DANIELLE GOVEIA

PREPARAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE MEMBRANAS CELULÓSICAS ORGANOMODIFICADAS NO ESTUDO DA LABILIDADE DE Cu(II), Mn(II), Ni(II) E Cd(II) EM SISTEMAS AQUÁTICOS

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. André Henrique Rosa
Co-orientador: Dr. Ademir dos Santos

Araraquara
2006

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

FICHA CATALOGRÁFICA

Goveia, Danielle

G721p Preparação, caracterização e aplicação de membranas celulósicas organomodificadas no estudo da labilidade de Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II) em sistemas aquáticos. / Danielle Goveia. -- Araraquara : [s.n], 2006

83 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química

Orientador: André Henrique Rosa

Co-orientador: Ademir dos Santos

1. Água. 2. Substâncias húmicas aquáticas. 3. Íons metálicos. I. Título.

Elaboração: Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara

Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

DADOS CURRICULARES

1. DADOS PESSOAIS

1.1 Nome: Danielle Goveia

1.2 Filiação: Irineu Goveia e Vereni Alves Goveia

1.3 Nascimento: 14/02/1982, Cianorte/PR - Brasil

1.4 Carteira de identidade: 7 888 236-0 / SSP / PR / 20/01/1997

1.5 CPF: 036 695 739-25

1.6 Endereço profissional: Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Unidade Diferenciada/Sorocaba Iperó, Departamento de Engenharia Ambiental. Av. Três de Março, nº 511, Bairro Alto da Boa Vista, CEP18087180 Sorocaba, SP – Brasil, Telefone: (15) 32383400

1.7 Endereço residencial: R. Ramon Haro Martini, 1501 ap32 bl E-01, Bairro Jardim Gutierres, CEP 18015340 Sorocaba, SP – Brasil, Telefone: (15) 32373153

1.8 E-mail: danigoveia@posgrad.iq.unesp.br

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

2.1 Mestranda em Química, no Instituto de Química de Araraquara (UNESP), Araraquara-SP (início em 08/2004).
Área de concentração: Química Analítica.
Sub-área: Química Ambiental
Título: Preparação, caracterização e aplicação de membranas celulósicas organomodificadas no estudo da labilidade de Cu(II), Mn(II), Ni(II) e Cd(II) em sistemas aquáticos.

2.2 Licenciada em Química pela Universidade Estadual de Maringá, UEM, Paraná, Brasil (2000 – 2003).

3. ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Gelita do Brasil - GEL

2002 – 2004
Vínculo: efetivo, Enquadramento funcional: analista II do controle de qualidade, Carga horária: 40, Regime: Dedicação exclusiva.

2001 - 2002
Vínculo: estágio, Enquadramento funcional: estágiário, Carga horária: 40, Regime: Dedicação exclusiva.

4. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

4.1 Artigos científicos publicados/submetidos em periódicos

4.3.1 ROSA, André Henrique; GOVEIA, Danielle; BELLIN, Iramaia Corrêa; TONELLO, Paulo Sérgio; ANTUNES, Maria Lúcia Pereira; RODRIGUES FILHO, Ubirajara Pereira. "ESTUDO DA LABILIDADE DE Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II) EM SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS UTILIZANDO-SE MEMBRANAS CELULÓSICAS ORGANOMODIFICADAS". Química Nova, (*in press*), 2005.

4.3.2 ROSA, André Henrique; BELLIN, Iramaia Corrêa; GOVEIA, Danielle; LOURENÇO, Roberto Wagner; DIAS FILHO, Newton Luiz; BURBA, Peter; OLIVEIRA, Luciana Camargo de. DEVELOPMENT OF A NEW ANALYTICAL APPROACH BASED ON CELLULOSE MEMBRANE AND CHELATOR FOR DIFFERENTIATION OF LABILE AND INERT METAL SPECIES IN AQUATIC SYSTEMS. Analytica Chimica Acta, (*in press*), 2005.

4.3.3 ROSA, André Henrique; GOVEIA, Danielle; BELLIN, Iramaia Corrêa; DIAS FILHO, Newton Luiz; PADILHA, Pedro de Magalhães. NEW ANALYTICAL PROCEDURE BASED ON CELLULOSE BAG AND IONIC EXCHANGER WITH P-AMINOBENZOIC GROUPS FOR DIFFERENTIATION OF LABILE AND INERT METAL SPECIES IN AQUATIC SYSTEMS. Analytical and Bioanalytical Chemistry, (submetido), 2006.

4.2 Resumos simples em anais de eventos

4.2.1 ANTUNES, Felipe Maldonado; ROSA, André Henrique; VAZ, Samuel da Silva; OLIVEIRA, Guilherme Silva de; BELLIN, Iramaia Corrêa; GOVEIA, Danielle. AVALIAÇÃO SAZONAL DA LABILIDADE RELATIVA DE ESPÉCIES METÁLICAS NA BACIA DO RIO SOROCABA-SP. In: III ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA AMBIENTAL, 2006, Cabo Frio-RJ. QUÍMICA AMBIENTAL: um caminho encantado entre a Química e a Biologia. 2006.

4.2.2 GOVEIA, Danielle; ROSA, André Henrique; BELLIN, Iramaia Corrêa; OLIVEIRA, Luciana Camargo de; VAZ, Samuel da Silva. DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA CARACTERIZAÇÃO IN-SITU DA LABILIDADE DE Cu(II), Mn(II), Ni(II) E Cd(II) EM SISTEMAS AQUÁTICOS: UTILIZAÇÃO DE MEMBRANAS CELULÓSICAS ORGANOMODIFICADAS. In: III ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA AMBIENTAL, 2006, Cabo Frio-RJ. QUÍMICA AMBIENTAL: um caminho encantado entre a Química e a Biologia. 2006.

4.2.3 BELLIN, Iramaia Corrêa; ROSA, André Henrique; GOVEIA, Danielle; OLIVEIRA, Guilherme Silva de; SÁ, Susan Lessa de; ANTUNES, Felipe Maldonado. DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA DIFERENCIAÇÃO IN-SITU DE ESPÉCIES METÁLICAS LÁBEIS E INERTES EM SISTEMAS AQUÁTICOS: UTILIZAÇÃO DE SAQUINHOS CELULÓSICOS CONTENDO TROCADOR IÔNICO. In: III ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA AMBIENTAL, 2006, Cabo Frio-RJ. QUÍMICA AMBIENTAL: um caminho encantado entre a Química e a Biologia. 2006.

4.2.4 TONELLO, Paulo Sergio; GOVEIA, Danielle; MENEGÁRIO, Amauri Antonio; ROSA, André Henrique. LABILIDADE DE ALUMÍNIO COMPLEXADO POR SUBSTÂNCIAS HÚMICAS AQUÁTICAS: ESTUDO COMPARATIVO DAS TÉCNICAS DE ULTRAFILTRAÇÃO TANGENCIAL, SORÇÃO EM RESINA E DIFUSÃO EM FILMES FINOS. In: III ENCONTRO NACIONAL DE QUÍMICA AMBIENTAL, 2006, Cabo Frio. III Encontro Nacional de Química Ambiental. 2006.

4.2.5 OLIVEIRA, Guilherme Silva; VAZ, Samuel da Silva; ANTUNES, Felipe Maldonado; BELLIN, Iramaia Corrêa; GOVEIA, Danielle; ROSA, André Henrique. AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO E LABILIDADE RELATIVA DE METAIS EM AMOSTRAS DE ÁGUA COLETADAS AO LONGO DO CURSO DO RIO SOROCABA. In: IV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ENGENHARIA AMBIENTAL, 2005, Ribeirão Preto-SP. I Simpósio Brasileiro de Engenharia Ambiental. Ribeirão Preto - SP: Faculdades COC. 2005. v. ÚNICO, p. 42-42.

4.2.6 ROSA, André Henrique; BELLIN, Iramaia Corrêa; ANTUNES, Felipe Maldonado; GOVEIA, Danielle. AVALIAÇÃO DA LABILIDADE RELATIVA DE ESPÉCIES METÁLICAS (Fe, Al, Cr e Ni) AO LONGO DO RIO SOROCABA. In: XXVIII REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 2005, Poços de Caldas-MG. 2005.

4.3 Resumos expandidos em anais de eventos

4.3.1 ROSA, André Henrique; GOVEIA, Danielle; BELLIN, Iramaia Corrêa; VAZ, Samuel da Silva; ROVEDA, José A.; TONELLO, Paulo Sérgio; RODRIGUES FILHO, Ubirajara Pereira. APPLICATION OF ORGANOMODIFIED MEMBRANES IN A STUDY OF THE LABILITY OF METALS COMPLEXED BY AQUATIC HUMIC SUBSTANCES. In: 13TH MEETING OF THE INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY (IHSS), 2006, Karlsruhe-Germany. 2006.

4.3.2 ROSA, André Henrique; BELLIN, Iramaia Corrêa; GOVEIA, Danielle; OLIVEIRA, Luciana Camargo de; ANTUNES, Felipe Maldonado; OLIVEIRA, Guilherme Silva de; BURBA, Peter. DEVELOPMENT OF A NEW ANALYTICAL APPROACH BASED ON CELLULOSE MEMBRANE AND CHELATOR FOR DIFFERENTIATION OF LABILE AND INERT METAL SPECIES IN AQUATIC SYSTEM. In: 13TH MEETING OF THE INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY (IHSS), 2006, Karlsruhe-Germany. 2006.

4.3.3 CUNHA, Graziele da Costa; GOVEIA, Danielle; ROMÃO, Luciane Pimenta C.; GARCIA, Carlos Alexandre Borges; ALVES, José Do Patrocinio Hora; ROSA, André Henrique; COSTA JUNIOR, Nivan Bezerra da. EFFECT OF THE COMPETITION OF Cu(II) AND Ni(II) ON THE KINETIC OF Cr(III)-ORGANIC LIGAND COMPLEXES USING COMPETITIVE LIGAND EXCHANGE AND TANGENTIAL-FLOW ULTRAFILTRATION. In: 13TH MEETING OF THE INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY (IHSS), 2006, Karlsruhe-Germany. 2006.

4.3.4 ANTUNES, Felipe Maldonado; ROSA, André Henrique; OLIVEIRA, Guilherme Silva de; VAZ, Samuel da Silva; BELLIN, Iramaia Corrêa; GOVEIA,

Danielle. AVALIAÇÃO DA LABILIDADE RELATIVA DE ESPÉCIES METÁLICAS (Fe, Al, Cr e Ni) AO LONGO DO RIO SOROCABA. In: XVII CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, 2005, Rio Claro-SP. 2005.

4.3.5 VAZ, Samuel da Silva; ROSA, André Henrique; OLIVEIRA, Guilherme Silva; ANTUNES, Felipe Maldonado; BELLIN, Iramaia Corrêa; GOVEIA, Danielle. AVALIAÇÃO POR TERMOGRAVIMETRIA E ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL DA INFLUÊNCIA DA EXTRAÇÃO ALCALINA NAS CARACTERÍSTICAS DA MATÉRIA ORGÂNICA PRESENTE EM SOLOS. In: XVII CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UNESP, 2005, Rio Claro. 2005.

4.3.6 GOVEIA, Danielle; ROSA, André Henrique; BELLIN, Iramaia Corrêa; OLIVEIRA, Luciana Camargo de; VAZ, Samuel da Silva; OLIVEIRA, Guilherme Silva; ANTUNES, Felipe Maldonado. DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA UTILIZANDO FILTRO DE PAPEL ORGANOMODIFICADO PARA CARACTERIZAÇÃO IN-SITU DA LABILIDADE RELATIVA DE METAIS COMPLEXADOS EM MATÉRIA ORGÂNICA NATURAL (MON). In: VI EBSH, 2005, Rio de Janeiro. 2005.

Dedico este trabalho

Aos meus pais

Vereni e ***Irineu***

Pela confiança que depositaram em mim ao longo dos anos, o carinho, o amor, a atenção. Em especial a minha mãe, que me ensinou que quem quer corre atrás.

A minha irmã

Daianne

Pelo carinho, o companheirismo e a amizade. Te adoro!

Por entenderem que ter saudade é bom!

E que matar a saudade é melhor ainda!

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. André Henrique Rosa pela orientação profissional, pela confiança depositada em mim para realização deste trabalho e pela amizade.

Ao Dr. Ademir dos Santos pela co-orientação.

Ao prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho pela colaboração na preparação e organomodificação das membranas.

As funcionárias do departamento de pós-graduação, Sandra, Patrícia e Célia pela atenção e paciência com que me atenderam.

Aos grandes amigos relacionados abaixo, que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, a minha gratidão:

Aos amigos de Araraquara, Milady, Rossano e Néia.

Ao grupo de química analítica/ambiental da UNESP-Araraquara, Luciana, Wander e André.

Ao grupo da UNESP-Sorocaba, Iramaia, Samuel, Felipe e Guilherme. E aos técnicos Susan e Cláudio.

Aos amigos que apesar da distância, não deixam de torcer: Vantuir, Mara, Andréia e Petrônio.

E um agradecimento especial ao Bruno, pelo amor e carinho que tem me dedicado.

A CAPES pela bolsa concedida e a FAPESP e CNPq pelo suporte financeiro.

"Senhor, agradeço por trilhar o meu caminho e atender aos meus pedidos."

MAIS UMA VEZ

Mas é claro que o sol vai voltar amanhã
Mais uma vez, eu sei
Escuridão já vi pior, de endoidecer gente sã
Espera que o sol já vem
Tem gente que está do mesmo lado que você, mas deveria estar do lado de lá
Tem gente que machuca os outros
Tem gente que não sabe amar
Tem gente enganando a gente
Veja nossa vida como está
Mas eu sei que um dia a gente aprende
Se você quiser alguém em quem confiar confie em si mesmo
Quem acredita sempre alcança
Mas é claro que o sol vai voltar amanhã
Mais uma vez, eu sei
Escuridão já vi pior, de endoidecer gente sã
Espera que o sol já vem
Nunca deixe que lhe digam que não vale a pena
acreditar no sonho que se tem
Ou que seus planos nunca vão dar certo
Ou que você nunca vai ser alguém
Tem gente que machuca os outros, tem gente que não sabe amar
Mas eu sei que um dia a gente aprende
Se você quiser alguém em quem confiar confie em si mesmo

Quem acredita sempre alcança

Quem acredita sempre alcança, quem acredita sempre alcança,

Quem acredita sempre alcança

Quem acredita sempre alcança, quem acredita sempre alcança

Quem acredita sempre alcança

Renato Russo

RESUMO

Neste trabalho, membranas poliméricas de acetato de celulose foram preparadas pelo procedimento de inversão de fase e juntamente com filtros de papel JP41 (Jprolab- Procedência Alemã), foram organomodificados com tetraetilortosilicato (TEOS) e 3-aminopropiltrietoxisilano (3-APTS), visando o desenvolvimento de um novo procedimento analítico para especiação "*in-situ*" de metais lábeis e inertes em sistemas aquáticos. Parâmetros que exercem influência na labilidade do íon metálico, como pH, tempo de complexação, concentração e características de matéria orgânica foram estudadas em laboratório usando testes de remoção de metais. Os tempos de equilíbrio de complexação na membrana polimérica indicaram uma cinética lenta para os íons metálicos Mn(II) e Ni(II), mais rápidas para Cu(II) e Cd(II) com uma baixa recuperação de cátions metálicos. Os resultados com os testes utilizando filtros de papel organomodificados apresentaram uma cinética mais baixa para íons Cu(II) em comparação com Ni(II), Mn(II) e Cd(II). A labilidade relativa observada para cátions metálicos complexados em substâncias húmicas aquáticas (SHA) usando filtros de papel organomodificados foi Cu>>Cd>Ni>Mn. Os valores de pH, características estruturais e concentração de SHA influenciam fortemente na labilidade dos metais estudados. Os resultados obtidos mostraram que a utilização de filtros de papel organomodificados pode ser uma alternativa interessante e promissora pra a caracterização "*in-situ*" de metais lábeis/inertes em sistemas aquáticos.

