratamentos estão representadas nas Reações 2 e 3.



Celulose clorada P-aminobenzoato
de sódio

Cel – PAB (sal)

Reação 2. Reação de ancoramento do ligante p-aminobenzóico na estrutura da celulose clorada.



Cel - PAB (sal)

Cel - PAB (forma ácida)

Reação 3. Reação de acidificação do grupo carboxílico presente na estrutura da celulose funcionalizada com o ligante p-aminobenzóico.

4.2. Caracterização da Cel-PAB

4.2.1. Análise elementar de nitrogênio e da área superficial específica (S_{BET})

Cada molécula do ligante p-aminobenzóico, ancorado na estrutura da celulose, possui em sua estrutura um átomo de nitrogênio, sendo possível então, a partir dos resultados encontrados nas análises pelo método de Kjeldhal e da área superficial específica calculada pelo método B. E. T., foi calculado o número de mols de grupos p-aminobenzóico imobilizados por

grama de Cel-PAB, conforme descrito em 3.2.3. A Tabela 4 apresenta os resultados médios obtidos na determinação da quantidade de grupos p-aminobenzóico ancorados na Cel-PAB.

Tabela 4. Porcentagens de nitrogênio e quantidade de grupos p-aminobenzóico (mmol de PAB g⁻¹ de celulose) imobilizados por grama de Cel-PAB.

Método	% de Nitrogênio	mmol de grupos PAB g ⁻¹ de celulose
Kjeldhal	2,70 ± 0,10	1,90 ± 0,07
Analisador elementar	2,40 ± 0,07	1,81 ± 0,04

Com base nos resultados obtidos nas medidas de área superficial específica da celulose e celulose modificada (Cel-PAB) apresentados na Tabela 5, verifica-se que após a funcionalização da celulose com o ácido p-aminobenzóico, ocorre uma diminuição na área superficial específica, como mostra o valor de ΔS_{BET} . Esta redução é explicada pelo recobrimento dos poros da superfície da celulose pura pelo ancoramento dos grupos organofuncionalizados, impedindo dessa forma o acesso de moléculas de N₂ durante a medida da área superficial específica⁴⁹.

Tabela 5. Valores (S_{BET}) e variação da área superficial específica (ΔS_{BET}) da celulose e celulose funcionalizada com o grupo p-aminobenzóico (Cel-PAB).

Material	S_{BET}	ΔS_{BET}
----------	-----------	------------------

	$(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$
Celulose	$22 \pm 0,80$	$12 \pm 0,4$
Cel-PAB	$10 \pm 0,06$	

4.2.2. Espectros de infravermelho (FT-IR)^{50,51}

De todos os métodos para investigar moléculas (particularmente moléculas complexas), um dos mais utilizados é a espectroscopia vibracional de infravermelho, devido à rica fonte de informação que provém do espectro vibracional das moléculas. Certamente cada molécula tem seu próprio conjunto de vibrações, o que depende da geometria da molécula, da natureza de vibração dos átomos, dos valores das distâncias interatômicas, de interações intermoleculares e intramoleculares, etc. A espectroscopia de infravermelho revela muito das pequenas mudanças nas estruturas das moléculas e conseqüentemente é bastante efetivo na investigação de isômeros rotacionais, estereoisômeros, isômeros ramificados e não ramificados, etc.

Com base nos espectros da celulose pura e da Cel-PAB (Figura 8) pode-se verificar a modificação na sua estrutura pela análise das informações obtidas na caracterização de grupos funcionais quimicamente ligados à sua superfície.

O espectro da celulose pura indica a presença de grupos alcoólicos devido às bandas que aparecem nas regiões de $3.400 - 3.300 \text{ cm}^{-1}$, características de estiramento vibracional de grupos CHOH e CH_2OH . Uma outra banda de absorção pode ser observada no espectro da celulose pura na região de $3000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$ característica de fortes ligações de hidrogênio entre grupos alcoólicos, como é representado na Figura 7.

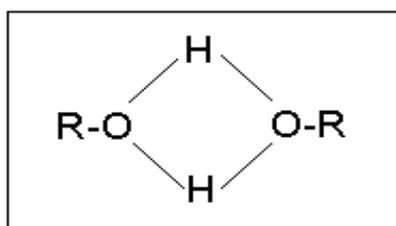


Figura 7. Representação do tipo de ligação observada na região de 3000 – 2500 cm^{-1} no espectro de infravermelho da celulose pura.

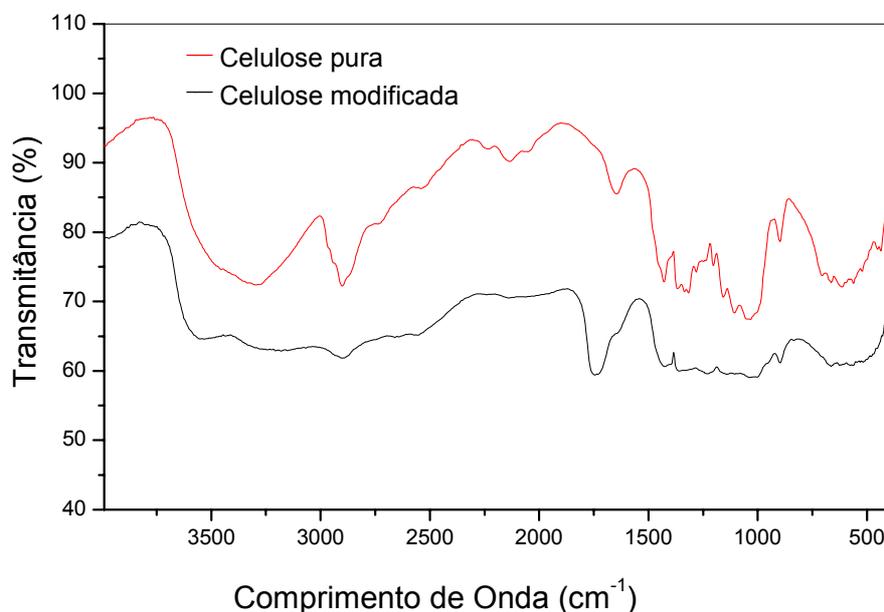


Figura 8. Espectro de infravermelho da celulose pura e celulose funcionalizada com o grupo p-aminobenzóico.

As informações obtidas por FT-IR para caracterização de grupos funcionais quimicamente ligados à superfície da celulose são limitadas devidas às absorções da matriz original, as quais obscurecem as absorções do grupo funcional em algumas regiões do espectro. Embora haja essas limitações, pode-se verificar que a superfície da celulose foi modificada comparando-se os espectros representados na Figura 8, celulose pura e celulose modificada (Cel-PAB).

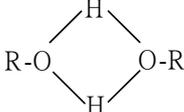
Na região de 2.900 cm^{-1} observa-se uma banda pronunciada, a qual pode ser atribuída ao estiramento vibracional $-\text{CH}$ e/ou $-\text{CH}_2$ de grupos alifáticos. A partir de estudos feitos sobre espectros de fibras de celulose foi observada a presença de bandas na região de 2.967 e 2.851 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento vibracional simétrico e assimétrico de grupos CH_2 e uma banda principal na região de 2.907 cm^{-1} associada ao estiramento vibracional de CH .

A absorção observada na região de 2.800 – 3000 cm^{-1} é atribuída principalmente a grupos CH, desde que a razão de grupos CH para CH_2 é de 5:1 respectivamente, na estrutura da celulose.

