

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

"Júlio de Mesquita Filho"

INSTITUTO DE BIOCIÊNCIAS DE BOTUCATU

FUNCIONALIZAÇÃO DO PVC PARA APLICAÇÃO EM
PROCEDIMENTOS DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DE
ESPÉCIES METÁLICAS

ADRIELLI CRISTINA PERES DA SILVA

BOTUCATU -SP
2018

FUNCIONALIZAÇÃO DO PVC PARA APLICAÇÃO EM PROCEDIMENTOS DE EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA DE ESPÉCIES METÁLICAS

ADRIELLI CRISTINA PERES DA SILVA

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

Orientador
Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro

**BOTUCATU -SP
2018**

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

Silva, Adrielli Cristina Peres da.

Funcionalização do PVC para aplicação em procedimentos
de extração em fase sólida de espécies metálicas /
Adrielli Cristina Peres da Silva. - Botucatu, 2018

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

Orientador: Gustavo Rocha de Castro
Capes: 90400003

1. Adsorção. 2. Metais pesados. 3. Trabalhos em tubos
PVC. 4. Extração (Química).

Palavras-chave: Adsorção; Metais Pesados; Pré-concentração
em fluxo.

Dedicatória

À Deus, por tudo que sou.

Aos meus pais, Sueli e Mauricio, por permitirem que este passo seja dado, por me fazerem acreditar que vale a pena todo esforço e dedicação na concretização de um sonho. Obrigada pela ajuda na construção do meu caráter, por dar sentido à palavra amor.

Gratidão por todos os ensinamentos, pelos momentos de plenitude e apoio familiar.
Amo vocês mais que tudo!

Ao meu irmão Marcelo por fazer parte da minha vida. Amo você!
À minha cunhada, Paula.

Ao meu sobrinho Pedro Samuel que tem todo o meu amor e carinho.
Amo você!

Ao meu companheiro de quatro patas, Lupi!

Agradecimentos Especiais

Ao meu orientador, Prof. Dr. Gustavo Rocha de Castro, por me receber todos esses anos no Laboratório de Química e Bioquímica do Instituto de Biociências. Obrigada pela oportunidade, por todos os ensinamentos recebidos e pelas oportunidades de crescimento profissional.

Gratidão por tudo!

Agradecimentos

A Deus pelo Dom da vida!
Por cuidar de todos os meus sonhos e por me manter forte, dando-me condições
para lutar sempre.

A toda minha família que comemora comigo cada sonho conquistado.

A minha querida avó Lourdes.
E também aos meus avós: Diva, José e Antônio (*in memoriam*); que apesar de não
estarem no mesmo plano espiritual, torcem para que tudo corra bem. Minha
saudades sem fim.

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

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pela
concessão da Bolsa de Mestrado.

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

Aos colegas e amigos do Laboratório de Química: Daiane, Joseane, Alessandra,
Marcos, Alexandre, Paula e Joseana. Obrigada por percorrerem comigo este
caminho, pelas trocas de experiências e por tantos momentos agradáveis.

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

Agradeço de forma especial as amigas de ontem, hoje e sempre: Carol, Dane,
Samara e Laís. Vocês dão sentido à palavra amizade. Obrigada por tudo. Amo
vocês e sempre será a gente.

A minha grande amiga de sempre, Tcholé! Obrigada, Pe... Por estar comigo sempre
e por acreditar em meus sonhos. Você é essencial em minha vida.

As minhas tias de coração Maria Luíza e Maria Inês Corazza, pelo incentivo e
carinho de sempre. Vocês fazem parte das minhas conquistas.

A grande amiga e segunda mãe, Viviane, por acreditar tanto em mim, pelos abraços
carinhosos quando mais precisei. Você faz parte da minha vida. Gratidão define o
que sinto. Amo você e a Isabela.

A amiga confidente, Vanessa Batista, por compartilhar da alegria de minha conquista. Você é um exemplo de que nada na vida acontece por acaso e que Deus escolhe bem as pessoas que farão parte dela. Obrigada pelo carinho de sempre.

Amo você!

Aos queridos amigos: Paula, Vitor (Vitão) e Nicolás por acreditarem em mim e pelo exemplo de pessoas de coração bom. Vocês são muito especiais em minha conquista. Amo vocês!

As amigas que o Mestrado me deu, Marilúcia e Bertha. Obrigada pelos bons momentos compartilhados. Vocês são especiais!

Aos queridos amigos que a corrida me presenteou: Vanessa, Juninho, Hélcio, Patrícia, Samantha, Mariana, Tony, Lílian, Mariela, Karina, Gustavo, Paula, Diana, Rose, Steve, Manu, Edgard.

Aos amigos que tem um lugar guardado em meu coração: Gisele, Lenita, Simone, Kátia, Alvinho, Bruno (Saci), Luana, Gaby Guimarães, Fabrício, Nilson (Buru), Gustavo Alves e Erik. Entre outros impossíveis de listar aqui. Obrigada pela torcida, apoio e pelos momentos de descontração!

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química do material polimérico Policloreto de Vinila (PVC).	31
Figura 2. Representação esquemática do sistema da bomba peristáltica utilizada nos experimentos para adsorção e pré-concentração das espécies metálicas.	36
Figura 3. Representação do PVC modificado com moléculas de 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazol, (AHMT), para aplicação em estudos de adsorção.	42
Figura 4. Espectros de infravermelho dos materiais de partida (PVC e Ligante contendo moléculas de 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazol, AHMT) e do produto obtido (PVC-AHMT).	43
Figura 5. Resultados da análise de Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).	45
Figura 6. Diâmetro de poro e isothermas de Adsorção de Nitrogênio para o PVC-AHMT. As medidas de área superficial foram realizadas com 0,5000 g de amostra, a qual foi previamente tratada a 100°C sob vácuo, e as análises foram realizadas com N ₂ a 77 K, aplicando-se o modelo de BET.	46
Figura 7. Micrografias do material funcionalizado (PVC-AHMT) obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura em diferentes magnitudes. A microscopia foi realizada a 20 KV, a qual se deu no Laboratório de Microscopia Eletrônica.	48
Figura 8. Estudo para determinação do Ponto de Carga Zero (pHpzc) do material funcionalizado (PVC-AHMT).	48
Figura 9. Experimento de adsorção em método de batelada para adsorção de Cu(II).	50
Figura 10. Otimização de vazão e massa de adsorvente para realização dos experimentos de adsorção.	51
Figura 11. Experimentos de adsorção. Efeito do tempo de contato (a); Modelo cinético de pseudo-segunda ordem (b); Efeito do pH da solução (c); Determinação da capacidade máxima para cada espécie metálica (d).	52
Figura 12. Determinação do Gráfico de Pareto do DCCR com as variáveis : M, massa; Q, Vazão; [E], Concentração de eluente; Q, efeito quadrático e L, efeito linear.	62

Figura 13. a) Superfície de resposta para a otimização do sistema de pré-concentração em fluxo contínuo com solução de cobre e b) Curva de contorno em função das variáveis para a otimização.64

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Valores reais e codificados de DFF para cada variável independente (+nível superior, 0 intermediário, -nível inferior) no delineamento fatorial fracionário (DFF) 2^{4-1}	39
Tabela 2. Valores reais e codificados (+ nível superior, 0 intermediário, - nível inferior) para as variáveis independentes avaliadas no DCCR (23).	40
Tabela 3. Concentrações relativas (% Atômica e em massa) dos elementos constituintes na amostra de PVC-AHMT.	46
Tabela 4. Resultados obtidos a partir da aplicação do modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem, (PSO).	53
Tabela 5. Dados obtidos a partir da linearização das isotermas de adsorção de acordo com a equação modificada de Langmuir.	55
Tabela 6. Matriz delineamento experimental fatorial fracionário 2^{4-1} com valores codificados para otimização do sistema.	57
Tabela 7. Estimativa dos efeitos do planejamento fatorial fracionário (DFF) 2^{4-1} para a otimização do sistema de pré-concentração em fluxo contínuo.	58
Tabela 8. Matriz delineamento composto central rotacional (DCCR) 2^3 com valores codificados e os resultados de conversão para os resultados de recuperação de Cobre.	60
Tabela 9. Estimativa dos efeitos das variáveis avaliadas no DCCR 2^3 para a otimização do sistema de pré-concentração em fluxo contínuo.	61
Tabela 10. Análise de Variância (ANOVA) para a validação dos modelos das variáveis estudadas.	63
Tabela 11. Valores de Concentração (mmol g^{-1}) e influência dos íons interferentes no processo de adsorção de Cu(II).	65
Tabela 12. Valores de Concentração (mmol g^{-1}) e determinação da seletividade do material PVC-AHMT pelas espécies metálicas.	66

LISTA DE ABREVIações

AHMT: 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazol
BET: Método de Brunauer, Emmett, Teller
 Ca^{2+} : Íon cálcio
Cd: Cádmio
 Cl^- : Íon cloreto
Cs: Concentração do soluto em equilíbrio com a fase sólida
Cu: Cobre
DCC: Delineamento Composto Central
DCCR: Delineamento Composto Central Rotacional
DFF: Delineamento Fatorial Fracionário
EFS: Extração em Fase Sólida
ELL: Extração Líquido-Líquido
FAAS: Espectrometria de Absorção Atômica com chama
FTIR: Espectroscopia na Região do Infravermelho
GFAAS: Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite
 HNO_3 : Ácido Nítrico
ICP-MS: Análise Eletroquímica e Espectrometria de massa acoplada ao plasma induzido
ICP-OES: Espectroscopia de Emissão Atômica com atomização por plasma indutivamente acoplado
 K^+ : Íon potássio
MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
 Na^+ : Íon sódio
NaOH: Hidróxido de Sódio
 N_f : Capacidade de adsorção do material
 N_s : Capacidade máxima de adsorção do material, necessária para a formação de uma monocamada de adsorbato
Pb: Chumbo
 pH_{pzc} : Ponto de carga zero
PSO: Pseudo- Segunda Ordem
PVC: Policloreto de Vinila
 R^2 : Coeficiente de determinação
 SN_2 : Substituição Nucleofílica Bimolecular
SPE: Solid Phase Extraction
XPS: Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X

SUMÁRIO

RESUMO.....	17
ABSTRACT.....	19
1 INTRODUÇÃO.....	20
1.1 Monitoramento da concentração de elementos potencialmente tóxicos em ambientes aquáticos.....	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 A água e sua importância vital.....	21
2.2 Espécies Metálicas e seus efeitos no ambiente.....	21
2.2.1 Importância do Monitoramento dos Metais no Ambiente	25
2.3 Técnicas Analíticas para a Quantificação da Espécie Metálica.....	25
2.4 Desenvolvimento de Materiais e a Utilização de Suportes Sólidos para Procedimentos de Extração em Fase Sólida (SPE) de Espécies Metálicas.....	29
2.4.1 Utilização do PVC como Suporte Sólido.....	31
3. OBJETIVOS.....	32
3.1 Objetivo Geral.....	32
3.1.1 Objetivos específicos.....	32
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	33
4.1 Solventes, soluções e reagentes.....	33
4.2 Modificação Química da Superfície do PVC.....	33
4.3 Caracterização do Material Funcionalizado.....	34
4.4 Estudos de Adsorção em Fluxo Contínuo.....	35
4.4.1 Caracterização quanto às Propriedades Adsorptivas do Material em função do Tempo, pH e Capacidade Máxima de Adsorção da Espécie Metálica.....	36
4.5 Estudos de Pré-Concentração em fase sólida (SPE).....	37
4.5.1 Estudo de Pré-Concentração do íon Cobre em Meio Aquoso por SPE em Fluxo.....	37
4.5.2 Análise Estatística dos Dados	38
4.5.3 Otimização do Sistema de Pré-Concentração em Fluxo Contínuo.....	38
4.5.4 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR).....	39
4.5.5 Estudo de interferência de íons existentes em amostras de águas naturais.....	40
4.5.6 Estudo de Seletividade do Material pelas Espécies Metálicas.....	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	41
5.1 Funcionalização do PVC com o Ligante 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazol (AHMT)	41
5.2 Caracterização do Material.....	42
5.2.1 Análise de Infravermelho.....	42

5.2.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS).....	44
5.2.3 Medida de área superficial específica calculada pelo método BET (Brunauer- Emmett-Teller)	46
5.2.4 Microscopia Eletrônica.....	47
5.2.5 Experimento de Ponto de Carga Zero (pH_{pzc})	48
5.3 Experimentos de adsorção em Fluxo Contínuo.....	49
5.3.1 Estudo das variáveis que influenciam no processo de adsorção.....	50
5.4 Experimentos de Pré-Concentração em Fluxo.....	57
5.4.1 Delineamento Fatorial Fracionário (DFF) e Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)	57
5.4.2 Validação do modelo matemático.....	62
5.4.3 Experimento de influência de íons interferentes na adsorção de Cu(II)	65
5.4.4 Experimento de seletividade do material pelas espécies metálicas.....	66
6. CONCLUSÃO.....	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

RESUMO

O desenvolvimento de materiais adsorventes e posterior utilização em procedimentos de extração em fase sólida (remoção/ pré-concentração) de espécies metálicas é uma área da Química/ Engenharia Química, que sempre se manteve em destaque devido à necessidade, seja de monitorar, realizar a remoção da matriz antes da análise ou de remover o contaminante da amostra. A determinação direta de metais presentes em baixas concentrações em amostras de águas naturais é geralmente dificultada devido à presença de espécies interferentes e à necessidade do uso de técnicas sofisticadas para quantificá-los. Os metais determinados: Cu(II), Cd(II), e Pb(II); são de interesse ambiental em razão de seu uso intensivo, distribuição e por serem não-degradáveis, podendo acumular-se em matrizes ambientais manifestando toxicidade. Desta forma, o projeto teve como objetivo a utilização do PVC como suporte sólido para o ancoramento da molécula 4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazol (AHMT) e aplicação em sistema de pré-concentração e remoção de espécies metálicas em amostras aquosas. O material foi caracterizado por Análise Elementar, a qual determinou a concentração do ligante por meio da porcentagem de nitrogênio, que foi de 3,88%. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) que constou a presença de bandas em 3200 cm^{-1} e entre 3300 e 3500 cm^{-1} que podem ser atribuídas ao grupamento amina, presente na molécula do ligante, cujos resultados podem ser indicativos de que a funcionalização ocorreu com sucesso. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X que corroborou as análises anteriores indicando a presença de grupos referentes ao ligante. Medidas da área superficial específica pelo método BET a qual caracterizou o material segundo a Isoterma de adsorção/dessorção do Tipo II, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Determinação de Ponto de Carga Zero (pH_{pzc}), para a verificar a ocorrência da reação de modificação e possibilitar a construção de um modelo. O material foi aplicado em estudos de adsorção para se determinar o tempo mínimo de contato, o pH ótimo de adsorção e a sua Capacidade Máxima de adsorção, no qual constatou 0,46; 0,14 e 0,32 mmol g^{-1} para Cu(II), Cd(II) e Pb(II), respectivamente. Na sequência, o material foi aplicado em sistema de fluxo contínuo para otimização de parâmetros, tais como:

Massa da amostra e vazão de percolação da solução, concentração do eluente e volume do eluato.

Palavras-chave: Adsorção; Pré-concentração em fluxo; Metais Pesados.

ABSTRACT

The development of adsorbent materials and subsequent use in the phase extraction processes (preconcentration) of metallic species is an area of Chemistry / Chemical Engineering that has always attracted great attention in virtue of the need to monitor contamination and to perform matrix-analyte separation prior to analysis. The direct determination of metals present at low concentrations in samples of natural waters is difficult due to the presence of interfering species and to the need of sophisticated techniques to quantify them. The metals, Cu(II), Cd(II) and Pb(II) have environmental interest because of their intensive use, distribution and because they are non-degradable, thus accumulating in the environment and manifesting toxicity. Thus, the objective of the project was to use PVC as a solid support for the anchoring of the molecule 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole (AHMT) and its application in a system for the preconcentration and removal of metal species from aqueous samples. The material was characterized by Elemental Analysis, Fourier-transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray Photoelectron Spectroscopy, specific surface measurements according to BET method, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Point of Zero Charge (pH_{pzc}) to verify the occurrence of the modification reaction and to enable the construction of a model. The material was applied in adsorption studies to determine the minimum contact time, the optimum adsorption pH and its maximum adsorption capacity, in which it found 0.46; 0.14 and 0.32 mmol g^{-1} for Cu (II), Cd (II) and Pb (II), respectively. Then, the material was applied in a continuous flow system, to optimize parameters such as: sample mass, sample percolation flow, eluent concentration and eluate volume; in order to apply, posteriorly, in natural water samples.

Keywords: Adsorption; Preconcentration; Heavy Metals

1 INTRODUÇÃO

1.1 Monitoramento da concentração de elementos potencialmente tóxicos em ambientes aquáticos

Atualmente, os problemas ambientais relacionados à contaminação do solo, água e ar têm crescido substancialmente causando uma grande preocupação na sociedade que não só compreende os países desenvolvidos, mas também as nações em desenvolvimento que sofrem com os impactos da poluição. Vários são os fatores que proporcionam essa preocupação, e são diretamente relacionados aos processos de produção utilizados para extração e transformação da matéria-prima para atender a demanda mundial, que vem apresentando um crescimento econômico desordenado no decorrer dos anos. Esses fatores decorrentes das atividades antrópicas (MANAHAN, 1997) apesar dos grandes benefícios trazidos para a população, os efluentes oriundos dos processos acabam por contaminar os compartimentos ambientais, sendo os recursos hídricos o principal depositário (ASHTARI et al., 2005; GHAEDI et al., 2007). Sabendo disso, é de grande importância ressaltar as espécies metálicas tóxicas e potencialmente tóxicas, que causam uma série de doenças acometidas pela inalação ou ingestão. A presença nos mananciais hídricos, mesmo em baixos teores, é responsável por diversos efeitos sobre o ambiente e aos seres humanos devido ao seu caráter de não degradabilidade, atribuído ao fato de participarem dos ciclos eco biológicos globais, nos quais as águas são os principais vetores de distribuição, ocasionando acumulação em altas proporções em plantas e animais ao longo dos seus ciclos de vida (MARQUES et al., 1999; BAGHERI et al., 2012).