Palavras-chave: água, substâncias húmicas aquáticas, íons metálicos

ABSTRACT

In this work, cellulose acetate polymeric membranes have been prepared by the procedure of phase inversion and together with paper filters JP41 (Jprolab-German origin), have been organomodified with tetraethylortosilicate (TEOS) and aminopropyltriethoxysilane (3-APTS), aiming the development of a new analytical procedure for "*in-situ"* especiation of labile and inert metallic species in aquatic systems. Parameters that exert influence on the metal lability, as pH, complexation time, concentration and characteristics of organic matter were studied in laboratory using tests of metal recovery. The equilibrium times of complexation in the polymeric membrane indicated slow kinetic for metallic ions Mn(II) and Ni(II), faster for Cu(II) and Cd(II) and a low metal removal. The results with the tests using organomodified paper filters showed lowest kinetic for ions Cu(II) in comparison with Ni(II), Mn(II) and Cd(II). The relative lability observed for metallic cations complexed in aquatic humic substances (HAS) using the paper filters was Cu>>Cd>Ni>Mn. The pH values, structural characteristics and concentration of AHS exert strong influence on the lability of studied metals. The results obtained showed that the utilization of organomodified filter papers can be an interesting and promising alternative for "*in-situ*" characterization of metal lability/inertness in aquatic systems.

Keywords: water, aquatic humic substances, metallic ions

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura molecular da celulose. 27

Figura 2 Reação de transformação da celulose em tri-acetato de celulose em presença de anidrido acético, ácido acético e ácido sulfúrico. 28

Figura 3 Etapas da preparação da membrana polimérica: (I) agitação; (II) espalhamento e evaporação do solvente; (III) precipitação, (IV) membrana preparada. 35

Figura 4 (a) Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo (Lei Estadual 7663 de Dezembro de 1991); (b) rio Itapanhaú localizado próximo ao Parque Estadual da Serra do Mar; (c) rio Ribeira de Iguape próximo à Estação Ecológica da Juréia. 37

Figura 5 Procedimento utilizado para isolar substâncias húmicas aquáticas de águas naturais, descrito pela International Humic Substances Society (IHSS). 39

Figura 6 Esquema do processo de precipitação-imersão: P – polímero; S – solvente; NS – não-solvente. 45

Figura 7 Fórmula estrutural do dilsodecil adipato (DIDA). 46

Figura 8 Reação de desacetilação do acetato de celulose por catálise básica. 46

Figura 9 Reações envolvidas na hidrólise de um alcóxido em meio ácido. 47

Figura 10 Incorporação do tetraetilortosilicato. 47

Figura 11 Hidrólise do tetraetilortosilicato. 48

Figura 12 Incorporação do grupo amino utilizando como precursor o 3-aminopropiltrietoxisilano. 48

Figura 13 Remoção de cátions metálicos (Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II)) pela membrana polimérica modificada em função do tempo. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} dos cátions Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II), uma membrana polimérica modificada, pH 5,0, 0-48 horas e agitação mecânica. 51

Figura 14 Estudo cinético das interações entre os cátions metálicos e a membrana polimérica modificada. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} dos cátions Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II), uma membrana polimérica modificada, pH 5,0, agitação mecânica e tempo de complexação de 0-48 horas. 52

Figura 15 Remoção de cátions metálicos pela membrana polimérica modificada após tempo de complexação de 24 horas, para diferentes valores de pH. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} de Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II), uma membrana polimérica modificada, valores de pH 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0, agitação mecânica e tempo de complexação de 24 horas. 54

Figura 16 Remoção de cátions metálicos (Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II)) pelo filtro de papel modificado em função do tempo. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} dos cátions Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II), um filtro de papel modificado, pH 5,0 e agitação mecânica. 56

Figura 17 Estudo cinético das interações entre os cátions metálicos e a filtro de papel modificado Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} dos cátions Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Mn(II), um filtro de papel modificado, pH 5,0 e agitação mecânica. 57

Figura 18 Remoção de cobre pelo filtro de papel modificado em função do tempo, para diferentes valores de pH. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} de Cu(II), um filtro de papel modificado valores de pH 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 e agitação mecânica. 59

Figura 19 Remoção de manganês pelo filtro de papel modificado em função do tempo, para diferentes valores de pH. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} de Mn(II), um filtro de papel modificado, valores de pH 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 e agitação mecânica. 59

Figura 20 Remoção de níquel pelo filtro de papel modificado em função do tempo, para diferentes valores de pH. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} de Ni(II), um filtro de papel modificado, valores de pH 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 e agitação mecânica. 60

Figura 21 Remoção de cádmio pelo filtro de papel modificado em função do tempo, para diferentes valores de pH. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} de Cd(II), um filtro de papel modificado, valores de pH 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 e agitação mecânica. 60

Figura 22 Remoção de cátions metálicos pelo filtro de papel modificado após tempo de complexação de 24 horas, para diferentes valores de pH. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Mn(II), um filtro de papel modificado, valores de pH 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0, agitação mecânica e tempo de complexação de 24 horas. 61

Figura 23 Isotermas de adsorção de cátions metálicos pelo filtro de papel modificado no tempo de equilíbrio. Condições: 250 mL de 62

solução multielementar contendo concentrações variadas de Cu(II), Mn(II), Ni(II) e Cd(II), um filtro de papel modificado, pH 5,0 agitação mecânica, tempo de complexação de 12 horas e temperatura ambiente.

Figura 24 Isotermas linearizadas de adsorção de cátions metálicos pelo filtro de papel modificado no tempo de equilíbrio em pH 5,0. 63

Figura 25 Isotermas linearizadas de adsorção de cobre pelo filtro de papel modificado no tempo de equilíbrio. 64

Figura 26 Isotermas linearizadas de adsorção de manganês pelo filtro de papel modificado no tempo de equilíbrio. 65

Figura 27 Isotermas linearizadas de adsorção de níquel pelo filtro de papel modificado no tempo de equilíbrio. 65

Figura 28 Isotermas linearizadas de adsorção de cádmio pelo filtro de papel modificado no tempo de equilíbrio. 66

Figura 29 Número de mols de íon adsorvido em 1 g do filtro de papel modificado no tempo de equilíbrio, em função do pH. Condições: 250 mL de solução multielementar contendo 2,0 mg L^{-1} de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Mn(II), um filtro de papel modificado, pH 3,0, 4,0, 5,0 e 6,0 agitação mecânica, tempo de complexação de 12 horas, temperatura ambiente. 66

Figura 30 Influência do tempo na labilidade relativa de íons metálicos. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} dos cátions Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II), concentração de SHA-Itapanhaú 15 mg L^{-1}, filtro de papel modificado, pH 5,0 e agitação mecânica. 69

Figura 31 Influência do tempo na labilidade relativa de íons metálicos. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} dos cátions Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II), concentração de SHA-Ribeira de Iguape 15 mg L^{-1}, filtro de papel modificado, pH 5,0 e agitação mecânica. 69

Figura 32 Comparação dos valores de Kd dos cátions metálicos no o filtro de papel na ausência e presença de SHA-Itapanhaú em diferentes valores de pH. 72

Figura 33 Comparação dos valores de Kd dos cátions metálicos no o filtro de papel na ausência e presença de SHA-Ribeira de Iguape em diferentes valores de pH. 73

Figura 34 Aplicação "*in-situ*" dos filtros de papel modificados. Os filtros serão envoltos por um tecido mais conhecido como tule (I A e IB); ficarão imersos no manancial por tempos pré-determinados (II); após aplicação, levados ao laboratório para determinação de metais lábeis (III). 76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Ligantes contendo oxigênios presentes na estrutura da matéria orgânica aquática. 23

Tabela 2 Quantidade dos reagentes utilizados na preparação de 30 gramas de solução polimérica. 34

Tabela 3 Condições operacionais utilizadas no VARIAN, AA 240FS para determinação da concentração dos íons metálicos. 42

Tabela 4 Parâmetros utilizados no ajuste do GFAAS- VARIN AA240Z para determinação da concentração dos íons metálicos. 42

Tabela 5 Caracterizações preliminares das amostras de água coletadas nos afluentes dos rios Itapanhaú e Ribeira de Iguape em outubro/2004 e abril/2005, respectivamente. 49

Tabela 6 Valores de coeficientes de distribuição (Kd) dos cátions metálicos, para a membrana polimérica modificada, obtidos no equilíbrio. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} dos íons metálicos Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II), uma membrana polimérica modificada, pH 5,0, agitação mecânica e tempo de complexação 48 horas. 53

Tabela 7 Comparação da recuperação de metais pela membrana polimérica e filtro de papel organomodificados. 56

Tabela 8 Valores de coeficientes de distribuição (Kd) dos cátions metálicos, para o filtro de papel modificado, obtidos no equilíbrio. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} dos íons metálicos Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II), um filtro de papel modificado, pH 5,0, agitação mecânica e tempo de complexação 48 horas. 58

Tabela 9 Parâmetros calculados para adsorção em solução de espécies metálicas. 67

Tabela 10 Comparação entre as porcentagens de recuperação de metais e tempos de equilíbrio pelo filtro de papel organomodificado na presença de SHA-Itapanhaú e SHA-Ribeira de Iguape. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} dos metais Cu, Cd, Mn e Ni, filtro de papel organomodificado, pH 5,0, 15 mg L^{-1} de SHA e agitação mecânica. 70

Tabela 11 Comparação entre as porcentagens de metais complexados pelo filtro de papel organomodificado na ausência e presença de diferentes concentrações de substâncias húmicas aquáticas (15-60 mg L^{-1}) após 24 horas. Condições: 250 mL 71

de solução contendo 1,0 mg L^{-1} dos metais Cu, Cd, Mn e Ni, ausência e presença de diferentes concentrações de SHA-Itapanhaú e SHA-Ribeira de Iguape (15, 30 e 60 mg L^{-1}), filtro de papel organomodificado, pH 5,0 e agitação mecânica.

Tabela 12 Comparação entre as porcentagens de metais complexados pelo filtro de papel organomodificado na ausência e presença de SHA-Itapanhaú e SHA-Ribeira de Iguape (15 mg L^{-1}), em diferentes valores de pH após 24 horas. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} dos metais Cu, Cd, Mn e Ni, ausência e presença de SHA-Itapanhaú e SHA-Ribeira de Iguape (15 mg L^{-1}), filtro de papel organomodificado, pH 3,0, 4,0, 5,0, 6,0 e 7,0 e agitação mecânica. 73

SUMÁRIO

I – INTRODUÇÃO 20

1. Poluição de recursos hídricos 20
   1.1 Commodities Ambientais 20
2. Matéria orgânica natural 22
3. Caracterização das interações entre metais e matéria orgânica aquática 25
4. Interações físicas e químicas sobre superfícies sólidas 26
5. Preparação de membranas poliméricas 27

II – RELEVÂNCIA E OBJETIVOS 30

III – EXPERIMENTAL 32

1. Materiais e equipamentos 32
2. Reagentes 32
3. Métodos 33
   3.1 Preparo das soluções 33
   3.2 Purificação da água 33
   3.3 Limpeza/armazenamento da vidraria 34
   3.4 Preparação das membranas 34
      3.4.1 Desacetilação 35
      3.4.2 Organomodificação 36
   3.5 Teste com solução de sulfato de cobre 36
   3.6 Extração das substâncias húmicas 36

3.7 Digestão das amostras 38

3.8 Determinação de carbono orgânico 38

3.9 Estudo dos parâmetros que influenciam na adsorção de metais pelas membranas celulósicas e filtros de papel organomodificados 40

3.9.1 Influência do pH e do tempo na adsorção de metais 40

3.9.2 Estudo das isotermas de adsorção em função da concentração de metal e do pH da solução 40

3.10 Influência da do pH, característica e concentração da matéria orgânica no estudo da labilidade de metais utilizando filtros de papel organomodificados 41

3.10.1 Influência da concentração de matéria orgânica 41

3.10.2 Influência do pH e presença da matéria orgânica 41

3.11 Determinações de metais 42

3.12. Descarte de resíduos 44

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO 45

1. Preparação dos suportes sólidos 45

1.1 Preparação da membrana polimérica 45

1.2 Desacetilação 46

1.3 Organomodificação 46

1.3.1 Incorporação do TEOS 46

1.3.2 Ancoramento do grupo amino 48

2. Teste com solução de sulfato de cobre 48

3. Coleta e caracterização preliminares das amostras de água 49

4. Estudo dos parâmetros que influenciam na adsorção de metais pelas membranas celulósicas e filtros de papel organomodificados 50

4.1 Membrana polimérica preparada pelo processo de inversão de fase 50

4.2 Filtro de papel organomodificados 55

4.2.1 Influência do tempo na adsorção de metais 55

4.2.2 Influência do pH na complexação de metais pelo filtro de papel modificado 58

4.2.3 Estudo das isotermas de adsorção em função da concentração de metal e do pH da solução 61

4.3 Influência do pH, característica e concentração da matéria orgânica no estudo da labilidade de metais utilizando filtros de papel organomodificado 68

V – CONCLUSÕES 74

VI – PROPOSTAS FUTURAS 76

VII – REFERÊNCIAS 77

"Não existe a formação do conhecimento sem a ousadia do pensar"

Luiz Antonio de Oliveira Mello

I – INTRODUÇÃO

1. Contaminação de recursos hídricos

Existem no planeta inúmeras situações de ecossistemas em estresse devido à escassez de água e são vários os casos de disputas existentes entre países, os quais dispõem da mesma fonte de água. Apesar do descaso de parte dos governantes e da maioria das populações, pesquisadores têm alertado sobre sérios problemas relacionados à água ainda neste século. Acredita-se que em cerca de 20 anos teremos no mundo uma crise semelhante à do petróleo, ocorrida em 1973, relacionada com a disponibilidade de água de boa qualidade. Assim como ocorreu no passado com os derivados de petróleo, a água está se tornando uma "commodity" em crise, sendo considerada a "commodity do século XXI".

