



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Botucatu

Departamento de Ciências Químicas e Biológicas

Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia



PAULA CHIACHIA PASTA

**Síntese e aplicação de policloreto de vinila (PVC) modificado
com extrato da folha de mamona (*Ricinus communis* L.) e
solvente sustentável para remoção de metais do Rio Tietê**

BOTUCATU – SP

2023



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Campus de Botucatu

Departamento de Ciências Químicas e Biológicas

Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia

PAULA CHIACHIA PASTA

**Síntese e aplicação de policloreto de vinila (PVC) modificado
com extrato da folha de mamona (*Ricinus communis* L.) e
solvente sustentável para remoção de metais do Rio Tietê**

Tese apresentada ao curso de Pós-graduação em Biotecnologia do Instituto de Biociências na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” de Botucatu como requisito para a obtenção do título de Doutora em Biotecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro

BOTUCATU – SP

2023

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉC. AQUIS. TRATAMENTO DA INFORM.
DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - CÂMPUS DE BOTUCATU - UNESP
BIBLIOTECÁRIA RESPONSÁVEL: ROSEMEIRE APARECIDA VICENTE-CRB 8/5651

Pasta, Paula Chiachia.

Síntese e aplicação de policloreto de vinila (PVC) modificado com extrato da folha de mamona (*Ricinus communis* L.) e solvente sustentável para remoção de metais do Rio Tietê / Paula Chiachia Pasta. - Botucatu, 2023

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências de Botucatu

Orientador: Gustavo Rocha de Castro
Capes: 90400003

1. Mamona. 2. *Ricinus*. 3. Sustentabilidade. 4. Metais. 5. Extração em fase sólida.

Palavras-chave: Adsorção; Extração em fase sólida; Metais; Rio Tietê; Sustentabilidade.

EPÍGRAFE

“Não espere por grandes líderes; faça você mesmo, pessoa a pessoa. Seja leal às ações pequenas porque é nelas que está a sua força.”

Madre Teresa de Calcutá (Anjezë Gonxhe Bojaxhiu)

AGRADECIMENTOS

Todo o trabalho só foi possível, principalmente, devido à proteção e orientações de Deus e da espiritualidade superior. Sendo assim, é com muita gratidão que reconheço as oportunidades da vida que tive e ainda terei, bem como a saúde plena. Que as bênçãos possam prosseguir nos meus estudos e na vida como um todo. Também desejo que as pessoas ao meu redor possam continuar se esforçando para evoluir e, assim, colher os frutos positivos.

Agradeço, em especial, a meus pais, Maria Aparecida Chiachia Pasta e Wilson Pasta, por constituírem uma família com muito amor, disciplina e respeito. Sempre estarão, nas minhas memórias, todos os ensinamentos e momentos carinhosos que vivenciei e, ainda prezo por construir, com eles. Novamente sou muito grata por me darem o melhor que dispunham para eu me desenvolver como uma cidadã mais consciente, afetuosa e feliz! Desejo sempre honrá-los por meio de minhas palavras e atitudes respeitosas para com todos os seres. Também fazem parte da minha trajetória meus avós maternos, Josepha Maria Chiachia e Antônio Chiachia, além dos avós paternos, Nair Dupas e Arlindo Pasta, que foram fundamentais, cada qual a sua maneira, por me inspiraram com sentimentos de amor, justiça, inovação e trabalho. Assim, faço menção honrosa pela lembrança dos meus avós. Agradeço imensamente à Camila Hipólito Bernardo, parceira de toda a vida, por continuar ao meu lado após anos e fazer com que cada dia e cada momento sejam únicos e motivadores. Nossas conversas e discussões científicas, com certeza, contribuíram para que meus estudos obtivessem mais robustez e embasamentos; da mesma forma, acredito que nossa união e amor intensificam os laços da nossa família, que também inclui o Jack (in memoriam) e a Pipoca, ao me fazerem sorrir toda vez que chegava em casa após um dia intenso de trabalho. Também agradeço aos meus irmãos, Angelo Augusto Chiachia Pasta e Felipe Chiachia Pasta, por serem presentes e lições que Deus colocou em minha vida. Assim como, agradeço pela vida dos meus sobrinhos Lucas Henrique, José Gabriel, Giulia, Daniel, Samuel, e Irís (a caminho), por eu ser a tia mais privilegiada do mundo, pelo carinho que eles têm por mim e eu por eles.

Agradeço também àqueles que fazem parte da família que escolhemos para estarem do nosso lado, também chamados de amigos, sendo eles próximos os passageiros e, que de alguma forma, impactam nossas vidas.

Agradeço a todos docentes, discentes e funcionários do Instituto de Biociências da UNESP de Botucatu, com os quais compartilhei experiências memoráveis durante o período do Mestrado e Doutorado. Gostaria de mencionar a dedicação e o respeito do professor Doutor Gustavo Rocha de Castro que concordou em continuar sendo meu orientador, e ajudando durante todo o caminho, desde o debate de ideias até a execução dos experimentos. Agradeço ainda por ter disponibilizado o laboratório e fazer o possível para o andamento do projeto. Ainda agradeço a compreensão e ensinamentos do professor nos momentos difíceis da pandemia do coronavírus. Tenho certeza que, com o tempo e os esforços, consegui amadurecer tanto nos estudos quanto nas relações com as pessoas. Assim, espero ter colaborado com o grupo de pesquisa e também ter desenvolvido um ambiente amigável entre todos. Desta forma, também quero agradecer aos meus amigos do laboratório desse período, Adrielli, Giliardi e Toncler, não apenas pela contribuição teórica e prática, mas também por proporcionarem momentos de descontração e amizade. Agradeço em especial também aos colegas mais experientes Alexandre de Oliveira Jorgetto, o qual auxiliou a discutir teorias e esclarecer dúvidas mesmo à distância; José Cavalcante Souza Vieira (Zé) pela ajuda no uso dos equipamentos do laboratório e discussão de ideias, além da amizade em conversar sobre a vida e jogar futebol.

Agradeço aos professores que participaram ativamente da Banca Examinadora tanto da Qualificação quanto da Defesa da Tese, sendo que em especial, agradeço à professora Kassandra Sussi Mustafé Oliveira pela amizade desde o período da graduação, bem como por acompanhar meu trabalho e contribuir com observações afetuosas, teorias científicas fundamentadas e planejamento estratégico efetivo para melhoramento da tese. Além disso, agradeço a todos os professores do Departamento de Ciências Químicas e Biológicas pelo exímio trabalho que desenvolvem, especialmente, aos professores que tive mais contato diretamente Margarida Juri Saeki pelo companheirismo de professora/amiga, pela ajuda operacional, pela prontidão para discutir dados e

encontrar soluções; Pedro de Magalhães Padilha pela atenção, bem como conhecimentos e experimentos compartilhados; Valber de Albuquerque Pedrosa pela história de vida e incentivar a dedicação aos estudos. Agradeço a cada professor que também contribuiu com minha formação durante as disciplinas ministradas com maestria e didáticas particulares, as quais eu recordarei pelo resto da vida. Agradeço aos funcionários que estavam direta e indiretamente ligados a mim e que muito facilitaram na parte burocrática, experimental e organizacional, Gabriela Cristina Gomes Valim Athanazio (Gabi) pelas impressões até o momento que trabalhou no departamento como secretária, pelo auxílio com informações e conversas descontraídas; Danielle Fernandes da Silva (Dani) pela atenção e carinho desde o início quando eu ainda só estava na sala ao lado do laboratório, fazendo pesquisas e por se tornar uma amiga; Fábio Henrique Fava (Fabinho) pelo auxílio técnico e pelas conversas sobre a cidade de Botucatu e sobre a vida na natureza.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

Verifica-se a crescente procura por produtos cada vez mais sustentáveis em relação ao desenvolvimento de novos materiais para aplicação em procedimentos de Extração em Fase Sólida (EFS) de metais tóxicos e potencialmente tóxicos. Em virtude da intensa utilização de polímeros à base de policloreto de vinila (PVC), a grande disponibilidade desse material oriundo de resíduos é altamente presente na cadeia produtiva. O PVC possui, na sua estrutura polimérica, átomos de cloro (Cl), os quais podem ser facilmente substituídos em reações orgânicas sem geração de resíduos tóxicos. Um dos objetivos do presente projeto consistiu na modificação do adsorvente à base de PVC com extrato etanólico 70% das folhas de mamona para promover o aumento de sua capacidade adsorptiva, sendo caracterizado por meio das técnicas de Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDX), detectando grupos químicos contendo oxigênio por meio de análises de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Além disso, constatou-se que valores de pH entre 5,0 e 6,0 foram os mais favoráveis para promover a adsorção. Verificou-se que a adsorção foi rápida, obtendo o equilíbrio a partir de 30 minutos, com adsorção máxima a partir de 40 minutos, aplicando-se o modelo de pseudossegunda ordem o qual se ajustou mais adequadamente à isoterma, corroborando com o tipo de quimissorção. Nos experimentos de capacidade máxima de adsorção, foram atingidos os valores máximos de $0,3329 \text{ mmol g}^{-1}$ para cobre, $0,4154 \text{ mmol g}^{-1}$ para cádmio e $0,4590 \text{ mmol g}^{-1}$ para cobalto. O material adsorvente também foi aplicado em ensaios no sistema em fluxo (em coluna) para recuperação dos metais em amostras com padrão conhecido e em amostra do Rio Tietê, obtendo valores significativos para fator de enriquecimento: no caso do cobre (próximo a 20), e valores de recuperação expressivos para cobre (95,5%) e cobalto (77,5%). Tais dados permitem concluir que foram obtidos valores significativos de adsorção e recuperação dos metais analisados tanto nos estudos preliminares, quanto nas aplicações em amostra real do Rio Tietê.

Palavras-chave: Adsorção, Extração em Fase Sólida, Metais, Rio Tietê, Sustentabilidade.

ABSTRACT

There is a growing demand for increasingly sustainable products towards the development of new materials for application in Solid Phase Extraction (SPE) procedures for toxic and potentially toxic metals. Due to the intense use of polymers based on polyvinyl chloride (PVC), the wide availability of this material from waste is highly present in the production chain. The molecule of PVC has chlorine atoms (Cl) in its polymeric structure, which can be easily replaced in organic reactions without generating toxic waste. One of the objectives of the present project was to modify the PVC-based adsorbent with 70% ethanolic extract of castor bean leaves to promote an increase in its adsorptive capacity, characterized by means of Infrared Spectroscopy (FTIR), Resonance Nuclear Magnetic (NMR), X-ray Energy Dispersive Spectroscopy (EDX), detecting oxygen chemical groups through X-ray Excited Photoelectron Spectroscopy (XPS) analyses. Furthermore, it was found that pH values between 5.0 and 6.0 were the most favourable to promote adsorption. It was verified that the adsorption was fast, reaching equilibrium after 30 minutes, with maximum adsorption after 40 minutes, and it was applied the pseudo-second order model, which adjusted more adequately to the isotherm, corroborating the type of chemisorption. In the maximum adsorption capacity experiments, the maximum values of $0.3329 \text{ mmol g}^{-1}$ for copper, $0.4154 \text{ mmol g}^{-1}$ for cadmium and $0.4590 \text{ mmol g}^{-1}$ for cobalt were reached. The adsorbent material was also applied in tests in the flow system (in column) for the recovery of metals in samples with a known pattern and in a sample from the Tietê River, obtaining significant values for the enrichment factor: in the case of copper (close to 20), and significant recovery values for copper (95.5%) and cobalt (77.5%). Such data allow us to conclude that significant values of adsorption and recovery of the analyzed metals were obtained both in the preliminary studies and in the applications in a real sample from the Tietê River.

Keywords: Adsorption, Solid Phase Extraction, Metals, Tietê River, Sustainability.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Possíveis rotas e mecanismos de bioacumulação e biomagnificação dos metais ao longo do tempo.....	22
Figura 2 - Especificação química do Cu (II) em função do pH.....	25
Figura 3 – Diagrama de especificação química do Cd (II) em função do pH.....	26
Figura 4 - Especificação química do Co (II) em função do pH.....	27
Figura 5 – Sistema de funcionamento do método de Espectrometria de Absorção Atômica em chama ou Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS).....	30
Figura 6 – Classificação das isotermas de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada, ou International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).....	32
Figura 7 – Classificação das isotermas por Giles.....	33
Figura 8 – Extração em Fase Sólida (EFS) como método de preparo de amostra para análise de resíduos e contaminantes.....	36
Figura 9 - Estrutura química do policloreto de vinila.....	37
Figura 10 - Esquema de adsorção de íons metálicos pelas partículas de PVC modificado destacando a influencia da vazão e da hidrofobicidade do material.....	38
Figura 11 – Folhas e frutos da mamona.....	39
Figura 12 – Fluxograma do procedimento experimental relacionado ao preparo do material.....	43
Figura 13 – Fluxograma referente à modificação química da superfície do PVC.....	44
Figura 14 – Esquema dos ensaios em batelada simples para posterior quantificação por volumetria de complexação.....	49

Figura 15 – Esquema de titulação utilizando a técnica de volumetria de complexação.....	52
Figura 16 - Representação esquemática do sistema de pré-concentração em fluxo utilizado nos experimentos para adsorção em coluna empacotada.....	53
Figura 17 - Sistema de digestão de amostra utilizando UV.....	55
Figura 18 – Representação da coloração do PVC: a) PVC comercial sem modificação; b) PVC modificado após a funcionalização com extrato etanólico (70%) de folhas de mamona (PVC-EEFM).....	57
Figura 19 – Estudo para determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PZC}) do material funcionalizado (PVC-EEFM) em temperatura ambiente.....	58
Figura 20 – Espectros de infravermelho do PVC, ligante (EEFM) e PVC funcionalizado (PVC-EEFM).....	60
Figura 21 – Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C do PVC funcionalizado (PVC-EEFM).....	62
Figura 22 – Gráfico contendo elementos detectados pela Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) para o PVC funcionalizado (PVC-EEFM) por meio do método Survey.....	63
Figura 23 – Gráfico de <i>high-resolution</i> analisado por XPS para o elemento carbono (C1s).....	64
Figura 24 – Gráfico de <i>high-resolution</i> analisado por XPS para o elemento oxigênio (O1s).....	65
Figura 25 – Gráfico contendo elementos detectados pela Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) para o PVC funcionalizado (PVC-EEFM) por meio do método Survey.....	66
Figura 26 – Micrografias do material PVC modificado (PVC-EEFM) obtidas por MEV.....	67

Figura 27 – Efeito do pH sobre a adsorção de Cu(II), Cd (II) e Co(II) para o PVC funcionalizado (PVC-EEFM).....	70
Figura 28 – Isotermas de adsorção em função do tempo para os íons Cu(II), Cd (II) e Co(II) em meio aquoso.....	71
Figura 29 – Modelo cinético de pseudossegunda ordem aplicado aos metais analisados, Cu (II), Cd (II) e Co (II).....	72
Figura 30 – Isotermas de adsorção de Cu(II), Cd (II) e Co(II) em função da concentração.....	74
Figura 31 – Linearização das isotermas de acordo com o modelo de Langmuir para Cu(II) e Cd(II).....	76
Figura 32 – Linearização da isoterma de acordo com o modelo de Freundlich para o metal Co(II).....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros utilizados para quantificar os metais cobre e cobalto por GFAAS.....	56
Tabela 2 - Concentrações de nitrogênio e enxofre presentes nas folhas de mamona após análise elementar.....	59
Tabela 3 – Resultados de quantificação em porcentagem de massa atômica dos elementos encontrados na amostra PVC-EEFM pelo método Survey.....	64
Tabela 4 – Média dos resultados de quantificação em porcentagem de massa atômica de carbono (C1s) na amostra PVC-EEFM pelo método <i>high-resolution</i> (HR).....	65
Tabela 5 – Média dos resultados de quantificação em porcentagem de massa atômica de oxigênio (O1s) na amostra PVC-EEFM pelo método <i>high-resolution</i> (HR).....	65
Tabela 6 – Elementos determinados pela técnica EDX do PVC-EEFM.....	68
Tabela 7 – Parâmetros obtidos dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem para os metais analisados.....	73
Tabela 8 – Propriedades periódicas dos íons metálicos analisados.....	75
Tabela 9 – Parâmetros obtidos através das equações de Langmuir e Freundlich para os metais analisados.....	77
Tabela 10 – Quantificação dos metais Cu (II) e Co (II) nas amostras do Rio Tietê, separados em controle da amostra filtrada e após fotólise em GFAAS.....	78
Tabela 11 – Aplicação dos parâmetros otimizados no sistema em fluxo para o íon metálico Cu (II) quantificado em FAAS.....	80
Tabela 12 – Aplicação dos parâmetros otimizados no sistema em fluxo para o íon metálico Co (II) em FAAS.....	81

Tabela 13 – Quantificação dos metais Cu (II) e Co (II) na amostra de água do Rio Tietê em GFAAS após aplicação em EFS no sistema em fluxo e resultados do fator de enriquecimento.....	82
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS

C_0	Concentração inicial
C_e	Concentração no equilíbrio do analito na fase líquida
C_{eluato}	Concentração do eluente
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X
EDTA	Ácido Etilenodiaminotetracético
EEFM	Extrato etanólico de folhas de mamona
EFS	Extração em Fase Sólida
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
ETA	Estações de Tratamento de Água
FAAS	<i>Flame Atomic Absorption Spectrometry</i>
FE	Fator de enriquecimento
FTIR	<i>Fourier Transform-Infrared Spectroscopy</i>
GFAAS	<i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i>
ICP-MS	<i>Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometer</i>
ICP-OES	<i>Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry</i>
IFSCUSP	Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
k_1	Constante de pseudo-primeira ordem

k_2	Constante de pseudo-segunda ordem
k_F	Constante de Freundlich
k_L	Constante de Langmuir
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
MAS	<i>Magic Angle Spinning</i>
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MCTI	Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovações
n	Constante de intensidade de adsorção
N_f	Capacidade de Adsorção
ODS	Objetivos de Desenvolvimento Sustentáveis
ONU	Organização das Nações Unidas
PZC	<i>Point Zero Charge</i>
PVC	Policloreto de Vinila
PVC-EEFM	PVC modificado com Extrato Etanólico de Folhas de Mamona
q_e	Quantidade de analito adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio
$q_{\max}$	Capacidade máxima de adsorção
q_t	Quantidade de analito adsorvido por grama de adsorvente no tempo t
RMN	Ressônança Magnética Nuclear
SPE	<i>Solid-PhaseExtraction</i>
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1. Monitoramento de águas naturais contaminadas por metais	21
2.2. Metais tóxicos e potencialmente tóxicos	23
2.2.1. <i>Características gerais do cobre</i>	24
2.2.2. <i>Características gerais do cádmio</i>	25
2.2.3. <i>Características gerais do cobalto</i>	27
2.3. Métodos de separação, pré-concentração e quantificação de metais	28
2.3.1. <i>Métodos de separação e/ou pré-concentração</i>	28
2.3.2. <i>Métodos de quantificação</i>	30
2.4. Adsorção e interações entre adsorvente e adsorvato.....	31
2.5. Utilização de suporte sólido na remoção de metais em amostras aquosas.....	34
2.6. Policloreto de vinila (PVC).....	36
2.7. Ligante: extrato etanólico de folhas de mamona.....	39
3. OBJETIVOS	41
3.1. Objetivo geral	41
3.2. Objetivos específicos	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1. Reagentes e soluções	42
4.2. Coleta e preparo das folhas de mamona	42
4.3. Modificação química da superfície do PVC	44
4.4. Caracterização do PVC funcionalizado	45
4.4.1. <i>Determinação de ponto de carga zero (pH_{PZC})</i>	45
4.4.2. <i>Análise elementar de nitrogênio e enxofre das folhas de mamona</i>	46
4.4.3. <i>Espectroscopia de infravermelho com transformadas de fourier (FTIR)</i>	46
4.4.4. <i>Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (RMN)</i>	47
4.4.5. <i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)</i>	47
4.4.6. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	48
4.4.7. <i>Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDX)</i>	49
4.5. Estudos de adsorção em batelada simples (suspensão)	49
4.5.1. <i>Influência do pH na adsorção dos íons metálicos</i>	50
4.5.2. <i>Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção</i>	50
4.5.3. <i>Determinação da capacidade máxima de adsorção do material</i>	51
4.5.4. <i>Quantificação dos metais por volumetria de complexação</i>	51
4.6. Pré-concentração e melhoramento de íons metálicos em fluxo	53
4.7. Aplicação do sistema de pré-concentração em fluxo em amostra do Rio Tietê e quantificação por GFAAS	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1. Funcionalização do PVC	56
5.2. Caracterização do PVC funcionalizado	57
5.2.1. <i>Determinação do ponto de carga zero (pH_{PZC})</i>	58
5.2.2. <i>Análise elementar de nitrogênio e enxofre das folhas de mamona</i>	59
5.2.3. <i>Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier</i>	59
5.2.4. <i>Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (RMN)</i>	61
5.2.5. <i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)</i>	62
5.2.6. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	67
5.2.7. <i>Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDX)</i>	68
5.3. Estudos de adsorção em batelada simples (suspensão)	69
5.3.1. <i>Influência do pH na adsorção dos íons metálicos</i>	69
5.3.2. <i>Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção</i>	71
5.3.3. <i>Determinação da capacidade máxima de adsorção do material</i>	73

5.4. Quantificação por GFAAS em matriz real do Rio Tietê	78
5.5. Experimentos de adsorção em fluxo contínuo dos íons Cu (II) e Co (II).....	79
5.5.1. <i>Pré-concentração do íon Cu (II)</i>	80
5.5.2. <i>Pré-concentração do íon Co (II)</i>	81
5.6. Aplicação do sistema de pré-concentração em fluxo dos metais Cu (II) e Co (II) em amostra do Rio Tietê.....	81
6. CONCLUSÃO.....	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
APÊNDICES	101

1. INTRODUÇÃO

É possível constatar que ecossistemas têm sido degradados devido ao descarte inadequado de efluentes, contendo substâncias tóxicas e causando consequências graves para a vida no meio ambiente (solo, água e atmosfera) (IBERDROLA, 2022; DE MATOS, 2020; SCHWARZENBACH et al., 2010; RIBEIRO, 2006). Em relação aos resíduos industriais, dos 33 milhões de toneladas produzidos/ano no Brasil, apenas 25% recebem tratamento adequado conforme regulamentações do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (INOVAR AMBIENTAL, 2017). É relevante relacionar também que o elevado índice de industrialização, o crescimento populacional desordenado e a utilização de métodos de produção, que não são sustentáveis, podem ser destacados como fatores responsáveis pelo aumento dos níveis de diversos poluentes (SILVA et al., 2018). Sendo assim, a água e/ou o solo são destinos finais de quase todas as substâncias tóxicas liberadas por atividades antrópicas independentemente das fontes de emissão (DIMPE et al., 2018; ASHTARI et al., 2005). Dentre os poluentes que provocam efeitos deletérios à saúde e que podem estar presentes em resíduos, destacam-se os metais tóxicos e potencialmente tóxicos, produtos farmacêuticos, pesticidas, corantes, entre outros contaminantes emergentes (BRASIL, 2013). Dentre todos os tipos de poluentes mencionados, os íons metálicos como cobre, níquel, cádmio, mercúrio, cobalto, chumbo, entre outros, têm sido objeto de estudo de pesquisas científicas nas últimas décadas. Além dos efeitos deletérios sobre a saúde, a característica comum a todos os íons metálicos, de não degradabilidade, também é um agravante em relação a sua presença e acumulação no meio ambiente. Como consequência, tais elementos podem permanecer no ambiente e participam de inúmeras reações, nas quais espécies mais tóxicas podem ser produzidas (MARTINS et al., 2013).

Desta forma, devido à dificuldade de remoção desses contaminantes em Estações de Tratamento de Água (ETA), torna-se importante a utilização de alguns métodos como co-precipitação, troca iônica, extração líquido-líquido e extração em fase sólida para promover a descontaminação de recursos hídricos (DIAS et al., 2019; ALMEIDA et al., 2016; HAMROUNI et al., 2013; JARDIM, 2010; QUEIROZ et al., 2001). Especificamente, é possível classificar

a Extração em Fase Sólida (EFS) como sendo uma das técnicas mais promissoras em função do baixo custo geral dos adsorventes e menor consumo de solventes orgânicos (HU et al., 2021; AZZOUZ et al., 2018), podendo ser realizada com o uso de materiais naturais ou sintéticos. De tal maneira que diversos trabalhos foram desenvolvidos e publicados, utilizando sílicas, aluminas, quitosana e celulosas modificadas, além de materiais naturais, também classificados como biossorventes, a fim de serem empregados em procedimentos de EFS, visando a remoção de metais de amostras aquosas por permitirem modificação química em sua superfície devido à existência de grupos hidroxila (-OH) (IVASSECHEN, 2016; JORGETTO et al., 2015; PRADO & AIROLDI, 2001). De maneira complementar, o PVC também pode ser utilizado como suporte sólido, em tais experimentos como sendo um material com capacidade de adsorção superior à média encontrada, na literatura, após funcionalização. Outra vantagem do uso do PVC é a possibilidade de funcionalização do suporte sólido utilizando água e etanol como solvente. Assim, este estudo apresentou como proposta otimizar o procedimento de síntese/modificação da superfície do material, utilizando um ligante natural com características de interesse para a funcionalização a fim de diminuir a hidrofobicidade do material. Tal objetivo pode ser alcançado ancorando e/ou incorporando, na superfície do suporte, moléculas polares e que apresentem grupos orgânicos capazes de complexar/coordenar íons metálicos em solução. Também é objetivo deste projeto aplicar o procedimento de EFS em matriz real do Rio Tietê para promover a remoção dos metais na amostra aquosa.