À vista disso, assuntos referentes a este contexto têm se tornado de interesse público e das comunidades científicas em geral; e o desenvolvimento de métodos de análises simples, eficazes e sensíveis é de grande importância para o controle da poluição acometida ao meio ambiente (ASHTARI et al., 2005), já que, mesmo havendo métodos para controle da poluição por resíduos industriais, atualmente não são conhecidos métodos que possibilitam um controle absoluto. Logo, para avaliar corretamente o impacto de uma espécie metálica no ambiente, estudos de análise de especiação devem ser desenvolvidos, pois a ação de um íon metálico sobre os

organismos vivos depende tanto da forma (espécie) na qual esse elemento se encontra bem como de sua concentração total (MOREIRA; GUSHIKEM, 1985).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A água e sua importância vital

Presente na forma de oceanos, rios e lagos; a água corresponde a 70% da superfície da Terra. Apesar desta abundância, a água considerada potável é muito escassa, já que de 1,4 bilhões de quilômetros cúbicos de água líquida, 97,6% se encontram como água salgada, sendo inadequada para consumo humano sem antes passar pelo procedimento de dessalinização. Além do mais, sabendo da restrita disponibilidade de água destinada ao consumo humano, atribui-se a importância deste recurso para a vida da população mundial que vem expandindo no decorrer dos anos. Ela é fundamental para os processos biológicos, além de atuar como o meio onde se dão grande parte dos processos metabólicos dos organismos (MANAHAN, 1997); o que de fato lhe atribui importância vital. Assim, torna-se indispensável o uso racional e, é importante que o ser humano aprenda a lidar com os dejetos que produz; reduzindo-os para que, conseqüentemente, não comprometa os corpos d' água, haja vista que, em 1999, a Organização das Nações Unidas, (ONU), declarou que 90% das doenças disseminadas pelo planeta continuam relacionadas à má qualidade das águas devido ao fato de atuar como solvente universal participando da limpeza e transporte de praticamente todos os resíduos gerados pelo homem ao redor de todo o mundo. (BUNCE, 1994).

2.2 Espécies Metálicas e seus efeitos no ambiente

Os metais podem ser classificados como essenciais e não essenciais, cujos termos são atribuídos com relação às funções biológicas que desempenham. (SPIRO; STIGLIANI; YAMAMOTO, 2009)

Os elementos essenciais participam do metabolismo nos organismos. 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; STIGLIANI; YAMAMOTO, 2009), como por exemplo, Fe, Cu, Co, Cr, Mn e Se; os quais atuam em importantes rotas metabólicas e fazem parte de algumas proteínas e vitaminas, como por exemplo, a Fe-hemoglobina e vitamina B-12.

Por outro lado, os elementos não essenciais, tais como As, Cd, Pb e Hg geralmente são tóxicos, pois não apresentam qualquer função biológica conhecida para qualquer organismo (MOLINARI, 2014). Estão presentes como um contaminante em alimentos (vegetais de folhas, grãos e cereais), além de se apresentarem como subprodutos. Desta forma, eles podem adentrar ao organismo por vias digestivas e respiratórias e/ ou via dérmica; podendo ocasionar toxicidade aguda no organismo. Além disso, alguns destes metais podem causar toxicidade crônica, causando alterações mitocondriais e inibição enzimática devido à afinidade por proteínas (PERAZA et al, 1998; COBO; AGUILAR; MARTINEZ, 1995; SZINICZ; FORTH, 1988).

Dentre os elementos que apresentam toxicidade no organismo vivo, o cobre, embora seja considerado como essencial em baixas concentrações, pode apresentar toxicidade devido a sua alta aplicabilidade já que é largamente extraído, processado e comumente utilizado em muitas indústrias, cujas fontes potenciais em efluentes incluem limpeza de metais, banho de chapeamento, placa anti-incrustantes para pigmentos, mineração, fertilizantes, entre outros. (LI; BAI, 2005; ZHU; WANG; CHEN, 2009). Também muito utilizado como liga na fabricação de fios, tubos, conexões, entre outros; oriundos de várias fontes e por isso largamente distribuído por todo o ambiente. A exposição prolongada ao pó deste metal pode causar várias irritações de mucosas, dores de cabeça, náuseas e diarreia; e a sua ingestão pode ocasionar vômitos, cólicas, problemas renais, danos no fígado, problemas do sistema nervoso central e até a morte (AJMAL et al., 1998; AGENCY..., 2004).

Já o cádmio e o chumbo são metais que não existem naturalmente em nenhum organismo e também não desempenham funções nutricionais ou bioquímicas, portanto, a presença destes metais em organismos é prejudicial em qualquer concentração. O cádmio é muito utilizado em galvanoplastia, fundição,

pigmentos, fabricação de plásticos, mineração e metalurgia (GUPTA; RASTOGI, 2008; DING et al., 2012). A disposição por incineração de resíduos de materiais que contém cádmio é também uma importante fonte de contaminação por este metal no ambiente (BAIRD; CANN, 2011). A semelhança com o zinco é, provavelmente, a razão pela qual o cádmio é absorvido por muitas plantas, já que o zinco representa um nutriente essencial e, assim sendo, a maior parte da absorção de cádmio por seres humanos provém da ingestão de vegetais e grãos que compõem a alimentação. No entanto, os fumantes são expostos a altas doses devido à alta concentração desse elemento nas folhas de tabaco. (SPIRO; STIGLIANI; YAMAMOTO, 2009). Além disso, outra preocupação muito relevante é em relação ao acúmulo deste metal em solos agrícolas podendo acarretar em níveis alarmantes nos alimentos que habitualmente são ingeridos. A entrada principal de cádmio no solo se dá principalmente por deposição de partículas suspensas no ar e aplicação de fertilizantes comerciais contendo fosfato, que apresenta cádmio como contaminante do minério de fosfato. (SPIRO; STIGLIANI; YAMAMOTO, 2009). Seus efeitos toxicológicos por ingestão compreendem uma variedade de sintomas, incluindo alta pressão sanguínea, danos nos rins, destruição das células vermelhas do sangue e câncer (INABAA et al., 2005). A exposição crônica ao cádmio tem sido relacionada ao fato de que o metal se liga à proteína metalotioneína, a qual apresenta alta concentração nos rins e, desta forma se armazena no organismo e se acumula com o passar do tempo, de modo que os danos causados se tornam irreversíveis (SPIRO; STIGLIANI; YAMAMOTO, 2009).

Já o chumbo, é muito utilizado na construção civil, encontrado em baterias de ácido, munições, equipamentos elétricos e eletrônicos, constituintes das ligas metálicas para a produção de soldas, proteções contra raios-X, etc (KLASSEN; CURTIS, 2001.); apresentando toxicidade em organismos humanos quando nele adentra através de vias respiratórias e digestivas, causando danos nos rins e cérebros; além de diversas alterações no sistema nervoso em exposição crônica (PERAZA et al., 1998). A principal exposição ao chumbo resulta do consumo alimentar, mas também é muito comum em casos provenientes da combustão das emissões industriais; havendo também outras formas comuns de exposição a este metal (KLASSEN; CURTIS, 2001; HEINZL; MARTINA; LUTZ, 2007).

As principais fontes desses poluentes são oriundos da mineração, emissões de gases pela quantidade crescente de veículos e fábricas, aplicação intensiva de fertilizantes e agrotóxicos na agricultura, substâncias geradas na atividade industrial, subprodutos de incineração, utilização de combustíveis fósseis, entre outros (REEVE, 2002). Tais metais e seus compostos se depositam sobre o solo ou corpos d'água e depois podem interagir com outras substâncias ali presentes, tais como: OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} e formam complexos ou substâncias que podem influenciar na sua biodisponibilidade e mobilidade (MANAHAN, 1997), além de sofrer ação microbiana e, como consequências, dar origem a substâncias organometálicas (MANAHAN, 1997; REEVE, 2002).

Como já citado anteriormente, alguns elementos desempenham atividades cruciais no metabolismo dos organismos em níveis de traço, contudo, quando em concentrações maiores, podem ocasionar efeitos deletérios sobre os mesmos (MANAHAN, 1997). Tal fato é decorrente da interação da espécie metálica com as enzimas dos organismos e, posteriormente altera a estereoestrutura das enzimas, inativando sua atividade catalítica e por fim, comprometendo todo o metabolismo (MANAHAN, 1997). Importante citar outro fenômeno importante em relação à exposição das espécies metálicas no ambiente; este consiste no processo de bioacumulação e também a biomagnificação. O primeiro termo se refere ao efeito cumulativo de poluentes nos tecidos de organismos aquáticos (PERAZA et al., 1998), podendo haver absorção do metal por meio de peles, guelras e tratos intestinais (USEPA, 1997). Já a biomagnificação, por sua vez, é um fenômeno exclusivo de espécies organometálicas de mercúrio (dimetilmercúrio e metilmercúrio) e está relacionada aos níveis tróficos da cadeia alimentar; quando uma espécie do topo da cadeia consome vários animais menores, consequentemente da base da cadeia, que possam conter algum teor destas substâncias em seus tecidos, estas se acumularão no tecido deste animal, apresentando teores mais elevados à maneira com que este efeito se propaga nos níveis da cadeia alimentar, chegando, por fim, ao ser humano (BAIRD e CANN, 2011; MANAHAN, 1997; REEVE, 2002)

Em virtude de todos os malefícios causados pela exposição de metais pesados, a CONAMA 357/2005, estabelece que as concentrações máximas de cobre, cádmio e chumbo em águas das classes 1 e 2, que compreendem as águas que podem ser destinadas ao consumo humano, são, respectivamente, $0,009 \text{ mg L}^{-1}$, $0,001 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,01 \text{ mg L}^{-1}$. Contudo, mesmo com o estabelecimento de

legislações específicas em defesa das causas ambientais, os riscos ambientais perduram e ainda é perceptível que a humanidade está muito longe de se encontrar em uma situação segura com tais riscos. Não obstante, mesmo com o grande esforço de algumas entidades (governamentais ou não) a fim de frear a ocorrência de catástrofes ambientais, as emissões de poluentes ainda continuam preocupando a sociedade e, ainda mais, a comunidade científica.

2.2.1 Importância do Monitoramento dos Metais no Ambiente

Os danos causados à saúde humana por contaminantes metálicos são extensos e estão relacionados à concentração e a biodisponibilidade desses elementos no ambiente. À vista disso, é sabido que as autoridades governamentais de proteção ambiental têm estabelecido limites de tolerância cada vez menores de diversos contaminantes nos diferentes recursos naturais, com o objetivo de minimizar os impactos ambientais causados pelo homem e assim, proteger a saúde pública, o bem estar e o equilíbrio ecológico (BRASIL, 2005). Dentro desta perspectiva, verificou-se que as atividades antrópicas são causadoras de muitos danos ao ambiente (MANAHAN, 1997), que além dos descartes inadequados através das atividades elementares, as produções em grandes escalas geram resíduos e efluentes sólidos, líquidos e gasosos que têm como destino final, a atmosfera, solo e os corpos d'água.

Sabendo disso, é de grande importância o monitoramento desses elementos que atuam como contaminantes inorgânicos do meio ambiente e, desta forma, a comunidade científica vêm se preocupando com tais feitos, colaborando com o desenvolvimento de novos métodos analíticos simples, rápidos e eficientes; cujas técnicas mostram-se imprescindíveis, uma vez que a demanda pelo controle qualitativo e principalmente quantitativo de tais elementos em diferentes amostras ambientais vem aumentando significativamente (BAGHERI et al., 2012; GHAEDI et al., 2015).

2.3 Técnicas Analíticas para a Quantificação da Espécie Metálica

Muitos são os métodos que consistem na separação e, posteriormente, quantificação das espécies metálicas. O método de evaporação de solventes, o qual se constitui da solução de metais é possivelmente a técnica de pré-concentração mais simples de ser executada (LUNA, 2003). Há também a destilação com base nas temperaturas de evaporação (sublimação) da matriz e dos componentes que, embora seja amplamente utilizada por ser simples, a principal desvantagem desta técnica é a possível perda do analito por volatilização, o que implicaria diretamente na quantificação da espécie de interesse, resultando maior sinal e assim, maior concentração.

O método por eletrodeposição por voltametria de redissolução anódica é largamente aplicada na determinação de espécies metálicas e possibilita uma análise de alta sensibilidade e precisão, além de apresentar um custo instrumental relativamente baixo (BERGAMINI et al., 2006). Esta análise ocorre com a eletrodeposição do metal sobre a superfície de um eletrodo, que ocorre por meio de pré-concentração através da indução de corrente elétrica, e assim, apresenta como principal vantagem, o uso de pequenas quantidades de reagentes. No entanto, a eficiência da deposição de uma amostra complexa não é conhecida e, conseqüentemente, diversos testes devem ser realizados para se determinar o tempo necessário a uma deposição exaustiva, além do mais, a presença da matéria orgânica pode comprometer a determinação da concentração de metais devido à formação de complexos estáveis e inertes à detecção; além de competir com a espécie de interesse pela superfície do eletrodo de trabalho, reduzindo assim o aparecimento de sinais interferentes (CARVALHO et al., 2008).

Outra técnica de separação/ pré-concentração utilizada é a precipitação/ coprecipitação. As separações por precipitação requerem uma alta diferença de solubilidade entre o analito e os potenciais interferentes. Algumas vantagens da coprecipitação como técnica de enriquecimento são a fácil obtenção dos reagentes com elevado grau de pureza, simplicidade de método e rapidez (AYDIN; SOYLAK, 2007). Por outro lado, possui como desvantagem a baixa seletividade e, principalmente, a coprecipitação de interferentes que causam elevada absorção de fundo em espectrometria atômica.

Dentre as desvantagens das técnicas citadas, houve um considerado avanço nas tecnologias para controle e remediações das áreas contaminadas por esses e

outros metais. Este avanço foi decorrente aos rígidos limites de contaminação impostos pelas autoridades reguladoras, como a Resolução do CONAMA 357, Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) e a Organização Mundial da Saúde (WHO), exigindo assim, o desenvolvimento de técnicas analíticas altamente sensíveis para possibilitarem a determinação direta de metais em amostras complexas, o que muitas vezes é difícil devido, principalmente às baixas concentrações do analito, interferência da matriz e à baixa seletividade e/ ou sensibilidade da técnica.

Algumas técnicas para a aplicabilidade desta quantificação são: Espectrometria de Emissão Atômica com Atomização por Plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), Espectrometria de Absorção Atômica com atomização eletrotérmica em Forno de Grafite (GFAAS), Análise Eletroquímica e Espectrometria de Massa Acoplada ao plasma induzido (ICP-MS) (WONDRACEK et al., 2016). Todavia, estas técnicas apresentam alto custo de instalação e operação como desvantagens, exigindo técnicas alternativas com baixo custo relativo. Desta forma, para contornar tais problemas, torna-se possível a utilização da Espectrometria de Absorção Atômica com chama (FAAS) desde que os procedimentos de pré-concentração sejam aplicados às amostras antes da análise. Estes procedimentos visam à separação e pré-concentração dos íons metálicos em baixas concentrações a partir de amostras aquosas e vêm se tornando eficientes para este fim, dentre eles encontram-se: Reações de co-precipitação (DURAN, 2011), extração líquido-líquido, (ELL, do inglês, *Extraction Liquid- Liquid*) (MORIZONO; OSHIMA; BABA, 2012; VISSER et al, 2001) e extração em fase sólida (TANCO et al., 2002; FERREIRA et al., 2011; SILVA FILHO et al., 2013; ALCANTARA et al., 2004; MADRAKIAN; ZOLFIGOL; SOLGI, 2008; MASHHADIZADEH; KARAMI, 2011; SULEIMAN et al., 2009).

A ELL (Extração Líquido- Líquido) é considerada como uma técnica de preparação de amostra clássica e tem sido muito utilizada na separação de diversos tipos de substâncias (QUEIROZ; COLLINS; JARDIM, 2001). Ela conta com um processo simples no qual um solvente imiscível com água encontra-se em contato com uma solução aquosa contendo um íon metálico complexado. Geralmente, o agente quelante forma um complexo neutro mais solúvel no solvente orgânico do que na água e isso resulta na extração do metal da fase aquosa para a fase

orgânica. Como vantagem, apresenta simplicidade no processo e também grande variedade de solventes comercialmente disponíveis e, por outro lado, apresenta diversas desvantagens, como por exemplo, as amostras muito hidrofílicas; as quais não possibilitam extração completa de modo que impurezas de solventes formem emulsões que elevam significativamente o tempo de análise e diminuindo assim, a frequência analítica.

A extração de ponto de nuvem também é um método de pré-concentração e separação que se baseia no fenômeno de turbidez. Neste método, uma solução aquosa com a presença de surfactante com concentração micelar crítica, ocasionada pela adição de dois componentes básicos (solução de sal e surfactante). No momento que esta solução torna-se turva, encontra-se o ponto de nuvem, nome característico da técnica, que é decorrente ao decréscimo da solubilidade em meio aquoso, e a solução se separa em duas fases isotrópicas: uma de pequeno volume e também rica em surfactante, contendo os compostos extraídos da solução original; e outra de grande volume, contendo pequena quantidade de surfactante, denominada fase pobre, (que deve ser descartada). Na fase rica, um analito que interage com sistemas micelares pode ser concentrado e, posteriormente solubilizado no núcleo hidrofóbico das micelas. Este método é amplamente utilizado para vários analitos, orgânicos e inorgânicos, tais como íons metálicos, pesticidas, proteínas e etc. (ANDRADE et al., 2017; SOMERA et al., 2012) e apresenta a grande vantagem de excluir totalmente a intervenção de solventes orgânicos, voláteis ou não.