A expansão industrial trouxe milhares de novos produtos os quais são aportados aos mananciais. Essas substâncias organossintéticas não degradáveis causam alterações significativas nos ecossistemas aquático e terrestre. Embora a contaminação industrial seja significativa, pesquisadores têm mostrado que a contaminação causada por esgotos domésticos não tratados também é muito prejudicial (JARDIM, 1992). São preocupantes também as substâncias sintéticas que agem direta ou indiretamente sobre a saúde humana, como os compostos policíclicos aromáticos, dioxinas e agroquímicos. Outras espécies químicas que, dependendo da quantidade, contaminam as águas são os metais. Estes representam um grupo especial, pois, não são degradados química ou biologicamente de forma natural (ALLOWAY,1993; ROCHA & ROSA, 2003). A presença de metais no ambiente aquático em concentrações elevadas pode levar à morte de peixes e seres fotossintetizantes, afetar o crescimento de plantas e, quando introduzidos no organismo humano via cadeia alimentar, pode causar doenças devido seu efeito cumulativo e/ou até a morte (CHAPMAN *et al.*, 1996; LACERDA & SALOMONS, 1998; LACERDA, 1997; JARDIM, 1988)

1.1 Comodities Ambientais

A palavra "Commodity" no jargão do mercado financeiro traduz-se em "moeda", porque se transformam em dinheiro rapidamente em qualquer parte do mundo.

As "commodities tradicionais" são mercadorias padronizadas para compra e venda, portanto, para ser uma "commodity", o produto passa por uma série de exigências de comercialização, tributação e transporte, além de enfrentar negociações com os agentes internacionais na sua colocação no mercado externo. Já as "commodities ambientais" são mercadorias originárias de recursos naturais em condições sustentáveis, para garantir a sobrevivência da indústria e da agricultura. Dividem-se em sete matrizes: água, energia, biodiversidade, madeira, minério, reciclagem e controle de emissão de poluentes em água, solo e ar, matérias-primas vitais para a sobrevivência da agricultura e da indústria no Brasil e no mundo. A matriz central é a água, porque representa a vida. Sem água não há vida, e sem compreender a importância da água a compreensão da importância da própria vida estará comprometida (EL KHALILI & NEVES, 2005).

As commodities ambientais devem ser produzidas ou extraídas de forma sustentável, não comprometendo o potencial de remoção do ambiente e respeitando o equilíbrio dos ecossistemas em que estão inseridas. O território brasileiro possui, em abundância, todas as sete matrizes das commodities ambientais, assim como a África possui o ouro e o diamante, o petróleo no Oriente Médio e a terra rica e fértil na América Latina com toda sua biodiversidade.

Existe uma previsão entre pesquisadores que dentro de pouco tempo o mundo todo estará comprando água. Isto já ocorre há muito tempo no oriente médio, onde os dois únicos vales férteis de água doce são o Rio Nilo (Egito) e o Rio Jordão (na região da Palestina), daí o motivo da região sempre apresentar conflitos entre as nações. Estes, além da questão religiosa possuem um aspecto econômico intrínseco, uma vez que a agricultura é a que mais utiliza a água como insumo.

O grande medo dos ambientalistas é que a água passe a ser cotada na bolsa como se faz hoje com o barril de petróleo. Certamente não queremos uma OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo) da água, controlando o mercado e determinando o ritmo de consumo/exploração, por um motivo muito simples: enquanto é possível viver sem petróleo, procurando outras fontes energéticas, não se pode viver sem água. Considera-se que o acesso à água é um dos direitos humanos, porém, vender o excedente da produção pode não ser problema, desde que antes as necessidades de toda a população estejam satisfeitas (EL KHALILI & NEVES, 2005).

2. Matéria orgânica natural

A expressão matéria orgânica natural (MON) tem sido empregada para designar toda matéria orgânica existente nos reservatórios ou ecossistemas naturais, sendo diferente da matéria orgânica viva e dos compostos de origem antrópica.

Cerca de 20% da MON nos ecossistemas naturais consiste de compostos orgânicos com estrutura química definida, tais como carboidratos, aminoácidos e hidrocarbonetos. Os 80% restantes correspondem a massas de matéria orgânica detríticas, pertencentes a um grupo de estrutura química indefinida, com tempo de residência mais longo no ambiente e relativamente resistente à degradação, denominada matéria orgânica refratária (MOR) (ROCHA *et al.*, 2004).

A matéria orgânica natural pode ser classificada de acordo com a origem das plantas, as quais serviram como material de partida para a formação desses compostos. A matéria orgânica natural de origem aquagênica (MOA), refere-se àquela formada na água, pela excreção e decomposição de plâncton e bactéria aquática, enquanto a matéria orgânica de origem pedogênica (MOP), refere-se a decomposição de plantas terrestres e microorganismos, incluindo material lixiviado dos solos para os sistemas aquáticos (MACALADY, 1998).

Devido suas propriedades físico-químicas polieletrolíticas, a matéria orgânica exerce grande influência no comportamento de metais em ambientes aquáticos (ROSA, ROCHA e FURLAN, 2000; ROCHA *et al.,* 2000; BURBA *et al.,* 1994). Nestes, íons metálicos e Matéria Orgânica Natural (MON) apresentam variadas ligações e os metais podem distribuir-se em complexas trocas entre solução e fase sólida. Transporte, complexação, (bio)disponibilidade e ação de metais no ambiente dependem também da estabilidade do complexo metal-MON. A estabilidade das espécies metal-MON é determinada por uma série de fatores, incluindo o número de átomos que formam a ligação com o metal, a natureza e a concentração do íon metálico, concentração da MON, pH, tempo de complexação etc. (ROCHA & ROSA, 2003; ROCHA *et al.*, 2003; ROSA *et al.*, 2002).

Em geral, a matéria orgânica aquática (MOA) possui cerca de 35% de oxigênio e 1-2 % de nitrogênio e enxofre em suas estruturas. Esses grupamentos, doadores de elétrons, são os principais responsáveis pelas características da MOA relativas a complexação de metais (BUFFLE, 1990; ROSA *et al.*, 2000). O oxigênio na MOA encontra-se predominantemente na forma de grupos carboxílicos e

fenólicos, cujas concentrações são aproximadamente 5-10 e 1-3 mmol g^{-1}, respectivamente (FISH & MOREL, 1985). A Tabela 1 resume as principais sub-estruturas presentes na MON as quais são importantes ligantes na complexação de metais. Termodinamicamente são mais estáveis os complexos que possuem ligantes bi ou multidentados como os formados por ácidos salicílicos ou 1,2 – difenóis.

Tabela 1 – Ligantes contendo oxigênios presentes na estrutura da matéria orgânica aquática*.

Ligantes	Referências
Ácido salicílico	BUFFLE (1990)
Ácidos hidroxibenzóicos	BUFFLE (1990)
1,2 – Difenóis	BUFFLE (1990)
Catecol	BUFFLE (1990)
Ácido ftálico	BUFFLE (1990)
Ácido hidroxâmico	FRIMMEL *et al.* (1981)
Ácido cítrico	BUFFLE (1990)

**Adaptada de ROCHA & ROSA, 2003*

Os principais constituintes da matéria orgânica natural globalmente distribuídos nos sistemas aquáticos e terrestres são as substâncias húmicas (SH). Estas são formadas por processos microbiológicos, pela decomposição de resíduos de plantas e animais, sendo constituídas por uma grande variedade de sub-estruturas alifáticas e aromáticas. Diferente de qualquer outro grupo de produtos naturais, a estrutura das SH ainda é um assunto controverso.

Na literatura existem várias propostas estruturais para as SH (FLAIG, 1960; KONONOVA, 1966; SCHNITZER & KHAN, 1978), entretanto, de acordo com STEVENSON (1994) nenhuma parece ser inteiramente satisfatória. Provavelmente, isto ocorre não apenas por causa da complexidade e heterogeneidade estrutural das SH, mas principalmente, devido à falta de uma identidade estrutural genérica, a qual é fortemente influenciada pelo grau e mecanismo de decomposição.

Recentes estudos (PICCOLO *et al.*, 2000), baseados em cromatografia e utilizando eletroforese capilar têm sugerido um novo conceito a respeito das características estruturais das SH. Neste caso, as SH possuiriam uma estrutura supramolecular, formada pela agregação de pequenas moléculas.

Considerando que as SH fazem parte de um grupo complexo e diverso de moléculas orgânicas, são definidas operacionalmente de acordo com os procedimentos utilizados na extração (ROSA, 1998).

De modo geral, a concentração de substancias húmicas em águas é baixa. Por isso, geralmente são requeridos grandes volumes de amostra para se obter quantidades satisfatórias de material húmico (THURMAN & MALCOLM, 1981).

Em razão de sua baixa concentração em águas naturais, a extração/concentração das SHA são as primeiras etapas para estudos relacionados às suas características e propriedades. Quanto aos métodos de separação, as SHA têm sido isoladas de águas naturais por vários procedimentos, tais como precipitação (HOOD *et al.*, 1958), ultrafiltração (GJESSING, 1970), extração por solvente (EBERLE & SCHWEER, 1973), liofilização (ARAÚJO, *et al.*, 2002) e adsorção (ROCHA & ROSA, 2003).

Por não apresentarem estrutura definida, para possível comparação de resultados, torna-se indispensável a descrição detalhada da origem, do tratamento e dos métodos aplicados às amostras durante a extração de SHA (ROSA *et al.*, 2000a). Também vale salientar que, no decorrer do processo de separação/extração das SHA, diversas interações são interrompidas podendo causar alterações estruturais importantes nas SHA (AIKEN, 1988). Essas alterações são fatores limitantes para interpretação das funções das SHA no ambiente.

A disponibilidade comercial das resinas macroporosas de estireno divinilbenzeno (XAD 1, XAD 2 e XAD 4) e de éster acrílico (XAD 7 e XAD 8), à separação de SHA por cromatografia de sorção tornou-se a técnica mais empregada para a extração das SHA (RILEY & TAYLOR, 1969; STUERMER & HARVEY, 1977; THURMAN, MALCOLM, 1981; ROCHA *et al.*, 2000). Na separação de SHA pelo método cromatográfico em coluna empacotada com resina XAD, a fração sorvida é eluída com solução aquosa de hidróxido de sódio 0,1 mol L^{-1}, resultando num extrato de pH >13. Neste pH, a velocidade da reação de hidrólise de ésteres é significativa, podendo causar transformações químicas irreversíveis na matriz. Esse tipo de dificuldade bem como a degradação oxidativa pode ser minimizada fazendo a eluição sob atmosfera inerte e reduzindo o tempo de permanência da SH no meio alcalino (AIKEN, 1988). Outra desvantagem desse procedimento é a necessidade da utilização de um grande volume de água para obter quantidades satisfatórias de material húmico (THURMAN & MALCOLM, 1981).

O método de extração de SHA com essas resinas é considerado melhor que os processos com nylon, alumina e poliamidas, pois apresenta maior capacidade de sorção e fácil eluição. As resinas XAD não iônicas são macroporosas e com grande superfície de contato. As principais propriedades relacionadas com característica sorvente das XAD são forças de Van der Waals, interações dipolo-dipolo e pontes de hidrogênio.

3. Caracterização das interações entre metais e matéria orgânica aquática

Sabe-se que a (bio-)disponibilidade de metais depende principalmente da forma encontrada na natureza e não só pela concentração total, como se acreditava no passado (BERNHARD *et al.*, 1986; MORRISON *et al.*, 1989). De acordo com HART (1981) em sistemas aquáticos íons metálicos podem estar presentes em diferentes formas físico-químicas. O estudo e a busca do conhecimento de como essas formas influenciam no meio é freqüentemente denominado de especiação de metais. Esta é influenciada por diversos fatores como pH, potencial redox, material particulado, coloidal e principalmente, tipos e concentrações de ligantes orgânicos (p.e. substâncias húmicas) e inorgânicos (p.e. hidróxidos e bicarbonatos) presentes no ambiente.

Basicamente três procedimentos têm sido utilizados no monitoramento da qualidade de água e na caracterização de fenômenos químicos, os quais ocorrem em mananciais (BUFFLE & HORVAI, 2000). A maioria utiliza após a amostragem, o armazenamento, tratamento e análise/estudo em laboratório. Este procedimento é oneroso, podendo alterar as características da amostra e levar à formação de artefatos. Um segundo procedimento denominado *"on-site"* consiste em medidas/experimentos feitos próximos, ou seja, às margens do manancial e imediatamente após amostragem manual ou automática (ROCHA *et al.*, 2002; BURBA *et al.*, 2001). Geralmente, utilizam procedimentos e instrumentos previamente testados em laboratório e adaptados às condições de campo, sendo ideais para medidas em tempo real e minimizam a produção de artefatos, os quais poderiam ser gerados durante o armazenamento da amostra. Um terceiro procedimento, o qual ainda está em desenvolvimento e desta forma tem sido pouco

utilizado, é denominado *"in-situ"*. Outras vantagens das medidas *"in-situ"* em relação aos estudos em laboratório são (BUFFLE & HORVAI, 2000):

a) Possibilidade de análise em tempo real permitindo a rápida detecção de contaminantes ao ambiente;

b) Possibilidade de fazer medidas em localidades de difícil acesso;

c) Possibilidade de medidas de concentração de espécies em fluxos na interface entre os diferentes reservatórios;

4. Interações físicas e químicas sobre superfícies sólidas

Quando um sólido se encontra em contato com um gás ou uma solução, o gás ou a substância dissolvida na solução (soluto) tende a concentrar-se na superfície do sólido. Esta tendência de acumulação de um composto e/ou íon sobre a superfície de outra é denominada sorção (CIOLA, 1981).

As formas de sorção, dependendo do tipo e da força da interação sorvato/sorvente podem ser diferenciadas em três tipos: sorção física ou fisissorção, sorção química ou quimissorção e sorção por troca iônica (CLARK, 1974).

Na fissiorção, nenhuma ligação química é quebrada ou feita, a natureza do sorvato não é alterada. Supõe-se, neste caso, que a superfície do sorvente também não sofra modificações. Neste tipo de interação, um elemento ou molécula é retido na superfície de uma partícula sólida por forças de Van der Walls (SZABO, 1980).

Na quimiossorção, uma espécie química é retida na superfície de um sólido com a formação de fortes ligações químicas. O sorvato sofre mudança química, geralmente formando radicais ou íons ligados quimicamente à superfície do sorvente. Desta forma, a superfície do sorvente e o sorvato formam uma nova entidade química (MOORE, 1975).

Na sorção por troca iônica, espécies químicas em solução passam para a fase sólida substituindo íons que estavam compensando cargas positivas ou negativas da estrutura do sorvente (SAMUELSON, 1974).