Comparando-se os espectros da celulose pura com o da celulose modificada, verifica-se o alargamento da banda na região de 3500 cm^{-1} , associada ao estiramento de grupos OH de álcoois e o surgimento de uma banda pronunciada na região de 1790 - 1740 cm^{-1} , associada ao estiramento vibracional de grupos carboxílicos. Bandas de absorção características de ácidos carboxílicos também podem ser observadas no espectro da celulose pura na região de 1720 cm^{-1} , indicando a presença de pequena quantidade de grupos que podem ter sido formados a partir da oxidação de grupos alcoólicos, presentes na estrutura da celulose pura, durante o processo de funcionalização. Estiramento de vibrações da ligação N-H de grupos amina primária e secundária são observadas na região de 3.000 – 3.300 cm^{-1} e estiramento de vibrações C-H de grupos aromáticos são observados no espectro da celulose modificada na região de 2896 cm^{-1} , indicando a presença do grupo ancorado na superfície da celulose.

Comparando ainda os dois espectros pode-se verificar o desaparecimento, no espectro da celulose modificada, de algumas bandas na região de 1.360 e 1340 cm^{-1} , associadas à deformação de vibração de grupos hidroxila alcoólicos. Também se observa no espectro da celulose modificada uma fraca banda na região de 1.200 cm^{-1} . Devido à redução desta banda comparada com o espectro da celulose modificada sugere-se que seja de grupos alcoólicos secundários que não sofreram oxidação. A Tabela 6 fornece uma lista de bandas de absorção associadas às modificações ocorridas durante o processo de funcionalização da celulose pura. Um detalhamento mais preciso em relação às bandas de absorção e o grupo responsável por cada uma não será possível em virtude da sobreposição de bandas, que acontece quando grupos diferentes absorvem em regiões muito próximas do espectro.

Tabela 6. Bandas características de absorção da celulose pura e da Cel-PAB, observadas na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

Sinais característicos			
Celulose pura		Cel-PAB	
3.400 cm ⁻¹ 3.350 cm ⁻¹ 3.300 cm ⁻¹	-CHOH e -CH ₂ OH	3.300 cm ⁻¹ 3.555 cm ⁻¹	NH e NH ₂
3.000 cm ⁻¹ 2.500 cm ⁻¹		3.000 cm ⁻¹ 2.900 cm ⁻¹	-CH de grupos aromáticos
1.720 cm ⁻¹ 1.760 cm ⁻¹	-CHOH	1.750 cm ⁻¹	-CHOH
2.967 cm ⁻¹ 2.851 cm ⁻¹ 2.907 cm ⁻¹	CH e CH ₂ grupos alifáticos	1.190 cm ⁻¹ 1.280 cm ⁻¹	-CHOH deformação vibracional
1.200 cm ⁻¹ 1.450 cm ⁻¹	-CH ₂ OH	1.100 cm ⁻¹ 1.200 cm ⁻¹	-C-O de álcoois
1.100 cm ⁻¹ 1.200 cm ⁻¹	-C-O de álcoois	abaixo de 900 cm ⁻¹	grupos alcoólicos
As bandas observadas abaixo de 1.000 cm ⁻¹ são geralmente associadas à absorção de grupos alcoólicos.			

4.3. Estudos de sorção dos íons Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) e Pb(II) pela Cel-PAB

A quantidade de íons dos metais (mmol) retidos por grama de Cel-PAB é calculada utilizando-se a Equação 1.

$$N_f = \frac{n_i - n_s}{m} \quad \text{Equação (1)}$$

onde n_i é a quantidade inicial (mmol) do íon metálico presente na solução, n_s é a quantidade final (mmol) do íon metálico na solução em equilíbrio com a fase sólida, e m é a massa de Cel-PAB utilizada no experimento.

4.3.1. Determinação do tempo de equilíbrio de sorção

As soluções obtidas em 3.2.4 foram tituladas com solução de Na₂EDTA 5 10⁻³ mol L⁻¹ e com base nos resultados obtidos, a quantidade máxima de íons sorvidos por grama de Cel-PAB (N_f) para os diferentes tempos de agitação foi calculada utilizando a equação 1. Os resultados foram plotados em função do intervalo de tempo, como mostra a Figura 9.

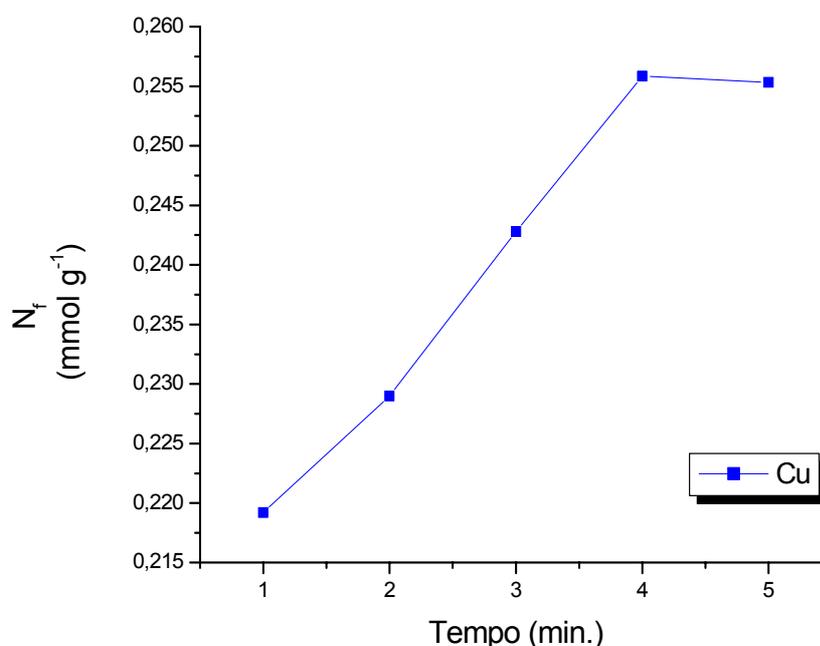


Figura 9. Quantidade de íons Cu(II) (mmol g⁻¹) sorvidos em função do tempo. Condições experimentais: Solução de íons Cu(II) 5 10⁻³ mol L⁻¹; Volume de cada alíquota: 10 mL; pH= 5; 100 mg de Cel-PAB; Temperatura ambiente (25 °C).

Verifica-se que foram necessários 5 minutos de agitação mecânica para que o equilíbrio de sorção fosse estabelecido. Desta maneira, pode-se afirmar que a cinética da reação de sorção dos íons em Cel-PAB é rápida e viável para a pré-concentração de metais.

4.3.2. Influência do pH na sorção dos íons metálicos

As soluções obtidas em 3.2.5 foram tituladas com solução de Na_2EDTA $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e com base nos resultados obtidos, a quantidade máxima de íons sorvidos por grama de Cel-PAB (Nf) para os diferentes valores de pH foi calculada utilizando a Equação 1.

