



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS DE BOTUCATU
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA

JOSEANA BETISA VERNINI MARON

**AVALIAÇÃO DO USO DE PVC COMO MATRIZ NA ADSORÇÃO DE ESPÉCIES
METÁLICAS DE AMOSTRAS AQUOSAS: SÍNTESE E APLICAÇÃO**

Botucatu - SP
2019

JOSEANA BETISA VERNINI MARON

**AVALIAÇÃO DO USO DE PVC COMO MATRIZ NA ADSORÇÃO DE ESPÉCIES
METÁLICAS DE AMOSTRAS AQUOSAS: SÍNTESE E APLICAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Biotecnologia, Campus de Botucatu,
UNESP, para obtenção do título de
Mestre no Programa de Pós-
Graduação em Biotecnologia.

***Orientador: Prof. Dr. Gustavo Rocha de
Castro***

Botucatu - SP
2019

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉC. AQUIS. TRATAMENTO DA INFORM.
DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - CÂMPUS DE BOTUCATU - UNESP
BIBLIOTECÁRIA RESPONSÁVEL: ROSANGELA APARECIDA LOBO-CRB 8/7500

Maron, Joseana Betisa Vernini.

Avaliação do uso de PVC como matriz na adsorção de espécies metálicas de amostras aquosas : síntese e aplicação / Joseana Betisa Vernini Maron. - Botucatu, 2019

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências de Botucatu

Orientador: Gustavo Rocha de Castro

Capes: 90300009

1. Adsorção. 2. Extração (Química). 3. Cloreto de polivinila. 4. Sulfaguanidina.

Palavras-chave: Adsorção; Extração fase em sólida; PVC; Sulfaguanidina.

Dedicatória

Ao meu marido José Emílio, pela confiança que depositou em mim ao longo desses anos, carinho, amor, atenção e a condição para que eu pudesse chegar até aqui. Obrigada, Te amo!

Ao meu filho Enrico, tão pequeno conseguiu suportar a ausência da mamãe e me dar força a cada sorriso. Te amo !

Aos meus pais Aparecido e Joselita, meus sogros Marcos e Sílvia, meu irmão Neto, minha cunhada Adriana, meu cunhado Luís Henrique e minha cunhada Andressa que me deram apoio, carinho e cuidarem do Enrico para eu conseguir finalizar este projeto. Obrigada, amo vocês!

Agradecimentos

Agradeço a Deus e a Nossa Senhora Aparecida, por me darem força e sabedoria para realizar este projeto.

Ao meu orientador Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro, agradeço pela orientação profissional, confiança, ensinamentos nesses últimos anos, pela paciência e compreensão durante meu período de gestação que precisei ficar afastada do laboratório.

Ao Prof^o Dr. Pedro de Magalhães Padilha pelos ensinamentos, prontidão em ajudar e por sempre deixar disponível o laboratório e equipamentos que ficam sob sua responsabilidade.

A Prof^a Dr. Margarida Juri Saeki pelos ensinamentos, prontidão em ajudar e por sempre deixar disponível o laboratório e equipamentos que ficam sob sua responsabilidade.

Ao Dr. José Cavalcante do laboratório Bioanalítica e Metaloproteômica do Departamento de Química e Bioquímica pela prontidão em sempre ajudar.

Ao Dr. Alexandre de Oliveira Jorgetto, pelos ensinamentos e prontidão em sempre ajudar.

Ao Centro de Microscopia Eletrônica – CME e a Carol por sempre estarem disponíveis na realização das análises do MEV.

A Universidade Estadual Paulista pela estrutura oferecida, pela oportunidade de crescimento profissional.

Ao Programa de Pós Graduação em Biotecnologia do Instituto de Biociências de Botucatu, pela oportunidade.

Aos colegas e amigos do Laboratório de Química: Adrielli, Janaína, Paula e Tom. Obrigada por percorrerem comigo este caminho, onde enriqueceram com experiências e conhecimento este trabalho e também pelos momentos agradáveis e de descontração.

Aos docentes e funcionários do Departamento de Química, pela convivência e todo apoio durante esse período.

A minha família pelo apoio, carinho, paciência e por sempre acreditarem em mim.

As minhas amigas, Mariana, Larissa, Carol, Carolina, Tatiana, Laura, Nina e Gabriela que sempre me apoiaram.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para a execução deste trabalho, pela amizade e os ensinamentos.

RESUMO

A remoção dos metais tóxicos ou potencialmente tóxicos em baixas concentrações de amostras de águas naturais é geralmente dificultada, por existirem espécies interferentes. O procedimento de extração em fase sólida é uma das técnicas mais promissoras para remover as espécies metálicas, devido ao baixo custo de adsorventes, por não produzir subprodutos e devido à alta capacidade de regeneração de materiais adsorventes. Desta forma, neste projeto foi desenvolvido um suporte sólido, o PVC modificado com moléculas de Sulfaguanidina, para remover Cu(II) e Co(II) de amostras aquosas. O material foi caracterizado por espectrometria de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), a qual apresentou nas regiões de 3216 - 3335 cm^{-1} e 1528 - 1622 cm^{-1} bandas que indicam a presença de aminas, em 1087-1130 cm^{-1} bandas que indicam presença de sulfonila no espectro do PVC funcionalizado. Na ressonância magnética nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C) evidenciaram-se pequenas diferenças com relação ao PVC puro e modificado. Os picos na região de 130-140 ppm podem ser associados a carbonos no grupo fenila e o sinal observado em 47 ppm pode estar marginalmente na região de CHN, poderia comprovar a hipótese de que a reação ocorreu no grupo NH_2 da fenila. Com isso, confirmou-se a ocorrência da reação de modificação. Estudos de adsorção foram realizados para determinação de tempo equilíbrio, influência do pH e capacidade máxima de adsorção do material. A cinética de adsorção do material foi rápida, atingindo o equilíbrio de adsorção a partir de 5 minutos e a capacidade máxima de sorção de íons metálicos determinada experimentalmente para o PVC funcionalizado foi de 2,50 mmol g^{-1} para o Cu(II) e 2,16 mmol g^{-1} para o Co(II). A linearização dos dados cinéticos forneceu uma boa concordância com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Obteve-se coeficiente de correlação igual a 1,000 para Cu(II) e 0,999 para Co(II) e também uma boa proximidade entre os valores de capacidade de adsorção, teórico e experimental. As isotermas de adsorção foram ajustadas à Equação de Langmuir e os valores de N_s encontrados foram 2,25 mmol g^{-1} para o Cu(II) e 1,88 mmol g^{-1} para o Co(II). Os experimentos de pré-concentração, utilizando mini coluna empacotada com 5 mg PVC funcionalizado, apresentaram fator de enriquecimento de 5,95 vezes. O sistema desenvolvido para pré-concentração de íons metálicos foi aplicado em padrão água 1640a NIST “*Trace elements in natural water*”, onde as concentrações

89,92 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cu(II) e 18,70 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Co(II) foram determinadas por GFAAS, validando o método.

Palavras-chave: Adsorção, Extração fase em sólida, PVC e Sulfaguanidina.

ABSTRACT

The removal of toxic or potentially toxic metals at low concentrations in natural water samples is generally hampered, because of interfering species. The solid phase extraction procedure is one of the most promising techniques to remove the metal species due to the low cost of adsorbents on the market, no production of byproducts and high regeneration capacity of adsorbent materials. Thus, a solid support was developed in this project, PVC modified with Sulfaguanidine molecules, to remove the metallic species of Cu(II) and Co(II) from aqueous samples. The material was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), which showed in the regions of 3216 - 3335 cm^{-1} and 1528 - 1622 cm^{-1} the presence of amines and in 1087-1130 cm^{-1} , the presence of sulfonyl groups from the functionalized PVC spectra. In the Nuclear Magnetic Resonance of ^{13}C (^{13}C NMR), spectra it was showed small differences regarding pure and functionalized PVC. In the region of 130-140 ppm the alterations may be associated with carbons in the phenyl group, and the 47 ppm signal is marginally in the CHN region, which could corroborate the hypothesis that the reaction occurred in the NH_2 group of the phenyl. Thus, it was confirmed the occurrence of the modification reaction. Adsorption studies were performed to determine the equilibrium time, the influence of pH and the maximum adsorption capacity of the material. The adsorption kinetics of the material was fast, reaching the adsorption equilibrium in 5 minutes and the maximum sorption capacity of metal ions by the functionalized PVC was 2.50 mmol g^{-1} for Cu(II) and 2.16 mmol g^{-1} for Co(II). Linearization of kinetic data provided a good agreement with the kinetic model of pseudo second order, and also a high correlation coefficient equal to 1.000 for Cu(II) and 0.999 for Co(II), as well as a good proximity between the values of adsorption capacity, theoretical and experimental. The adsorption isotherms were adjusted to the modified Langmuir equation, and the N_s values were found to be 2.25 mmol g^{-1} for Cu(II) and 1.88 mmol g^{-1} for Co(II). The preconcentration, using a mini column packed with 5 mg of functionalized PVC, showed a pre-concentration enrichment factor of 5.95 times. The metal ions preconcentration system developed was applied in water standard 1640a NIST "*Trace elements in natural water*", where the concentrations 89,92 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cu(II) e 18,70 $\mu\text{g L}^{-1}$ were determined by GFAAS, validating the method.

Keywords: Adsorption, Extraction Phase Solid, PVC and Sulfaguanidine.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
2.1. Contaminação de águas naturais por metais tóxicos ou potencialmente tóxicos.....	2
2.2. Metais tóxicos e potencialmente tóxicos	4
2.2.1. <i>Características gerais do cobre</i>	5
2.2.2. <i>Características gerais do cobalto</i>	5
2.3. Métodos de separação e/ou pré-concentração e quantificação de espécies metálicas	6
2.3.1. <i>Métodos de separação e/ou pré-concentração</i>	6
2.3.2. <i>Métodos de quantificação</i>	8
2.4. Utilização de suporte sólido.....	9
2.5. Policloreto de vinila (PVC).....	10
2.6. Possíveis interações entre adsorvente e adsorvato	11
2.7. Ligante sulfaguanidina	12
3. OBJETIVOS	14
3.1. Objetivos.....	14
3.2. Objetivos específicos.....	14
4. MATERIAIS E MÉTODOS	15
4.1. Reagentes e soluções.....	15
4.2. Funcionalização do PVC	15
4.3. Caracterização do PVC funcionalizado	16
4.3.1. <i>Determinação de ponto de carga zero (pH_{pzc})</i>	16
4.3.2. <i>Espectroscopia de infravermelho com transformadas de fourier (FTIR)</i>	16
4.3.3. <i>Ressonância magnética nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C)</i>	16
4.3.4. <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	17
4.4. Otimização de massa e estudos de adsorção	17
4.4.1. <i>Otimização de massa do adsorvente</i>	18
4.4.2. <i>Determinação do tempo de equilíbrio de sorção</i>	19
4.4.3. <i>Influência do pH na sorção dos íons metálicos</i>	19
4.4.4. <i>Determinação da capacidade máxima de sorção do material</i>	20

4.5. Pré-concentração de íons metálicos	20
4.5.1. <i>Otimização da concentração do eluente</i>	21
4.5.2. <i>Definição do eluente</i>	21
4.5.3. <i>Otimização de volume do eluato</i>	22
4.6. Aplicação do sistema de pré-concentração em fluxo e quantificação por GFAAS utilizando padrão certificado de água	22
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1. Funcionalização do PVC	24
5.2. Caracterização do PVC funcionalizado	26
5.2.1. <i>Determinação do ponto de carga zero (pH_{pzc})</i>	26
5.2.2. <i>Espectroscopia de infravermelho com transformadas de fourier</i>	27
5.2.3. <i>Ressonância magnética nuclear de ¹³C</i>	29
5.2.4. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	30
5.3. Experimentos de adsorção em fluxo dos íons Cu(II) e Co(II)	32
5.3.1. <i>Otimização de massa do adsorvente</i>	32
5.3.2. <i>Determinação do tempo de equilíbrio de sorção</i>	35
5.3.3. <i>Influência do pH na sorção dos íons metálicos</i>	37
5.3.4. <i>Determinação da capacidade máxima de sorção do material</i>	38
5.4. Pré-concentração do íon Cu(II)	44
5.4.1. <i>Otimização da concentração do eluente</i>	44
5.4.2. <i>Definição do eluente</i>	45
5.4.3. <i>Otimização de volume do eluato</i>	46
5.5. Aplicação do sistema de pré-concentração em fluxo e quantificação por GFAAS utilizando padrão certificado de água	47
6. CONCLUSÕES	49
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. REPRESENTAÇÃO GENÉRICA DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DO PVC.....	11
FIGURA 2. ESTRUTURA DA MOLÉCULA DA SULFAGUANIDINA.	13
FIGURA 3. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SISTEMA APLICADO NA DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO DE PVC MODIFICADO COM SULFAGUANIDINA PARA SOLUÇÕES DE METAIS AQUOSAS.	18
FIGURA 4. REPRESENTAÇÃO DO PVC MODIFICADO COM MOLÉCULAS DE SULFAGUANIDINA PARA APLICAÇÃO EM ESTUDOS DE ADSORÇÃO.	25
FIGURA 5. REPRESENTAÇÃO DA COLORAÇÃO DO PVC MODIFICADO APÓS A FUNCIONALIZAÇÃO.....	26
FIGURA 6. ESTUDO PARA DETERMINAÇÃO pH_{PZC} DO PVC FUNCIONALIZADO EM TEMPERATURA AMBIENTE.....	27
FIGURA 7. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO DO PVC, SULFAGUANIDINA E PVC FUNCIONALIZADO COM SULFAGUANIDINA.	28
FIGURA 8. ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C DO PVC E DO PVC MODIFICADO COM SULFAGUANIDINA.	30
FIGURA 9. MICROGRAFIAS DO MATERIAL PVC E PVC MODIFICADO COM SULFAGUANIDINA OBTIDAS POR MEV.....	31
FIGURA 10. OTIMIZAÇÃO DE MASSA DE ADSORVENTE PARA REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO.....	33
FIGURA 11. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA INTERAÇÃO ENTRE AS ESPÉCIES METÁLICAS E A SUPERFÍCIE DO PVC COM SULFAGUANIDINA.	34
FIGURA 12. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA OS ÍONS Cu(II) E Co(II) EM MEIO AQUOSO.	35
FIGURA 13. MODELO CINÉTICO DE PSEUDO SEGUNDA ORDEM PARA Cu(II) E Co(II).	37
FIGURA 14. EFEITO DO pH SOBRE A ADSORÇÃO DE Cu(II) E Co(II) PARA O PVC MODIFICADO COM SULFAGUANIDINA.....	38
FIGURA 15. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE Cu(II) E Co(II) EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO.	39
FIGURA 16. LINEARIZAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ACORDO COM O MODELO DE LANGMUIR PARA Cu(II) E Co(II).	43

FIGURA 17. VALORES OBTIDOS NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE HNO ₃	45
FIGURA 18. VALORES OBTIDOS NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM DIFERENTES ELUENTES (HNO ₃ , HCL E CH ₃ COOH).....	46
FIGURA 19. VALORES OBTIDOS NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM DIFERENTES VOLUMES DO ELUATO.....	47

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. EXPOSIÇÃO AMBIENTAL AO COBALTO DA DIETA E CONCENTRAÇÕES RELATADAS NA LITERATURA	6
TABELA 2. PARÂMETROS UTILIZADOS PARA QUANTIFICAR O COBRE POR FAAS.....	20
TABELA 3. PARÂMETROS UTILIZADOS PARA QUANTIFICAR COBRE E COBALTO POR GFAAS	23
TABELA 4. VALORES OBTIDOS A PARTIR DO MODELO CINÉTICO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM PARA ADSORÇÃO DOS ÍONS Cu(II) E Co(II).....	37
TABELA 5. CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO OBTIDA COM A UTILIZAÇÃO DE OUTROS MATERIAIS ENCONTRADOS NA LITERATURA	40
TABELA 6. VALORES DOS COEFICIENTES DE DISTRIBUIÇÃO (K_d) OBTIDOS NOS EQUILÍBRIOS DE SORÇÃO PARA Cu(II) E Co(II).....	41
TABELA 7. VALORES OBTIDOS A PARTIR DA LINEARIZAÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DE ACORDO COM A EQUAÇÃO DE LANGMUIR.....	43
TABELA 8. VALORES OBTIDOS NA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DO PADRÃO CERTIFICADO DE ÁGUA.	48

LISTA DE ABREVIações

AHMT	4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazol
EDTA	Ácido Etilenodiaminotetracético
EFS	Extração em Fase Sólida
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica em chama
FE	Fator de Enriquecimento
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier
GFAAS	Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite
K_d	Coeficiente de Distribuição
K_L	Constante de Interação Adsorvato/Adsorvente
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
N_f	Capacidade de Adsorção
N_s	Capacidade máxima de adsorção do material necessária para a formação de uma monocamada de adsorvato
pH_{pzc}	Ponto de Carga Zero
PSO	Pseudo- Segunda Ordem
PVC	Policloreto de Vinila
R_L	Fator de Separação
RMN ^{13}C	Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o impacto negativo provocado pelo descarte inadequado de efluentes contendo substâncias tóxicas no ambiente (solo, água e atmosfera) está se tornando cada vez mais aparente, com consequências graves para a vida no Planeta. O elevado índice de industrialização, o crescimento populacional desordenado e a utilização de métodos de produção não sustentáveis podem ser apontados como os principais fatores responsáveis pelo aumento dos níveis de diversos poluentes (SILVA et al., 2018). Em alguns países desenvolvidos como os Estados Unidos, a contaminação do ambiente por substâncias tóxicas não é resultado somente de atividades industriais. Aproximadamente 1% do total de resíduos gerados são provenientes de universidades, escolas e institutos de pesquisa (BENDASSOLLI et al., 2003). Independentemente das fontes de emissão, a água e/ou o solo, são destinos finais de quase todas as substâncias tóxicas liberadas por atividades antrópicas (ASHTARI et al., 2005; JIMENEZ et al., 2004; DIMPE et al., 2018).

Dentre os poluentes que causam efeitos deletérios a saúde e que podem estar presentes em resíduos, pode-se destacar os metais tóxicos e potencialmente tóxicos, produtos farmacêuticos, pesticidas, corantes, etc. Dentre todos os tipos de poluentes mencionados, os íons metálicos como cobre, níquel, cádmio, mercúrio, cobalto, chumbo, etc, têm sido alvo de inúmeras pesquisas nas últimas décadas. Além dos efeitos deletérios sobre a saúde, uma outra razão que justifica este interesse pode estar associado a uma característica comum a todas as espécies metálicas, a não degradabilidade. Como consequência, as espécies metálicas permanecem no ambiente e participam de inúmeras reações, nas quais espécies mais tóxicas podem ser produzidas (MARTINS et al., 2013).

