

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

"Júlio de Mesquita Filho"

INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS DE BOTUCATU

ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS EM AMOSTRAS  
AQUOSAS UTILIZANDO PARTÍCULAS DE PVC  
MODIFICADAS COM SULFANILAMIDA

GILIARDI MARINHO DE ALMEIDA

# ADSORÇÃO DE METAIS PESADOS EM AMOSTRAS AQUOSAS UTILIZANDO PARTÍCULAS DE PVC MODIFICADAS COM SULFANILAMIDA

**GILIARDI MARINHO DE ALMEIDA**

Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências, Câmpus de Botucatu, UNESP, para obtenção do título de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia. Área de concentração: Biotecnologia Ambiental.

Orientador  
Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro

A447a Almeida, Giliardi Marinho de  
Adsorção de Metais Pesados em Amostras  
Aquosas Utilizando Partículas de PVC Modificadas  
com Sulfanilamida / Giliardi Marinho de Almeida. --  
Botucatu, 2022  
46 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual  
Paulista (Unesp), Instituto de Biociências, Botucatu  
Orientadora: Gustavo Rocha de Castro

1. Adsorção. 2. PVC funcionalizado. 3. Espécies  
Metálicas. 4. Metais Pesados. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp.  
Biblioteca do Instituto de Biociências, Botucatu. Dados fornecidos pelo  
autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

# Dedicatória

Eu dedico e homenageio esse trabalho para todos os meus familiares, em especial para o meu filho Isaac Pierre Zumas Marinho e minha companheira Carolina Zumas de Miranda.

Dedico também aos meus pais: Adimir de Almeida e Olinda Marinho de Almeida, por sempre estarem do meu lado nos momentos mais difíceis da minha vida. Aos meus irmãos David Marinho de Almeida, Debora Marinho de Almeida, Thiago Marinho de Almeida, Emily Marinho de Almeida e minhas tias Hilda Corrêa de Almeida e Elza Corrêa de Almeida (in memoriam).

Dedico aos meus avôs (in memoriam), paterno – Franklyn de Almeida, materno - Nelson Marinho. As minhas avós (in memoriam), paterna – Ottilia Corrêa de Almeida, materna –Hilda Silva Marinho.

# **Agradecimentos Especial**

Agradeço primeiramente e imensamente a Deus, por ter me dado forças para continuar.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro, por ter aceitado me orientar, dando essa oportunidade para eu realizar o sonho de ser Mestre, não posso deixar de mencionar o quão compreensivo e disposto a ajudar é o professor, meu muito obrigado.

# Agradecimentos

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

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

As colegas do Laboratório de Química: Paula e Adrielli. Obrigado por toda ajuda e ensinamentos.

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

Aos pesquisadores Dr. Douglas Galante e Dr. Adriano Braga pela parceria, através deles foi possível realizar o experimento de XPS e com isso, a caracterização do meu material ficou completo.

Ao meu amigo e colega de departamento e de pós-graduação Emerson Carlos de Almeida, por todo apoio e parceria.

Ao meu amigo Dr. José Guilherme Lança Rodrigues, por sempre me incentivar e apoiar nessa jornada do mundo acadêmico.

Agradeço também a Prefeitura Municipal de Taguaí, pelo transporte e lanche gratuito disponibilizado para os pacientes e estudantes, confesso que sem esse auxílio esse tão sonhado mestrado não seria possível.

# SUMÁRIO

RESUMO.....	07
ABSTRACT. ....	09
1 INTRODUÇÃO .....	11
2 JUSTIFICATIVA.....	13
3 OBJETIVOS.....	14
3.1 Objetivo Geral .....	14
3.2 Objetivos específicos .....	14
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	15
4.1 Reagentes e Soluções .....	15
4.2 Funcionalização do PVC .....	16
4.3 Caracterização do PVC .....	16
4.3.1 Determinação de Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) .....	16
4.3.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR) .....	17
4.3.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) .....	18
4.4 Estudos de Adsorção .....	18
4.4.1 Determinação do tempo de equilíbrio de sorção .....	18
4.4.2 Influência do pH na sorção dos íons metálicos .....	19
4.4.3 Determinação da capacidade máxima de sorção do material .....	20
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	20
5.1 Funcionalização do PVC a partir do ligante sulfanilamida .....	21
5.2 Caracterização do PVC funcionalizado com o ligante sulfanilamida .....	23
5.2.1 Determinação de Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ) .....	23
5.2.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR) .....	24

5.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) .....	26
5.3 Estudos de Adsorção .....	28
5.3.1 Determinação do tempo de equilíbrio de sorção .....	28
5.3.2 Influência do pH na sorção dos íons metálicos .....	33
5.3.3 Capacidade máxima na sorção dos íons metálicos .....	35
6 CONCLUSÃO .....	39
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	41

## RESUMO

Um dos estudos da engenharia química é o desenvolvimento e aplicação de técnicas para extração de espécies metálicas em meio aquoso. Sempre esteve em evidência e principalmente nas últimas décadas com a contaminação dos recursos naturais e principalmente dos corpos de água. Um dos métodos mais utilizados para esta finalidade é a adsorção, tendo importância para o processo de purificação e separação. Desde o início do século, a técnica de adsorção tem sido objeto de interesse dos pesquisadores, tendo aplicação na proteção ambiental e nas indústrias com intuito de minimizar os seus efluentes ao meio ambiente. Os metais pesados estudados na presente pesquisa foram: Cobre (Cu) e Cobalto (Co); são de interesse ambiental em razão de seu uso intensivo, distribuição e por serem não-degradáveis, podendo acumular-se em matrizes ambientais manifestando toxicidade. Desta forma, a dissertação teve como objetivo sintetizar um material capaz de adsorver espécies metálicas de amostras aquosas utilizando partículas de Policloreto de Vinila (PVC) como adsorventes funcionalizado com sulfanilamida. O material foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com o qual constatou a presença de bandas na região do espectro característica do PVC-funcionalizado, que vai de 1500 a 1640  $\text{cm}^{-1}$ . São destacadas duas bandas intensas, as quais são atribuídas as vibrações do tipo “tesoura”, de grupamento amina ( $\text{NH}_2$ ). Esses resultados podem ser indicativos de que a funcionalização ocorreu com sucesso. Já o experimento de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS) que corroborou com as análises anteriores indicando a presença de grupos referentes ao ligante sulfanilamida no PVC-funcionalizado. Na determinação de Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ), verificou-se a ocorrência da reação de modificação, sendo possível a construção de um modelo. Estudos de adsorção foram realizados para determinação de tempo equilíbrio, influência do pH e capacidade máxima de adsorção do material. O tempo mínimo de contato foi de 40 minutos para os metais Cu e Co, ou seja, uma cinética rápida, alcançando o equilíbrio em poucos minutos de contato. Apresentou maior adsorção em pH próximo de 6,

para ambas as espécies metálicas e a capacidade máxima de sorção de íons metálicos determinada experimentalmente para o PVC funcionalizado foi de 0,33 mmol g<sup>-1</sup> para o Cu e 0,25 mmol g<sup>-1</sup> para o Co.

**Palavras-chave: Adsorção; PVC funcionalizado; Espécies Metálicas; Metais Pesados.**

## ABSTRACT

One of the studies in chemical engineering is the development and application of techniques for extracting metallic species from an aqueous medium. It has always been in evidence and especially in recent decades with the contamination of natural resources and especially water bodies. One of the most used methods for this purpose is adsorption, which is important for the purification and separation process. Since the beginning of the century, the adsorption technique has been an object of interest to researchers, having application in environmental protection and in industries in order to minimize their effluents to the environment. The heavy metals studied in the present research were: Copper (Cu) and Cobalt (Co); are of environmental interest due to their intensive use, distribution and for being non-degradable, and may accumulate in environmental matrices manifesting toxicity. Thus, the dissertation aimed to synthesize a material capable of adsorbing metallic species from aqueous samples using Polyvinyl Chloride (PVC) particles as adsorbents functionalized with sulfanilamide. The material was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), which confirmed the presence of bands in the spectral region characteristic of PVC-functionalized, which ranges from 1500 to 1640  $\text{cm}^{-1}$ . Two intense bands are highlighted, which are attributed to the “scissors” type vibrations, with an amine ( $\text{NH}_2$ ) group. These results may be indicative that the functionalization occurred successfully. The X-Ray Excited Photoelectron Spectroscopy (XPS) experiment, which corroborated the previous analysis, indicated the presence of groups referring to the sulfanilamide ligand in PVC-functionalized. In determining the Zero Load Point ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ ), the occurrence of the modification reaction was verified, making it possible to build a model. Adsorption studies were performed to determine equilibrium time, pH influence and maximum adsorption capacity of the material. The minimum contact time was 40 minutes for Cu and Co metals, that is, a fast kinetics, reaching equilibrium in a few minutes of contact. It showed higher adsorption at pH close to 6 for both metallic species and the maximum

sorption capacity of metallic ions experimentally determined for functionalized PVC was 0.33 mmol g<sup>-1</sup> for Cu and 0.25 mmol g<sup>-1</sup> for the Co.

**Keywords: Adsorption; functionalized PVC; Metallic Species; Heavy metals**

## 1 INTRODUÇÃO

Uma grande preocupação das últimas décadas é a contaminação dos recursos naturais, principalmente dos corpos de água. Sabemos que este é essencial para a vida de todos os seres vivos da Terra, porém podem servir de meio de transporte dos poluentes orgânicos e inorgânicos, tais como metais tóxicos e BTEX (Hidrocarbonetos monoaromáticos de grande importância ambiental, devido à sua alta toxicidade, mobilidade e solubilidade). A sigla corresponde aos compostos orgânicos voláteis Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xileno, HPA's (Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos), além de estarem presentes no ar, água, solo e alimentos, se degradam lentamente no ambiente e causam malefícios a saúde de seres humanos e outros organismos, entre outros (CALMANO, 1996).