Considerando, o descarte do PVC e os danos causados pelos metais na saúde, além da necessidade de monitoramento ambiental de efluentes/águas naturais e a busca por alternativas de tratamento, o presente trabalho propõe o desenvolvimento e aplicação de PVC funcionalizado com extrato etanólico das folhas de mamona (PVC-EEFM) em procedimentos de EFS para remoção dos íons cobre (II), cádmio (II) e cobalto (II) de amostras aquosas e do Rio Tietê.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

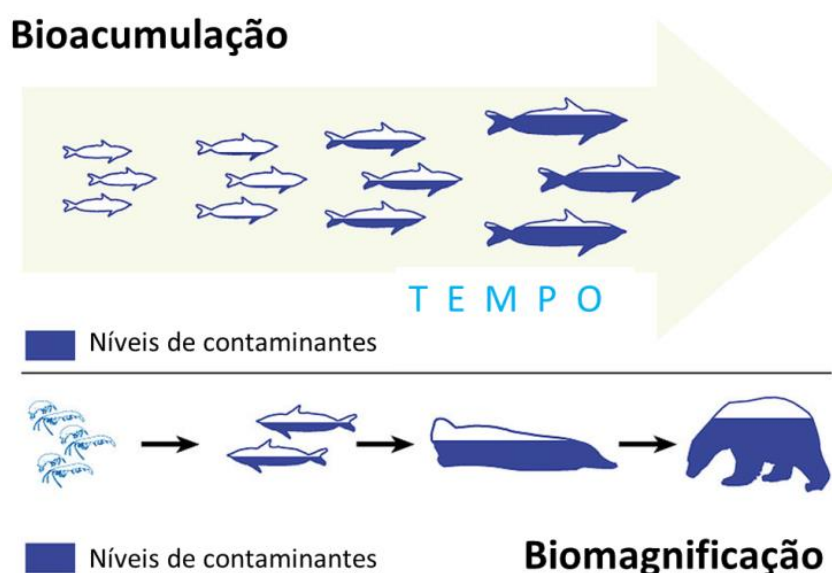
2.1 Monitoramento de águas naturais contaminadas por metais

A consciência ambiental representa um tema relevante que deve ser considerado em debates, políticas públicas e projetos de ação os quais possam atender às metas relacionadas à sustentabilidade dos recursos do planeta. Especificamente, a água consiste em um recurso natural, também classificada como bem jurídico, econômico e social; além de ser 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 (CAPELLARI & CAPELLARI, 2018; RODRIGUES, 2008). Verifica-se que o crescente entendimento do termo sustentabilidade por parte de empresas, governos e sociedade tem contribuído para busca de soluções inovadoras para diferentes tipos de problemas ambientais, como por exemplo, tratamento de efluentes, resíduos e/ou águas contaminadas por metais. Além disso, em âmbito internacional, a Declaração Universal dos Direitos da Água, redigida pela Organização das Nações Unidas (ONU), em 1992, preconizou que o futuro da humanidade depende da preservação da natureza e dos recursos naturais, sendo que a água é um dos elementos primordiais e indispensáveis à manutenção da vida na Terra, seja animal, vegetal ou humana (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS, 1992). De maneira contínua e atualizada, o presente projeto está alinhado com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentáveis (ODS) da ONU, especialmente o ODS 6, sobre “Água potável e saneamento”, contribuindo com o indicador sobre o tratamento seguro de águas residuais doméstica e industrial (ONU, 2022).

É possível diagnosticar a crescente contaminação de águas naturais em compartimentos ambientais (oceanos, rios e lagos) por agentes biológicos e químicos, desde o início da revolução industrial, e o problema sendo agravado com o crescimento da população e aumento da demanda por produtos industrializados (FERRADOR et al., 2017; RODRIGUES, 2008). Dentre os diversos aspectos de contaminação ambiental resultante de atividades industriais, agrícolas e urbanas, a poluição por metais tóxicos pode ser classificada como prejudicial devido a sua elevada resistência à degradação,

toxicidade em baixas concentrações e potencial de bioacumulação no sistema aquático, além de biomagnificação quando há acúmulo progressivo de substâncias de um nível trófico para outro ao longo da cadeia alimentar conforme evidenciado na Figura 1 (NEGRÃO et al., 2021; AHMAD et al, 2014; MARENGONI et al., 2013; REEVE, 2002).

Figura 1 – Possíveis rotas e mecanismos de bioacumulação e biomagnificação dos metais ao longo do tempo.



Fonte: NATIONAL GEOGRAPHIC, 2022.

Assim, observa-se que a liberação de metais por meio de atividades humanas para o ambiente tem se intensificado ao longo dos anos (OLOWOYO et al, 2012), sendo que suas concentrações são gradualmente aumentadas e consequentemente absorvidas pelos organismos e/ou no sedimento (VOIGT et al., 2016; ARAI et al, 2007). Os metais podem ser classificados como contaminantes inorgânicos, poluentes e capazes de alterar as características físicas, químicas ou biológicas de águas naturais, ar, solo, plantas e alimentos (KARNITZ JÚNIOR, 2007), podendo ser absorvidos em sedimentos fluviais ou acumulados em organismos bentônicos, às vezes em níveis tóxicos (ARAI et al, 2007), além de contaminar a cadeia alimentar por meio da lixiviação para águas subterrâneas ou pela absorção vegetal e bioacumulação (BATISTA & FREIRE, 2010), sendo associados à neurotoxicidade, nefrotoxicidade e hepatotoxicidade em seres humanos (JUNIOR et al., 2009).

No Brasil, o Ministério do Meio Ambiente é representado pelo CONAMA. A resolução N° 357 do CONAMA, de 17/03/2005, atualizada para N° 430/2011, 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, 0,001 mg L⁻¹ para cádmio total e 0,05 mg L⁻¹ para cobalto total (BRASIL, 2005). Mesmo com ações governamentais para frear a ocorrência de catástrofes ambientais, as emissões de poluentes ainda persistem e causam preocupação à sociedade.

2.2. Metais tóxicos e potencialmente tóxicos

Quanto à contaminação da água por metais, observa-se o acúmulo de metais tóxicos e potencialmente tóxicos em plantas, peixes e sedimentos (HASHIM et al., 2014; CASTRO et al., 2011). Tais metais pertencem ao grupo dos poluentes mais prejudiciais ao ecossistema, visto que podem causar danos relacionados à poluição ambiental (BAIRD & CANN, 2011; REEVE, 2002). Quando lançados na água, os metais agregam-se a outras espécies químicas, sendo capazes de formar diversos tipos de moléculas, as quais apresentam diferentes efeitos deletérios nos organismos dependendo do grau de absorção pelos mesmos. (MARTINS et al., 2013). Além destes efeitos, a bioacumulação e biomagnificação também são condições nas quais os metais tóxicos e potencialmente tóxicos podem ser submetidos. A bioacumulação se refere ao efeito cumulativo de poluentes que são absorvidos pelos organismos (MARENGONI et al., 2013), enquanto que a biomagnificação consiste em um fenômeno que ocorre quando há acúmulo progressivo de substâncias de um nível trófico para outro ao longo da teia alimentar (SCHILLER et al., 2017; REEVE, 2002), fazendo com que os predadores de topo tenham maiores concentrações desses poluentes do que suas presas (AMADO-FILHO & PFEIFFER, 1998).

É possível classificar os metais como potencialmente tóxicos e tóxicos, ou ainda essenciais e não essenciais, cujos termos são atribuídos em relação às funções biológicas os quais desempenham (SPIRO et al., 2009). Os elementos essenciais participam do metabolismo nos organismos. Assim,

quando o suprimento de um metal é insuficiente, ele limita o desenvolvimento do organismo, mas, por outro lado, quando em excesso, ele exerce efeitos tóxicos e o desenvolvimento do organismo em questão, é novamente inviabilizado. Baseando-se nesta classificação, é importante ressaltar que existem limites de doses para todos os elementos essenciais e os mesmos variam conforme o elemento (SPIRO et al., 2009), como por exemplo, ferro (Fe), cobre (Cu), cobalto (Co), cromo (Cr), manganês (Mn) e selênio (Se) são metais essenciais que atuam nas rotas metabólicas, além de fazerem parte de algumas proteínas e vitaminas, tais como, a Fe-hemoglobina e vitamina B12.

Em contrapartida, os elementos não essenciais, tais como arsênio (As), cádmio (Cd), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg), geralmente são tóxicos em qualquer concentração, pois não apresentam qualquer função biológica conhecida para qualquer organismo (MOLINARI, 2014). É possível identificá-los em alimentos (vegetais de folhas, grãos e cereais), além de se apresentarem como subprodutos (BORGES et al., 2016). Esses contaminantes podem ser ingeridos pelo organismo por vias digestivas e respiratórias e/ ou via dérmica; podendo ocasionar toxicidade aguda. Além disso, alguns destes metais podem causar toxicidade crônica, e assim, causando alterações mitocondriais e inibição enzimática devido à afinidade por proteínas (DE LIMA et al., 2013; PERAZA et al, 1998; COBO et al., 1995).

2.2.1. Características gerais do cobre

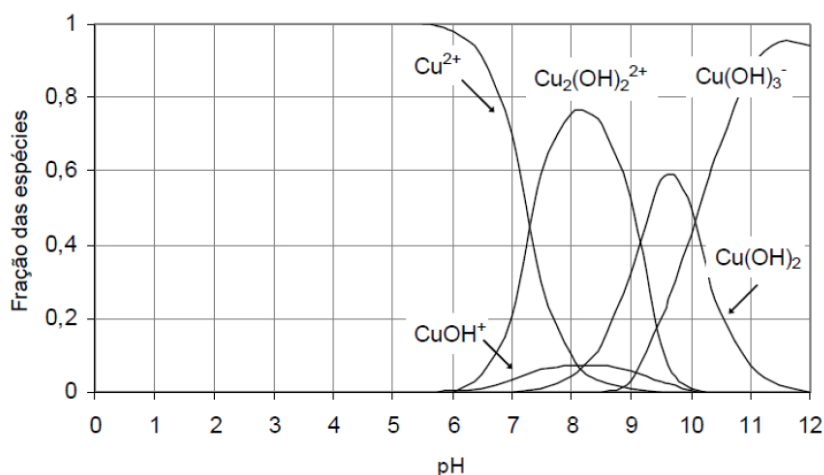
É possível encontrar o metal cobre na natureza em diversos minerais, tais como CuS , CuS_2 , CuFeS_2 e $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (CORRÊA, 2006). Na indústria de equipamentos elétricos, o cobre é amplamente utilizado, além de ser empregado na fabricação de tubulações para água quente e gás, utensílios domésticos e moedas (MOREIRA, 2010). Conforme explicado anteriormente, é um metal essencial em baixas concentrações para os organismos vivos, atuando no metabolismo basal, no metabolismo do nitrogênio e no metabolismo secundário das plantas, estando presente em algumas enzimas como tirosinase, galactase, oxidase do ácido ascórbico e das monoaminas (CASTRO, 2003). Sua deficiência está associada à anemia, redução de neutrófilos e anormalidades ósseas, ao passo que, em altas concentrações, torna-se tóxico podendo provocar diarreia e dores de cabeça. Se ingerido em

doses elevadas, podem causar problemas renais, danos no fígado, vômitos e, dependendo da sensibilidade do organismo, pode causar a morte (AJMAL et al., 1998; MARCANTONIO, 2005).

Embora o cobre seja um componente de várias metaloenzimas importantes no metabolismo das catecolaminas e do ferro no organismo humano, além de participar na síntese da hemoglobina, colágeno e elastina, bem como, na remoção de radicais livres, uma exposição excessiva pode levar a inibição da enzima acetilcolinesterase, além de apresentar efeitos mutagênicos, genotóxicos e citotóxicos (ANCIAL & ROMÃO, 2016; JUNQUEIRA & CARNEIRO, 2012).

Outro fator importante a se considerar é que o metal cobre pode ser encontrado na forma livre até o pH 6 em meio aquoso. Sendo assim, a especiação interfere na mobilidade, biodisponibilidade e toxicidade de um metal, sendo que, os efeitos tóxicos causados pela espécie metálica estão relacionados à espécie livre em solução (Figura 2).

Figura 2 - Especiação química do Cu (II) em função do pH.



Fonte: BUENO, 2007.

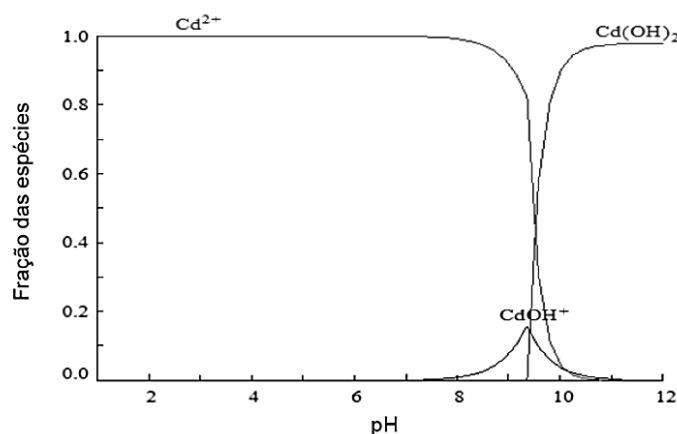
2.2.2. Características gerais do cádmio

O cádmio é um metal que não existe naturalmente em nenhum organismo e também não desempenha funções nutricionais ou bioquímicas; portanto, a presença deste metal em organismos é prejudicial em qualquer concentração. Tal metal é utilizado em galvanoplastia, fundição, pigmentos, fabricação de plásticos, mineração e metalurgia (GUPTA & RASTOGI, 2008;

DING et al., 2012). Outra fonte de contaminação do metal, no ambiente, consiste na disposição por incineração de resíduos de materiais que contém cádmio presente em pilhas e baterias (baterias níquel-cádmio), na galvanoplastia e em pigmentos (BAIRD & CANN, 2011). A maior parte da absorção de cádmio por seres humanos, por sua vez, é proveniente da ingestão de vegetais e grãos. Além disso, os fumantes são expostos a altas doses por causa da alta concentração desse elemento nas folhas de tabaco. (SPIRO et al., 2009). O acúmulo deste metal em solos agrícolas pode acarretar em níveis alarmantes nos alimentos que habitualmente são ingeridos, sendo que a entrada principal de cádmio no solo ocorre, principalmente, por deposição de partículas suspensas no ar e aplicação de fertilizantes comerciais contendo fosfato, que apresentam cádmio como contaminante do minério de fosfato. (SPIRO et al., 2009). Como efeitos toxicológicos por ingestão, os sintomas compreendem alta pressão sanguínea, danos nos rins, destruição das células vermelhas do sangue e câncer (INABAA et al., 2005). Com o passar do tempo e exposição crônica ao cádmio, este se liga à proteína metalotioneína, a qual apresenta alta concentração nos rins com o acúmulo e armazenamento no organismo, podendo causar danos irreversíveis (SPIRO et al., 2009; RISSO-DE FAVERNEY et al., 2001).

Além disso, em função do pH, o cádmio pode ser encontrado em diferentes estados de oxidação. Como espécie iônica, o cádmio pode ser encontrado até o pH 9 em meio aquoso (Figura 3).

Figura 3 – Diagrama de especiação química do Cd (II) em função do pH.



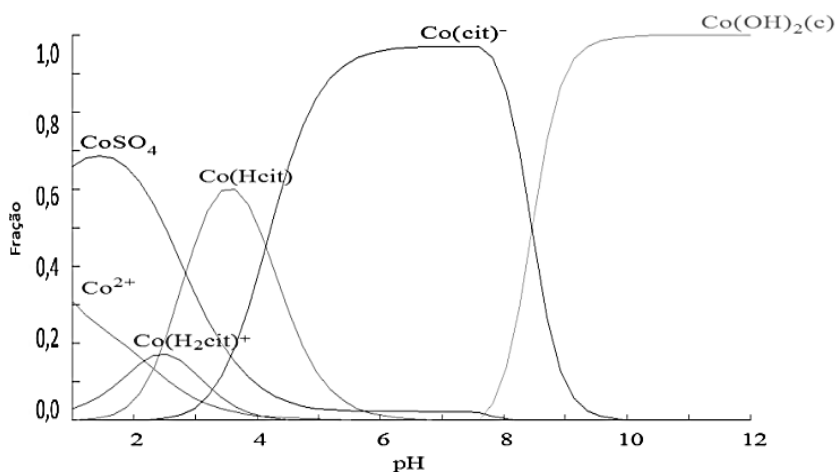
Fonte: SANTOS et al., 2014.

2.2.3. Características gerais do cobalto

O cobalto (Co) consiste em um metal branco-acinzentado com propriedades magnéticas semelhantes ao ferro e ao níquel (ALVES & ROSA, 2003). Este metal não oxida a temperatura ambiente, sendo que a maioria dos compostos de cobalto está disponível no seu estado Co^{2+} (LAUWERYS & LISO, 1994). Além disso, é encontrado na forma de minérios com lineaita (Co_3S_4), esmaltita (CoAs_2), cobaltita ($\text{CoS}_2 \cdot \text{As}_2$) e eritrita ($3\text{CoO} \cdot \text{As}_2\text{O}_5 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) (ALMEIDA, 2012). É amplamente utilizado na produção de ligas metálicas, sendo que sua 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. Outra aplicação consiste em sua utilização como catalisador na indústria química, na indústria de óleos sob a forma de sais, além de pigmento na indústria de cerâmica (ALVES & ROSA, 2003).

Tanto a deficiência quanto o excesso de cobalto podem levar à doença ou à morte, com isso, o cobalto é um metal essencial para o organismo (ALMEIDA, 2012), além de ser um micronutriente encontrado em pequenas concentrações nas plantas, bem como está presente na vitamina B12 (ALVES & ROSA, 2003; CORRÊA, 2006). No caso de especiação química do cobalto, o metal pode ser encontrado em diferentes estados de oxidação, sendo que a espécie iônica está presente na solução aquosa em valores de pH mais ácidos (Figura 4).

Figura 4 - Especiação química do Co (II) em função do pH.



Fonte: AMANCIO et al., 2016.

2.3. Métodos de separação, pré-concentração e quantificação de metais

2.3.1. Métodos de separação e/ou pré-concentração

Previamente à quantificação dos metais tóxicos ou potencialmente tóxicos em amostras aquosas, geralmente é necessário realizar etapas de separação e/ou pré-concentração. Além disso, devido à complexidade das matrizes analisadas em amostras ambientais, podem existir dificuldades em determinar os metais pelo fato de estarem presentes em concentrações baixas e até mesmo em níveis traços ($\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1}). Assim, a inserção dessas etapas, no processo analítico, isto é, que o metal seja submetido à pré-concentração, elimina interferências contidas na amostra (ANTHEMIDIS et al., 2002). A fim de se realizar a separação e/ou pré-concentração dos metais, os métodos ou técnicas analíticas mais frequentemente utilizados são a precipitação, extração líquido-líquido e técnica de Extração em Fase Sólida (EFS), tais como, troca iônica e adsorção (AYDIN & SOYLAK, 2007; ROCHA, 2005; TEIXEIRA, 2004).

Quanto à técnica de precipitação, esta se baseia na separação de fases, sendo a completa precipitação e separação do precipitado da solução mãe por sedimentação ou filtração (ROCHA, 2005; JIMENEZ et al., 2004). Observa-se que a vantagem dessa técnica consiste por ser simples e de baixo custo, no entanto, o processo de separação não se apresenta efetivo totalmente, uma vez que pode ocorrer contaminação do sistema e a perda do analito em função do uso de filtro (CASARIN, 2014; AYDIN & SOYLAK, 2007).

A troca iônica, por sua vez, é recomendada para o tratamento de soluções diluídas, visto que o polímero orgânico, que contém grupos funcionais, apresenta a característica de ser totalmente insolúvel em fase aquosa. Tal processo utiliza resinas sintéticas as quais propiciam a troca iônica, além de sequestrarem os íons metálicos presentes em solução, por meio de reação química, sendo que tais íons se acumulam em sua estrutura. Desta forma, apresenta, como vantagem, a alta capacidade de regeneração, porém demanda um alto custo de investimento inicial e manutenção (ROCHA, 2005).

Na extração líquido-líquido, a amostra sofre partição entre duas fases imiscíveis (orgânica e aquosa). De tal modo que a eficiência da extração está

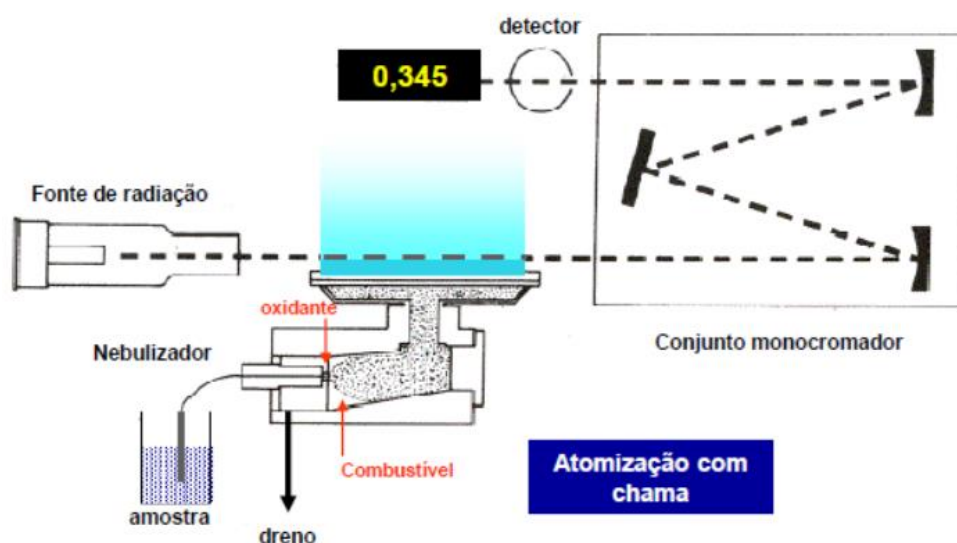
relacionada à afinidade do soluto pelo solvente de extração, da razão das fases e do número de extrações. Embora seja eficiente na remoção de interferentes e na pré-concentração de analitos, o processo de extração líquido-líquido possui, como desvantagens, ser lento, além de gerar grandes volumes de resíduos de solventes orgânicos (CARASEK et al., 2002; QUEIROZ et al., 2001).

Conforme exemplificado nos métodos anteriores, verifica-se que apresentam diversas desvantagens e são ineficientes na remoção em baixa concentração de íons metálicos, além do que podem gerar resíduos tóxicos e possuem baixa aplicação a alguns poluentes. Diferentemente dos métodos citados, a técnica de EFS separa o analito da matriz, garantindo uma determinação mais segura do metal analisado, eliminando, assim, outros componentes da amostra que podem interferir na determinação, além de ser um método adequado como pré-etapa visando à determinação de íons metálicos em baixa concentração. A técnica de EFS, do inglês *Solid Phase Extraction* (SPE), baseia-se na separação líquido-sólido conforme os princípios da cromatografia líquida de baixa pressão, a saber, adsorção e troca iônica (JARDIM, 2010). Tal processo é econômico e efetivo, e tem sido empregado para separação e pré-concentração de íons metálicos, remoção de corantes, odores e poluentes orgânicos. Desta forma, 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, além de fácil recuperação dos metais adsorvidos, como ainda, existe a possibilidade de reutilizar o suporte sólido (SILVA, 2018). O processo de EFS é composto por uma fase sólida (material adsorvente/suporte sólido) dispersa na solução da amostra (sistema em batelada simples) onde o sólido adsorvente é colocado em contato com a amostra e o sistema é mantido sob agitação, sendo que, posteriormente, as fases são separadas por filtração, ou centrifugação (ROCHA, 2005). O outro método da EFS é caracterizado pelo empacotamento do material adsorvente em uma coluna (leito fixo) a qual é submetida à percolação da amostra. Em seguida, utiliza-se uma solução eluente para dessorver os metais que serão analisados (POOLE, 2003). Tal solução pode ser percolada na coluna por meio de força gravitacional ou bomba peristáltica (ROCHA, 2005).

2.3.2. Métodos de quantificação

Dentre as técnicas instrumentais para quantificação dos íons metálicos, destacam-se a 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) (WONDRACEK et al., 2016. TEIXEIRA, 2004). Tais técnicas apresentam alto custo de instalação e operação, exceto a FAAS (Figura 5) que possui como vantagem o baixo custo em relação às outras técnicas, sendo possível realizar a determinação em níveis traços, desde que os procedimentos de pré-concentração sejam aplicados às amostras antes da análise, sendo fundamental para atingir os valores de detecção e quantificação do equipamento (JARDIM, 2010). Assim em alguns casos, nos quais a concentração dos metais é muito baixa, as amostras precisam ser pré-concentradas previamente e, para isso, o método mais utilizado é a EFS, a qual apresenta baixo risco de contaminação das amostras (IVASSECHEN, 2016; CAMEL, 2003).

Figura 5 – Sistema de funcionamento do método de Espectrometria de Absorção Atômica em chama ou *Flame Atomic Absorption Spectrometry* (FAAS).



Fonte: SILVA, 2009.