O desenvolvimento de métodos capazes de remover espécies metálicas das águas naturais ou resíduos aquosos tem recebido atenção especial e, nas últimas duas décadas, métodos como co-precipitação, troca iônica, extração líquido-líquido e extração em fase sólida têm sido amplamente utilizados (QUEIROZ et al., 2001; SAG; AKTAY, 2002).

A extração em fase sólida é uma das técnicas mais promissoras devido ao baixo custo geral dos adsorventes, menor consumo de solventes orgânicos

(GHAEDI et al., 2009), poder ser realizada utilizando materiais naturais ou sintéticos. Por exemplo materiais naturais: celulose, aluminas, quitosana e sílica são materiais muito utilizados como suporte sólido para método de extração em fase sólida por permitirem que sua superfície seja modificada quimicamente devido à existência de grupos hidroxila (-OH) em suas superfícies (IVASSECHEN, 2016; PRADO; AIROLDI, 2001; JORGETTO et al., 2015).

O policloreto de vinila (PVC) também pode ser utilizado como material adsorvente. Sua modificação é pela substituição dos átomos de cloro por moléculas contendo grupos de interesse que atuam como base de Lewis para adsorver espécies metálicas (SILVA, 2018). O PVC é um dos polímeros mais utilizados no mundo e de grande importância tecnológica. No entanto a quantidade de material plástico contendo PVC descartado em lixões municipais é cada vez mais preocupante, representa cerca de 20% em volume e 6% em massa do lixo total descartado em aterros (KRUPP; JEWELL, 1992). A reciclagem do PVC vem sendo tópico importante para reutilização desse material, podendo ser utilizado em solados, mangueiras e forros (MARTINS-FRANCHETTI ; MUNIZ, 2002).

Levando em consideração a descarte do PVC e os efeitos deletérios causados por espécies metálicas sobre a saúde, a consequente necessidade da sua remoção e pré-concentração (monitoramento ambiental) de efluentes/águas naturais e a necessidade de desenvolvimento de alternativas limpas para este propósito, o presente trabalho descreve a utilização do PVC funcionalizado com sulfaguandina em procedimentos de extração em fase sólida de íons cobre (II) e cobalto (II) de amostras aquosas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Contaminação de águas naturais por metais tóxicos ou potencialmente tóxicos

A água é um recurso natural de valor inestimável, sendo vital para a manutenção dos ciclos biológicos, geológicos e químicos, responsáveis pelo equilíbrio dos ecossistemas e também indispensável para qualidade de vida do ser humano (RODRIGUES, 2008). Desde o início da revolução industrial, a

contaminação dos compartimentos ambientais e, com a crescente população e aumento inerente da demanda por produtos industrializados, a contaminação de águas naturais (oceanos, rios e lagos) por agentes biológicos e químicos tem aumentado, despertando preocupação na sociedade (RODRIGUES, 2008; FERRADOR et al., 2017).

A contaminação da água por espécies metálicas tem atraído atenção devido à alta capacidade de diluição da água e possível acúmulo de metais tóxicos e potencialmente tóxicos em plantas, peixes e sedimentos (CASTRO et al., 2011). Os metais tóxicos e potencialmente tóxicos fazem parte do grupo dos poluentes mais prejudiciais ao ecossistema, sendo uma das maiores preocupações em relação à poluição ambiental (REEVE, 2002; BAIRD; CANN, 2011). Isso pode ser observado, devido ao rápido crescimento industrial, especialmente nos grandes centros urbanos, o qual tem contribuído com o acúmulo de metais tóxicos nos corpos hídricos como rios, represas e nos mares costeiros. Isto ocorre, pois grande parte das indústrias não trata adequadamente seus efluentes antes de lançá-los no ambiente (RIBEIRO, 2006). Os metais, quando lançados na água, agregam-se a outras espécies químicas, formando diversos tipos de moléculas, as quais apresentam diferentes efeitos deletérios nos organismos devido a variações no grau de absorção pelos mesmos. (MARTINS et al., 2013). Além destes efeitos, os metais tóxicos e potencialmente tóxicos podem sofrer bioacumulação e biomagnificação.

A bioacumulação se refere ao efeito cumulativo de poluentes que são absorvidos pelos organismos (MARENGONI et al., 2013) e a biomagnificação é um fenômeno que ocorre quando há acúmulo progressivo de substâncias de um nível trófico para outro ao longo da teia alimentar (REEVE, 2002). Assim, os predadores de topo têm maiores concentrações desses poluentes do que suas presas.

No Brasil, o Ministério do Meio Ambiente, é representado pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente). A resolução 357 do CONAMA, de 17/03/2005, dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento dos corpos de água superficiais, assim como estabelece as condições e padrões para emissão de efluentes nos corpos hídricos. Esta legislação estabelece limite máximo dos metais em águas doces: 0,009 mg L⁻¹ para cobre dissolvido e 0,05 mg L⁻¹ para cobalto total (BRASIL, 2005). Mesmo com grande esforço de entidades governamentais, a fim de frear a ocorrência de

catástrofes ambientais, as emissões de poluentes ainda continuam preocupando a sociedade (SILVA, 2018).

2.2. Metais tóxicos e potencialmente tóxicos

Metais tóxicos e potencialmente tóxicos são aqueles que apresentam diversos efeitos à saúde animal e à conservação ambiental.

Os metais potencialmente tóxicos são aqueles que em baixas concentrações são essenciais para o funcionamento saudável do organismo humano, como ferro (Fe), cobre (Cu), cobalto (Co) e manganês (Mn), os quais participam do metabolismo e da formação de muitas proteínas, enzimas e vitaminas. No entanto, quando presentes em concentrações acima do ideal manifestam, efeitos deletérios sobre a saúde, como por exemplo, um homem adulto necessita diariamente de $135 \mu\text{g dia}^{-1}$ e uma criança de 4 a 8 anos, $66 \mu\text{g dia}^{-1}$ de cobre (ANVISA, 2018). Algumas doenças que estão associadas à contaminação por metais são policitemia (produção excessiva de hemácias), problemas nas artérias coronárias direitas, câncer de pulmão, câncer de estômago e gliomas (DIETER et al., 2005; JORGETTO et al., 2014; LOUBIERES et al., 1999; ROBERT; MARI, 2003).

Já os metais tóxicos como cádmio (Cd), mercúrio (Hg), alumínio (Al), chumbo (Pb) e prata (Ag), não são essenciais para nosso organismo. Tais metais podem ser encontrados como contaminantes em alimentos (cereais, vegetais de folhas, peixes e frutos do mar) (SILVA, 2018). Ao serem ingeridos ou assimilados por organismos, esses metais podem se ligar as proteínas e enzimas, impedindo seu funcionamento, podendo levar à morte e também podem se ligar às proteínas de membrana, dificultando o transporte de nutrientes (BORGES, 2016).

2.2.1. Características gerais do cobre

O cobre pode ser encontrado na natureza em diversos minerais distribuídos em vários grupos, tais como CuS, CuS₂, CuFeS₂ e CuSO₄·5H₂O (CORRÊA, 2006). É um metal extremamente útil na indústria de equipamentos elétricos, e é empregado na fabricação de tubulações para água quente e gás, utensílios domésticos e moedas (MOREIRA, 2010).

É um metal essencial em baixas concentrações para os organismos vivos, atuando no metabolismo basal, no metabolismo do nitrogênio, no metabolismo secundário das plantas. Está presente em algumas enzimas como tirosinase, galactase, oxidase do ácido ascórbico e das monoamina (CASTRO, 2003). Sua deficiência está associada à anemia, redução de neutrófilos nos leucócitos e anormalidades ósseas.

Em altas concentrações, torna-se tóxico podendo causar diarreia e dores de cabeça. Se ingerido em doses elevadas, pode causar problemas renais, danos no fígado, vômitos e, dependendo da sensibilidade do organismo, pode causar a morte (AJMAL et al., 1998; MARCANTONIO, 2005).

2.2.2. Características gerais do cobalto

O cobalto (Co) é um metal branco-acinzentado com propriedades magnéticas similares ao ferro e ao níquel (ALVES; ROSA, 2003). O Co não oxida a temperaturas ambiente, ao ser aquecido, é convertido em Co₃O₄, seus principais estados de oxidação são Co²⁺ e Co³⁺, mas, na maioria dos compostos de cobalto estão disponíveis no seu estado Co²⁺ (LAUWERYYS; LISO, 1994). É encontrado na forma de minérios com lineaita (Co₃S₄), esmaltita (CoAs₂), cobaltita (CoS₂·As₂) e eritrita (3 CoO·As₂O₅·8H₂O) (ALMEIDA, 2012).

Este metal é muito utilizado na produção de ligas metálicas, a exposição ocorre durante o processo de moagem do minério, mistura do pó com outros componentes, sinterização e posterior usinagem do aço na produção de ferramentas. É utilizado como catalisador na indústria química, na indústria de óleos sob forma de sais, além de pigmento na indústria de cerâmica (ALVES; ROSA, 2003).

O cobalto é um metal essencial para o organismo, sendo que tanto a sua deficiência quanto o excesso pode levar à doença ou à morte (ALMEIDA, 2012). É um micronutriente encontrado em pequenas concentrações nas plantas e está presente na vitamina B12 (ALVES; ROSA, 2003; CORRÊA, 2006).

Não existe recomendação oficial para ingestão diária de cobalto. Tanto a ANVISA como *Codex Alimentarius* não fazem referências sobre os limites. Na literatura foram encontradas concentrações para serem ingeridas, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Exposição ambiental ao cobalto da dieta e concentrações relatadas na literatura

Fonte de Exposição	Concentração	Referência
Dieta alimentar ⁽¹⁾	1,7 a 100 µg dia ⁻¹	IARC, 1991
Alimentos ⁽²⁾	13 a 36 µg dia ⁻¹	FÁVARO et al., 1997

(1) Dieta alimentar – Faixa de consumo;

(2) Alimentos – Faixa de disponibilidade deste metal nos alimentos.

Fonte: ALMEIDA, 2012.

2.3. Métodos de separação e/ou pré-concentração e quantificação de espécies metálicas

2.3.1. Métodos de separação e/ou pré-concentração

A determinação quantitativa de metais tóxicos ou potencialmente tóxicos em amostras reais normalmente não é uma tarefa simples, necessitando, algumas vezes de etapas de separação e/ou pré-concentração que antecedem a determinação. Pode existir certa dificuldade em determinar traços de metais tóxicos e potencialmente tóxicos em amostras ambientais devido à complexidade das matrizes analisadas. A inserção dessas etapas no processo analítico permite concentração da espécie de interesse e elimina interferências contidas na amostra (ANTHEMIDIS et al., 2002).

Existem vários métodos direcionados para separação e/ou pré-concentração dos metais, sendo que os mais frequentemente utilizados são a precipitação, extração líquido-líquido e extração em fase sólida (troca iônica e adsorção) (TEIXEIRA, 2004; ROCHA, 2005; PALLU, 2006; AYDIN; SOYLAK, 2007).

A técnica de precipitação é baseada na separação de fases: completa precipitação e separação do precipitado da solução mãe por sedimentação ou filtração (ROCHA, 2005; JIMENEZ, 2004). A vantagem dessa técnica é sua simplicidade e baixo custo, porém o processo de separação é difícil e não é muito efetivo, pois pode ocorrer contaminação do sistema e perda do analito devido ao uso de papel de filtro (AYDIN; SOYLAK, 2007; CASARIN, 2014).

A troca iônica é indicada para o tratamento de soluções diluídas, uma vez que o polímero orgânico contendo grupos funcionais é totalmente insolúvel em fase aquosa. Esse processo é baseado no uso de resinas sintéticas que propiciam a troca iônica. Estas resinas têm como função sequestrar os íons presentes em solução, mediante reação química, e cujos íons se acumulam em sua estrutura. A vantagem é a alta capacidade de regeneração, porém demanda um alto custo de capital inicial e manutenção (ROCHA, 2005)

Na extração líquido-líquido (ELL), ocorre a partição da amostra entre duas fases imiscíveis (orgânica e aquosa). A eficiência da extração depende da afinidade do soluto pelo solvente de extração, da razão das fases e do número de extrações. Apesar de sua eficiência na remoção de interferentes e na pré-concentração de analitos, o processo de extração líquido-líquido é lento e responsável pela geração de grandes volumes de resíduos de solventes orgânicos (CARASEK et al., 2002; QUEIROZ et al., 2001).

Os métodos citados apresentam diversas desvantagens e são ineficientes na remoção em baixa concentração de íons metálicos. Podem gerar resíduos tóxicos e possuem baixa aplicação a alguns poluentes, exceto a técnica de extração em fase sólida que separa o analito da matriz, garantindo uma determinação mais segura deste mesmo, eliminando outros componentes da amostra que podem interferir na determinação, além de ser um método adequado como pré-etapa visando a determinação de espécies metálicas em baixa concentração.

A técnica de extração em fase sólida (EFS), do inglês *Solid Phase Extraction* (SPE) consiste em uma separação líquido-sólido baseada nos princípios da cromatografia líquida de baixa pressão como: adsorção e troca iônica (JARDIM, 2010). Este processo é econômico e efetivo, e tem sido empregado para separação e pré-concentração de íons metálicos, remoção de cor, odor e poluentes orgânicos. Como vantagem em relação aos outros métodos, apresenta baixo custo, menor/ou nenhum consumo de solvente orgânico, isolamento e concentração do analito,

gerando menos resíduos, fácil recuperação dos metais adsorvidos e existe possibilidade de reutilizar o suporte sólido (SILVA, 2018). O processo de EFS consiste em uma fase sólida (material adsorvente/suporte sólido) dispersa na solução da amostra (modo batelada) no qual o sólido adsorvente é colocado em contato com a amostra e o sistema é mantido sob agitação e, posteriormente as fases são separadas por filtração, ou centrifugação (ROCHA, 2005). Outro método consiste na EFS onde adsorvente é empacotado em uma coluna (leito fixo) e a amostra é percolada através desta. Em seguida passa-se uma solução para eluição das espécies de interesse (POOLE, 2003). A solução pode percolar pela coluna por meio força gravitacional ou bomba peristáltica (ROCHA, 2005).

2.3.2. Métodos de quantificação

A determinação de espécies metálicas pode ser realizada por diferentes métodos, sejam eles clássicos como volumetria e gravimetria ou instrumentais. A técnica de volumetria de complexação é um método clássico baseado na formação de complexos, no qual um ligante atua como doador de elétrons (base de Lewis) que reage com um íon metálico (receptor de pares de elétrons, ácido de Lewis) por meio ligações covalentes, formando um complexo. O ligante mais utilizado é o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) que reage com estequiometria 1:1 com os íons metálicos, não importando a carga do íon (SCHWARZENBACH; FLASCHKA, 1969)

As desvantagens dos métodos clássicos é que são pouco seletivos e apresentam baixa capacidade de detecção de diversos elementos para a análise da maioria das matrizes. Mesmo que os métodos instrumentais tenham se destacado, há matrizes em que a concentração de algumas espécies é relativamente alta, e assim é possível aplicar os métodos clássicos de análise (SCHWARZENBACH; FLASCHKA, 1969).

As técnicas instrumentais para quantificação de espécies metálicas são: Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), Espectrometria de Absorção Atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS), Espectrometria de Massa por Plasma Acoplado indutivamente (ICP-MS) e Espectrometria de Absorção Atômica com chama (FAAS) (TEIXEIRA, 2004; SILVA, 2018; WONDRACEK et al., 2016). Essas técnicas, como desvantagem, apresentam alto custo de instalação e operação, exceto para FAAS

que possui como vantagem baixo custo relativo às outras técnicas e, desde que os procedimentos de pré-concentração sejam aplicados às amostras antes da análise, também é possível realizar a determinação de traços (SILVA, 2018).

A maioria dos equipamentos para quantificar espécies metálicas, como espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), não analisa as matrizes ambientais diretamente, sendo necessário que a matriz seja removida previamente, pois seus vários componentes podem interferir na quantificação da espécie em estudo. Para FAAS, em alguns casos (onde a concentração das espécies metálicas é muito baixa) as amostras precisam ser pré-concentradas previamente e, para isso, o método mais usado é a extração em fase sólida, a qual apresenta baixo risco de contaminação das amostras (IVASSECHEN, 2016; CAMEL, 2003).

2.4. Utilização de suporte sólido

A modificação da superfície de suportes sólidos por moléculas que contêm átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio, os quais podem atuar como bases de Lewis possibilitando as interações físico-químicas, na maioria das vezes propiciam novas e vantajosas propriedades. Os complexantes orgânicos ancorados aumentam a capacidade sorvente do material, o que favorece a remoção das espécies metálicas, podendo reduzir o tempo de equilíbrio de sorção desses íons (CASTRO, 2003; SILVA, 2018).

Diversos materiais sorventes são empregados na técnica de extração em fase sólida, podendo ser materiais naturais ou sintéticos, e a escolha do suporte sólido depende da natureza do analito de interesse e da matriz na qual ele se encontra. Alguns exemplos são a celulose, quitina e sílica, são materiais muito utilizados como suporte sólido (LINGEMA; OUSSREN, 1997), e a modificação de suas superfícies pode ocorrer devido à existência de grupos hidroxila (-OH) reativos (JORGETTO et al., 2015) .

A celulose e a quitina são abundantes na natureza, podendo ser encontradas em vegetais e pequenos animais, como moluscos, insetos, crustáceos. A quitosana é um copolímero natural proveniente da desacetilação da quitina, por apresentar o grupo amino livre, pode reagir com várias moléculas orgânicas a fim de obter uma estrutura com propriedade adsorvente de metais (CRUZ et al, 2014). A celulose

possui estabilidade mecânica e química, além da existência de inúmeros grupos hidroxila (3 –OH livres por unidade glicosídica) em sua estrutura, os quais são sensíveis a modificações químicas com a finalidade de aumentar a capacidade de sorção de íons metálicos (CASTRO et al., 2004).

A sílica gel é um dos materiais mais importantes utilizados como sorventes de íons metálicos, por ser uma matriz que apresenta alta estabilidade térmica, química e mecânica (MATOSO et al., 2003). A sílica pode possuir porosidade bem definida. É constituída por grupos siloxano, Si-O-Si, e grupos silanóis, Si-OH, estes últimos cobre toda sua superfície e a desigual distribuição de densidade eletrônica faz com que os mesmos manifestam um comportamento ácido (ácido Bronsted) e, desta forma, tais grupos são responsáveis pela elevada reatividade desta matriz. A adsorção de metais pelas sílicas modificadas pode ser feita em meio aquoso ou em solventes não aquosos, como etanol e acetona (AIROLDI; FARIAS, 2000).