Como exposto anteriormente, alguns dos métodos citados apresentam diversas desvantagens e são ineficientes na remoção de baixa concentração de íons metálicos, podendo gerar resíduos tóxicos e que se apresentam com baixa aplicação a alguns poluentes, além de não serem ecologicamente amigável. Em contrapartida, a técnica de extração em fase sólida (EFS), do inglês *Solid Phase Extraction* (SPE), é uma técnica de separação líquido-sólido baseada nos princípios da cromatografia líquida de baixa pressão, a qual foi introduzida pela primeira vez em meados da década de 1970 para suprir as desvantagens apresentadas pela ELL, (Extração Líquido- Líquido) e tem como objetivo a remoção de interferentes da matriz e o isolamento e concentração do analito. Atualmente, consiste no método mais popular de preparo de amostra, pois possui um amplo leque de aplicação em

análises ambientais, de fármacos e alimentos; e também, nas áreas de bioquímica e química orgânica (JARDIM, 2010). Também se apresenta com diversas vantagens, como: Menor efeito de matriz, possibilidade de reutilização da fase sólida, obtenção de maiores fatores de enriquecimento, menor consumo de solventes orgânicos, possibilidade de acoplamento com diferentes técnicas analíticas e por gerar quantidades baixas de resíduos; o que a caracteriza como uma técnica ecologicamente amigável por minimizar os impactos ambientais (GHAEDI et al., 2009; HUANG et al., 2008; NGEONTAE et al., 2009; SHARMA et al., 2012; XIANG et al., 2013). Por outro lado, esta técnica apresenta como principal desvantagem a falta de seletividade, uma vez que pode ocorrer interferência de espécies metálicas coexistentes na amostra (NGEONTAE; AEUNGMAITREPIROM; TUNTULANI, 2007). Desta forma, o desenvolvimento de novos materiais adsorventes com o objetivo de atribuir sensibilidade e seletividade à técnica tem recebido atenção especial da comunidade científica (MASHHADIZADEH; AMOLI-DIVA, 2013), havendo também a possibilidade de funcionalização por meio de ancoramento de diferentes moléculas que contém átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio; os quais podem atuar como base de Lewis possibilitando as interações físico-químicas, tais como a coordenação de espécies metálicas (FERREIRA et al, 2011).

2.4 Desenvolvimento de Materiais funcionalizados e a Utilização de Suportes Sólidos para Procedimentos de Extração em Fase Sólida (SPE) de Espécies Metálicas.

O estudo de processo de adsorção de espécies metálicas por meio de suportes sólidos modificados é muito encontrado na literatura. Este se apresenta com o objetivo de descontaminação do meio aquoso e também na busca por materiais que possam contribuir para uma quantificação mais segura de espécies metálicas. O procedimento de extração em fase sólida (EFS), do inglês *Solid Phase Extraction* (SPE), é uma técnica de separação líquido-sólido baseada nos princípios da cromatografia líquida de baixa pressão que consiste preparação de amostra e é muito utilizada, a qual visa separar o analito da matriz com o objetivo de garantir uma determinação mais segura do mesmo, uma vez que elimina outros

componentes da amostra que podem interferir na determinação. Outra finalidade da técnica de extração em fase sólida é pré-concentrar o analito, aumentando o sinal gerado (absorção, emissão ou outro), o que também possibilita a determinação/quantificação de analitos presentes em baixas concentrações e, devido a estas características, este procedimento é amplamente empregado como uma etapa na sequência analítica voltada para análise de espécies metálicas em amostras ambientais. No processo, uma fase sólida encontra-se dispersa na solução da amostra ou acomodada em uma coluna, através da qual a amostra será percolada propiciando a separação de uma ou várias espécies de interesse da solução da amostra, de acordo com a afinidade pela fase sólida.

Os suportes sólidos mais empregados em extração em fase sólida de espécies metálicas são à base de sílica. A grande quantidade de trabalhos envolvendo a modificação da superfície da sílica se deve, principalmente, à presença de grupos –OH (hidroxila/silanóis), os quais podem ser substituídos por meio de reações químicas. Dentre os diversos materiais suportes que possuem capacidade de sorver íons metálicos, a sílica gel apresenta propriedades importantes, principalmente em sua superfície, sendo provavelmente a mais importante e singular substância em cromatografia líquida moderna, não sendo somente utilizada como fase estacionária polar, mas também como forma de esqueleto de suporte para a síntese de outros materiais modificados quimicamente (ILER, 1979). A grande área superficial e a presença de grupos silanóis bastante reativos em sua estrutura permitem que sua superfície seja modificada quimicamente por imobilização de grupos funcionais orgânicos contendo átomos de oxigênio, enxofre e nitrogênio, conseguindo-se assim, aumentar sua capacidade de sorção e/ou troca iônica; e também sua especificidade em relação a um analito (MOREIRA; GUSHIKEN, 2002; GUSHIKEN; SILVA, 1985; GOMES et al., 1998; MENEZES; MOREIRA; CAMPOS, 1996; WANG et al., 2013; PEREIRA et al., 2010; NAKANISHI; TOMITA; KATO, 2015; TAPASWI et al., 2014). A distribuição desigual de densidade eletrônica nos grupos silanóis faz com que os mesmos tenham um comportamento ácido, dessa forma, os sítios ácidos são os responsáveis pelo controle da reatividade que ocorre na superfície da sílica.

A celulose, devido aos inúmeros grupos hidroxil existentes em sua estrutura e a grande disponibilidade, também é muito utilizada como suporte sólido.

Após modificação química da superfície com moléculas como anidrido succínico (MELO et al, 2011; GURGEL et al., 2008), aminas (GURGEL; GIL, 2009, CASTRO et al., 2004; ANIRUDHAN; JALAJAMONY; SUCHITHRA, 2009), entre outros; o material passa a apresentar afinidade por espécies metálicas em solução (JORGETTO et al., 2013; FILHO et al., 2013).

Apesar da relativa facilidade de se trabalhar com suportes sólidos como sílicas e celulosas, as quais possuem rotas de síntese e modificação bastante conhecidas, outros materiais também podem apresentar características interessantes para aplicação em procedimentos de extração em fase sólida, como é o caso do Policloreto de Vinila, PVC.

2.4.1 Utilização do PVC como Suporte Sólido

A grande maioria das reações de modificação de superfície de matrizes, como sílica e celulose; consiste de duas etapas: Na primeira, ocorre a cloração ou a inserção de uma molécula contendo átomos de cloro em sua extremidade e, na segunda etapa, ocorre a substituição do átomo de cloro por molécula de interesse, contendo bases de Lewis (AJMAL et al., 1998; PERAZA et al., 1998; MORIZONO; OSHIMA; BABA, 2012), sendo possível a modificação do polímero de uma maneira mais simples, em uma única etapa.

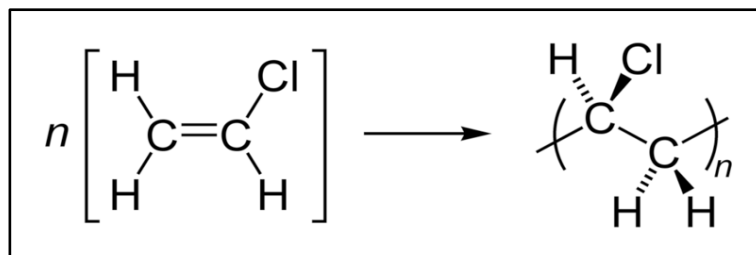


Figura 1. Estrutura química do material polimérico Policloreto de Vinila (PVC).

A síntese visando à elaboração de materiais organofuncionalizados em uma única etapa, também chamado de método de síntese direta, reduz o consumo de reagentes e, conseqüentemente a geração de resíduos, além de reduzir o tempo de síntese; que são indicativos de que o método é promissor para este fim.

Por fim, o mecanismo de sorção depende da natureza do solvente, que se processará por adsorção, complexação ou troca iônica; podendo apresentar grande

aplicabilidade em extração em fase sólida (SPE) e pré-concentração de íons metálicos em matrizes ambientais como água, solo e sedimento. Além disso, levando em consideração que a funcionalização do material com a molécula de 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazol, (AHMT), atribui polaridade (grupamento amina) a sua superfície e que, consequentemente tal estrutura possibilita a interação com o meio no qual estarão inseridas as espécies metálicas, é possível inferir que este suporte sólido apresenta especificidade para este fim, o que se comprova através dos resultados obtidos a partir dos estudos de adsorção.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Haja vista que os problemas com relação à contaminação dos compartimentos ambientais por espécies metálicas e também as vantagens na utilização de procedimentos de Extração em Fase Sólida, o principal objetivo deste projeto é produzir um material adsorvente a partir de Policloreto de Vinila (PVC) em pó (comercial), funcionalizado com a molécula de 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazol, (AHMT). Dando sequência aos objetivos, este material foi aplicado em estudos de adsorção de espécies metálicas em amostras aquosas.

3.1.1 Objetivos específicos

- Ancoramento da molécula de 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazol (AHMT) sobre a superfície do PVC;
- Caracterizar as propriedades adsorptivas do material através de Análise Elemental, Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios-X (XPS), Medidas da área superficial específica pelo método BET, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Determinação de Ponto de Carga Zero (pH_{pzc});
- Aplicar o material em estudos de adsorção em função do tempo mínimo de contato, pH e da capacidade máxima de sorção dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II);

- Estudos em sistema de fluxo contínuo com otimização de alguns parâmetros, ajustando as melhores condições como: Massa da amostra e vazão de percolação da solução, concentração do eluente e volume do eluato;
- Estudo em sistema de fluxo contínuo para teste de seletividade do material pelas espécies metálicas envolvidas e também para a determinação da interferência de íons coexistentes em meio aquoso.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Solventes, soluções e reagentes

Todos os reagentes utilizados nos experimentos foram de grau analítico. Os íons metálicos Cu(II), Cd(II) e Pb(II) foram preparados diariamente após a dissolução dos respectivos sais de nitrato (Sigma-Aldrich Steinheim, Alemanha) em água ultrapura (sistema Millipore, Direct-Q). A solução de ácido nítrico (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) foi previamente destilada em um sistema de sub-fervura de quartzo (Marconi, São Paulo, Brasil). As soluções padrão de metal utilizadas na calibração do espectrômetro foram preparadas após a diluição gradual a partir de uma solução padrão de 1000 mg L⁻¹ (SpecSol, Brasil). Todas as vidrarias foram previamente limpas através de banho de imersão em ácido nítrico e enxaguadas com água deionizada.

4.2 Modificação Química da Superfície do PVC

A reação de modificação da superfície do PVC foi realizada em uma única etapa, cuja rota sintética foi seguida baseando-se em cálculo estequiométrico dos reagentes. Desta forma, um sistema composto de um balão de 250 mL acoplado a um condensador, foi submetido ao banho de glicerina mantendo a temperatura da bomba refrigerada (15°C), enquanto permaneceu sobre um agitador magnético. Baseando-se na solubilidade contida no rótulo do reagente da SIGMA, preparou-se 50 mL de uma solução de NaOH à 0,5 mol L⁻¹ (necessários para a dissolução completa de 50 mg mL⁻¹), com o objetivo de dissolução completa do Purpald

(Molécula do ligante 4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazol - AHMT). A solução preparada foi transferida para o balão de reação juntamente com 35 mL de Álcool Etílico. A temperatura permaneceu em 80°C e em seguida, adicionou-se 2,5 g de Purpald, aumentando a temperatura para 100°C, a qual se apresentou totalmente solúvel. Após a solução permanecer em agitação constante à temperatura já citada, adicionou-se 2,5 mL de Trietilamina para a desprotonação e, posteriormente, 3,0 g de PVC (Policloreto de Vinila) previamente ativado a 50°C. O sistema permaneceu sob aquecimento e agitação por 48 horas sob refluxo. A coloração ficou amarela, alaranjada, sendo indicativo de ocorrência de funcionalização. Após o término da reação de modificação, o material foi posto para secar em estufa à 50°C e, posteriormente, foi lavado com NaOH (0,5 mol L⁻¹) por 30 minutos. Filtrou-se a solução e ajustou o pH próximo de 7,0 por meio de um pHmetro *Quimis Q-400 M2*.

Por fim, o produto foi lavado em sistema soxhlet com solução de etanol/água (1:3, V:V), depois seco em estufa e armazenado em dessecador até a utilização.

4.3 Caracterização do Material Funcionalizado

Após a síntese do material, o produto foi caracterizado por diferentes técnicas.

A Análise Elementar foi realizada com o objetivo de determinar a porcentagem de N e S (constituintes do ligante) no material funcionalizado e foi através do equipamento Thermo Finnigan Flash 1112 Series Ea CHNS utilizando 0,020 g do material.

Espectroscopia no infravermelho utilizando um espectrômetro de FTIR, Nicolet Nexus 670 (Thermo, USA), 200 scans com resolução de 4 cm⁻¹ em modo de transmitância e as amostras foram preparadas na forma de pastilhas com 200 mg de KBr contendo 2% de amostra, para a coleta de espectro de infravermelho com o objetivo de identificar os grupos funcionais característicos do material.

Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X foi realizada para determinar a porcentagem dos elementos Carbono, Nitrogênio, Oxigênio, Enxofre e Cloro, que foi realizada através da Linha de Luz SXS da atual fonte de luz síncrotron, UVX do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

A medida de área superficial, volume de poros e distribuição de diâmetros de poros foram determinados por adsorção de N_2 à 77K pelo método BET (Brunauer, Emmett, Teller); através do equipamento Micromeritics ASAP2010 (Micromeritics Instrument Corporation); a distribuição de diâmetros de poros foi calculada pelo método Barret-Joyner-Halenda (BJH). As medidas foram realizadas utilizando aproximadamente 0,5 g de amostra previamente tratada a 70°C sob vácuo de -250 mm Hg por 24 horas, em estufa a vácuo, para remoção de água e gases presentes no material.

A Microscopia Eletrônica de Varredura, (MEV), foi realizada após o preparo da amostra por meio da deposição de ouro, em um microscópio FEI Company, modelo Quanta 200 com detector de elétrons secundários, do Centro de Microscopia Eletrônica do IBB-UNESP. Para isso, utilizou-se um suporte (*stubs*) de alumínio e fita de carbono. As amostras foram impregnadas na fita de carbono e metalizadas com ouro utilizando o equipamento Quorum Q150R ES. As imagens obtidas compreenderam resolução de 100, 500, 1000 e 2000, com o objetivo de obter informações sobre a morfologia do material, como textura e formato das partículas.

Importantes informações com relação à carga da superfície da partícula foram obtidas com a determinação do ponto de carga zero (pH_{pzc}). Neste experimento, 25 mg de PVC modificado juntamente com 50 mL de solução $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl foram submetidos à agitação, os quais tiveram o pH ajustados por meio de um pHmetro *Quimis Q-400 M2*, inicialmente em um intervalo de 1-12 através da adição de soluções de HCl ou NaOH diluídas. As misturas estiveram em agitação por 24 horas e, ao final do tempo, o pH foi medido novamente (TAN et al, 2008).

4.4 Estudos de Adsorção em Fluxo Contínuo

Todos os experimentos foram realizados em coluna. Antes da aplicação do sistema na investigação da capacidade de adsorção, 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. Neste caso, a vazão foi estudada em um intervalo de 2 a 12 mL min^{-1} e a massa em um

intervalo de 10 a 50 mg. O volume da amostra foi mantido no volume descrito (10 mL) com concentração de 10 mg L^{-1} de solução da espécie metálica; após 60 minutos de contato dinâmico, (período em que os 10 mL de solução permaneceram em contato com o adsorvente em um sistema fechado), uma alíquota do sobrenadante foi retirada e as concentrações dos íons Cu(II), Cd(II) e Pb(II) foram determinadas por Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS - do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*).

Posteriormente investigou-se o efeito do Tempo, pH e Capacidade Máxima de Adsorção para as espécies metálicas Cu(II), Cd(II) e Pb(II); selecionando as melhores condições para cada espécie metálica. A Figura 2. é uma representação do sistema utilizado neste experimento, na qual identifica-se a bomba peristáltica com um béquer contendo a solução de metal, bem como a coluna empacotada com o adsorvente, compondo o sistema para a ciclagem da solução.

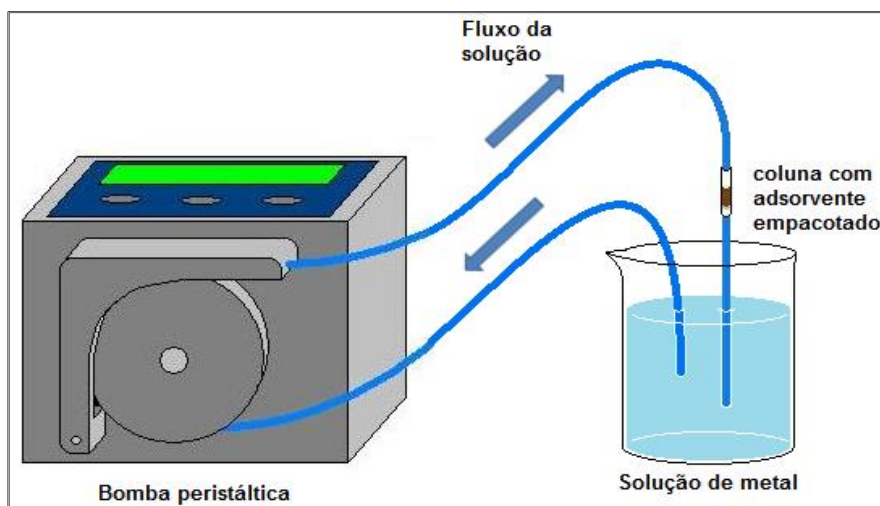


Figura 2. Representação esquemática do sistema da bomba peristáltica utilizada nos experimentos para adsorção e pré-concentração das espécies metálicas.

Fonte: próprio autor.

4.4.1 Caracterização quanto às Propriedades Adsorptivas do Material em função do Tempo, pH e Capacidade Máxima de Adsorção da Espécie Metálica

Com o objetivo de se conhecer as propriedades adsorptivas do material funcionalizado, alguns parâmetros importantes foram investigados por meio do sistema de fluxo através da percolação (em ciclo) da amostra em mini- coluna e

empacotada em tubo *tygon*. Essas informações permitem estimar o tipo de interação que ocorre entre a fase sólida e a líquida no equilíbrio.