Além dos métodos anteriores, a técnica de volumetria de complexação se baseia na formação de complexos, no qual um ligante atua como doador de elétrons (base de Lewis) reagindo com um íon metálico (receptor de pares de elétrons, ou também classificado como ácido de Lewis) por meio de ligações covalentes, e assim, formando um complexo. O ligante mais utilizado é o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) o qual reage com estequiometria 1:1 com os íons metálicos, não importando a carga do íon (SCHWARZENBACH & FLASCHKA, 1969). Contudo, as desvantagens dos métodos clássicos se deve pelo fato apresentarem limitações na seletividade e por conferirem baixa capacidade de detecção de diversos elementos para a análise das matrizes. No caso de matrizes em que a concentração dos metais é relativamente alta, é possível aplicar os métodos clássicos de análise (SCHWARZENBACH & FLASCHKA, 1969).

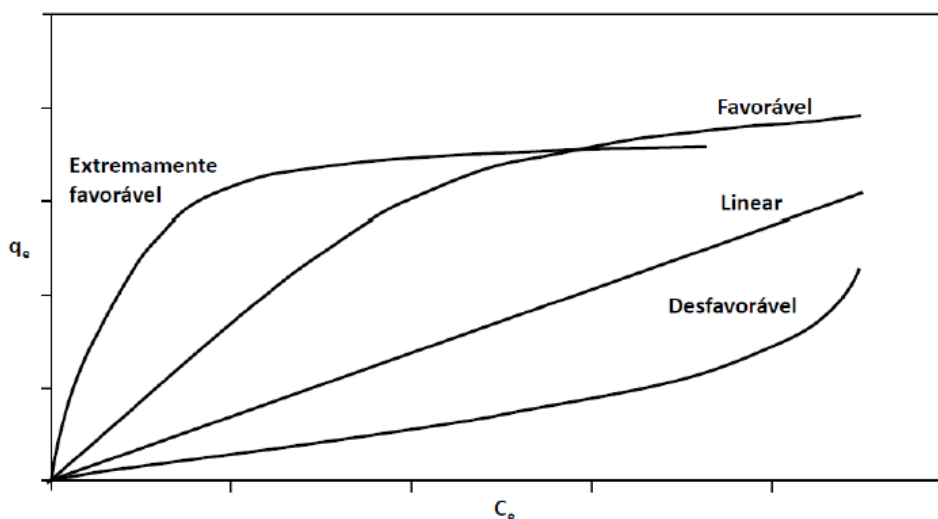
2.4. Adsorção e interações entre adsorvente e adsorvato

A adsorção caracteriza-se como sendo um processo de transferência de massa, na qual é estudada a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias presentes na fase líquida ou gasosa (NASCIMENTO et al., 2014). O material no qual ocorre a adsorção é denominado adsorvente e a substância adsorvida é denominada adsorvato. De acordo com a natureza da interação entre adsorvente e adsorvato, é possível classificar os fenômenos de adsorção em aqueles de natureza química ou física (KUROKI, 2013; BONIOLO, 2008). Adsorção física ou fisissorção é caracterizada por ligações fracas entre o adsorvente e o adsorvato como as ligações de Van der Waals e as forças eletrostáticas, não ocorrendo alterações na natureza do material (CASTRO, 2003). Nesse caso, o processo de adsorção é reversível, e a energia de adsorção é menor que 20 kcal mol^{-1} , sendo comparado com as das transformações físicas como a condensação. Neste processo, a adsorção ocorre em multicamadas. Já a adsorção química, ou quimissorção, é caracterizada por ligações covalentes ou de coordenação, que envolvem a troca ou partilha de elétrons entre o adsorvato e a superfície do adsorvente. Assim, nesse caso, ocorre modificação química da superfície do adsorvente (SOUSA et al., 2007). A energia envolvida no processo de adsorção química é maior que 20 kcal mol^{-1} , comparado às reações químicas.

Com isso, o processo de adsorção é irreversível e a adsorção ocorre em monocamada (NASCIMENTO et al, 2014; KUROKI, 2013).

É relevante ressaltar que o processo de adsorção pode ser afetado por fatores como: a estrutura molecular, o tamanho da partícula do material adsorvente, a solubilidade do adsorvato, o pH do meio, o tempo de contato e a temperatura. Assim, as isotermas de adsorção fornecem informações da partição da massa entre duas fases à temperatura constante. Os dados experimentais transcritos no gráfico de q_e versus C_e , conforme observado na Figura 6, apresentam informações a respeito das propriedades adsortivas do material, sendo que, a isoterma linear indica uma relação direta entre a quantidade de adsorvato adsorvido na fase sólida e a sua concentração em solução. Assim, quanto maior é a quantidade de adsorvato retido no adsorvente, maior será a adsorção. Logo, as isotermas com concavidade voltada para baixo são consideradas ideais para a adsorção, pois uma grande quantidade de adsorvato adsorve em uma pequena quantidade de adsorvente e as isotermas não ideais possuem concavidade voltada para cima, possuindo menor capacidade de adsorção em baixas concentrações de analito na solução em equilíbrio com a quantidade adsorvida (NASCIMENTO et al., 2014).

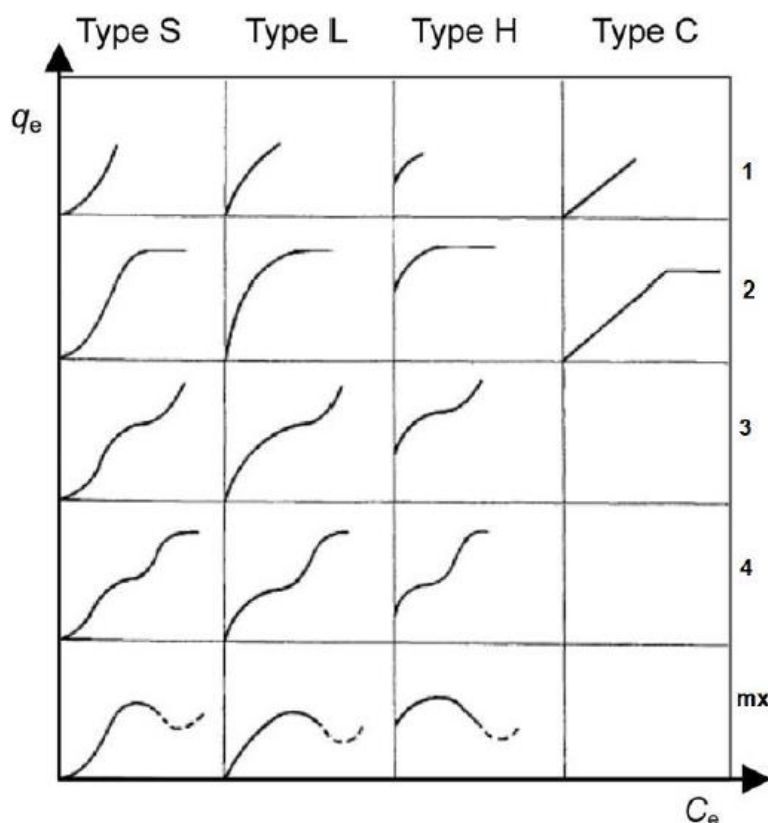
Figura 6 – Classificação das isotermas de acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada, ou *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC).



Fonte: NASCIMENTO, et al., 2014

Conforme proposto por Giles e colaboradores (1960), existe uma classificação de acordo com os diferentes tipos de isotermas de adsorção sólido-líquido, sendo que, estas isotermas são categorizadas em classes e subgrupos como ilustrado na Figura 7.

Figura 7 – Classificação das isotermas por Giles.



Fonte: GILES, et al. 1960.

A isoterma do tipo S (*Spherical*) apresenta uma curvatura linear e convexa, sendo que, a adsorção inicial é baixa, aumentando à medida que o número de moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente aumenta. Já a isoterma do tipo L (*Langmuir*) possui curvatura não linear e côncava, de tal modo que o analito possui alta afinidade pelo adsorvente; assim, o aumento da concentração do analito, diminui a disponibilidade dos sítios de adsorção. A isoterma do tipo H (*High affinity*), por sua vez, apresenta elevada afinidade do adsorvente pelo analito; enquanto que o tipo C (*Constant partition*) possui uma partição constante do analito entre a solução e o adsorvente (GILES et al., 1960). Em relação aos subgrupos, a isoterma do subgrupo 1, indica que a

quantidade adsorvida do analito é proporcional à concentração do analito na solução. No subgrupo 2, a isoterma apresenta a saturação da superfície, sendo que, a velocidade de adsorção se iguala a velocidade de dessorção. Enquanto que, nos subgrupos 3 e 4, a isoterma apresenta um aumento após o ponto de inflexão, indicando a formação de multicamadas do analito na superfície do adsorvente. Por fim, a isoterma do subgrupo *mx* possui um máximo de adsorção numa concentração elevada do analito, sendo que, ao longo do tempo a adsorção diminui (OLIVEIRA, 2013; GILES et al., 1960). Desta forma, os modelos de adsorção são aplicados para facilitar a interpretação dos dados experimentais, assim como, relevantes para compreender o mecanismo de adsorção. Os modelos mais utilizados de adsorção são os modelos de Langmuir e o Freundlich (NASCIMENTO et al., 2014; PAN et al., 2013; SOUZA et al., 2012; NGAH & HANAFIAH, 2008).

2.5. Utilização de suporte sólido na remoção de metais em amostras aquosas

O tema relacionado à modificação de polímeros, orgânicos e inorgânicos, desenvolvidos para diversas finalidades, tem sido cada vez pesquisado e aplicado em produtos nas últimas décadas. O principal foco dos estudos envolve modificações superficiais, as quais apresentam a capacidade de transformar e/ou melhorar as propriedades do material, visando finalidades específicas (GHAEDI et al., 2013; EVANGELISTA et al., 2007; PYRZYŃSKA & TROJANOWICZ, 1999).

Devido a algumas características dos suportes sólidos à base de sílica e celulose, como por exemplo, grande disponibilidade, fácil obtenção, elevada área superficial (no caso da sílica) e possibilidade de modificação de suas superfícies, tais materiais foram amplamente estudados. Em relação à modificação de superfície destes materiais, a maioria dos trabalhos publicados relata o uso de agentes responsáveis pela cloração, sendo esta a primeira etapa envolvida no processo (CHEAH et al., 2016; SILVA FILHO et al., 2013; CASTRO et al., 2008). Para se realizar a etapa da cloração, os alcóxidos são os agentes mais empregados, porque reagem facilmente com grupos hidroxila (OH) existentes na superfície dos suportes sólidos. Além disso, estas reações

são realizadas com solventes orgânicos, na ausência de água, em elevadas temperaturas e ainda, sob atmosfera de nitrogênio (GHAEDI et al., 2013; JORGETTO et al., 2013). Na segunda etapa, ocorre o ancoramento da molécula contendo grupos de interesse (bases de Lewis e/ ou grupos complexantes) na superfície clorada, sendo também realizada em condições similares na escala laboratorial conforme demandas. Assim, verifica-se que o custo é extremamente alto, visto que são necessários reagentes de elevada pureza, tanto para síntese quanto para modificação a fim de se buscar um elevado rendimento no processo.

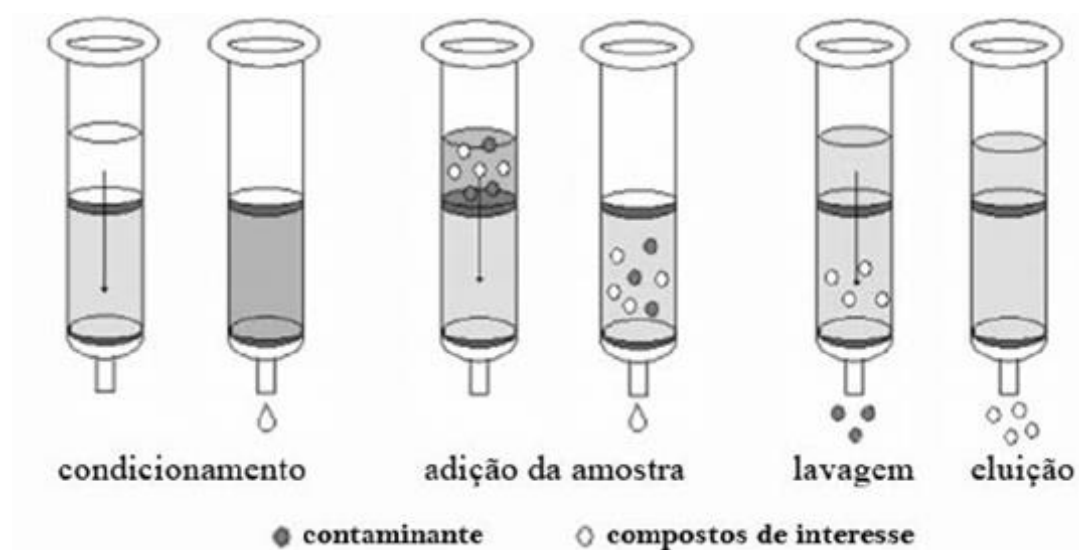
De maneira complementar, adsorventes naturais (biomassa) são alternativas viáveis em relação ao caráter sustentável e econômico ao se comparar aos adsorventes sintéticos, uma vez que os biossorventes podem ser facilmente preparados e não são necessárias reações para ancoramento de moléculas complexantes. De tal modo que, nestes materiais, grupos químicos funcionais existentes em sua estrutura atuam como sítios de adsorção para íons metálicos em solução. Diversas fontes de biomassa já foram investigadas para este propósito, como por exemplo, grama (HOSSAIN et al., 2012), palha de arroz (NHAPI et al., 2011), palha de milho (SILVA et al., 2015), casca de mandioca (JORGETTO et al., 2014; CASTRO et al., 2014), bagaço de cana de açúcar (TEODORO et al., 2022; TAO et al., 2015), entre outros, sendo que, na maioria dos casos, a capacidade de adsorção atingida é similar e/ou inferior ao resultado obtido utilizando materiais sintéticos.

Também é relevante destacar que outros materiais são utilizados para esta mesma finalidade de suporte sólido para EFS, como por exemplo, carvão ativado (modificado ou não) proveniente de diferentes fontes (SANTHY & SELVAPATHY, 2004), nanotubos de carbono modificados e grafeno (XU et al., 2018), quitosana (NGAH & FATINATHAN, 2008), etc. Embora os biomateriais e alguns outros adsorventes possam apresentar elevada disponibilidade, há limitações na utilização em larga escala em projetos mais complexos quanto ao custo financeiro e ambiental para produção e aplicações.

Basicamente, para se construir um dispositivo de EFS, são necessários: um cartucho, dois frits (filtros) e o sorvente (suporte sólido). As vantagens da

utilização da SPE estão relacionadas à recuperação do analito, remoção dos interferentes, menor consumo de solventes orgânicos, aumento do fator de pré-concentração e uma grande variedade de sorventes. Tal método é executado em quatro etapas conforme exemplificado na Figura 8, sendo: 1) condicionamento do adsorvente com um solvente adequado, 2) percolação da amostra, 3) limpeza da coluna para remover os interferentes e os analitos que podem não ser adsorvidos na coluna e 4) eluição do analito (QUEIROZ & COLLINS, 2001).

Figura 8 – Extração em Fase Sólida (EFS) como método de preparo de amostra para análise de resíduos e contaminantes.



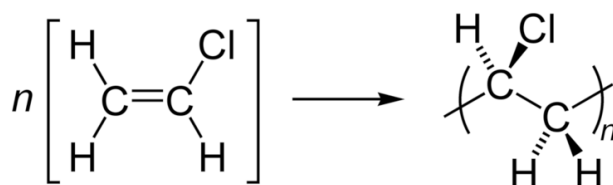
Fonte: SIQUEIRA, 2018.

2.6. Policloreto de vinila (PVC)

O material PVC é considerado o segundo termoplástico mais consumido no mundo. Além de não apresentar toxicidade e ser inerte, de acordo com o Instituto Brasileiro de PVC (2022), este material pode ser aplicado em produtos médicos, filmes para cobertura de alimentos, brinquedos, forros, etc (MURY, 2016; LAJQI-MAKOLLI et al., 2015; PIATTI & RODRIGUES, 2005). Assim, devido a crescente demanda do mercado por materiais e/ou objetos à base de

PVC, a geração de resíduos e descartes inadequados desses materiais podem acarretar em problemas ambientais, destacando o tempo de vida médio em serviço de produtos de PVC que pode variar de 1 até mais de 50 anos dependendo de sua aplicação, a saber, curto (menor que 2 anos): embalagens, artigos médico-hospitalares, materiais de escritório, frascos; médio (2 a 10 anos): brinquedos, estofados, calçados; longo (10 a 20 anos): laminados e chapas, fios e cabos, pisos móveis, aplicações automobilísticas; muito longo (20 a 100 anos): tubos e conexões, mangueiras, perfis, cabos (COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS, 2002). Embora 100% dos compostos de PVC sejam recicláveis, uma grande parcela ainda é descartada sem muitos critérios (TELLES, 2022). Na Figura 9, a estrutura do monômero do PVC foi representada.

Figura 9 - Estrutura química do policloreto de vinila.



Fonte: PETERSEN & RÅNBY, 1967.

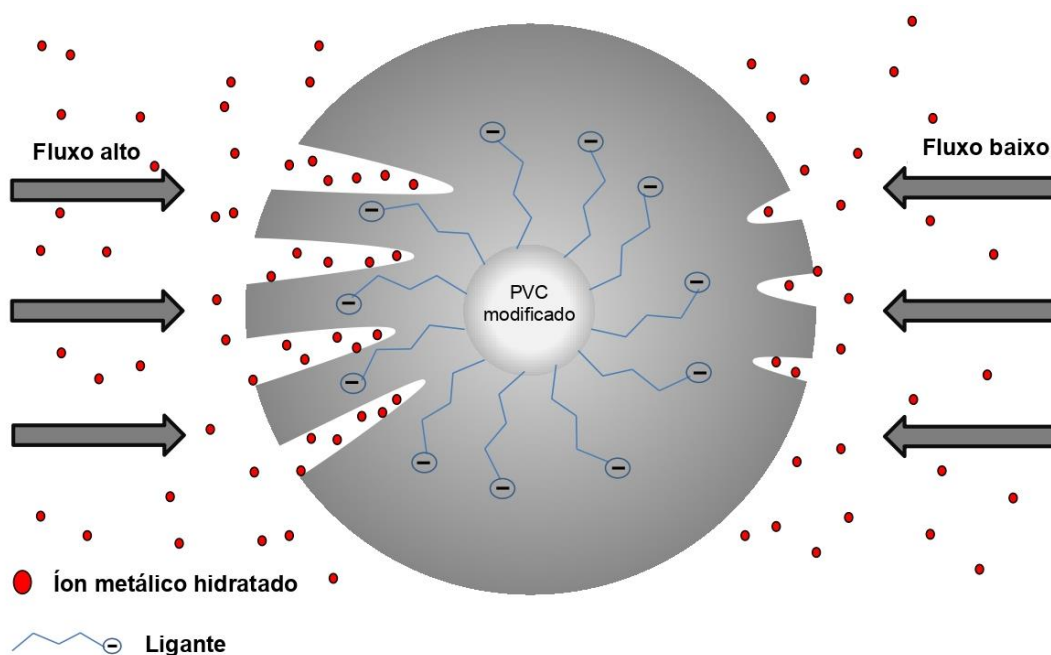
A modificação da superfície do PVC tem sido investigada para uma série de finalidades, dentre elas pode-se destacar a melhora em propriedades mecânicas e interfaciais em contato com biofluidos, na redução da lixiviação de aditivos, prevenção da adesão de sujeira, propriedades muito importantes na área médica. Dentre as várias rotas de modificação, é plausível citar processos envolvendo copolimerização (TOOMA et al., 2015), ultrassom (MALLAKPOUR & HAJJARI, 2018), métodos úmidos (MCCOY et al., 2017; HERRERO et al., 2006), entre outros.

Embora muitos trabalhos relatem a modificação superficial do PVC, praticamente nenhum deles está voltado ao desenvolvimento de fase sólida

para extração de espécies metálicas em solução. Observa-se que, quando a solução é forçada contra o material (coluna), conforme a Figura 10, a adsorção é superior, indicando, provavelmente que a hidrofobicidade do material afeta o processo de adsorção em solução, principalmente em procedimentos em que o adsorvente é utilizado sob a forma de suspensão.

A matriz PVC é altamente hidrofóbica e, à medida que grupos orgânicos hidrofílicos (contendo bases de Lewis) vão sendo ancorados na superfície, este caráter poder ser atenuado, melhorando a interação com as espécies hidratadas. Desta forma, é possível inferir que a quantidade de moléculas incorporadas na superfície da partícula de PVC está relacionada com perda do caráter hidrofóbico. Ou seja, quanto maior a eficiência da reação de modificação maior será a interação com as espécies hidratadas, melhorando a capacidade de adsorção.

Figura 10 - Esquema de adsorção de íons metálicos pelas partículas de PVC modificado destacando a influencia da vazão e da hidrofobicidade do material.



Fonte: Autoria própria.

Com base nos resultados e na representação do efeito da vazão no processo de adsorção, verifica-se que, reduzir a hidrofobicidade da matriz por meio do ancoramento de moléculas polares na superfície das partículas de PVC, seja fundamental para melhorar seu desempenho e alavancar sua utilização nesta área, na qual praticamente não é explorado.

Assim o presente trabalho consiste na utilização do PVC-EEFM em procedimentos de extração em fase sólida de metais em amostras aquosas. Tal produto gerado apresenta características relevantes, tais como: aplicável à Biotecnologia Ambiental, material sustentável com inovação tecnológica, protótipo de coluna (cartucho) e possível escalonamento, além de ser viável realizar análises em laboratório e/ou em campo (*in situ*).

2.7. Ligante: extrato etanólico de folhas de mamona

A mamona, ilustrada na Figura 11, é uma oleaginosa de grande importância mundial e no Brasil, pois além da planta apresentar características de tolerância à seca, o óleo extraído apresenta uma grande gama de usos na indústria química (AZEVEDO & LIMA, 2001).

Figura 11 – Folhas e frutos da mamona.



Fonte: BRAGA, 2018.

Seu óleo é uma matéria-prima com aplicações na indústria química, devido a características peculiares de sua molécula, que o fazem o único óleo vegetal naturalmente hidroxilado, além de uma composição com predominância

de um único ácido graxo, ricinoléico, o qual lhe confere propriedades químicas específicas (MATOS, 2007). Além disso, o óleo de rícino possui diversas aplicações e na indústria cosmética, sendo utilizado como um excipiente por apresentar estado semi-sólido em temperatura ambiente, permitindo melhor estabilidade do produto. Também pode ser empregado em aplicações farmacêuticas na formulação de nanoestruturas lipídicas para aumentar a biodisponibilidade de fármacos pouco lipossolúveis (NEMEN & LEMOS-SENNA, 2011).

Embora a celulose e a sílica apresentem potencial de aplicação em procedimentos de EFS, sua preparação envolve o uso de solventes tóxicos, tais como, N,N-dimetilformamida, tolueno, dimetilsulfóxido, além de outros reagentes custosos. Assim, a fim de se evitar tais problemas, diversos materiais naturais com átomos estruturais de enxofre, nitrogênio, fósforo ou oxigênio e/ou grupos de ácido carboxílico têm sido aplicados para remover metais tóxicos de meios aquosos. Esses átomos e grupos ácidos garantem interações metal/material por meio do compartilhamento de pares de elétrons (ligação covalente) e troca iônica, respectivamente. De acordo com a literatura, as capacidades de adsorção destes materiais naturais são muito atrativas e comparáveis às da sílica e celulose modificadas. Materiais naturais como cascas de banana, fibras de coco, casca de amendoim, casca de *Pinus* e gramíneas têm sido aplicados com sucesso para remover e pré-concentrar metais (HOSSAIN et al., 2012; CASTRO et al., 2011; GUNDOGDU et al., 2009; GONZALES et al., 2008; RICORDEL et al., 2004). Além do baixo custo e fácil preparação, alguns desses materiais podem ser reaproveitados através de diversos ciclos de adsorção/dessorção (CASTRO et al., 2011). Alguns produtos cultivados em larga escala podem ser de interesse especial para laboratórios e indústrias. Por exemplo, a mamona é utilizada na produção de biodiesel e criação de bicho-da-seda, podendo ser explorada em outras aplicações devido à sua composição (LIMA, 2007). Desta forma, devido a essas vantagens, materiais naturais têm sido continuamente aplicados na extração de metais pesados de matrizes ambientais.

O hexano é o solvente mais utilizado para extração do óleo de mamona devido à seletividade como solvente, estreita faixa de temperatura de ebulição

e imiscibilidade com a água, o que impede a formação de mistura azeotrópica (MORETTO & FETT, 1998). Entretanto, o uso de hexano neste processo apresenta algumas desvantagens como elevada toxicidade à saúde humana e ao meio ambiente, alta inflamabilidade e por ser um produto derivado do petróleo. Desta forma é importante a realização de pesquisas para a avaliação de outros solventes a fim de oferecer novas alternativas. O etanol, por exemplo, constitui uma alternativa a ser estudada considerando alguns aspectos como solubilidade da ricinoleína, menor toxicidade que o hexano e constitui produto derivado de uma fonte renovável (BELTRÃO et al., 2003). Além disso, o etanol apresenta propriedades químicas mais vantajosas do que o hexano, como maiores temperaturas de inflamação (12 contra -22°C) e de auto-ignição (363 contra 225°C), bem como toxicidade mais baixa, que lhe conferem menores riscos operacionais do que o hexano (MERCK, 2006a; 2006b).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Desenvolvimento de um material híbrido à base de PVC modificado com extrato da folha de mamona, utilizando solvente sustentável, para aplicação na remoção de espécies metálicas de amostras aquosas, com destaque para a matriz PVC, reduzindo o caráter hidrofóbico da matriz e melhorando seu desempenho em procedimentos de extração em fase sólida, seja em suspensão ou leito fixo (coluna).