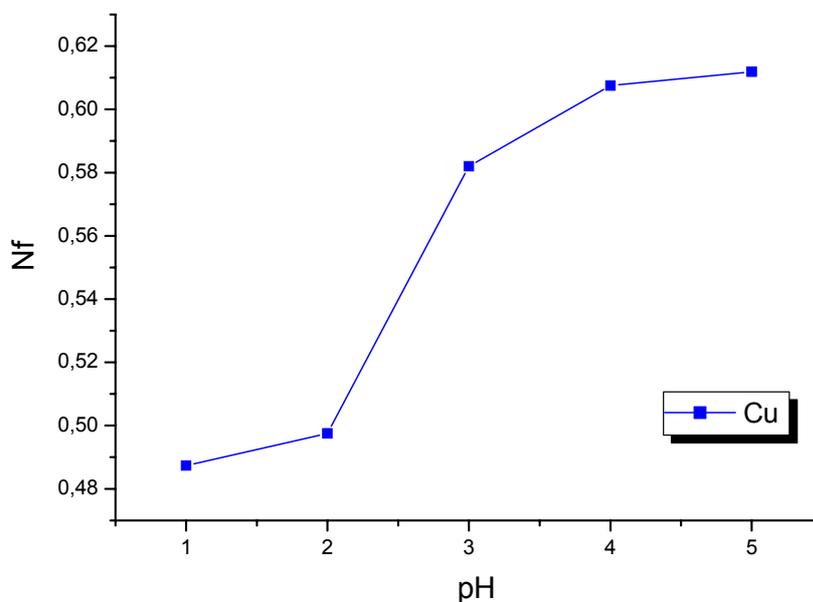


Figura 10. Efeito do pH sobre o processo de sorção de Cu(II) pela Cel-PAB. Condições experimentais: 100 mg de Cel-PAB; Solução de íons Cu(II) $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; Volume de cada alíquota: 20 mL; Tempo de contato dinâmico = 10 minutos; Temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).

Como pode ser observado na Figura 10, a redução do pH implica em uma menor sorção dos íons metálicos sobre a superfície da celulose. Isto se deve provavelmente ao efeito do íon comum. Em pH ácido a quantidade de íons hidrogênio na solução é bastante elevada, impedindo a ionização do grupo carboxílico. Experimentos com valores de pH acima do valor natural (pH 5) não foram feitos devido a possibilidade de hidrólise¹⁵. Desta forma é observado um intervalo ótimo na sorção quando o valor do pH é mantido próximo de 5.

4.3.3. Determinação da capacidade máxima de sorção da Cel-PAB

Nos experimentos feitos para determinação da capacidade máxima de sorção de íons metálicos pela Cel-PAB foram utilizadas soluções no intervalo de concentração de $5 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹ obtendo-se diferentes valores de Nf até a saturação dos sítios de sorção da Cel-PAB. A partir dos valores de Nf foram plotadas as isotermas de sorção dos cátions metálicos apresentadas nos gráficos das Figuras 11.a e 11.b.

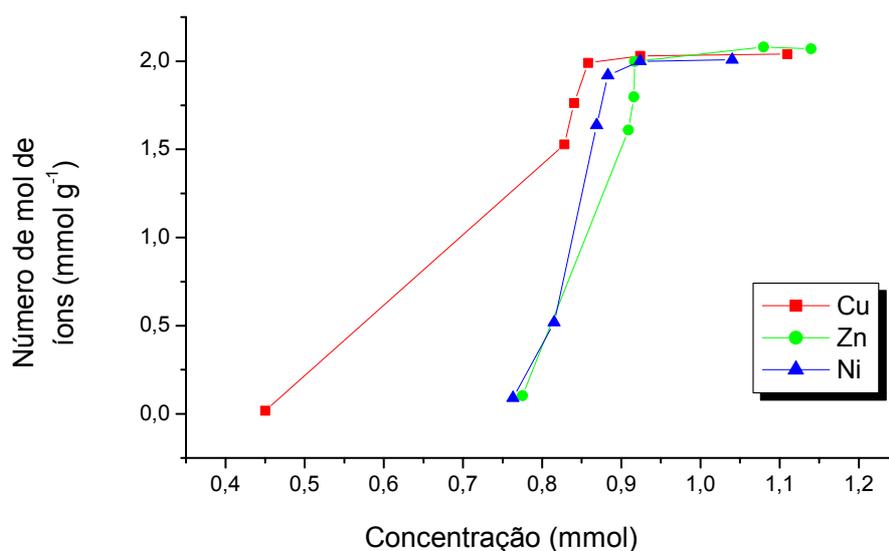


Figura 11.a Quantidade máxima em mol de íons Cu(II), Zn(II) e Ni(II) sorvidos pela Cel-PAB. Condições experimentais: pH = 5; Soluções $5 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹; 100 mg de Cel-PAB; Tempo de contato dinâmico = 10 minutos; Temperatura ambiente (25 °C).

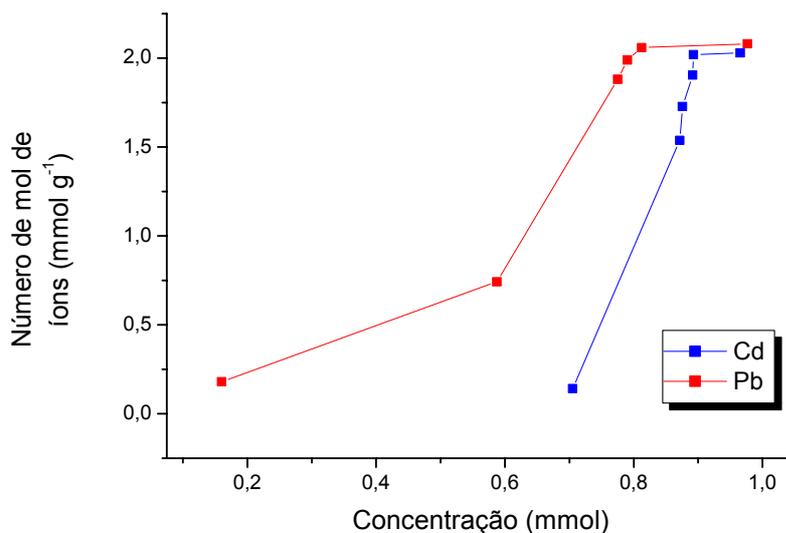


Figura 11.b Quantidade máxima em mol de íons Cd(II) e Pb(II) sorvidos pela Cel-PAB. Condições experimentais: pH = 5; Soluções $5 \cdot 10^{-3}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ mol L⁻¹; 100 mg de Cel-PAB; Tempo de contato dinâmico = 10 minutos; Temperatura ambiente (25 °C).

Analisando-se as isotermas da Figura 11.a e 11.b pode-se verificar que os valores obtidos da quantidade máxima em mmol de íons adsorvidos por grama de Cel-PAB ($N_{\text{fmáx.}} \cong 2$ para todos os íons metálicos) estão próximos da quantidade de grupos p-aminobenzóico ancorados na superfície da celulose (1,81 mmol/g) determinados por análise elementar de nitrogênio e pelo método de Kjeldhal (Tabela 4). Pode-se sugerir, desta forma, que o mecanismo de retenção dos cátions metálicos deva ser quase que exclusivamente por quimissorção. Como o ligante p-aminobenzóico apresenta maior característica de base dura devido a presença em sua estrutura do grupo carboxílico livre, preferencialmente liga-se por troca iônica a íons metálicos com características de ácido duro, Zn(II) e Pb(II), ou ácidos intermediários (duros/moles) como Cu(II) e Ni(II). No entanto o grupo amino presente também em sua estrutura, que é responsável pelo ancoramento do ligante na superfície da celulose (através de ligações covalentes), possui características intermediárias entre uma base dura/mole, podendo apresentar afinidade por ácidos moles, como o Cd(II) no caso⁴². Essas propriedades físico-químicas apresentadas pelo ligante p-aminobenzóico, favorecem a adsorção dos cinco íons metálicos em estudo

na superfície da Cel-PAB, não sendo observado desta forma, diferenças significativas entre os valores de $N_{f\text{máx}}$ calculado para cada íon metálico (Cu(II)-2,04, Zn(II)-2,07, Ni(II)-2,00, Pb(II)-2,08 e Cd(II)-2,03 mmol/g).