Para este experimento, utilizou-se volume de 10 mL de solução de 10 mg L⁻¹ do íon metálico, ajustando o pH para 5,5 e a mini coluna empacotada com uma massa de 10 mg do PVC funcionalizado (PVC-AHMT). A solução permaneceu ciclando na mini-coluna por 60 minutos de contato dinâmico (período em que os 10 mL de solução permaneceram em contato com o adsorvente em um sistema fechado) e, decorrido o tempo, uma alíquota do sobrenadante foi retirada e a concentração da espécie metálica foi determinada por espectrometria de Absorção Atômica por chama (FAAS). O experimento foi realizado para cada espécie metálica separadamente. O efeito do tempo foi investigado em um intervalo de 1 à 240 minutos e utilizou-se 10 mg do PVC modificado juntamente com 10 mL de solução 10 mg L⁻¹ de cada espécie metálica; e a determinação da concentração da espécie metálica foi realizada a partir de uma alíquota do sobrenadante e determinada por FAAS. Os resultados dos estudos cinéticos foram ajustados ao modelo cinético de Primeira e Segunda ordem. O efeito do pH foi investigado compreendendo as faixas de pH de 1 à 6, não superior a esta faixa devido ao processo de precipitação da espécie metálica com grupos hidroxilas da solução. As concentrações das espécies metálicas foi realizada da mesma forma como descrito anteriormente. Já a determinação da capacidade máxima de adsorção foi realizada aumentando a concentração da solução dos íons metálicos em um intervalo de 25 à 300 mg L⁻¹.

Os demais parâmetros foram mantidos conforme descrito para os experimentos anteriores.

4.5 Estudos de Pré-concentração em Fase Sólida (SPE)

4.5.1 Estudo de Pré-Concentração do íon Cobre em Meio Aquoso por SPE em Fluxo

Partindo da espécie metálica que apresentou maior adsorção através da utilização do material funcionalizado (PVC-AHMT), estudos de pré-concentração em fase sólida foram realizados.

O processo consistiu em três etapas: primeiramente uma alíquota da amostra foi empacotada no próprio *tygon*. A solução de metal então foi percolada pela coluna com vazão fixa através do auxílio de uma bomba peristáltica (representada na Figura 2.) por um intervalo de tempo. Na etapa seguinte, o eluente foi percolado pela coluna, onde a matriz extrai o analito da fase móvel. Entre cada etapa, um volume de água foi adicionado para remover os resíduos da solução utilizada anteriormente e que possivelmente pôde ter se aderido à coluna. Então, uma nova alíquota da amostra foi inserida, reiniciando o ciclo de adsorção/dessorção. Para a utilização do sistema de pré-concentração em fluxo, foi necessário otimizar alguns parâmetros e estes foram importantes para avaliar as condições ótimas de adsorção e dessorção dos íons metálicos em solução aquosa após a percolação em mini coluna.

Antes da aplicação do material, fixou-se um volume de 50 mL de uma solução de cobre com concentração de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ com pH 5,5, que foi percolada por uma coluna investigando os seguintes parâmetros que, possivelmente influenciariam no processo: Efeito da massa do material que foi empacotado na mini-coluna, (M); vazão de percolação da solução, (Q); concentração do eluente, HNO_3 , ([E]), e também quanto ao efeito do volume do eluato na pré-concentração, (V), utilizando planejamento multivariado.

4.5.2 Análise Estatística dos Dados

Os planejamentos de experimentos, bem como os resultados, foram realizados com o auxílio do software *Statistica 7.0* (Statsoft, Inc, USA) de acordo com o nível de significância estabelecido (95%) para se obter os modelos matemáticos. Através desses modelos, foi possível explicar a variância que é dada pela determinação múltipla de coeficientes, (R^2), e a significância dos coeficientes de regressão bem com as probabilidades associadas, $p(t)$, foram determinadas por teste F de Fisher.

4.5.3 Otimização do Sistema de Pré-Concentração em Fluxo Contínuo

Para a otimização dos parâmetros envolvidos no sistema de extração em fase sólida, (EFS), foi realizado um Delineamento Fatorial Fracionário, (DFF) 2^{4-1} , com o principal objetivo de determinar o efeito e a significância das variáveis nos processos de pré-concentração do íon cobre, (que foi o metal que apresentou maior N_f nos estudos de adsorção, descritos anteriormente), com o material funcionalizado (PVC-AHMT). As variáveis independentes analisadas foram: Massa (M), Vazão (Q), Concentração do Eluente ([E]) e Volume de Eluato (V); com os pontos centrais triplicados para calcular o erro experimental.

Os respectivos valores reais e codificados do planejamento fatorial fracionário (DFF) inseridos na Tabela 1., foram determinados se baseando no conhecimento das limitações tecnológicas do processo.

Tabela 1. Valores reais e codificados de DFF para cada variável independente (+nível superior, 0 intermediário, -nível inferior) no delineamento fatorial fracionário (DFF) 2^{4-1} .

Parâmetros	Abreviação	-1	0	1
Massa (mg)	M	10	17,5	25
Vazão (mL min ⁻¹)	Q	2	7	12
Concentração do Eluente (mol L ⁻¹)	[E]	2	3,5	5
Volume do Eluato (mL)	V	1	2	3

Fonte: próprio autor.

A análise deste planejamento possibilita um conhecimento do processo e também a identificação das variáveis relevantes e, com isso, determinar se há a necessidade de um Delineamento Composto Central (DCC) ou de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), levando em consideração o objetivo de se obter as condições ótimas para a aplicação do sistema de pré-concentração em fluxo contínuo com amostras reais.

4.5.4 Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

Para os planejamentos avaliados, pontos axiais foram indexados para a construção do modelo quadrático. Através da estimativa dos efeitos do planejamento

fracionário 2^{4-1} , é possível expandir a faixa que compreende bons resultados e direcionar os próximos experimentos para as condições ótimas. Para este fim, determinam-se as novas faixas das variáveis (Tabela 2.) para o delineamento composto central rotacional (DCCR).

Tabela 2. Valores reais e codificados (+ nível superior, 0 intermediário, - nível inferior) para as variáveis independentes avaliadas no DCCR (23).

Parâmetros	-1,68	-1	0	+1	+1,68
M (mg)	10	12,02	15	17,98	20
Q (mL/min)	8	8,80	10	11,20	12
[E] (mol/L)	2	2,60	3,5	4,40	5

Condição mantida constante: Volume do eluato.

Fonte: próprio autor

4.5.5 Estudo de interferência de íons existentes em amostras de águas naturais

Considerando o fato das águas naturais apresentarem diversos íons dissolvidos em diferentes concentrações, realizou-se um estudo a fim de avaliar a seletividade do material na presença de outros íons comuns a esse tipo de amostra. Os íons investigados foram o Na^+ , Cl^- , K^+ e Ca^{2+} ; e o efeito desses íons na pré-concentração de Cu(II) foi estudado utilizando soluções binárias contendo o analito (300 mg L^{-1}) e o íon interferente, com concentrações de (1:100 e 1:500) utilizando os parâmetros otimizados para cada método. Todas as soluções tiveram seu pH ajustado para 5,5 utilizando soluções diluídas de HNO_3 e NaOH .

Por fim, frente à possível interferência desses íons, é gerada a resposta analítica, a qual se compara com o sinal analítico da solução contendo apenas Cu(II) .

4.5.6 Estudo de Seletividade do Material pelas Espécies Metálicas

Um estudo foi realizado a fim de avaliar a seletividade da mini-coluna na análise de cobre, cádmio e chumbo. Para este estudo, investigou-se o efeito da

adsorção das espécies metálicas através da percolação de uma solução com concentrações de 10 mg L^{-1} de cada metal, simultaneamente, em mini coluna. Em comparação com os sinais analíticos gerados, tornou-se possível a identificação da espécie metálica que apresenta maior afinidade pelo material.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Funcionalização do PVC com o Ligante 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazol (AHMT)

A partícula do PVC é constituída por átomos de cloro que se acomoda superficialmente na molécula polimérica. Já a molécula do ligante 4-Amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazol, (AHMT), apresenta grupamento amina e grupo tiol (S-H) em sua superfície, grupos estes que apresentam pares de elétrons não ligantes, podendo se comportar como Base de Lewis para se processar a complexação das espécies metálicas (MOREIRA; GUSHIKEN, 2002; GUSHIKEN; SILVA, 1985; GOMES et al., 1998; MENEZES; MOREIRA; CAMPOS, 1996; WANG et al., 2013; PEREIRA et al., 2010; NAKANISHI; TOMITA; KATO, 2015; TAPASWI et al., 2014).

Através da reação de funcionalização, exemplificado na Figura 3, estes átomos presentes foram substituídos pela molécula do ligante 4-Amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazol (AHMT), por meio de uma reação de substituição nucleofílica de segunda ordem, (SN₂), (SMITH; MARCH, 2007; BRUICE, 2006) e os grupos de interesse, como citado anteriormente, ficaram disponíveis na superfície da molécula para a adsorção das espécies metálicas. As fotos do material também contida nesta figura comprovam a mudança na coloração, de branco para amarelo-alaranjado, o que é um indicativo de que ocorreu a funcionalização como esperado.

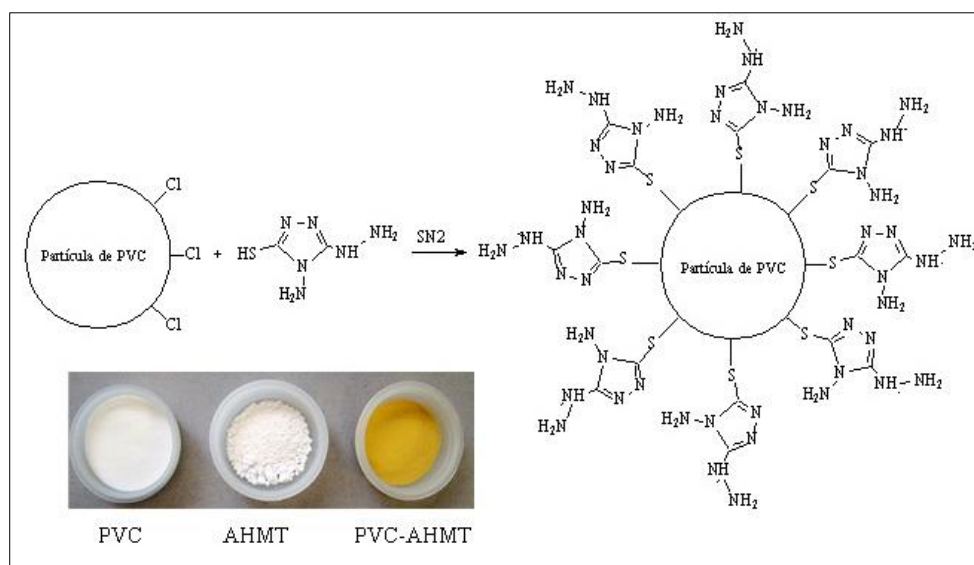


Figura 3. Representação do PVC modificado com moléculas de 4-amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazol, (AHMT), para aplicação em estudos de adsorção.

Fonte: próprio autor.

Como visto na Figura 3., foi possível identificar a superfície do PVC após a modificação, na qual houve a inserção da molécula de ligante (AHMT) ao redor da partícula, uma vez que o material é pouco poroso. Sendo assim, embora o PVC seja um material altamente hidrofóbico, o ancoramento de moléculas contendo grupamento amina (polar) ao redor da partícula, permite que ocorra o contato com o solvente (água), na qual as espécies metálicas estão dissolvidas.

Após a reação do PVC juntamente com o ligante 4-Amino-3-hidrazino-5-mercapto-1,2,4-triazol, (AHMT), algumas análises foram necessárias para a confirmação da ocorrência da funcionalização.

5.2 Caracterização do Material

Com o objetivo de analisar as propriedades físico-químicas do material funcionalizado e subsequente avaliar o potencial de adsorvidade para as espécies metálicas propostas, algumas análises de caracterização foram realizadas.

5.2.1 Análise de Infravermelho

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

Os espectros de infravermelhos foram obtidos a partir dos materiais: PVC, Ligante 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazol (AHMT), e PVC-AHMT, ilustrados na Figura 4.

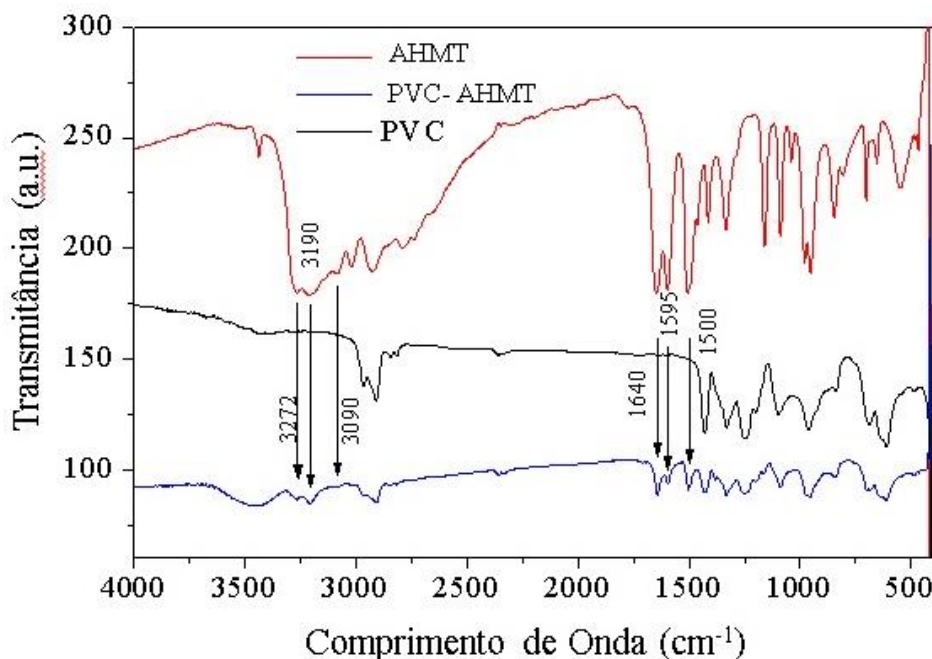


Figura 4. Espectros de infravermelho dos materiais de partida (PVC e Ligante contendo moléculas de 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazol, AHMT) e do produto obtido (PVC-AHMT).

Fonte: próprio autor

Através dos experimentos de caracterização, em específico a Espectroscopia na região do Infravermelho, é possível inferir que a reação ocorreu por meio do grupo tiol (S-H), deixando disponíveis os grupamentos amina para a complexação das espécies metálicas.

A banda representada pela ampla faixa em torno de 698 cm⁻¹ é geralmente atribuída a VC-Cl, vibração referente à presença de Cl provenientes da estrutura do polímero (PVC). Assim, no início do espectro (região de maior número de onda) do ligante, verifica-se a presença de duas bandas intensas na região de 3272 - 3190 cm⁻¹, as quais são atribuídas a estiramentos vibracionais simétricos e assimétricos da ligação N-H de grupos NH₂ provenientes da molécula do ligante 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazol, AHMT). Já as bandas fortes de

estiramento de N–H normalmente localizado na região de $\sim 3300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, não pode ser observado por estar sobreposta a banda larga de estiramento VO–H nesta região (TAN et al, 2008; HUANG, 2011). As mesmas bandas também podem ser observadas no espectro do PVC-AHMT. Na região do espectro, que vai de 1500 a 1640 cm^{-1} , são destacadas três bandas intensas, as quais são atribuídas à vibrações do tipo “tesoura”, de grupamento amina (NH_2), as quais também aparecem no espectro do PVC-AHMT. As duas bandas, uma em 3200 cm^{-1} e outra entre 3300 e 3500 cm^{-1} , atribuído a VN- H_2 , como já citado anteriormente, se faz presente na superfície do material compondo os sítios de adsorção para a complexação das espécies metálicas, se apresentando desta forma, como um indicativo de que a funcionalização foi eficiente.

Além disso, no tocante a caracterização do material, a análise elementar é fundamental no entendimento do processo de adsorção das espécies metálicas e, desta forma um resultado quantitativo se faz necessário. Neste sentido, análise elementar de nitrogênio foi realizada na amostra de PVC modificado para estimar a fração de ligante ancorado em sua superfície após a funcionalização. A concentração do ligante obtida por meio da porcentagem de nitrogênio obteve o valor de 3,88%. Levando-se em consideração a quantidade de nitrogênio existente na molécula do ligante (Seis átomos de N por molécula de ligante- AHMT) e sua massa molar (14 g mol^{-1}), chegou-se a quantidade de $0,462\text{ mmol g}^{-1}$ de ligante por grama de material (PVC-AHMT), cujo valor ficou disponível para atuar como agente quelante e este resultado, portanto, corrobora a análise de Infravermelho.

5.2.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X (XPS)

Após a reação de modificação do PVC com o ligante 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazol, (Purpald, comercialmente), a análise de FTIR foi de grande importância para confirmar a ocorrência de funcionalização, mas, para uma análise quantitativa dos constituintes do material, fez-se necessário a realização desta caracterização para compor as análises.

Desta forma, o material modificado foi submetido à análise por Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios- X (XPS), e os resultados são apresentados na Figura 5.