3.2. Objetivos específicos

a) Caracterização do material modificado por meio das técnicas de FTIR, RMN, XPS, MEV, EDX, análise elementar da folha de mamona e pH_{PZC} para estimar a eficiência das condições reacionais no ancoramento do ligante na superfície da matriz e na elucidação da superfície do material obtido.

b) Determinação da capacidade de adsorção, em solução aquosa, para os metais Cu(II), Cd(II) e Co(II).

c) Aplicação do material desenvolvido na remoção de metais em amostra do Rio Tietê.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1. Reagentes e soluções

Foram utilizados materiais relacionados a um laboratório de química analítica, assim como vidrarias específicas no caso da reação de modificação, tais como: bomba peristáltica, agitador magnético, centrífuga, pHmetro, balança e bomba a vácuo. Todos os solventes empregados no projeto eram de grau analítico e utilizados sem prévia purificação, enquanto que os reagentes utilizados na síntese do material modificado foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Foram adquiridos reagentes e solventes de marcas como Merck, Sigma, Baker, entre outras, de modo a garantir elevada pureza dos mesmos. As soluções aquosas foram preparadas utilizando água ultrapura obtida a partir de sistema de purificação Milli-Q (Millipore) com resistividade 18,2 MΩ.

Para armazenamento de soluções, todas as vidrarias e recipientes foram lavados com detergente, água destilada, solução de ácido nítrico 10% (v/v) e enxaguados com água deionizada. As soluções contendo íons metálicos foram preparadas a partir de sais de nitrato (Sigma Aldrich, Alemanha) em água ultrapura. Para construir a curva de calibração de cada elemento, foram diluídas soluções a partir da solução padrão de 1000 mg L⁻¹ (SpecSol®) de cada metal de estudo. Soluções de Na₂EDTA e soluções tampão, utilizadas na padronização das soluções dos metais, foram preparadas a partir de sais P.A.

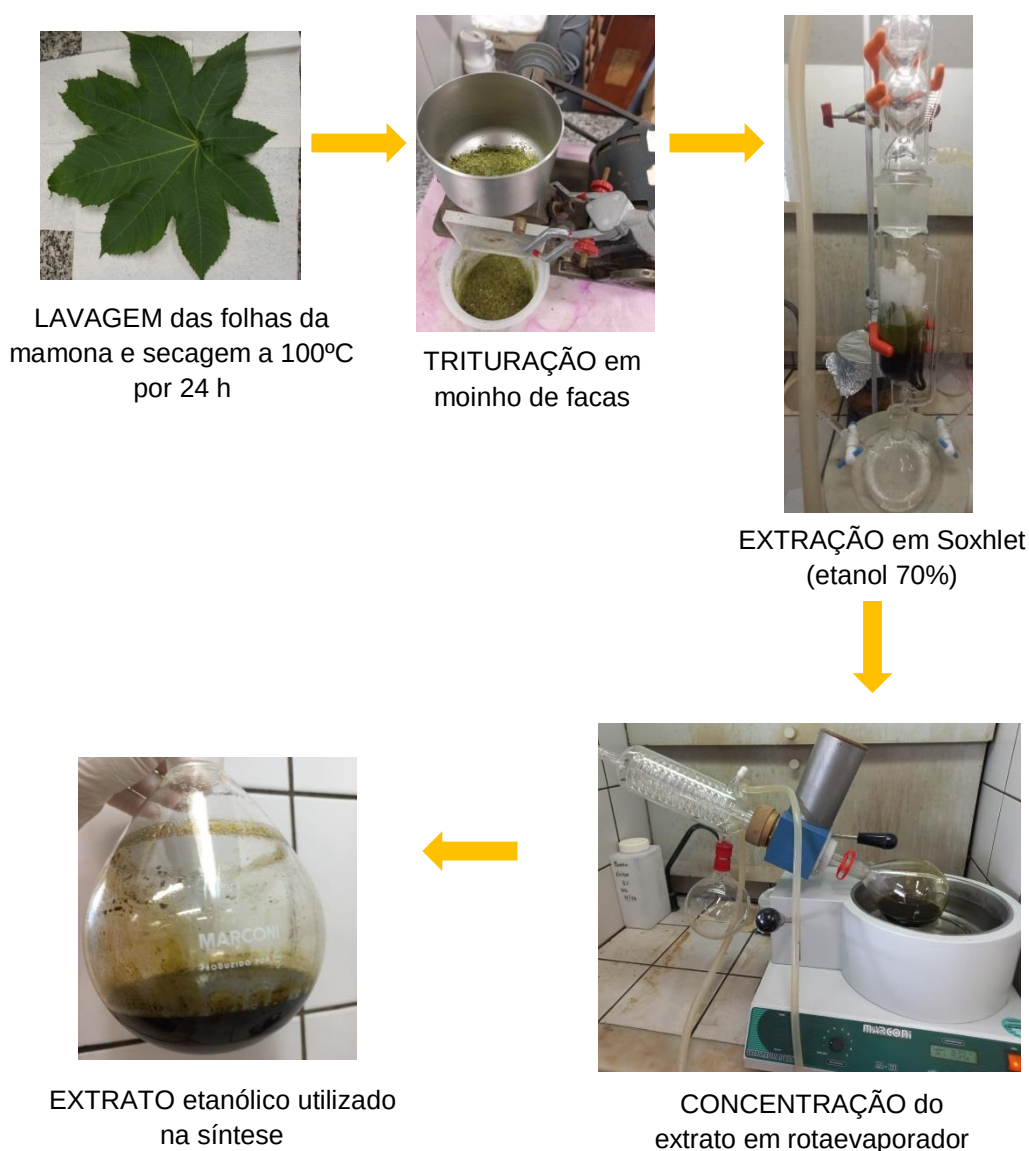
4.2. Coleta e preparo das folhas de mamona

As amostras das folhas de mamona foram coletadas no mês de fevereiro de 2022 durante o período da tarde, no município de Botucatu (-22.852989, -48.461200) no estado de São Paulo. Em seguida, foram lavadas com água ultrapura, secas em estufa a 100 °C e trituradas no moinho de facas.

Para solubilizar frações contendo ácido ricinoléico, utilizou-se o extrator Soxhlet com 200 mL de etanol 70% como solvente extrator durante 24 horas. Após esse processo, o extrato foi concentrado em rotaevaporador durante 48 horas a 85°C, reduzindo seu volume para 150 mL.

Assim, obteve-se o extrato que serviu como ligante, por conter grupos químicos de interesse provenientes da composição da mamona, para ser aplicado na modificação da superfície do PVC conforme elucidado no fluxograma da Figura 12.

Figura 12 – Fluxograma do procedimento experimental relacionado ao preparo do material.

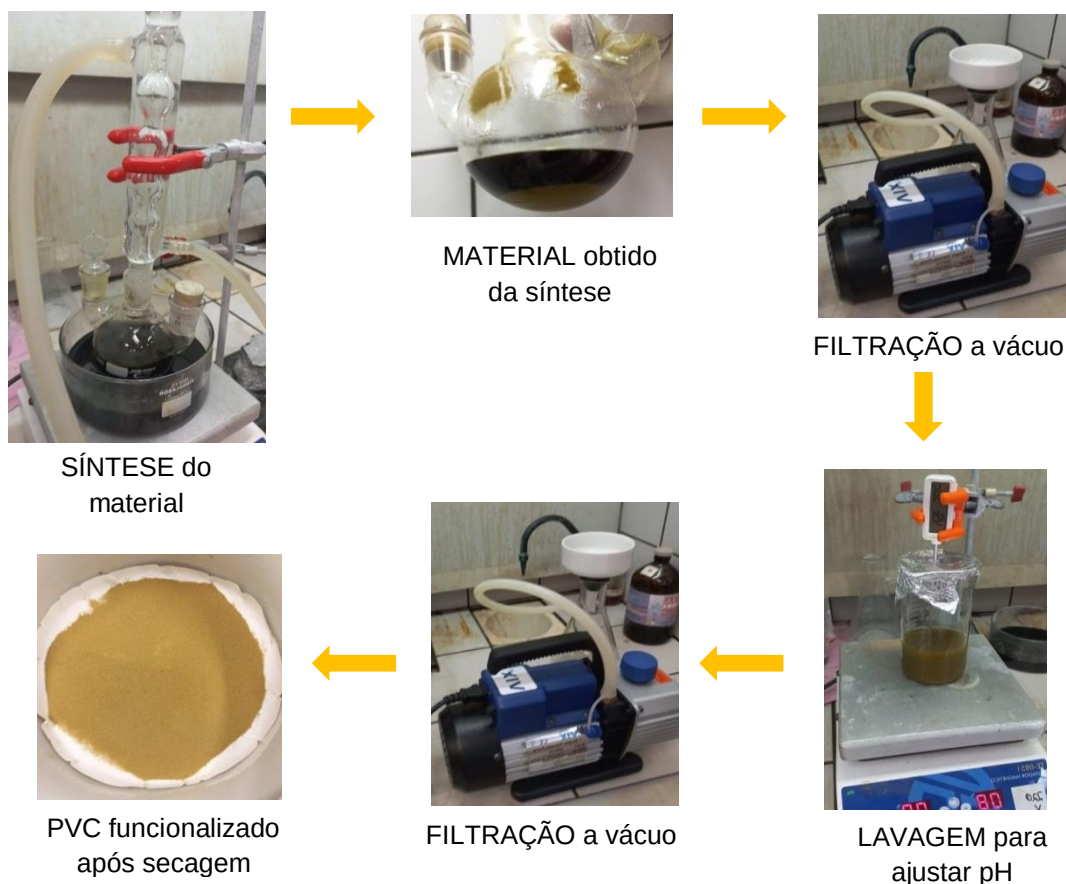


Fonte: Autoria própria.

4.3. Modificação química da superfície do PVC

Favoravelmente à síntese e desenvolvimento de um material híbrido, o PVC é constituído por átomos de cloro, os quais ligados superficialmente na molécula polimérica podem participar da reação de modificação. Dessa forma, foi possível realizar sua síntese em uma única etapa, cuja rota sintética foi baseada em cálculo estequiométrico dos reagentes. Foram adicionados 50 mL de NaOH ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), com objetivo de ajustar o pH próximo a 9,0 e desprotonar os grupos químicos de interesse, além de 150 mL do extrato concentrado das folhas de mamona em um balão de fundo redondo. Foi submetido ao banho de glicerina em sistema composto de balão de 250 mL acoplado a um condensador (Figura 13). Em seguida, manteve-se a temperatura da bomba refrigerada a $18,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto o sistema permaneceu em agitação até atingir $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 13 – Fluxograma referente à modificação química da superfície do PVC.



Fonte: Autoria própria.

Posteriormente, foram adicionados 5 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 filtrado em sistema a vácuo e, logo em seguida, lavado com álcool etílico e 50 mL de NaOH (0,5 mol L⁻¹). Posteriormente, realizou-se a filtração e lavagem com água, até que o filtrado apresentasse pH próximo de 7,0. Por fim, o material foi seco em estufa à 50 °C (Figura 13).

4.4. Caracterização do PVC funcionalizado

O adsorvente obtido após a funcionalização foi submetido a análises a fim de se caracterizar tanto sua morfologia quanto características químicas de interesse, por meio da determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PZC}), análise elementar de nitrogênio e enxofre, Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDX).

4.4.1. Determinação de ponto de carga zero (pH_{PZC})

O ponto de carga zero (pH_{PZC}) foi determinado pelo método de imersão (FIOL & VILLAESCUSA, 2009) a fim de se compreender a superfície do adsorvente. O experimento foi realizado com 12 alíquotas de 30 mL de solução de NaCl (0,01 mol L⁻¹) cada, dispostas em tubos do tipo falcon com capacidade de 50 mL, sendo que, 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 uma faixa de pH 1 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 aferido novamente. Assim, a partir dos dados obtidos, construiu-se o gráfico do pH_{inicial} versus o pH_{final}. O valor do PZC foi determinado como sendo o valor em que o pH inicial se mantém igual ao pH final (SCHIMMEL, 2008).

4.4.2. Análise elementar de nitrogênio e enxofre das folhas de mamona

A análise elementar de nitrogênio enxofre foi realizada na Faculdade de Ciências Agronômicas UNESP – campus de Botucatu, Departamento de Solos e Recursos Ambientais. Para determinar o nitrogênio total da amostra da folha de mamona, foi utilizado o método semi-micro Kjeldahl (EMBRAPA, 2000), no qual ocorre a digestão (solubilização) da amostra, destilação a vapor e titulação. Sendo assim, na etapa de digestão, a amostra é aquecida a 335°C no bloco digestor com ácido sulfúrico concentrado e sulfato de cobre até obter um líquido incolor ou levemente esverdeado. Em seguida, a amostra digerida é transferida para o equipamento de destilação de nitrogênio com hidróxido de sódio. Com isso, o amônio presente na amostra se dissocia em hidróxido de amônio e quando aquecido produz amônia que será complexado com ácido bórico. Por fim, na última etapa, a quantificação do nitrogênio presente na amostra é realizada pelo método de titulação com ácido sulfúrico e corante misto (verde de bromocresol e vermelho de metila).

Para quantificar o enxofre total da amostra da folha de mamona, realizou-se a solubilização da amostra com ácido nítrico (PA) e ácido perclórico (PA) no bloco digestor até se obter um líquido incolor. Com isso, o íon sulfato presente na amostra foi precipitado pela adição de cloreto de bário em meio ácido (HCl) formando-se sulfato de bário. Em seguida, o precipitado formado foi mantido em suspensão com gelatina e a turbidez foi quantificada por espectrofotômetro na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) no comprimento de onda de 420 nm (EMBRAPA, 2000).

4.4.3. Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

Essa análise teve como objetivo identificar os grupos funcionais doadores de elétrons que se coordenaram com o íon metálico. A caracterização da superfície por FTIR foi feita por meio do espectrômetro Nicolet Nexus 670 (Thermo, USA), na faixa de espectro de 4000 - 400 cm^{-1} , 200 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} em modo de transmitância. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas com 200 mg de KBr contendo 1% de amostra e prensadas a 2 ton cm^{-2} com auxílio de uma prensa

hidráulica, em um molde de diâmetro de 1,4 cm. As amostras analisadas foram PVC, ligante (extrato etanólico da folha de mamona) e PVC funcionalizado.

4.4.4. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C)

Realizou-se a caracterização por RMN no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Física de São Carlos, na Universidade de São Paulo, (IFSCUSP). Foram obtidos os espectros de RMN de alta resolução em estado sólido por meio do equipamento da marca Agilent DD2 em um campo magnético de 5.9 Tesla. As amostras foram empacotadas em rotores de zircônia de 4 mm de diâmetro. Os experimentos de ^{13}C foram realizados na condição de rotação em ângulo mágico (Magic Angle Spinning - MAS) com frequência de 5 KHz, utilizando a técnica de polarização cruzada (Cross Polarization - CP) $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$. O tempo de contato de Hartmann-Hahn foi 1 ms e o pulso $\pi/2$ de ^1H teve duração de 6 μs . Além disso, foi aplicado descoplamento heteronuclear de ^1H a 100KHz durante a aquisição do sinal de ^{13}C , de tal maneira que, para cada espectro, foram coletados da ordem de 20000 sinais com tempo de espera de 5 s. O desvio químico de ^{13}C foi referenciado com relação ao tetrametilsilano (TMS), usando uma amostra sólida de adamantano como padrão secundário, cuja ressonância de CH_2 é observada em 38.6 ppm/TMS.

4.4.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A técnica de XPS é geralmente empregada em análise química de superfície de materiais, sendo expressa em nanômetros. É possível mensurar, nessa técnica, a energia dos orbitais atômicos internos, cujo valor é característico de cada elemento e, com isso, fornecer informação quanto à composição elementar e também sobre os grupos funcionais pertencentes às estruturas de materiais. Tal procedimento ocorre por meio do uso de fótons de raios X monocromáticos, cuja fonte energética é responsável por excitar o elétron da camada interna. Sendo assim, após a absorção da energia aplicada, esse elétron é extraído para fora do átomo e, posteriormente, sua energia cinética é mensurada, dependendo da energia de ligação. Após a análise, é gerado um espectro decorrente ao fóton, que é a energia liberada após a excitação do elétron, sendo que a intensidade dos picos está relacionada à

concentração do elemento, e assim, pode-se realizar uma análise quantitativa da superfície do material. 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). Utilizaram-se fótons com energia de 1486,6 eV, sendo que os espectros foram coletados pelo equipamento K-alpha XPS (Thermo Scientific). Os parâmetros utilizados para a análise foram:

- Para o *Survey*:
 - *Number of Scans*: 20;
 - *Source Gun Type*: Al K Alpha;
 - *Spot Size*: 300 μm ;
 - *Analyser Mode CAE: Pass Energy* 200.0 eV;
 - *Energy Step Size*: 1.000 eV;
 - *Dwell Time*: 10 ms.
- Para os espectros de alta resolução:
 - *Number of Scans*: 10;
 - *Source Gun Type*: Al K Alpha;
 - *Spot Size*: 300 μm ;
 - *Analyser Mode CAE: Pass Energy* 50.0 eV;
 - *Energy Step Size*: 0.10 eV;
 - *Dwell Time*: 50 ms

4.4.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia das partículas foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) FEI Company, modelo Quanta 200 com detector de elétrons secundários, localizado no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) do IBB-UNESP. A amostra foi preparada utilizando um suporte (*stubs*) de alumínio e lamínula de vidro, sendo posteriormente metalizada com ouro utilizando o equipamento Baltec SCD 050.

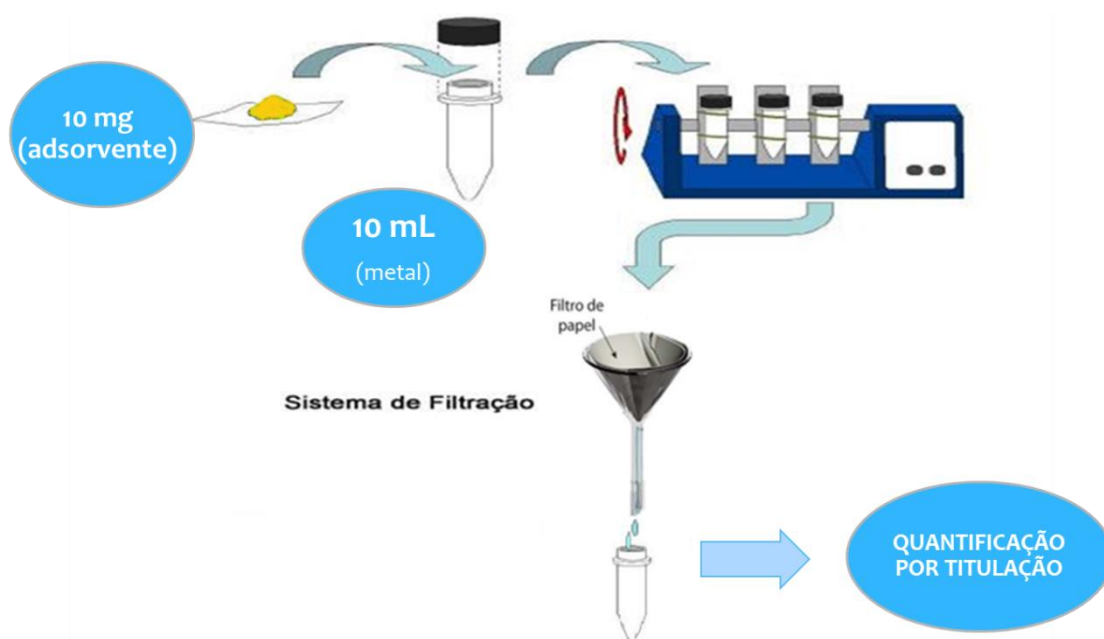
4.4.7. Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDX)

A análise elementar, a partir dos raios-X emitidos da amostra, foi realizada utilizando o mesmo equipamento do MEV, citado no experimento anterior, e também localizado no Centro de Microscopia Eletrônica do IBB-UNESP. Da mesma maneira que a amostra foi preparada seguindo os mesmos procedimentos. Os dados complementares referentes à análise específica de EDX, foram em relação à voltagem utilizada (20kV), e energia K-alfa dos elementos nitrogênio (0,3924) e enxofre (2,3075).

4.5. Estudos de adsorção em batelada simples (suspensão)

No caso dos estudos de adsorção em batelada simples, a saber, quando o adsorvente se encontra em suspensão no meio aquoso, foram realizados os experimentos em função do pH, tempo de contato e concentração das íons metálicos. Todas os ensaios foram realizados com aproximadamente 10 mg de do PVC funcionalizado em contato com 10 mL das soluções aquosas dos metais em estudo. Em seguida, tais soluções foram filtradas para posterior quantificação por volumetria de complexação (titulação) conforme Figura 14.

Figura 14 – Esquema dos ensaios em batelada simples para posterior quantificação por volumetria de complexação.



Fonte: Adaptado CASTRO et al., 2014.

Ao final de cada experimento a quantificação dos metais foi determinada conforme cálculos após a volumetria de complexação (titulação). Os dados experimentais obtidos foram aplicados na equação (1), para obter a quantidade adsorvida do metal por grama de adsorvente (q).

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (1)$$

Em que C_0 representa a concentração inicial do íon metálico (mmol L^{-1} ou mg L^{-1}), C_e a concentração no equilíbrio (mmol L^{-1} ou mg L^{-1}), V o volume (L) e m a massa (g).

4.5.1 Influência do pH na adsorção dos íons metálicos

Para tais experimentos, considerando o efeito do pH da solução sobre a adsorção dos íons metálicos, utilizou-se a faixa de pH de 1,0 à 6,0 com a finalidade de determinar o pH no qual a adsorção das espécies metálicas é favorecida. Sendo assim, foi utilizado o volume foi de 10 mL de solução de 100 mg L^{-1} do íon metálico em contato com o 10 mg do material em suspensão. Em seguida, as amostras foram submetidas à agitação por 60 min, e posterior filtração com papel filtro (Whatman-40) como ilustrada na Figura 14.

4.5.2. Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção

O tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio foi determinado variando de 1 a 240 minutos, fixando o valor de pH que obteve maior adsorção do experimento anterior, além de 10 mg do adsorvente, em 10 mL da solução dos metais na concentração de 100 mg L^{-1} e temperatura ambiente. Essas foram submetidas à agitação e em seguida foram filtradas com papel filtro (Whatman-40) como ilustradas na Figura 14. Os dados experimentais obtidos foram aplicados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudossegunda ordem para avaliar a cinética de adsorção. Para descrever o modelo cinético de pseudo-primeira ordem (2) e pseudossegunda ordem (3), utilizou-se as equações linearizadas respectivamente.

$$\log(q_e - qt) = \log q_e - \frac{K_1 t}{2,303} \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3)$$

Para determinar as constantes cinéticas de k_1 e k_2 , construiu-se o gráfico de $\log (q_e - q_t)$ versus t para o modelo de pseudo-primeira ordem e t/q_t versus t para o modelo cinético de pseudossegunda ordem.

4.5.3. Determinação da capacidade máxima de adsorção do material

A fim de se estabelecer a quantidade máxima adsorvida do íon metálico por grama do adsorvente, realizou-se o experimento de capacidade máxima de adsorção. Assim, para determinar a capacidade máxima de adsorção, também foram utilizados tubos falcon contendo 10 mg do PVC funcionalizado, 10 mL da solução dos metais em estudo, com uma faixa de concentração de 25 a 400 mg L⁻¹ (25, 50, 75, 100, 200, 300 e 400 mg L⁻¹), temperatura ambiente e pH 5,5. As amostras foram submetidas a agitação por 60 min e filtradas com papel filtro (Whatman-40) como ilustrada na Figura 14.

Para avaliar a capacidade máxima de adsorção, os dados experimentais obtidos foram aplicados aos modelos de isothermas de adsorção de Langmuir (4) e de Freundlich (5), expressas pelas respectivas equações.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{max}} + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (4)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Desta forma, para determinar os parâmetros das isothermas de Langmuir e Freundlich, construiu-se o gráfico de $C_e/q_e \times C_e$ para o modelo de Langmuir e $\log q_e \times C_e$ para o modelo de Freundlich.

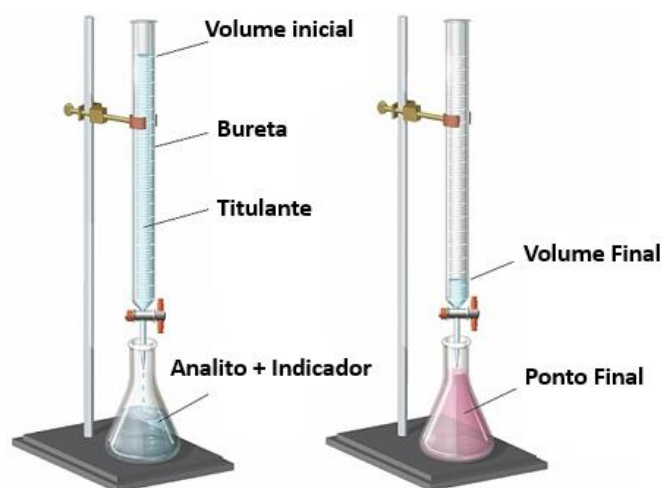
4.5.4. Quantificação dos metais por volumetria de complexação

A técnica de volumetria de complexação consiste em um método clássico que tem como base a 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 de ligações covalentes, formando um complexo. De tal modo que 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). 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).

De acordo com a Figura 15, utilizou-se o EDTA na bureta em determinada concentração (mol L^{-1}) conforme o metal que foi analisado, enquanto que, no Erlenmeyer, estavam presentes a solução tampão e o indicador, também específicos para cada metal, além da alíquota do metal (mg L^{-1}).