Na Tabela 7 são mostrados os valores dos Coeficientes de Distribuição, (K_d), calculados utilizando-se a Equação 2, consideram-se os valores de $N_{f\text{máx}}$ obtidos nos equilíbrios de sorção para cada cátion metálico³.

$$K_d = \frac{N_f}{C} \cdot 1000 \quad \text{Equação (2)}$$

onde: N_f = mol de cátions metálicos sorvidos pela Cel-PAB

C = Concentração (mol L^{-1}) dos cátions metálicos em solução após

atingido o equilíbrio de sorção.

Observa-se que pelos valores de K_d ($> 10^3$) calculados, que a Cel-PAB pode ser utilizada na pré-concentração dos cátions Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II).

Tabela 7. Valores dos Coeficientes de Distribuição (K_d) obtidos nos equilíbrios de sorção para os cátions Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II).

Cátions metálicos	Coeficientes de distribuição - K_d (g L^{-1})
Cobre	$1,88 \cdot 10^3$
Zinco	$1,80 \cdot 10^3$
Níquel	$1,99 \cdot 10^3$
Chumbo	$2,14 \cdot 10^3$
Cádmio	$2,11 \cdot 10^3$

4.3.4. Influência da presença de eletrólitos na sorção de cátions metálicos pela Cel-PAB

Outro parâmetro físico-químico bastante citado na literatura, que influencia a sorção de íons metálicos por suportes sólidos modificados, é a presença de eletrólitos nas soluções desses íons^{3,15}. Experimentos de sorção dos cátions Cu(II) pela Cel-PAB, foram feitos considerando-se a presença de alguns ânions de sais de sódio (Cl^- , NO_3^- e ClO_4^-). Os resultados obtidos nesses experimentos são mostrados na Figura 12.

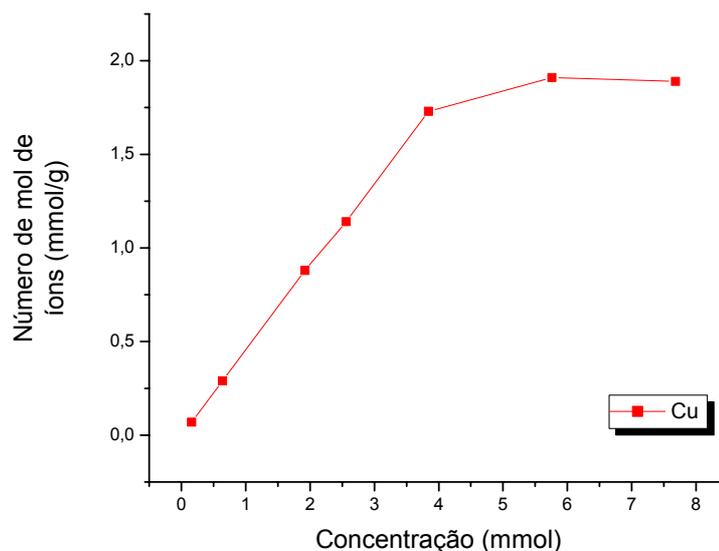


Figura 12. Influência da presença de eletrólitos ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de Cl^- , NO_3^- e ClO_4^-) na sorção de Cu(II) por Cel-PAB em meio aquoso. Condições experimentais: pH = 5; Tempo de contato dinâmico = 10 minutos; 100 mg de Cel-PAB; Temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$)

A influência desses eletrólitos sobre o processo de sorção dos íons metálicos relaciona-se à tendência desses íons em formarem complexos e/ou pares iônicos com os ânions em solução. Esse comportamento é mostrado na Figura 12, onde a presença de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl, NaNO₃ e NaClO₄ nas soluções aquosas dos íons metálicos causam nos valores de N_{fmax} , que apresentaram uma diferença de $0,15 \text{ mmol}$, (Solução normal $N_{\text{fmax}} = 2,04$; Solução/ânions = $1,89$). Essas diminuições são devidas às interações cátion-ânion, que interferem negativamente na transferência dos íons metálicos da solução para os sítios de coordenação da Cel-PAB. No entanto, no presente

caso essas interações podem ser desconsideradas, pois decrescem muito pouco os valores de $N_{\text{fmáx}}$.

4.4. Aplicação da Cel-PAB na pré-concentração de íons metálicos

A determinação de elementos metálicos, por exemplo, em águas naturais, bebidas destiladas e combustíveis requer freqüentemente uma etapa de pré-concentração, quando não se dispõe de instrumentação analítica com sensibilidade adequada (Ex: GF-AAS). Com a pré-concentração obtém-se um aumento na concentração do analito, possibilitando desta forma sua quantificação com maior segurança^{3,15,47}.

Experimentos de pré-concentração de Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II) e Zn(II) em meio aquoso, utilizando-se a técnica de coluna empacotada com 1,000 g de Cel-PAB, foram feitos conforme descrito em 3.2.7, procurando-se eluir o maior volume possível da solução com os padrões mistos, e utilizando-se o menor volume possível de eluente para recuperação dos íons. A Tabela 5 compila os resultados obtidos nos experimentos utilizando o sistema de pré-concentração e mostra que este proporciona um fator de enriquecimento de cerca de dez vezes na concentração do analito. O que tornou possível a leitura dos eluatos utilizando o método de Espectrometria de Absorção Atômica por Chama, que possui um limite de detecção muito acima da concentração da solução padrão dos íons metálicos utilizada no experimento, como pode ser observado na Tabela 6. Alíquotas de 5 mL (eluatos) foram recolhidas utilizando-se como eluente HCl nas concentrações de 0,25, 0,50, 1,0 e 1,5 mol L⁻¹. Observa-se ainda nos dados apresentados na Tabela 8, que o aumento no fator de enriquecimento ocorre em função do aumento da concentração do eluente para os íons Ni(II) e Pb(II), permanecendo constante na concentração de 1 mol L⁻¹.

Tabela 8. Pré-concentração em coluna empacotada com 1,000 g de Cel-PAB. Concentração dos íons no padrão misto percolado: Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II) e Zn(II) - 50 $\mu\text{g L}^{-1}$; volume percolado - 50 mL; eluente: HC I- 0,25, 0,50, 1,00 e 1,50 mol L^{-1} ; volume de eluente (HCl) - 5 mL; velocidade de fluxo - 1,0 mL min^{-1} ; pH - 5.

Volume percolado (mL)	Concentrações do eluente p/ alíquotas de 5 mL (mol L^{-1})	Concentração dos íons metálicos nos eluatos ($\mu\text{g L}^{-1}$)				
		Cobre	Cádmio	Níquel	Chumbo	Zinco
50	0,25	512±0	499±1,1	393±13	411±5,3	504±0
	0,50	518±4,7	499±1,6	447±4,4	440±8,4	501±5,7
	1,00	504±2,2	498±0,6	502±2,4	516±0	509±4,1
	1,50	512±2,2	499±1,6	510±5,9	516±5,6	503±1,1
Volume percolado (mL)	Concentrações do eluente p/ alíquotas de 5 mL (mol L^{-1})	Fatores de pré-concentração				
		Cobre	Cádmio	Níquel	Chumbo	Zinco
50	0,25	10,24	9,98	7,86	8,22	10,08
	0,50	10,36	9,98	8,94	8,8	10,02
	1,00	10,08	9,96	10,04	10,32	10,18
	1,50	10,24	9,98	10,2	10,32	10,06

4.4.1. Obtenção da curva analítica para os íons metálicos

As curvas analíticas para os metais Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) foram obtidas aplicando-se o sistema de pré-concentração em coluna empacotada com 1,000 g de Cel-PAB, com fluxo de 1,0 mL min^{-1} , 50 mL de

cada padrão e 5 mL de HCl 1,5 mol L⁻¹ como eluente . Os intervalos de concentração variam de 10 - 100 µg L⁻¹ para Cádmio e Zinco, de 20 - 200 µg L⁻¹ para Cobre e Níquel e de 50 - 250 µg L⁻¹ para o Chumbo. Após a percolação de 50 mL da solução padrão, os metais foram eluídos da coluna com 5 mL de HCl 1,5 mol L⁻¹. Em seguida foram feitas leituras das absorbâncias dos eluatos no espectrômetro de absorção atômica. As curvas analíticas obtidas para cada um dos metais estão representadas na Figura 13. As estimativas dos coeficientes de correlação linear (r), angular e linear das curvas de calibração de cada íon metálico são mostrados na Tabela 9. Essas curvas analíticas foram levantadas utilizando-se os valores da média de três leituras obtidas para cada eluato, que são mostrados na Tabela 10, juntamente com o desvio padrão relativo ($S_n = 3$) e o coeficiente de variação (CV).