Vários sorventes têm sido desenvolvidos, como o estudo feito por BRITTO (2005), que modificou quimicamente a sílica gel 60 (Merck), inicialmente com grupos 3-cloropropiltrimetoxisilano, seguido da funcionalização com grupos 2-mercaptopirimidina e 4-amino-2-mercaptopirimidina, utilizando o princípio da quimiossorção. Devido à facilidade em formar complexos com cátions de metais de

transição, este material foi aplicado no estudo de sorção de íons Cu^{2+} presentes em soluções diluídas aquosas e não-aquosas.

Pelo princípio da sorção-desorção CASTRO (2003) preparou um suporte sólido preparado pela modificação de celulose com grupos p-aminobenzóico, com aplicação em pré-concentração em coluna de íons metálicos (Cd, Cu, Ni, Zn e Pb). Observou que a quantidade de íons metálicos sorvidos foi próxima à quantidade de ligante ancorado na superfície da celulose, sugerindo desta forma que a retenção de quase 100% dos cátions ocorreu por processo de quimiossorção.

5. Preparação de membranas poliméricas

A celulose é o principal componente da madeira e das fibras vegetais, sendo alguns desses materiais, por exemplo, o algodão, formado quase exclusivamente por celulose. Sendo um hidrato de carbono não redutor, é insolúvel em água, não possui sabor e apresenta elevada massa molecular.

A composição e a estrutura da celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ são muito conhecidas. Por hidrólise ácida completa produz D-glicose como único monossacarídeo. A hidrólise da celulose, completamente metilada, fornece elevada proporção de 2,3,6-tri-*O*-metil-D-glicose. Tal como o amido, portanto, a celulose está formada de cadeias de unidades de D-glicose, estando cada uma dessas unidades ligadas ao C-4 seguinte por uma ligação glicosídea, conforme mostra a Figura 1.

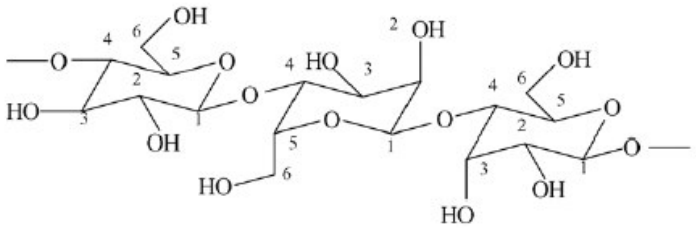


Figura 1 - Estrutura molecular da celulose.

As ligações de glicosídeo da celulose são destruídas por ação dos ácidos, dando cada molécula do polímero numerosas moléculas de β-D-glicose. Cada unidade de glicose, na celulose, contém três grupos –OH livres, sendo nestas posições que se dá a reação onde a cadeia fica essencialmente intacta.

Em presença de anidrido acético, ácido acético e um pouco de ácido sulfúrico, a celulose transforma-se em triacetato de celulose (Figura 2), forma totalmente substituída (MORRISON, 1996).

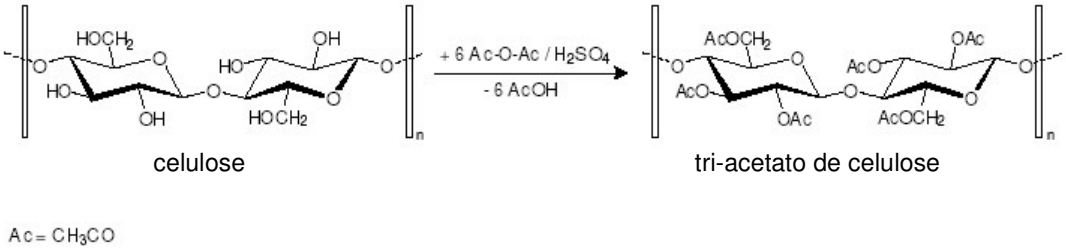


Figura 2 - Reação de transformação da celulose em tri-acetato de celulose em presença de anidrido acético, ácido acético e ácido sulfúrico.

Ao removerem-se alguns grupos de acetato, por hidrólise parcial, degradam-se as cadeias para fragmentos menores (de 200-300 unidades cada), e obtém-se o acetato de celulose que é um dos mais importantes ésteres orgânicos derivados da celulose (MORRISON, 1996). Este é amplamente usado em fibras, plásticos e membranas, sendo também utilizado na indústria têxtil, em filmes fotográficos, filtros de cigarro, indústria de alimentos, dentre outras aplicações (LUCENA *et. al.*, 2003).

Dentre os diversos materiais suportes que possuem capacidade de sorver íons metálicos, a celulose apresenta propriedades interessantes como material sorvente, principalmente porque permite que sua superfície seja modificada por processos químicos mais simples e de baixo custo, conseguindo-se assim aumentar a sua capacidade de sorção e/ou troca iônica. Membranas poliméricas modificadas têm sido desenvolvidas como suporte sólido para uma variedade de aplicações industriais, como microfiltração, ultrafiltração, osmose reversa e separação de gases. Cada aplicação impõe exigências específicas no material e na estrutura da membrana. Para microfiltração e ultrafiltração, a porosidade e o tamanho do poro da membrana determinam a eficiência da filtração. Para a separação de gás, a seletividade e a permeabilidade do material da membrana determinam a eficiência da separação.

Há vários caminhos para se preparar membranas poliméricas, no entanto, a maioria delas é preparada por separação de fases da solução polimérica em duas fases: uma com alta concentração de polímero, e outra com baixa concentração de polímero. A fase concentrada solidifica logo após a separação da fase, e dá forma à membrana (VAN DE WITTE *et al.,* 1996). RODRIGUES-FILHO *et al.* (1996)

prepararam membranas poliméricas de acetato de celulose/óxido de zircônio em um procedimento de dois passos, combinando o método de inversão de fase e a técnica de hidrólise-deposição. A retenção de íons fosfato pela membrana foi de 75 a 90% em experimentos de permeação, em águas naturais. Os sítios de adsorção na superfície do óxido de zircônio são responsáveis pela retenção dos íons fosfato.

ZOPPI & GONÇALVES (2002) prepararam e caracterizaram híbridos com acetato de celulose e hidrólise de tetraetilortosilicato (TEOS), utilizando o processo sol-gel. TEOS foi usado como um precursor de fase inorgânica para preparação do híbrido acetato de celulose/TEOS. Também vem sendo muito utilizado (SILVA & VASCONCELOS, 1999 e 2002) como precursor de silício, pois durante a hidrólise ácida ocorre a formação de dióxido de silício (SiO_2).

Estudos sobre a utilização do 3–aminopropiltrietóxisilano (3-APTS) para a funcionalização de materiais inorgânicos têm sido encontrados na literatura. Como, por exemplo, os trabalhos de PRADO e AIROLDI (2001), onde o 3-APTS foi utilizado num primeiro estágio para incorporação da silica gel ativada, formando o SiAPTS, e em seguida com a imobilização do ácido 2,4-diclorofenoxiacético.

LAZARIN & GUSHIKEM (2002) descreveram a preparação e a caracterização da fibra de acetato de celulose recoberta com Al_2O_3, resultando num híbrido Cella/Al_2O_3, usando um procedimento onde o óxido é imobilizado na fibra na etapa de inversão de fase, durante a preparação. Posteriormente este híbrido foi modificado, imobilizando-se grupos organofuncionais, através da reação com o precursor $(RO)_3Si(CH_2)_3L$ (L = $-NH_2$, $-NH(CH_2)NH_2$, $-NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH_2$ e $-NC_3H_3N$). O material híbrido foi utilizado para empacotamento de coluna e a análise em fluxo mostrou uma retenção e remoção de praticamente 100% dos íons metálicos na coluna. Determinaram a quantidade (em mmol por grama de material) de grupos organofuncionais ligados e, plotaram as isotermas de adsorção dos íons metálicos (Fe^{3+}, Cu^{2+} e Zn^{2+}), o que mostrou a obtenção de um material com alto grau de funcionalização e com grande capacidade de adsorção.

Filtros de papel Whatman N°.1 foram utilizados por ACKERMAN e HURTUBISE (2002) para extração de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos de água, utilizando poli(hidrogenometilsiloxano) e diclorodimetilsilano como reagentes organomodificadores. A extração resultante foi comparada com extrações feitas com um papel 1PS, disponível comercialmente.

II – RELEVÂNCIA E OBJETIVO

A manutenção de condições mínimas de qualidade da água tem sido um grande desafio, devendo ser meta de grande importância para pesquisadores, governantes, população e futuras gerações. Para equacionar e resolver o problema da contaminação por metais em recursos hídricos é fundamental o entendimento dos processos ambientais envolvidos e o desenvolvimento de sistemas de monitoramento eficazes.

Neste contexto, é fundamental evitar ao máximo possível a perturbação do sistema em estudo. Constantemente, há uma disparidade entre a enorme complexidade de um sistema natural e a simplicidade de um modelo experimental proposto sob condições controladas em laboratório. O sistema aquático possui diferentes espécies em diferentes quantidades e formas químicas, além de grande variedade de compostos orgânicos em diferentes concentrações, os quais exerce maior influência nos processos inerentes da química aquática (BUFFLE & HORVAI, 2000).

Embora tenha havido considerável progresso durante os últimos 20 anos, as metodologias analíticas ainda têm apresentado aplicação limitada quanto aos estudos de especiação em sistemas naturais. Os métodos de caracterização estão freqüentemente limitados a estudos de compostos previamente isolados e freqüentes Neste, os estudos são feitos diretamente no reservatório minimizando ocorrência de artefatos devido a armazenamento e amostragem, além de evitar perturbação do equilíbrio do sistema original. dopagens com elevadas concentrações de metais. Outras vezes, é necessária aplicação de tratamentos prévios para separação e/ou pré-concentração, os quais podem provocar alterações às características do sistema original.

Atualmente a maioria dos modelos de interpretação para reações de complexação têm sido desenvolvidos baseado em reações com "soluções puras", freqüentemente contendo apenas um ligante e um ou alguns metais. Esses modelos, baseados essencialmente nos princípios da química de coordenação utilizam ligantes simples (monodentados) com baixa massa molar. É indiscutível que estes modelos têm contribuído para a compreensão das reações de complexação de metais por ligantes simples.

Assim, do ponto de vista ambiental, os problemas relativos ao estudo da reatividade de metais em sistemas aquáticos não podem ser resolvidos simplesmente pelo desenvolvimento de técnicas extremamente sensíveis, mas também a partir de metodologias e procedimentos analíticos adequados que permitam, por exemplo, estudo "*in-situ*". Assim, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e otimizar um novo procedimento analítico utilizando membranas poliméricas organomodificadas para diferenciação "*in-situ*" de espécies metálicas lábeis e inertes presentes em sistemas aquáticos.

III – EXPERIMENTAL

1. Materiais e equipamentos

- agitador magnético, QUIMIS Mod. Q-261-22;
- balança analítica com precisão 0,1 mg, SHIMADZU Mod. AW220;
- balança de prato externo, precisão 10 mg, MARTE Mod. AL500;
- bloco digestor construído em alumínio (TECNAL Mod. TE 040/25) com controlador de temperaturas para rampas e patamares (TECNAL Mod. 007D);
- capela para exaustão de gases, FORT LINE Mod. BR-CA 100;
- condutivímetro portátil para medidas em campo, WTW Mod. LF330/SET;
- espectrômetro de absorção atômica com atomização por chama (VARIAN Mod. FS240) e forno de grafite (VARIAN Mod. 240Z);
- estufa com renovação de ar, FANEM Mod. 320-SE;
- evaporador rotativo, TECNAL Mod. TE-210;
- micro pipetas automáticas Gilson, vários volumes (variáveis);
- oxímetro para medidas em campo, WTW Mod. Oxi 315i/SET;
- pHmetro portátil para medidas de campo, WTW Mod. pH315i/SET;
- refrigerador, CONTINENTAL Mod. 460;
- sistema destilador e desionizador para purificação de água, MILIPORE Mod. Milli-Q Plus;
- vidraria comum de laboratório de Química Analítica;

2. Reagentes

- Acetona(C_3H_6O) 99,5% (Merck), $d^{20ºC}$ = 0,79 g mL^{-1}, M = 58,08 g mol^{-1};
- Tetraetilortosilicato ($C_8H_{20}O_4Si$) 98% (Aldrich), $d^{25ºC}$ = 0,933 g mL^{-1}, M = 208,33 g mol^{-1};
- 3-aminopropiltrietóxisilano ($C_9H_{23}NO_3Si$) 99% (Aldrich), $d^{25ºC}$ = 0,94 g mL^{-1}, M = 221,37 g mol^{-1};
- Plastificante dilsodeciladipato ($C_{26}H_{50}O_4$) 99% (cedido pela Petrom – Petroquímica Mogi das Cruzes), $d^{20ºC}$ = 0,92 g mL^{-1}, M = 426,7 g mol^{-1};
- Álcool etílico absoluto (C_2H_6O) 99,5% (Merck), $d^{25ºC}$ = 0,79 g mL^{-1}, M = 46,07 g mol^{-1}
- Ácido nítrico (HNO_3) 65% (Merck), $d^{25ºC}$ = 1,4 g mL^{-1}, M = 63,01 g mol^{-1};

- Ácido acético glacial ($C_2H_4O_2$) 99,7% (Merck), $d^{25ºC}$= 1,05 g mL^{-1}, M = 60,05 g mol^{-1};
- n-Hexano (C_6H_{14}) 98,5% (Merck), $d^{20ºC}$ = 0,66 g mL^{-1}, M = 86,17 g mol^{-1}
- Acetato de celulose ($C_{28}H_{38}O_{19}$): (conteúdo de 39,8% de acetila) (Sigma-Aldrich), M = 30.000 g mol^{-1};
- Hidróxido de sódio (NaOH): (Merck), M = 40 g mol^{-1};
- Sulfato de cobre ($CuSO_4.5H_2O$): (Merck), M = 249,68 g mol^{-1};

3. Métodos

3.1 Preparo das soluções

- 3-Aminopropiltrietóxisilano (3-APTS) 10^{-2} mol L^{-1}: pipetou-se 240 µL de 3-APTS em balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com etanol.
- Tetraetilortosilicato (TEOS) 2,2% (v/v): pipetou-se 2,2 mL de TEOS em balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com etanol.
- Solução de ácido nítrico (HNO_3) 0,001 mol L^{-1}: preparada por diluição da solução concentrada de HNO_3.
- Solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1,0 mol L^{-1}: dissolveu-se 4,0 gramas de NaOH em béquer, transferiu-se para balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água desionizada;
- Solução de sulfato de cobre $CuSO_4.5H_2O$ 0,1 mol L^{-1}: dissolveu-se 2,5 gramas de $CuSO_4.5H_2O$ em béquer, trasferiu-se para balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água desionizada.
- Solução multielementar de cátions metálicos (Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Mn(II) 1,0 mg L^{-1}): preparada por diluição de soluções estoque de 1000 mg L^{-1} de cada cátion em estudo.