2.5. Policloreto de vinila (PVC)

O PVC vem se tornando um dos polímeros mais consumidos no mundo, sendo que a explicação para este alto consumo se deve ao baixo custo de obtenção quando comparado a outros polímeros, à sua boa processabilidade diante das várias técnicas disponíveis (calandragem, extrusão, modelagem por injeção) e à sua vasta gama de aplicações que vai de tubos e conexões da construção civil, fios e cabos a embalagens de alimentos ou produtos hospitalares (SILVA, 2009). O PVC é obtido a partir da polimerização via radical livre do cloreto de vinila (Figura 1), produzindo um polímero de coloração branca, com alta massa molar, rígido, quebradiço, pouco poroso e altamente hidrofóbico. É um polímero formado por 57 % de cloro (derivado do cloreto de sódio, obtido do sal marinho) e 43 % de eteno (que vem do petróleo); fato pelo qual já é considerado um plástico não totalmente derivado do petróleo (BRITO et al., 2011).

Figura 1. Representação genérica da reação de polimerização do PVC.



Fonte: WIKES, 2005.

É considerado como polímero verde, visto que durante sua síntese, processamento ou degradação produzem menor impacto ambiental que os polímeros convencionais (BRITO, et al., 2011).

O PVC também pode ser utilizado como suporte sólido para adsorção de espécies metálicas, sua modificação ocorre devido à reação de substituição dos átomos de cloro que existem em sua superfície por ligantes contendo grupos de interesse como amina e tiol, os quais atuam como bases de Lewis, aumentando a capacidade de sorção de íons metálicos. Sua modificação ocorre em uma única etapa, sendo desnecessária a etapa de cloração, devido a pré existência de átomos de cloro em sua superfície, sendo uma vantagem em relação aos outros sorventes. A síntese de materiais organofuncionalizados em uma única etapa, também podendo ser chamada de método de síntese direta, proporciona uma redução no tempo de síntese, redução no consumo de reagentes e, conseqüentemente menor geração de resíduos (SILVA, 2018).

2.6. Possíveis interações entre adsorvente e adsorvato

O enriquecimento de um ou mais compostos na superfície de um sólido é denominado sorção (AIROLD; FARIAS, 2000; CASTRO, 2003). Os tipos de interações físicas e químicas sobre as superfícies sólidas podem ser classificadas como: fisissorção, quimissorção e troca iônica (PEREIRA, 2009).

Na fisissorção (adsorção física) não ocorre alteração na natureza do material. É quando a adsorção ocorre por interações físicas entre as partes. Nela um elemento ou moléculas se aderem à superfície do adsorvente por meio de forças de

Van der Waals (CASTRO, 2003), que mesmo sendo forças intermoleculares de atração, são muito fracas e incapazes de formar ligações químicas.

Na quimissorção (adsorção química), a adsorção ocorre por forças de natureza química, ocorrendo a modificação química da superfície do adsorvente (SOUSA et al., 2007). Neste tipo de adsorção as moléculas ou átomos são retidos na superfície do adsorvente por ligação covalente ou iônica (AIROLDI; FARIAS, 2000). No caso da troca iônica, ocorre a substituição de íons da solução por outro fornecido pelo suporte sólido (PEREIRA, 2009).

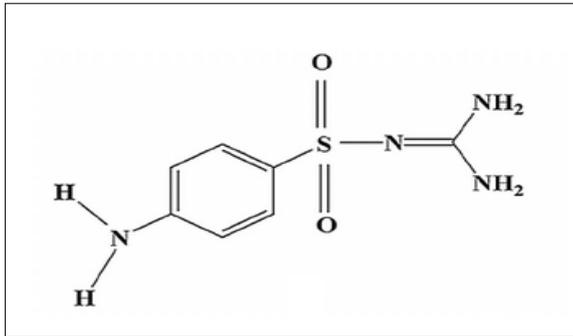
2.7. Ligante sulfaguanidina

Com a modificação da superfície das partículas da matriz, os grupos de interesse localizados na molécula do ligante ficam disponíveis para participar de reações com as espécies metálicas em solução. Desta forma, a escolha do ligante é muito importante e deve ser feita levando-se em consideração a afinidade dos analitos pela fase sólida. As moléculas dos ligantes, geralmente apresentam grupos como amina, carboxílico e tiol, os quais atuam como bases de Lewis, podendo estabelecer ligações com espécies metálicas em solução (CASTRO, 2003; PEREIRA, 2009).

De acordo com a teoria de Pearson existe uma afinidade maior de cada espécie metálica (ácidos de Lewis) por um grupo de interesse (bases Lewis), sendo que as bases/ácidos são classificadas em duros, moles e intermediários dependendo das características físico-químicas dos elementos envolvidos, polaridade, eletronegatividade e potencial de oxidação. As bases duras possuem alta eletronegatividade e nuvens eletrônicas não polarizáveis, assim, tendo uma maior afinidade em formar complexos com ácidos duros por possuírem também alta eletronegatividade e nuvens eletrônicas pouco polarizáveis. Já a relação bases/ácidos moles forma complexos com alta estabilidade, possuem eletronegatividade baixa e nuvens eletrônicas facilmente polarizáveis. Enquanto que bases e ácidos intermediários apresentam características tanto de ácidos/bases moles e duros (PEARSON, 1963).

A Sulfaguanidina apresenta grupamento amina e sulfonila em sua superfície (Figura 2). Assim, o nitrogênio se comporta como base intermediária, possuindo afinidade por ácidos intermediários como Co(II) e Cu(II).

Figura 2. Estrutura da molécula da Sulfaguanidina.



Fonte: ABIDI et al., 2018.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho foi modificar a superfície do PVC com a molécula de sulfaguanidina para obtenção de um material adsorvente a ser utilizado como suporte sólido na extração e determinação de metais potencialmente tóxicos de amostras aquosas.

3.2. Objetivos específicos

- Funcionalizar o PVC com sulfaguanidina;
- Caracterizar o PVC funcionalizado por meio da determinação do ponto de carga zero (pH_{pzc}); Análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR), Análise de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C) e Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Otimização da massa do adsorvente para ser utilizada nos estudos de sorção para os íons Cu(II) e Co(II) ;
- Aplicar o PVC modificado em estudos de adsorção em função do tempo de contato, pH e da capacidade máxima de sorção dos íons Cu(II) e Co(II) ;
- Avaliar a interferência na presença de ânions na adsorção do íon Cu(II) ;
- Otimizar as condições de pré-concentração em fluxo;
- Aplicar o PVC modificado na pré-concentração de Cu(II) e Co(II) em padrão certificado de água para posterior quantificação por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Reagentes e soluções

Todas as vidrarias e recipientes, para armazenamento de soluções, utilizados durante os experimentos foram lavados com detergente, água destilada, solução de ácido nítrico 10% (v/v) e enxaguados com água deionizada. Os reagentes que foram utilizados são de grau analítico, adquiridos da Sigma-Aldrich, inclusive os reagentes utilizados na síntese do material modificado.

As soluções contendo íons metálicos foram preparadas a partir de sais de nitrato (Sigma Aldrich, Alemanha) em água ultrapura (sistema Millipore, Direct-Q). Somente a solução 0,05 mg L⁻¹ de cobre foi preparada a partir da solução padrão de cobre 1000 mg L⁻¹ (SpecSol®). Soluções de Na₂EDTA e soluções tampão, utilizadas na padronização das soluções dos metais, foram preparadas a partir de sais P.A.

4.2. Funcionalização do PVC

O PVC é constituído por átomos de carbono e cloro, onde os átomos de cloro ligados superficialmente na molécula polimérica podem participar da reação de modificação. Dessa forma, sua síntese foi realizada em uma única etapa, cuja rota sintética foi baseada em cálculo estequiométrico dos reagentes. Preparou-se 50 mL de uma solução de NaOH à 0,5 mol L⁻¹, com objetivo de dissolver o ligante sulfaguanidina. Um sistema composto de balão de 250 mL acoplado a um condensador foi submetido ao banho de glicerina. Manteve-se a temperatura da bomba refrigerada a 18,5 °C, enquanto o sistema permaneceu em agitação. Foram adicionados 50 mL de NaOH (0,5 mol L⁻¹) e 40 mL de álcool etílico em um balão de fundo redondo. Em seguida, o sistema foi mantido sob agitação até atingir 80 °C. Posteriormente, foram adicionados 8 g de Sulfaguanidina e 20 mL de NaOH (0,5 mol L⁻¹). A temperatura foi elevada a 100 °C, sob agitação constante e foram adicionados 4 g de PVC previamente ativado a 50 °C. O sistema foi mantido sob aquecimento e agitação por 24 h sob refluxo. Após término da reação de modificação, o material foi colocado para secar em estufa à 50 °C e, posteriormente

foi lavado com álcool etílico e 50 mL de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Realizou-se a filtração e lavagem com água, até que o filtrado apresentasse pH próximo de 7. Posteriormente, o material foi seco em estufa à $50 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.3. Caracterização do PVC funcionalizado

4.3.1. Determinação de ponto de carga zero (pH_{pzc})

Para melhor compreender a superfície do adsorvente, o ponto de carga zero (pH_{pzc}) foi determinado pelo método de imersão (FIOL; VILLAESCUSA 2009). O experimento foi realizado com 11 alíquotas de 30 mL de solução de NaCl ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$) cada, dispostas em tubos do tipo falcon com capacidade de 50 mL. Em cada tubo foi realizado o ajuste de pH da solução, utilizando um pHmetro digital de bancada modelo PHS-3B da marca Phtek, com adição de soluções de HCl e NaOH em concentrações variadas, inicialmente em um intervalo de 2 a 12. Em cada frasco, foram adicionados 20 mg de PVC funcionalizado e mantidos sob agitação por 24h e, ao final do tempo, o pH foi medido novamente.

4.3.2. Espectroscopia de infravermelho com transformadas de fourier (FTIR)

A caracterização da superfície por FTIR foi feita utilizando-se espectrômetro Nicolet Nexus 670 (Thermo, USA), na faixa de espectro de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, 200 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} em modo de transmitância e as amostras foram preparadas na forma de pastilhas com 200 mg de KBr contendo 2% de amostra. As amostras analisadas foram PVC, sulfaguanidina e PVC funcionalizado.

4.3.3. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C)

Análise por RMN de ^{13}C de alta resolução em estado sólido foi realizada em espectrômetro Agilent DD2 em um campo magnético de 5.9 Tesla. Os espectros foram obtidos das amostras de PVC e PVC modificado com sulfaguanidina. Os experimentos de ^{13}C foram realizados na condição de rotação em ângulo mágico (MAS) com frequência de 5 KHz, utilizando a técnica de polarização cruzada (CP)

$^1\text{H}^{13}\text{C}$. O tempo de contato de Hartmann-Hahn foi 1 ms e o pulso $\pi/2$ de ^1H teve duração de 6 s. Durante a aquisição do sinal de ^{13}C foi aplicado desacoplamento heteronuclear de ^1H com nutação de 100 KHz. Para cada espectro, foram coletados na ordem de 20000 sinais com tempo de espera de 5 s. O desvio químico de ^{13}C foi referenciado com relação ao TMS, usando uma amostra sólida de adamantano como padrão secundário, cuja ressonância de CH_2 é observada em 38,6 ppm TMS $^{-1}$.

4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise por microscopia eletrônica de varredura foi realizada após o preparo das amostras de PVC e PVC modificado com sulfaguanidina, em microscópio marca FEI e modelo Quanta 200, no Centro de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biociências de Botucatu – UNESP/ campus de Botucatu. Utilizou-se suporte (*stubs*) de alumínio com fita de carbono, as amostras foram impregnadas na fita de carbono e metalizadas com ouro utilizando o equipamento Quorum Q150R ES. As imagens foram analisadas nas resoluções de 100, 500, 1000 e 2000 vezes, com objetivo de obter informações sobre a morfologia do material, como textura e formato das partículas.

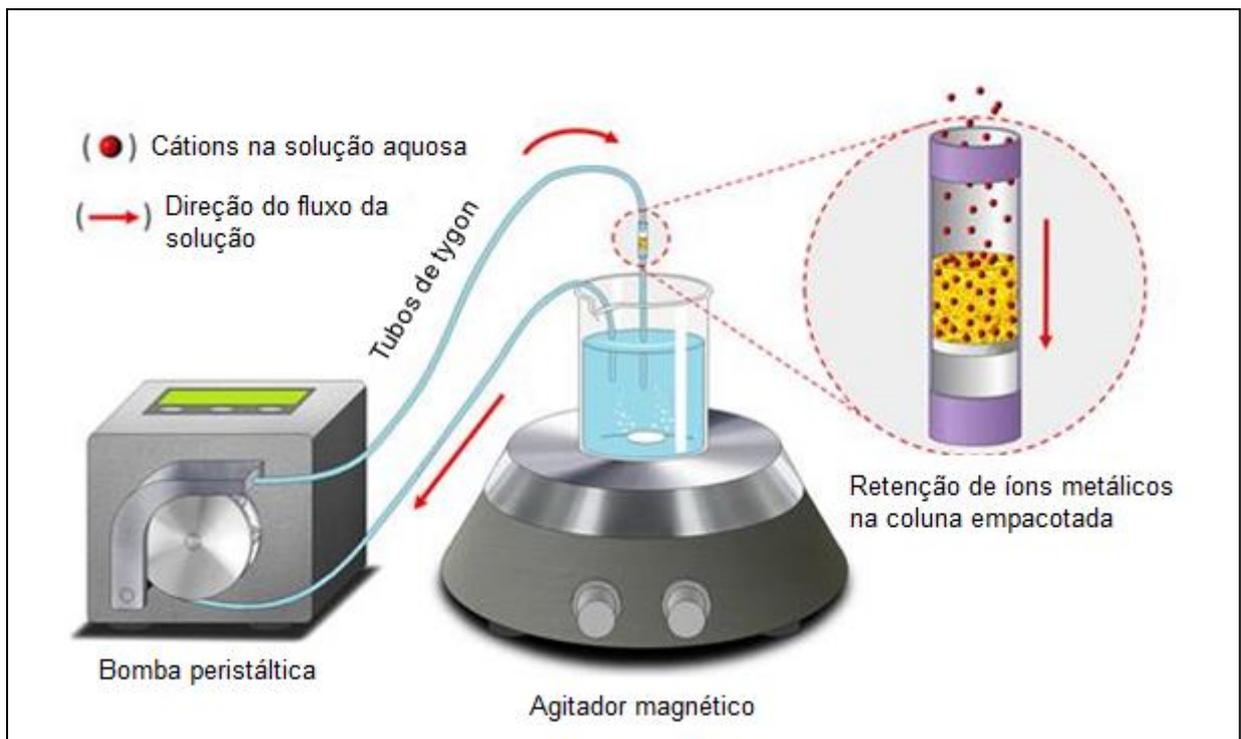
4.4. Otimização de massa e estudos de adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados em leito fixo (coluna empacotada). Resultados obtidos por Silva (2018), utilizando como suporte sólido PVC modificado com 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazol (AHMT), utilizando métodos de batelada e coluna, demonstraram que a capacidade de adsorção para íon $\text{Cu}(\text{II})$ foi baixa no método de batelada e, por isso optou-se por determinar a capacidade de adsorção dos outros metais utilizando o procedimento de coluna. Em trabalhos anteriores, Silva (2018), realizou experimentos de otimização, estudando a influência da vazão de percolação da amostra através de PVC-AHMT, sendo que a melhor vazão foi 12 mL min^{-1} . Por esse motivo, os experimentos neste trabalho foram realizados utilizando à vazão de 12 mL min^{-1} .

Antes dos estudos de adsorção, foram realizados experimentos de otimização de massa de adsorvente empregada na coluna, para assim definir a melhor massa a ser utilizada nos experimentos posteriores de adsorção. Para elucidar as

propriedades adsorptivas do PVC modificado com sulfaguanidina, foram investigados parâmetros importantes, tais como, tempo de equilíbrio, efeito do pH e capacidade máxima de sorção dos íons Cu(II) e Co(II). Para o procedimento em coluna, utilizou-se coluna de tygon com 90 mm de altura e 2,79 mm de diâmetro interno, onde o material adsorvente foi empacotado. A coluna foi acoplada a um sistema de fluxo, constituído por bomba peristáltica, béquer de 50 mL e tubo Tygon (Figura 3).

Figura 3. Representação esquemática do sistema aplicado na determinação de propriedades de adsorção de PVC modificado com Sulfaguanidina para soluções de metais aquosas.



Fonte: Elaborado por JORGETTO, A.O., 2018 (Dado não publicado).

Após o término do experimento, o sobrenadante foi coletado para posterior análise por volumetria de complexação.

4.4.1. Otimização de massa do adsorvente

Os experimentos foram realizados alterando a massa de adsorvente empregada na coluna. A influencia da massa de adsorvente foi investigada em intervalo de 5 a 30 mg. O volume da solução de espécie metálica percolada foi de 50 mL, concentração de 10 mg L⁻¹, pH ajustado em 5,8 e a vazão foi de 12 mL min⁻¹. O tempo de percolação foi de 60 minutos (período em que os 50 mL de solução

permaneceram em contato com o adsorvente em sistema cíclico). Após o experimento, três alíquotas de 10 mL do sobrenadante foram pipetadas e transferidas para Erlenmeyers de 120 mL. Em cada Erlenmeyer adicionou-se 0,5 mL de solução tampão (pH 5,5), 5 mL de água ultrapura, 2 gotas do indicador alaranjado de xilenol e procedeu-se a determinação. A otimização de massa foi realizada para os metais Cu(II) e Co(II) em triplicata.

4.4.2. Determinação do tempo de equilíbrio de sorção

Diante dos resultados obtidos no item 5.3.1, a massa de adsorvente para os experimentos seguintes foi fixada em 5 mg de PVC funcionalizado (PVC - Sulfaguanidina). O volume utilizado foi de 50 mL de solução de 10 mg L⁻¹ do íon metálico, a qual teve seu pH ajustado para 5,8. A solução permaneceu percolando na mini coluna por 5 minutos, na vazão de 12 mL min⁻¹ e, em seguida, três alíquotas de 10 mL do sobrenadante foram pipetadas e transferidas para Erlenmeyers de 120 mL. Em cada Erlenmeyer adicionou-se 0,5 mL de solução tampão (pH 5,5), 5 mL de água ultrapura e 2 gotas do indicador alaranjado de xilenol. Repetiu-se o experimento para intervalos de tempo de 15 a 240 minutos. O experimento foi realizado para cada espécie metálica [Cu(II); Co(II)] separadamente e os dados obtidos nos estudos cinéticos foram ajustados ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

4.4.3. Influência do pH na sorção dos íons metálicos

O efeito do pH da solução sobre a adsorção dos íons metálicos foi avaliado na faixa de pH de 2 à 6, com intuito de determinar o pH no qual a adsorção das espécies metálicas é favorecida. Para este experimento, o volume foi de 50 mL de solução de 10 mg L⁻¹ do íon metálico e a coluna foi empacotada com a massa de 5 mg do PVC funcionalizado. A solução permaneceu percolando na mini coluna por 15 minutos, sendo que este tempo de percolação foi estabelecido diante dos resultados obtidos a partir dos experimentos descritos no item 5.3.2. Ao final de cada experimento as espécies metálicas foram determinadas de acordo como descrito no item 4.4.2.