Tabela 9. Estimativa dos valores dos coeficientes angulares, lineares e de correlação linear (r) obtido a partir das curvas analíticas mostradas na Figura 13.

Metais	C.Angular	C. Linear	C. C. linear
Cobre	0,00057	0,01952	0,9936
Níquel	0,00041	0,01068	0,9958
Cádmio	0,00124	0,00315	0,9980
Zinco	0,00131	0,00364	0,9960
Chumbo	0,00026	-0,00014	0,9964

Tabela 10: Valores de $A_{m\acute{e}dia}$ referentes às curvas de calibração de Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II), e dos desvios padrão relativos utilizados para o cálculo dos coeficientes de variação (CV).

[Cd] µg L ⁻¹	$A_{m\acute{e}dia}$	$S_n = 3$	CV (%)
10	0,0140	$1,0 \cdot 10^{-3}$	7,14
30	0,0388	$5,2 \cdot 10^{-4}$	1,34

50	0,0682	$1,0 \cdot 10^{-3}$	1,46
70	0,0924	$9,3 \cdot 10^{-4}$	1,01
100	0,1240	$2,0 \cdot 10^{-3}$	1,61
[Cu] $\mu\text{g L}^{-1}$	$A_{\text{média}}$	$S_n = 3$	CV (%)
20	0,0252	$1,73 \cdot 10^{-4}$	0,68
50	0,0513	$4,2 \cdot 10^{-4}$	0,81
100	0,0802	$5,3 \cdot 10^{-4}$	0,66
150	0,1083	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,09
200	0,1289	$1,15 \cdot 10^{-3}$	0,89
[Ni] $\mu\text{g L}^{-1}$	$A_{\text{média}}$	$S_n = 3$	CV (%)
20	0,0183	$7,09 \cdot 10^{-4}$	3,87
50	0,0335	$4,04 \cdot 10^{-4}$	1,20
100	0,0484	$1,53 \cdot 10^{-4}$	0,32
150	0,0761	$5,80 \cdot 10^{-5}$	0,07
200	0,0923	$3,21 \cdot 10^{-4}$	0,35
[Pb] $\mu\text{g L}^{-1}$	$A_{\text{média}}$	$S_n = 3$	CV (%)
50	0,0122	$2,1 \cdot 10^{-4}$	1,7
100	0,0286	$5,5 \cdot 10^{-4}$	1,9
150	0,0346	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,4
200	0,0509	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,2
250	0,0655	$7,1 \cdot 10^{-4}$	1,1
[Zn] $\mu\text{g L}^{-1}$	$A_{\text{média}}$	$S_n = 3$	CV (%)
10	0,0144	$1,52 \cdot 10^{-4}$	1,05
30	0,0409	$2,08 \cdot 10^{-4}$	0,51
50	0,0745	$7,07 \cdot 10^{-4}$	0,95
70	0,0995	$2,08 \cdot 10^{-4}$	0,21
100	0,1308	$6,4 \cdot 10^{-4}$	0,46

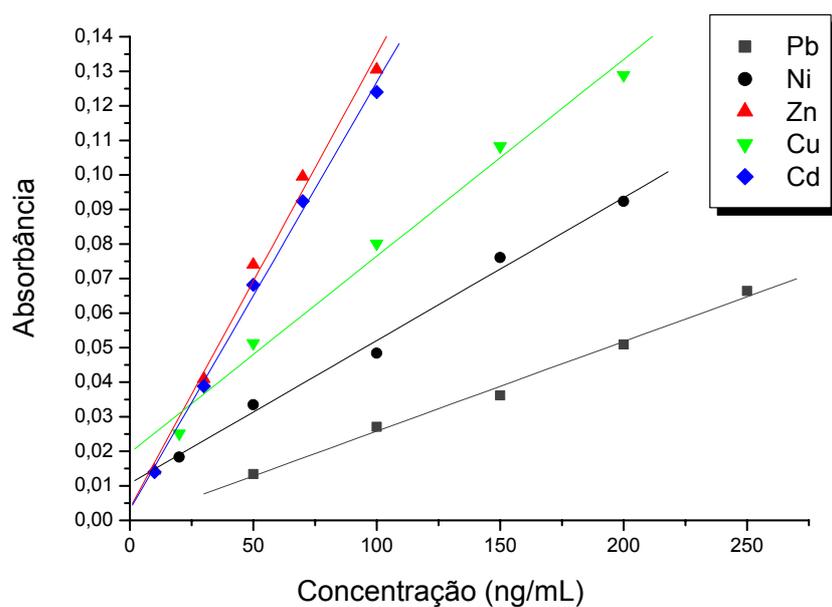


Figura 13. Curvas analíticas de calibração obtidas de eluatos após pré-concentração de soluções padrão dos íons metálicos em coluna empacotada com Cel-PAB. Condições Experimentais: Concentrações dos padrões de Cu(II) e Ni(II) - 20, 40, 80, 160 e 200 $\mu\text{g L}^{-1}$; concentrações dos padrões de Cd(II) e Zn(II) – 10, 20, 40, 80 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$; concentrações dos padrões de Pb(II) – 50, 100, 150, 200 e 250 $\mu\text{g L}^{-1}$; massa de Cel-PAB: 1,000 g; vazão de fluxo = 1,0 mL min^{-1} ; pH = 5.

4.4.2. Determinação do limite de detecção⁵²

Limite de detecção é a concentração mínima de um elemento ($\mu\text{g L}^{-1}$) que pode ser diferenciada de zero e que produz um sinal (S = absorbância, emissão ou fluorescência) igual a três vezes o ruído da linha base. Esse ruído da linha base pode ser quantificado estatisticamente mediante o cálculo do desvio padrão (dp) de cinco ou mais medidas do sinal observado para o branco da amostra (Concentração = 0), conforme mostra a Equação 3.

$$dp = \sqrt{\frac{\sum (\bar{S} - S_i)^2}{n - 1}} \quad \text{Equação}$$

(3)

$$L.D. = \frac{3dp(\text{branco})}{K} \quad \text{Equação}$$

(4)

A Tabela 11 apresenta as replicatas (n= 4) dos sinais de absorbância da solução do branco, constituída pelo ácido clorídrico 1,5 mol L^{-1} , preparado com água deionizada, visando a determinação do limite de detecção das curvas analíticas, para a quantificação de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn em amostras de águas naturais.

Tabela 11. Absorbâncias referentes às medidas do branco, para determinação dos limites de detecção (LD) de Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II).