3.2 Purificação da água

Toda água utilizada foi previamente destilada e purificada em sistema desionizador marca Millipore, modelo Milli-Qplus até apresentar resistividade 18,2 MΩ/cm a 25 °C.

3.3 Limpeza/armazenamento da vidraria

Foi feita a limpeza da vidraria utilizando-se vapor de ácido nítrico concentrado, segundo procedimento proposto por TSCHÖPEL *et al*. (1980) seguido de armazenamento por imersão em ácido nítrico 10% (v/v). Antes da utilização a vidraria foi enxaguada exaustivamente com água desionizada.

3.4 Preparação das membranas

O material foi preparado por um procedimento de várias etapas, conforme mostra a Figura 3. Na primeira, a membrana polimérica foi preparada pelo método de inversão de fase utilizando-se a seguinte percentagem em massa dos reagentes: 11% de acetato celulose, 23% de ácido acético, 43% de acetona e 23% de água desionizada, conforme descrito por RODRIGUES-FILHO *et al*. (1996). Foi adicionado 1% (m/m) de plastificante diisodecil adipato (DIDA) à massa total de solução polimérica. A Tabela 2 mostra as quantidades de reagentes utilizadas para 30 gramas de solução polimérica.

Tabela 2 – Quantidade dos reagentes utilizados na preparação de 30 gramas de solução polimérica.

Reagentes	Quantidades
Acetato de celulose	3,3 g
Ácido acético	6,6 mL
Ácetona	16,3 mL
Água	6,9 mL
Plastificante (DIDA)	0,33 mL

A solução permaneceu sob agitação por 8 horas, para homogeneização completa. Em seguida transferida para uma placa de vidro, usada como suporte, utilizando dois fios finos de 0,33 mm para o espalhamento e controle da espessura da membrana. O tempo de espalhamento da solução polimérica foi de 35 segundos para a evaporação do solvente. A placa de vidro revestida com a solução polimérica foi imersa em um banho com água desionizada e retirada após desprendimento da membrana (RODRIGUES-FILHO *et al*., 1996). As membranas foram cortadas em círculos para utilização nos experimentos.

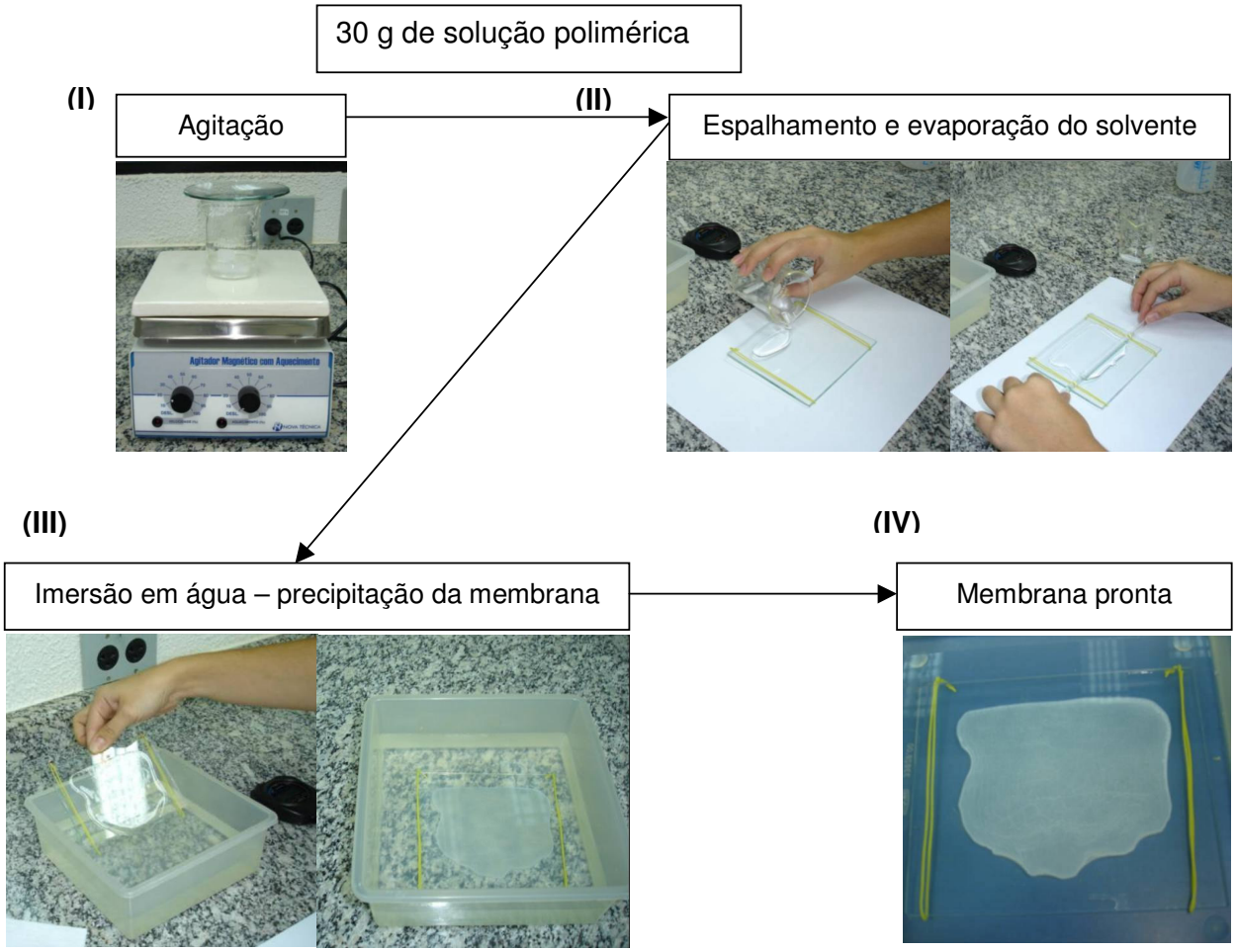


Figura 3 - Etapas da preparação da membrana polimérica: (I) agitação; (II) espalhamento e evaporação do solvente; (III) precipitação, (IV) membrana preparada.

Também foram utilizados para a modificação química, filtros de papel JP41 Faixa preta, para filtração rápida, com 90 mm de diâmetro e 80 g/m^2 (Jprolab-Procedência Alemã).

3.4.1 Desacetilação

Os filtros de papel foram lavados em acetona quente para eliminar impurezas, e em uma segunda etapa, juntamente com a membrana preparada pelo método de inversão de fase foram imersos em solução de hidróxido de sódio (0,25 mol L^{-1}) a 40 ºC por um minuto.

3.4.2 Organomodificação

Os filtros e as membranas foram deixados em etanol por no mínimo 10 minutos, imersos em solução etanólica 2,2% (v/v) de tetraetilortosilicato (TEOS) por quatro minutos e em seguida em solução de ácido nítrico (10^{-3} mol L^{-1}) para hidrólise do TEOS e novamente imersos em etanol por 10 minutos. O ancoramento do grupo amino foi feito pela imersão em solução etanólica de 3-aminopropiltrietoxisilano (3-APTS) (10^{-3}mol L^{-1}) por 4 minutos.

3.5 Teste com solução de sulfato de cobre

Foi feito um teste qualitativo para visualização da ocorrência da organomodificação pelas membranas poliméricas e filtro de papel. Estes foram colocados em solução de sulfato de cobre (0,1 mol L^{-1}) por 30 minutos. As colorações, da membrana e do filtro de papel modificados, foram comparadas com o material não modificado para verificar a retenção de íons cobre, observada pela coloração azul característica.

3.6 Extração das substâncias húmicas

Foram feitas coletas de amostras de água com elevados teores de matéria orgânica em Outubro de 2003 e Abril de 2004, em afluentes dos rios Itapanhaú e Ribeira de Iguape, respectivamente. O rio Itapanhaú localiza-se no Parque Estadual da Serra do Mar (Latitude: 23°50'23"S e Longitude: 46°08'21"W), situando-se na 7ª Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos (UGRHIs) - Baixada Santista, município de Bertioga-SP. Já o rio Ribeira de Iguape localiza-se próximo à Estação Ecológica da Juréia (Latitude: 24°41'59"S e Longitude: 47°33'05"W), situando-se na 11ª Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos - Ribeira do Iguape-litoral Sul, município de Iguape-SP (Figura 4).

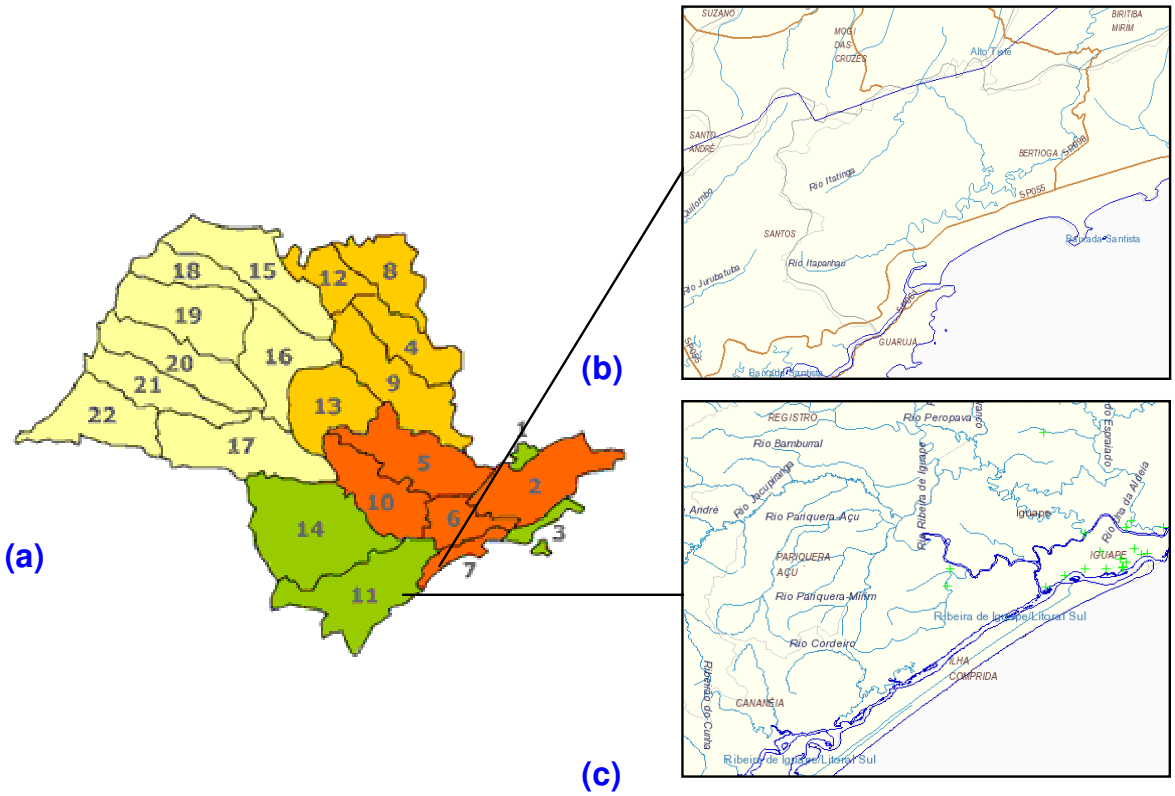


Figura 4 – **(a)** Unidades de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo (Lei Estadual 7663 de Dezembro de 1991); **(b)** rio Itapanhaú localizado próximo ao Parque Estadual da Serra do Mar; **(c)** rio Ribeira de Iguape próximo à Estação Ecológica da Juréia.

Foram feitas caracterizações "*in-situ*" das amostras, através das determinações de pH, temperatura, oxigênio dissolvido e condutividade, após a calibração dos equipamentos, utilizando-se soluções padrões de referência.

Após coleta de cerca de 100 litros de água para cada local em estudo, as amostras foram levadas ao laboratório e acidificadas a pH 2,0 com solução de ácido clorídrico 6,0 mol L^{-1}, para a protonação de grupos funcionais das substâncias húmicas aquáticas.

Foi montado um sistema para a extração das substâncias húmicas aquáticas por cromatografia adsortiva em coluna. Utilizou-se resina macroporosa Amberlite XAD 7 tratada previamente com 200 mL de metanol, sob agitação por 24 horas para a retirada de possíveis grupos hidrofílicos retidos, com posterior lavagem exaustiva com água desionizada (THURMAN & MALCOLM, 1981).

A resina XAD 7 foi suspensa em água desionizada e acondicionada em coluna de vidro, formando um leito trocador de 16 cm de altura e 2 cm de diâmetro

interno. A seguir, por gravidade, as amostras foram percoladas através da coluna de vidro com fluxo de aproximadamente 8 mL min^{-1}, conforme procedimento descrito pela International Humic Substances Society (IHSS).

Após saturação com SHA, verificada pelo escurecimento da resina, percolou-se pela resina 50 mL de solução de HCl 0,01 mol L^{-1} com vazão de 4,0 mL min^{-1} para remover eventuais impurezas inorgânicas. Posteriormente as SHA foram eluídas com solução de NaOH 0,1 mol L^{-1}, com vazão de 1,0 mL min^{-1}. O eluato foi recolhido na base da coluna, o pH ajustado em 5,5 com solução de HCl 1,0 mol L^{-1}. O extrato húmico foi concentrado em rotaevaporador e seco em estufa com remoção de ar à 55ºC, como mostra a Figura 5 (pág. 39).

3.7 Digestão das amostras

300 mL de amostras de água foram transferidas para béqueres de forma alta, e concentradas para aproximadamente 50 mL. Adicionaram-se 10 mL de HNO_3 (P.A. MERCK, purificado por destilação) e a mistura foi mantida em aquecimento a aproximadamente 120 ºC até destruição de todo o conteúdo de matéria orgânica presente. Em seguida o digerido foi transferido quantitativamente para balão volumétrico e o volume ajustado com água desionizada a 50 mL.

3.8 Determinação de carbono orgânico

As determinações do teor de carbono orgânico total (COT) nas amostras de água foram feitas por combustão catalítica em corrente de oxigênio e subseqüente detecção IR por Analisador Shimadzu TOC-500 com limite de detecção de (3s) 0,1 mgL^{-1} COT.