Figura 15 – Esquema de titulação utilizando a técnica de volumetria de complexação.



Fonte: PEARSON, 1965.

A titulação, ou volumetria de complexação, foi realizada por meio de experimentos em duplicata, para testar a reprodutibilidade, sendo pipetadas alíquotas de 3 mL de solução metálica até 100 ppm, e 1 mL para soluções de 200, 300 e 400 ppm, e transferidas para erlenmeyers de 120 mL. Em cada erlenmeyer, foi adicionado 2,0 mL de solução tampão (pH 5,5), 20 mL de água ultrapura e 3 gotas do indicador alaranjado de xilenol. Por fim, a solução foi

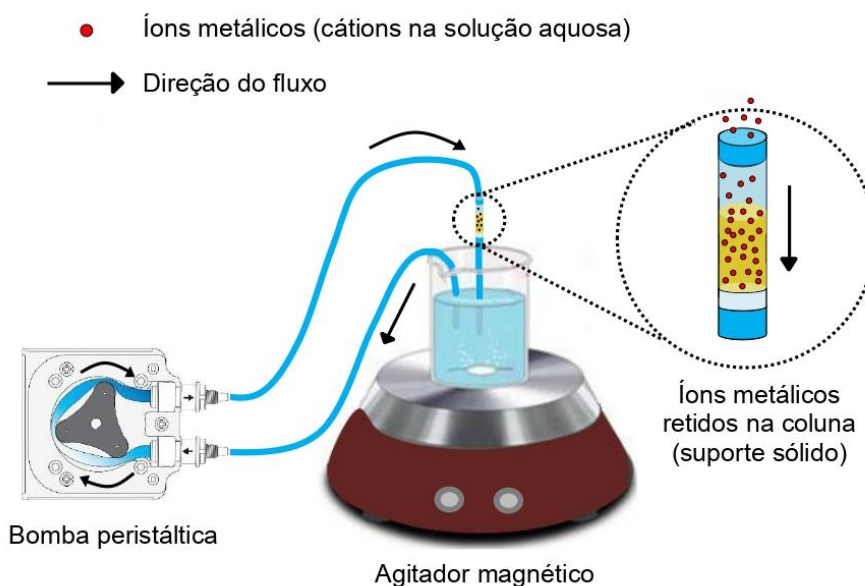
submetida à titulação com o EDTA $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para cobre e cobalto, enquanto que $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para cádmio, utilizando uma bureta de 25 mL.

4.6. Pré-concentração e melhoramento de íons metálicos em fluxo

Os experimentos foram realizados utilizando uma bomba peristáltica da marca Ismatec (IPC, *High Precision Multichannel Dispenser*) como apresentada na Figura 16. Para utilizar o PVC funcionalizado, como material adsorvente empacotado no procedimento de EFS, foram utilizados tubos de PVC de 2,06 mm (marca Agilent) de diversos tamanhos de acordo com a massa do material e algodão para impedir a perda da amostra. Para empacotar a mini-coluna, utilizou-se uma ponteira de 10 mL, sendo que o empacotamento foi realizado com água ultrapura a fim de se evitar a formação de bolhas, bem como caminhos preferenciais dentro da coluna.

A Figura 16 representa o sistema em fluxo contínuo utilizado neste experimento, sendo possível identificar a bomba peristáltica, um béquer contendo a solução de metal, bem como a coluna empacotada com o adsorvente, compondo o sistema para a ciclagem da solução.

Figura 16 - Representação esquemática do sistema de pré-concentração em fluxo utilizado nos experimentos para adsorção em coluna empacotada.



Fonte: Autoria própria.

Antes da aplicação do sistema na investigação da capacidade de adsorção, o sistema foi submetido a experimentos de otimização, os quais consistiram no estudo da influência da vazão de percolação da amostra e na massa de adsorvente empregada na coluna (SILVA, 2018). Neste caso, a vazão foi estudada em um intervalo de 1 a 12 mL min⁻¹ e a massa em um intervalo de 10 a 50 mg. O volume da amostra foi mantido em 50 mL com concentração de 0,01 mg L⁻¹ de solução do íon metálico cobre e 0,05 mg L⁻¹ para cobalto; após 60 minutos de contato dinâmico, uma alíquota do sobrenadante foi retirada e as concentrações dos íons Cu(II) e Co(II) foram determinadas por Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS - do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry), utilizando o equipamento da marca Shimadzu (modelo AA7000).

4.7. Aplicação do sistema de pré-concentração em fluxo em amostra do Rio Tietê e quantificação por GFAAS

Após otimizados os parâmetros no sistema de pré-concentração em fluxo utilizando como adsorvente o PVC funcionalizado, os parâmetros com valores mais elevados de adsorção foram aplicados em matriz real na pré-concentração dos íons metálicos em estudo e os quais foram identificados na amostra da água do Rio Tietê.

Assim, foi coletada amostra de água do Rio Tietê no distrito de Botucatu (-22,554984,-48,4265555), estado de São Paulo, no mês de maio de 2022. Essa foi filtrada com membrana Millipore com porosidade média de 0,45 µm e armazenadas na geladeira.

A amostra do Rio Tietê foi submetida a dois experimentos de pré-concentração em fluxo. O primeiro experimento consistiu na pré-concentração de 50 mL da amostra do Rio Tietê filtrada com membrana 0,45 µm. O segundo experimento consistiu em realizar fotólise na amostra do rio para oxidar a matéria orgânica presente na amostra. Tal procedimento é vantajoso, pois não gera resíduos químicos no final do tratamento, além do que, comparativamente exige menor quantidade de reagentes e resultados mais significativos do que as técnicas de mineralização por micro-ondas com digestão ácida, ou digestão enzimática (CARVALHO et al., 2008).

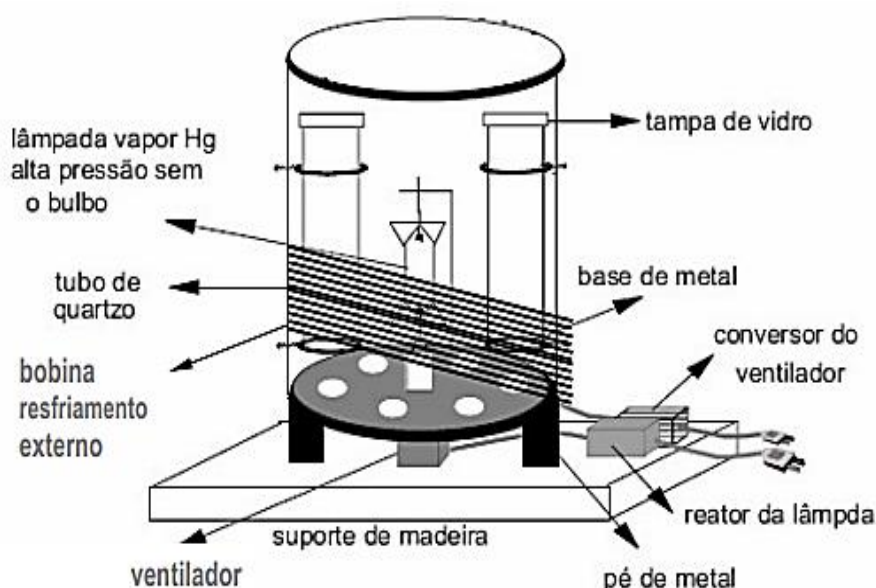
Em relação ao método de decomposição, este se caracteriza como sendo um processo cinético que ocorre em etapas e gera novas moléculas menores (GROMBONI et al, 2006). Assim, dificilmente é obtida a oxidação total em CO_2 e H_2O na fotólise oxidativa, entretanto, ocorre a formação de compostos orgânicos menores.

Do ponto de vista analítico, o que se classifica como determinante é a perda da capacidade complexante da amostra oxidada perante os íons metálicos e não a oxidação completa dos compostos orgânicos. Desta forma, é possível fazer a determinação analítica por FAAS mesmo na presença de uma matriz complexa como a água do rio.

Para realizar o experimento de fotólise, utilizou-se um reator com lâmpada de mercúrio de 400 W para oxidar a amostra coletada. A amostra foi colocada em tubos de quartzo com capacidade para 30 mL com 500 μL de peróxido de hidrogênio (30 % v/v) por 30 min.

O reator utilizado neste experimento foi construído com base no sistema da Metrohm, Digester UV-705 (GIANETI, 2009) como ilustrado na Figura 17.

Figura 17 - Sistema de digestão de amostra utilizando UV.



FONTE: GIANETI, 2019.

A amostra de água foi degaseificada utilizando um ultrassom por 10 min, após a fotólise, e submetida à pré-concentração em fluxo. Na Tabela 1,

foram compilados os parâmetros instrumentais adotados na etapa de quantificação.

Tabela 1 - Parâmetros utilizados para quantificar os metais cobre e cobalto por GFAAS.

Metal	Comprimento de onda			Intervalo da curva de calibração		
	(nm)			(ng mL ⁻¹)		
Cu(II)	324,8			2 a 8		
Co(II)	240,7			2 a 8		

Programa de aquecimento						
Etapas	Cu(II)			Co(II)		
	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Fluxo de ar (L min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Fluxo de 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	2100	3	0,00
6. Limpeza	2500	2	1,00	2300	2	1,00

Fonte: SHIMADZU, 2000.

Devido à baixa concentração dos íons metálicos no eluato, mesmo levando em consideração o fator de enriquecimento alcançado utilizando o sistema de pré-concentração, tornou-se necessário proceder com a quantificação das espécies metálicas por forno grafite (GFAAS) da marca Shimadzu, modelo AA6800.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

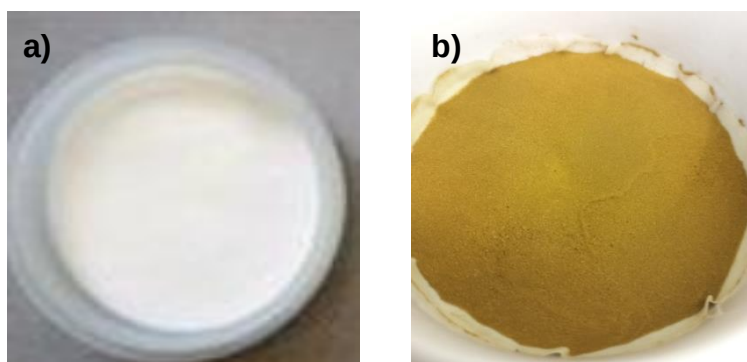
5.1. Funcionalização do PVC

Os resultados obtidos serviram como base para estimar e comprovar a eficiência das condições reacionais em relação ao ancoramento do ligante na superfície da matriz e na elucidação da superfície do material híbrido obtido. A

funcionalização do PVC modificado com ligante presente no extrato etanólico da folha de mamona (PVC-EEFM) foi feita em uma única etapa. Assim, após a modificação, os grupos de interesse, os quais atuam como bases de Lewis, ficam disponíveis na superfície para participar de reações com íons metálicos em solução. Com isso, o PVC adquiriu certa polaridade em sua superfície, após a funcionalização, possibilitando o contato com o solvente (água) em que os metais estão dissolvidos.

Além disso, na Figura 18, pode-se identificar a alteração na coloração do PVC após a modificação devido à mudança de cor branca para amarelo esverdeado. Logo, tal mudança de coloração também pode ser um indicativo de que ocorreu a funcionalização.

Figura 18 – Representação da coloração do PVC: a) PVC comercial sem modificação; b) PVC modificado após a funcionalização com extrato etanólico (70%) de folhas de mamona (PVC-EEFM).



Fonte: Autoria própria.

Conforme a evidência qualitativa já mencionada, conjuntamente também é possível afirmar que, de fato, houve o ancoramento da molécula na superfície do material por meio das análises de FTIR, RMN, XPS e EDX.

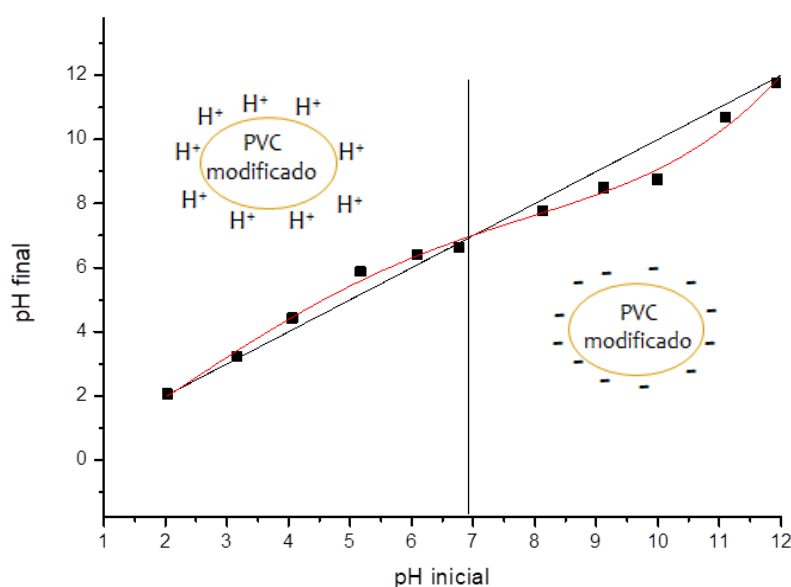
5.2. Caracterização do PVC funcionalizado

Nos próximos tópicos, é possível averiguar as análises de caracterização, com o objetivo de avaliar as propriedades físico-químicas do material funcionalizado e, de maneira subsequente, também verificar o potencial de adsorção para os íons metálicos analisados.

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

A análise do pH_{PZC} é fundamental para determinar o pH no qual o balanço das cargas positivas e negativas na superfície do material se torna nula, ou seja, tal fato ocorre quando a curva experimental de pH_{final} versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$ intersecta a reta correspondente ao pH_{final} igual ao $\text{pH}_{\text{inicial}}$. Desta forma, é possível concluir que, neste ponto, a carga global na superfície do material é zero (JORGETTO et al., 2014; IVASSECHEN, 2016).

Figura 19 – Estudo para determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{PZC}) do material funcionalizado (PVC-EEFM) em temperatura ambiente.



Fonte: Autoria própria.

Foi aplicada curva polinomial de 4ª ordem para o PVC-EEFM, e o pH_{PZC} encontrado foi de 6,99 (Figura 19), sendo que o material adquire uma carga global superficial positiva abaixo deste ponto, devido à protonação dos grupos aminas do PVC modificado por espécies H^+ . Nesta condição, os íons H^+ podem ocupar os sítios de adsorção preferencialmente em relação aos íons metálicos. De maneira contrária, em soluções com valores de pH acima deste ponto, a carga global superficial do material torna-se negativa, sendo que a superfície fica desprotonada. Com isso, nessa região, a adsorção é favorecida, devido à desprotonação, no entanto, pode ocorrer a hidrólise dos metais

comprometendo o processo de adsorção em valores de pH acima de 7,0 (NASCIMENTO et al., 2014).

5.2.2. Análise elementar de nitrogênio e enxofre das folhas de mamona

A fim de se determinar a quantidade de N e S presentes na amostra das folhas de mamona (representando o ligante que ancorou na superfície do PVC), realizou-se a análise de nitrogênio pelo método da Embrapa, semi-micro Kjeldahl, quantificando $40,0 \text{ g kg}^{-1}$ ($2,86 \text{ mmol g}^{-1}$) de N e $4,0 \text{ g kg}^{-1}$ ($0,125 \text{ mmol g}^{-1}$) de S utilizando a técnica de UV-Vis na região de 420 nm. O nitrogênio determinado representa apenas 4,0% em massa da amostra do material e o S representa 0,4%, que corresponde aos grupos funcionais amina e tiocianato. O grupo funcional amina é classificado como sendo uma base dura de Pearson, que possui mais afinidade por ácidos duros e intermediários como os metais Cu(II) e Co(II). O grupo tiocianato, por sua vez, apresenta enxofre e uma dupla ligação que são mais polarizáveis, sendo considerados como bases moles de Pearson, e assim, estes possuem mais afinidade por ácidos moles de Pearson como a espécie metálica Cd (II). É possível visualizar os dados referentes aos valores de nitrogênio e enxofre na Tabela 2.

Tabela 2 - Concentrações de nitrogênio e enxofre presentes nas folhas de mamona após análise elementar.

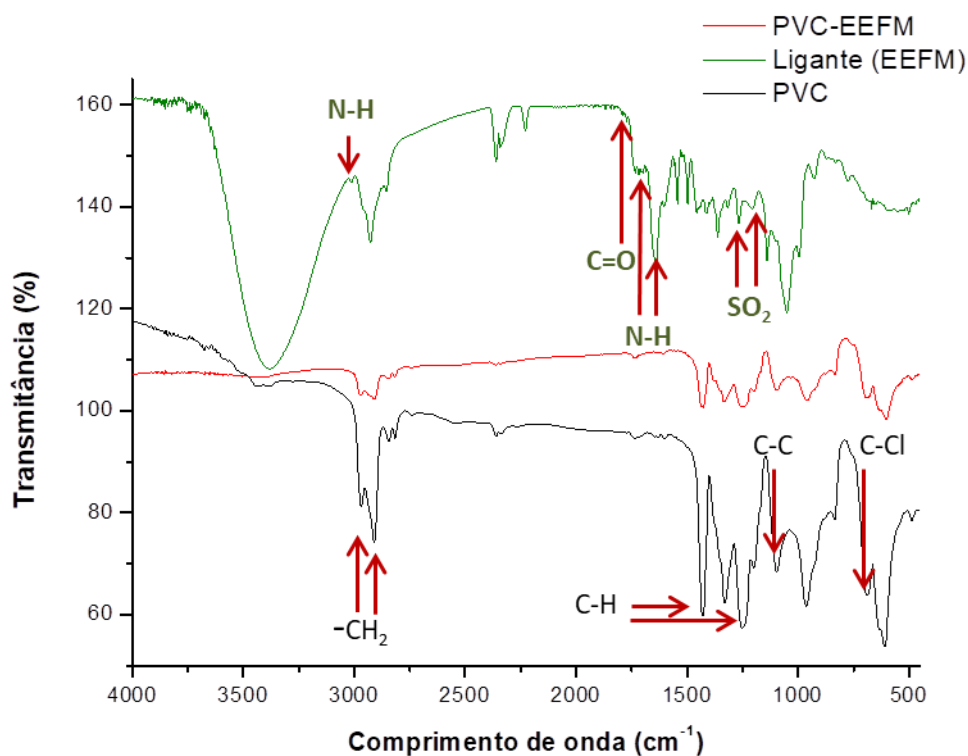
	N (g kg^{-1})	S (g kg^{-1})
Folha de mamona	40,0	4,0

Fonte: Autoria própria.

5.2.3. Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

Foi utilizada a técnica de Espectroscopia na região do infravermelho a fim de se verificar os grupos funcionais disponíveis para coordenação metálica na superfície do material (Figura 20). 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.

Figura 20 – Espectros de infravermelho do PVC, ligante (EEFM) e PVC funcionalizado (PVC-EEFM).



Fonte: Autoria própria

Sendo assim, observando as bandas geradas no espectro (Figura 20), verifica-se que a banda representada pela ampla faixa em torno de 691 cm^{-1} é geralmente atribuída à ligação C-Cl, sendo a vibração referente à presença de Cl provenientes da estrutura do polímero (PVC). Ao passo que a diminuição da banda C-Cl no espectro do PVC-EEFFM é um indicativo de modificação por substituição. As bandas de C-C da cadeia principal do PVC aparecem na região de $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ (SILVA, 2018). Em 1400 e 1250 cm^{-1} , pode-se identificar a vibração da ligação alifática C-H e a vibração da ligação C-H perto do átomo de Cl, respectivamente. Na região de 2950 e 2910 cm^{-1} , podem ser observados estiramentos assimétricos e simétricos de grupos -CH_2 da molécula de PVC.

Por meio de revisão bibliográfica, verificou-se que as folhas de mamona têm alto teor de proteína; portanto, foi possível observar diversas bandas atribuídas à amina na estrutura da proteína, como pode ser visto na Figura 20.

Uma banda em ao redor de 1738 cm^{-1} foi atribuída às vibrações do estiramento da ligação C=O de ácidos carboxílicos, um grupo relevante que pode estar envolvido na coordenação de íons metálicos através do processo de troca iônica. A banda de absorção intensa, em 1063 cm^{-1} , é característica de polissacarídeos ou substâncias similares, enquanto que a banda de absorção em 1540 cm^{-1} corresponde à proteína, indicando que o material pode conter polissacarídeos ligados a proteínas (ZHANG et al., 2008).

Além disso, no início do espectro, verifica-se a presença de duas bandas intensas na região de $3270 - 3190\text{ cm}^{-1}$, as quais são atribuídas a estiramentos vibracionais simétricos e assimétricos da ligação N-H de grupos NH_2 provenientes da molécula do ligante (Figura 20). Já as bandas fortes de estiramento de N-H normalmente localizado na região de 3300 a 3500 cm^{-1} , não pode ser observado por estar sobreposta a banda larga de estiramento O-H nesta região (TAN et al, 2008; HUANG et al, 2008). As mesmas bandas também podem ser observadas no espectro do PVC-EEFM, porém com baixa resolução. Na região do espectro, entre 1500 e 1640 cm^{-1} , foram destacadas três bandas intensas, sendo atribuídas à vibrações do tipo “tesoura”, de grupamento amina (NH_2), as quais aparecem ligeiramente no espectro do PVC-EEFM.

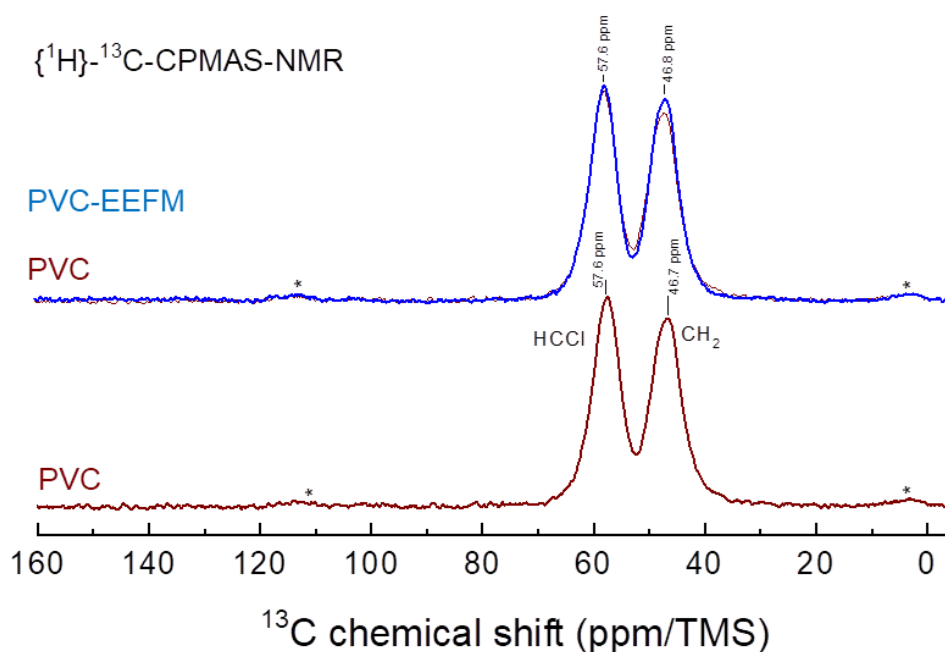
Por fim, as bandas de absorção no espectro de FTIR em 1544 , 1232 e 1350 cm^{-1} podem ser atribuídas a grupos contendo enxofre. Tal indicativo reforça a maior presença desse elemento no ligante (EEFM) e ligeiramente presente no material funcionalizado.

5.2.4. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C (RMN ^{13}C)

O material PVC-EEFM também foi caracterizado por RMN de ^{13}C e polarização cruzada ($^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$) para complementar a análise de FTIR. O espectro gerado por esta técnica foi apresentado na Figura 21. A técnica de RMN ^{13}C é importante para identificação de compostos orgânicos, fornecendo informações importantes das substâncias presentes na amostra. Os espectros foram obtidos em polarização cruzada $\{^1\text{H}\}-^{13}\text{C}$ para as amostras PVC e PVC modificado com o ligante de extrato etanólico das folhas de mamona (PVC-EEFM).

Na Figura 21, foram apresentados os espectros de ^{13}C -RMN em polarização cruzada da amostra de PVC (traço em vermelho) e da amostra de PVC modificado com extrato de mamona (traço em azul), ou PVC-EEFM.

Figura 21 – Espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C do PVC funcionalizado (PVC-EEFM).



Fonte: Autoria própria.

Desta forma, verifica-se que não houve diferenças quantificáveis entre ambos os espectros, apenas um estreitamento, não significativo, de ambas as ressonâncias no espectro da amostra modificada, como pode ser conferido comparando os traços sobrepostos das amostras. Portanto, nesse caso, não foi possível gerar conclusões sobre o processo de modificação.