4.4.4. Determinação da capacidade máxima de sorção do material

A determinação da capacidade máxima de sorção dos íons de Cu(II) e Co(II) foi realizada aumentando a concentração da solução dos íons metálicos em um intervalo de 10 à 400 mg L⁻¹, sendo o pH entre 5,7 e 5,8, e os demais parâmetros foram mantidos constantes conforme descrito no experimento relativo ao item 4.4.3. Os dados obtidos na capacidade máxima de sorção do material foram ajustados ao modelo de isotermas de Langmuir.

4.5. Pré-concentração de íons metálicos

Os estudos de pré-concentração foram realizados somente para íon Cu(II).

Os experimentos de pré-concentração do íon metálico foram realizados em três etapas: empacotamento do adsorvente na mini coluna utilizando água ultrapura como meio/fluxo carreador, percolação da amostra contendo espécies metálicas através da coluna e, posteriormente a eluição dos analitos da fase sólida com uma solução ácida.

Nesta etapa do trabalho a quantificação das espécies metálicas foi realizada utilizando a concentração do Cu(II) presente no eluato, foi quantificada por Espectrometria de Absorção Atômica (FAAS), utilizando o equipamento da marca Shimadzu (modelo AA7000), os parâmetros utilizados para quantificar estão na Tabela 2.

Devido à elevada acidez e necessidade de adição de grandes quantidades de NaOH ao sobrenadante a técnica de volumetria não pode ser aplicada.

Tabela 2. Parâmetros utilizados para quantificar o cobre por FAAS

Espécie metálica	Vazão do gás (Ar/C ₂ H ₂) (L min ⁻¹)	Corrente da lâmpada (mA)	Comprimento de onda (nm)	Curva analítica (mg L ⁻¹)
Cu(II)	1,8	6	324,8	0,5 – 3

Fonte: SHIMADZU, 2000.

Os experimentos de pré-concentração foram realizados em leito fixo (coluna empacotada), conforme o item 4.4. A massa do adsorvente utilizado nos experimentos foi 5 mg, devido ao melhor resultado do item 5.3.1, a vazão manteve-se 12 mL min^{-1} , 50 mL de solução de Cu(II) na concentração de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ (ajustado em pH 5,8) e o tempo de percolação foi de 15 minutos, esses parâmetros foram fixados para todos os experimentos de pré-concentração.

Na utilização do sistema de pré-concentração em fluxo, foi necessário otimizar alguns parâmetros como concentração do eluente, tipo de eluente e também o efeito do volume do eluato na pré-concentração. Os eluentes estudados foram soluções de ácido nítrico (HNO_3), ácido clorídrico (HCl) e ácido acético (CH_3COOH).

4.5.1. Otimização da concentração do eluente

Para otimização da concentração do eluente, o ácido nítrico (HNO_3) foi escolhido por ser utilizado na literatura como eluente no processo de eluição em pré-concentração de espécies metálicas (IVASSECHEN et al., 2018; RABELO, 2018; SILVA, 2018).

Primeiramente foi realizada a adsorção da espécie metálica (Figura 3), conforme os parâmetros citados no item 4.5. Após o experimento, fez-se a eluição do material, percolando 4 mL de solução de HNO_3 de concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ a uma vazão de 12 mL min^{-1} . A solução do eluente foi percolada na coluna por 15 minutos e, posteriormente a concentração do íon cobre presente no eluato foi determinada por FAAS. Os experimentos foram realizados utilizando concentrações com intervalo de de $0,5$ a 4 mol L^{-1} de HNO_3 e realizado em triplicata.

4.5.2. Definição do eluente

Outros experimentos foram realizados nas concentrações de 1 e 2 mol L^{-1} para cada eluente (HCl e ácido acético), estas concentrações foram estabelecidas diante dos resultados obtidos para HNO_3 e os demais parâmetros foram mantidos constantes conforme descrito no experimento relativo ao item 4.5.1.

4.5.3. Otimização de volume do eluato

O eluente definido para os experimentos de otimização de volume do eluato foi HNO_3 na concentração de 2 mol L^{-1} , este foi estabelecido devido aos resultados obtidos nos itens 5.4.1 e 5.4.2.

A determinação de volume do eluato foi realizada alterando o volume do HNO_3 de 2 a 4 mL e os demais parâmetros foram mantidos constantes conforme descrito no experimento relativo ao item 4.5.1.

4.6. Aplicação do sistema de pré-concentração em fluxo e quantificação por GFAAS utilizando padrão certificado de água

A validação do método de pré-concentração estudado foi procedida com o uso de material de referência (1640a NIST "*Trace elements in natural water*"), o qual foi submetido ao sistema nas condições otimizadas.

O material de referência, antes de sua utilização, foi inicialmente diluído 25 vezes, onde uma alíquota de 2 mL foi diluída para 50 mL com água ultra pura, pH ajustado para 5,5 por meio da adição de solução de hidróxido de sódio diluído. Alíquotas de 50 mL do material de referência diluído foram submetidas ao sistema de pré-concentração nas condições ótimas previamente determinadas. Após percolação do padrão certificado, o sistema foi lavado com água deionizada e então se procedeu com a etapa de eluição. Nesta etapa uma alíquota de 4 mL de solução 2 mol L^{-1} de HNO_3 foi circulada no sistema e, após 15 minutos, o eluato contendo as espécies metálicas dessorvidas foi recolhido em tubos do tipo falcon de 15 mL.

Devido à baixa concentração das espécies metálicas no eluato, mesmo levando em consideração o fator de enriquecimento alcançado utilizando o sistema de pré-concentração, foi necessário proceder a quantificação das espécies metálicas por GFAAS. A Tabela 3 apresenta os parâmetros instrumentais adotados nesta etapa.

Tabela 3. Parâmetros utilizados para quantificar cobre e cobalto por GFAAS

GFAAS – marca Shimadzu, modelo AA6800						
Espécie Metálica	Comprimento onda (nm)			Intervalo da curva de calibração (ng mL⁻¹)		
Cu(II)	324,8			0,5 a 2		
Co(II)	240,7			2 a 8		
Programa de Aquecimento						
Etapas	Cu(II)			Co(II)		
	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Fluxo do Ar (L min⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Fluxo do Ar (L min⁻¹)
1. Secagem	150	20	0,10	120	20	0,10
2. Pirólise	800	10	0,10	250	10	1,00
3. Pirólise	800	10	1,00	600	10	1,00
4. Calcinação	800	3	0,00	800	3	0,00
5. Atomização	2300	2	0,00	2500	3	0,00
6. Limpeza	2500	2	1,00	2700	2	1,00

Fonte: SHIMADZU, 2000

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

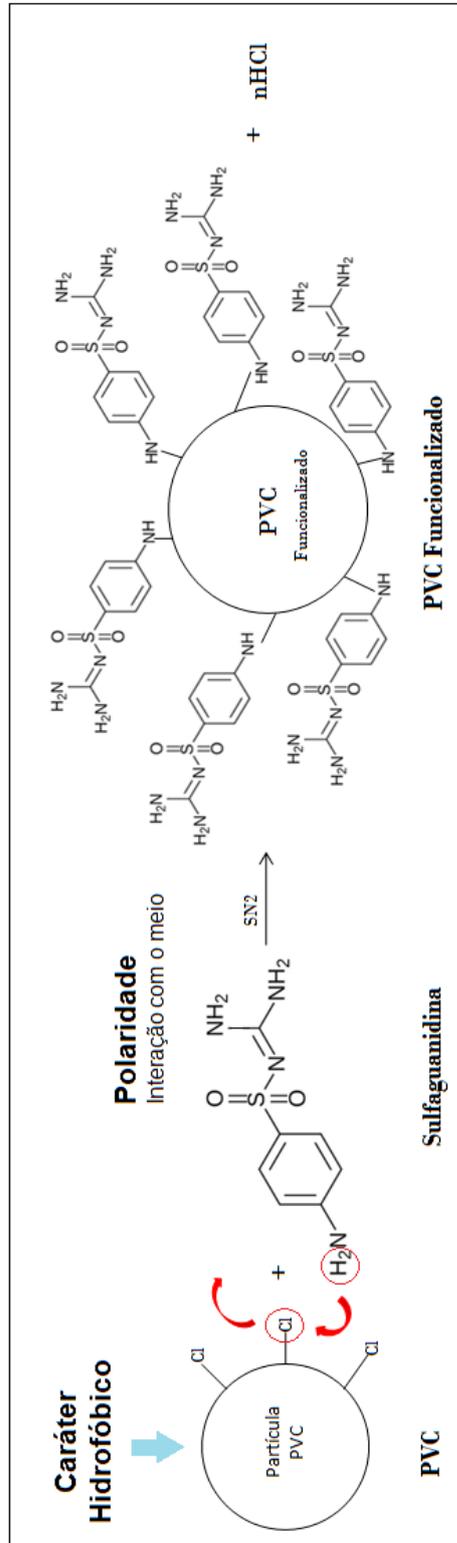
5.1. Funcionalização do PVC

A funcionalização do PVC modificado com sulfaguanidina foi feita em uma única etapa. Os átomos de cloro ligados superficialmente na molécula de PVC foram substituídos por meio de reações de substituição nucleofílica por moléculas de sulfaguanidina (Figura 4), que apresenta grupamento amina e grupo sulfonila. Com a modificação, os grupos de interesse, que atuam como base Lewis, ficam disponíveis na superfície para participar de reações com as espécies metálicas em solução.

Embora o PVC seja altamente hidrofóbico, após a funcionalização com o ancoramento da molécula de sulfaguanidina, contendo grupamento amina (polar) ao redor da partícula (Figura 4), certa polaridade foi atribuída a superfície do PVC, possibilitando o contato com o solvente (água) em que as espécies metálicas estão dissolvidas.

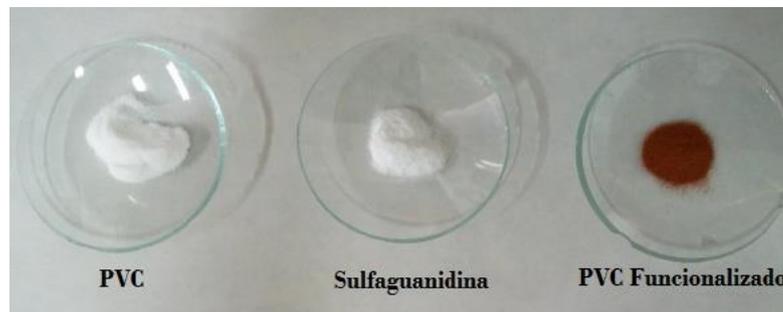
Na Figura 5, pode-se identificar a alteração na coloração do PVC após a modificação, o qual passa de branco para marrom avermelhado. Tal mudança de coloração pode ser um indicativo que ocorreu a funcionalização. Por meio das análises de FTIR e RMN de ^{13}C , é possível afirmar que, de fato, houve o ancoramento da molécula na superfície da matriz.

Figura 4. Representação do PVC modificado com moléculas de sulfaguanidina para aplicação em estudos de adsorção.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5. Representação da coloração do PVC modificado após a funcionalização.



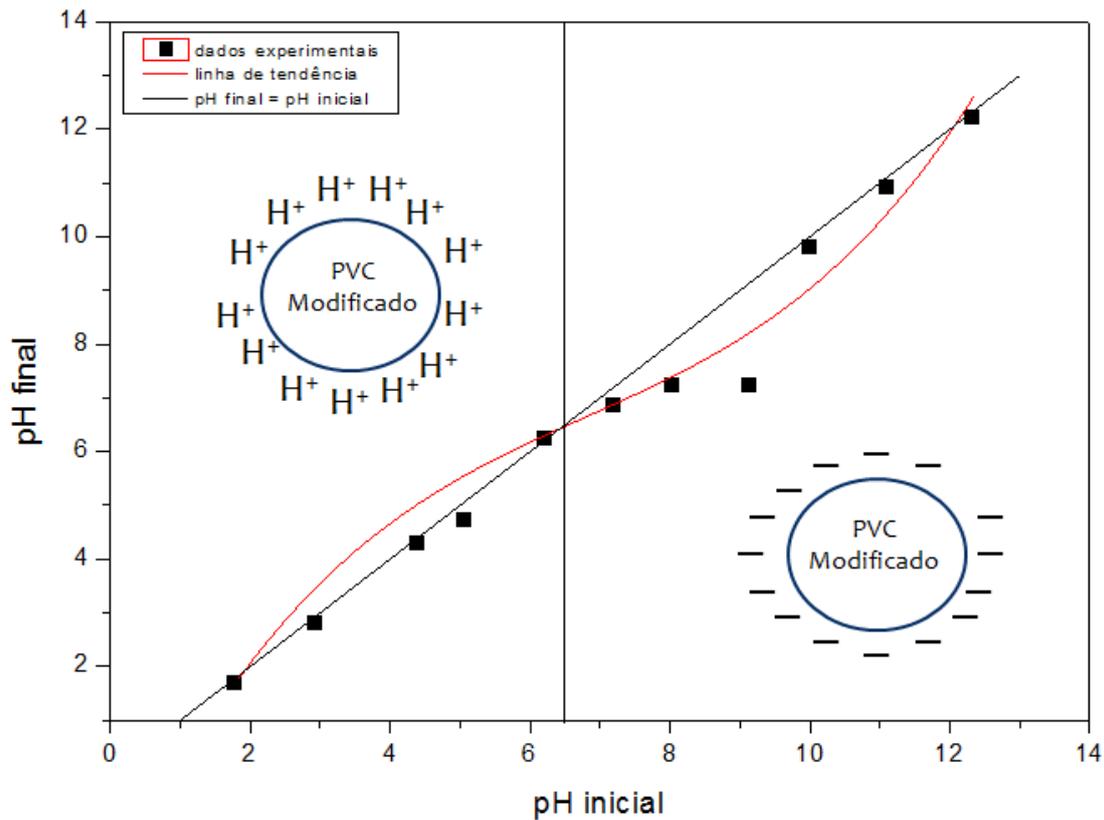
Fonte: Próprio autor.

5.2. Caracterização do PVC funcionalizado

5.2.1. Determinação do ponto de carga zero (pH_{pzc})

A análise do PZC é essencial para determinar o pH no qual o balanço das cargas positivas e negativas na superfície do material se torna nula, ou seja, é quando a curva experimental de pH_{final} versus $pH_{inicial}$ intersecta a reta correspondente ao pH_{final} igual ao $pH_{inicial}$. Assim, neste ponto, a carga global na superfície do material é zero (JORGETTO et al, 2014; IVASSECHEN, 2016). Para o PVC modificado com sulfaguanidina, o pH_{PZC} encontrado foi de 6,46 (Figura 6), o que significa que o material adquire uma carga global superficial positiva abaixo deste ponto, que é decorrente à protonação dos grupos amins do PVC modificado com sulfaguanidina por espécies H^+ . Nesta situação, íons H^+ podem ocupar os sítios de adsorção preferencialmente em relação as espécies metálicas. Já em contato com soluções cujos valores de pH estão acima deste ponto, a carga global superficial do material é negativa, sendo que a superfície fica desprotonada. Nesta região a adsorção é favorecida, devido à desprotonação, no entanto pode ocorrer a hidrólise das espécies metálicas comprometendo o processo de adsorção.

Figura 6. Estudo para determinação pH_{pzc} do PVC funcionalizado em temperatura ambiente.



Fonte: Próprio autor.

5.2.2. Espectroscopia de infravermelho com transformadas de fourier

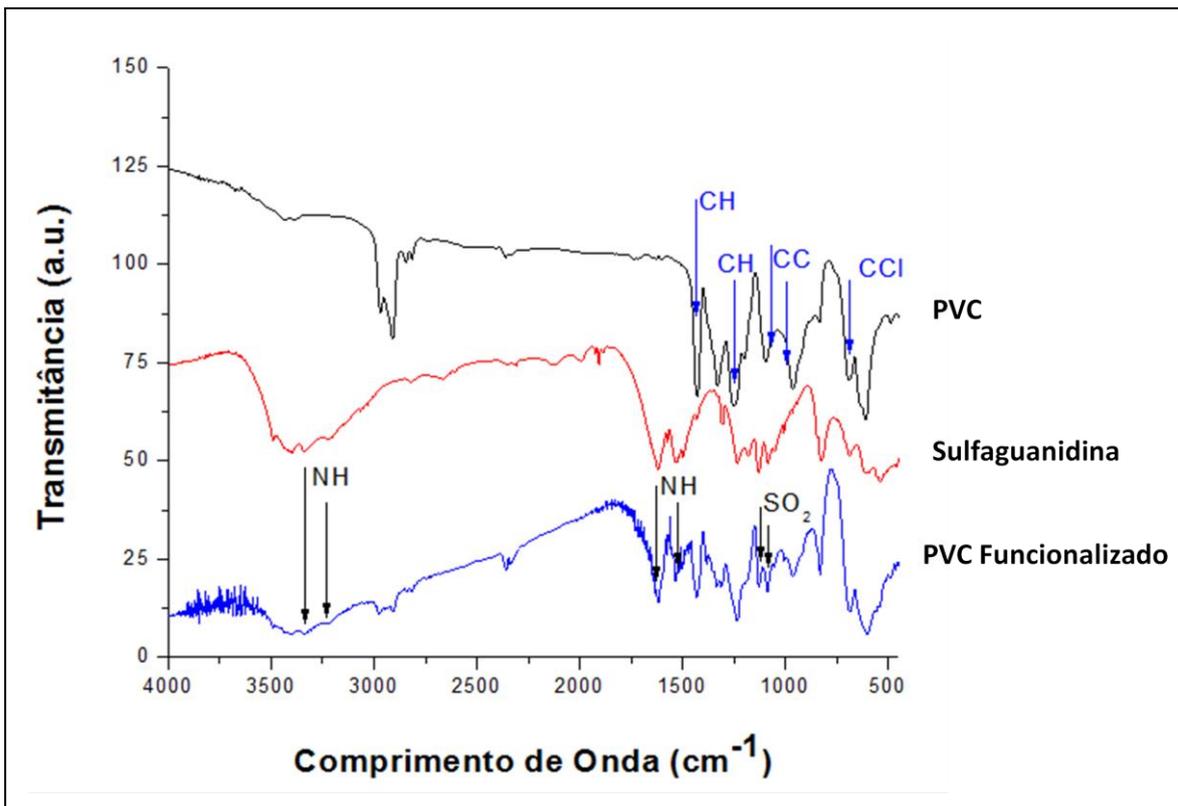
Alíquotas do material modificado, bem como do ligante e do PVC puro foram separadas e misturadas com KBr para produção das pastilhas. Após pastilhamento as amostras foram submetidas à análise por FTIR para estudo/identificação de grupos funcionais. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 7.