Absorbância – Branco do Cd(II)	Absorbância – Branco do Cu(II)	Absorbância – Branco do Ni(II)	Absorbância – Branco do Pb(II)	Absorbância – Branco do Zn(II)
0,0001	0,0007	0,0009	0,0003	0,0003
0,0001	0,0009	0,0008	0,0006	0,0003
0,0001	0,0007	0,0009	0,0005	0,0001
0,0002	0,0004	0,0008	0,0007	0,0004

Calcularam-se então os limites de detecção do método proposto, multiplicando-se o desvio padrão (dp) apresentado pelas leituras do branco das soluções padrão dos íons metálicos (HCl 1,5 mol L⁻¹, Tabela 10) por três e dividindo-se o resultado pelo coeficiente angular (K)³², conforme mostra a Equação 4. Os valores dos limites de detecção (LD) calculados para cada um dos metais são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12. Valores do desvio padrão (D.P.) calculado para o branco das soluções padrão dos íons metálicos e do limite de detecção (L.D.) calculado para cada metal.

Metais	Desvio Padrão	Limite de detecção (L.D. - µg L ⁻¹)
Cobre	2,16 10 ⁻⁴	1,13
Níquel	8,36 10 ⁻⁵	0,60
Cádmio	8,9 10 ⁻⁵	0,21
Zinco	1,5 10 ⁻⁴	0,34
Chumbo	2,07 10 ⁻⁴	2,40

Comparando-se os valores do limite de detecção calculados para Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, utilizando-se o método de pré-concentração proposto, com os valores do limite de detecção desses elementos obtidos em determinações

diretas por FAAS (Espectrometria de Absorção Atômica por Chama), em $\mu\text{g L}^{-1}$, observa-se que o método proposto consegue detectar concentrações 10 vezes menores que as detectadas por FAAS.

4.4.3. Determinação do limite de quantificação⁵³

O limite de quantificação é a menor concentração determinável com certo grau de confiança ($LQ > LD$). A representação gráfica dos coeficientes de variação, CV (%), em função das concentrações dos metais (Tabela 10) referente à curva analítica obtida pelo procedimento de pré-concentração de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn em meio aquoso, forneceram as curvas apresentadas Figura 14. Analisando-se estas curvas, observa-se que o valor de CV é mantido aproximadamente constante, com o aumento da concentração do metal. Assumindo o valor de CV = 7,14%, CV = 0,7%, CV = 3,9%, CV = 1,7% e CV = 1,05, podemos determinar que os limites de quantificação (L.Q.) são iguais a 10, 20, 20, 50, e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente para Cd, Cu, Ni, Pb e Zn.

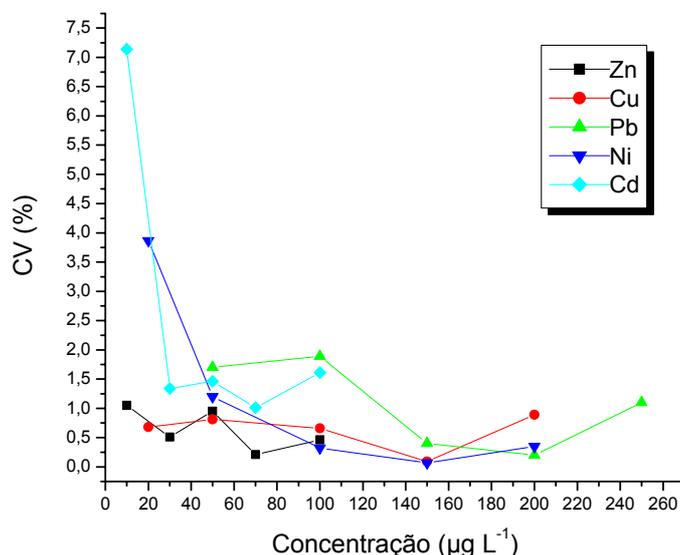


Figura 14. Coeficiente de variação em função da concentração de Cu, Fe, Zn e Ni em meio aquoso.

4.5. Quantificação de metais em amostras de águas naturais por Cel-PAB-FAAS

Utilizando-se as curvas de calibração obtidas em 4.4.1, aplicou-se o método desenvolvido na pré-concentração de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn em amostras de águas naturais da Represa de Barra Bonita-Rio Tietê/SP mineralizadas por fotocatalise, para posterior quantificação desses metais por FAAS. Com base nos resultados comparativos entre o método de pré-concentração desenvolvido e as determinações diretas por GF-AAS (Tabela 14) dos metais nas amostras de águas mineralizadas, observa-se pequenas variações, demonstrando a eficiência do método proposto. Considerando-se fatores de enriquecimento em torno de 10 vezes na etapa de pré-concentração, (com exceção para o zinco que não foi feito pré-concentração), conclui-se que os resultados encontrados estão acima dos limites de quantificação e detecção, comprovando a aplicabilidade do método proposto. Analisando-se os resultados apresentados na Tabela 13, observa-se que nas amostras de água não mineralizadas por fotocatalise, que as concentrações determinadas para os cinco metais apresentaram-se abaixo das concentrações determinadas nas amostras de água mineralizadas. Essas diferenças nos resultados podem ser atribuídas à influência da matéria orgânica não mineralizada, cuja maior fração é constituída por substâncias húmicas²³⁻²⁵. Estas substâncias, por apresentarem grupos funcionais quelantes de íons metálicos, diminuem a labilidade dos íons metálicos presentes nas amostras de água, comprometendo assim a interação desses cátions com os sítios de coordenação da Cel-PAB.

Tabela 13. Resultados obtidos na determinação de Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) por FAAS em amostras de água mineralizada e não mineralizada da Represa de Barra Bonita/Rio Tietê (n = 3), após pré-concentração em coluna empacotada com Cel-PAB.

Cobre	Mineralizada a (ng mL⁻¹)	Não mineralizada (ng mL⁻¹)	Chumbo	Mineralizada (ng mL⁻¹)	Não mineralizada (ng mL⁻¹)
Amostra 1	13,75	9,10	Amostra 1	4,78	2,97
Amostra 2	12,84	8,46	Amostra 2	5,11	2,65
Amostra 3	14,12	10,44	Amostra 3	4,92	2,30
Níquel	Mineralizada	Não	Cádmio	Mineralizada	Não

	(ng mL ⁻¹)	mineralizada (ng mL ⁻¹)		(ng mL ⁻¹)	mineralizada (ng mL ⁻¹)
Amostra 1	12,48	7,62	Amostra 1	1,94	1,40
Amostra 2	12,79	9,75	Amostra 2	1,84	1,27
Amostra 3	12,98	7,71	Amostra 3	1,84	1,24
Zinco*		Mineralizada (ng mL ⁻¹)	Não mineralizada (ng mL ⁻¹)		
Amostra 1		68,65	44,33		
Amostra 2		62,40	34,27		
Amostra 3		67,58	51,65		

* Não foi feito pré-concentração

Tabela 14. Resultados obtidos nas determinações direta de Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) por GFAAS em amostras de água mineralizadas e não mineralizadas da Represa de Barra Bonita/Rio Tietê (n = 3).