5.2.5. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

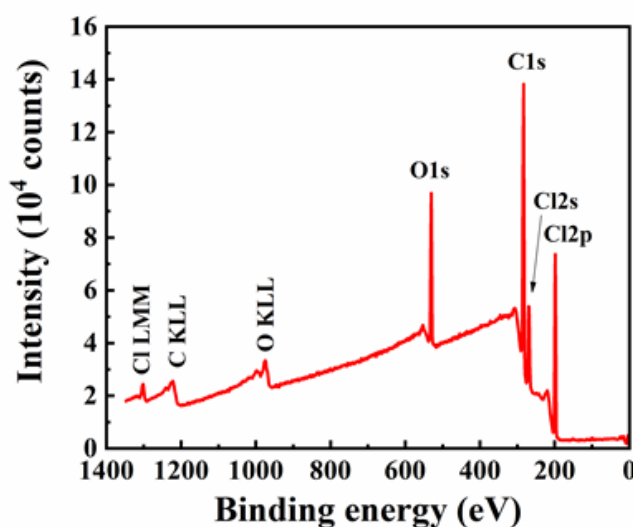
A análise da amostra funcionalizada (PVC-EEFM), considerando o método XPS, baseou-se nos seguintes tratamentos dos dados:

- Amostra: PVC – Extrato etanólico de mamona.
- Software: CasaXPS®.
- Elementos analisados pela técnica *Survey*: C, N, O, Cl, e S.

- Elementos analisados pelo método *High-resolution* (HR): C, N, O, e S.
- Calibração: pico C1s (284.0 eV).
- Smoothing width: 5 (SG Quadratic).
- Ajuste do *Background*: equação Shirley.

Foram consideradas cinco regiões da amostra para serem feitas medidas e gerar média das análises. Na Figura 22, portanto, foi selecionado o gráfico representativo para o método *Survey*.

Figura 22 – Gráfico contendo elementos detectados pela Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) para o PVC funcionalizado (PVC-EEFM) por meio do método *Survey*.



Fonte: Autoria própria.

É possível observar os picos característicos do material PVC, sendo C1s, Cl2s e Cl2p, além do pico O1s, indicando a presença desse elemento proveniente de outra molécula, sendo provável inferir a ancoragem com ligante advindo do extrato etanólico das folhas de mamona.

Complementando a presença dos elementos evidenciados no gráfico da Figura 22, verifica-se a porcentagem de massa atômica de cada elemento identificado (Tabela 3), ocorrendo predominância de carbono (C1s) com aproximadamente 70%, seguido de cloro (Cl2p) 17% e oxigênio 13%.

Tabela 3 – Média dos resultados de quantificação em porcentagem de massa atômica dos elementos encontrados na amostra PVC-EEFM pelo método *Survey*.

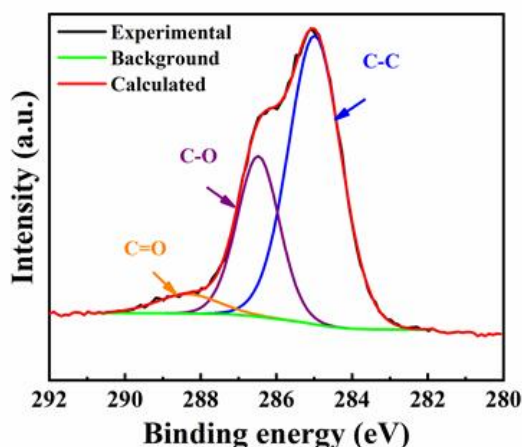
Elementos	Região 1	Região 2	Região 3	Região 4	Região 5	Média (%) $\pm$ D.P.
O1s	13,05	13,48	13,07	13,19	12,11	13,0 $\pm$ 0,3
C1s	68,96	69,43	69,06	69,59	71,97	69,8 $\pm$ 0,9
N1s	-	-	-	0,50	-	0,1 $\pm$ 0,2
Cl2p	17,99	17,09	17,87	16,72	15,92	17,1 $\pm$ 0,6

Fonte: Autoria própria.

É relevante salientar que as medidas de enxofre não foram detectadas pelo equipamento, além do que a presença de nitrogênio, apenas na região 4 da amostra (Tabela 3), não representa porcentagem significativa para integração do pico e resultado como componente.

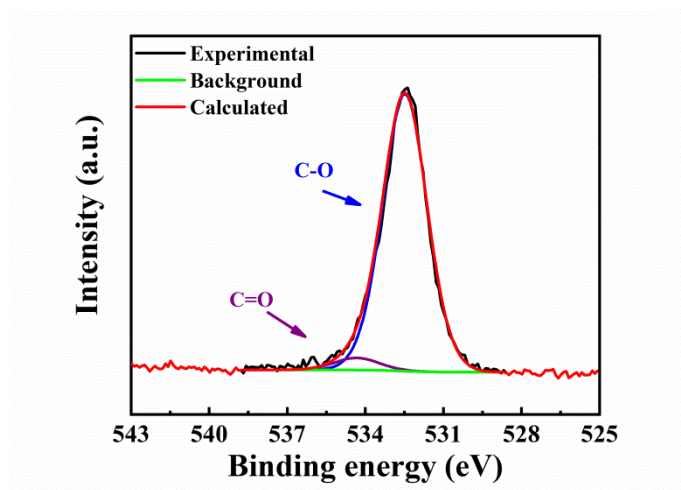
A fim de se analisar mais detalhadamente cada elemento com maior acurácia, foi realizado também método *high-resolution* (HR), gerando dados mais significativos para os elementos de carbono e oxigênio conforme os gráficos das Figuras 23 e 24 respectivamente e Tabelas 4 e 5 respectivamente.

Figura 23 – Gráfico de *high-resolution* analisado por XPS para o elemento carbono (C1s).



Fonte: Autoria própria.

Figura 24 – Gráfico de *high-resolution* analisado por XPS para o elemento oxigênio (O1s).



Fonte: Autoria própria.

Tabela 4 – Média dos resultados de quantificação em porcentagem de massa atômica de carbono (C1s) na amostra PVC-EEFM pelo método *high-resolution* (HR).

Pico	Região 1	Região 2	Região 3	Região 4	Região 5	Média (%) $\pm$ D.P.
C-C	63,30	62,98	58,69	66,81	65,49	64 $\pm$ 2
C-O	29,02	28,96	33,03	26,77	29,33	29 $\pm$ 1
C=O	7,69	8,06	8,28	6,42	5,18	7 $\pm$ 1

Fonte: Autoria própria.

Tabela 5 – Média dos resultados de quantificação em porcentagem de massa atômica de oxigênio (O1s) na amostra PVC-EEFM pelo método *high-resolution* (HR).

Pico	Região 1	Região 2	Região 3	Região 4	Região 5	Média (%) $\pm$ D.P.
C-O	96,07	94,68	94,42	95,80	95,91	95,4 $\pm$ 0,7
C=O	3,93	5,32	5,58	4,20	4,09	4,6 $\pm$ 0,7

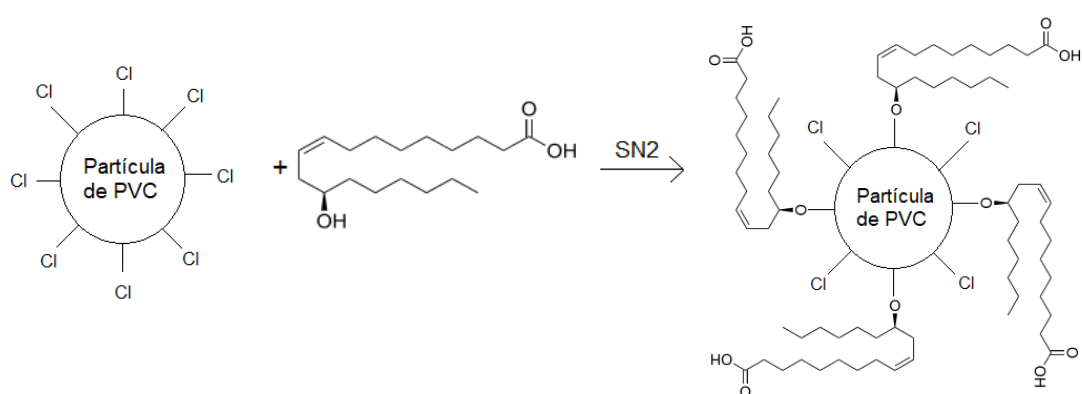
Fonte: Autoria própria.

Em relação às ligações encontradas na superfície da molécula de PVC-EEFM expressas nas tabelas 4 e 5, verifica-se que ocorreu maior porcentagem de ligações do tipo C-O do que C=O, ou seja, é possível inferir, portanto, que houve ancoragem do ligante à molécula de PVC preferencialmente pelos grupos químicos C-O provavelmente provenientes de carboxilas de álcoois, ou ácidos carboxílicos, além também de quantidade significativa de ligações do

tipo carbonila (C=O) também advindas de grupos carboxílicos, ou cetonas, ou ésteres.

Com isso, na Figura 25, foi elaborado o esquema da estrutura e reação esperadas na funcionalização da molécula de PVC, com o ligante de extrato etanólico das folhas de mamona, considerando o ácido ricinoléico como componente principal verificado em literatura científica.

Figura 25 – Esquema elucidativo do mecanismo de reação para a funcionalização do material PVC-EEFM.



Fonte: Autoria própria.

No processo de funcionalização, demonstrado na Figura 25, pode-se inferir que ocorreu uma possível reação de substituição nucleofílica por grupamento carboxila (-OH), em que o nucleófilo se apresenta com par de elétrons não-ligantes, atuando como base de Lewis. Observa-se que a molécula de PVC apresenta o elemento cloro, pelo qual é possível promover reações de substituição, devido a sua reatividade.

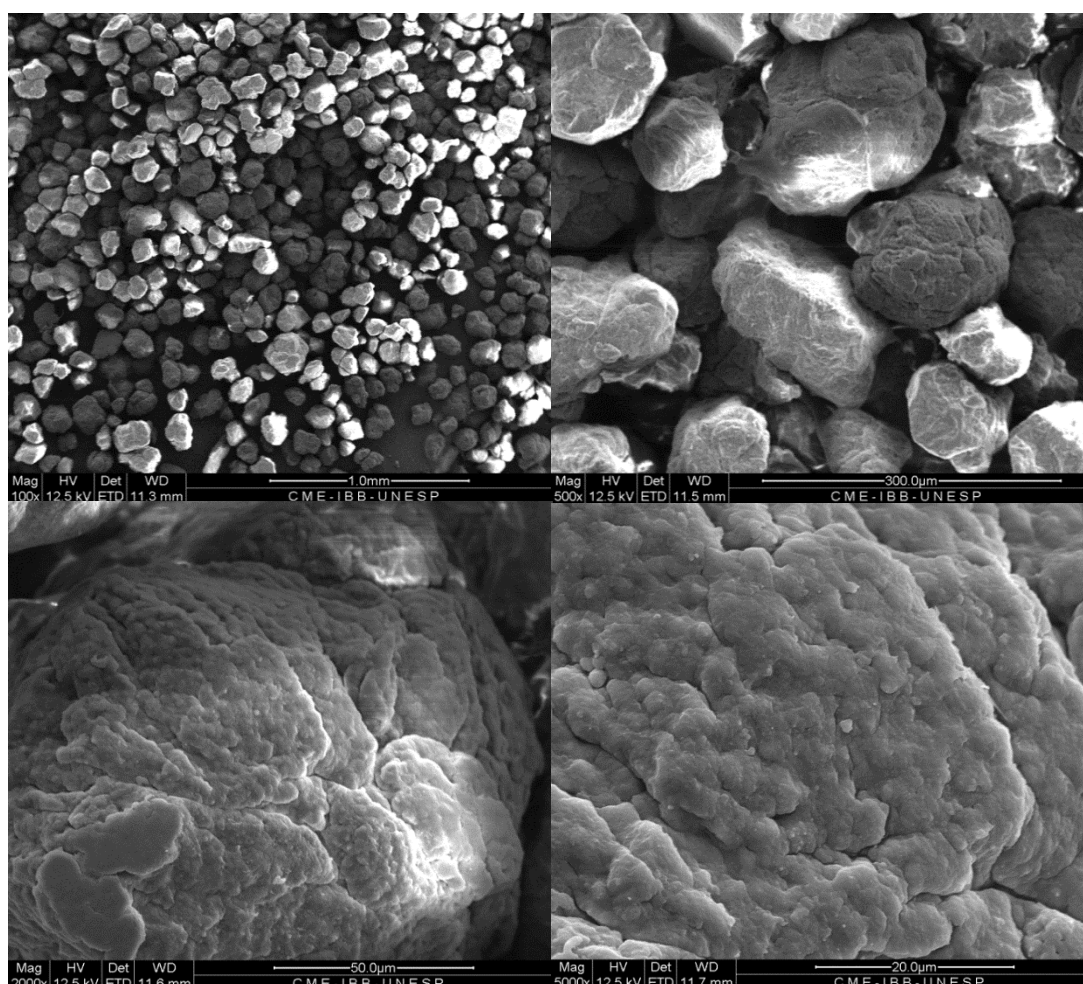
Através da reação de funcionalização, exemplificado na Figura 25, os átomos de cloro foram substituídos pela molécula do ligante do extrato etanólico de folha de mamona, predominantemente ácido ricinoléico, por meio de uma reação de substituição nucleofílica de segunda ordem (SN2) e os grupos de interesse, sendo principalmente ácidos carboxílicos, ficaram disponíveis na superfície da molécula para a adsorção das espécies metálicas.

5.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O material adsorvente PVC-EEFM foi analisado em diferentes magnitudes (100, 500, 2000 e 5000 vezes) por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), visando obter informações sobre a morfologia do material.

Sendo assim, observa-se que o PVC apresenta partículas com formas predominantemente arredondadas e, de maneira geral, heterogênea. Além disso, devido ao tamanho da partícula, não são esperados problemas em relação à vazão (fluxo) quando aplicado em EFS, utilizando leito fixo (coluna).

Figura 26 – Micrografias do material PVC modificado (PVC-EEFM) obtidas por MEV.



Fonte: Autoria própria.

Analisando a Figura 26, é possível constatar a presença de uma superfície rugosa, heterogênea (irregular) e com pouca porosidade. Quanto à capacidade de adsorção do material adsorvente, uma baixa área superficial,

bem como, ausência ou quantidade de poros escassa, poderiam representar características desfavoráveis à adsorção; contudo, os grupos químicos funcionais, ancorados na superfície das partículas, promovem a quimissorção.

5.2.7. Espectroscopia de Energia Dispersiva de raios X (EDX)

Na técnica de EDX, um feixe de elétrons incide na amostra, fazendo com que os elétrons das camadas mais internas dos átomos são ionizados e os elétrons das camadas mais externas ocupam as lacunas dos elétrons das camadas internas emitindo raios X característicos de cada elemento, sendo que, apenas os átomos com massa atômica maior que o sódio são mais bem detectados (MURANAKA, 2010). Para determinar os elementos presentes na superfície da amostra do PVC-EEFM, utilizou-se uma amostra contendo apenas o material adsorvente. Tal amostra foi submetida ao pastilhamento a 2 ton cm^{-2} com auxílio de uma prensa hidráulica.

A amostra contendo o material PVC-EEFM não apresentou os picos característicos para os elementos nitrogênio e enxofre, os quais eram esperados encontrar após a modificação da superfície do material. Além disso, o elemento ouro presente no espectro foi proveniente de contaminação dentro da câmara de vácuo, pois as amostras foram metalizadas com ouro. Na Tabela 6, foram representadas as porcentagens em massa de cada elemento detectado por EDX. O elemento carbono presente na amostra de PVC-EEFM apresentou valor elevado além do usual referente ao material, devido à contaminação na câmara de vácuo pelo carbono presente na fita usada para aderir à amostra no stub de alumínio. Sendo assim, foram analisados elementos diversos e que possam funcionar como base de Lewis nas ligações de adsorção.

Tabela 6 – Elementos determinados pela técnica EDX do PVC-EEFM.

Material	% em massa				
	Cloro	Oxigênio	Ouro	Silício	Cálcio
PVC-EEFM	65,90	15,93	15,90	1,87	0,41

Fonte: Autoria própria.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 6, houve predominância da concentração em massa do elemento cloro, visto que representa a composição principal do material PVC, além do carbono e hidrogênio. O elemento ouro foi considerado contaminação conforme explicado anteriormente. Já o elemento oxigênio pode ser considerado como sendo componente do ligante (EEFM), tanto por causa do extrato etanólico quanto pela constituição das folhas de mamona formadas por polissacarídeos e ácido ricinoléico, além das porcentagens de silício e cálcio também detectadas.

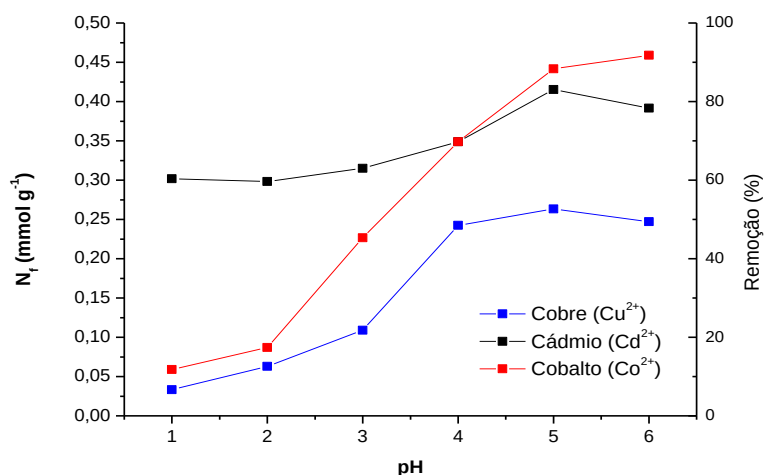
5.3. Estudos de adsorção em batelada simples (suspensão)

Quanto ao procedimento em batelada simples, ou seja, quando o material adsorvente está suspenso no meio aquoso contendo metais em agitação, foram realizados os experimentos de adsorção em função do pH, tempo de contato (cinético) e concentração dos íons metálicos de Cu (II), Cd (II) e Co (II). Todos os ensaios foram realizados em triplicata com aproximadamente 10 mg de PVC-EEFM em contato com 10 mL das soluções aquosas contendo os metais analisados, sendo posteriormente filtradas para serem quantificadas por volumetria de complexação.

5.3.1. Influência do pH na adsorção dos íons metálicos

Nos experimentos realizados para investigar a influência do pH da solução no processo de adsorção, procedeu-se conforme as seguintes etapas: adição, em um tubo falcon, de 10 mL de solução de 100 mg L^{-1} dos íons metálicos em estudo cujos valores de pH encontravam-se entre de 1 e 6 a temperatura ambiente; agitação das amostras por 60 min, seguida de filtração com papel filtro (Whatman-40) como ilustrada na Figura 14.

Figura 27 – Efeito do pH sobre a adsorção de Cu(II), Cd (II) e Co(II) para o PVC funcionalizado (PVC-EEFM).



Fonte: Autoria própria.

Analisando o gráfico, na Figura 27, é possível verificar que os três metais analisados foram adsorvidos em quantidade mais elevadas em valores de pH acima de 4,0, mais especificamente entre 5,0 e 6,0.

Assim, tal dado é importante para serem aplicados em experimentos posteriores, uma vez que o pH_{PZC} está em torno de 6,99, portanto, torna-se mais favorável manter o pH do meio próximo a 6,0 para ocorrer a adsorção mais efetiva a fim de se evitar a competição entre os íons metálicos e íons H^+ , além do que valores acima de 6,5 e 7,0 podem provocar a precipitação dos metais e diminuir a disponibilidade do analito para adsorção (Figura 19).

Ao se ajustar o pH do meio próximo ao pH_{PZC} do material, há um favorecimento da adsorção, e como o objetivo deste trabalho também envolve pré-concentração e remoção de metais em amostra real, foi selecionado um pH fixo, sendo próximo ao pH 5,5 o qual apresentou adsorção favorável para todos os metais analisados, sendo próximo também do pH_{PZC} do material. Além disso, é vantajoso trabalhar nesse valor de pH, pois está próximo da faixa de pH de amostras naturais de água (padrão de potabilidade) de acordo com a Portaria 2914/2011 do Ministério da Saúde, de tal modo que não é necessário utilizar ácidos ou bases de maneira demasiada para ajustar.

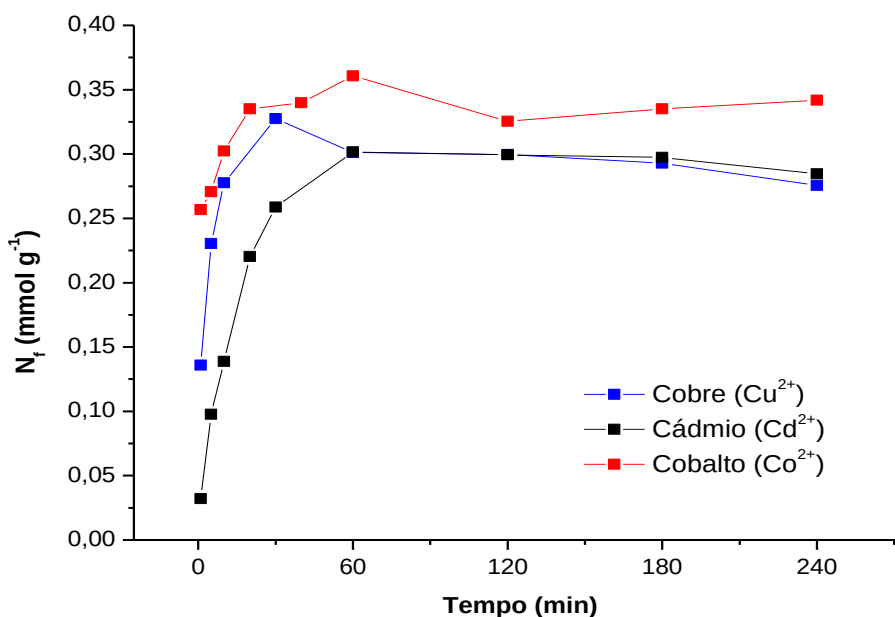
Para determinar a quantidade do íon metálico adsorvido por grama de PVC-EEFM, determinou-se a concentração inicial da solução dos íons metálicos (controle) e a concentração no equilíbrio (concentração

remanescente após agitação com PVC-EEFM). Por fim, as amostras foram quantificadas por titulação (volumetria de complexação). Os dados experimentais obtidos por cálculos equivalentes ao volume gasto de EDTA foram aplicados na equação (1), descrita em Materiais e Métodos, no tópico 4.5., para obter a quantidade adsorvida da espécie metálica por grama de adsorvente em função do pH.

5.3.2. Determinação do tempo de equilíbrio de adsorção

Os dados dos experimentos de adsorção foram ilustrados na Figura 28 em função do tempo contato. Após otimizado e determinado no experimento anterior, o pH foi fixado em torno de 5,5 com concentração de 100 mg L^{-1} para os íons metálicos a fim de se desenvolver o experimento da cinética de adsorção dos metais analisados. Assim, o tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio foi determinado por meio de ensaios de adsorção em batelada simples nos tempos de contato de 1 a 240 min.

Figura 28 – Isotermas de adsorção em função do tempo para os íons Cu(II), Cd (II) e Co(II) em meio aquoso.

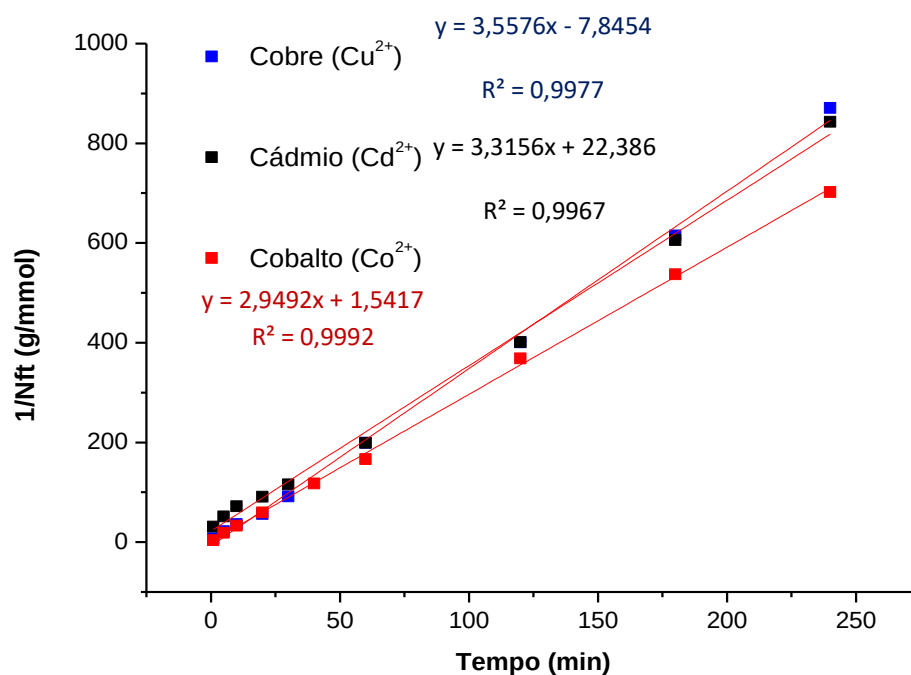


Fonte: Autoria própria.

Conforme diagnosticado no gráfico (Figura 28), a adsorção na superfície do adsorvente pode ser avaliada como rápida com alta taxa de adsorção nos primeiros 20 minutos devido aos sítios mais disponíveis e poros mais acessíveis, atingindo o equilíbrio após 30 minutos, e melhores valores de adsorção entre 40 e 60 minutos, para todos os metais analisados, de tal maneira que a adsorção química pode ser rápida se a energia de ativação for nula ou pequena (NASCIMENTO et al., 2014).

Além disso, o modelo cinético mais adequado à adsorção dos metais estudados foi o de pseudossegunda ordem (Figura 29), o qual caracteriza a adsorção como sendo quimissorção, envolvendo compartilhamento de elétrons entre o adsorvente/adsorvato, bem como coordenação química e ligação covalente. Conforme dados da literatura, no modelo de pseudossegunda ordem, o adsorvato é atraído por sítios específicos da superfície do adsorvente e tende a formar uma monocamada (NASCIMENTO et al., 2014; OLIVEIRA, 2013).