Na região de 2950 e 2910 cm^{-1} , pode ser observado estiramentos assimétricos e simétricos de grupos $-\text{CH}_2$ da molécula de PVC. Em 1400 e 1250 cm^{-1} a vibração da ligação alifática C-H e a vibração da ligação C-H perto do átomo de Cl, respectivamente. As bandas de tensão C-C da cadeia principal do PVC aparecem na região de $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$. Na região 696 cm^{-1} , pode ser observada uma banda, a qual foi atribuída ao átomo de Cl (ligação C-Cl) existente na molécula do PVC (SILVA, 2018).

Comparando os espectros do PVC com o PVC funcionalizado, verifica-se um surgimento de bandas em de $3216 - 3335 \text{ cm}^{-1}$ e $1528 - 1622 \text{ cm}^{-1}$ no espectro do PVC funcionalizado. Estas bandas são atribuídas a compostos de nitrogênio, cujas bandas localizadas em número de ondas mais altas estão relacionadas ao alongamento da ligação N-H e bandas inferiores estão relacionadas com estiramentos da ligação N-H de aminas primárias, provenientes da molécula da sulfaguanidina (CHANDRAN et al., 2011).

Comparando ainda os dois espectros, observam-se bandas intensas de deformação axial assimétrica e simétrica de grupos SO_2 , respectivamente na região $1087 - 1130 \text{ cm}^{-1}$ do espectro do PVC funcionalizado, também presentes no espectro da sulfaguanidina (CHANDRAN et al., 2011).

Figura 7. Espectros de infravermelho do PVC, Sulfaguanidina e PVC funcionalizado com Sulfaguanidina.



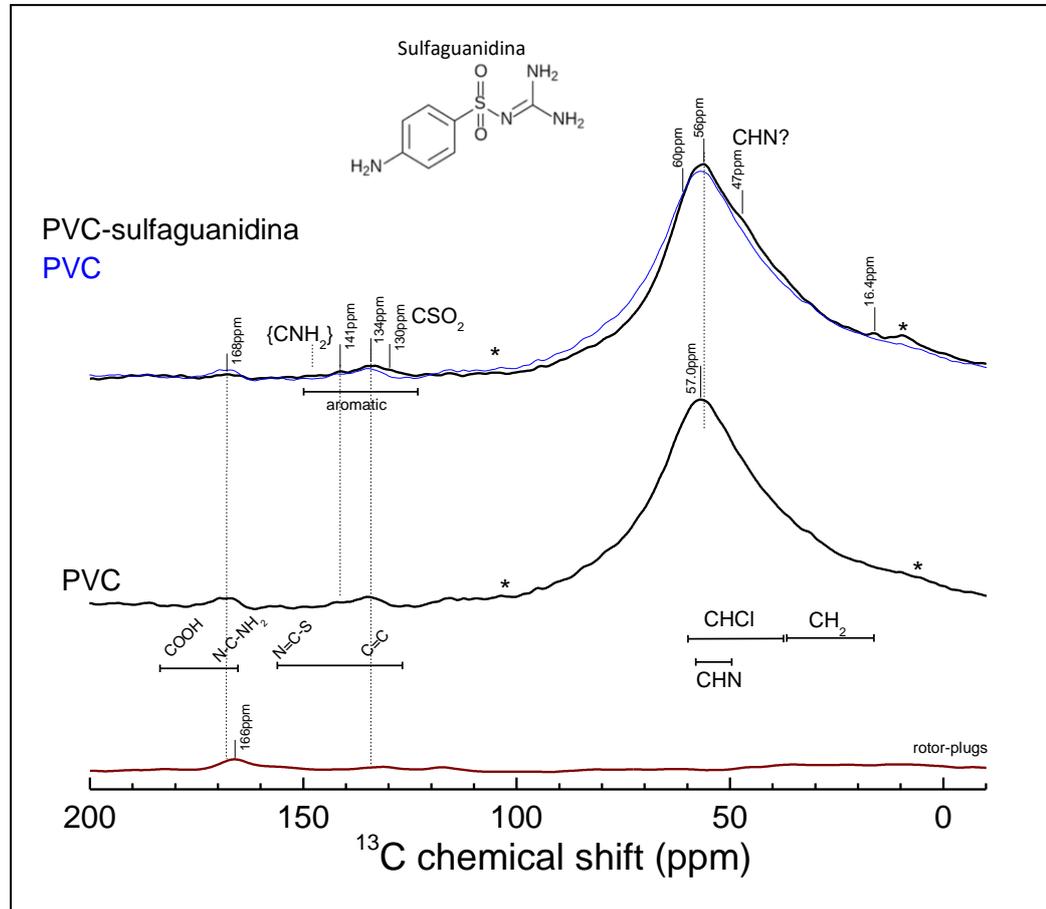
Fonte: Próprio autor.

5.2.3. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C

O material também foi caracterizado por RMN ^{13}C para complementar a análise de FTIR. O espectro gerado por esta técnica está apresentado na Figura 8. A RMN ^{13}C é uma importante técnica para identificação de compostos orgânicos, fornecendo informações importantes das substâncias presentes na amostra. Os espectros foram obtidos em polarização cruzada $\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C}$ para as amostras PVC e PVC modificado com sulfaguanidina. É possível observar na Figura 8 que existem pequenas diferenças do PVC com relação ao PVC modificado com sulfaguanidina, sendo que a maior limitação que temos nesta técnica de RMN de ^{13}C para o material é baixa intensidade dos carbonos relativo à molécula da sulfaguanidina, no entanto foi possível identificar os grupos de interesse, os quais corroboram os resultados obtidos por FTIR.

O espectro de RMN ^{13}C do PVC modificado com sulfaguanidina apresentou sinais característicos entre 130-140 ppm, os quais podem ser associados a carbonos no grupo fenila. A baixa intensidade destes sinais indica que a concentração de sulfaguanidina na superfície do PVC modificado pode ser baixa. O sinal em 130 ppm corresponde ao C-SO₂ e o sinal de C-NH₂ é esperado no extremo oposto desta região, ao redor de 150 ppm, mas não foi possível identificá-lo dentro do nível de ruído. Há variações na região dos carbonos CH₂ – CHCl, envolvendo a presença de um novo sinal em 47 ppm e um ombro parcialmente resolvido em 60 ppm. O sinal de 47 ppm está marginalmente na região de CHN, é um indicativo que a reação ocorreu no grupo NH₂ da fenila.

Figura 8. Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C do PVC e do PVC modificado com Sulfaguanidina.



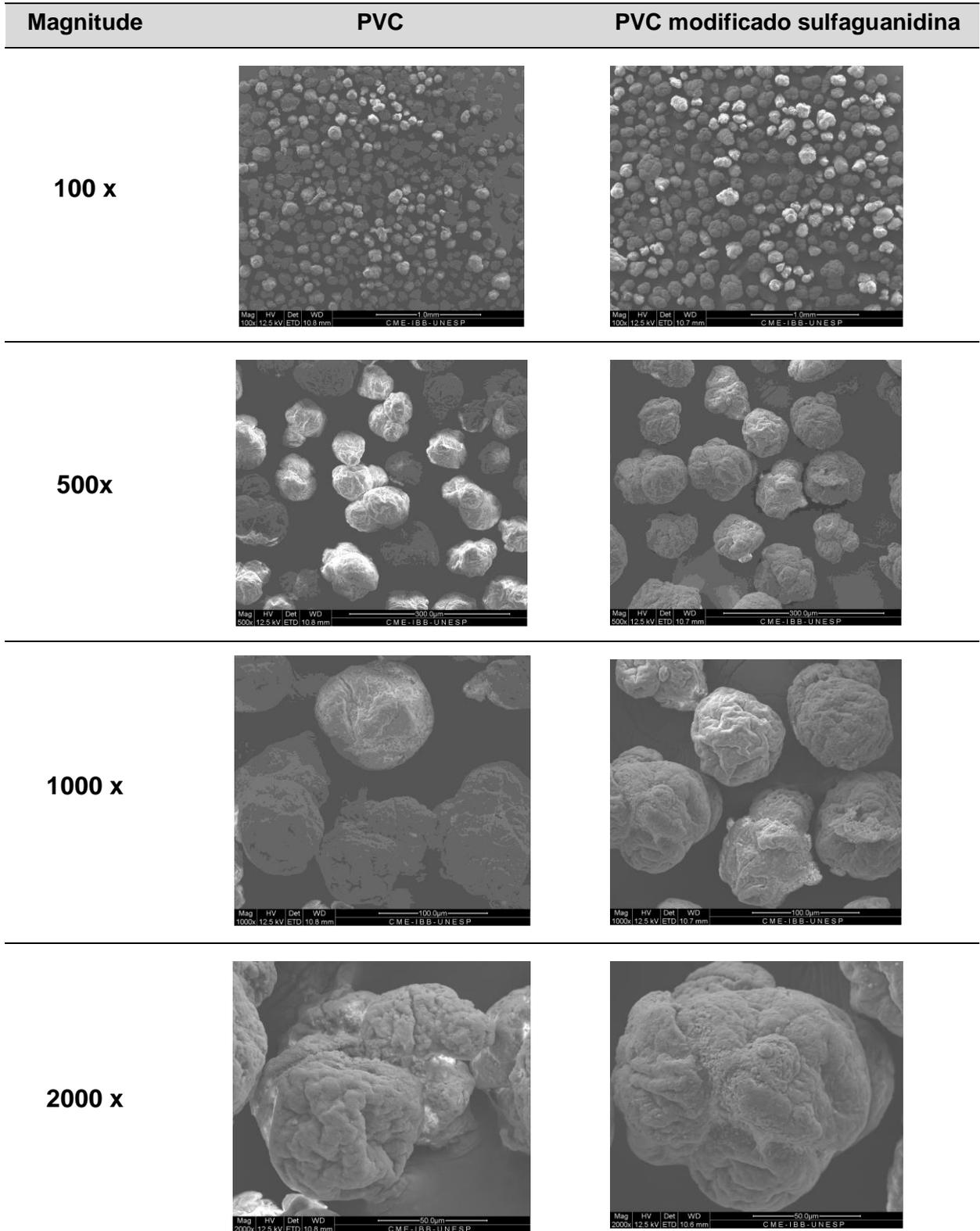
Fonte: Próprio autor.

5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras de PVC e de PVC modificado com sulfaguanidina foram analisadas em diferentes magnitudes (100, 500, 1000 e 2000 vezes) por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com objetivo de obter informações sobre a morfologia do material.

Podemos observar que o PVC apresenta partículas com tendências a formas arredondadas de maneira geral heterogênea e devido ao tamanho da partícula não são esperados problemas em relação à vazão/fluxo quando da sua aplicação em EFS em leito fixo. Apresenta também uma superfície rugosa e irregular. Comparando as micrografias do PVC e PVC modificado com sulfaguanidina, verificamos que não apresentam superfícies distintas após a modificação.

Figura 9. Micrografias do material PVC e PVC modificado com sulfaguanidina obtidas por MEV.



Fonte: Próprio autor.

5.3. Experimentos de adsorção em fluxo dos íons Cu(II) e Co(II)

A capacidade de adsorção (N_f) para cada condição foi obtida comparando a concentração de metal na solução antes e depois de cada experimento, e inserindo esses dados na Equação (1).

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

Onde N_f é a capacidade de adsorção (mmol g^{-1}), n_i é a quantidade de íons metálicos (mmol) na solução inicial, n_s é a quantidade de íons metálicos (mmol) no sobrenadante coletado e m é a massa de PVC modificado usada (g).

5.3.1. Otimização de massa do adsorvente

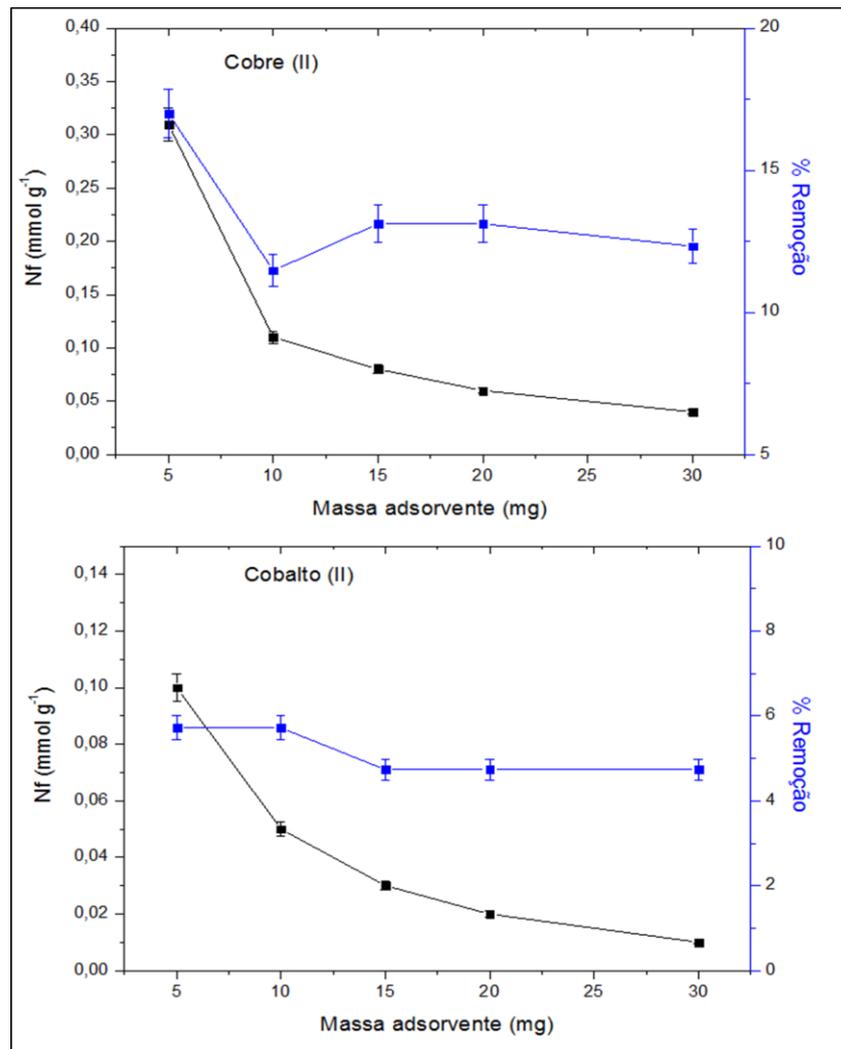
Após os experimentos, as soluções das espécies metálicas utilizadas no item 4.4.1 foram tituladas com solução de Na_2EDTA na concentração de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para as soluções contendo Cu(II) e $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para as de Co(II), respectivamente. Com os resultados da titulação, foi possível calcular a quantidade máxima de íons sorvidos por grama de PVC modificado (N_f) para as diferentes massas de adsorvente, utilizando a Equação 1.

Na Figura 10, pode-se observar que o aumento da massa implica em redução dos valores de N_f do material, mesmo com a solução percolando a mini coluna em sistema fechado por 60 minutos. Acredita-se na hipótese que esse resultado é devido ao caráter hidrofóbico do PVC, onde as interações dos íons metálicos com a parte hidrófila da superfície do PVC modificado é mais eficiente nas primeiras seções da coluna, por onde o fluxo incide inicialmente. Quanto mais intenso for o fluxo (Figura 11), maior a eficiência no processo de adsorção dos íons metálicos, devido à velocidade com que a solução é bombeada contra a superfície do adsorvente. Na literatura de acordo com Silva (2018), observa-se que vazões maiores favorecem processo de adsorção, portanto quanto maior a vazão, maior a capacidade de adsorção.

Desta forma, se adsorção ocorre de maneira mais efetiva na parte inicial da coluna, o aumento da massa não influencia na quantidade de metal adsorvido.

Para ambos os metais [Cu(II) e Co(II)], a melhor capacidade de adsorção do material foi obtida com massa de 5 mg (Figura 10), a qual foi mantida para os estudos subsequentes de adsorção (tempo de equilíbrio, efeito do pH e capacidade máxima de sorção dos íons metálicos).

Figura 10. Otimização de massa de adsorvente para realização dos experimentos de adsorção.



Fonte: Próprio autor.