Cobre	Mineralizada (µg L ⁻¹)	Não mineralizada (µg L ⁻¹)	Chumbo	Mineralizada (µg L ⁻¹)	Não mineralizada (µg L ⁻¹)
Amostra 1	15±0,50	14±0,50	Amostra 1	6±0,20	7±0,40
Amostra 2	16±0,60	12±0,30	Amostra 2	7±0,30	5±0,20
Amostra 3	15±0,34	16±0,60	Amostra 3	5±0,10	4±0,20
Níquel	Mineralizada (µg L ⁻¹)	Não mineralizada (µg L ⁻¹)	Cádmio	Mineralizada (µg L ⁻¹)	Não mineralizada (µg L ⁻¹)
Amostra 1	16±0,45	14±0,30	Amostra 1	1,3±0,04	1,5±0,05
Amostra 2	14±0,32	15±0,40	Amostra 2	1,1±0,03	1,4±0,05
Amostra 3	13±0,24	12±0,30	Amostra 3	1,6±0,05	1,7±0,06
Zinco		Mineralizada (µg L ⁻¹)	Não mineralizada (µg L ⁻¹)		
Amostra 1		68±2	66±2		
Amostra 2		70±3	72±3		
Amostra 3		65±2	64±2		

Comparando os resultados obtidos por determinação direta por GFAAS (Tabela 14), observa-se uma pequena variação nas concentrações em relação aos resultados obtidos utilizando-se o método de pré-concentração proposto, o que demonstra a eficiência do método.

Nas determinações diretas dos metais por GFAAS, a etapa de mineralização da amostra torna-se desnecessária, pois na etapa de pirólise/calцинаção toda matéria orgânica da amostra é eliminada. Isso pode ser observado nas pequenas variações encontradas nos resultados apresentados para amostras mineralizada e não mineralizadas.

5. CONCLUSÕES

- A primeira etapa de modificação da celulose consiste na substituição dos grupos hidroxila por átomos de cloro (cloração), utilizando como agente clorante oxiclreto de fósforo (POCl_3). Na segunda etapa, os átomos de cloro são substituídos pelo sal p-aminobenzoato de sódio. Com esse tratamento, obteve-se a celulose modificada com grupos p-aminobenzoato de sódio. Após secagem adequada, o produto foi tratado com solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl, obtendo-se a celulose modificada na forma ácida Cel-PAB.

- Os resultados obtidos nos espectros de infravermelho na etapa de caracterização indicam a ocorrência da reação entre a Cel-Cl (celulose clorada) com grupos p-aminobenzóico e conseqüente formação da Cel-PAB, pois foram caracterizadas a presença de bandas de absorção de grupos carboxílicos, aminas e aromáticos.

- A análise das isotermas plotadas com base nos estudos de equilíbrio de sorção dos íons Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II) e Zn(II) em meio aquoso com a superfície da Cel-PAB permite as seguintes observações:

a) O tempo de equilíbrio de sorção dos íons metálicos é de 5 minutos, caracterizando uma cinética rápida para a ocorrência do processo de sorção dos íons metálicos.

b) A quantidade máxima de íons metálicos (em mol) sorvidos pela Cel-PAB ($N_{f \text{ Max}}$), são (mmol g^{-1}): Cu(II)-2,04, Zn(II)-2,07, Ni(II)-2,00, Pb(II)-2,08 e Cd(II)-2,03.

c) Observa-se que a quantidade máxima de íons metálicos sorvidos ($N_{f \text{ Max}} \sim 2,00 \text{ mmol g}^{-1}$) está próxima a quantidade de ligante p-aminobenzóico ancorado na superfície da celulose ($\cong 1,92 \text{ mmol g}^{-1}$), sugerindo desta forma

que a retenção de quase 100% dos cátions ocorre por processo de quimissorção.

- Os experimentos de pré-concentração utilizando coluna empacotada com 1 g de Cel-PAB, possibilitaram enriquecimento em torno de 10 vezes nas concentrações dos íons Cu(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II) e Zn(II) presentes nas soluções aquosas (Concentração inicial = $50 \mu\text{g L}^{-1}$). Os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) calculados utilizando-se o sistema de pré-concentração foram LD = 1,13, 0,60, 0,21, 0,34 e $2,40 \mu\text{g L}^{-1}$; LQ = 20, 20, 10, 10 e 50, respectivamente para Cobre, Níquel, Cádmio, Zinco e Chumbo.
- A sorção-desorção quantitativa de Cu(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II) e Zn(II) pela Cel-PAB permite sua aplicação na pré-concentração de traços desses íons metálicos em amostras de águas naturais, utilizando-se a técnica em coluna. No entanto, deve-se proceder a mineralização das amostras de água antes da percolação na coluna, para eliminar a influência de substâncias húmicas que podem formar complexos com os cátions metálicos, e conseqüentemente inibir a interação desses cátions com os grupos p-aminobenzóico ancorados na superfície na superfície celulose.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 KUBOTA, L. T.; MOREIRA, J. C.; GUSHIKEM, Y. Adsorption of metal ions from ethanol on an iminosalicyl-modified silica gel. **Analyst**, v. 114, p. 1385-1388, 1989.

2 RENLI, M.; VAN MOL, W.; ADANS, F. Selective flow injection sorbent extraction for determination of Cd, Cu and Pb in biological and environmental samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 293, p. 251-260, 1994.

3 PADILHA, P. M.; ROCHA, J. C.; CAMPOS, J. T. S.; MOREIRA, J. C.; FEDERICI, C. C. Preconcentration of heavy metals ions from aqueous solutions by means of cellulose phosphate: na application in water analysis. **Talanta**, v. 45, p. 317-323, 1997.

4 PADILHA, P. M.; ROCHA, J. C.; CAMPOS, J. T. S.; MOREIRA, J. C.; FEDERICI, C. C. Pre-concentration of Cd(II), Cr(III), Cu(II) and Ni(II) on a column packed with free carboxymethylcellulose (CMCH). **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 8, n. 9, p. 333-337, 1997.

5 NAVARRO, R. R.; SUMI, K.; FUJII, N.; MATSUMURA, M. Mercury removal from wastewater using porous cellulose carrier modified with polyethyleneimine. **Water Research**, v. 30, n. 10, p. 2488-2494, 1996.

6 PYRZYNSKA, K.; CHEREGI, M. Lead determination with on-line enrichment system. **Water Research**, v. 34, n. 17, p. 4215-4219, 2000.

7 AIROLD, C.; FARIAS, R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 496-593, 2000.

8 MOREIRA, J. C.; GUSHIKEM Y. Preconcentration of metal ions on sílica gel modified with 3(1-imidazolyl)propyl groups. **Analytica Chimica Acta**, v. 176, p. 263-267, 1985.

9 PRADO, A. G. S.; AIROLD, C. Adsorption, pré-concentration and separation of cations on silica gel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **Analytica Chimica Acta**, v. 432, p. 201-211, 2000.

10 PRADO, A. G. S.; ARAKAKI, L. N. H.; AIROLDI, C. Adsorption and separation of cations on silica gel chemically modified by sol-gel process with new silylant agent. **Journal of Chemical Society- Dalton Transactions**, v. 384, p. 2206-2209, 2001.

11 GUSHIKEM, Y.; MOREIRA, J. C. Adsorption of MX_2 (M = Mn, Ni, Cu, Zn and Cd; X = Cl^- , Br^- and I^-) and $FeCl_3$ by modified silica surface with imidazolylpropyl group. **Journal Colloids and Surfaces**, v. 25, p. 155-160, 1984.

12 GUSHIKEM, Y.; MOREIRA, J. C. Adsorption of metal ions on silica gel modified with 3(1-imidazolyl) propyl groups. **Analytica Chimica Acta**, v. 176, p. 263-267, 1985.

13 AIROLDI, C.; GONÇALVES, A. S. Immobilized 3-aminopyridine on silica gel: adsorption of some metal (II) chlorides in non-aqueous solutions. **Journal Colloids and Surfaces**, v. 28, p. 199, 1987.