Segundo Calmano (1996) a contaminação por metais pode ocorrer de fontes difusas, como aquelas originadas pela atmosfera, disposição de lixo de atividades de mineração e emissão de efluentes industriais. O descarte inadequado de metais pesados pode prejudicar e muito o meio ambiente, segundo os autores Aniceto e colaboradores (2012); Sissino e Moreira (1996) Os resíduos urbano descartados em aterros como lâmpadas, pilhas, baterias, restos de tintas e latas contaminam o solo e a vegetação com Arsênio (As), níquel (Ni), cobre (Cu), Cobalto (Co) zinco (Zn), cádmio (Cd), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), cromo (Cr). Segundo os autores Oliveira e Jucá (2004); Korf e colaboradores (2008) com a concentração de metais pesados no lixão, pode haver a migração desses através do processo de lixiviação. As atividades em mineradoras podem contribuir de forma significativa para a contaminação do meio ambiente, degradando áreas localizadas a quilômetros de distância devido à possibilidade de os rejeitos atingirem o curso das águas (KUMMER et al., 2011). Não podemos deixar de citar também as atividades industriais, metalúrgicas e o manuseio inadequado de agroquímicos (FARIAS et al., 2007). De acordo com Frank e colaboradores (1976) nos pesticidas são encontrados componentes ativos com metais pesados em sua composição. O uso excessivo

de agroquímicos pode resultar em contaminação do solo e conseqüentemente do corpos de águas (AMARAL et al., 1992).

Vale mencionar algumas tragédias envolvendo a contaminação de metais pesados como da década de 50, o da baía de Minamata – Japão, onde houve inúmeros casos de intoxicação devido ao consumo de peixes que estavam contaminados por mercúrio metálico (LACERDA, 2008). Segundo o autor Franco (2014) em Bangladesh, na década de 80 foi registrada a maior tragédia de exposição a metais pesados (RODRIGUES e MALAFAIA, 2008).

A preocupação de amenizar os danos e/ou remover esses poluentes encontrados nos recursos líquidos, para desencadear estudos científicos e tecnologias capazes de purificar os recursos hídricos. Um dos métodos mais utilizados é a adsorção, tendo importância para o processo de purificação e separação. Desde o início do século, a técnica de adsorção tem sido objeto de interesse dos pesquisadores, tendo aplicabilidade na proteção ambiental e nas indústrias com intuito de minimizar os seus efluentes ao meio ambiente.

A adsorção é basicamente um processo físico-químico das moléculas de substâncias líquidas, gasosas e sólidas. Ocorre quando as partículas existentes em líquidos ou gasosos ficam retidas na superfície de sólidos. Caso os sólidos sejam porosos, a capacidade de adsorção aumenta. Nesse processo, ocorre transferência de massa e isso possibilita a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos, concentram-se sobre a superfície. Quanto maior for esta superfície externa por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. (RUTHVEN, 1984).

Segundo o autor Do (1998) existem três mecanismos diferentes de adsorção: os mecanismos de equilíbrio, os mecanismos cinéticos e o mecanismo estérico. Os de equilíbrio têm capacidade dos diferentes sólidos para concentrar diferentes tipos de adsorvatos (espécie que se acumula na interface do material). O mecanismo cinético está relacionado nas distintas difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes. Para o mecanismo

estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais (DO, 1998).

A adsorção pode ser classificada quanto a sua intensidade em dois tipos: adsorção física e adsorção química (fisissorção e quimissorção, respectivamente). No caso de adsorção física o processo ocorre através de forças de Van der Waalls (dipolo-dipolo ou dipolo induzido) e não ocorre alteração molecular nas substâncias envolvidas no processo. A fisissorção é um processo reversível, sendo essa interação relativamente fraca, similar às forças de coesão molecular. Diferentemente, a adsorção química, a qual envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e espécies da superfície do adsorvente, resultam em uma reação química. Na quimissorção, ocorre alteração molecular das substâncias envolvidas no processo. Eles devem ser capazes de se reconhecerem e reagirem. Isso resulta essencialmente numa nova ligação química e, portanto, bem mais forte que no caso da fisissorção. A adsorção química é um processo irreversível (RUTHVEN, 1984).

## **2. JUSTIFICATIVA**

Como contaminante, os metais diferenciam-se dos compostos orgânicos por serem absolutamente não degradáveis e podem acumular-se nos componentes do ambiente onde manifestam sua toxicidade, agravando o problema ambiental referente tanto a bioacumulação quanto a biomagnificação.

Bioacumulação é o termo geral que descreve um processo pelo qual substâncias (ou compostos químicos) são absorvidas pelos organismos. O processo pode ocorrer de forma direta, quando as substâncias são assimiladas a partir do meio ambiente (solo, sedimento, água) ou de forma indireta pela ingestão de alimentos quem contém essas substâncias. Esses processos

frequentemente ocorrem de forma simultânea, em especial em ambientes aquáticos.

Biomagnificação (ou magnificação trófica) é um fenômeno que ocorre quando há acúmulo progressivo de substâncias de um nível trófico para outro ao longo da teia alimentar. Assim, os predadores de topo têm maiores concentrações dessas substâncias do que suas presas.

Embora sejam comuns na natureza, as atividades humanas têm contribuído para aumentar o nível dos metais pesados em muitos dos ecossistemas aquáticos naturais, destacando-se como causas as indústrias e as minerações (JARDIM, 1983 e MACEDO, 2002). É dever do homem desenvolver tecnologias para corrigir o seu ato, ou seja, purificar as águas.

Outra ação antropogênica é o descarte contínuo de resíduos sólidos do tipo PVC. Mais da metade dos resíduos de plásticos encontrados no mundo que merece atenção pela grande contaminação, o uso desse material como adsorvente justifica-se pelos fatos de contribuir com o meio ambiente, ser uma técnica barata e eficaz devido a superfície de sua partícula ser relativamente grande/aderente.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo geral**

Sintetizar um material capaz de adsorver espécies metálicas de amostras aquosas utilizando partículas de Policloreto de Vinila (PVC) como adsorventes e sulfanilamida como ligante.

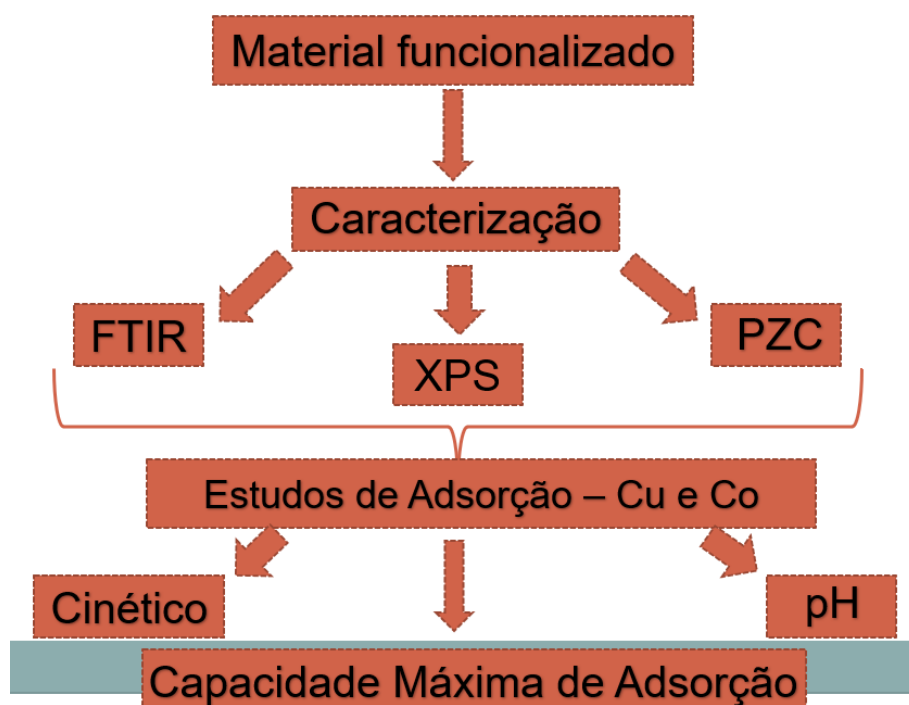
#### **3.2 Objetivos específicos**

- Funcionalização do PVC: Ancoramento da molécula de sulfanilamida sobre a superfície do PVC;

- Caracterização do PVC funcionalizado: Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR); Espectroscopia de fotoelétrons Excitados por raios-X (XPS) e Determinação de Ponto de Carga Zero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ );
- Estudos de adsorção: aplicar o material para adsorção de metais em função do tempo mínimo de contato (controle cinético), pH e da capacidade máxima de sorção dos íons  $\text{Cu(II)}$  e  $\text{Co(II)}$ .

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Segue abaixo um esquema geral da metodologia aplicada na pesquisa.



**Figura 1.** Esquema geral da metodologia aplicada na pesquisa.

**Fonte.** Próprio autor

##### 4.1 Reagentes e soluções

Todas as vidrarias e recipientes utilizados, seja para armazenamento ou preparo de soluções, foram lavados com detergente, água destilada, solução

de ácido nítrico 10% (v/v) e enxaguados com água deionizada. Os reagentes que foram utilizados são todos de grau analítico, adquiridos da Sigma-Aldrich.

As soluções contendo íons metálicos foram preparadas a partir de sais de nitrato (Sigma Aldrich, Alemanha) em água ultrapura (sistema Millipore, Direct-Q). Soluções de Na<sub>2</sub>EDTA (Ácido etilenodiaminotetraacético) e soluções tampão (pH 5,5 Acetato de sódio), utilizadas na padronização das soluções dos metais, foram preparadas a partir de sais P.A. (para análise, com alto grau de pureza).

## **4.2 Funcionalização do PVC**

A partícula do PVC é constituída por átomos de cloro que se acomodam superficialmente na molécula polimérica. A funcionalização foi realizada em uma única etapa. Inicialmente, foi preparado 50 mL de uma solução de NaOH à 0,5 mol L<sup>-1</sup>, com objetivo de dissolver o ligante, sulfanilamida. Um sistema composto de um balão de 250 mL acoplado a um condensador foi submetido ao banho de glicerina. Manteve a temperatura da bomba refrigerada à 18,5°C, enquanto o sistema permaneceu em agitação. Foram adicionados 50 mL de NaOH (0,5 mol L<sup>-1</sup>) e 40 mL de álcool etílico em um balão de fundo redondo. O sistema foi mantido sob agitação até atingir 80°C. Em seguida, foram adicionados 8 g de sulfanilamida e 20mL de NaOH (0,5 mol L<sup>-1</sup>). O NaOH auxilia a dissolução. A temperatura foi elevada a 100°C, sob agitação constante. Após solubilização total do ligante foram adicionados 9 mL de trietilamina e, em seguida, 4 g de PVC previamente ativado à 50°C. O sistema foi mantido em 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 mol L<sup>-1</sup>). 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°C.