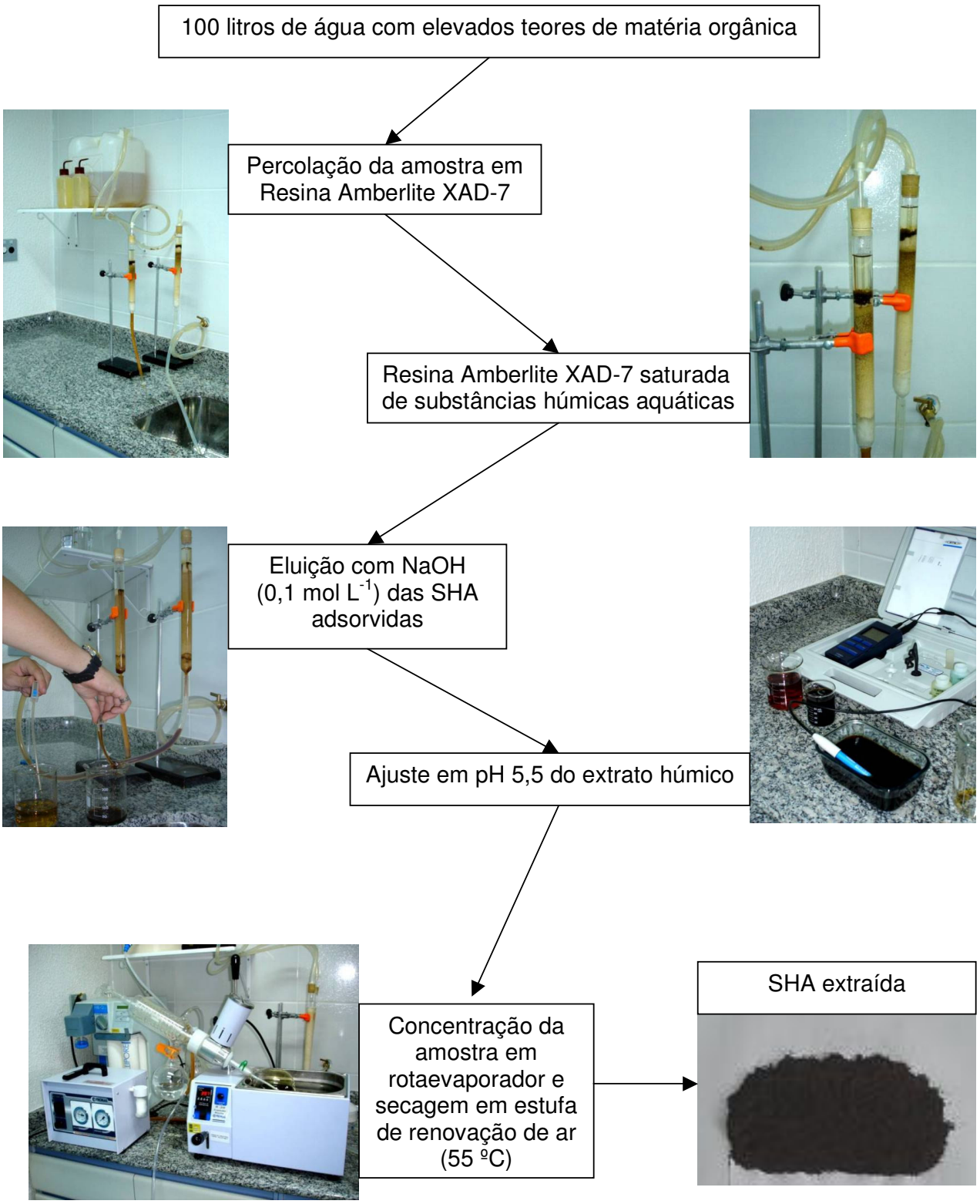


Figura 5 - Procedimento utilizado para isolar substâncias húmicas aquáticas de águas naturais, descrito pela International Humic Substances Society (IHSS).

3.9 Estudo dos parâmetros que influenciam na adsorção de cátions metálicos pelas membranas celulósicas e filtros de papel organomodificados

3.9.1 Influência do pH e do tempo na adsorção de cátions metálicos

Para estudo da complexação de cátions metálicos pela membrana polimérica e pelo filtro de papel em função do pH utilizou-se 250 mL de solução padrão multielementar de íons metálicos (Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Mn(II)) 1,0 mg L^{-1}, com diferentes valores de pH (3,0, 4,0, 5,0, 6,0 e 7,0). Cada solução foi transferida para cuba de vidro, nas quais colocaram-se uma membrana e um filtro de papel modificados. Sob agitação mecânica foram retiradas alíquotas de 4 mL em função do tempo (0; 2,5; 5; 10; 20; 30; 60; 120; 240; 360; 720; 1080 e 1440 minutos), as quais foram acidificadas e as concentrações dos íons determinadas conforme item 3.11 (pág. 42). As concentrações dos íons complexados pela membrana polimérica e pelo filtro de papel em função do tempo foram obtidas pela diferença entre as concentrações iniciais dos metais (t = 0), pelas concentrações determinadas nas alíquotas retiradas nos diferentes intervalos de tempo.

3.9.2 Estudo das isotermas de adsorção em função da concentração de metal e do pH da solução

O estudo da complexação de cátions metálicos pelo filtro de papel em função da concentração do metal foi feito utilizando o método de batelada, à temperatura ambiente. Um filtro de papel modificado foi colocado em cubas de vidro contendo 250 mL de solução padrão multielementar de íons metálicos (Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Mn(II)) em diferentes concentrações (0,5, 0,75,, 1,0 e 2,0 mg L^{-1}), e pH 5,0. Retirou-se uma alíquota no tempo inicial (t=0) e outra alíquota após 12 horas de agitação mecânica. As alíquotas foram acidificadas e as concentrações dos íons determinadas conforme item 3.11 (pág. 42). A concentração do metal sorvido foi determinada pela diferença entre as concentrações iniciais e finais das alíquotas coletadas.

O mesmo procedimento foi utilizado para verificar o efeito do pH (3,0, 4,0, 5,0 e 6,0) na adsorção de cátions metálicos (Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Mn(II)).

O tempo necessário para o equilíbrio utilizados nos experimentos, foi obtido a partir dos resultados da adsorção em função do tempo (item 3.9.1).

3.10 Influência do pH, característica e concentração da matéria orgânica no estudo da labilidade de íons metálicos utilizando filtros de papel organomodificados

3.10.1 Influência da concentração de matéria orgânica

Para avaliar a competição entre matéria orgânica e o filtro de papel modificado, 250 mL de solução multielementar de íons metálicos (Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Mn(II)) 1,0 mg L^{-1}, foram preparadas, com diferentes concentrações de substâncias húmicas (15, 30 e 60 mg L^{-1}), em pH 5,0. Cada solução foi transferida para uma cuba de vidro, na qual foi colocada um filtro de papel modificado. Sob agitação mecânica foram retiradas alíquotas de 4 mL em função do tempo (0; 2,5; 5; 10; 20; 30; 60; 120; 240; 360; 720; 1080 e 1440 minutos), as quais foram acidificadas e as concentrações dos íons metálicos determinadas conforme item 3.11 (pág. 42). As concentrações dos íons metálicos complexados pelo filtro de papel em função do tempo foram obtidas pela diferença entre as concentrações iniciais dos metais (t = 0), pelas concentrações determinadas nas alíquotas retiradas nos diferentes intervalos de tempo.

3.10.2 Influência do pH e presença da matéria orgânica

Para avaliar a competição entre matéria orgânica e o filtro de papel organomodificado em função do pH, foi preparada 250 mL de solução multielementar de íons metálicos (Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Mn(II)) 1,0 mg L^{-1}, com 15 mg L^{-1} de matéria orgânica, e o pH ajustado para 3,0, 4,0, 5,0, 6,0 e 7,0. Cada solução foi transferida para uma cuba de vidro, na qual foi colocada um filtro de papel organomodificado. Sob agitação mecânica foram retiradas alíquotas de 4 mL em função do tempo (0; 2,5; 5; 10; 20; 30; 60; 120; 240; 360; 720; 1080 e 1440 minutos), as quais foram acidificadas e as concentrações dos íons determinadas conforme item 3.11 (pág. 42). As concentrações dos íons metálicos complexados pelo filtro de papel em função do tempo foram obtidas pela diferença entre as concentrações iniciais dos metais (t = 0), pelas concentrações determinadas nas alíquotas retiradas nos diferentes intervalos de tempo.

3.11 Determinações de cátions metálicos

Cobre, manganês, cádmio, e níquel foram determinados por espectrometria de absorção atômica com atomização por chama (Varian, AA240FS) e forno de grafite (Varian, AA240Z), utilizando-se as condições operacionais que constam nas Tabelas 3 e 4. Utilizou-se curva de calibração multielementar preparada a partir da diluição de soluções estoque (1000 mg L^{-1}).

Tabela 3 - Condições operacionais utilizadas no VARIAN, AA 240FS para determinação da concentração dos íons metálicos.

Parâmetros operacionais				
Elementos	**Cobre**	**Manganês**	**Níquel**	**Cádmio**
Corrente da lâmpada	10 mA	10 mA	10 mA	4 mA
Estequiometria da chama	Oxidante Ar-Acetileno	Oxidante Ar-Acetileno	Oxidante Ar-Acetileno	Oxidante Ar-Acetileno
Resolução espectral	0,5 nm	0,2 nm	0,2 nm	0,5 nm
Comprimento de onda	324,8 nm	279,5 nm	232,0 nm	228,8 nm
Fluxo de gás combinado	2,0 L min^{-1}	2,0 L min^{-1}	2,0 L min^{-1}	2,0 L min^{-1}
Unidade de concentração	mg L^{-1}	mg L^{-1}	mg L^{-1}	mg L^{-1}

Tabela 4 - Parâmetros utilizados no ajuste do GFAAS- VARIN AA240Z para determinação da concentração dos íons metálicos.

Cobre

Parâmetros			
Compr. de onda (nm)	R. Espectral (nm)	Corrente da lâmpada (mA)	Corretor de fundo
327,4	0,5	10,0	Zeeman
Programa de aquecimento			
Etapas	Temperatura (º C)	Tempo (s)	Fluxo do gás# (L min^{-1})
1 - Secagem	85	5,0	0,3
2 - Secagem	95	40,0	0,3
3 - Secagem	120	10,0	0,3
4 - Pirólise	950	5,0	0,3
5 - Pirólise	950	1,7	0,3

6 - Pirólise	950	2,0	0,0
7 - Atomização	2300	0,8	0,0
8 - Atomização	2300	2,0	0,0
9 - Limpeza	2300	2,0	0,3

Níquel

Parâmetros			
Compr. de onda (nm)	R. Espectral (nm)	Corrente da lâmpada (mA)	Corretor de fundo
232,0	0,2	10,0	Zeeman
Programa de aquecimento			
1 - Secagem	85	5,0	0,3
2 - Secagem	95	40,0	0,3
3 - Secagem	120	10,0	0,3
4 - Pirólise	1100	5,0	0,3
5 - Pirólise	1100	2,1	0,3
6 - Pirólise	1100	2,1	0,0
7 - Atomização	2400	0,8	0,0
8 - Atomização	2400	2,0	0,0
9 - Limpeza	2400	2,0	0,3

Cádmio

Parâmetros			
Compr. de onda (nm)	R. Espectral (nm)	Corrente da lâmpada (mA)	Corretor de fundo
228,8	0,5	4,0	Zeeman
Programa de aquecimento			
1 - Secagem	85	5,0	0,3
2 - Secagem	95	40,0	0,3
3 - Secagem	120	10,0	0,3
4 - Pirólise	400	5,0	0,3
5 - Pirólise	400	2,5	0,3
6 - Pirólise	400	2,5	0,0
7 - Atomização	1800	0,8	0,0
8 - Atomização	1800	2,0	0,0
9 - Limpeza	1800	2,0	0,3

Manganês

Parâmetros			
Compr. de onda (nm)	R. Espectral (nm)	Corrente da lâmpada (mA)	Corretor de fundo
279,5	0,2	10,0	Zeeman
Programa de aquecimento			
1 - Secagem	85	5,0	0,3

2 - Secagem	95	40,0	0,3
3 - Secagem	120	10,0	0,3
4 - Pirólise	1100	5,0	0,3
5 - Pirólise	1100	2,4	0,3
6 - Pirólise	1100	2,4	0,0
7 - Atomização	2400	0,9	0,0
8 - Atomização	2400	2,0	0,0
9 - Limpeza	2400	2,0	0,3

3.12. Descarte de resíduos

Todos os resíduos ácidos foram neutralizados. As formas orgânicas foram mineralizados e o resíduo sólido final foi encaminhado à Comissão de Segurança do IQ-UNESP-Araraquara, a qual é responsável pela destinação final de resíduos gerados naquela unidade.

IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Preparação dos suportes sólidos

1.1 Preparação da membrana polimérica

A membrana polimérica foi preparada utilizando a técnica de inversão de fase. Nesta técnica ocorre uma separação de fases, uma fase rica e uma pobre em polímero que foi conseguida pela técnica de imersão-precipitação. A solução polimérica é imersa em um banho de não-solvente (água) para a precipitação do polímero, onde no processo de transferência de massa ocorre a troca de solvente/não-solvente. Um não-solvente é aquele que não dissolve ou intumesce um polímero, ao contrário do solvente que dissolve qualquer quantidade de polímero numa faixa de temperatura compreendida entre seu ponto de fusão e seu ponto de ebulição. Uma representação esquemática da formação da membrana é apresentada na Figura 6.

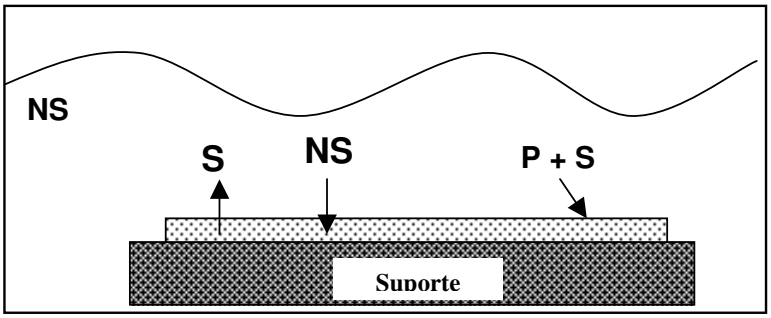


Figura 6 - Esquema do processo de precipitação-imersão: P – polímero; S – solvente; NS – não-solvente.

A fase polimérica rica forma a matrix da membrana, enquanto a fase polimérica-pobre, é cheia de poros. Dependendo de algumas condições de preparação, como evaporação, espessura da membrana e composição, a estrutura da membrana obtida varia de densa à altamente assimétrica. As membranas assimétricas são caracterizadas por ser um filme muito fino, formado por uma camada fina e densa, suportada por uma subcamada com poros mais abertos. A fração da camada densa determina a performance da separação, enquanto a subcamada fornece o suporte mecânico. O processo de preparação da membrana

assimétrica pode afetar na morfologia da membrana e na sua performance (ALTINKAYA, 2004).

As membranas poliméricas se apresentaram quebradiças, o que poderia gerar problemas futuros referentes à sua aplicação nos estudos "*in-situ*" em mananciais, sendo necessário acrescentar um plastificante, para melhorar a resistência mecânica. O Dilsodecil Adipato (DIDA), cuja fórmula estrutural é apresentado na Figura 7, foi escolhido por se tratar de um plastificante monomérico de média massa molar, com baixa viscosidade e de pouca volatilidade, o que o qualifica para aplicações em que são exigidas alta resistência mecânica e excepcional flexibilidade, principalmente à temperatura ambiente.