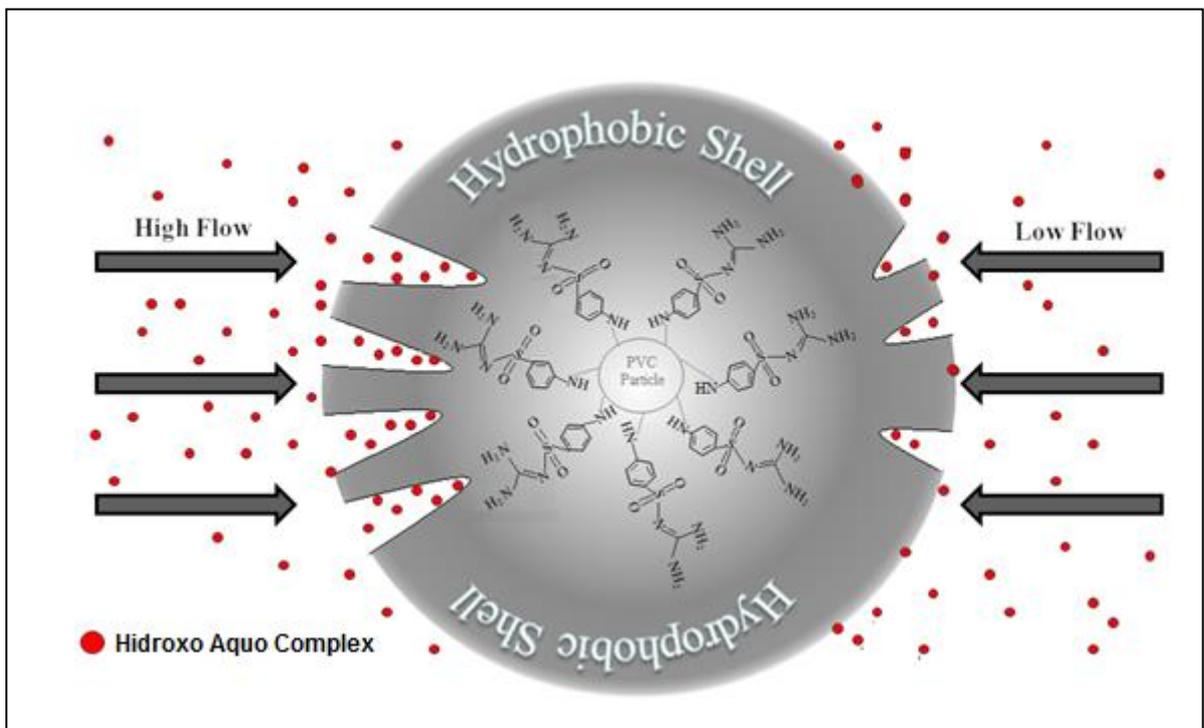
A partir dos resultados obtidos, a eficiência de remoção (% Remoção) do adsorvente para diferentes massas, calculada utilizando a Equação 2, foi plotada no gráfico % *Remoção* em função das massas do adsorvente. A eficiência de remoção foi melhor para a massa de 5 mg e o equilíbrio foi atingindo a partir de 15 mg do material para ambos os metais (Figura 10), ou seja, a partir desse valor, a % *Remoção* tende a ficar independente da massa do adsorvente.

$$\% \text{ Remoção} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100$$

Equação 2

em que % *Remoção* é a eficiência de remoção do material, C_0 e C_e são as concentrações inicial e final (mg L^{-1}) dos íons metálicos em solução, respectivamente.

Figura 11. Representação esquemática da interação entre as espécies metálicas e a superfície do PVC com Sulfaguandina.



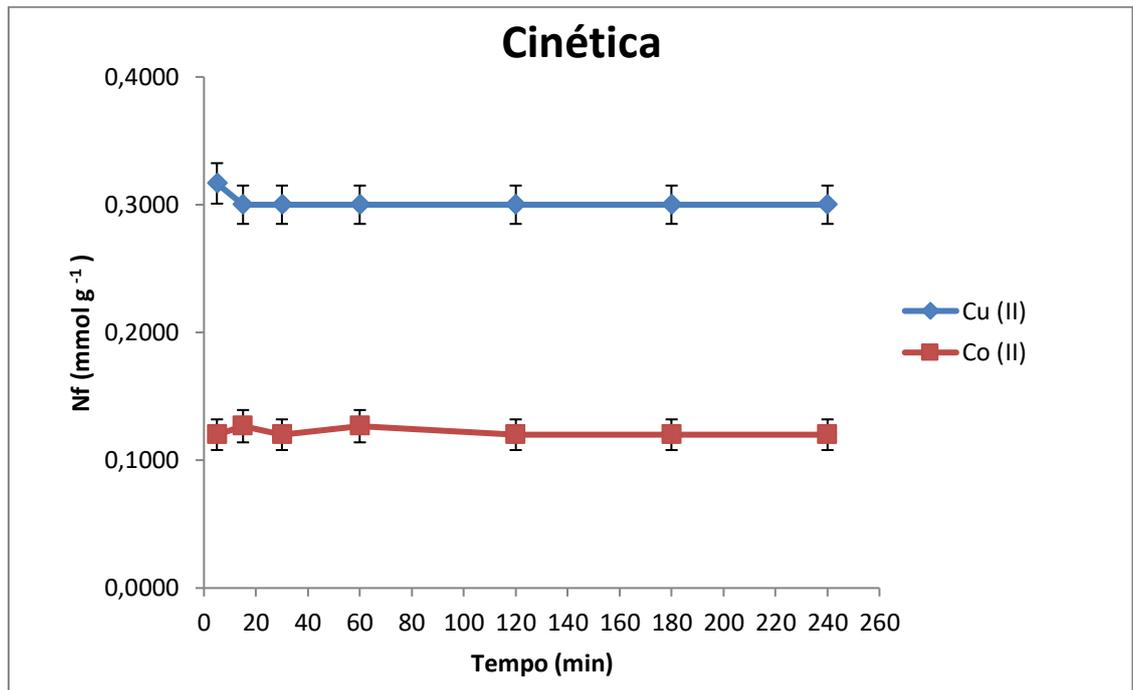
Fonte: Elaborado por CASTRO, G. R., 2018 (Dado não publicado).

5.3.2. Determinação do tempo de equilíbrio de sorção

As soluções obtidas no item 4.4.2, foram tituladas com solução de Na₂EDTA na concentração de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para as soluções contendo Cu(II) e $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para as soluções de Co(II). Com os dados obtidos por volumetria de complexação foi possível calcular a quantidade de íons sorvidos no equilíbrio por grama de PVC modificado (N_f) para os diferentes tempos, utilizando a Equação 1.

De acordo com a Figura 12, verifica-se que a cinética do PVC modificado com sulfaguanidina atinge o equilíbrio em 5 minutos e que a capacidade de adsorção nestas condições é de $0,30 \text{ mmol g}^{-1}$ para Cu(II) e $0,12 \text{ mmol g}^{-1}$ para Co(II). Com base nos resultados, podemos observar que a cinética do material é rápida, viabilizando o processo em coluna.

Figura 12. Isotermas de adsorção em função do tempo para os íons Cu(II) e Co(II) em meio aquoso.



Fonte: Próprio autor.

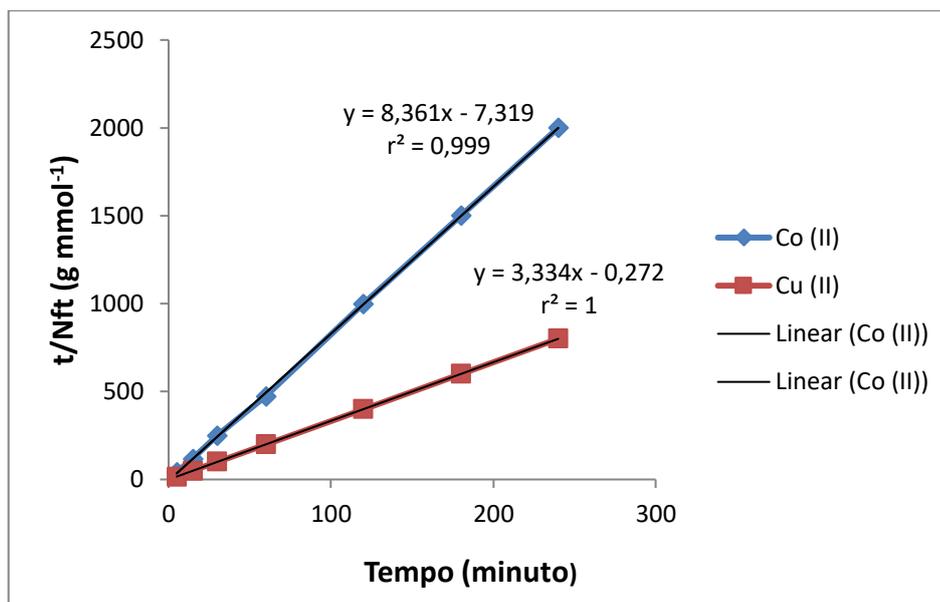
Os dados obtidos nos estudos cinéticos foram aplicados a Equação 3, a qual representa o modelo cinético de pseudo-segunda ordem (HO; McKAY, 1999).

$$\frac{t}{N_{ft}} = \frac{1}{K N_f^2} + \frac{1}{N_f} t \quad \text{Equação 3}$$

onde N_{ft} está relacionado com a capacidade de adsorção do material em um determinado tempo (mmol g^{-1}), K representa a constante de velocidade de adsorção $\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$, N_f a quantidade de metal adsorvido sobre a superfície do material (mmol g^{-1}) e t é o tempo de percolação em fluxo (min).

Analisando a Figura 13 e Tabela 4, verifica-se que a linearização forneceu uma boa concordância com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem, pois obteve um coeficiente de correlação elevado para Cu(II) e Co(II). Outro fator que sugere um bom ajuste dos dados é a proximidade entre os valores de N_f calculado e N_f experimental para ambas as espécies metálicas Cu(II) e Co(II). Baseado nos resultados do estudo cinético, o qual se ajustou bem ao modelo de pseudo segunda ordem, sugerindo que o mecanismo principal de interação adsorvato/ adsorvente seja por quimissorção (adsorção química) (HO; MCKAY, 1999).

Figura 13. Modelo cinético de pseudo segunda ordem para Cu(II) e Co(II).



Fonte: Próprio autor.

Tabela 4. Valores obtidos a partir do modelo cinético de pseudo-segunda ordem para adsorção dos íons Cu(II) e Co(II)

Íon Metálico	N_f calculado (mmol g ⁻¹)	N_f experimental (mmol g ⁻¹)	r^2
Cu(II)	0,2999	0,3024 ± 0,0063	1,000
Co(II)	0,1196	0,1219 ± 0,0033	0,999

Fonte: Próprio autor.

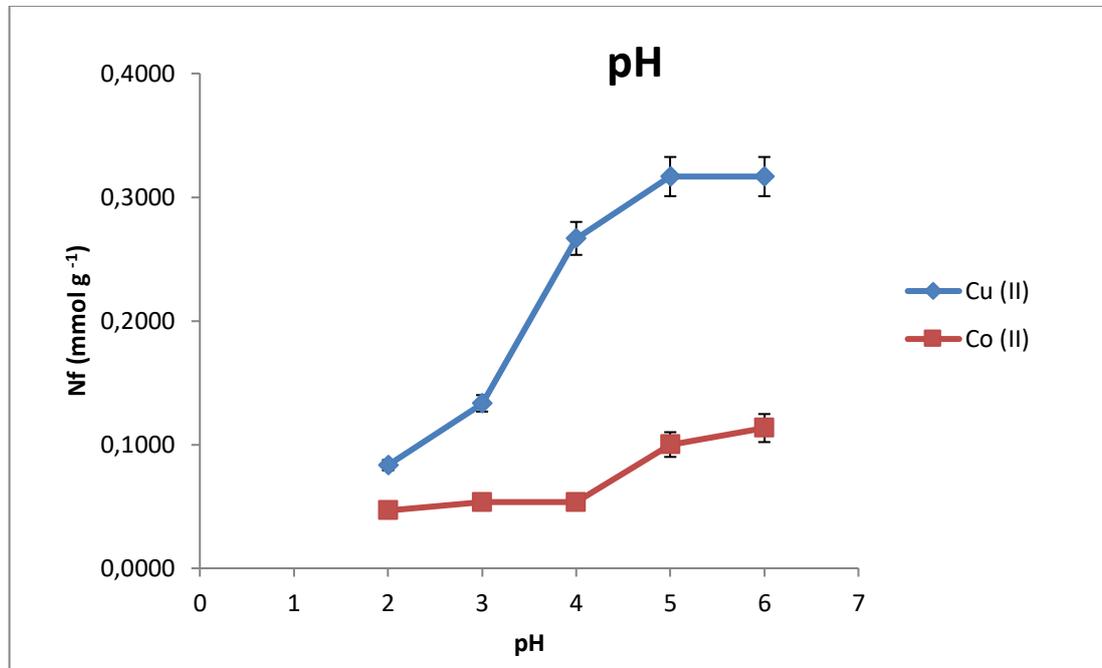
5.3.3. Influência do pH na sorção dos íons metálicos

Conforme os resultados do item 5.3.1 e 5.3.2, a massa utilizada para estudo de pH foi 5 mg e o tempo de contato do material em solução foi estabelecido em 15 minutos. As soluções obtidas no item 4.4.3, foram tituladas com solução de Na₂EDTA nas concentrações de 5,0 x 10⁻⁴ molL⁻¹ e 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ para as espécies Cu(II) e Co(II), respectivamente. Com os resultados da titulação foi possível calcular a quantidade de íons sorvidos por grama de PVC modificado (N_f) para os diferentes valores de pH, utilizando a Equação 1.

De acordo com a Figura 14, pode-se observar que a capacidade de adsorção é mais favorecida em valores de pH entre 5 e 6, pH próximo ao PZC do material (pH_{PZC} = 6,46). Em pH mais ácidos o N_f foi menor, devido a maior concentração de

íons de hidrogênio na solução e, conseqüentemente protonação dos sítios de adsorção.

Figura 14. Efeito do pH sobre a adsorção de Cu(II) e Co(II) para o PVC modificado com Sulfaguanidina.



Fonte: Próprio autor.

5.3.4. Determinação da capacidade máxima de sorção do material

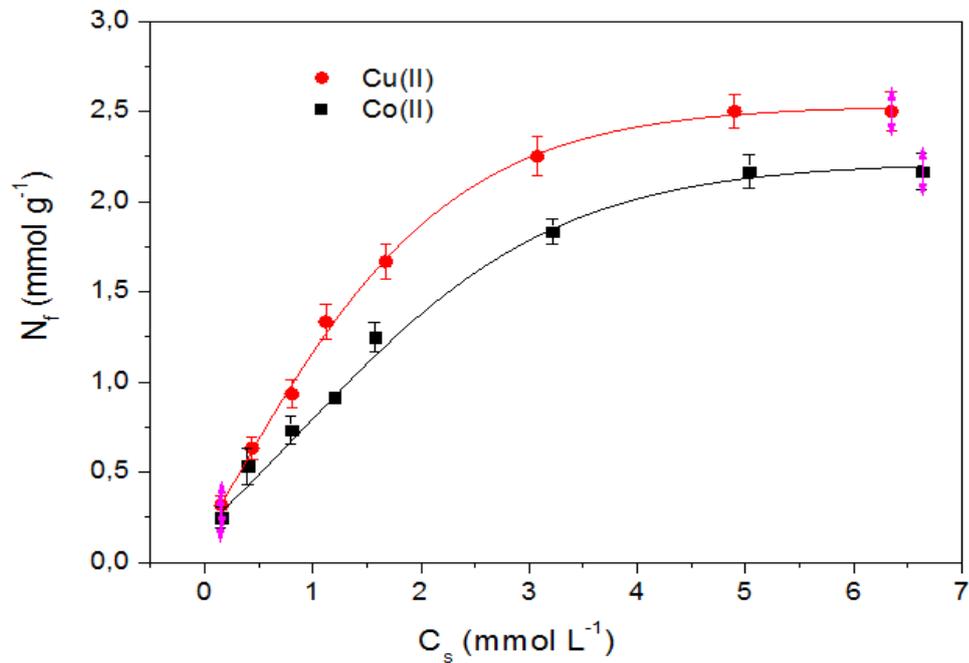
Conforme os resultados do item 5.3.1 e 5.3.2, a massa utilizada para estudo de pH foi 5 mg e o tempo de contato do material com a solução foi estabelecido em 15 minutos. As soluções obtidas no item 4.4.4, foram tituladas com solução de Na₂EDTA nas concentrações de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para as espécies Cu(II) e Co(II), respectivamente. Com os resultados da titulação, foi possível calcular a quantidade máxima de íons sorvidos por grama de PVC modificado (N_f) para os diferentes valores de concentração inicial dos íons metálicos, utilizando a Equação 1. A partir dos valores de N_f foram plotadas as isotermas de sorção do Cu(II) e Co(II), as quais encontram-se representadas na Figura 15.

Analisando a Figura 15, verifica-se que a partir de $4,90 \text{ mmol L}^{-1}$ da solução de Cu(II) e $5,03 \text{ mmol L}^{-1}$ para a solução de Co(II), o aumento da concentração das espécies metálicas não resulta em aumento da capacidade de adsorção. A partir

desse ponto o sistema atinge o equilíbrio, indicando uma saturação dos sítios de adsorção.

A capacidade máxima de adsorção foi de $2,50 \text{ mmol g}^{-1}$ para Cu(II) e $2,16 \text{ mmol g}^{-1}$ para Co(II). Com base nos resultados, podemos inferir que o Cu(II) obteve a maior capacidade máxima de adsorção em relação ao Co(II) devido ao tamanho do raio iônico, 71 pm para Cu(II) e 72 pm para Co(II) (ZHAO et al., 2007) . O tamanho do raio iônico do metal pode influenciar na adsorção, sendo que quanto menor é o raio iônico da espécie metálica maior será o seu raio iônico hidratado (NASCIMENTO, 2014).

Figura 15. Isotermas de adsorção de Cu(II) e Co(II) em função da concentração.



Fonte:Próprio autor.

Considerando as capacidades máximas de adsorção, o PVC modificado com sulfaguanidina possui uma capacidade de adsorção alta em relação a outros materiais adsorventes encontrados na literatura, conforme Tabela 5.

Tabela 5. Capacidade máxima de adsorção obtida com a utilização de outros materiais encontrados na literatura

Adsorvente	Capacidade de Adsorção (mmol g ⁻¹)		Referência
	Cu(II)	Co(II)	
Sílica modificada com Amidoamidoxima	0,016	----	NGEONTAE, W. et al., 2009
Celulose modificada com Dítioamida	0,058	----	JORGETTO, A. O. et al., 2013
PVC - AHMT	0,513	----	SILVA, 2018
Casca de PonKan	1,31	1,37	PAVAN et al., 2006
Carvão ativado	0,60	----	WILSON et al., 2006
<i>Arthrobacter sp.</i>	2,33	----	VEGLIÓ et al., 1997
<i>Rhodococcus opacus</i>	----	1,69	Dobrowolski et al., 2017
<i>Rhodococcus rhodochrous</i>	----	0,85	Dobrowolski et al., 2017
PVC com Sulfaguanidina	2,50	2,16	-----

Fonte: Próprio auto.

Na Tabela 6 estão os valores dos coeficientes de distribuição (K_d), calculados utilizando-se a Equação 4, considerando os valores de $N_{fmáx}$ obtidos nos equilíbrios de sorção para Cu(II) e Co(II) (PADILHA et al., 1997; CASTRO,2003).

$$K_d = \frac{N_f}{C} \cdot 1000$$

Equação 4

onde K_d é o coeficiente de distribuição ($L g^{-1}$), N_f capacidade máxima de adsorção do material ($mmol g^{-1}$) e C_{eq} é a concentração dos cátions metálicos em solução após atingido o equilíbrio de sorção ($mmol L^{-1}$).

De acordo com resultados obtidos, verificamos que o Cu(II) possui uma maior afinidade com a fase sólida em relação ao Co(II).

Tabela 6. Valores dos coeficientes de distribuição (K_d) obtidos nos equilíbrios de sorção para Cu(II) e Co(II).