## **4.3. Caracterização do PVC Funcionalizado**

### **4.3.1 Determinação de Ponto de Carga Zero (pHpzc)**

Para melhor compreender a superfície do adsorvente, o ponto de carga zero ( $pH_{PZC}$ ) foi determinado pelo método de imersão. O experimento foi realizado com 11 alíquotas de 30 mL de solução de NaCl ( $0,01 \text{ mol}_L^{-1}$ ), em tubos do tipo falcon com capacidade de 50 mL. Cada pH da solução foi ajustado, 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 do material PVC funcionalizado e mantidos sob agitação por 24h e, ao final do tempo, o pH foi aferido novamente.

#### 4.3.2. Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)

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

As pastilhas foram desenvolvidas da seguinte maneira: Inicialmente realizou-se a pesagem das amostras como pode ser observado abaixo:

**KBr** → **branco 200mg**

*PVC PURO	*LIGANTE	*PVC FUNCIONALIZADO
200mg de KBr + 2mg de PVC puro	200mg de KBr + 2mg de ligante	200mg de KBr + 2mg de PVC funcionalizado

Fonte. Próprio autor.

Após pesagem das amostras foram prensadas para formar as pastilhas, para serem caracterizadas FTIR. Utilizou-se uma prensa hidráulica, anéis e pistões de metal.

#### **4.3.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)**

O XPS é uma técnica para análise química de camadas superficiais muito finas (1-10 nm) de materiais diversos: metais, sólidos inorgânicos, semicondutores, polímeros, filmes finos, revestimentos, fibras e materiais biológicos secos. São obtidos a composição elementar, o estado químico e eletrônico dos elementos presentes na superfície das amostras sem a necessidade de tratá-las previamente.

Os experimentos foram realizados em parceria com o Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) pertencente ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), uma organização social supervisionada pelo Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações (MCTI).

#### **4.4. Estudos de Adsorção**

Os experimentos de adsorção foram realizados na forma de batelada. Para elucidar as propriedades adsorptivas do PVC modificado com sulfanilamida, foram investigados parâmetros importantes, tais como, tempo de equilíbrio, efeito do pH e capacidade máxima de sorção dos íons Cu (II) e Co(II), conforme descrito abaixo.

##### **4.4.1 Determinação do tempo de equilíbrio de sorção**

No experimento de cinética, a adsorção foi monitorada entre intervalos de tempo entre 1 a 180 minutos. O experimento foi realizado para cada espécie metálica (Cu e Co) separadamente e os dados obtidos nos estudos foram ajustados ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Para desenvolver o presente estudo de adsorção, foi preparado a solução na concentração 100 mg L<sup>-1</sup> (10 mg de PVC funcionalizado + 10 mL de

solução metálica). Lembrando que o PVC funcionalizado esteve em contato com a solução metálica em diferentes tempos diferentes sob agitação constante: Em 7 frascos do tipo falcon: 1 min; 5min; 15min; 30min; 60min; 120min; 180min. Após agitação, as soluções foram filtradas em seus respectivos tempos, utilizando papel filtro.

Em seguida, realizou-se a titulação/volumetria de complexação. Para testar a reprodutibilidade foi estipulado o método duplicata. Duas alíquotas de 3 mL de solução metálica foram pipetadas e transferidas para erlenmeyers de 120 mL. Em cada erlenmeyer, foi adicionado 0,5 mL de solução tampão (pH 5,5), 5 mL de água ultrapura e 2 gotas do indicador alaranjado de xilenol. Por fim, a solução foi submetida à titulação com o EDTA [ $2,5 \cdot 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>] para Cobre e [ $5,0 \cdot 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>] para Cobalto, utilizando uma bureta de 40 mL, com intuito de observar a virada na coloração. Repetiu-se o experimento para cada intervalo de tempo.

#### **4.4.2 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 1 à 6, com intuito de determinar o pH no qual a adsorção das espécies metálicas é favorecida.

Inicialmente foram ajustadas 6 faixas de pH da solução metálica: 1, 2, 3, 4, 5 e 6.

Em frascos do tipo falcon, foram adicionados 10mL das soluções metálicas e 10mg de PVC funcionalizado. Em seguida, foram encaminhados para agitação constante por 40 minutos. Após agitação as soluções foram filtradas, utilizando papel filtro.

Ao final, realizou-se a titulação/volumetria de cada faixa de pH. Para caráter de confiança, foi estipulado o método duplicata. Duas alíquotas de 3 mL de solução metálica foram pipetadas e transferidas para erlenmeyers de 120 mL. Em cada erlenmeyer foi adicionado 0,5mL de solução tampão (pH 5,5),

5mL de água ultrapura e 2 gotas do indicador alaranjado de xilenol. Por fim, a solução foi submetida à titulação com o EDTA [ $2,5 \cdot 10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>], utilizando uma bureta de 40mL.

#### **4.4.3 Determinação da Capacidade Máxima de Sorção do material**

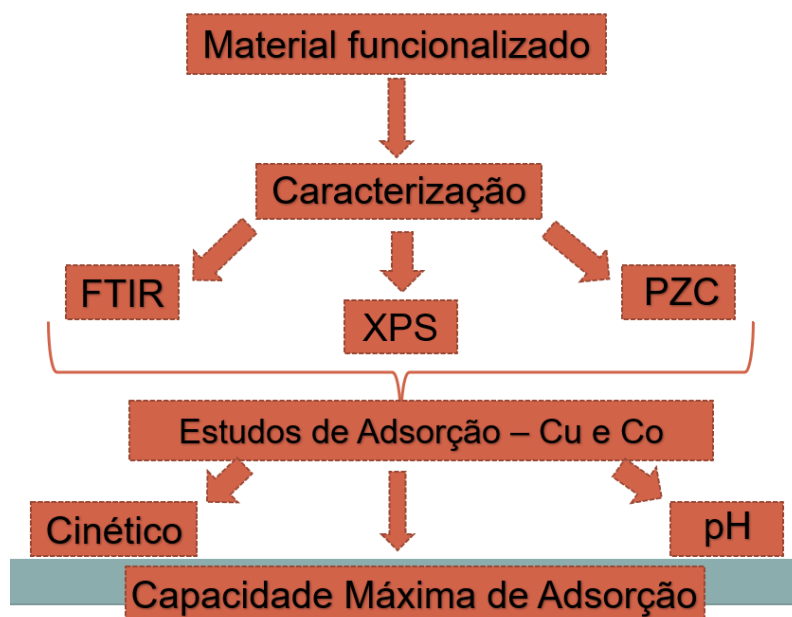
A determinação da capacidade máxima de sorção dos íons de Cu (II) e Co(II) foi realizada aumentando a concentração da solução dos íons metálicos em um intervalo de 25 à 400 mg L<sup>-1</sup>, sendo o pH 5,5.

Inicialmente foram realizadas 7 concentrações diferentes para cada espécie metálica (Cu e Co): 25mg L<sup>-1</sup>, 50mg L<sup>-1</sup>, 75mg L<sup>-1</sup>, 100mg L<sup>-1</sup>, 200mg L<sup>-1</sup>, 300mg L<sup>-1</sup> e 400mg L<sup>-1</sup>. Em seguida, foi transferido 10mL de cada solução, com 10mg de PVC funcionalizado, em tubo do tipo falcon. Posteriormente, os 7 tubos contendo as respectivas concentrações metálica, foram submetidos à agitação constante por 60 minutos. Após agitação, as soluções foram filtradas, utilizando papel filtro.

Ao final, realizou-se a titulação/volumetria de cada ponto de concentração metálica. Para caráter de confiança, foi estipulado o método duplicata. Duas alíquotas de 3 mL de solução metálica foram pipetadas e transferidas para erlenmeyers de 120 mL. Em cada erlenmeyer, foi adicionado 0,5 mL de solução tampão (pH 5,5), 5 mL de água ultrapura e 2 gotas do indicador alaranjado de xilenol. Por fim, a solução foi submetida à gotejamento de EDTA [ $5,0 \cdot 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>], utilizando uma bureta de 40 mL, com intuito de observar a virada na coloração.

## **5. Resultados e Discussão**

Segue abaixo o esquema geral dos resultados obtidos na pesquisa.



**Figura 2.** Esquema geral dos resultados obtidos na pesquisa.

**Fonte.** Próprio autor

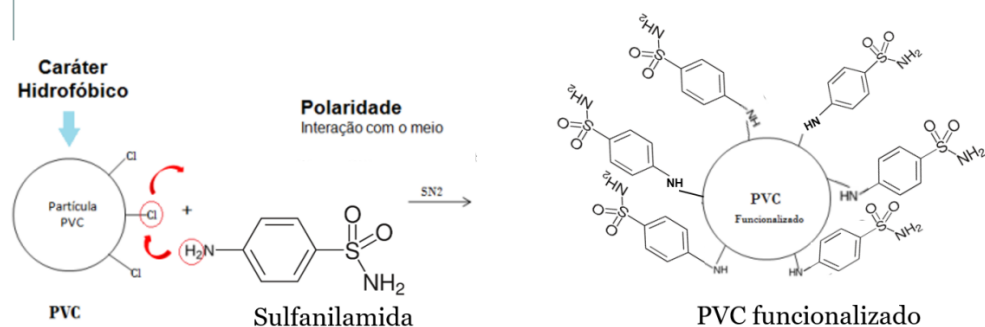
### 5.1 Funcionalização do PVC com o ligante sulfanilamida

A partícula do PVC é constituída por átomos de cloro que se acomoda superficialmente na molécula polimérica. Já a molécula do ligante 4-aminobenzenesulfonamide (sulfanilamida), apresenta grupamento amina e grupo tiol (S-H) em sua superfície, grupos estes que apresentam pares de elétrons não ligantes, podendo se comportar como Base de Lewis para se processar a complexação das espécies metálicas (MOREIRA; GUSHIKEN, 1985; GUSHIKEN; SILVA, 1985; GOMES et al., 1998; MENEZES; MOREIRA; CAMPOS, 1996; WANG et al., 2013; PEREIRA et al., 2010; NAKANISHI; TOMITA; KATO, 2015; TAPASWI et al., 2014).