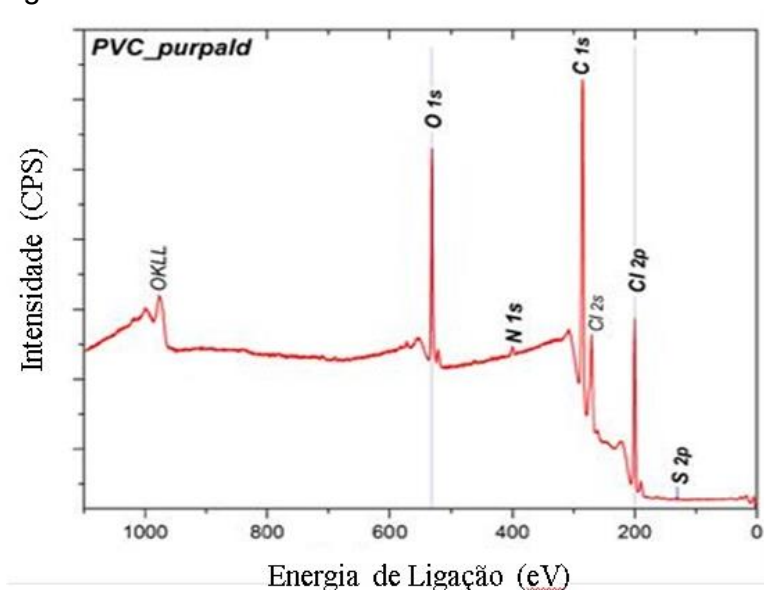


Figura 5. Resultados da análise de Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

Fonte: próprio autor.

Apesar da identificação dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio, cloro e enxofre; também é possível perceber no espectro, algumas distorções e deslocamentos de estruturas não esperadas para este material. Estes efeitos são facilmente interpretados devido ao efeito de carga não homogênea apresentado durante a medida de materiais poliméricos. Além disso, também é possível que ocorra a degradação do polímero durante a medida.

A identificação do elemento enxofre foi possível devido a presença do pico correspondente ao nível de energia sp^2 em 163 eV, o qual é muito próximo ao resultado em relação ao componente S, apresentado pelo ligante puro. A tabela 3. resume os resultados encontrados, corroborando assim, os resultados obtidos a partir do FTIR.

Tabela 3. Concentrações relativas (% Atômica e em massa) dos elementos constituintes na amostra de PVC-AHMT.

Elemento	% Atômica	% em massa
Carbono (C 1s)	70,58	51,72
Nitrogênio (N 1s)	0,82	0,70
Oxigênio (O 1s)	12,01	11,72
Enxofre (S 2p)	0,15	0,29
Cloro (Cl 2p)	16,44	35,56

5.2.3 Medida de área superficial específica calculada pelo método BET (Brunauer- Emmett- Teller)

A adsorção gasosa é uma técnica muito importante para constituir a caracterização das propriedades texturais de amostras. Sendo assim, é possível caracterizar a superfície e porosidade de sólidos, bem como determinar a área superficial, volume de poros e distribuição de diâmetro médio de poros. A Figura 6. ilustra as isotermas de adsorção/ dessorção de nitrogênio do material PVC-AHMT e o gráfico inserido mostra a distribuição do diâmetro de poros.

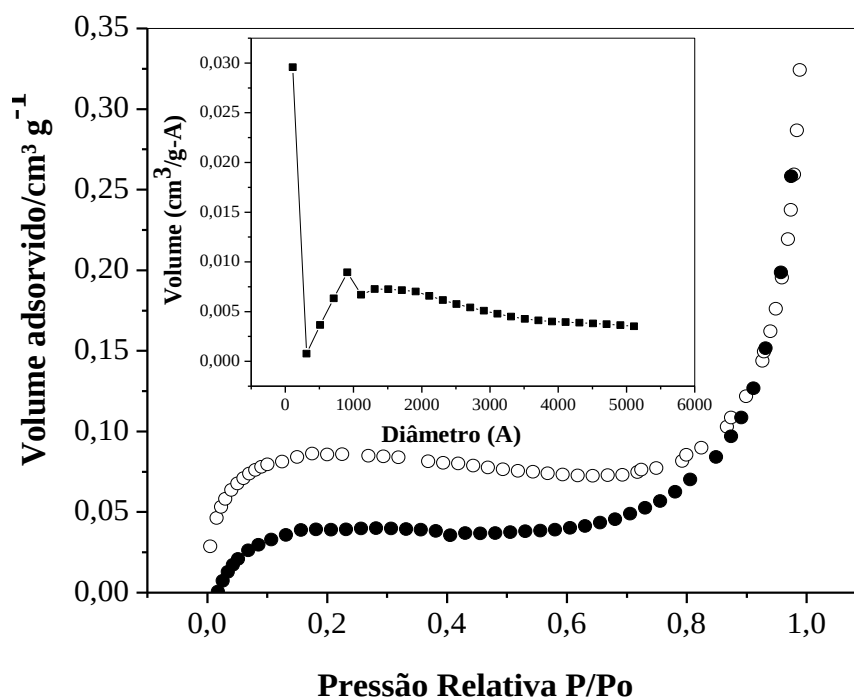


Figura 6. Diâmetro de poro e isotermas de Adsorção de Nitrogênio para o PVC-AHMT. As medidas de área superficial foram realizadas com 0,5000 g de amostra, a qual foi previamente tratada a 100°C sob vácuo, e as análises foram realizadas com N₂ a 77 K, aplicando-se o modelo de BET.

De acordo com a definição da IUPAC (SING, 1985), o material em estudo apresentou isoterma de adsorção/ dessorção do tipo II, (SING *et al.*, 1985; BRUNAUER *et al.* 1940) associado a materiais não porosos ou com poucos poros no intervalo de mesoporos (2,5 a 100 nm) ou macroporos (diâmetro superior a 50 nm), cujo gráfico também atribui à adsorção irrestrita de monocamadas-multicamadas. Analisando também a isoterma da pressão relativa (P/P_0), o ponto de inflexão corresponde à completa formação de monocamada e o começo da multicamada (SING *et al.*, 1985).

Conforme pode ser observada na Figura 6, o diâmetro do poro está distribuído na faixa de mesoporo (50 – 100 nm) (NAUMOV, 2009) e microporos (100 - 500 nm), cujo parâmetro é importante para o estudo da estrutura porosa que se relaciona à área total do sólido. O tipo de histerese não está bem definida, podendo ser do tipo H1 ou H3, (MCBAIN, 1935), as quais constituem materiais com poros regulares, de formatos cilíndricos ou poliédricos com extremidades abertas e poros com formatos de cunhas ou cones, respectivamente.

5.2.4 Microscopia Eletrônica

A amostra do material funcionalizado (PVC-AHMT) foi submetido à Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em diferentes magnitudes, com o objetivo de investigar a morfologia superficial em relação à homogeneidade, tamanho, formato e textura das partículas, como visto na Figura 7. E, como visto em literatura, (ALVES; RODOLFO JUNIOR, 2006), as micrografias referentes ao PVC comercial puro não apresentam superfícies distintas destas apresentadas e, sendo assim, não foi solicitada.

A interação da espécie metálica ocorre nas superfícies internas e externas da partícula, e, conforme é possível observar a partir das micrografias apresentadas, o material apresenta partículas homogêneas. Além disso, possui uma superfície altamente irregular e amorfa, e devido a esta textura superficial, pode-se lhe atribuir elevada área superficial e, conseqüentemente, interferir nos experimentos de adsorção, sendo que a porosidade do material e também a presença de partículas de tamanhos variáveis inferem na vazão em experimentos em fluxo.

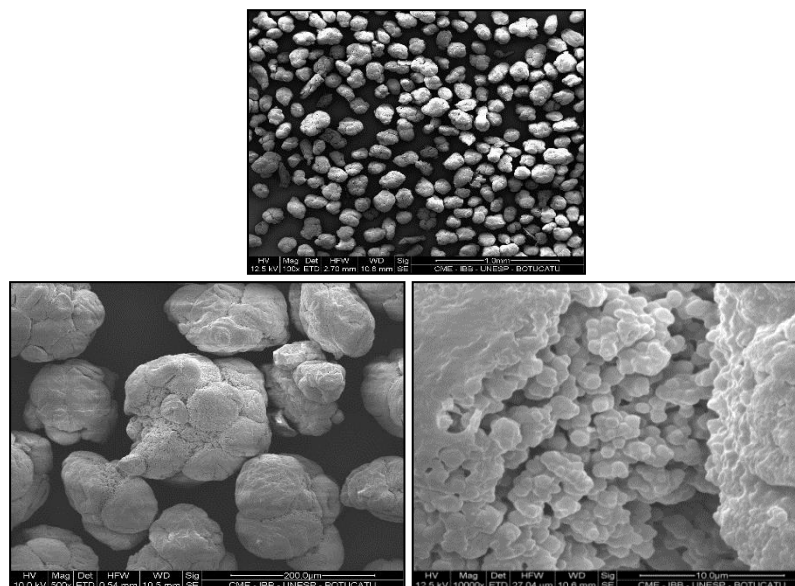


Figura 7. Micrografias do material funcionalizado (PVC-AHMT) obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura em diferentes magnitudes. A microscopia foi realizada a 20 KV, a qual se deu no Laboratório de Microscopia Eletrônica.

5.2.5 Experimento de Ponto de Carga Zero (pH_{pzc})

O ponto de carga zero (pH_{pzc}), Figura 8., é o ponto em que a curva pH_{final} versus $\text{pH}_{\text{inicial}}$ intersecta a linha reta correspondente $\text{pH}_{\text{inicial}} = \text{pH}_{\text{final}}$. Neste ponto, a carga da superfície de rede do adsorvente é 0.

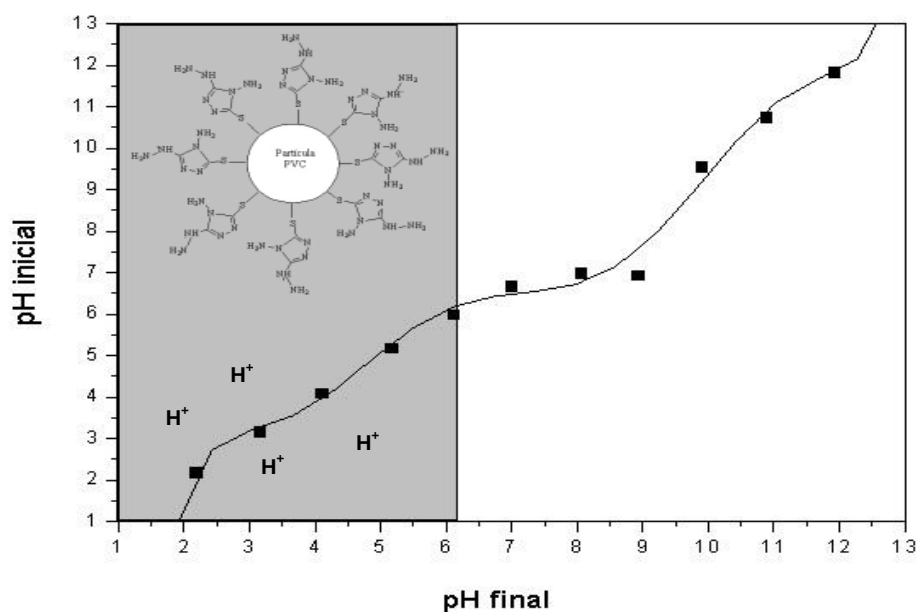


Figura 8. Estudo para determinação do Ponto de Carga Zero (pH_{pzc}) do material funcionalizado (PVC-AHMT).

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

Quando se trata de processos de extração em fase sólida de cátions metálicos, a adsorção pode ser comprometida ou por outro lado, favorecida; e é dependente do pH do meio. Se o pH do meio for menor que pH_{PZC} ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$), a adsorção é prejudicada, pois haverá concorrência entre os íons positivos (H^+) e os cátions metálicos (M^+) de interesse, podendo ainda haver forças de repulsão eletrostáticas entre a superfície protonada do material e os cátions metálicos. Por outro lado, se o pH do meio for igual ou levemente maior que o do pH_{PZC} ($\text{pH} =$ ou $> \text{pH}_{\text{PZC}}$), a adsorção torna-se favorecida, pois haverá atração eletrostática entre a superfície do material, carregada negativamente, e os cátions metálicos positivos. Mas, se o meio for fortemente alcalino, pode haver a formação de oxiânions, acarretando negativamente na adsorção devido à repulsão eletrostática entre a espécie metálica e o ligante.

O pH_{pzc} foi determinado em 6,13, ou seja, próximo do pH da água, o que é favorável em processo de extração em meio aquoso. Através deste valor, conclui-se que o material adquire carga global positiva abaixo deste valor de pH, decorrente da protonação dos grupos carboxílicos, hidroxilas e aminas. Já acima do pH 6,13, a superfície do material é carregada negativamente devido à desprotonação dos referidos grupos.

5.3 Experimentos de adsorção em fluxo contínuo

A razão pela qual se optou por trabalhar com coluna, está baseada na baixa capacidade de adsorção atingida utilizando o método de batelada. Neste método, o material adsorvente permanece em suspensão na solução contendo as espécies metálicas e, devido ao forte caráter hidrofóbico do PVC (mesmo apresentando uma camada hidrofílica após a funcionalização, atribuída à molécula do ligante) não permitiu a interação, de maneira satisfatória, das espécies metálicas

hidratadas com a sua superfície. Desta forma, o resultado exibiu uma capacidade de adsorção baixa para o íon Cu(II), conforme apresentado na Figura 9. Acreditando que este resultado poderia ser melhorado, optou-se por determinar a capacidade de adsorção deste metal utilizando procedimento em coluna.

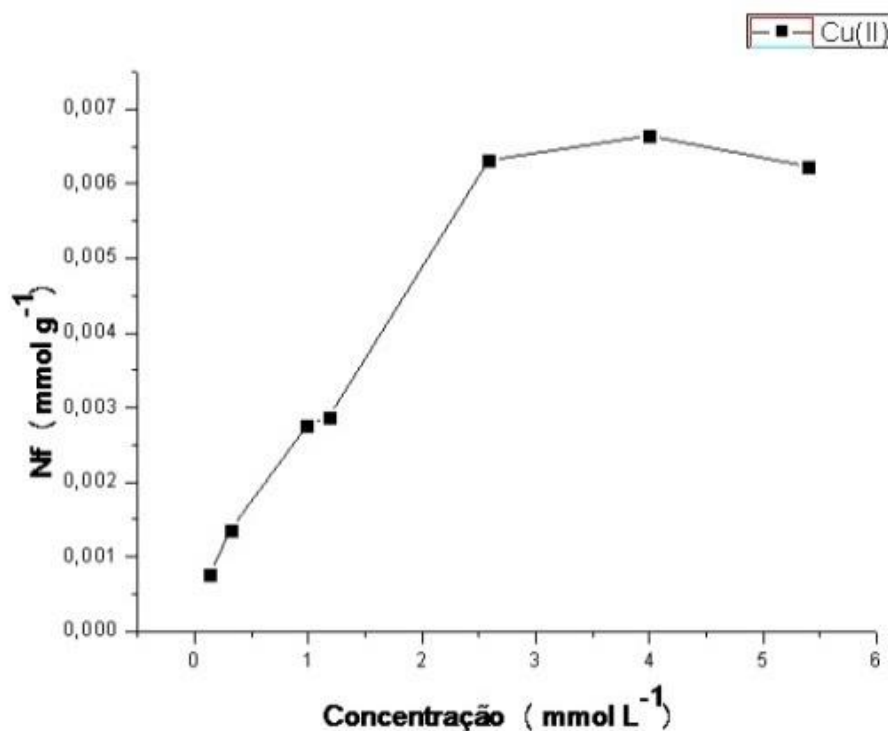


Figura 9. Experimento de adsorção em método de batelada para adsorção de Cu(II).

Fonte: próprio autor.

5.3.1 Estudo das variáveis que influenciam no processo de adsorção

Neste caso, a vazão foi estudada em um intervalo de 2 a 12 mL min^{-1} e a massa em um intervalo de 10 a 50 mg. O volume da amostra foi mantido em 10 mL e concentração de 10 mg L^{-1} de solução de Cu(II). Os resultados da otimização podem ser acompanhados na Figura 10.