Espécie Metálica	K_d ($L g^{-1}$)
Cu(II)	$0,51 \cdot 10^3$
Co(II)	$0,43 \cdot 10^3$

Fonte: Próprio autor.

Os dados obtidos na capacidade máxima de sorção do material foram aplicados a Equação 5 a qual representa uma das formas linearizadas da Equação de Langmuir (NASCIMENTO et al., 2014).

$$\frac{1}{N_f} = \frac{1}{N_s} + \frac{1}{K_L N_s C_e} \quad \text{Equação 5}$$

onde C_e é concentração do adsorvato no equilíbrio (mmol L^{-1}), N_f é a capacidade de adsorção do material (mmol g^{-1}), K_L constante de interação adsorvato/adsorvente (L mmol^{-1}) e N_s é a capacidade máxima de adsorção do material necessária para a formação de uma monocamada de adsorvato (mmol g^{-1}).

Tomando como base a Equação 5, foram plotados os gráficos $1/N_f$ em função de $1/C_s$ (Figura 16), sendo possível linearização dos dados experimentais de adsorção, com coeficiente angular $1/(K_L N_s)$ e coeficiente linear $1/N_s$. Conhecendo os valores da inclinação e a interceptação, podemos facilmente calcular valores K_L e N_s , apresentados na Tabela 7 (PRADO; AIROLDI, 2001).

Outro indicativo utilizado no modelo de Langmuir para analisar o processo de adsorção, é o valor do fator de separação (R_L) o qual pode ser calculado utilizando a Equação 6 (ERDOGAN et al., 2005).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Equação 6}$$

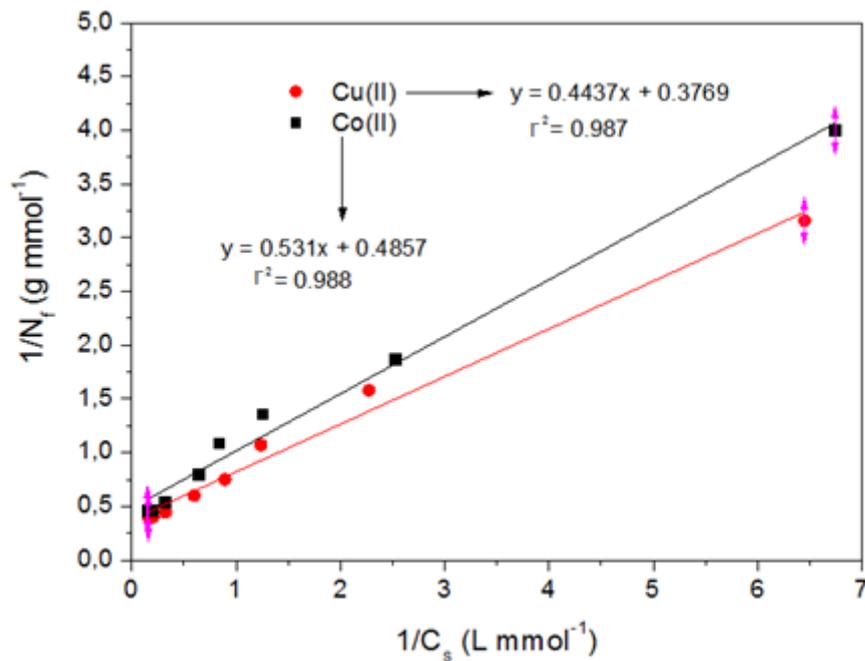
onde R_L é fator de separação, C_0 é concentração do adsorvato no equilíbrio (mmol L^{-1}), K_L constante de interação adsorvato/adsorvente (L mmol^{-1}).

Analisando a Figura 16 e Tabela 6, pode-se observar que por meio da linearização que o modelo de Langmuir e a Equação linearizada utilizada descrevem de maneira satisfatória o processo de adsorção de Cu(II) e Co(II) para o material desenvolvido. Além de elevado coeficiente de correlação para Cu(II) e para Co(II), a proximidade dos valores de N_f e N_s para ambas as espécies metálicas, também indicam que o processo de adsorção pode ser representado por este método. Com

base no resultado de R_L , o adsorvato prefere a fase sólida à líquida, portanto a adsorção é dita favorável, $0 < R < 1$ (ERDOGAN et al., 2005).

Podemos observar na Tabela 6 que a afinidade pela fase sólida entre o Cu(II) e Co(II) são próximas, devido ao valor de K_L de 1,179 para Cu(II) e 1,095 para Co(II), onde K_L está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014).

Figura 16. Linearização das isotermas de acordo com o modelo de Langmuir para Cu(II) e Co(II).



Fonte: Próprio autor.

Tabela 7. Valores obtidos a partir da linearização das isotermas de adsorção de acordo com a Equação de Langmuir.

Espécie Metálica	N_f experimental (mmol g ⁻¹)	N_s calculado (mmol g ⁻¹)	r^2	K_L (L mmol ⁻¹)	Intervalo R_L
Cu(II)	2,50	2,25	0,987	1,179	0,820 – 0,114
Co(II)	2,16	1,88	0,988	1,095	0,840 0,117

Fonte: Próprio autor.

O modelo matemático proposto por Langmuir é um dos mais utilizados para estudo de sorção de íons metálicos sobre sólidos. Esse, por sua vez considera que as espécies adsorvidas fixam-se na superfície do adsorvente em sítios definidos e assim formando uma monocamada, logo cada sítio pode comportar apenas uma espécie adsorvida (NASCIMENTO et al., 2014). Baseado nos resultados da capacidade máxima, as quais se ajustaram bem ao modelo de Langmuir (Figura 16 e Tabela 7) supõe-se que a superfície do adsorvente possua sítios energéticos idênticos e que cada espécie do adsorbato ocupe um único sítio. Consequentemente prevê a formação de uma monocamada de cobertura de adsorbato na superfície do adsorvente (SPINELLI et al, 2005).

5.4 Pré-concentração do íon Cu(II)

A partir dos resultados obtidos por FAAS, após a pré-concentração dos íons metálicos, foi possível calcular o fator de enriquecimento (FE), o qual foi calculado utilizando a Equação 7 (RABELO, 2018):

$$FE = \frac{C_{eluto}}{C_0}$$

Equação 7

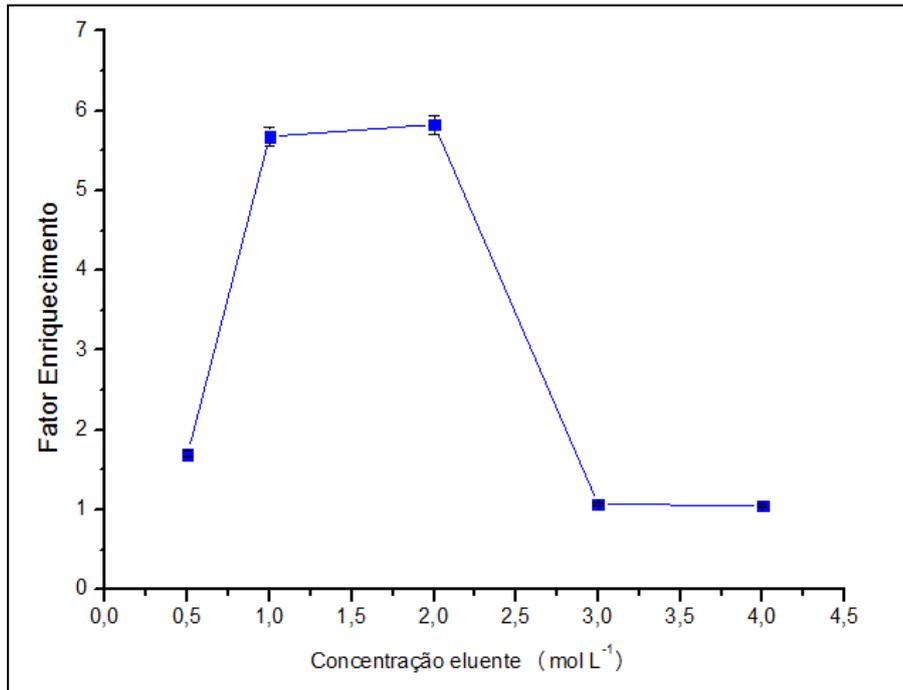
onde C_{eluto} é concentração do analito no eluato (mg L^{-1}) e C_0 é a concentração da solução inicial (mg L^{-1}).

5.4.1. Otimização da concentração do eluente

Podemos observar na Figura 17 que o fator de enriquecimento foi maior para as concentrações de 1 mol L^{-1} e 2 mol L^{-1} de HNO_3 , sendo $5,68 \pm 0,087$ (1 mol L^{-1}) e $5,83 \pm 0,087$ (2 mol L^{-1}). Observa-se ainda no gráfico que o fator de enriquecimento diminui conforme a concentração de HNO_3 aumentou na eluição. Com base neste resultado, pode se inferir que esse comportamento ocorre devido ao excesso de H^+ no meio reacional, dificultando a eluição da fase sólida. A viscosidade do eluente também pode ter influenciado quanto mais concentrada a solução de HNO_3 maior a

viscosidade, podendo dificultar o contato entre o eluente e o adsorvente, obtendo uma cinética desfavorável de eluição. De acordo com os resultados obtidos, optou-se por trabalhar com a concentração de 2 mol L^{-1} de HNO_3 .

Figura 17. Valores obtidos na pré-concentração em diferentes concentrações de HNO_3 .

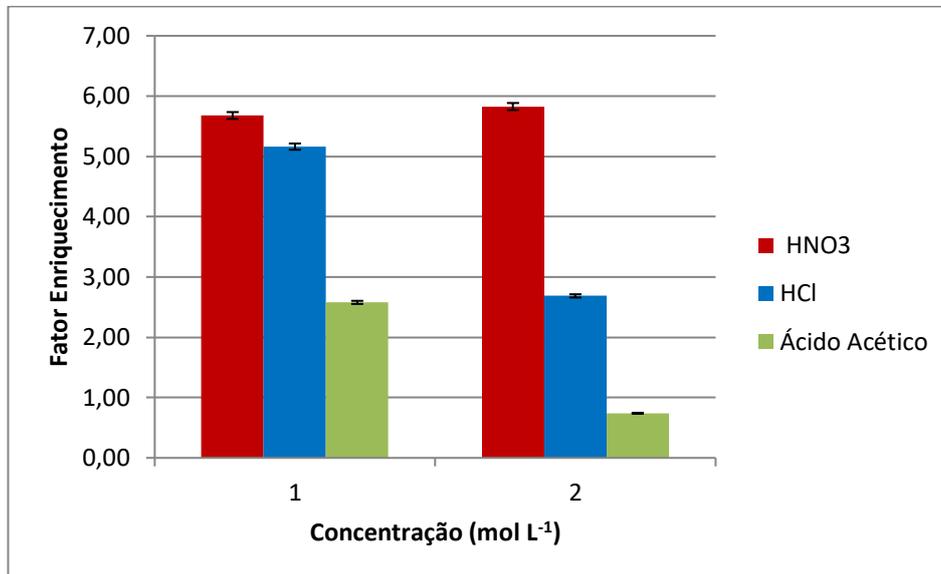


Fonte: Próprio autor

5.4.2. Definição do eluente

De acordo com os gráficos, apresentados na Figura 18, verifica-se que o fator de enriquecimento foram maiores para o eluente HNO_3 em relação ao HCl e ao ácido acético em ambas as concentrações de 1 mol L^{-1} e 2 mol L^{-1} . Portanto, optou-se por trabalhar com eluente HNO_3 para garantir maior fator de enriquecimento.

Figura 18. Valores obtidos na pré-concentração em diferentes eluentes (HNO_3 , HCl e CH_3COOH).

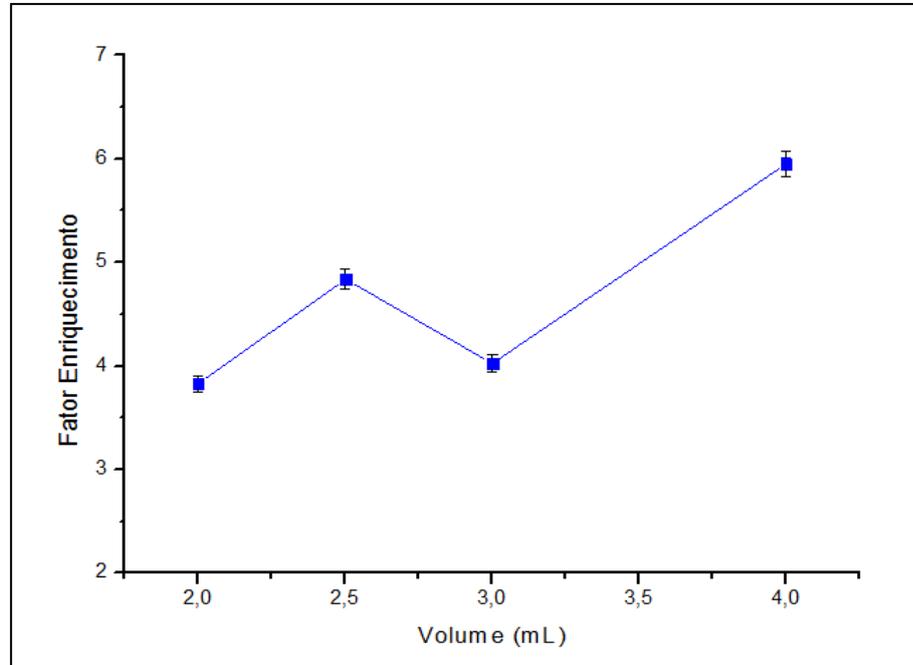


Fonte: Próprio autor

5.4.3. Otimização de volume do eluato

Podemos observar na Figura 19 que há um aumento considerável no fator enriquecimento em função do aumento do volume do eluato. O experimento utilizando o volume de 4 mL do eluato obteve o melhor resultado de $5,95 \pm 0,0215$ de fator de enriquecimento. Com base nos resultados, o volume de 4 mL foi adotado para os próximos experimentos de pré-concentração de íons metálicos.

Figura 19. Valores obtidos na pré-concentração em diferentes volumes do eluato.



Fonte: Próprio autor

5.5. Aplicação do sistema de pré-concentração em fluxo e quantificação por GFAAS utilizando padrão certificado de água

Pelo fato das águas naturais apresentarem diversos íons em diferentes concentrações (SILVA, 2018), realizou-se estudo de interferência para avaliar a eficiência do material adsorvente na presença de outros íons. Os íons investigados foram cloreto (Cl^-) e nitrato (NO_3^-), a partir dos sais cloreto de sódio (NaCl) e nitrato de sódio (NaNO_3). O experimento foi realizado em fluxo, conforme item 4.4, a solução de 50 mL foi com 300 mg L^{-1} de cobre e 10 mg L^{-1} do íon cloreto, o qual teve seu pH ajustado para 5,8. Repetiu-se o experimento utilizando concentrações de 30 e 50 mg L^{-1} do íon cloreto (RABELO, 2018). O experimento também foi realizado para cada ânion NO_3^- . Nas concentrações estudadas os complexos/pares iônicos formados com os ânions em solução não influenciaram no processo de adsorção para os íons Cu(II) .

Os eluatos (4 mL de solução de 2 mol L⁻¹ de HNO₃) obtidos após a pré-concentração de alíquotas do material de referência diluído 25 vezes, foram submetidas à análise por GFAAS. As baixas concentrações dos elementos no material de referência inviabilizaram a utilização da técnica FAAS. Desta forma, os eluatos foram previamente diluídos por um fator 5 e 4 vezes para os íons Cu(II) e Co(II), respectivamente. Os dados obtidos na validação do método de pré-concentração, utilizando material de referencia, estão apresentados na Tabela 8.

De acordo com os dados obtidos na Tabela 8 e, levando-se em consideração o fator de diluição e o fator de enriquecimento obtido experimentalmente, os resultados estão em concordância com os valores certificados fornecidos e rastreados pelo NIST (*National Institute of Standards and Technology*).

Tabela 8. Valores obtidos na pré-concentração do padrão certificado de água.

Espécie Metálica	Concentração (µg L ⁻¹) NIST 1640A	Concentração (µg L ⁻¹) Após pré-concentração (GFAAS)
Cu(II)	85,75 ± 0,51	89,92 ± 0,65
Co(II)	20,24 ± 0,24	18,70 ± 0,0575

Fonte: Próprio autor.

6. CONCLUSÕES

Considerando o objetivo do presente trabalho, que foi produzir material adsorvente a partir do PVC modificado para ser utilizado como suporte sólido na adsorção de íons Cu(II) e Co(II) e, com base nos resultados, pode-se concluir que o objetivo proposto foi atingido.

A funcionalização do PVC com a molécula de sulfaguanidina em uma única etapa foi realizada com solventes não tóxicos e/ou de baixa toxicidade.

Os resultados obtidos na caracterização de FTIR e RMN ^{13}C indicaram a ocorrência da reação entre PVC e a molécula de sulfaguanidina;

No estudo de sorção dos íons Cu(II) e Co(II) em meio aquoso observou-se que a cinética da reação é rápida, o pH ideal para a adsorção está situado entre 5 e 6, próximo ao pH_{PZC} que é 6,46. A capacidade máxima de adsorção (N_{fmax}) dos íons metálicos foram 2,50 mmol g^{-1} para Cu(II) e 2,16 mmol g^{-1} para Co(II).

A adsorção na presença dos ânions Cl^- e NO_3^- não apresentou interferência na adsorção para espécie metálica Cu(II), logo o PVC funcionalizado tem potencial para ser aplicado em matriz real.

Os experimentos de pré-concentração utilizando-se coluna empacotada com 5 mg de PVC funcionalizado, possibilitou um fator de enriquecimento em torno 5,95 vezes para Cu(II) na concentração de 0,05 mg L^{-1} , utilizando o eluente HNO_3 na concentração de 2 mol L^{-1} . O fator enriquecimento permitiu a aplicação do método na pré-concentração e quantificação segura de traços de íons metálicos em material de referência, indicando que o presente procedimento poderá ser utilizado na pré-concentração de Cu(II) e Co(II) em amostras reais.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIDI, S. S. A.; AZIM, Y.; KHAN, S. N.; KHAN, A. U. Sulfaguanidinecocrystals: Synthesis, structural characterization and their antibacterial and hemolytic analysis. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v.149, p. 351-357, 2018.

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, v. 23, n. 4, 2000.

AJMAL, M.; KHAN, A. H.; AHMAD, S.; AHMAD, A. Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes. **Water Research**, v. 32, p. 3085-3091, 1998.

ALMEIDA, M. C. **Determinação de constituintes inorgânicos em méis de abelha coletados no estado de Sergipe por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS)**, 2012, 73.f. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, 2012.