Por meio da reação de funcionalização, exemplificado na Figura 3, estes átomos presentes foram substituídos pela molécula do ligante sulfanilamida, por meio de uma reação de substituição nucleofílica de segunda ordem, (SN<sub>2</sub>), (SMITH; MARCH, 2007; BRUICE, 2006) e os grupos de interesse, como citado anteriormente, ficaram disponíveis na superfície da molécula para a adsorção das espécies metálicas. As imagens dos materiais mostradas na Figura 4, comprovam a mudança na coloração, de branco para vermelho-escuro, o que é

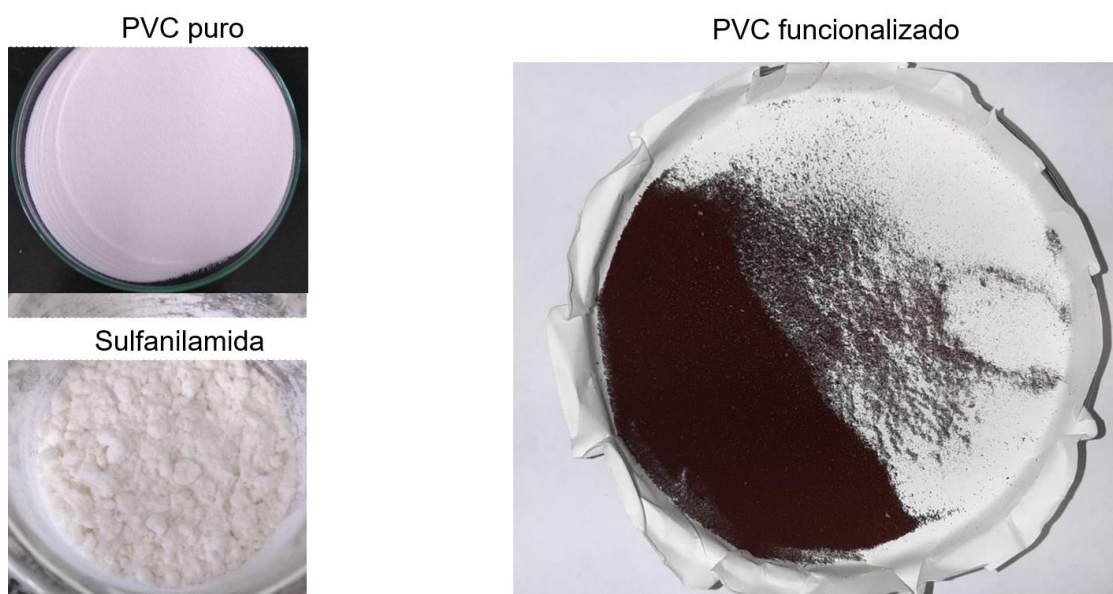
um indicativo de que ocorreu a funcionalização como esperado.

Representação do PVC modificado com moléculas de sulfanilamida para aplicação em estudos de adsorção.



**Figura 3.** Representação da reação de modificação do PVC com moléculas de sulfanilamida, para aplicação em estudos de adsorção.

**Fonte.** Próprio autor



**Figura 4.** Fotos do: PVC puro, ligante sulfanilamida e PVC funcionalizado

**Fonte.** Próprio autor.

Como visto na Figura 3, foi possível identificar a superfície do PVC após a modificação, na qual houve a inserção da molécula de ligante (sulfanilamida) ao redor da partícula, uma vez que o material é pouco poroso. Sendo assim, embora o PVC seja um material altamente hidrofóbico, o ancoramento de moléculas contendo grupamento amina (polar) ao redor da

partícula, permite que ocorra o contato com o solvente (água), na qual as espécies metálicas estão dissolvidas.

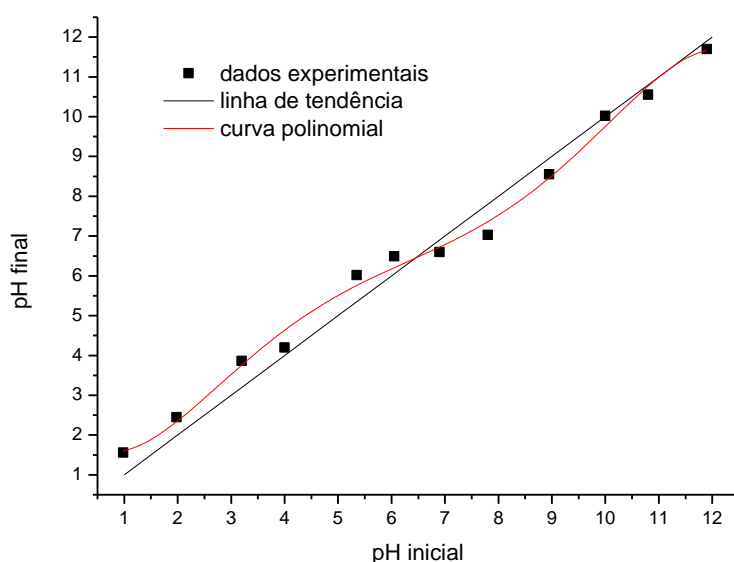
Foram necessárias algumas análises para a confirmação da ocorrência da funcionalização.

## 5.2 Caracterização do PVC funcionalizado com o ligante sulfanilamida

Seguem, nos próximos tópicos resultados de algumas caracterizações, com o objetivo de analisar as propriedades físico-químicas do material funcionalizado e subseqüentemente avaliar o potencial de adsorvidade para as espécies metálicas propostas.

### 5.2.1 Determinação de Ponto de Carga Zero (pH<sub>pzc</sub>)

O ponto de carga zero (pH<sub>pzc</sub>), na Figura 5, é o ponto em que a curva pH<sub>final</sub> versus pH<sub>inicial</sub> intersecta a linha reta correspondente pH<sub>inicial</sub> = pH<sub>final</sub>. Neste ponto, a carga da superfície de rede do adsorvente é 0.



**Figura 5.** Estudo para determinação do Ponto de Carga Zero (pH<sub>pzc</sub>) do material funcionalizado (PVC-funcionalizado).

**Fonte.** Próprio autor.

Em uma superfície, o balanço de cargas elétricas pode ser positivo, negativo ou nulo, dependendo do pH do meio. O pH em que este balanço é nulo, é denominado de  $pH_{pzc}$ , o PZC (Ponto de carga zero) permite prever a carga superficial predominante na superfície do material em diferentes condições, sendo positiva se  $pH < pH_{PZC}$ , ou negativa se  $pH > pH_{PZC}$  (JORGETTO et al., 2014).

Quando se trata de processos de extração em fase sólida de cátions metálicos, a adsorção pode ser favorecida; ou não dependendo do pH do meio. Se o pH do meio for menor que  $pH_{PZC}$  ( $pH < pH_{PZC}$ ), a adsorção é prejudicada, pois haverá concorrência entre os íons positivos ( $H^+$ ) e os cátions metálicos ( $M^+$ ) de interesse, podendo ainda haver forças de repulsão eletrostáticas entre a superfície protonada do material e os cátions metálicos.

Por outro lado, se o pH do meio for igual ou levemente maior que o do  $pH_{PZC}$  ( $pH =$  ou  $> pH_{PZC}$ ), a adsorção torna-se favorecida, pois haverá atração eletrostática entre a superfície do material, carregada negativamente, e os cátions metálicos positivos. Mas, se o meio for fortemente alcalino, pode haver a formação de oxiânions, acarretando negativamente na adsorção devido à repulsão eletrostática entre a espécie metálica e o ligante.

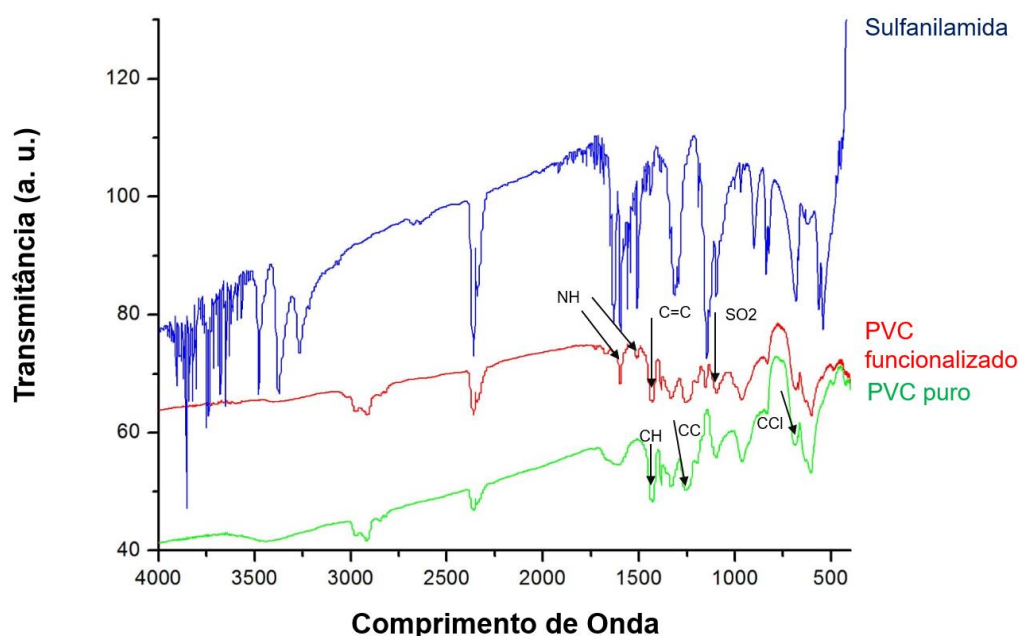
O  $pH_{pzc}$  foi determinado como 6,49, ou seja, próximo do pH da água, o que é favorável em processo de extração em meio aquoso. Através deste valor, conclui-se que o material adquire carga global positiva abaixo deste valor de pH, decorrente da protonação dos grupos carboxílicos, hidroxilas e aminas. Já acima do pH 6,49, a superfície do material é carregada negativamente devido à desprotonação dos referidos grupos.

### **5.2.2 Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)**

Espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para verificar os grupos funcionais disponíveis para coordenação metálica na superfície do material.

Os espectros de infravermelhos foram obtidos para os seguintes materiais: PVC, Ligante sulfanilamida, e PVC-funcionalizado, ilustrados na

Figura 6.



**Figura 6.** Espectros de infravermelho dos materiais de partida (PVC e Ligante contendo moléculas de sulfanilamida) e do produto obtido (PVC-Funcionalizado).