Figura 29 – Modelo cinético de pseudossegunda ordem aplicado aos metais analisados, Cu (II), Cd (II) e Co (II).



Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros obtidos pelas equações de pseudo-primeira e segunda ordem foram apresentados na Tabela 7, sendo possível constatar valores significativos do coeficiente de correlação (R^2) para todos os metais em relação ao modelo de pseudossegunda ordem, além de valores de K_2 mais elevados que K_1 , comprovando novamente estar mais ajustado ao modelo.

Tabela 7 – Parâmetros obtidos dos modelos cinéticos de pseudo-primeira e segunda ordem para os metais analisados.

	Pseudo-primeira ordem		Pseudossegunda ordem	
	K_1 (min^{-1})	R^2	K_2 ($\text{g mmol}^{-1}\text{min}^{-1}$)	R^2
Cu (II)	-0,0009	0,0975	7,8454	0,9977
Cd (II)	1,0009	0,5229	22,3860	0,9967
Co (II)	-0,0007	0,2731	1,5417	0,9992

Fonte: Autoria própria.

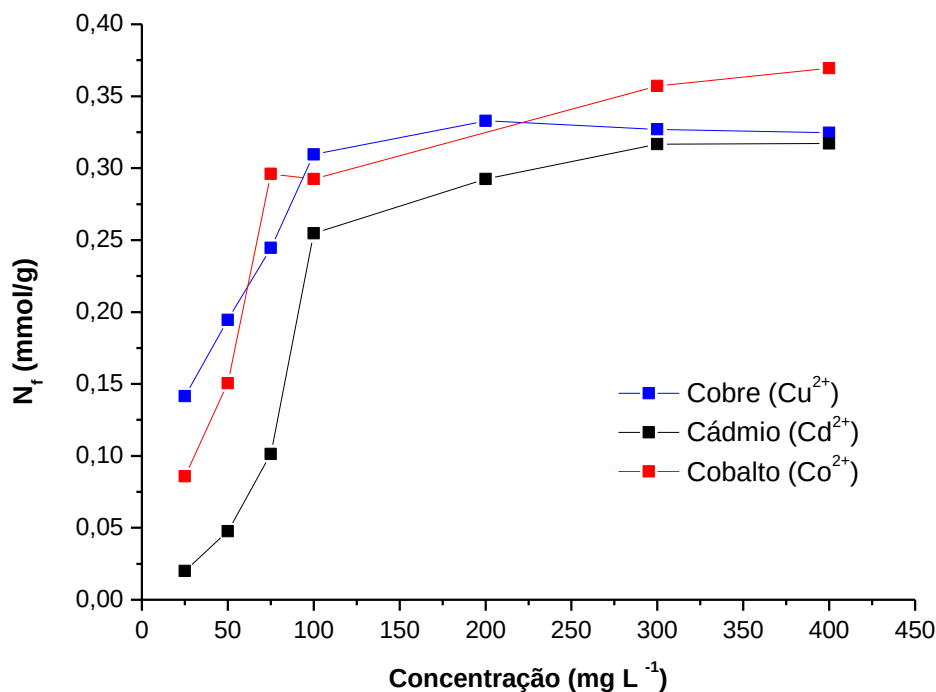
5.3.3. Determinação da capacidade máxima de adsorção do material

Para avaliar a capacidade máxima de adsorção do material, PVC-EEFM, realizou-se o experimento em batelada simples utilizando os parâmetros já otimizados como pH (em torno de 5,5), tempo de contato (40 min), variando apenas as concentrações dos íons metálicos (1 a 400 mg L^{-1}) na solução.

As soluções obtidas foram tituladas com solução de Na_2EDTA nas concentrações de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para os metais Cu(II) e Co(II), e $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para Cd (II). 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 Figura 30 ilustra os dados experimentais da capacidade de adsorção (q_e) versos a concentração dos íons metálicos analisados, sendo gerado um gráfico de isoterma de adsorção.

Figura 30 – Isotermas de adsorção de Cu(II), Cd (II) e Co(II) em função da concentração.



Fonte: Autoria própria.

Após avaliar a Figura 30, verificou-se uma sequência de adsorção conforme: Co (II) > Cu (II) > Cd (II). Nas isotermas de adsorção para os metais Cu (II) e Cd (II), nota-se que, a partir de 200 mg L^{-1} , o aumento da concentração do metal na solução não foi proporcional ao aumento da capacidade de adsorção, indicando a saturação da superfície do PVC-EEFM. Para o metal Co (II), o aumento das concentrações dos íons metálicos foi proporcional ao aumento da capacidade de adsorção na superfície do material (PATILHA et al., 2016; GILES et al., 1960).

Desta forma, para classificar as isotermas de adsorção, utilizou-se o método de Giles (GILES et al., 1960), que classifica as isotermas em quatro classes (S, L, H e C) e em cinco subgrupos (1, 2, 3, 4, e mx), conforme apresentado anteriormente na Figura 7.

Analisando a classificação das isotermas proposto por Giles e colaboradores (1960), o modelo que ilustra melhor aos dados experimentais das isotermas de adsorção é o modelo de Langmuir (Tipo L) para os metais analisados, sendo que neste modelo há um número definido de sítios para a adsorção: quando todos os sítios estão preenchidos tem a formação da monocamada. Na classificação dos subgrupos, os íon metálicos Cu (II), Cd (II) e Co (II) apresentaram a isoterma semelhante ao modelo do subgrupo 2, indicando a saturação da superfície do PVC-EEFM com o aumento da concentração dos íons metálicos na solução.

Além disso, outro fator que pode influenciar na adsorção consiste no tamanho do raio iônico do metal, sendo que, quanto menor é o raio iônico do íon metálico, maior será o seu raio iônico hidratado (NASCIMENTO et al.,2014). A Tabela 8 apresenta os valores do raio atômico, iônico e hidratado dos metais analisados.

Tabela 8 – Propriedades periódicas dos íons metálicos analisados.

Íon	Raio atômico (pm)	Raio iônico (pm)	Raio iônico hidratado (pm)
Cu (II)	128	72	419
Cd (II)	152	95	426
Co (II)	126	65	423

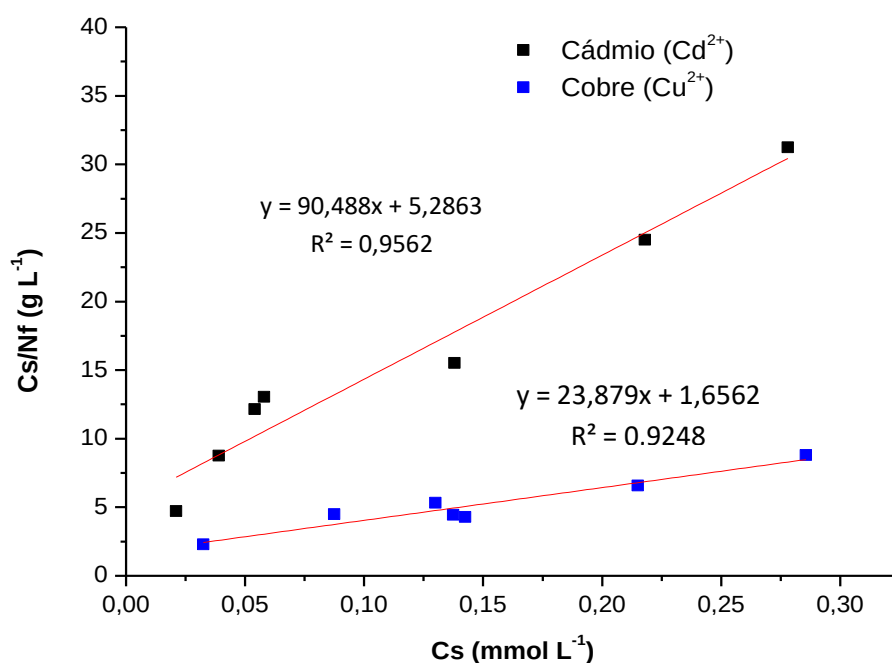
Fonte: Adaptado (SHINZATO, 2007; RUSSEL, 2000).

O tamanho do raio iônico segue a ordem, Co (II) < Cu (II) < Cd (II), enquanto que a adsorção segue a seguinte sequência, Cu (II) < Cd (II) < Co (II), logo o tamanho do raio iônico dos íons metálicos em estudo não influencia na adsorção do PVC-EEFM, pois o material não apresenta uma elevada distribuição de microporos e mesoporos, reforçando assim, que o mecanismo de adsorção ocorre majoritariamente na superfície do material, sendo que a seletividade dos metais está relacionada aos grupos funcionais presentes na superfície do PVC-EEFM. Em relação à afinidade química, a predominância de grupos contendo oxigênio (base dura) na superfície do material modificado promoveu maior adsorção de metais com características de ácido duro e

intermediário, sendo cobre e cobalto, além de futuramente também incluir experimentos com níquel.

Desta forma, para compreender os mecanismos de adsorção, utilizou-se dois modelos de isotermas para descrever os dados experimentais, o modelo de Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir descreve a adsorção homogênea e em monocamada, na qual se considera que as moléculas adsorvidas não interagem entre si, e os analitos adsorvem em sítios definidos (NASCIMENTO et al., 2014). Já o modelo de Freundlich está relacionado à adsorção em multicamadas, considerando a superfície do adsorvente heterogênea, sendo que esse modelo não prevê a saturação da superfície (PORCINO, 2009). Os parâmetros obtidos pela equação de Langmuir (4) e Freundlich (5) linearizadas foram apresentados na Figura 31 e Tabela 9.

Figura 31 – Linearização das isotermas de acordo com o modelo de Langmuir para Cu(II) e Cd(II).



Fonte: Autoria própria

Tabela 9 – Parâmetros obtidos através das equações de Langmuir e Freundlich para os metais analisados.

	Lagmuir		Freundlich		
	k_L (L mmol ⁻¹)	R^2	k_F (mmol g ⁻¹)	R^2	n
Cu (II)	14,1214	0,9248	0,0004	0,8505	2,304
Cd (II)	17,1175	0,9562	0,0001	0,8323	0,628
Co (II)	0,2194	0,5349	0,00006	0,9195	1,212

Fonte: Autoria própria.

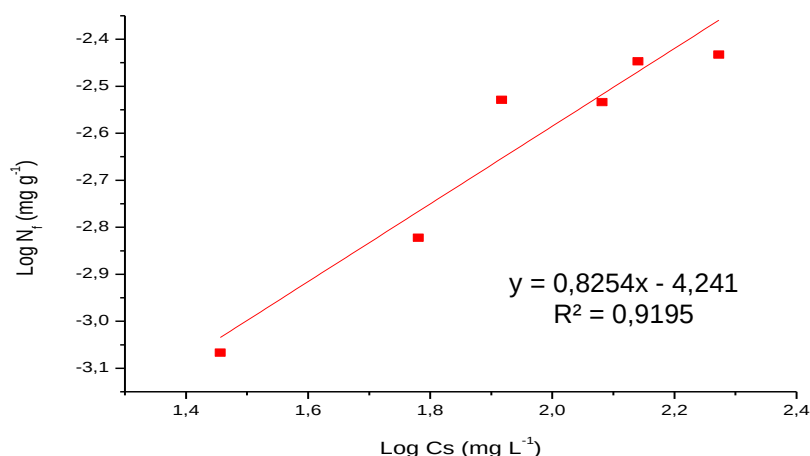
Considerando os metais cobre e cádmio, é possível aplicar os resultados ao modelo de Langmuir (Tabela 9), devido a melhor concordância de coeficiente de correlação (R^2) para ambos os metais analisados. De tal maneira que a principal característica dessa isoterma supõe que a superfície do material adsorvente possui um número fixo de sítios de adsorção e todas as partículas adsorvidas interagem apenas com um sítio ativo, e não entre si. Sendo assim, é plausível assumir que, quanto mais sítios ativos estão ocupados, maior é a dificuldade de se preencher os sítios vagos, e ainda, conclui-se que a adsorção pode ocorrer em monocamadas, existindo uma pequena competição da superfície pelos átomos de metais (LETTERMAN, 1999). Além disso, o alto valor da constante k_L revela a elevada capacidade de adsorção do material.

Em geral, uma adsorção desfavorável pelo modelo de Freundlich apresenta a intensidade de adsorção (n) menor que 1 (maior afinidade do material pelo solvente). Se o valor n for igual a 1 (adsorção linear), as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção.

Nas amostras contendo cobalto, os valores de n foram superiores a 1 (Tabela 9), indicando adsorção favorável, além de coeficiente de correlação em concordância com o modelo de Freundlich.

Assim, para o metal cobalto, verificou-se maior concordância com o modelo de Freundlich (Figura 32 e Tabela 9).

Figura 32 – Linearização da isoterma de acordo com o modelo de Freundlich para o metal Co(II).



Fonte: Autoria própria.

5.4. Quantificação por GFAAS em matriz real do Rio Tietê

Foram selecionados os metais Cu (II) e Co (II) para realizar as análises em fluxo com parâmetros otimizados (Tabela 10), pois não foi detectada a presença de cádmio na água coletada do Rio Tietê analisado previamente pelo método de GFAAS (absorbância negativa).

Tabela 10 – Quantificação dos metais Cu (II) e Co (II) nas amostras do Rio Tietê, separados em controle da amostra filtrada e após fotólise em GFAAS.

	Controle da amostra filtrada		Amostra filtrada com fotólise	
	ng mL ⁻¹	Desvio Padrão (D.P.)	ng mL ⁻¹	D.P.
Cu (II)	86,8540	0,0693	106,8000	0,0134
Co (II)	1,3622	0,0727	5,2879	0,1399

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 10, observa-se que, após a oxidação da matéria orgânica por fotólise, as concentrações dos metais aumentaram significativamente comparadas às concentrações da amostra apenas filtrada com membrana. Com isso, é possível inferir que os íons metálicos encontrados na matriz ambiental podem estar complexados com a matéria orgânica presente na amostra. Assim, após a oxidação da matéria orgânica, tais interferentes são

removidos da matriz. Para fins de padronização, nos experimentos posteriores envolvendo pré-concentração da matriz real, foi utilizada a amostra filtrada com membrana sem fotólise.

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

A fim de se realizar o método de pré-concentração em fluxo, foi necessário realizar a otimização de cinco parâmetros de modo univariado, fixando quatro parâmetros e variando apenas um, conforme metodologia realizada por Maron (2019) e ajustado de acordo com estudos de Silva (2018). O primeiro experimento foi feito correlacionando o número de rotações por minuto (rpm) da bomba peristáltica com a vazão da percolação da amostra pela coluna (de 1 a 12 mL min⁻¹), sendo que o desempenho de adsorção da coluna foi menor para fluxos mais baixos devido a menor quantidade de interações do contaminante com a coluna por ciclo. Para isso, neste experimento utilizou-se uma proveta graduada para determinar o volume e um cronometro para determinar o tempo. O segundo parâmetro avaliado foi a influência da massa de PVC-EEFM nos experimentos de adsorção (de 10 a 50 mg). A vazão utilizada foi definida no experimento anterior e os outros parâmetros foram equivalentes ao experimento anterior. Após determinada a massa do PVC-EEFM com a melhor recuperação, fixou-se este parâmetro e, mudou-se a concentração de ácido nítrico (0,5, 1, 2 e 3 mol L⁻¹) e os outros parâmetros foram equivalentes ao experimento anterior. O quarto parâmetro avaliado foi o volume de ácido nítrico (1, 2, 3 e 4 mL) necessário para extrair a maior quantidade do analito e o último parâmetro avaliado foi o volume da solução contendo os metais analisados (25, 50, 100 e 250 mL). Definido os parâmetros com resultados mais significativos de pré-concentração em fluxo, aplicou-se esses parâmetros para avaliar a recuperação e o fator de enriquecimento dos íons metálicos Cu (II) e Co (II).

Posteriormente, o experimento de pré-concentração em fluxo foi realizado em quatro etapas: condicionamento da coluna com água, percolação da amostra com uma vazão fixa, lavagem com água ultrapura e extração dos analitos da fase sólida com uma solução de HNO₃. Por fim, o eluato foi coletado em tubos Falcon para posterior determinação da concentração dos íons metálicos por FAAS.

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 (6) (RABELO, 2018):

$$FE = \frac{C_{eluto}}{C_0} \quad (6)$$

Em que C_{eluto} representa a concentração do analito no eluato (mg L^{-1}) e C_0 consiste na concentração da solução inicial (mg L^{-1}).

5.5.1. Pré-concentração do íon Cu (II)

Desta forma, para realizar a pré-concentração do íon Cu (II), foram selecionados os parâmetros otimizados no sistema em fluxo. Sendo assim, os parâmetros definidos nos experimentos, para o metal Cu (II), foram: 50 mL da solução contendo os metais analisados na concentração de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ (10 ppb), vazão de eluição e percolação em 12 mL min^{-1} , 10 mg de PVC-EEFM e 3 mL de HNO_3 na concentração de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. De tal modo que, foram organizados na Tabela 11, os dados obtidos nos experimentos para determinar a recuperação dos íons metálicos, assim como o fator de pré-concentração.

Tabela 11 – Aplicação dos parâmetros otimizados no sistema em fluxo para o íon metálico Cu (II) quantificado em FAAS.

	Pré-concentração de 0,01 ppm mg L^{-1}		Fator de enriquecimento (FE)	Recuperação (%)
		D.P.		
Cu (II)	0,2242	0,0020	22,42	95,54

Fonte: Autoria própria.

Conforme o resultado obtido do fator de enriquecimento após os experimentos de pré-concentração (Tabela 11), é possível relacionar que o elevado valor pode estar relacionado à significativa capacidade do material adsorvente (PVC-EEFM) em adsorver os íons metálicos de cobre da solução. Além disso, a alta porcentagem de recuperação (95,54%) também comprovou essa elevada capacidade adsorvativa do mesmo.

5.5.2. Pré-concentração do íon Co (II)

Para avaliar a viabilidade do método em pré-concentrar os íons metálicos de Co (II), utilizando o material PVC-EEFM, foram selecionados os parâmetros otimizados no sistema em fluxo. Sendo assim, os parâmetros definidos nos experimentos anteriores foram: 50 mL da solução contendo os metais analisados na concentração de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ (50 ppb), vazão de eluição e percolação em 12 mL min^{-1} , 10 mg de PVC-EEFM e 3 mL de HNO_3 na concentração de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os dados obtidos nos experimentos para determinar a recuperação dos íons metálicos como o fator de pré-concentração foram apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Aplicação dos parâmetros otimizados no sistema em fluxo para o íon metálico Co (II) em FAAS.

	Pré-concentração de 0,05 ppm mg L^{-1}		Fator de enriquecimento (FE)	Recuperação (%)
		D.P.		
Co (II)	0,2221	0,0438	4,4420	77,49

Fonte: Autoria própria.

No caso do fator de enriquecimento obtido para o metal cobalto (Tabela 12), verificou-se que o valor foi significativamente mais baixo, principalmente, devido ao elevado fluxo utilizado na vazão de eluição (12 mL min^{-1}), visto que, nesse fluxo, não houve tempo de interação suficiente para adsorver o metal até obter 3 mL de eluato. A porcentagem de recuperação relativamente alta (77,49%), contudo, demonstrou que o material PVC-EEFM também pode ser utilizado em experimentos de EFS para recuperação do metal cobalto.

5.6. Aplicação do sistema de pré-concentração em fluxo dos metais Cu (II) e Co (II) em amostra do Rio Tietê

Após a coleta, a amostra do Rio Tietê foi filtrada com membrana de $0,45 \mu\text{m}$ para a eliminação dos sólidos suspensos e os sólidos solúveis com partículas maiores que $0,45 \mu\text{m}$.

Para quantificar os íons metálicos Cu (II) e Co (II), foram realizados dois experimentos. No primeiro experimento, utilizou-se a pré-concentração em fluxo da amostra de água do Rio Tietê apenas filtrada com a membrana 0,45 µm e o segundo experimento utilizou-se a fotólise (UV/H₂O₂) para oxidar a matéria orgânica presente na amostra. Após a oxidação da amostra, essa foi degazeificada e submetida ao experimento de pré-concentração em fluxo. Os parâmetros otimizados para a pré-concentração em fluxo foram: vazão de 12 mL min⁻¹ para a percolação na coluna e eluição, 10 mg de PVC-EEFM, 2,0 mol L⁻¹ de HNO₃, volume do eluato de 3 mL e 50 mL de amostra do Rio Tietê. Os dados obtidos dos experimentos de pré-concentração em fluxo em amostra real do Rio Tietê foram apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Quantificação dos metais Cu (II) e Co (II) na amostra de água do Rio Tietê em GFAAS após aplicação em EFS no sistema em fluxo e resultados do fator de enriquecimento.

	Controle da amostra filtrada		Fator de enriquecimento
	ng mL ⁻¹	D.P.	(FE)
Cu (II)	81,3780	0,01626	18,74
Co (II)	0,8308	0,0372	0,6100

Fonte: Autoria própria.

Na Tabela 13, observa-se que a determinação do íon metálico Cu (II), na amostra do Rio Tietê, atingiu um fator de enriquecimento maior que o valor obtido pelo cobalto, sendo próximo ao FE do experimento de pré-concentração do mesmo íon (22,42) quando aplicado nos ensaios com concentração do metal conhecida.

6. CONCLUSÃO

Desta forma, é possível concluir que os métodos utilizados na síntese do adsorvente PVC-EEFM foram simples e de baixo custo. Além disso, a funcionalização, com o ligante do extrato etanólico das folhas de mamona, ocorreu em uma única etapa, sendo que envolveram reações livres de solventes tóxicos e sem geração de resíduos, uma vez que se utilizou água e etanol.

De maneira complementar, após análises dos resultados obtidos, verificou-se que a cinética de adsorção foi rápida, atingindo o equilíbrio a partir de 30 minutos e melhores valores de adsorção entre 40 e 60 minutos. Além do que a isoterma de adsorção teve concordância com o modelo de pseudossegunda, o qual corrobora com dados de quimissorção.

Quanto ao valor ideal de pH, para se obter o máximo de adsorção, constatou-se que foi necessário ajustar os valores de pH do meio entre 5,0 e 6,0, visto que, em valores abaixo de 5,0, ocorreria competição pelos sítios ativos do adsorvente entre o íons H^+ e o cátions dos metais; enquanto que em valores acima de 6, iria propiciar a precipitação dos metais (formação de hidróxidos). Com isso, os valores entre 5,0 e 6,0 foram ideias, pois também estavam em concordância com a faixa do valor de pH_{PZC} (em torno de 6,99).

Nos estudos envolvendo a capacidade máxima do material, foram obtidos valores significativos de adsorção com padrões conhecidos dos metais, sendo de $0,3329 \text{ mmol g}^{-1}$ para cobre, $0,4154 \text{ mmol g}^{-1}$ para cádmio e $0,4590 \text{ mmol g}^{-1}$ para cobalto. Em relação aos modelos matemáticos, para os metais cobre e cádmio, houve concordância com o modelo de Langmuir, relacionado à adsorção em monocamada. Enquanto que para o metal cobalto, os valores obtidos foram mais ajustados ao modelo de Freundlich, no qual a adsorção dos metais pode resultar em multicamadas.

Utilizando amostra real do Rio Tietê, o material adsorvente também foi aplicado em ensaios no sistema em fluxo (em coluna), obtendo valores significativos para fator de enriquecimento; no caso do cobre (próximo a 20,0), e valores de recuperação expressivos nos experimentos com padrão conhecido

do metal, sendo 95,5% de recuperação para cobre e 77,5% para cobalto. Com isso, pode-se concluir que foram obtidos valores significativos de adsorção e recuperação dos metais analisados tanto nos estudos iniciais, quanto nas aplicações em amostra real do rio, de tal modo que o material produzido PVC-EEFM apresentou características de interesse para ser aplicado em experimento de EFS.

Além disso, o projeto também fomentou perspectivas de padronizar um método para obtenção de um material híbrido de PVC que apresente elevada eficiência, simplicidade e que seja ambientalmente sustentável. Assim, tendo em vista a grande disponibilidade deste polímero, torna-se possível desenvolver um produto que possa despertar o interesse de empresas e órgãos que buscam a remoção de íons metálicos em amostras aquosas. Como aplicações posteriores, seria relevante utilizar o PVC modificado em tanques aerados nas Estações de Tratamento de Água (ETAs), no sistema em batelada simples, sob condições controladas, para remover metais em amostras reais de efluentes, ou ainda no sistema em fluxo para ser possível escalonar o processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, K.; AZIZULLAH, A.; SHAMA, S.; KHATTAK, M. N. K. Determination of heavy metal contents in water, sediments, and fish tissues of *Shizothorax plagiostomus* in river Panjkora at Lower Dir, Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 186, p. 7357-7366, 2014.
- 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, H. F. D.; FREIRE, M. G.; MARRUCHO, I. M. Improved extraction of fluoroquinolones with recyclable ionic-liquid-based aqueous biphasic systems†. **Green chemistry : an international journal and green chemistry resource : GC**, v. 18, n. 9, p. 2717–2725, 2016.
- 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 Cristóvão, 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.
- AMADO FILHO, G. M.; PFEIFFER, W. P. Utilização de macrófitas marinhas no monitoramento da contaminação por metais pesados: o caso da Baía de Sepetiba - Rio de Janeiro. **Acta Botanica Brasilica**, v. 12, p. 411-419, 1998.
- AMANCIO, R. J.; SILVA, S. C.; NETO, A. F. A. **Codeposição Induzida Usando Cobalto como Metal Indutor para Formação de Ligas de Tungstênio**. 2016.
- ANCIAL, J. P.; ROMÃO, N. F. Análise da atividade citotóxica e mutagênica do extrato aquoso das partes aéreas de *Uncaria tomentosa* em teste de *Allium cepa*. **Journal of basic education, Tachnical and Technological**, Rio Branco, v. 3, n. 2, p. 16-26, 2016.
- 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.