14 ZIH-PERÉNYI, A.; ZS. HORVÁTH, Á. L. Use of a new type of 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid cellulose (sulfoxine cellulose) for the preconcentration of trace metal from highly mineralised water prior their GFAAS determination. **Talanta**, v. 47, p. 673-679, 1998.

15 PADILHA, P. M.; GOMES, L. A. M.; PADILHA, C. C. F.; MOREIRA, J. C.; DIAS FILHO, N. L. Determination of metal ions in natural waters by flame-AAS after preconcentration on a 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol modified silica gel. **Analytical Letters**, v. 32, p. 1807-1820, 1999.

16 MA, W. X.; LIU, F.; LI, K. A.; CHEM, W.; TONG, S. Y. Preconcentration, separation and determination of trace Hg(II) in environmental samples with aminopropylbenzoylazo-2-mercaptobenzothiazole bonded to silica gel. **Analytica Chimica Acta**, v. 416, p. 161-196, 2000.

17 GOMES, L. A. M.; PADILHA, P. M.; MOREIRA, J. C.; DIAS FILHO, N. L.; GUSHIKEM, Y. Determination of metal ions in ethanol fuel after preconcentration on a 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol modified silica gel. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 3, p. 494-499, 1998.

18 PADILHA, P. M.; PADILHA, C. C. F.; ROCHA, J. C. Flame AAS Determination of metal ions in fuel ethanol after preconcentration on acid carboxymethylcellulose (CMCH). **Química Analítica**, v. 18, p. 117-120, 1999.

19 ZIH-PERÉNYI, K.; LÁSZTITY, A.; KELKÓ-LÉVAI, Á. On-line preconcentration and GFAAS determination of trace metals in waters. **Microchemical Journal**, v. 67, p. 181-185, 2000.

20 LESSI, P. F.; MOREIRA, J. C.; DIAS FILHO, N. L.; CAMPOS, J. T. S. Sorption and preconcentration of metal ions on silica gel modified with 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole. **Analytica Chimica Acta**, v. 327, p. 183-190, 1996.

21 DIAS FILHO, N. L.; GUSHIKEM, Y.; POLITO, W. L.; MOREIRA, J. C.; EHRIM, E. O. Sorption and preconcentration of metal ions in ethanol solution with a sílica gel surface chemically modified with benzimidazole. **Talanta**, v. 42, p. 1625-1630, 1995.

22 BURBA, P.; ROCHA, J. C.; SCHULT, A. Cellulose TETPA: a chelating collector designed for multielement preconcentration in flow system. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 346, p. 414-419, 1993.

23 BURBA, P. Labile/inert species in aquatic humic substances an ion-exchange study. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 348, p. 301-311, 1994a.

24 BURBA, P.; ROCHA, J. C.; KLOCKOW, D. Labile complexes of trace metals in aquatic humic substances: investigation by means of ion exchange-based flow procedure. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 349, p. 800-807, 1994b.

25 BURBA, P.; VAN den BERGH, J.; KLOCKOW, D. On-site characterization of humic-rich hydrocolloids and their metal loads by means of mobile size-fractionation and exchange techniques. **Fresenius Journal Analytical Chemistry**, v. 371, p. 660-669, 2001.

26 KENNEDY, B.; PHILLIPS, B.; WEDLOCK, B.; WILLINS, P. A. **Cellulose and its derivatives**: chemistry, biochemistry and applications. New York: John Wiley Sons, 1985. p. 139-341.

27 HEINZE, T.; LIEBERT, T. Unconventional methods in cellulose functionalization. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 1689-1699, 2001.

28 PADILHA, P. M.; CAMPOS, J. T. S.; MOREIRA, J. C.; FEDERICI, C. C. Estudo das propriedades de troca iônica e/ou adsorção da celulose e celulosas modificadas. **Química Nova**, v. 18, p. 519-525, 1995.

29 OTT, E.; SPURLIM, H. M.; GRAFFLIN, M. W. **Cellulose and derivatives**. 2. ed. New York: Intercience, 1986. p. 224-287.

30 CIOLA, R. **Fundamentos de catálise**. São Paulo: EDUSP, 1981. p. 125-127.

- 31 CLARK, A. **The chemisorptive bond-basic concepts**. New York: Academic Press, 1974. p. 341-343.
- 32 SZABO, Z. G.; KALLO, D. **Contact catalysis in practice**. São Paulo: McGraw Hill, 1980. p.165-167.
- 33 MOORE, W. J. **Physical chemistry**. 4th ed. London: Longmans, 1975. p. 433-434.
- 34 SAMUELSON, O. **Ions exchange separations in analytical chemistry**. New York: John Wiley e Sons Inc, 1970. p. 321-324.
- 35 BURWELL, R. **Modified silica gels as adsorbents and catalysts**. New York: Chemtec, p. 1974. p. 370-377.
- 36 OSCIK, J. **Adsorption**. New York: John Wiley e Sons, 1982. p. 187-212.
- 37 TANAMUSHI, B. **Adsorption from solution**. London: Academic Press, 1983. p. 370-377.
- 38 UNGER, K. Structure of porous adsorbents. **Angewanted Chemie-International Edition**, v. 11, n. 4, p. 123-125, 1972.
- 39 TANAKA, K. et al. The preparation of mesoporous silica gel and the nature of modification of its surface with organoalkoxysilane. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 53, p. 1242-1246, 1980.
- 40 BOEHM, H. P. Functional groups on the surface of solids. **Angewanted Chemie-International Edition**, v. 196, p. 344-46, 1966.
- 41 WELLS. A. F. **Structural inorganic chemistry**. 4th ed. Oxford: Clarendon, 1975. p. 198-202.
- 42 PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **Journal American Chemistry Society**, v. 85, p. 3533-3539, 1963.
- 43 RIVIÈRE, J. W. M. **Água**. Disponível em:
<<http://www.geocities.com/~esabio/agua/agua.htm>>. Acesso em: 02 jun. 2003.
- 44 CANTO, E. L. Minerais, minérios e metais. In: **De onde vem? Para onde vão?** São Paulo: Moderna, 1997. cap. 6, 7, 8, 9, 10, p. 54-102.
- 45 SARGENTINI, E. J. **Substâncias húmicas aquáticas do rio Negro-AM: Extração, caracterização, fracionamento e distribuição de metais**. Tese

(Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1999. f. 23-25.

46 RUSSEL, J. B. **Química geral**. 2. ed. São Paulo: Makron Books, 1994. p. 1075-1076.

47 ROLDAN, P. S.; ALCÂNTARA, I. L.; CASTRO, G. R.; ROCHA, J. C.; PADILHA, C. C. F.; PADILHA, P. M. Determination of Cu, Ni, and Zn in fuel ethanol by FAAS after enrichment in column packed with 2-aminothiazole modified silica gel. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 375, n. 4, p. 574-577, 2003.

48 OPERATION Manual: atomic absorption spectrophotometer AA6800. SHIMADZU, 2000. Manual.

49 BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal American Chemistry Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

50 SILVERSTEIN, M. R.; BASSLER, C. G.; MORRIL, C. T. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994. p. 203-222.

51 ZHBANKOV, R. G. **Infrared spectra of cellulose and its derivatives**. New York: Consultants Bureau, 1966. p. 221-389.

52 BEATY, D. R.; KERBER, D. J. **Concepts, instrumentation and techniques in atomic absorption spectrophotometry**. Norwalk: Copyright, 1993. p. 7-12.

53 MARCELO, F. **Injetor comutador associado a um interruptor para aquecimento sincronizado da mini coluna de ouro para pré-concentrar e determinar mercúrio por espectrometria de absorção atômica e geração de vapor**. 2002. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2002.