**Fonte.** Próprio autor.

Através dos experimentos de caracterização, em específico a Espectroscopia na região do Infravermelho, é possível inferir que a reação ocorreu por meio do grupo sulfona ( $\text{SO}_2$ ), deixando disponíveis os grupamentos amina para a complexação das espécies metálicas

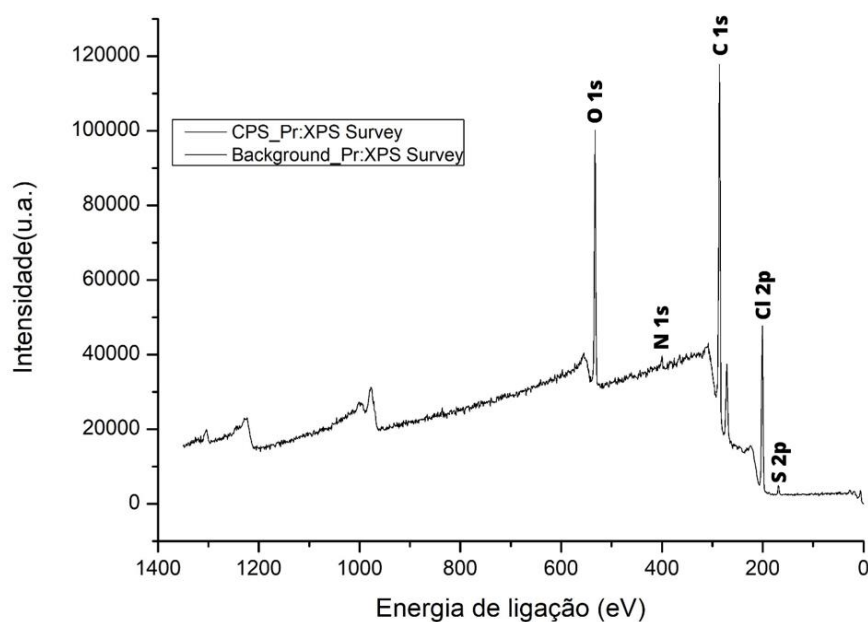
A banda representada pela ampla faixa em torno de  $698 \text{ cm}^{-1}$  é geralmente atribuída a VC-Cl, vibração referente à presença de Cl provenientes da estrutura do polímero (PVC). Assim, no espectro do ligante, verifica-se a presença de duas bandas intensas na região de  $1590 - 1550 \text{ cm}^{-1}$ , as quais são atribuídas a estiramentos vibracionais simétricos e assimétricos da ligação de grupos  $\text{NH}_2$  provenientes da molécula do ligante sulfanilamida.

Já as bandas fortes de estiramento de N-H normalmente localizadas na região de  $\sim 3300\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ , não podem ser observadas por estarem sobrepostas à banda larga de estiramento VO-H nesta região (TAN et al, 2008; HUANG, 2011). As mesmas bandas também podem ser observadas

no espectro do PVC-funcionalizado. Na região do espectro, que vai de 1500 a 1640  $\text{cm}^{-1}$ , são destacadas duas bandas intensas, as quais são atribuídas à vibrações do tipo “tesoura”, de grupamento amina ( $\text{NH}_2$ ), as quais também aparecem no espectro do PVC-funcionalizado. As duas bandas relacionadas com o grupamento amina, se fazem presentes na superfície do material compondo os sítios de adsorção para a complexação das espécies metálicas, sendo configurado desta forma, como um indicativo de que a funcionalização foi eficiente.

### 5.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

O material modificado foi submetido à análise por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios- X (XPS), e os resultados são apresentados na Figura 7.



**Figura 7.** Resultados da análise de Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), do PVC-funcionalizado.

**Fonte.** Próprio autor.

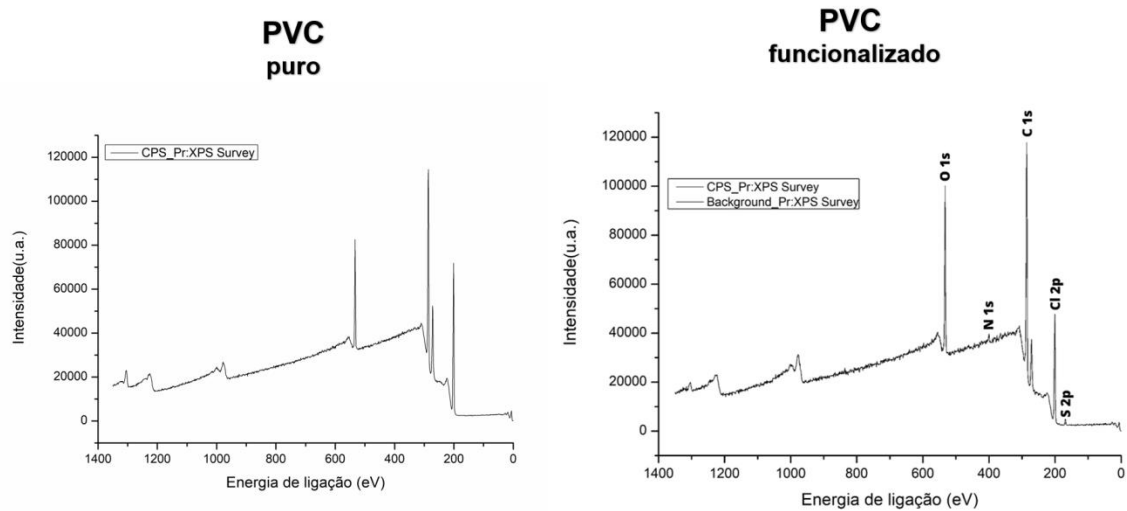
A técnica XPS foi utilizada para analisar a composição química de superfície dos grupos estudados para avaliar a eficácia do processo de

funcionalização molécula de sulfanilamida em amostras PVC. Nos espectros de alta resolução, os valores de desvio padrão residual (RSD) foram indicados como o fator de qualidade.

O espectro de alta resolução de S 2p apresentou diferenças entre os grupos PVC puro e PVC modificado. A amostra pura não apresentou sinal detectado, enquanto a amostra modificada contém 2 contribuições, 168,06 eV (2p<sub>3/2</sub> S=O) e 169.30 eV (2p<sub>1/2</sub> S-N). Esses resultados indicam a modificação da superfície de PVC com sulfanilamida. O espectro de alta resolução de N 1s também indica a modificação das superfícies de PVC com sulfanilamida. Uma vez que foram observadas 3 contribuições, 398.37 eV (Nitreto), 399.78 eV (C-N) e 401.77 eV.

As regiões de alta resolução de C 1s e O 1s foram similares entre as amostras. C 1s apresentou 3 contribuições em 285,37 eV, 286.68 eV e 287.94 eV para o grupo PVC, e 284.81 eV, 286.27 eV e 288.23 eV no grupo PVC modificado, indicando presença de carbono, C-N e C-S respectivamente. Foram observadas alterações nas áreas para as bandas quando comparadas as amostras, resultados que indicam alteração na estrutura.

A região de O 1s também apresentou 3 contribuições em 532.64 eV (Sulfato), 535.19 eV e 533.76 eV (Nitrato) no grupo PVC, e 531.08 eV (Carbonato), 532.35 eV (Sulfato) e 533.83 eV (Nitrato) no grupo modificado. Valores de FWHM apresentaram pouca variação ao se comparar os grupos, porém houve grande variação nas áreas. A banda em 531.08 eV exclusiva ao grupo modificado pode sugerir que a modificação proposta por sulfanilamida ocorreu. A ausência (ou variação) da banda em 535.19 eV no grupo modificado precisa ser mais bem elucidada.



**Figura 8.** Resultados da análise de Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), do PVC-puro e PVC-funcionalizado.

**Fonte.** Próprio autor

### 5.3 Estudos de Adsorção

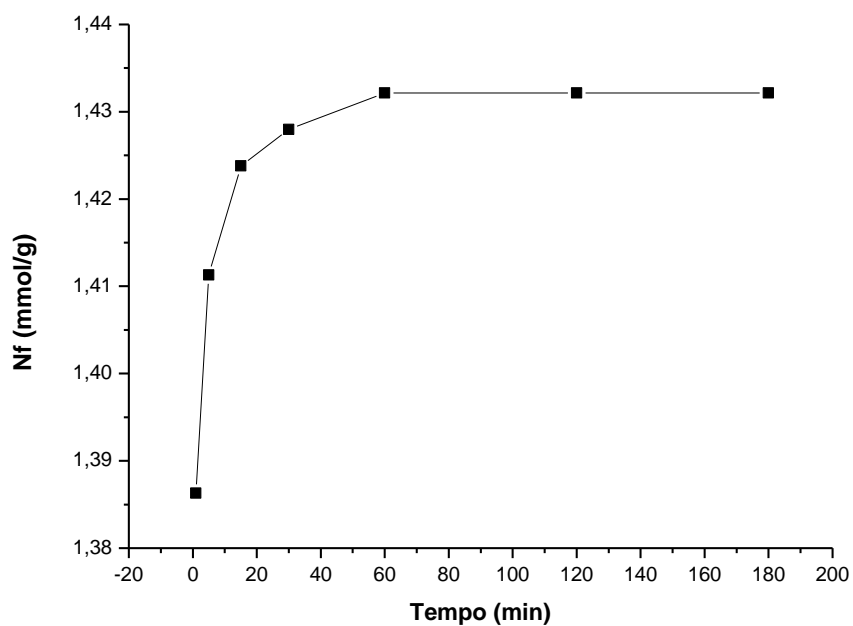
Através do estudo de adsorção das espécies metálicas cobre e cobalto em sistema de batelada, determinou-se o tempo de equilíbrio de sorção, o pH da solução no processo de adsorção e a capacidade máxima de adsorção.

Os resultados estão mostrados nos próximos tópicos.

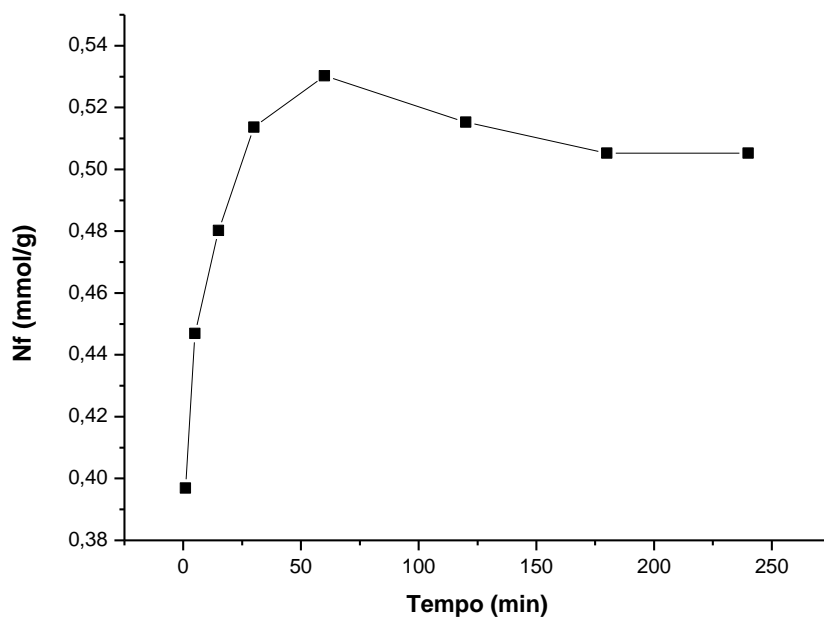
#### 5.3.1 Determinação do tempo de equilíbrio de sorção

A cinética de adsorção dos metais em estudo pelo material funcionalizado foi investigada em função do tempo, em um intervalo de 1 a 180 minutos, com o objetivo de determinar o tempo de contato mínimo necessário para que o material atinja o equilíbrio.