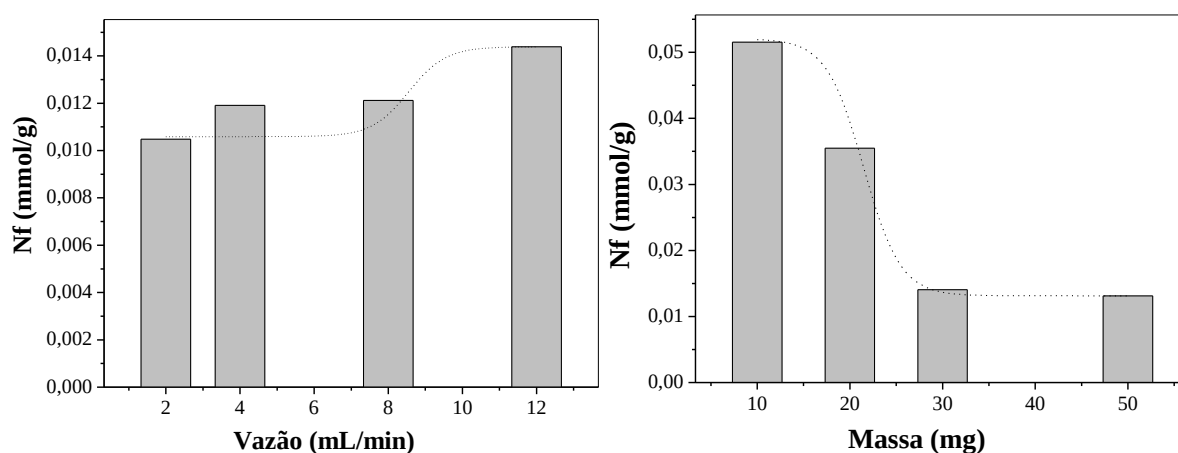


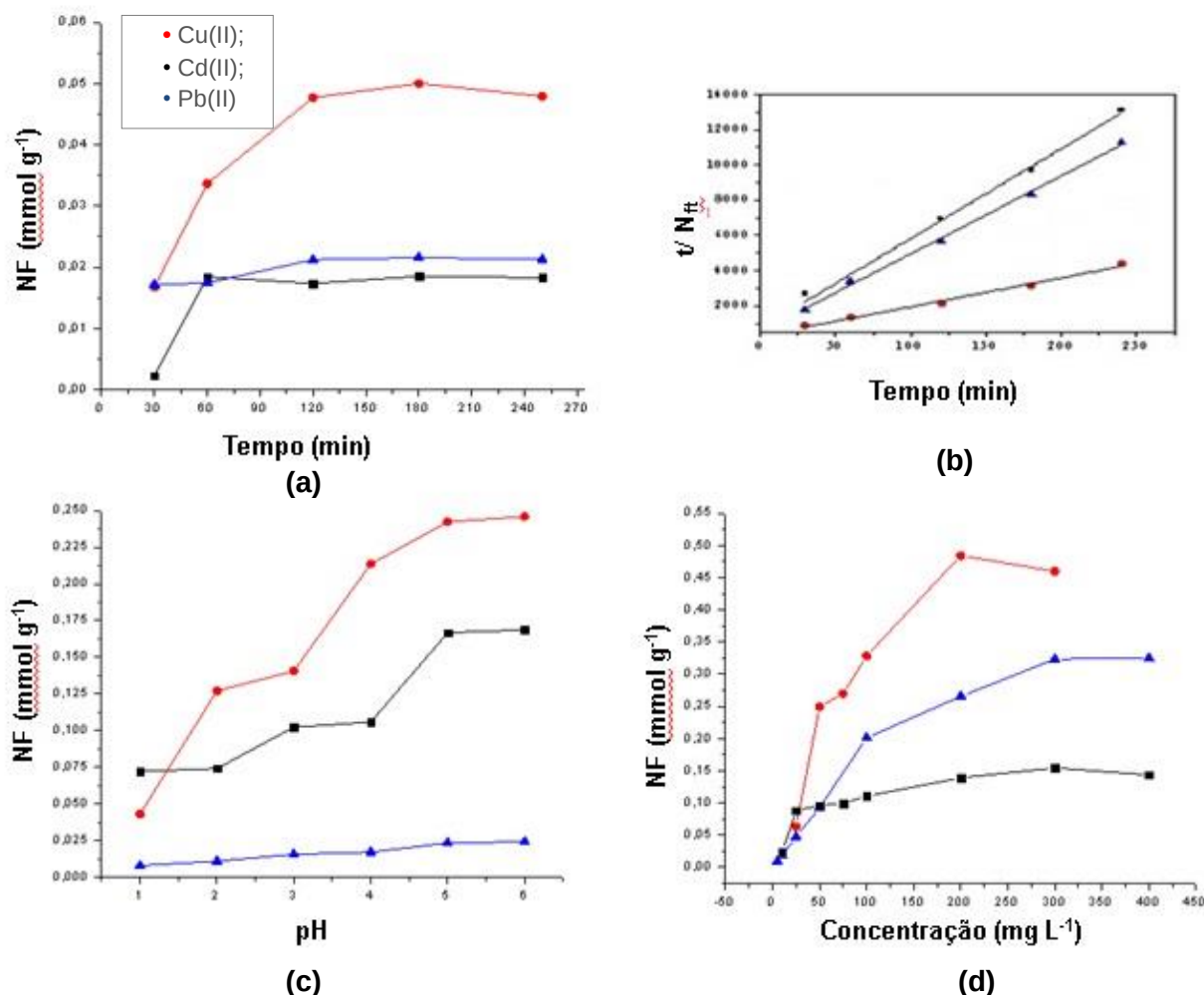
Figura 10. Otimização de vazão e massa de adsorvente para realização dos experimentos de adsorção.

Conforme pode ser observado na Figura 10, vazões maiores favorecem o processo de adsorção, provavelmente devido a maior velocidade com que a solução é bombeada contra a superfície do adsorvente, fazendo com que os íons se aproximem mais da superfície. Compensando, em parte, o caráter hidrofóbico da matriz e, permitindo interação com a parte hidrofílica da superfície.

De acordo com os dados obtidos, pode ser observado claramente que o aumento da massa implica em redução da capacidade de adsorção do material mesmo permanecendo em sistema fechado por uma hora. Levando em consideração a vazão de 12 mL min^{-1} utilizada, é provável que uma interação mais eficiente dos íons hidratados com a coluna, ocorra com as partículas mais externas (onde o fluxo incide inicialmente na massa empacotada).

Ao percolar a coluna, o fluxo perde um pouco sua velocidade e a interação se torna impraticável devido aos efeitos relatados no experimento anterior. Uma vez que o N_f é calculado em função da massa, se a quantidade de espécies adsorvidas fosse proporcional a massa utilizada, seus respectivos valores deveriam ser parecidos e/ou superiores ao obtido para a massa de 10 mg. Como os resultados foram inferiores, acredita-se na hipótese de interação mais eficiente na porção mais externa da coluna, por onde o fluxo incide inicialmente.

Através do estudo de adsorção dos metais em coluna, Figura 11., estudou-se a influência do tempo, do pH da solução no processo de adsorção e a capacidade máxima de adsorção para cada espécie metálica: Cu(II), Cd(II) e Pb(II); e os resultados estão inseridos na Figura 11.



Legenda: (●) Cobre, (●) Chumbo e (●) Cádmio.

Figura 11. Experimentos de adsorção. Efeito do tempo de contato (a); Modelo cinético de pseudo-segunda ordem (b); Efeito do pH da solução (c); Determinação da capacidade máxima para cada espécie metálica (d).

A cinética de adsorção dos metais em estudo pelo material funcionalizado foi investigada em função do tempo, em um intervalo de 10 à 240 minutos, com o objetivo de determinar o tempo de contato mínimo necessário para que o material atinja o equilíbrio. De acordo com a Figura 11a, o equilíbrio entre as espécies metálicas e o PVC-AHMT é atingido após 100 minutos de contato dinâmico, exceto

para os íons Cd(II), cuja cinética é mais rápida e tem seu equilíbrio atingido após 60 minutos.

Os dados experimentais dos experimentos cinéticos obtidos para os metais Cu(II), Cd(II) e Pb(II) para a construção das isotermas foram aplicados ao modelo cinético linearizado de Pseudo-Segunda Ordem (PSO), (HO; MCKAY, 1999) [Equação (1)].

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

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

Considerando que, segundo SPINELLI et al (SPINELLI, ET AL, 2005), uma boa correlação dos dados cinéticos revela o mecanismo de adsorção, sendo assim, seus respectivos parâmetros e coeficientes de correlação linear são apresentados na Tabela 4, juntamente com as capacidades de adsorção próximas do equilíbrio para cada espécie metálica, o que remete ao entendimento, em resumo, que a adsorção das espécies metálicas ocorre através da coordenação por pares de elétrons livres que são compartilhados a partir dos átomos presentes na superfície do material.

Tabela 4. Resultados obtidos a partir da aplicação do modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem, (PSO).

Modelo	Parâmetros obtidos				
	Espécie metálica	R^2	N_f teórico (mmol/g)	N_f exp (mmol/g)	K_2 ($\text{mmol g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
PSO	Cu(II)	0,9929	0,05641	0,05490	4,1814
	Cd(II)	0,9946	0,01848	0,01829	16,3691
	Pb(II)	0,9970	0,02114	0,02126	16,6882

Legenda: PSO= Pseudo Segunda Ordem; R^2 = Coeficiente de Correlação linear; N_f = quantidade de metal adsorvido sobre a superfície do material, $N_f \text{ Exp} = N_f \text{ Experimental}$; K_2 = Constante.

Fonte: próprio autor.

Em análise á Figura 11b, a aplicabilidade do modelo cinético de Pseudo Segunda Ordem é verdadeira porque a curva t/N_f versus t é linear (DA'NA; DE SILVA; SAYARI, 2011; JORGETTO et al., 2015). Sendo assim, os dados obtidos nos experimentos cinéticos são úteis na investigação dos mecanismos envolvidos no processo de adsorção, os quais podem ser investigados fazendo uso de modelos matemáticos. A Figura 11b apresenta os resultados obtidos quando se aplica (aos dados cinéticos) o modelo de pseudo-segunda ordem (HO; MCCRAY, 1999), como citado anteriormente. No mais, de acordo com a teoria e a literatura, em sistemas que se ajustam bem a este modelo, o mecanismo principal de interação adsorvato/adsorvente é por meio de ligações química (quimissorção).

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem também foi aplicado, no entanto, os valores do coeficiente de determinação (R^2) obtidos estavam abaixo de 0,7, indicando que o modelo não se ajusta de maneira satisfatória aos dados obtidos. Modelos que estudam a adsorção por meio do processo de difusão intrapartícula não foram aplicados, uma vez que a área do material é baixa e o material não muito poroso. A Tabela 4 apresenta os dados obtidos aplicando-se o modelo de Pseudo-Segunda Ordem, (PSO).

Além dos elevados valores de R^2 obtidos a partir do modelo de pseudo-segunda ordem, também é possível observar a proximidade dos valores de N_f obtidos experimentalmente e dos valores calculados a partir do modelo.

O pH da solução é um dos fatores que mais apresentam influência na adsorção de íons metálicos em procedimentos de extração em fase sólida. Tal fato é de grande importância pois a concentração da espécie H^+ afeta o equilíbrio da reação devido à protonação dos sítios de adsorção. A influência do pH da solução foi estudada a partir de soluções aquosas com valores de pH que variaram de 1 à 6 para Cu(II), Cd(II) e Pb(II).

A Figura 11c apresenta os resultados de adsorção em diferentes valores de pH. Este experimento é de grande importância para se conhecer o comportamento adsorptivo do material em diferentes faixas, já que os experimentos realizados nestas condições representam a adsorção em vários meios nos quais as espécies metálicas estão inseridas, seja em corpos d'água ou efluentes industriais. Desta forma, verificou-se que a adsorção é menor à medida que o pH da solução diminui. Este resultado era esperado e está de acordo com outros materiais

disponíveis na literatura. Este comportamento é decorrente da protonação dos sítios de adsorção por espécies H^+ (íons hidrônios) em valores de pH ácidos. Em valores de pH no intervalo de 5-6 (ponto de carga zero do material, pH_{PZC}), a concentração de espécies H^+ e a interação adsorvato/adsorvente é favorecida. Experimentos em pH superiores à 6,0 não foram realizados devido a possibilidade de hidrólise dos cátions, os quais se precipitam e inviabiliza o estudo sobre adsorção.

No geral, quando em pH inferiores, devido à concentração alta de íons hidrônios (H^+), há uma alta concorrência das espécies metálicas pelos sítios de adsorção e, portanto, a adsorção não é favorecida. À maneira que o pH tende à neutralidade, a concentração de íons H^+ , diminui significativamente e, desta forma, a adsorção é favorecida. (CHEN et al., 2009; ISSA et al., 2011)

A Figura 11d apresenta os resultados para a determinação da capacidade máxima de adsorção, onde a concentração das soluções das espécies metálicas foi aumentada progressivamente, buscando a saturação dos sítios de adsorção na superfície do material. A capacidade máxima de adsorção para Cu(II), Cd(II) e Pb(II) foi de 0,46, 0,14, e 0,32 mmol g⁻¹, respectivamente.

Os dados das isotermas de adsorção foram aplicados a equação modificada de Langmuir para a determinação das constantes termodinâmicas e da capacidade máxima de adsorção do material de acordo com a Equação 2.:

$$\frac{Cs}{N_f} = \frac{1}{N_s b} + \frac{Cs}{N_s} \quad \text{Eq. 2}$$

onde, C_s é concentração do soluto em equilíbrio com a fase sólida, N_f é a capacidade de adsorção do material, b é uma constante e N_s é a capacidade máxima de adsorção do material necessária para a formação de uma monocamada de adsorbato. A partir das determinações das constantes termodinâmicas e de capacidade máxima de adsorção do material, determinou-se o N_f teórico e N_f experimental (em mmol g⁻¹), inseridos na Tabela 5.

Tabela 5. Dados obtidos a partir da linearização das isotermas de adsorção de acordo com a equação modificada de Langmuir.

Modelo	Parâmetros obtidos				
	Espécie metálica	R ²	N _f teórico (mmol g)	N _f exp (mmol g)	K (L mmol ⁻¹)
Langmuir	Cu(II)	0,9819	0,52	0,48	2,04
	Cd(II)	0,9922	0,39	0,32	0,50
	Pb(II)	0,9937	0,15	0,14	13,68

Legenda: R² = Coeficiente de Correlação linear; N_f = quantidade de metal adsorvido sobre a superfície do material, N_f Exp = N_f Experimental; K = Constante.

Fonte: próprio autor.

De acordo com os valores obtidos aplicando os dados das isotermas ao modelo de adsorção de Langmuir, é possível observar que os dados se ajustam bem ao modelo, tanto no que diz respeito aos valores de N_f quanto os valores de R².

Os valores de N_f podem variar conforme a natureza do adsorvente, do íon metálico em questão e também do meio. No presente trabalho, foram utilizados dois modelos de isoterma para interpretar o equilíbrio de adsorção, Langmuir e Freundlich. O modelo de Langmuir supõe que a superfície do material possua sítios energéticos idênticos à adsorção, e cada espécie do adsorbato ocupe um único sítio e, sendo assim, consequentemente, prevê a formação de monocamada na superfície do adsorvente (SPINELLI et al., 2005). A quantidade de metal adsorvido sobre a superfície do material, N_f (mmol g⁻¹), em uma solução com determinada concentração de metal (mmol L⁻¹) no equilíbrio, pode ser definido pela equação de Langmuir, como visto anteriormente na Eq. 2. Outros modelos foram aplicados e os resultados foram insatisfatórios para explicar o fenômeno de adsorção das espécies metálicas. A maior capacidade de adsorção do íon Cu(II) pode estar relacionado com afinidade maior por bases intermediárias, como é o caso do grupamento amino, abundante no material modificado. Em relação à capacidade de adsorção, esta foi similar e/ou superior a outros materiais sintéticos e naturais disponíveis na literatura. A grande vantagem, entretanto é a síntese limpa e rápida que permite a obtenção do adsorvente sem geração de resíduos tóxicos.

5.4 Experimentos de Pré-Concentração em fluxo

5.4.1 Delineamento Fatorial Fracionário (DFF) e Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

Diante dos estudos de adsorção das espécies metálicas, o cobre é o metal que apresentou maior N_f , portanto, ele foi utilizado para o estudo de pré-concentração em fluxo. Desta forma, os resultados de conversão e a matriz do planejamento fracionário dos resultados de recuperação obtidos são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Matriz delineamento experimental fatorial fracionário 2^{4-1} com valores codificados para otimização do sistema.

Ensaio	M (mg)	Q (mL min)	[E] (mol L ⁻¹)	V (mL)	Recuperação (%)
1	-1 (10)	-1 (2)	-1 (2)	-1 (1)	61,54
2	+1 (25)	-1 (2)	-1 (2)	+1 (3)	55,89
3	-1 (10)	+1 (12)	-1 (2)	+1 (3)	66,43
4	+1 (25)	+1 (12)	-1 (2)	-1 (1)	36,43
5	-1 (10)	-1 (2)	+1 (5)	+1 (3)	18,36
6	+1 (25)	-1 (2)	+1 (5)	-1 (1)	21,74
7	-1 (10)	+1 (12)	+1 (5)	-1 (1)	66,50
8	+1 (25)	+1 (12)	+1 (5)	+1 (3)	29,80
9	0 (17,5)	0 (7)	0 (3,5)	0 (2)	31,13
10	0 (17,5)	0 (7)	0 (3,5)	0 (2)	32,11
11	0 (17,5)	0 (7)	0 (3,5)	0 (2)	29,17

Legenda: M= Massa, (em mg); Q= Vazão, (em mL min); [E]= Concentração do Eluente, (em mol L⁻¹) e V= Volume de Eluato, (em mL).

Fonte: próprio autor.

Através dos valores apresentados na tabela 6., é possível inferir que, dentre os experimentos testados, o ensaio 7 foi o qual se apresentou com maior valor de recuperação, (%), decorrente aos parâmetros selecionados para este.

A tabela de estimativas de efeitos (Tabela 7.) permite a avaliação das variáveis independentes através dos sinais (+ e -) que surtem efeitos diretamente ou inversamente proporcionais, respectivamente, e também das grandezas em módulos.

A partir dos valores obtidos de Recuperação (%), como já apresentado na Tabela 6., foi possível a construção da Tabela de Estimativa de Efeitos, a qual será apresentada a seguir, (Tabela 7).

Tabela 7. Estimativa dos efeitos do planejamento fatorial fracionário (DFF) 2^{4-1} para a otimização do sistema de pré-concentração em fluxo contínuo.

Variáveis	Efeito	Valor de p
Média	44,5863	*0,000141
Curvatura	-27,5658	*0,005363
Massa (M)	-17,2425	*0,003748
Vazão (Q)	10,4075	*0,010187
Concentração de Eluente ([E])	-20,9725	*0,002538
Volume de eluato (V)	-3,9325	0,065424

**Estatisticamente significativo com 95% de confiança.*

Fonte: próprio autor.

Em análise às grandezas referentes às variáveis independentes, a massa, vazão e concentração de eluente apresentaram significância no processo (Valores de $p < 0,05$) e, portanto, foram selecionadas para serem otimizadas no planejamento completo. Quanto ao volume de eluato, esta variável se apresentou com valor de p não significativo, portanto, fixou-se em 1 mL por não apresentar influência no processo. E, dentre as variáveis, as que se apresentaram mais influentes é a concentração do eluente e a massa, (com efeito negativo), concluindo que, quanto menor a concentração e a massa do material, maior será a tendência para se obter um valor maior na recuperação, enquanto a vazão se apresentou com efeito positivo.

Por outro lado, o efeito da variável massa se apresentou com efeito negativo (-17,2425), enquanto a vazão se apresentou com efeito positivo (+10,4075),

concluindo desta forma que, os resultados dos experimentos de pré-concentração em fluxo contínuo corroboram os estudos de adsorção realizados inicialmente, uma vez que estas condições favorecem o processo de adsorção.