ALVES, A. N. L.; ROSA, H. V. D. Exposição ocupacional ao cobalto: aspectos toxicológicos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 39, n. 2, p. 129-139, 2003.

ANTHEMIDIS, A. N.; ZACHARIADIS, G. A.; STRATIS, J. A. On-line preconcentration and determination of copper, lead and chromium (VI) using unloaded polyurethane foam packed column by flame atomic absorption spectrometry in natural waters and biological samples. **Talanta**, v. 58, p. 831-840, 2002.

ANVISA, Justificativas para os limites mínimos e máximos de nutrientes, substâncias biativas e enzimas da proposta regulatória de suplementos alimentares. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**, Brasília, 2018. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/3845226/0/Justificativa_Limites_Suplementos.pdf/e265ccd0-8361-4d8e-a33f-ce8b2ca69424>. Acesso 15 de março de 2019.

ASHTARI, P.; WANG, K.; YANG, X.; HUANG, S.; YAMINI, Y. Novel separation and preconcentration of trace amounts of copper(II) in water samples based on neocuproine modified magnetic microparticles. **Analytica Chimica Acta**, v. 550, n. 1–2, p. 18-23, 2005.

AYDIN, F.; SOYLAK, M.A Novel multi-element coprecipitation technique for separation and enrichment of metal ions in environmental samples. **Talanta**, v. 73, n. 1, p. 134-141, 2007.

BAIRD, C.; CANN, M.; **Química Ambiental. 4ª Ed. Bookman**, Porto Alegre, 2011.

BENDASSOLLI, J. A.; TAVARES, G. A.; IGNOTO, R. F.; ROSSETI, A. L. R. M. Procedimentos para recuperação de Ag de resíduos líquidos e sólidos. **Química Nova**, v. 26, n. 4, p. 578-581, 2003.

BORGES, S. S. O. **Estratégias analíticas para determinação direta de alumínio, chumbo e cobre em amostras de bebidas por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite**. 2016, 74.f. Tese (Doutorado), Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

Brasil. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo**, Brasília, DF, 17 mar. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em 30 julho de 2018.

BRITO, G. F.; AGRAWAL,P.; ARAÚJO, E.M.; MÉLO, T.J.A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e processos**, v.6.2, p. 127-139, 2011.

CAMEL, V. Solidphaseextractionof trace elements. **Spectro chimica Acta Part B**, v. 58, p. 1177-1233, 2003.

CASARIN, J. **Adsorção de íons metálicos utilizando a casca da semente de castanha do Brasil (*Bertholletia excelsa* H.B. K) como bioissorvente**. 2014. 150 f. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós Graduação em Agronomia, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, 2014.

CASTRO, G. R. **Síntese, caracterização e aplicação de celulose funcionalizada com o ligante p-aminobenzóico em pré-concentração de íons metálicos**, 2003, 74f. Dissertação (Mestrado), Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Araraquara, 2003.

CASTRO, G. R.; ALCÂNTARA, I. L.; ROLDAN, P. S.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P.M.; FLORENTINO, A. O.; ROCHA, J. C. Synthesis, characterization and determination of the metal ions adsorption capacity. **Materials Research**, v. 7, n. 2, p. 329-334, 2004.

CASTRO, R.S.D.; CAETANO, L. ; FERREIRA, G.; PADILHA, P.M.; SAEKI, M.J.; ZARA, L.F.Z.; MARTINES, M.A.U., CASTRO, G.R. Banana peel applied to the solid phase extraction of copper and lead from river water: preconcentration of metal ions with a fruit waste, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50,p. 3446–3451, 2011.

CARASEK, E.; TONJES, J. W.; SCHARF, M. Pré-concentração de Chumbo e cádmio em um sistema de micro extração líquido-líquido e determinação por espectrometria de absorção atômica com chama. **Química Nova**. v.25, n. 5, p. 748-752, 2002.

CHANDRAN, A.; VARGHESE, T.; PANICKER, C.Y.; RAJENDRAN, G. FT-IR and computational study of sulphaguanidine. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 27, n. 2, p. 611-617, 2011.

CORRÊA, T. L. **Bioacumulação de metais pesados em plantas nativas a partir de suas disponibilidades em rochas e sedimentos: o efeito na cadeia trófica**. 2006, 157f. Dissertação (Mestrado), Departamento de Geologia da Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2006.

CRUZ, F. S. O.; VIEIRA, F. T.; REIS A. B. Obtenção de esferas de quitosana para estudo do comportamento em águas poluídas artificialmente com metais pesados. **XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, COBEQ 2014**, Florianópolis, SC, 2014.

DIETER, H. H.; BAYER, T.A.; MULTHAUP, G. Environmental Copper and manganese in the pathophysiology of neurologic diseases (Alzheimer's disease and manganese). **Acta Hydroch. Hydrob**, v.33, p. 72-78, 2005.

DIMPE, K. M.; NGILA, J.C.; NOMNGONGO, P.N. Preparation and application of a tyre-based activated carbon solid phase. **Physics and Chemistry of the Earth**, v. 105, p.161-169, 2018.

DOBROWOLSKI, R.; SZCZÉS, A.; CZEMIERSKA, M.; WIKOLAZA, A. J. Studies of cadmium(II), lead(II), nickel(II), cobalt(II) and chromium (VI) sorption on extracellular polymeric substances produced by *Rhodococcus opacus* and *Rhodococcus rhodochrous*. **Bioresource technology**, v. 225, p. 113-120, 2017.

ERDOGAN, S.; ONAL, Y.; BASAR, C.A.; ERDEMOGLU, S. B.; OZDEMIR, Ç. S.; KOSEOGLU, E.; IÇDUYGU, G. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. **Applied Surface Science**, v.252, p. 1324-1331, 15 dez. 2005.

FÁVARO, D. I. T.; HUI, M. L. T.; COZZOLINO, S. M. F.; MAIHARA, V. A.; ARMELIN, M. J. A.; VASCONCELLOS, M. B.; YUYAMA, L. K.; BOAVENTURA, G. T.; TRAMONTE, V. L. Determination of various nutrients and toxic elements in different Brazilian regional diets by neutron activation analysis. **Journal of trace elements in medicine and biology**, v.11 p. 129-136,1997.

FERRADOR, A. L.; RIBEIRO, A. P.; FILHO, H.D.; QUARESMA, C.C. Áreas contaminadas: Um estudo em antigo bairro industrial da cidade de São Paulo, **Simpósio Internacional de Gestão de Projetos, Inovação e Sustentabilidade (VI SINGEP) e Encontro Luso – Brasileiro de Estratégia (V ELBE), Anais do VI SINGEP**, São Paulo, 2017.

FIOL, N.; VILLAESCUSA, I. Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies. **Environmental Chemistry Letters**, v. 7, n. 1, p. 79-84, 2009.

GHAEDI, M.; TAVALLALI, H.; SHOKROLLAHI, A.; ZAHEDI, M.; MONTAZEROZOHORI, M.; SOYLAK, M. Flame atomic absorption spectrometric determination of zinc, nickel, iron and lead in different matrixes after solid phase extraction on sodium dodecyl sulfate (SDS)-coated alumina as their bis (2-hydroxyacetophenone)-1, 3-propanediimine chelates. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2/3, p. 1441-1448, 2009.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order for the sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451–465, 1999.

IVASSECHEN, J. R. **Sílica mesoporosa como suporte sólido para o ancoramento da molécula 4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole e aplicação na adsorção de Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Co(II) em amostras aquosas**. 2016.76f. Dissertação (Mestrado), Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2016.

IARC – INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. Chlorinated drinking water, chlorinated by products, some other halogenated compounds, cobalt and cobalt compounds. **Lyon**, v.52, 1991

IVASSECHEN, J. R.; JORGETTO, A. O.; WONDRACEK, M. H. P.; SILVA, A. C. P.; ZARA, L. F.; PEDROSA, V. A.; ROCHA, B. P.; SAEKI, M. J.; Castro, G. R. Adsorptive properties of mesoporous sílica modified with Lewis base molecule and its application in the preconcentration os Cu(II), Co(II), and Cd(II) from aqueous media. **Turkish Journal of Chemistry**. V. 42, p. 547-561, 2018.

JARDIM, I. C. S. F. Extração em fase sólida: fundamentos teóricos e novas estratégias para preparação de fases sólidas, **Scientia Chromatographica**, v. 2, n.1, p. 13-25, 2010.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M. D.; CARVALHO, W.A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

JORGETTO, A. O.; SILVA, R. I. V.; LONGO, M. M.; SAEKI, M. J.; PADILHA, P. M.; PADILHA, M. A. U.; ROCHA, B. P.; CASTRO, G. R.; Incorporation of dithiooxamide as a complexing agent into cellulose for the removal and pre-concentration of Cu(II) and Cd(II) ions from natural water samples, **Apple Surface Science**, v. 264, p. 368–374, 2013.

JORGETTO, A. O.; SILVA, R. I. V.; SAEKI, M. J.; BARBOSA, R. C.; MARTINES, M. A. U.; JORGE, S. M. A.; SILVA, A. C. P.; SCHNEIDER, J. F.; CASTRO, G. R. Cassava root husks powder as Green adsorbent for there moval of Cu(II) from natural river water. **Applied Surface Science**, v. 288, n. 1, p. 356-362, 2014.

JORGETTO, A. O.; SILVA, A. C. P.; WONDRACEK, M. H. P.; SILVA, R. I. V.; VELINE, E. D.; SAEKI, M. J.; PEDROSA, V. A.; CASTRO, G. R. Application of mesoporous SBA-15 sílica functionalized with 4-amino-2-mercaptopyrimidine for the adsorption of Cu(II), 134 Zn(II), Cd(II), Ni(II) and Pb(II) from water. **Acta Chimica Slovenica**, v. 62, n. 1,p. 111-121, 2015.

KRUPP, L.R.; JEWELL, W.J. Biodegradability of modified plastics films in controlled biological environments. **Environmental science & technology**, v.26, p.193-198, 1992.

LAUWERYS, R.; LISON, D. Health risks associated with cobalt exposure – an overview. **The Science of the Total Environment**, v. 150, p. 1-6, 1994.

LINGEMAN, H.; OUSSOREN, S.J.F.H. Particle-loaded membranes for sample concentration and/or clean up in bioanalysis. **Journal of Chromatography B**, v. 689, p. 221-237, 1997.

LOUBIERES, Y.; LASSENCE, A.D.; BERNIER, M.; BARON, A.V.; SCHMITT, J.M.; PAGE, B.; JARDIM,F. Acute, fatal, oral chromic acid poisoning. **Journal of Toxicology: Clinical Toxicology**, v. 37, p. 333-336, 1999.

MARCANTONIO, A. S. **Toxidade do sulfato de cobre e do sulfato de zinco para rã-touro, *RanacatesbeianaShaw*,1802:Toxicidade aguda e crônica e parâmetros hematológicos.** 2005, 107f. Tese (Doutorado), Centro de Aquicultura,Universidade Estadual Paulista de Ciências Agrárias e Veterinárias, Jaboticabal, 2005.

MARENGONI, N. G.; KLOSOWSKI, E. S.; OLIVEIRA, K. P.; CHAMBO, A. P. S.; JUNIOR, A. C. G. Bioacumulação de metais pesados e nutrientes no mexilhão dourado do reservatório da usina hidrelétrica de Itaipu binacional. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 359-363, 2013.

MARTINS-FRANCHETTI, S. M.; MUNIZ, D. K. Interação entre filmes de PVC e chorume enriquecido com meio mineral. **Arq. Inst. Biol**, v. 69, n. 3, p. 103-107, 2002.

MARTINS A. E.; PEREIRA M. S.; JORGETTO A. O.; MARTINES M. A. U.; SILVA R. I. V.; SAEKI M. J.; CASTRO G. R. The reactive surface of Castor leaf [*Ricinus communis* L.] powder as a green adsorbent for the removal of heavy metals from natural river water. **Applied Surface Science**, v. 276, p. 24-30, 2013.

MATOSO, E.; KUBOTA, L.T.; CADORE, S. Use of silica gel chemically modified with zirconium phosphate for preconcentration and determination of lead and copper by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v.60, p. 1105-1111, 2003.

MOREIRA, D.R. **Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia**. Dissertação (Mestrado), PUC, Porto Alegre, 2010.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C.B.; MELO, D.Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1ª ed., Imprensa Universitária, Fortaleza, 2014.

NGEONTAE, W.; AEUNGMAITREPIROM, W.; TUNTULANI, T.; IMYIM, A., Highly selective preconcentration of Cu(II) from seawater and water samples using amidoamidoxime sílica, **Talanta**, p. 78, 1004, 2009.

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.

PAVAN, F. A.; LIMA, I. S.; LIMAS, E. C.; AIROLDI, C.; GUSHIKEM, Y. Use of ponkan mandarin peels as biosorbent for toxic metals uptake from aqueous solutions, **Journal of Hazrdous Materials**, B137, p. 527-533, 2006.

PALLU, A. P. S. - **Biossorção de cádmio por linhagens de *Aspergillus* sp.** 2006. 69f. Dissertação (Mestrado), Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.

PEREIRA, A. S. **Micro-extração em fase sólida de Cu(II) e Cd(II) em meio aquoso utilizando sílica organicamente modificada para quantificação por espectrometria de absorção atômica.** 2009, 81f., Dissertação (Mestrado), Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Ilha Solteira, 2009.

PEARSON, R. G. P. Hard and soft acids and bases. **Journal of the American chemical society**. v. 85, n. 22, p. 3533-3539, 1963.

POOLE C. F. New trends in solic – phase extraction. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 22, n. 6, 2003.

PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C. Adsorption, preconcentration and separation of cations on sílica gel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. **AnalyticaChimica Acta**, v. 432, p. 201-211, 2001.

QUEIROZ, S.C.N.; COLLINS, C.H.; JARDIM, I. C. S. F. Métodos de extração e/ou concentração de compostos encontrados em fluidos biológicos para posterior determinação cromatográfica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 68-76, 2001.

RABELO, J. **Estudo da macrófita *Typha* sp como material adsorvente na remoção das espécies metálicas Cd (II), Cu(II), Cr (III) e Zn (II) em meio aquoso.** 2018, 108f., Dissertação (Mestrado), Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2018.

REEVE, R.N.; **Introduction to Environmental Analysis.** John Wiley e Sons LTD,Chichester, 2002.

RIBEIRO, A. P. **Procedimento de fracionamento comparado a modelo de atenuação para a avaliação de mobilidade de metais pesados em sedimentos da Baía de Sepetiba, Rio Janeiro.** 2006, 159 f., Tese (Doutorado), Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares, Universidade São Paulo, São Paulo, 2006.

ROBERT, G.; MARI, G. **Human health effects of metals.**US Environmental Protection Agency Risk Assessment Forum, Washington, DC, 2003.

ROCHA, S. A. **Desenvolvimento de sistemas de separação e pré-concentração para determinação de metais em águas naturais.** 2005. 124 f., Tese (Doutorado) Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2005.

RODRIGUES, M. A. R. **Avaliação da qualidade da água do rio Jiquiriçá a jusante da cidade de Ubaíra – Bahia – Brasil através de variáveis físicas, químicas e biológicas.** 2008. 165f. , Dissertação (Mestrado), Programa regional de pós-graduação em desenvolvimento e meio ambiente, Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus – Bahia, 2008.

SAG, Y.; AKTAY, Y. Kinetic studies on sorption of Cr(VI) and Cu(II) ions by chitin, chitosan and *Rhizopusarrhizus*. **Biochemica Engineering Journal**, v. 12,p. 143-153,2002.

SCHWARZENBACH, G.; FLASCHKA, H. **Complexometric Titrations**. 2ª edição, 1969.

SHIMADZU CORPORATION, Basic Conditions of Analysis of Atomic Absorption SPECTROPHOTOMETRY, **Atomic Absorption Spectrophotometry CookBook**, 2000.

SILVA, A. C. P. **Funcionalização do PVC com molécula de 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazol para aplicação em procedimentos de extração em fase sólida**. 2018. 80f. Dissertação (Mestrado), Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2018.

Silva, A. C. P.; JORGETTO, A. O.; WONDRACEK, M. H. P.; GALERA, R. M.; SCHNEIDER, J. F.; SAEKI, M. J. S.; PEDROSA, V. A.; ZARA, L.F.; CASTRO, G. R. Properties, characteristics and application of grinded *Malpighiaemarginata* seeds in the removal of toxic metals from water. **Ground water for Sustainable Development**, v. 6, p. 50-56, 2018.

SILVA, M. P. A. **Síntese e caracterização do Poli(cloreto de vinila) modificado com grupos alquila**. 2009. 78f. Dissertação (Mestrado), Centro de Ciências Exatas e da Natureza / Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2009.

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C.M.; FAVERE, V. T.; KIMURA, I. Y. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 3, 2005.

SOUSA, K. S.; FILHA, V. L. S. A.; HUGO, V.; PINTO, A.; FONSECA, M. G.; ESPINOLA, J. G. P.; ARAKAKI, L. N. H. Quimissorção de cátions divalentes em sílica gel modificada com ácidos tioglicólico a influência do pH e força iônica. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 3, p. 528-534, 2007.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Resinas poliméricas para separação e pré-concentração de chumbo. **Química Nova**, v. 27, n.5, p. 754-762, 2004.

VEGLIÓ, F.; BEOLCHINI, F.; GASBARRO, A. Biosorption of toxic metals: an equilibrium study using free cells of *Arthrobacter sp.*, **Process Biochemistry**, v. 32, n. 2, p. 99-105, 1997.

WILSON, K.; YANG, H.; SEO, C. W.; MARSHALL, W. E. Select metal adsorption by activated carbon made from peanut shells. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 2266-2270, 2006.

WIKES, C. E.; SUMMERS, J. W.; DANIELS, C. A. (Eds.) **PVC Handbook**. Edition Hanser Gardner Publication, Inc., 2005.

WONDRACEK, M. H. P.; JORGETTO, A. O.; SILVA, A. C. P.; IVASSECHEN, J. R.; SCHNEIDER, F.; SAEKI, M. J.; PEDROSA, V. A.; YOSHITO, W. K.; COLAUTO, F.; ORTIZ, W. A.; CASTRO, G. R. Synthesis of mesoporous silica-coated magnetic nanoparticles modified with 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole and its application as Cu(II) adsorbent from aqueous samples. **Applied Surface Science**, v. 367, n. 30, p. 533-541, 2016.

ZHAO, J.; HAN, B.; ZHANG, Y.; WANG, D. Synthesis of Zn (II) ion-imprinted solid-phase extraction material and its analytical application. **Analytica chimica acta**, v. 603, n. 1, p. 87-92, 2007.