### Cinético – Cobre (Cu)



### Cinético – Cobalto (Co)



**Figura 9.** Experimentos de adsorção. Efeito do tempo de contato para as espécies metálicas de Cu e Co.

**Fonte.** Próprio autor.

De acordo com a Figura 9, o equilíbrio entre as espécies metálicas de cobre (Cu) e Cobalto (Co) e o PVC-funcionalizado foi atingido a partir de 40 minutos de contato dinâmico.

Os dados experimentais dos experimentos cinéticos obtidos para os metais Cu e Co foram tratadas para a construção das isotermas de forma à verificar-se ao modelo cinético linearizado de Pseudo-Segunda Ordem (PSO), (HO; MCKAY, 1999) [Equação (1)].

$$\frac{t}{N_{ft}} = \frac{1}{K N_f^2} + \frac{1}{N_f} t$$

**Fonte:** próprio autor

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

Considerando que, segundo SPINELLI et al , (2005), uma boa correlação dos dados cinéticos revela o mecanismo de adsorção, sendo assim, seus respectivos parâmetros e coeficientes de correlação linear foram apresentados na tabela 1, juntamente com as capacidades de adsorção próximas do equilíbrio para cada espécie metálica, o que remete ao fato da adsorção das espécies metálicas ocorreu através da coordenação por pares de elétrons não ligantes que são compartilhados a partir dos átomos presentes na superfície do material.

**Tabela 1.** Dados da equação da reta – pseudo-segunda ordem.

Modelo	Dados da Equação da Reta			
	Espécie metálica	R <sup>2</sup>	N <sub>f</sub> (mmol/g)	K <sub>2</sub> (mmol g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )
PSO	Cu	0,9999	4,0733	0,2455
	Co	0,9998	1,6471	0,6071

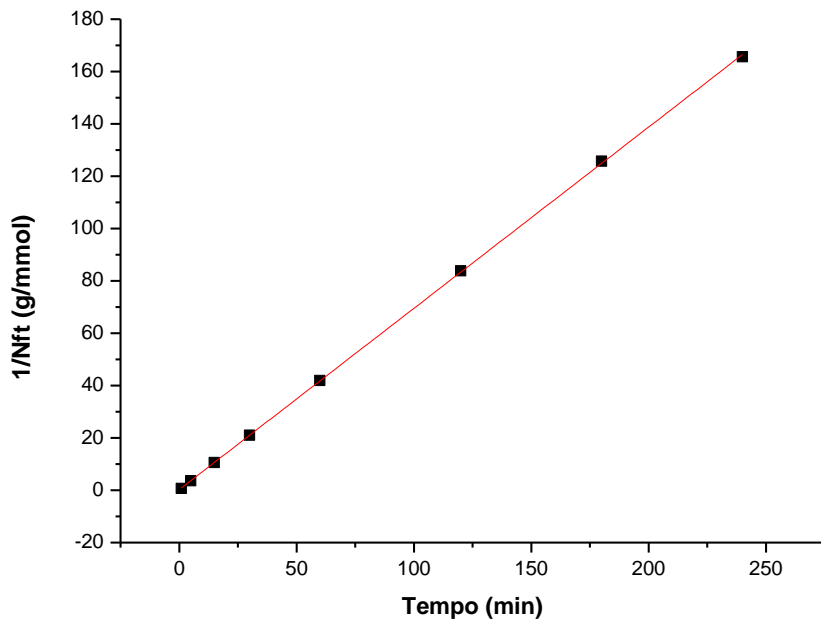
Legenda: PSO= Pseudo Segunda Ordem; R<sup>2</sup>= Coeficiente de Correlação linear; N<sub>f</sub>= quantidade de metal adsorvido sobre a superfície do material, K<sub>2</sub>= Constante.

**Fonte:** próprio autor.

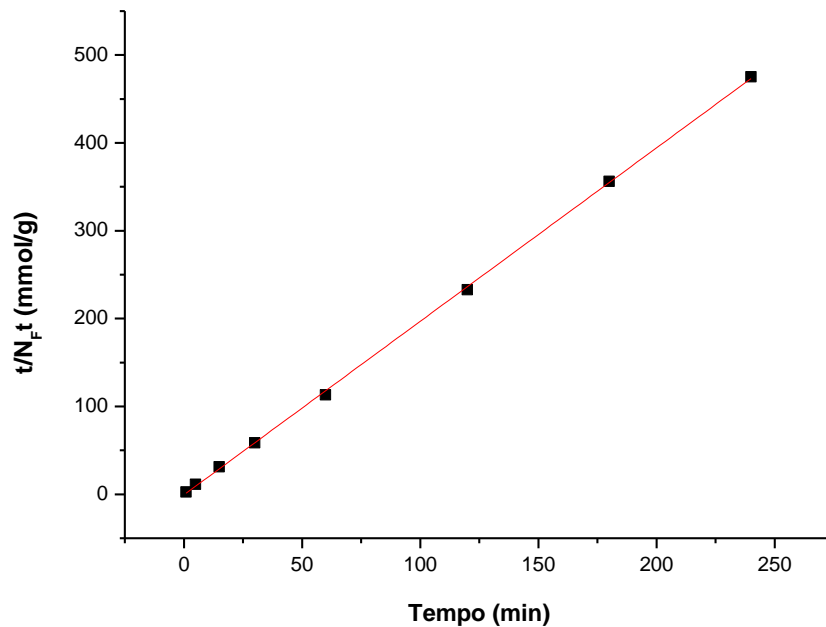
Em análise, com bom coeficiente de correlação o modelo cinético de Pseudo Segunda Ordem foi adequado porque a curva  $t/N_f t$  versus  $t$  foi linear (DA'NA; DE SILVA; SAYARI, 2011; JORGETTO et al., 2015). Sendo assim, os dados obtidos nos experimentos cinéticos foram úteis na investigação dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção, os quais podem ser investigados fazendo uso de modelos matemáticos. Na figura 10, foram verificados os resultados obtidos quando se aplicou o modelo de pseudo-segunda ordem (HO; MCCAY, 1999), como citado anteriormente. Segundo a teoria e a literatura, em sistemas que se ajustam bem a este modelo, o mecanismo principal de interação adsorvato/adsorvente ocorre por meio de ligações químicas (quimissorção).

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem também foi aplicado, no entanto, os valores do coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) obtidos estavam abaixo de 0,7, indicando que o modelo não se ajustou de maneira satisfatória aos dados obtidos. Modelos que estudam a adsorção por meio do processo de difusão intrapartícula não foram aplicados, uma vez que a área do material é baixa e o material não muito poroso. Na Figura 10, foram plotados os dados obtidos aplicando-se o modelo de Pseudo-Segunda Ordem, (PSO).

**A) Cinético - Pseudo-Segunda Ordem – Cobre (Cu)**



**B) Cinético - Pseudo-Segunda Ordem – Cobalto (Co)**



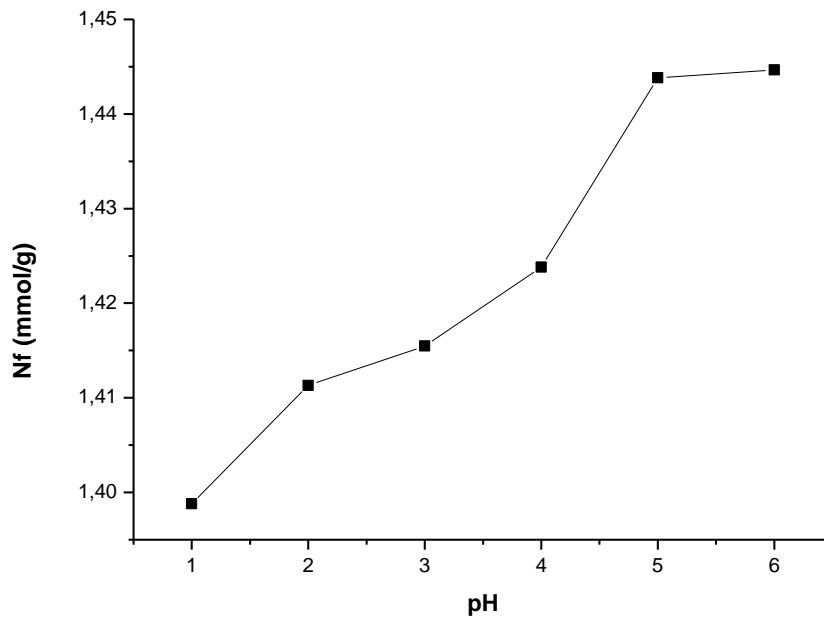
**Figura 10.** Representação da cinética de adsorção: Pseudo-segunda ordem - dados da equação da Reta. (A) Espécie metálica de Cobre, (B) Espécie metálica de Cobalto.