Os resultados obtidos estão dentro do esperado uma vez que a maior velocidade exigida no bombeamento da solução da espécie metálica contra a superfície do material garante maior interação dos íons hidratados com a coluna na porção, e, esta interação é mais eficiente na porção externa da coluna, por onde o fluxo incide inicialmente. Sendo assim, como a variável massa se apresentou com efeito negativo e bastante significativo no processo de adsorção, pode-se concluir também que, o empacotamento da coluna com menor massa do material implica na diminuição da barreira para a passagem da solução pela matriz e, conseqüentemente, na força com que a mesma incide na porção externa e que se funde para a porção interna. Este fenômeno é um indicativo de que, mesmo com o grupo hidrofílico presente no ligante, a hidrofobicidade proveniente da partícula do PVC ainda prevalece.

Como pode ser observado também nas conversões da Tabela 7., a média sofreu um aumento e a curvatura se apresentou significativa, necessitando de adição de pontos axiais para a construção de um modelo quadrático. E, desta forma, exige uma nova determinação dos limites inferiores e superiores, uma vez que as condições ótimas tendem a estas novas faixas.

Com a utilização do planejamento por delineamento composto central rotacional, (DCCR), novas faixas de variáveis foram inseridas para obtenção de novos resultados de recuperação, ilustrados na Tabela 8.

Nesta tabela, contém a matriz experimental para o delineamento composto rotacional para a otimização do sistema. Observa-se um total de 17 experimentos das três variáveis selecionadas bem como a porcentagem do valor de recuperação para cada ensaio. Os primeiro oito experimentos são suficientes para a determinação do modelo matemático e são referentes ao delineamento estatístico 2^3 , do experimento 9 ao 14 encontram-se os pontos axiais para a construção do modelo quadrático e do experimento 15 ao 17, são as triplicatas dos pontos centrais para a obtenção do erro experimental.

Tabela 8. Matriz delineamento composto central rotacional (DCCR) 2³ com valores codificados e os resultados de conversão para os resultados de recuperação de Cobre.

Ensaio	Massa (mg)	Q (mL min)	[E] (mol L ⁻¹)	Recuperação (%)
1	12,02	8,80	2,60	75,13
2	17,98	8,80	2,60	70,63
3	12,02	11,20	2,60	48,23
4	17,98	11,20	2,60	56,95
5	12,02	8,80	4,40	55,81
6	17,98	8,80	4,40	38,91
7	12,02	11,20	4,40	62,75
8	17,98	11,20	4,40	64,26
9	10	10	3,5	70,87
10	20	10	3,5	42,74
11	15	8	3,5	47,82
12	15	12	3,5	47,84
13	15	10	2	63,60
14	15	10	5	39,23
15	15	10	3,5	38,75
16	15	10	3,5	38,65
17	15	10	3,5	38,69

Legenda: M= Massa, (em mg); Q= Vazão, (em mL min); [E]= Concentração do Eluente, (em mol L⁻¹) e V= Volume de Eluato, (em mL).

Fonte: próprio autor.

Como visto, maiores valores de recuperação são alcançados através do planejamento por delineamento composto central rotacional, (DCCR) quando observa-se o valor de recuperação do ensaio 1 que é aumentada em 13,6%.

Já a Tabela 9., apresenta a estimativa dos efeitos das variáveis avaliadas no DCCR 2³ a qual se apresenta com todas as variáveis significativas (valores de p<0,05) o que nos remete a concluir que todos os experimentos realizados compreendem a faixa do ótimo.

Tabela 9. Estimativa dos efeitos das variáveis avaliadas no DCCR 2³ para a otimização do sistema de pré-concentração em fluxo contínuo.

Variáveis	Efeito	Valor de p
Média	38,2933	*0,000001
Massa (M)	-8,5640	*0,000010
M ²	15,5836	*0,000004
Vazão (Q)	-1,2091	*0,000507
Q ²	9,2373	*0,000011
Concentração do Eluente [E]	-10,2799	*0,000007
[E] ²	11,7723	*0,000006
M x Q	7,9075	*0,000020
M x [E]	-4,9025	*0,000053
Q x [E]	18,2175	*0,000004

**Estatisticamente significativo com 95% de confiança.*

Fonte: próprio autor.

Comparando as duas tabelas de estimativas de efeitos referentes às duas matrizes: delineamento experimental fatorial fracionário (DFF) e delineamento composto central rotacional (DCCR), é possível concluir que a média neste novo delineamento diminuiu de 44,59 para 38,29, não apresentando relevância já que com o segundo delineamento foi possível alcançar valores pontuais maiores de recuperação, que é o foco central.

Conclui-se também, que as interações entre as variáveis testadas podem inferir diretamente nos efeitos. Desta forma, para os componentes do modelo (MxQ e Qx[E]) mostraram um efeito favorável sobre a otimização do sistema de pré-concentração enquanto o coeficiente negativo para o componente do modelo (Mx[E]) indicou um efeito desfavorável na otimização.

Através dos valores de estimativas de efeitos, consegue-se obter a representação gráfica de Pareto e em avaliação deste planejamento, é possível

concluir que todas as variáveis estudadas, bem como suas interações produzem efeito significativo, como pode ser visto na Figura 12.

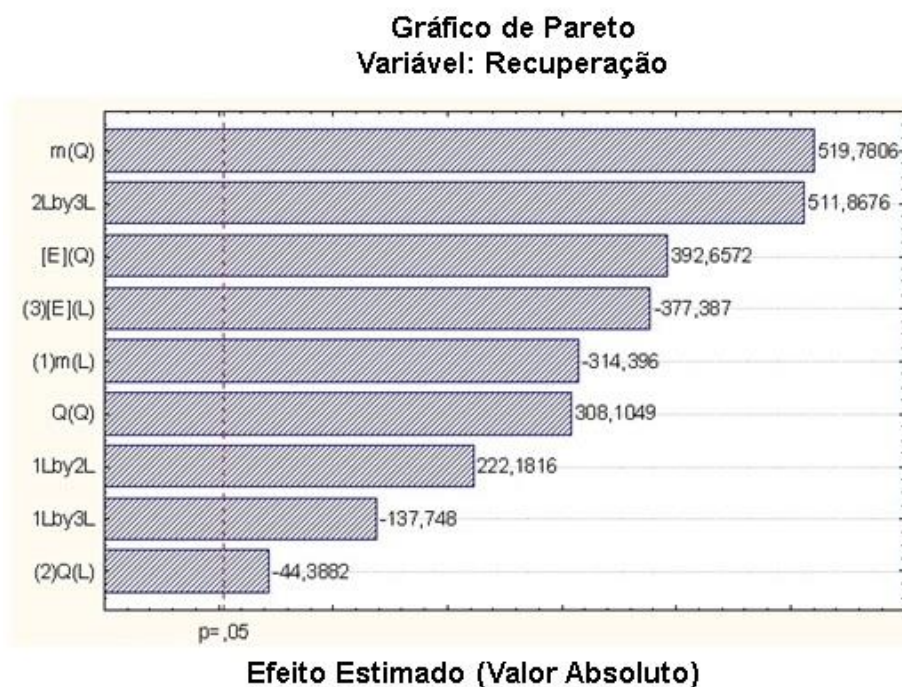


Figura 12. Determinação do Gráfico de Pareto do DCCR com as variáveis : M, massa; Q, Vazão; [E], Concentração de eluente; Q, efeito quadrático e L, efeito linear.

Fonte: próprio autor.

5.4.2 Validação do modelo matemático

As equações à seguir representam o modelo matemático da otimização do sistema de pré-concentração em fluxo contínuo obtidos através dos dados experimentais de recuperação em função das variáveis estudadas.

$$Y = 38,29 - 4,28.M + 7,79.M^2 - 0,60.Q + 4,62.Q^2 - 5,14.[E] + 5,89.[E]^2 + 3,95.M.Q - 2,45.M.[E] - 9,11.Q.[E]$$

onde Y é a porcentagem da recuperação; e M, Q e [E] são as variáveis massa, vazão e temperatura, respectivamente.

Os testes estatísticos dos modelos foram feitos pelo teste F de Fisher através de análise de variância para os ensaios avaliados, (Tabela 8.). A equação de regressão foi avaliada pelo coeficiente de correlação (R) e coeficiente de determinação (R^2). O modelo de teste F para a regressão foi significativo em um nível de 5% ($p < 0,05$) e conclui-se através desta validação, que o modelo matemático obtido é estatisticamente significativo, pois apresentou um coeficiente de determinação (R^2) = 0,87 e F calculado > F tabelado pela ANOVA, indicando assim um bom acordo entre o experimento e os valores previstos (RODRIGUES; TEMMA, 2005).

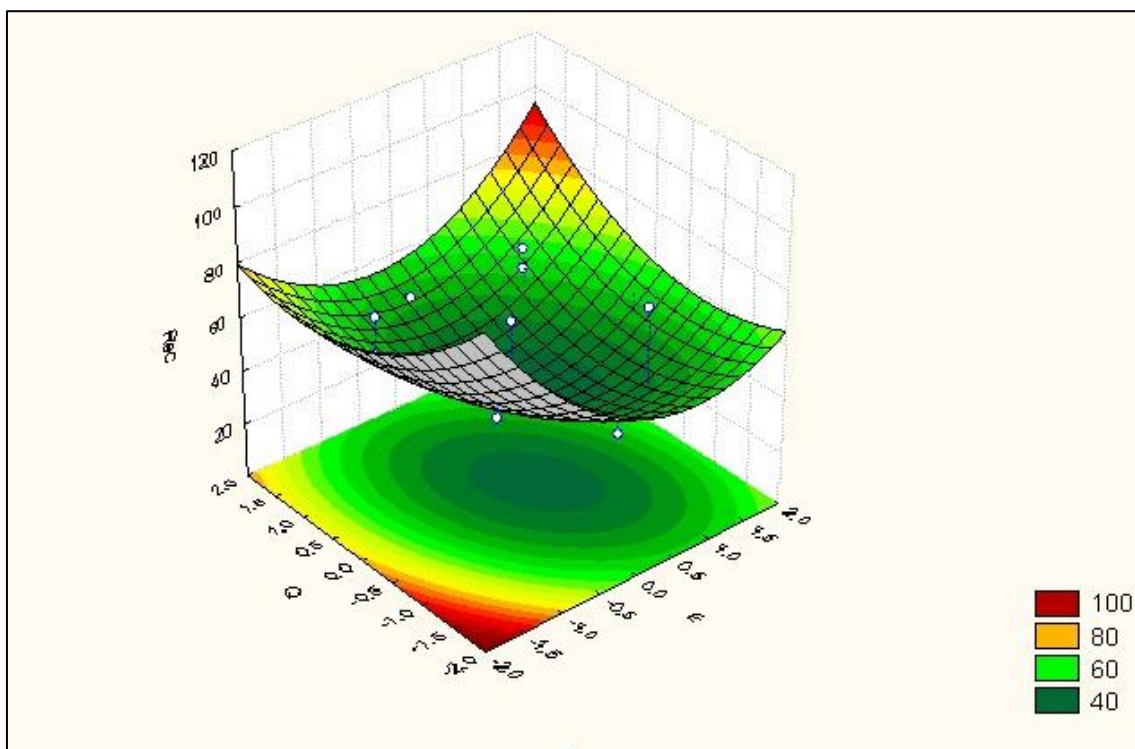
Tabela 10. Análise de Variância (ANOVA) para a validação dos modelos das variáveis estudadas.

Fator	Soma dos quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	F calculado	F tabelado
Regressão	2325,494	9	258,3882	5,391351	3,676675
Resíduos	335,485	7	47,92643		
Falta de ajuste	335,480	5	67,09598		
Erro puro	0,005	2	0,002533		
TOTAL	2660,979	16	258,3882		

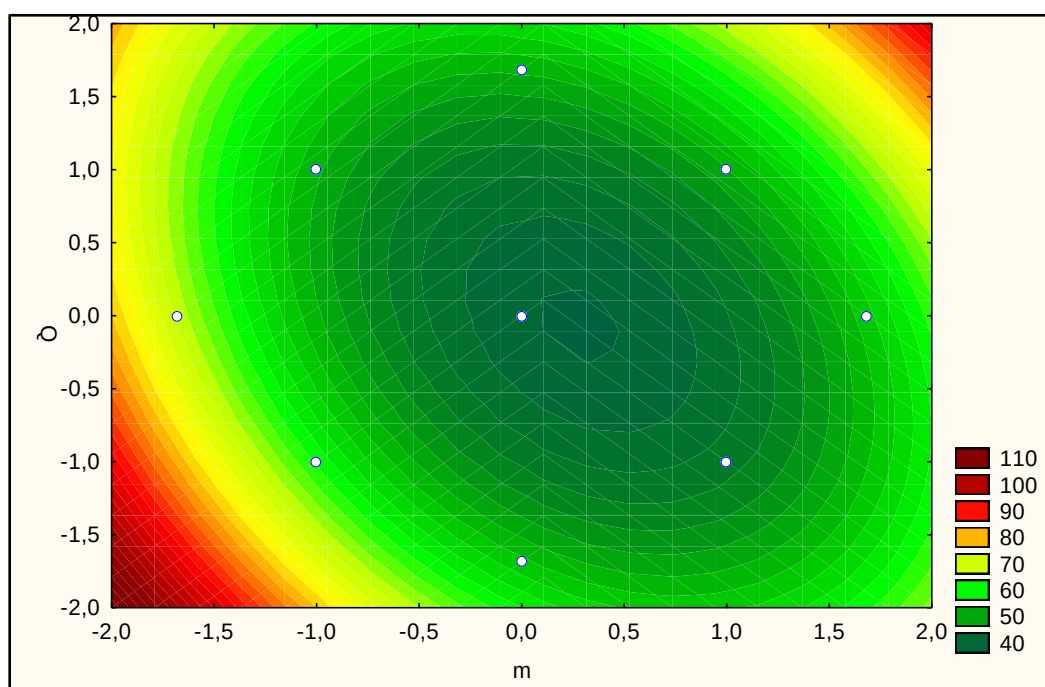
Fonte: próprio autor.

Após a aprovação do modelo matemático, é possível construir a superfície de resposta, (Figura 13.) que se apresenta com duas regiões de ótimo para o sistema de pré-concentração em fluxo contínuo utilizando o metal cobre. Nestas representações é também bastante notável a necessidade de um modelo quadrático quando observamos a superfície de resposta e respectiva curva de contorno (Figura 11. a) e b)).

Essa necessidade de curvatura é gerada devido ao efeito significativo das variáveis quadráticas.



a)



b)

Figura 13. a) Superfície de resposta para a otimização do sistema de pré-concentração em fluxo contínuo com solução de cobre e b) Curva de contorno em função das variáveis para a otimização.

Através dos gráficos obtidos, é possível determinar as regiões que tendem às condições ótimas para a otimização do sistema de pré-concentração. Na Figura 13 a, observa-se um gráfico, cujas variáveis compreendem o valor de recuperação em função da Vazão, (Q) e da massa, (m). Este gráfico se apresenta com concavidade para cima, cujo fenômeno é decorrente à necessidade de pontos axiais, de acordo com o valor significativo da curvatura (Tabela 7.), e como visto também, apresenta-se com regiões ótimas na parte superior (região de coloração vermelha), tendendo ao valor de 100% de recuperação, aproximadamente.

Decorrente do comportamento do gráfico, é possível inferir que a região do ótimo é favorecida à maneira que a vazão (Q) aumenta, tendendo à 12 mL min, se comportando inversamente proporcional à massa do material, (m), que apresenta condições ótimas à maneira que este fator diminui.

A Figura 13 b representa as regiões ótimas visto da parte superior da concavidade, o valor de recuperação é estimado em 90%, (região de coloração vermelha) nas extremidades superiores e inferiores que se mantém os parâmetros.

5.4.3 Experimento de influência de íons interferentes na adsorção de Cu(II)

Devido ao fato das amostras de águas naturais apresentarem compostos dissolvidos em diferentes concentrações, realizou-se um experimento a fim de avaliar a influência dos íons habitualmente encontrados em amostras de água natural. Os resultados desse experimento são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11. Valores de Concentração (mmol g^{-1}) e influência dos íons interferentes no processo de adsorção de Cu(II).

Íon interferente	Sal utilizado	Adsorção de Cu(II) 300 mg L^{-1} (mmol g^{-1})	
		100 mg L^{-1}	500 mg L^{-1}
Na^+	NaCl	0,4548	0,4539
Cl^-	NaCl	0,4405	0,4275
K^+	KCl	0,4472	0,4387
Ca^{+2}	CaCl_2	0,3884	0,2156

Fonte: próprio autor

É possível observar que os íons sódio, potássio e cloreto não influenciaram significativamente na adsorção do cobre até a concentração de 500 mg L⁻¹, no entanto, a adsorção de cobre pelo material PVC-AHMT sofreu certa influência pelos íons Ca⁺². Nesse caso, é um indicativo que ocorreu uma competição pelos sítios de adsorção do material entre o analito e os íons. Novos testes com concentração menores do íon interferente se fazem necessário para uma melhor avaliação.

5.4.4 Experimento de seletividade do material pelas espécies metálicas

Como já visto anteriormente, a técnica de extração em fase sólida (SPE) apresenta como principal desvantagem a falta de seletividade. Esta é outra interferência causada por outras espécies metálicas coexistentes na amostra com a espécie de interesse (MASHHADIZADEH; AMOLI-DIVA, 2013).

Desta forma, o desenvolvimento de novos materiais adsorventes que visam aumentar a sensibilidade e também a seletividade na determinação de íons metálicos, tem ganhado atenção especial da comunidade científica (XIANG et al., 2013; NGEONTAE; AEUNGMAITREPIROM; TUNTULANI, 2007). Os resultados desse experimento são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Valores de Concentração (mmol g⁻¹) e determinação da seletividade do material PVC-AHMT pelas espécies metálicas.

Espécie Metálica	Adsorção de Cu(II) 300 mg L ⁻¹ (mmol g ⁻¹)
Cobre	0,01932
Cádmio	0,001547
Chumbo	0,01151

Fonte: próprio autor.