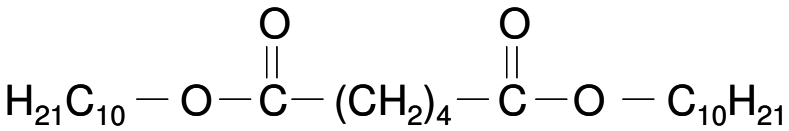


Figura 7 - Fórmula estrutural do dilsodecil adipato (DIDA).

1.2 Desacetilação

A catálise básica mostrada na Figura 8 foi utilizada para desacetilação do acetato de celulose, para proporcionar uma maior adesão do dióxido de silício na superfície da membrana, aumentando o número de sítios ativos para serem modificados e, conseqüentemente, permitindo maior retenção dos íons durante a imersão.

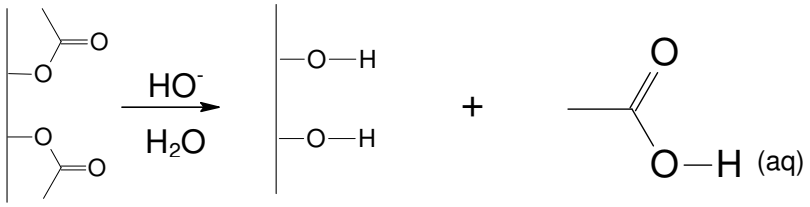


Figura 8 - Reação de desacetilação do acetato de celulose por catálise básica.

1.3 Organomodificação

1.3.1 Incorporação do TEOS

Tetraetilortosilicato foi utilizado como precursor de silício, e colocado em solução de ácido nítrico para ser hidrolisado, conforme o mecanismo mostrado na Figura 9. A formação do dióxido de silício se dá pela condensação das moléculas de

TEOS hidrolisadas, ou seja, pela reação entre várias moléculas através dos grupos silanóis formados na hidrólise deste reagente.

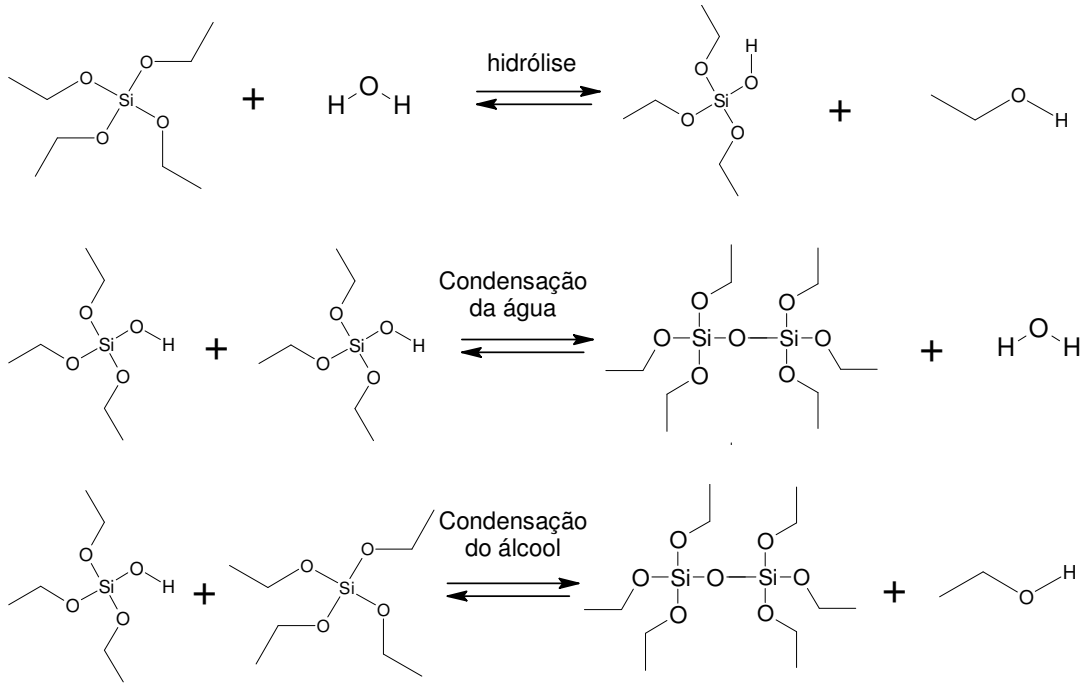


Figura 9 - Reações envolvidas na hidrólise de um alcóxido em meio ácido

A ligação Si-OH é mais reativa que a C-OH, a carga negativa no oxigênio ligado ao silício é maior, tornando um nucleófilo forte e favorecendo a substituição. As Figuras 10 e 11 mostram a incorporação do TEOS na superfície da celulose e a posterior hidrólise. Obtendo assim a membrana polimérica preparada celulose ligada aoTEOS.

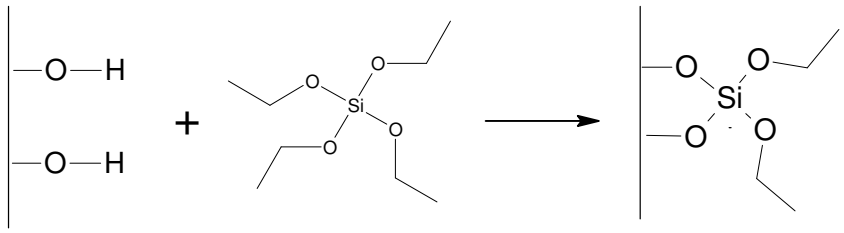


Figura 10 - Incorporação do tetraetilortosilicato.

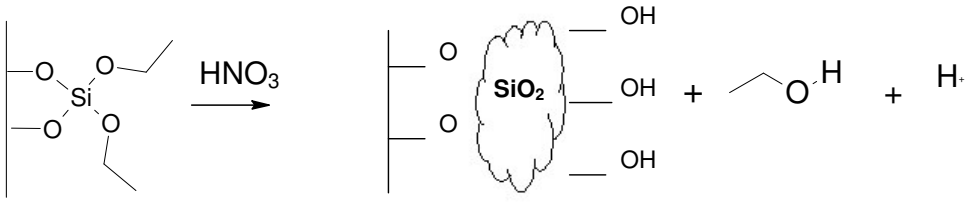


Figura 11 - Hidrólise do tetraetilortosilicato.

1.3.2 Ancoramento do grupo amino

A imobilização do grupo amino na membrana polimérica preparada (celulose+TEOS), ocorreu através da reação da celulose com o 3-aminopropiltrietóxisilano (3-APTS), radical orgânico utilizado. A incorporação deste grupo tornou a membrana mais reativa a cátions metálicos devido à presença dos grupos reativos disponíveis (Figura 12).

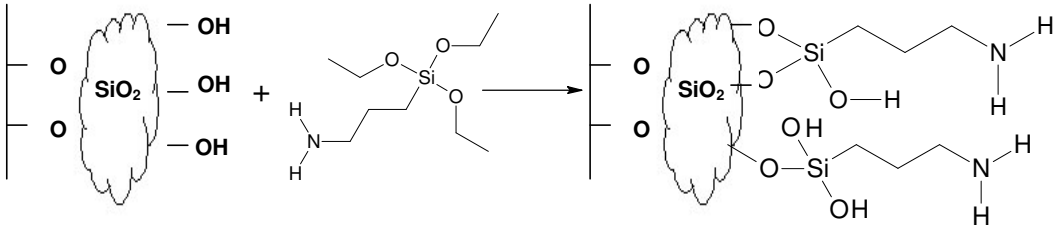


Figura 12 - Incorporação do grupo amino utilizando como precursor o 3-aminopropiltrietoxisilano.

2. Teste com solução de sulfato de cobre

A evidência de que ocorreu a funcionalização da membrana polimérica e do filtro de papel, foi comprovada por sua capacidade de reter íons Cu(II). As superfícies da membrana polimérica e do filtro de papel organomodificados adquiriram uma coloração fracamente azulada após a imersão na solução aquosa de sulfato de cobre 0,1 mol L^{-1} seguida de enxágües exaustivos com água desionizada, indicando a ocorrência da organomodificação e adsorção do íons Cu(II). O mesmo não acorreu quando se realizou o teste com as membranas não modificadas.

3. Coleta e caracterizações preliminares das amostras de água

A Tabela 5 apresenta resultados de caracterizações preliminares das amostras de água coletadas nos afluentes dos rios Itapanhaú e Ribeira de Iguape em outubro/2004 e abril/2005, respectivamente.

Tabela 5 - Caracterizações preliminares das amostras de água coletadas nos afluentes dos rios Itapanhaú e Ribeira de Iguape em outubro/2004 e abril/2005, respectivamente.

Parâmetros analisados	Amostras de água	
	Itapanhaú	Ribeira de Iguape
PH	5,2	5,8
Temperatura (ºC)	22,2	21,0
Condutividade (µS cm^{-1})	73,2	303,0
Oxigênio dissolvido (mg L^{-1})	3,7	5,1
Carbono orgânico total (mg L^{-1})	12,3	37,8
Metal total		
Manganês (µg L^{-1})	428,0	50,60
Cobre (µg L^{-1})	3,50	3,20
Cádmio (µg L^{-1})	2,70	1,30
Níquel (µg L^{-1})	7,70	6,80

As coletas das amostras de água foram feitas em dois diferentes rios com elevadas concentrações de matéria orgânica, para verificar a influência de fatores ambientais (p.e. umidade, temperatura, substrato, microorganismos etc.) na formação, decomposição e características estruturais da matéria orgânica, bem como na labilidade de espécies metálicas nos mananciais em estudo.

Observa-se pela Tabela 5 que a amostra de água coletada no rio Ribeira de Iguape apresentou concentração de carbono orgânico total (COT) cerca de 3 vezes maior que a do rio Itapanhaú, e bem acima dos valores encontrados em outros mananciais que reconhecidamente possuem elevada concentração de COT, por exemplo, o Rio Negro-AM (em média cerca de 15 mg L^{-1}). Segundo THURMAN (1985), a distribuição de carbono orgânico varia de 5 a 60 mg L^{-1} em águas naturais, sendo dependente da vazão do rio, clima, vegetação, atividade microbiológica e estações do ano.

A concentração de metais em um manancial sem interferência antrópica depende do teor destes na rocha/solo de origem e do grau de intemperização que este material sofreu. Quando os valores encontrados estão acima desse "*background*", considera-se que houve a influência de atividades antrópicas através do transporte de metais para o manancial, contribuindo para a elevação de suas concentrações. Os metais podem se encontrar na forma solúvel, insolúvel, adsorvida em materiais em suspensão ou complexada com a matéria orgânica aquática natural.

Os teores de metais encontrados (Tabela 5) estão dentro das faixas observadas para mananciais com águas ricas em hidrocolóides húmicos, apresentando Mn(II) como macroconstituinte e Cu(II), Cd(II) e Ni(II) como microconstituinte.

As SHA representam a principal classe de complexantes naturais presentes na MOA, influenciando nas reações associadas à complexação, transporte, (bio)disponibilidade e labilidade de espécies metálicas no ambiente. Estas propriedades associadas à reatividade das SHA por espécies metálicas se devem à sua estrutura (macro)supramolecular, contendo elevada concentração de grupos oxigenados tais como, hidroxilas, carboxílas e carbonilas de vários tipos (ROCHA & ROSA, 2003).

A presença de grupos carboxílicos, fenólicos e carbonílicos conferem às SHA uma alta capacidade de complexação de íons metálicos. Este comportamento químico influencia significantemente o transporte, distribuição e acumulação de metais no ambiente.

4. Estudo dos parâmetros que influenciam na adsorção de cátions metálicos pelas membranas celulósicas e filtros de papel organomodificados

4.1 Membrana polimérica preparada pelo processo de inversão de fase

A Figura 13 ilustra a complexação dos cátions metálicos (Cd(II), Cu(II), Mn(II) e Ni(II)) em pH 5,0, geralmente o pH encontrado para águas naturais ricas em hidrocolóides ricos em materiais húmicos, pela membrana polimérica em função do tempo. A partir dos valores de remoção pode-se observar a seguinte ordem

crescente da capacidade de retenção pela membrana: Ni(II), Mn(II), Cu(II) e Cd(II). Também se verifica para todos os cátions metálicos uma baixa capacidade de retenção, sendo o Cd(II), o cátion que apresentou maior retenção, cerca de 25 %.

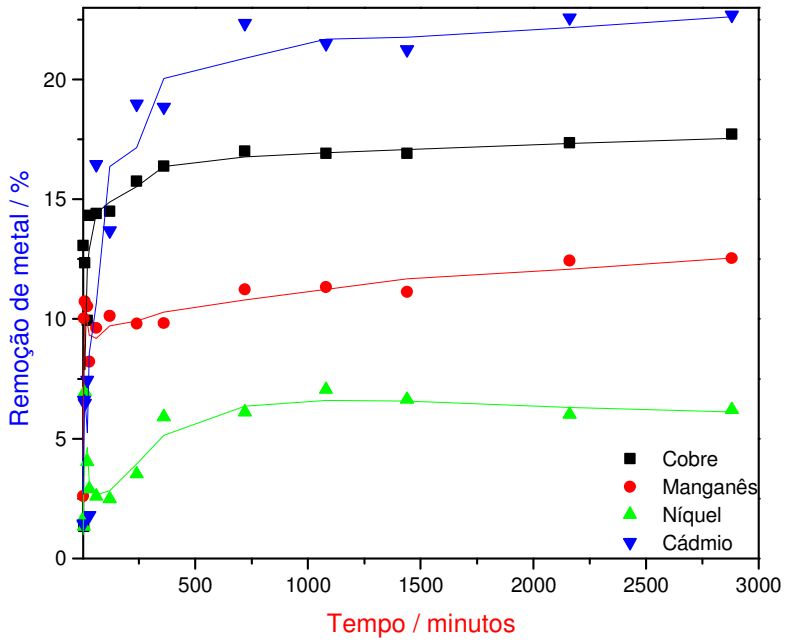


Figura 13 – Remoção de cátions metálicos (Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II)) pela membrana polimérica modificada em função do tempo. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} dos cátions Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II), uma membrana polimérica modificada, pH 5,0, 0-48 horas e agitação mecânica.

A partir dos resultados obtidos e foi feito o tratamento cinético (ROCHA, *et al.*, 2000, BURBA & VAN DEN BERGH, 2004) mostrado na Figura 14, (onde C_L é a concentração do íon no equilíbrio e C é a concentração do íon em cada alíquota) foi possível estimar o tempo necessário para o equilíbrio entre as espécies metálicas e a membrana polimérica na ausência de matéria orgânica. Os tempos de equilíbrio indicam uma cinética lenta para os íon Mn(II) e Ni(II) (305 e 435 minutos, respectivamente) e mais rápidas para Cu(II) e Cd(II) (101 e 219 minutos, respectivamente).