**Fonte:** próprio autor.

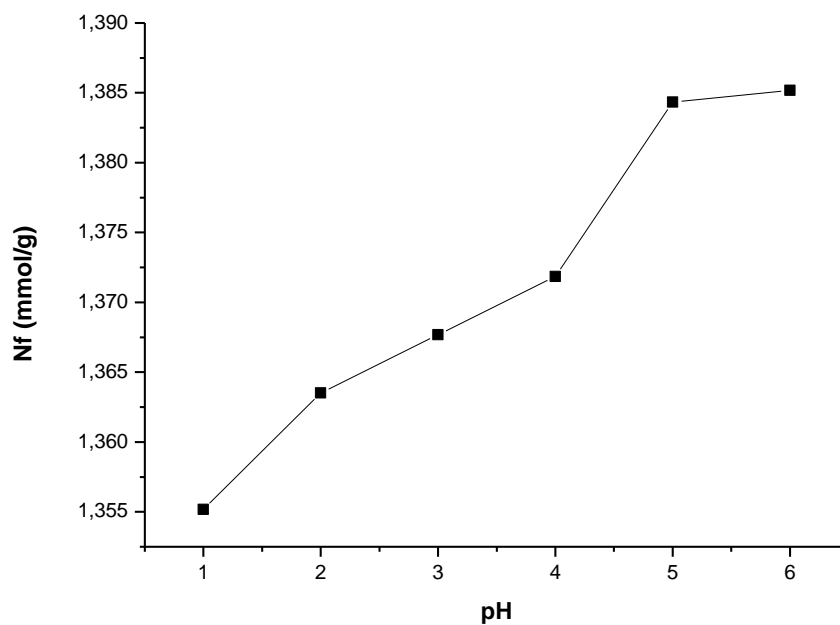
### **5.3.2 Influência do pH na sorção dos íons metálicos**

O pH da solução é um dos fatores que mais influenciam na adsorção de íons metálicos em procedimentos de extração em fase sólida. A concentração da espécie  $H^+$  afeta o equilíbrio da reação devido à protonação dos sítios de adsorção. A influência do pH da solução foi estudada a partir de soluções aquosas com valores de pH que variaram de 1 à 6 para as espécies metálicas de Cu e Co.

### A) Influência do pH - Cobre (Cu)



### B) Influência do pH - Cobalto (Co)



**Figura 11.** Influência do pH na sorção dos íons metálicos Cobre (A) e Cobalto (B).

**Fonte.** Próprio autor.

Na Figura 11, é possível observar os resultados de adsorção em diferentes valores de pH. Este experimento é de grande importância, pois os corpos d'água ou efluentes industriais podem encontrar-se em diferentes condições, verificou-se que a adsorção é menor à medida que o pH da solução diminui. Este comportamento é decorrente da protonação dos sítios de adsorção por espécies  $H^+$  (íons hidrônios) em valores de pH ácidos. Em valores de pH no intervalo de 5-6 (ponto de carga zero do material,  $pH_{PZC}$ ), a concentração de espécies  $H^+$  e a interação adsorvato/adsorvente é favorecida. Experimentos em pH superiores à 6,0 não foram realizados devido a possibilidade de hidrólise dos cátions, os quais se precipitam e inviabiliza o estudo de adsorção.

No geral, quando em pH inferiores, devido à concentração alta de íons hidrônios ( $H^+$ ), há uma alta concorrência das espécies metálicas pelos sítios de adsorção e, portanto, a adsorção não é favorecida. A medida que o pH tende à neutralidade, a concentração de íons  $H^+$ , diminui significativamente e, desta forma, a adsorção é favorecida. (CHEN et al., 2014; ISSA et al., 2011)

### **5.3.3 Capacidade máxima na sorção dos íons metálicos**

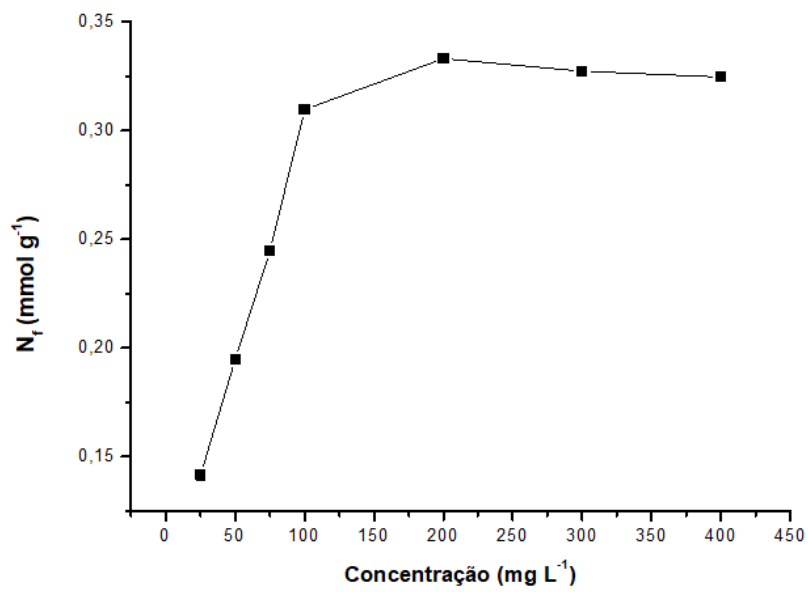
A determinação da capacidade máxima de sorção dos íons de Cu(II) e Co(II) foi realizada aumentando a concentração da solução dos íons metálicos

em um intervalo de 25 à 400 mg L<sup>-1</sup>, sendo o pH 5,5 e os demais parâmetros foram mantidos constantes conforme descrito no item 4.4.3. Os dados obtidos para a determinação da capacidade máxima de sorção do material foram tratados para verificar o ajuste do modelo de isotermas de Langmuir.

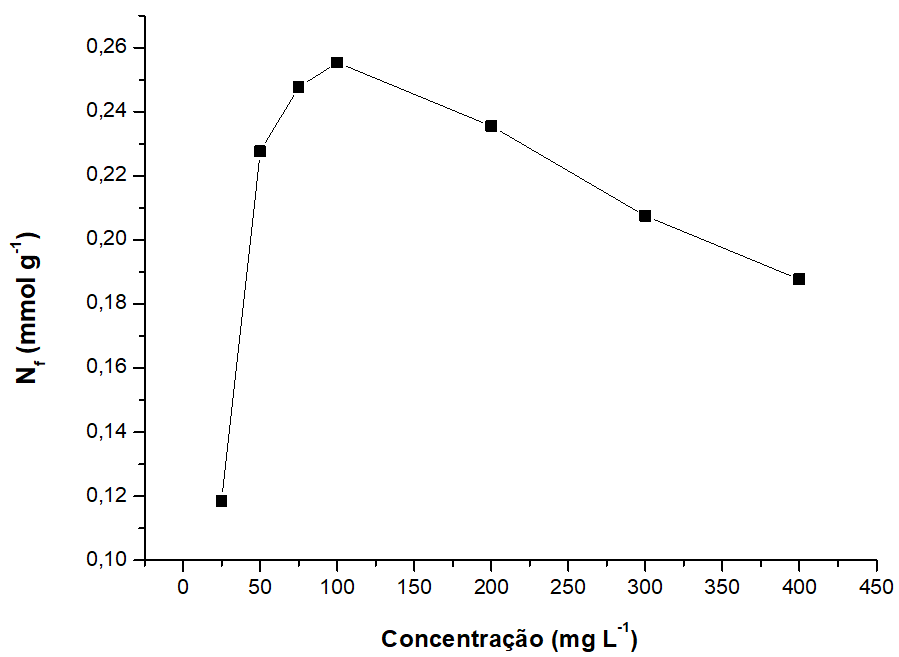
Conforme os resultados do item 5.3.1 e 5.3.2, a massa utilizada para estudo de pH foi 10 mg e o tempo de contato do material com a solução foi estabelecido em 40 minutos. Com os resultados da titulação, foi possível calcular a quantidade máxima de íons sorvidos por grama de PVC modificado (Nf) para os diferentes valores de concentração inicial dos íons metálicos. A partir dos valores de Nf foram plotadas as isotermas de sorção do Cu(II) e Co(II), as quais encontram-se representadas na Figura 12.

Analisando a Figura 12, verificou-se que a partir de 200 mg L<sup>-1</sup> da solução de Cu(II) e 100 mg L<sup>-1</sup> 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 0,33 mmol g<sup>-1</sup> para Cu(II) e 0,25 mmol g<sup>-1</sup> 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, 73 pm para Cu(II) e 65 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).

#### **A) Capacidade máxima - Cobre (Cu)**



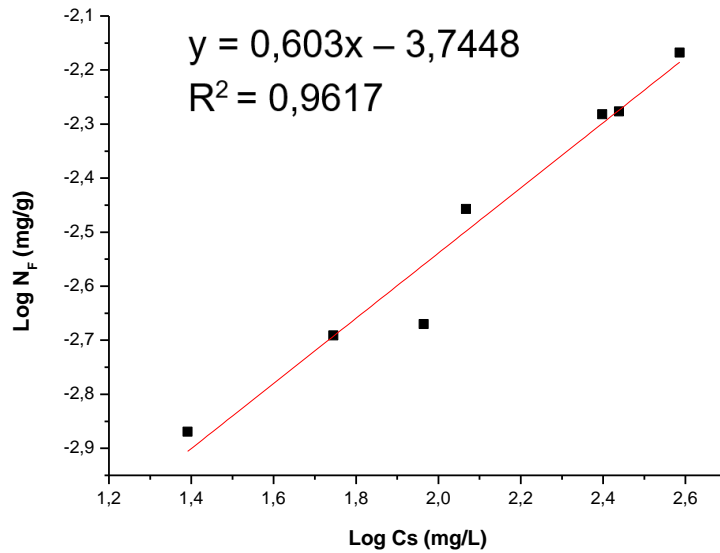
### B) Capacidade máxima - Cobalto (Co)



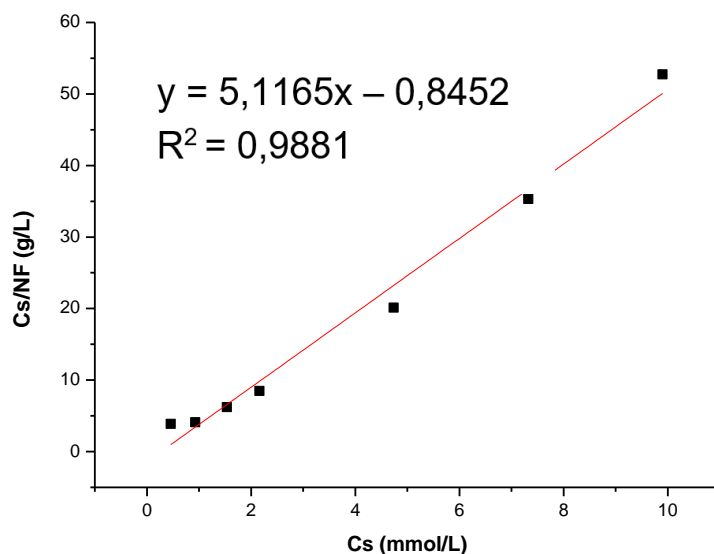
**Figura 12.** Resultados obtidos da Capacidade máxima na sorção dos íons metálicos Cobre (A) e Cobalto (B).