Como representado na tabela acima, o estudo de seletividade do material adsorvente pelas espécies metálicas Cu(II), Cd(II) e Pb(II); se apresentaram com valores bastante significativos, uma vez que os sítios de adsorção são ocupados pelas espécies metálicas havendo, portanto, uma competição.

Dentre os três metais em estudo, o cádmio foi o que se apresentou com menor adsorção, o que pode ser explicado pela afinidade maior por bases intermediárias, como é o caso do grupamento amino, abundante no material modificado.

6. CONCLUSÃO

A funcionalização do PVC comercial com molécula de 4-amino-3-hidrazino-5-mercaptop-1,2,4-triazole (AHMT) em uma única etapa tem se mostrado vantajosa devido ao baixo tempo de reação para a obtenção de produto final, baixo consumo de reagentes, além de se processar com a utilização de água e etanol, garantindo reações livres de solventes tóxicos, sem geração de resíduos.

Os resultados de Análise Elementar, Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-X confirmaram a ocorrência da reação de modificação, evidenciando os grupos que participaram da coordenação da espécie metálica. Através das medidas da área superficial específica pelo Método BET, foi possível ter um conhecimento mais aprofundado quanto ao volume e distribuição de diâmetro médio de poros, bem como uma caracterização em relação à superfície e porosidade de sólidos, concluindo-se que a histerese não se apresentou bem definida, podendo ser do tipo H1 ou H3, as quais constituem materiais com poros regulares, de formatos cilíndricos ou poliédricos com extremidades abertas e poros com formatos de cunhas ou cones, respectivamente. A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi crucial para o conhecimento do tamanho das partículas do material, que se apresentaram com formas variadas, bem como uma textura superficial altamente irregular, podendo lhe atribuir elevada área superficial. Por fim, a Determinação de Ponto de Carga Zero (pH_{pzc}) foi importante para o conhecimento da faixa de pH que o processo de adsorção é favorecido, já que a carga global da superfície neste intervalo encontra-se próximo à neutralidade.

Os estudos de adsorção comprovaram que o tempo mínimo de contato foi de 100 min para os metais Cu(II), Pb(II) e Ni(II); e o Cd(II) apresentou uma cinética mais rápida, alcançando o equilíbrio em 60 minutos de contato. Já em função do pH,

os resultados de adsorção se apresentaram maiores em pH próximo de 6, já que em pH's inferiores há uma alta concentração de íons hidrônios, propiciando alta concorrência pelos sítios de adsorção e desta forma, a adsorção não é favorecida.

Após o estudo da linearização das isotermas de adsorção, de acordo com a equação de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção para Cu(II), Cd(II) e Pb(II) foi de 0,46, 0,14 e 0,32 mmol g⁻¹, apresentando concordância através do coeficiente de correlação ($R^2 = 0,99$), concluindo-se que o processo de adsorção entre o adsorbato e a superfície do material se dá por Quimioissorção.

Na sequência, o material foi aplicado em sistema de pré-concentração em fluxo contínuo, onde os parâmetros foram otimizados utilizando um planejamento multivariado. Este sistema apresenta algumas vantagens como: uso de menor quantidade de adsorvente, simplicidade na etapa de separação e, consequentemente, menor custo. O estudo consistiu na otimização de alguns parâmetros, ajustando as melhores condições como: Massa de amostra, vazão de percolação da solução, concentração do eluente e volume do eluato.

Este planejamento possibilitou a construção de gráficos contendo superfícies de respostas que representaram as regiões ótimas através das colorações inseridas. Este gráfico se apresenta com concavidade para cima, cujo fenômeno é decorrente à necessidade de pontos axiais, de acordo com o valor significativo da curvatura e, portanto, nos remete à conclusão de que, a faixa do ótimo para a variável massa se encontra na extremidade inferior, já para a variável vazão, encontra-se na extremidade superior; tendendo ao valor de 100% de recuperação, aproximadamente.

Os testes de influência dos íons interferentes também são de grande importância para o estudo presente. Como as amostras aquosas apresentam compostos dissolvidos em diferentes concentrações, este fator pode apresentar influência no processo adsortivo, como no caso da utilização da solução contendo 500 mg L⁻¹ de íons Ca²⁺, evidenciando que os outros íons em teste não apresentaram influências significativas para este fim.

Já no estudo de seletividade do material pelas espécies metálicas, é possível inferir que ocorre competição pelos sítios de adsorção, uma vez que o metal cobre não sofre tanta influência pelo fato da presença de grupamento amino na superfície,

garantindo a afinidade maior por bases intermediárias, o que se confirma pela baixa adsorção de cádmio.

Por fim, através dos estudos de adsorção, conclui-se que o material apresenta boas propriedades adsorptivas que o caracteriza como um material com grande potencial para este fim.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. Toxicological profile for copper. Atlanta, 2004. Disponível em: <<https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp132.pdf>>. Acesso em 02 mar. 2015.

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.

ALCANTARA, I. L.; ROLDAN, P. S.; CASTRO, G. R.; MORAES, F. V.; SILVA, F. A.; PADILHA, C. F.; OLIVEIRA, J. D.; PADILHA, P. M. "Determination of cadmium in river water samples by flame AAS after on-line preconcentration in mini-column packed with 2-aminothiazole-modified silica gel." *Analytical Sciences*, v. 20, n. 7, p. 1029-1032, 2004.

ALVES, J. P. D.; RODOLFO JUNIOR, A. Análise do processo de gelificação de resinas e compostos de PVC suspensão, v. 16, n. 2, p. 165-173, 2006.

ANDRADE, J. K.; ANDRADE, C. K.; FELSNER, M. L.; QUINÁIA, S. P.; ANJOS, V. E. Pre-concentration and speciation of inorganic antimony in bottled water and natural water by cloud point extraction with Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Microchemical Journal*, v. 133, p. 222-230, 2017.

ANIRUDHAN, T. S.; JALAJAMONY, S.; SUCHITHRA, P. S. Improved performance of a cellulose-based anion exchanger with tertiary amine functionality for the adsorption of chromium(VI) from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 335, p. 107-113, 2009.

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.

BAGHERI, H.; AFKHAMI, A.; SABER-TEHRANI, M.; KHOSHSAFAR, H. Preparation and characterization of magnetic anocomposite of Schiff base/silica/magnetite as a preconcentration phase for the trace determination of heavy metal ions in water, food and biological samples using atomic absorption spectrometry. *Talanta*, v. 97, p. 87-95, 2012.

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

BERGAMINI, M. F. et al. Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120. *Eclética Química*, v. 31, n. 2, p. 45-52, 2006.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>. Acesso em: 02 mar. 2015.

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

BRUNAUER, S.; DEMNING, L. S.; DEMING, W. S.; TELLER, E.; On a Theory of the Van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*, v. 62, p. 1723-1732, 1940.

CARVALHO, L. M. de et al. Determinação voltamétrica de metais em águas e fluidos biológicos empregando mineralização de amostras com radiação ultravioleta. *Química Nova*, v. 31, n. 6, p. 1336-1342, 2008.

CASTRO, G. R.; ALCANTARA, I. L.; ROLDAN, P. S.; BOZANO, D. F.; PADILHA, P. M.; FLORENTINO, A. O.; ROCHA, J. C. Synthesis, characterization, and determination of metals

ions adsorption capacity of cellulose modified with p-aminobenzoic groups. *Materials Research*, v. 7, n. 2, p. 329-334, 2004.

COBO, J.M.; AGUILAR M.V.; MARTINEZ, M. C. Effect of chronic Cr^{3+} administration and its interaction with dietary As^{3+} on glucose tolerance in Wistar rats. *Nutrition Research*, v. 15, p. 555-564, 1995.

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

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

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.

DOBROWOLSKI, R.; OSZUST-CIENIUCH, M.; DOBRZYNSKA, J.; BARCZAK, M. Amino-functionalized SBA-15 mesoporous silicas as sorbents of platinum (IV) ions. *Colloids and Surfaces. Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 435, p. 63-70, 2013.

DURAN, C.; OZDES, D.; SCHIN, D.; BULUT, V. N.; GUNDOGDU, A.; SOYLAK, M. Preconcentration of $\text{Cd}(\text{II})$ and $\text{Cu}(\text{II})$ ions by coprecipitation without any carrier element in some food and water samples. *Microchemical Journal*, v. 98, n. 2, p. 317-322, 2011.

FERREIRA, G.; CAETANO, L.; CASTRO, R. S. D.; PADILHA, P. M.; CASTRO, G.R. Synthesis, characterization, and application of modified silica in the removal and preconcentration of lead ions from natural river water." *Clean Technology and Environmental Policy*, v.13, n. 2, p.397-402, 2011.

FILHO, E. C. S.; LIMA, L. C. B.; SILVA, F. C. S.; SOUSA, S. K. S.; FONSECA, M. G.; SANTANA, S. A. A. Immobilization of ethylene sulfide in aminated cellulose for the removal of divalent cations. *Carbohydrate Polymers*, v. 92, p. 1203-1210, 2013.

GHAEDI, M.; AHMADI, F.; SOYLAK, M. Preconcentration and separation of nickel, copper and cobalt using solid phase extraction and their determination in some real samples. *Journal Hazardous Materials*, v. 147, n. 1-2, p. 226-23, 2007.

GHAEDI, A. M.; GHAEDI, M.; VAFAEI, A.; IRAVANI, N.; KESHAVARZ, M.; RAD, M.; TYAGI, I.; AGARWAL, S.; GUPTA, V. K. Adsorption of copper (II) using modified activated carbon prepared from Pomegranate wood: Optimization by bee algorithm and response surface methodology. *Journal of Molecular Liquids*, v. 206, p. 195-206, 2015.

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

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

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

GURGEL, L. V. A.; GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by succinylated mercerized cellulose modified with triethylenetetramine. *Carbohydrate Polymers*, v. 77, n. 1, p. 142-149, 2009.

GURGEL, L. V. A. Q.; JUNIOR, O. K.; GIL, R. P. F.; GIL, L. F. Adsorption of Cu(II), Cd(II), and Pb(II) from aqueous single metal solutions by cellulose and mercerized cellulose chemically modified with succinic anhydride. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 3077-3083, 2008.

GUSHIKEN, Y.; SILVA, M-A. Adsorption from solution of CoX_2 ($\text{X} = \text{CH}_3\text{COO}^-$, Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- and SCN^-) by silica gel functionalized with imidazolylpropyl groups. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 107, n. 1, p. 81-83, 1985.

HEINZL, H.; MARTINA, M.; LUTZ, E. On the Translation of Uncertainty from Toxicokinetic to Toxicodynamic Models - The TCDD Example. *Chemosphere*, v. 67, n. 9, p. 365-374, 2007;

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

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.

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

ILER, R.K. The chemistry of silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. 6th Edition. New York, John Wiley & Sons, 1979.

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.

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

JARDIM, 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.

JORGETTO, A. O.; SILVA, A. C. P.; WONDRAČEK, M. H. P.; SILVA, R. I. V.; VELINE, E. D.; SAEKI, M. J.; PEDROSA, V. A.; CASTRO, G. R. Application of mesoporous SBA-15 sílica functionalized with 4-amino-2-mercaptopyrimidine for the adsorption of Cu(II), 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 the removal 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*, v. 264, p. 368-374, 2013. KLASSEN, CURTIS D. Casarett e Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons. 6th Edition. Kansas City. McGraw-Hill, p. 812-837, 2001.

LAROUS, S.; MENIAI, A. H.; LEHOCINE, M. B. Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust. *Desalination*, v. 185, p. 483–490, 2005.

LI, N.; BAI, R. Copper adsorption on chitosan–cellulose hydrogel beads: behaviors and mechanisms. *Separation and Purification Technology*, v. 42, p. 237–247, 2005.

LUNA, A. S. Química analítica ambiental. Rio de Janeiro: UERJ, 2003.

MADRAKIAN, T.; ZOLFIGOL, M. A.; SOLGI, M. "Solid-Phase extraction method for preconcentration of trace amounts of some metal ions in Environmental samples using silica gel modified by 2,4,6-trimorpholino-1,3,5-triazin". *Journal of Hazardous Materials*, v. 160, n. 2-3, p. 468-472, 2008.

MANAHAN, S. E. *Environmental Science & Technology*. Boca Raton: Lewis Publishers, p. 844, 1997.

MARQUES, P. A.; PINHEIRO, H. M.; TEIXEIRA, J. A.; ROSA, M. F. Removal efficiency of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) by waste brewery biomass: pH and cation association effects. *Desalination*, v. 124, p. 137-144. 1999.

MASHHADIZADEH, M. H.; AMOLI-DIVA, M. Atomic absorption spectrometric determination of Al³⁺ and Cr³⁺ after preconcentration and separation on 3- mercaptopropionic acid modified sílica coated-Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 28, n. 2, p. 251, 2013.

MASHHADIZADEH, M. H.; AMOLI-DIVAA, M. Atomic absorption spectrometric determination of Al^{3+} and Cr^{3+} after preconcentration and separation on 3-mercaptopropionic acid modified silica coated- Fe_3O_4 nanoparticles. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, v. 28, p. 251-258, 2013.

MASHHADIZADEH, M. H.; KARAMI, Z. Solid phase extraction of trace amounts of Ag, Cd, Cu, and Zn in environmental samples using magnetic nanoparticles coated by 3-(trimethoxysilyl)-1-propanol and modified with 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole and their determination by ICP-OES. *Journal of Hazardous Materials*, v. 190, n. 1/3, p. 1023-1029, 2011.

MCBAIN, J. W. An explanation of hysteresis in the hydration and dehydration of gels. *Journal of the American Chemical Society*, v. 57, p. 699-700, 1935.

MELO, J. C. P.; FILHO, E. C. S.; SANTANA, S. A. A.; AIROLDI, C. Synthesized cellulose/succinic anhydride as an ion exchanger. Calorimetry of divalent cations in aqueous suspension. *Thermochimica Acta*, v. 524, n. 1-2, p. 29-34, 2011.

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

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

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

MORIZONO, H.; OSHIMA, T.; BABA, Y. Liquid-liquid extraction of transition metal ions with α -alkylhistidine extractant. *Separation and Purification Technology*, v. 80, n. 2, p. 390-395, 2012.

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

NAUMOV, S.; Hysteresis Phenomena in Mesoporous Materials. Universit Leipzig: Von der Fakultät für Physik und Geowissenschaften, 2009. Dissertation.

NGEONTAE, W.; AEUNGMAITREPIROM, W.; TUNTULANI, T. Chemically modified sílica gel with aminothioamidoanthraquinone for solid phase extraction and preconcentration of Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) and Cd(II). *Talanta*, v. 71, n. 3, p. 1075-1082, 2007.

NGEONTAE, W.; AEUNGMAITREPIROM, W.; TUNTULANI, T.; IMYIM A. Highly selective preconcentration of Cu(II) from seawater and water samples using amidoamidoxime sílica. *Talanta*, v. 78, n. 3, p. 1004–1010, 2009.

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.

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

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.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: uma estratégia seqüencial de planejamentos, Campinas, SP, Casa do Pão Editora, 2005.

SHARMA, R. K.; PANDEY, A.; GULATI, S.; ADHOLEYA, A. An optimized procedure for preconcentration, determination and on-line recovery of palladium using highly selective diphenyldiketone-monothiosemicarbazone modified sílica gel. *Journal of Hazardous Materials*, v. 209-210, p. 285-292, 2012.

SING, K.; SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUEROL, J. Reporting physisorption data for Gas/Solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and Applied Chemistry*, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SILVA FILHO, E. C.; LIMA, L. C.; SILVA, F. C.; SOUZA, K. S.; FONSECA, M. G.; SANTANA, S. A. "Immobilization of ethylene sulfide in aminated cellulose for removal of divalent cations." *Carbohydrate Polymers*, v. 92, n. 2, p. 1203-1210, 2013.

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

SOMERA, B. F. O.; BARRETO, F. M.; BARRETO, W. J.; TARLEY, S. R. G.; TEIXEIRA, C. R. Extração/pré-concentração de íons cobre no ponto nuvem explorando a formação de complexos com DMIT [4,5-dimercapto-1,3-ditiol-2- tionato]. *Química Nova*, v. 35, n. 8, p. 1600-1605, 2012.

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

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

SULEIMAN, J. S.; HU, B.; PENG, H.; HUANG, C. Separation/preconcentration of trace amounts of Cr, Cu and Pb in environmental samples by magnetic solid-phase extraction with Bismuthiol- II-immobilized magnetic nanoparticles and their determination by ICP-OES. *Talanta*, v. 77, n. 5, p. 1579-1583, 2009.

SZINICZ, L.; FORTHR, W. Effect of As₂O₃ on gluconeogenesis. *Archives of Toxicology*, v. 61, n. 6, p. 444-449, 1988.

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.

TANCO, M. A. L.; TANAKA, D. A. P.; FLORES, V. C.; NAGASE, T.; SUZUKI, T. M. Preparation of porous chelating resin containing linear polymer ligand and the adsorption characteristics for harmful metal ions." *Reactive and Functional Polymers*, v. 53, n. 2-3, p. 91-101, 2002.

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

USEPA. Mercury study report to congress. Washington, DC: US Environmental Protection Agency, 1997. EPA-452/R-97-008.

VISSER, A.E.; SWATLOSKI, R. P.; GRIFFIN, S. T.; HARTMAN, D. H.; ROGERS, R. D. Liquid/Liquid extraction of metal ions in room temperature ionic liquids." *Separation and Purification Technology*, v. 36, n. 5-6, p. 785-804, 2001.

XIANG, G.; LI, L.; JIANG, X.; HE, L.; FAN, L. Thiol-modified magnetic silica sorbent for the determination of trace mercury in environmental water samples coupled with cold vapor atomic absorption spectrometry. *Analytical Letters*, v. 46, n. 4, p. 706-716, 2013.

ZHU, C. S.; WANG, L. P.; CHEN, W. B. Removal of Cu (II) from aqueous solution by agricultural by product: peanut hull. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, n. 2-3, p. 739–746, 2009.

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

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.