ARAI, T.; OHJI, M.; HIRATA, T. Trace metal deposition in teleost fish otolith as an environmental indicator. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 179, p. 255-263, 2007.

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.

AZEVEDO, D.M.P. DE; LIMA, E.F. (ed.) **O agronegócio da mamona no Brasil**. Brasília: EMBRAPA Informação Tecnológica, 2001. 350p.

AZZOUZ, A.; KAILASA, S. K.; LEE, S. S.; RASCÓN, A. J.; BALLESTEROS, E.; ZHANG, M.; KIM, K. H. Review of nanomaterials as sorbents in solid-phase extraction for environmental samples. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 108, p. 347-369, 2018.

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

BATISTA, F. G. A; FREIRE J. A. Avaliação de metais pesados no corpo aquático do Açude Velho: Campina Grande-Paraíba. **Engenharia Ambiental**, Espírito Santo do Pinhal, v. 7, n. 4, p. 166-179, 2010.

BELTRÃO, N. E. M.; SOUZA, J. G.; SANTOS, J. W.; COSTA, F. X.; LUCENA, A. M. A.; QUEIROZ, U. C. Modificações na bioquímica da planta da mamoneira, cultivar BRS 188 Paraguaçu, submetida ao estresse hídrico (deficiência e excesso). **Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas**, Campina Grande, v. 7, n. 1, p. 653-658, 2003.

BONIOLO, M. R. **Biossorção de urânio nas cascas de banana**. 2008. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo, 2008.

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.

BRAGA, C. 2018. Mamona – *Ricinus communis*. **Flores e Folhagens**. Disponível em: < <https://www.floresefolhagens.com.br/mamona-ricinus-communis/>>. Acesso em: 22 jul. 2022.

BRASIL. Cuidando das Águas - Soluções para melhorar a qualidade dos recursos hídricos. Revista Ambiente e Água , 2ª ed., 153 p., 2013.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA n 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 11 jul. 2022.

BUENO, M.Y.B. **Remoção de Pb , Cr e Cu por Processo Combinado Biossorção / Bioflotação utilizando a Cepa Rhodococcus Opacus**. Tese de Doutorado, PUC, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

CAMEL, V. Solid phase extraction of trace elements. **Spectro chimica Acta Part B**, v. 58, p. 1177-1233, 2003.

CAPELLARI, A.; CAPELLARI, M. B. A água como bem jurídico, econômico e social. A necessidade de proteção das nascentes. **Cidades. Comunidades e Territórios**, n. 36, 2018.

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.

CARVALHO, L. M. D.; SPENGLER, C.; GARMATZ, J. C.; NASCIMENTO, P. C. D.; BOHRER, D.; DEL-FABRO, L.; ROSA, M. B. D. Determinação voltamétrica de metais em águas e fluidos biológicos empregando mineralização de amostras com radiação ultravioleta. **Química Nova**, v. 31, p. 1336-1342, 2008.

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.; JORGETTO, A. O.; WONDRACEK, M. H. P.; SILVA, A.C.. **Cassava use for environmental purpose: Removal of metal species from water**. In:

Cassava, production, nutritional properties and health effects. New York, p. 139–159, 2014.

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.

CASTRO, G. R.; CRISTANTE, V. M; PADILHA, C. C. F.; JORGE, S. M. A.; FLORENTINO, A. O.; PRADO, A. G. S.; PADILHA, P. M. Determination of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) in aqueous samples by ICP-OES after on-line preconcentration in column packed with silica modified with 2-aminothiazole, **Microchimica Acta**, vol. 160, no. 1–2, 2008.

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.

CHEAH, W. K.; SIM, Y. L.; YEOH, F. Y. Amine-functionalized mesoporous silica for urea adsorption, **Materials Chemistry and Physics**, vol. 175, pp. 151–157, 2016.

COBO, J.M.; AGUILAR M.V.; MARTINEZ, M. C. Effect of chronic Cr³⁺ administration and its interaction with dietary As³⁺ on glucose tolerance in Wistar rats. **Nutrition Research**, v. 15, p. 555-564, 1995.

COMISSÃO DAS COMUNIDADES EUROPEIAS. **Opções para um futuro mais verde:** a União Européia e o meio ambiente. Bruxelas: Serviço das Publicações Oficiais das Comunidades Européias, 2002.

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.

DE LIMA, D.; ROQUE, G. M.; DE ALMEIDA, E. A. In vitro and in vivo inhibition of acetylcholinesterase and carboxylesterase by metals in zebrafish (Danio rerio). **Marine environmental research**, v. 91, p. 45-51, 2013.

DE MATOS, Antônio Teixeira. **Poluição ambiental: impactos no meio físico**. Editora UFV, 2020.

DIAS, G.; HIPÓLITO, M.; SANTOS, F.; LOUREGA, R.; MATTIA, J. D.; EICHLER, P.; ALVES, J. Biorremediação de efluentes por meio da aplicação de microalgas-uma revisão. **Química Nova**, v. 42, p. 891-899, 2019.

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.

DING, Y.; JING, D. B.; GONG, H. L.; ZHOU, L. B.; YANG, X. S. Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 20–25, 2012.

EMBRAPA. Métodos de Análises de Tecidos Vegetais Utilizados na Embrapa Solos. Circular Técnica No 6 - Manual de Solos, p. 41, 2000.

EVANGELISTA, S. M.; DE OLIVEIRA E.; CASTRO, G. R.; ZARA, L. F.; PRADO, A. G. S. Hexagonal mesoporous silica modified with 2-mercaptothiazoline for removing mercury from water solution, **Surface Science**, vol. 601, no. 10, 2007.

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.; NIKNAM, K.; ZAMANI, S.; ABASI LARKI, H.; ROOSTA, M.; SOYLAK M. Silica chemically bonded N-propyl kriptofix 21 and 22 with immobilized palladium nanoparticles for solid phase extraction and preconcentration of some metal ions, **Materials Science and Engineering C**, vol. 33, no. 6, pp. 3180–3189, 2013.

GIANETI, T.M.R. **Avaliação de técnicas de decomposição enzimática e fotólise oxidativa no preparo de mel para análise por espectrometria de emissão óptica em plasma de argônio com acoplamento indutivo**. Dissertação de Mestrado. UNICAMP, Campinas. SP. Brasil. 2009.

GILES, C. H.; MACEWAN, T. H., NAKHWA, S. N., & SMITH, D. 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society (Resumed)**, p. 3973-3993, 1960.

GOLIMOWSKI, J.; GOLIMOWSKA, K. UV-photooxidation as pretreatment step in inorganic analysis of environmental samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 325, p. 111–133, 1996.

GROMBONI, C. F.; FERREIRA, A. G.; KAMOGAWA, M. Y.; NOGUEIRA, A. R. A. Avaliação da reação foto-fenton na decomposição de resíduos de carrapaticida. **Química Nova**, v. 30, 264-267, 2006.

GONZALES, M. H.; ARAÚJO, G. C. L.; PELIZARO, C. B.; MENEZES, E. A.; LEMOS, S. G.; SOUZA, G. B.; NOGUEIRA, A. R. A. Coconut coir as biosorbent for Cr(VI) removal from laboratory wastewater, **Journal of Hazardous Materials**, v. 159, n. 2-3, p. 252–256, 2008.

GUNDOGDU, A.; OZDES, D.; DURAN, C.; BULUT, V. N.; SOYLAK, M.; SENTURK, H. B. Biosorption of Pb(II) ions from aqueous solution by pine bark (*Pinus brutia* Ten.), **Chemical Engineering Journal**, v. 153, n. 1-3, p. 62–69, 2009.

GUPTA, V. K.; RASTOGI, A. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium(II) biosorption by nonliving algal biomass *Oedogonium* sp. from aqueous phase. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, p. 759–766, 2008.

HAMROUNI, A.; LACHEBB, H.; HOUAS, H. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO-SnO₂ nanocomposites. **Materials Science and Engineering B**, vol. 178. p. 1371 – 1379, 2013.

HASHIM, R.; SONG, T. H.; MUSLIM, N. Z. M.; YEN, T. P. Determination of heavy metal levels in fishes from the lower reach of the Kelantan River, Kelantan, Malaysia. **Tropical Life Sciences Research**, v. 25, n. 2, p. 21-39, 2014.

HERRERO, M.; NAVARRO, R.; GROHENS, Y.; REINECKE, H.; MIJANGOS, C. Controlled wet-chemical modification and bacterial adhesion on PVC-surfaces, **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 9, p. 1915–1918, 2006.

HOSSAIN, M. A.; NGO, H. H.; GUO, W. S.; SETIADI, T. Adsorption and desorption of copper(II) ions onto garden grass, **Bioresource Technology**, vol. 121, pp. 386–395, 2012.

HU, T.; CHEN, R.; WANG, Q.; HE, C.; LIU, S. Tianliang et al. Recent advances and applications of molecularly imprinted polymers in solid-phase extraction for real sample analysis. **Journal of Separation Science**, v. 44, n. 1, p. 274-309, 2021.

HUANG, X.; CHANG, X.; HE, Q.; CUI, Y.; ZHAI, Y.; JIANG, N. Tris(2-aminoethyl) amine functionalized sílica gel for solid-phase extraction and preconcentration of Cr(III), Cd(II) and Pb(II) from waters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 157, n. 1, p. 154-160, 2008.

IBERDROLA. A poluição da água: como não colocar em perigo a nossa fonte de vida. **POLUIÇÃO DA ÁGUA**. Disponível em: <https://www.iberdrola.com/sustentabilidade/poluicao-da-agua>. Acesso em: 08 jul. 2022.

INABAA, T.; KOBAYASHI, E.; SUWAZONO, Y.; UETANI, M.; OISHI, M.; NAKAGAWA, H.; NOGAWA, K. Estimation of cumulative cadmium intake causing Itai-itai disease. **Toxicology Letters**, v. 2, p. 192–201, 2005.

Inovar Ambiental se destaca no gerenciamento de resíduos industriais. **Inovar Ambiental**, 20 de jun. de 2017. Disponível em: <https://inovarambiental.com.br/2017/06/20/inovar-ambiental-se-destaca-no-gerenciamento-de-residuos-industriais/>. Acesso em: 17 maio 2022.

INSTITUTO BRASILEIRO DE PVC. **O que é o PVC**. Disponível em: <https://pvc.org.br/o-que-e-pvc>. Acesso em 14 jul. 2022.

IVASSECHEN, J. R. **Sílica mesoporosa como suporte sólido para o ancoramento da molécula 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-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.

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 escolécita 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, 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.

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, R. I. V.; LONGO, M. M.; SAEKI, M. J.; PADILHA, P. M.; MARTINES, 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, **Applied Surface Science**, vol. 264, 2013.

JUNIOR, A. M. D., DE OLIVEIRA, P. L., PERRY, C. T., ATZ, V. L., AZZARINI-ROSTIROLA, L. N., & RAYA-RODRIGUEZ, M. T. Using wild plant species as indicators for the accumulation of emissions from a thermal power plant, Candiota, South Brazil. **Ecological Indicators**, v. 9, n. 6, p. 1156-1162, 2009.

JUNQUEIRA, L.C.; CARNEIRO, J. Biologia celular e molecular. 9ª edição. **Editora Guanabara Koogam**, 2012.

KARNITZ JÚNIOR, O. **Modificação química no bagaço de cana e celulose usando anidro de EDTA: uso destes materiais na adsorção de metais pesados em solução aquosa.** (Dissertação de Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto – SP, 2007.

KUROKI, V. **Desenvolvimento e aplicação de Bentonita modificada com La (III) para retenção de fosfato em meio aquoso.** Dissertação de Mestrado, UFABC, Santo André- SP, Brasil, 2013.

LAJQI-MAKOLLI, V.; KEROLLI-MUSTAFA, M.; MALOLLARI, I.; LAJQI, J. Migration of di-(2-ethylhexyl) adipate (DEHA) and acetyl tributyl citrate (ATBC) plasticizers from PVC film into the food stimulant of isooctane: Weichmacherwanderung von Di-(2-ethylhexyl) Adipate (DEHA) und Acetyl Tributyl Zitrato (ATBC) von PVC-Folien in das Genussmittel Isooctan. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, v. 46, n. 1, p. 16-23, 2015.

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

LETTERMAN, R. D. **Water quality and treatment: a handbook of community water supplies**. 5.ed. New York: McGraw-Hill, American Water Works Association, 1999. 1248 f.

LIMA, P. C. R. O Biodiesel no Brasil e no Mundo e o Potencial do Estado da Paraíba. **Consultoria Legislativa da Câmara dos Deputados**, 2007.

MALLAKPOUR, S.; HAJJARI, Z. Ultrasound-assisted surface treatment of ZrO₂ with BSA and incorporating in PVC to improve the properties of the obtained nanocomposites: Fabrication and characterization, *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 41, pp. 350–360, 2018.

MARCANTONIO, A. S. **Toxicidade do sulfato de cobre e do sulfato de zinco para rã-touro, *Rana catesbeiana* Shaw, 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.

MARON, Joseana Betisa Vernini. **Avaliação do uso de PVC como matriz na adsorção de espécies metálicas de amostras aquosas: síntese e aplicação**. 2019. 76f. Dissertação (Mestrado), Instituto de Biociências, Universidade Estadual Paulista, Botucatu, 2019.

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.

MATOS, E. H. S. F. Cultivo da Mamona e Extração do óleo. **Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico da Universidade de Brasília–CDT/UnB, Dossiê Técnico SBRT**, 2007.

MERCK. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos: Etanol absoluto**. São Paulo: Merck, 2006a. 6 p.

MERCK. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos:** n-Hexano. São Paulo: Merck, 2006b. 7 p.

MCCOY, C. P.; IRWIN, N. J.; HARDY, J. G.; KENNEDY, S. J.; DONNELLY, L.; COWLEY, J. F.; ANDREWS, G. P.; PENTLAVALLI, S. Systematic optimization of poly(vinyl chloride) surface modification with an aromatic thiol, **European Polymer Journal**, v. 97, p. 40–48, 2017.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>>. Acesso em: 11 jul. 2022.

MOLINARI, F. P. (Ed.). **Cassava: production, nutritional properties and health effects**. New York: Nova Science Publishers, 2014.

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

MORETTO, E. ; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1998. p. 62.

MURANAKA, C.T. **Combinação de adsorção por carvão ativado com processo oxidativo avançado (poa) para tratamento de efluentes contendo fenol**. Tese de Doutorado, Escola Politécnica USP, São Paulo, SP, Brasil, 2010.

MURY, M. T. **Química para um futuro sustentável**. 8 ed. Porto Alegre: editora: AMGH editora LTDA, 2016. 579 p.

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.

NATIONAL GEOGRAPHIC, 2022. Disponível em: <<https://www.nationalgeographic.org/activity/biomagnification-and-bioaccumulation/>>. Acesso em 20 jul. 2022.

NEGRÃO, G. N.; OLIVEIRA, B. H. M.; BUTIK, M. Monitoramento ambiental de metais pesados em macrófita aquática pela análise de Espectrometria de Absorção Atômica–AAS na Bacia do Rio Cascavel, Guarapuava, PR. **Revista Geoaraguaia**, v. 11, n. 1, p. 338-354, 2021.

NEMEN, D.; LEMOS-SENNA, E. Preparação e caracterização de suspensões coloidais de nanocarreadores lipídicos contendo resveratrol destinados à administração cutânea. **Química Nova**, v. 34, p. 408-413, 2011.

NGAH, W. S. W.; FATINATHAN, S. Adsorption of Cu(II) ions in aqueous solution using chitosan beads, chitosan-GLA beads and chitosan-alginate beads, **Chemical Engineering Journal**, vol. 143, no. 1–3, pp. 62–72, 2008.

NGAH, W. W.; HANAFIAH, M. M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. **Bioresource technology**, v. 99, n. 10, p. 3935-3948, 2008.

NHAPI, I.; BANADDA, N.; MURENZI, R.; SEKOMO, C. B.; WALI, U. G. Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater Using Rice Husks, **The Open Environmental Engineering Journal**, vol. 4, no. April 2016, pp. 170–180, 2011.

OLIVEIRA, S.P.D. **Remoção Do Corante Azul Reativo 5G Utilizando O Adsorvente Comercial Dowex™ Optipore™ Sd-2**. Dissertação de Mestrado, UNIOESTE, Toledo, PR, Brasil, 2013.

OLOWOYO, J. O.; OKEDEYI, O. O.; MKOLO, N. M.; Lion, G. N.; MDAKANE, S. T. R. Uptake and translocation of heavy metals by medicinal plants growing around a waste dump site in Pretoria, South Africa. **South African Journal of Botany**, v. 78, p. 116–121, 2012.

ONU. Organização das Nações Unidas. **Objetivos de Desenvolvimento Sustentável**. 2022. Disponível em < <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs/6/> > Acesso em 23 jul. 2022.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Declaração Universal dos Direitos da Água**, de 22 de março 1992. Disponível em <<http://www.direitoshumanos.usp.br/index.php/Meio-Ambiente/declaracao-universaldos-direitos-da-agua.html>>. Acesso em: 11 jul. 2022.

PAN, J.; JIANG, J.; XU, R. Adsorption of Cr(III) from acidic solutions by crop straw derived biochars. **Journal of Environmental Sciences (China)**, v. 25, n. 10, p. 1957–1965, 2013.

PATILHA, E.; HERALDY, E.; HIDAYAT, M. The langmuir isotherm adsorption equation: The monolayer approach. In: **IOP Conference Series: Materials science and engineering**, v. 107, p. 1–9, 2016.

PEARSON, L. A. THE POTENTIOMETRIC TITRATION OF ZINC AND CADMIUM WITH POTASSIUM FERROCYANIDE. In: **Electrochemistry**. Pergamon, 1965. p. 340-347.

PERAZA, M. A.; FIERRO, F. A.; BARBER, D. S.; CASAREZ, E.; RAEL, L. T. Effects of micronutrients on metal toxicity. **Environmental Health Perspectives Supplements**, v. 106, p. 203-216, 1998.

PETERSEN, J.; RÅNBY, B. Structure and properties of polyvinylchloride. 1. Molecular structure of chlorinated PVC. **Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 102, n. 1, p. 83-93, 1967.

PIATTI, T. M.; RODRIGUES, R. A. F. **Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais**. Série: Conversando sobre Ciências em Alagoas, p.15. EDUFAL, 2005.

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

PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C. Adsorption, preconcentration and separation of cations on silica gel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, **Analytica Chimica Acta**, vol. 432, no. 2, pp. 201–211, 2001.

PYRZYŃSKA, K.; TROJANOWICZ, M. Functionalized cellulose sorbents for preconcentration of trace metals in environmental analysis, **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, vol. 29, no. 4. pp. 313–321, 1999.

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.

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.

RICORDEL, S.; TAHA, S.; CISSE, I.; DORANGE, G. Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling, **Separation and Purification Technology**, v. 24, n. 23, p. 389–401, 2004.

RISSO-DE FAVERNEY, C.; DEVAUX, A.; LAFAURIE, M.; GIRARD, J. P.; BAILLY, B.; RAHMANI, R. Cadmium induces apoptosis and genotoxicity in rainbow trout hepatocytes through generation of reactive oxygene species. **Aquatic Toxicology**, v. 53, n. 1, p. 65-76, 2001.

ROCHA, S. A. **Desenvolvimento de sistemas de separação e préconcentração 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.

RUSSEL, J.B. **Química Geral**. 1ª ed. São Paulo: Person, 2000.

SANTHY, K.; SELVAPATHY, P. Removal of heavy metals from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon, **Separation Science and Technology**, vol. 39, no. 14, pp. 3331–3351, 2004.

SCHILLER, A. P.; SCHWANTES, D.; GONÇALVES Jr.; A. C.; MANFRIN, J.; KLAIS, B. T.; PARRALES, A. F.; KUHN, A. Teores de metais em cursos hídricos de Toledo – PR. *Revista de Ciências Ambientais, Unilassale, Canoas*, v. 11, n. 3, 2017.

SCHIMMEL, D. **Adsorção dos corantes reativos Azul 5G e Azul Turquesa QG em carvão ativado comercial**. Dissertação de Mestrado.UNIOESTE, Toledo, PR, Brasil. 2008.

SCHWARZENBACH, R. P.; EGLI, T.; HOFSTETTER, T. B.; VON GUNTEN, U.; WEHRLI, B. Global water pollution and human health. **Annual Review of Environment and Resources**, 35, pp.109-136, 2010.

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

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

SHINZATO, M.C. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: Revisão crítica. **Revista do Instituto Geológico**, v. 27, n. 1, p. 65–78, 2007.

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.

SPIRO, T. G.; STIGLIANI, W. M.; YAMAMOTO, S. M. **Química ambiental**. São Paulo: Pearson Prentice-Hall, 2009.

SILVA, A. C. P.; JORGETTO, A. O.; WONDRACEK, M. H. P.; SAEKI, M. J.; SCHNEIDER, J. F.; PEDROSA, V. A.; MARTINES, M. A. U.; CASTRO, G. R. Characterization of corn (*Zea mays*) leaf powder and its adsorption properties regarding Cu(II) and Cd(II) from aqueous samples, **BioResources**, vol. 10, no. 1, 2015.

SILVA, M. V. A. M. Coleta de amostras e métodos analíticos para determinação de chumbo. **Medicina (Ribeirão Preto)**, v. 42, n. 3, p. 330-336, 2009.

SILVA FILHO, E. C.; LIMA, L. C. B.; SILVA, F. C.; SOUSA, K. S.; FONSECA, M. G.; SANTANA, S. A. A. Immobilization of ethylene sulfide in aminated cellulose for removal of the divalent cations, **Carbohydrate Polymers**, vol. 92, no. 2, pp. 1203–1210, 2013.

SIQUEIRA, G. 2018. **Extração de compostos orgânicos: Principais técnicas e suas características**. Disponível em: <<https://www.linkedin.com/pulse/extra%C3%A7%C3%A3o-de-compostos-org%C3%A2nicos-principais-t%C3%A9cnicas-e-gilson-siqueira/?originalSubdomain=pt>>. Acesso em 20 jul. 2022.

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.

SOUZA, J. V. T.; MASSOCATTO, C. L.; DINIZ, K. M.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D.C. Adsorção de cromo (III) por resíduos de laranja in natura e

quimicamente modificados. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 33, n. 1, p. 3–16, 2012.

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.

TAO, H. C.; ZHANG, H. R.; LI, J. B.; DING, W. Y. Biomass based activated carbon obtained from sludge and sugarcane bagasse for removing lead ion from wastewater, **Bioresource Technology**, vol. 192, pp. 611–617, 2015.

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.

TELLES, D. D. A. **Resíduos sólidos: Gestão responsável e sustentável**. Editora Blucher, 2022.

TEODORO, F. S.; SOARES, L. C.; FILGUEIRAS, J. G.; DE AZEVEDO, E. R.; PATIÑO-AGUDELO, Á. J.; ADARME, O. F. H.; GURGEL, L. V. A. Batch and continuous adsorption of Cu (II) and Zn (II) ions from aqueous solution on bi-functionalized sugarcane-based biosorbent. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 18, p. 26425-26448, 2022.

TOOMA, M. A.; NAJIM, T. S.; ALSALHY, Q. F.; MARINO, T.; CRISCUOLI, A.; GIORNO, L.; FIGOLI, A. Modification of polyvinyl chloride (PVC) membrane for vacuum membrane distillation (VMD) application, **Desalination**, vol. 373, pp. 58–70, 2015.

VOIGT, C. L.; SILVA, C. P.; CAMPOS, S. X. Avaliação da bioacumulação de metais em *Cyprinus carpio* pela interação com o sedimento e água de reservatório. **Química Nova**, v. 39, n. 2, p. 180-188, 2016.

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.

XU, J.; CAO, Z.; ZHANG, Y.; YUAN, Z.; LOU, Z.; XU, X.; WANG, X. A review of functionalized carbon nanotubes and graphene for heavy metal adsorption from water: Preparation, application, and mechanism, **Chemosphere**, vol. 195. pp. 351–364, 2018.

ZHANG, L.; LIU, W.; HAN, B.; SUN, J.; WA, D. Isolation and characterization of antitumor polysaccharides from marine mollusk *Ruditapes philippinarum*, **European Food Research and Technology**, v. 227, n. 1, p. 103-110, 2008.

APÊNDICES

APÊNDICE A) Tratamento de resíduos

O método proposto para o estudo de adsorção e pré-concentração de metais potencialmente tóxicos em amostras aquosas utilizando PVC modificado, além de volumetria de complexação e espectrometria de absorção atômica (para quantificação e detecção) se enquadra na tendência atual da Química Verde, uma vez que se trabalha com volumes contendo pequenas quantidades devido a pré-concentração das amostras. No entanto, os resíduos gerados, basicamente compostos por soluções aquosas de metais, ácidos e bases, foram tratados utilizando-se procedimentos já adotados nos laboratórios do Departamento de Ciências Química e Biológicas do IBB/UNESP-Botucatu, os quais essencialmente consistem em: resíduos de ácidos e bases foram neutralizados antes do descarte; resíduos orgânicos e misturas de solventes utilizados nas reações foram acondicionados em galões de 100 L (separados para cada tipo de solvente) e estocados em depósito de resíduo do Campus até o recolhimento pela Empresa Responsável pela destinação final (Ambicamp).