**Fonte.** Próprio autor.

**A) Freundlich - Cobre (Cu)**



**B) Langmuir - Cobalto (Co)**



**Figura 13.** Resultados obtidos da Linearização das isothermas de acordo com os modelos de Freundlich para Cu (A) e Langmuir para Co (B).

**Fonte.** Próprio autor.

Analisando a Figura 13, pode-se observar que, por meio da linearização, os modelos de Freundlich e Langmuir utilizados descrevem de maneira satisfatória o processo de adsorção de Cu(A) e Co(B) para o material desenvolvido. Além de elevado coeficiente de correlação para Cu(II) e para Co(II) respectivamente, 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.

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 ajustam ao modelo de Langmuir, supõe-se que a superfície do adsorvente possua sítios energéticos idênticos e que cada espécie do adsorvato ocupe um único sítio. Conseqüentemente prevê a formação de uma monocamada de cobertura de

adsorbato na superfície do adsorvente (SPINELLI et al, 2005).

## 6 CONCLUSÃO

A funcionalização do PVC com molécula de sulfanilamida em uma única etapa tem se mostrado vantajosa devido ao baixo tempo de reação para a obtenção de produto final, baixo consumo de reagentes, além de se processar com a utilização de água e etanol, garantindo reações livres de solventes tóxicos, sem geração de resíduos.

Os resultados, Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X confirmaram a ocorrência da reação de modificação, evidenciando os grupos que participaram da coordenação da espécie metálica. Por fim, a Determinação de Ponto de Carga Zero ( $pH_{pzc}$ ) foi importante para o conhecimento da faixa de pH que o processo de adsorção é favorecido, já que a carga global da superfície neste intervalo encontra-se próximo à neutralidade.

Os estudos de adsorção comprovaram que o tempo mínimo de contato foi de 40 minutos para os metais Cu e Co, ou seja, uma cinética rápida, alcançando o equilíbrio em poucos minutos de contato.

Em função do pH, os resultados das espécies metálicas cobre (Cu) e cobalto (Co), apresentaram maior adsorção em pH próximo de 6, já que, em pH's inferiores, há uma alta concentração de íons hidrônios, propiciando alta concorrência pelos sítios de adsorção e desta forma, a adsorção não é favorecida.

Após o estudo da linearização das isotermas de adsorção, de acordo com as equações de Freundlich e Langmuir, a capacidade máxima de adsorção para Cu e Co, respectivamente foi de  $0,33 \text{ mmol g}^{-1}$  e  $0,25 \text{ mmol g}^{-1}$ , apresentando concordância através do coeficiente de correlação, concluindo-se

que o processo de adsorção entre o adsorbato e a superfície do material se dá por Quimissorção.

Por fim, podemos concluir através dos estudos realizados nessa pesquisa, que o material (PVC-Sulfanilamida) apresenta propriedades adsorptivas de interesse que o caracteriza como um material com grande potencial para esta finalidade.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RUTHVEN. Principles Adsorption & Adsorption Processes. Fredericton: **John Wiley & Sons**, 1984.

AMARAL Sobrinho, N.M.B.; Costa, L.M.; Oli-veira, C. & Velloso, A.C.X. (1992) Metais pesados em alguns fertilizantes e corretivos. **R. Bras. Ci. Solo**, 16:271-276.

ANICETO, K. C. P.; HORBE, A. M. C. Solos urbanos formados pelo acúmulo de resíduos em Manaus, Amazonas, **Brasil. Acta Amazonica**, v. 42, n. 1, p. 135-148, 2012. <http://dx.doi.org/10.1590/S0044-59672012000100016>.

BRUCE, P. Y. Química Orgânica, volume 1, 4ª ed.; **Pearson Prentice Hall**: São Paulo, 2006

CALMANO, W. Metals in sediments: remobilization and environment hazards. In: Munaawr, m.; DAVE, G., eds. Development and Progress in sediment Quality Assessment: Rationale, Challenges, **Techniques & Strategies**. p.1-33.1996.

CHEN, G.; CHEN, T. SPE speciation of inorganic arsenic in rice followed by hydride-generation atomic fluorescence spectrometric quantification. **Talanta**, v. 119, p. 202-206, 2014.

DA´NA, E.; De SILVA, N.; SAYARI, A. Adsorption of copper on minefunctionalized SBA-15 prepared by co-condensation: kinetics properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 1, p. 454-459, 2011.

FARIAS, M. S. S.; NETO, J. D.; LIMA, V. L. A.; LIRA, V. M.; FRANCO, E. S. Riscos sociais e ambientais devido a presença de metais pesados nas águas superficiais no distrito industrial de mangabeira. **Qualit@s revista eletrônica**, v.6, n.2, 2007.

FRANCO, M. Avaliação da qualidade ambiental no entorno de áreas de mineração e análise da exposição da cianobactéria *Synechococcus nidulans* a oxianions de arsênio, 2014. 111f. **Tese (Doutorado em Ciências)** Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais. 2014.

Frank, R.; Ishida, K.& Suda, P. (1976) Metalsin agricultural soils of Ontario. Can. **J.Soil Sci.**, 56: 181-196.

GOMES, L. A. M.; PADILHA, P. M.; MOREIRA, J. C.; FILHO, N. L. D.; GUSHIKEN, Y. Determination of metal ions in ethanol fuel after preconcentration on a 5-amino-1,3,4- thiadizole-2-thiol modified silica gel. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 5, p. 494-498, 1998.

GUSHIKEN, Y.; SILVA, M-A. Adsorption from solution of  $\text{CoX}_2$  ( $\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  and  $\text{SCN}^-$ ) by silica gel functionalized with imidazolypropyl groups. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 107, n. 1, p. 81-83, 1985.

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

HUANG, C.; XIE, W.; LI, X.; ZHANG, J. Speciation of inorganic arsenic in environmental waters using magnetic solid phase extraction and preconcentration followed by ICP-MS. **Microchimica Acta**, v. 173, n 1-2, p. 165-172, 2011.

ISSA, N. B. et al. Separation and determination of arsenic species in water by selective exchange and hybrid resins. **Analytica Chimica Acta**, v. 706, n. 1, p. 191-198, 2011.

Jardim, W. F. 1983. Metais Pesados, um dano irreparável. **Revista Brasileira de Tecnologia**. Brasília. v 14(2):41-45;

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 the removal 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.; WONDRAČEK, 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), Zn(II), Cd(II), Ni(II) and Pb(II) from water. **Acta Chimica Slovenica**, v. 62, n. 1, p. 111-121, 2015.

KORF, E. P.; MELO, E. F. R. Q.; THOMÉ, A.; ESCOSTEGUY, P. A. V. Retenção de metais em solo da antiga área de disposição de resíduos sólidos urbanos de Passo Fundo –RS. **Revista de Ciências Ambientais**, Canoas, v. 2, n. 2, p. 43-60, 2008.

KUMMER, L.; MELO, F.V.; BARROS, J.Y., AZEVEDO, R.C.J., Extrações sequenciais de chumbo e zinco em solos de área de mineração e metalúrgica de metais pesados, **R. Bras. Ci. Solo**, 35:2005-2018, 2011.

LACERDA, Luiz Drude de; MALM, Olaf. Contaminação por mercúrio em ecossistemas aquáticos: uma análise das áreas críticas. **Estud. av.**, São Paulo , v. 22, n. 63, p. 173-190, 2008.

MACEDO, J. A B. 2002. Introdução à Química Ambiental- Juiz de Fora- MG. 1ed. 487p.

MENEZES, M. L.; MOREIRA, J. C.; CAMPOS, J. T. S. Adsorption of various ions from acetone and ethanol on silica gel modified with 2,3 and 4-aminobenzoate. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 179, n. 1, p. 207-210, 1996.

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

NAKANISHI, K.; TOMITA, M.; KATO, K. Synthesis of amino-functionalized mesoporous silicasheets and their application for metal ion capture. **Journal of Asian Ceramic Societies**, v. 3, n.1, p. 70-76, 2015.

OLIVEIRA, J. S.; JUCÁ, J. F. Acúmulo de metais pesados e capacidade de impermeabilização do solo abaixo de uma célula de um aterro de resíduos sólidos. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 9, n. 3, p. 211-217, 2004. <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-41522004000300007>.

PEREIRA, A.S.; FERREIRA, G.; CAETANO, L.; MARTINES, M.;A.U.; PADILHA, P.M.; SANTOS, A.; CASTRO, G.R. Preconcentration and determination of Cu(II) in a fresh water sample using modified silica gel as a solid-phase extraction adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, p. 399-403, 2010.

RODRIGUES, L.S.A; MALAFAIA, G. Efeitos da exposição ao arsênio para saúde humana, **Rev. Saude.com**; 4(2): 148-159, 2008.

RUTHVEN. Principles Adsorption & Adsorption Processes. Fredericton: **John Wiley & Sons**, 1984.

SISSINO, C. L. S.; MOREIRA, J. C. Avaliação da contaminação e poluição ambiental na área de influência do aterrocontrolado do Morro do Céu, Niterói, Brasil. **Cadernos de Saúde Pública**, Rio de Janeiro, n. 12, p. 515-523, 1996.

SMITH, M. B.; MARCH, J. March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, 6<sup>a</sup> ed.; **Wiley**: Estados Unidos da América, 2007.

SPINELLI, V. A. et al. Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros**, v. 15, n. 3, 2005.

TAN, W. F.; LU, S. J.; LIU, F.; FENG, X. H. J.; HE, Z.; KOOPAL, L. K. Determination of the point of zero charge of manganese oxides with different methods including and improved salt. **Soil Science**, v. 173, p. 277–286, 2008.

TAPASWI, P. K.; MOORTHY, M. S.; PARK, S. S.; HÁ, C-S. Fast, selective adsorption of Cu<sup>2+</sup> from aqueous mixed metal ions solution using 1,4,7-triazacyclononane modified SBA- 15 silica adsorbent (SBA-TACN). **Journal of Solid State Chemistry**, v. 211, p. 191-199, 2014.

WANG, M.; QU, R.; SUN, C.; YIN, P.; CHEN, H. Dynamic adsorption behavior and mechanism of transition metal ions on silica gels functionalized with hydroxyl-or amino- terminated polyamines. **Chemical Engineering Journal**, v. 221, p. 264-274, 2013.