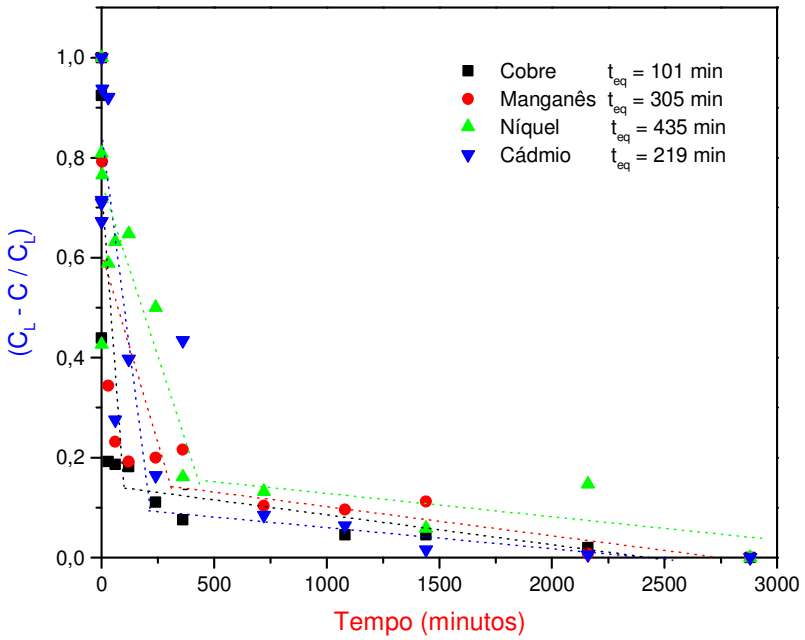


Figura 14 – Estudo cinético das interações entre os cátions metálicos e a membrana polimérica modificada. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} dos cátions Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II), uma membrana polimérica modificada, pH 5,0, agitação mecânica e tempo de complexação de 0-48 horas.

Foi calculado o coeficiente de distribuição (Kd) (mL g^{-1}) das espécies metálicas na membrana polimérica e na solução, através da seguinte Equação (1):

$$Kd = \frac{C_{comp}}{C_{sol}} \qquad (1)$$

onde C_{comp} = analito complexado na membrana polimérica (mg g^{-1}) e C_{sol} = analito em solução (mg mL^{-1}) (ROCHA, TOSCANO & CARDOSO, 1997).

O coeficiente de distribuição permite a obtenção de informações relativas à afinidade das espécies metálicas presentes na solução em relação a grupos reativos de um suporte sólido (no caso, a membrana polimérica). A Tabela 6 mostra para diferentes tempos de complexação, os valores de Kd para os cátions estudados. Os maiores valores de Kd observados para Cd(II) (9,78 10^2) e Cu(II) (71,8 10^2) indicam a maior afinidade desses cátions pelos grupos reativos presentes na membrana polimérica organomodificada.

Tabela 6 – Valores de coeficientes de distribuição (Kd) dos cátions metálicos, para a membrana polimérica modificada, obtidos no equilíbrio. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} dos íons metálicos Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II), uma membrana polimérica modificada, pH 5,0, agitação mecânica e tempo de complexação 48 horas.

Cátions metálicos	**Coeficiente de distribuição - K_d (mL g^{-1})**
Cádmio	$9,78 \times 10^2$
Cobre	$7,18 \times 10^2$
Manganês	$4,78 \times 10^2$
Níquel	$2,11 \times 10^2$

A Figura 15 compara a capacidade de retenção dos cátions metálicos em diferentes valores de pH após 24 horas de equilíbrio. Observa-se que a membrana polimérica apresentou capacidades de complexação que variaram de 9 a 18% para o Cu(II), com valores maiores em pH 5,0 e 6,0. Já o Mn(II) apresentou valores de retenção aproximadamente constantes (10 %) e independentes do pH, com um pequeno aumento em pH 4,0 (14 %). Ni(II) apresentou valores crescentes de pH de 3,0 a 6,0, variando de 3 a 9,5% de remoção e em pH 7,0, apresentou um decréscimo para cerca de 1% de íon metálico retido. Já o íon Cd(II) apresentou valores de retenção com uma variação de 5 a 20%, com um máximo em pH 5,0. Esta influência provavelmente está associada à formação de hidroxo-complexos em detrimento dos aquo-complexos formados pelos cátions metálicos em função da variação do pH.

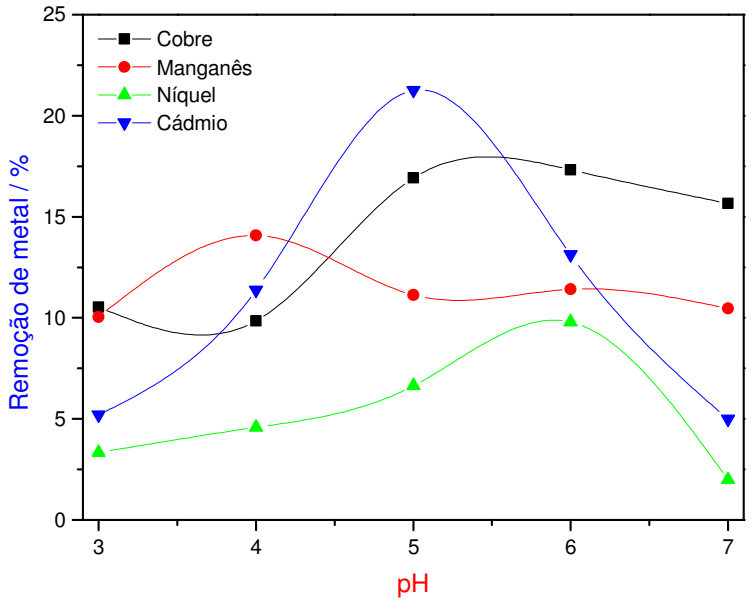


Figura 15 – Remoção de cátions metálicos pela membrana polimérica modificada após tempo de complexação de 24 horas, para diferentes valores de pH. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} de Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II), uma membrana polimérica modificada, valores de pH 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0, agitação mecânica e tempo de complexação de 24 horas.

O principal inconveniente na utilização das membranas poliméricas preparadas para estudos de labilidade de cátions metálicos, refere-se à sua baixa capacidade de retenção, que está provavelmente associada à ineficiência do processo de organomodificação. A presença do plastificante, adicionado no processo de preparação da membrana para aumentar sua resistência mecânica, pode ter provocado o recobrimento de parte dos grupos aminos ancorados durante o processo de organomodificação, impedindo a complexação das espécies metálicas da solução pela membrana.

Devido a baixa resistência mecânica, mesmo com a adição de plastificante, aliada a baixa capacidade de retenção dos íons metálicos pela membrana polimérica preparada, optou-se pelo estudo da organomodificação de filtros de papel comercial visando o aumento da capacidade de retenção, e conseqüentemente viabilizando sua aplicação em procedimentos "*in-situ*" para caracterização da labilidade de espécies metálicas em sistemas aquáticos.

4.2 Filtros de papel organomodificados

4.2.1 Influência do tempo na adsorção de cátions metálicos

O conhecimento do tempo de complexação necessário para a interação entre os cátions e o filtro de papel organomodificado é um importante parâmetro a ser estudado visando avaliar a labilidade de cátions metálicos em sistemas aquáticos. A Figura 16 ilustra a remoção de cátions metálicos (Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Mn(II)) no filtro de papel em pH 5,0, em função do tempo. A partir dos resultados obtidos verifica-se a seguinte ordem decrescente de afinidade dos cátions metálicos pelo filtro de papel preparado: Cu>>Cd>Ni>Mn. Em relação aos resultados de retenção obtidos pela membrana polimérica estudada (item 4.1, pág. 50-54), observa-se maior eficiência na retenção pelo filtro de papel organomodificado conforme mostra a Tabela 7. Esta maior eficiência provavelmente está associada ao maior número de grupamentos amino ancorados no filtro de papel em relação à membrana polimérica. Isto ocorre provavelmente, pois, durante a organomodificação é possível o ancoramento dos grupos nas duas faces do papel enquanto, na preparação da membrana polimérica, devido à separação de fases em camada suporte e camada filtrante, apenas nesta última ocorre a organomodificação. Outro aspecto que deve ser levado em consideração é que devido à resistência mecânica do filtro de papel, não é necessária a utilização de plastificantes durante sua preparação, ao contrário do que ocorre na preparação da membrana polimérica.

O comportamento obtido na retenção dos cátions metálicos pode ser mais ou menos explicado pela classificação de ácidos/bases por Pearson (1974). Este propôs uma teoria de afinidade através das características duras/moles de ligantes e espécies metálicas. Em geral, espécies tendo eletronegatividade relativamente alta são duras e aquelas com eletronegatividade baixa são moles. O 3-APTS possui maior característica de base dura devido à presença do grupo $-NH_2$, que preferencialmente interage com íons metálicos com características de ácido duro, Mn(II), ou ácidos intermediários (duros/moles) como Cu(II) e Ni(II) e não apresentaria afinidade por ácidos moles, como é o caso do Cd(II).

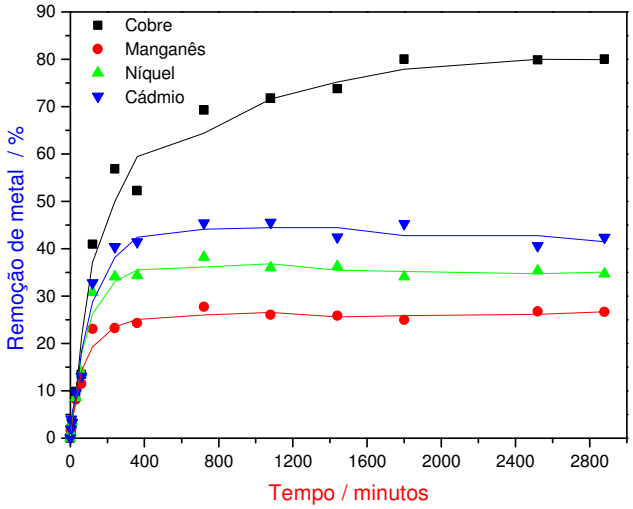


Figura 16 – Remoção de cátions metálicos (Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II)) pelo filtro de papel modificado em função do tempo. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} dos cátions Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II), um filtro de papel modificado, pH 5,0 e agitação mecânica.

Tabela 7 – Comparação da remoção de cátions metálicos pela membrana polimérica e filtro de papel organomodificados.

Cátions Metálicos	Remoção de metais (%)	
	Membrana polimérica	Filtro de papel
Cu(II)	17,7	80,0
Mn(II)	12,5	26,6
Ni(II)	6,2	34,7
Cd(II)	22,7	42,3

A partir dos resultados obtidos e do tratamento cinético (Figura 17), foi possível estimar o tempo de equilíbrio (t_{eq}) necessário para as interações entre espécies metálicas e o filtro de papel na ausência de matéria orgânica. Os tempos de equilíbrio indicaram uma cinética lenta para todos os cátions metálicos (Ni(II) = 142, Mn(II) = 151 e Cd(II) = 194 minutos), especialmente para o íon Cu(II) (504 minutos). Quando comparados os resultados de tempo de equilíbrio da complexação dos cátions metálicos pelo filtro de papel (Figura 17) e da membrana polimérica (Figura 14, pág. 52), observaram-se menores t_{eq} para a membrana polimérica (Cu(II) = 101, Mn(II) = 305, Ni(II) = 435, Cd(II) = 219 minutos). Isto

provavelmente ocorre devido ao menor número de sítios complexantes ancorados na superfície da membrana, gerando a saturação dos grupos reativos em tempos menores.

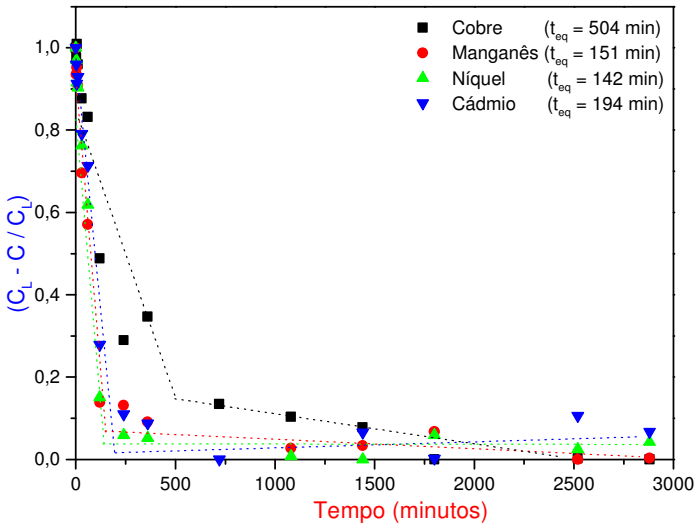


Figura 17 – Estudo cinético das interações entre os cátions metálicos e a filtro de papel modificado Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} dos cátions Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Mn(II), um filtro de papel modificado, pH 5,0 e agitação mecânica.

As características da complexação entre cátions metálicos e filtro de papel por meio do coeficiente de distribuição em função do tempo está mostrado na Tabela 8. Os valores de Kd, calculados através da equação 1 (pág. 52), apresentaram a seguinte ordem crescente: Mn<Ni<Cd<<Cu.

Os valores de coeficiente de distribuição, entre 10^2 e 10^3, apresentam um aumento em função do tempo para todos os íons metálicos estudados devido à transferência das espécies metálicas presentes em solução para os grupos reativos no filtro de papel organomodificado. O comportamento observado para os filtros de papel foi semelhante ao observado para a membrana polimérica, com Cd(II) (1,24 10^3) e Cu(II) (6,79 10^2) apresentando valores maiores e Mn(II) (6,16 10^2) e Ni(II) (9,01 10^2) menores valores de Kd.

Os resultados referentes à complexação pelos sítios ativos com os cátions metálicos em estudo para o filtro de papel obedeceram à série de Irving-Williams (HUHEEY *et al.*, 1993). Já para os resultados de retenção referentes à membrana polimérica, esse comportamento não foi observado, ocorrendo uma pequena inversão entre Cd(II) e Cu(II). A série de Irving-Williams é uma correlação utilizada

para explicar a estabilidade de complexos metálicos, em função da variação do raio iônico dos íons pelo preenchimento dos orbitais t_2g e eg, sendo que quanto menor o raio iônico maior a estabilidade do complexo formado. A série apresenta a seguinte ordem de estabilidade em relação ao íon metálico: Mn(II)<Ni(II)<Cd(II)<Cu(II).

Tabela 8 – Valores de coeficientes de distribuição (Kd) dos cátions metálicos, para o filtro de papel modificado, obtidos no equilíbrio. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} dos íons metálicos Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II), um filtro de papel modificado, pH 5,0, agitação mecânica e tempo de complexação 48 horas.

Cátions metálicos	Coeficiente de distribuição - K_d ($mL\ g^{-1}$)
Cobre	$6,80 \times 10^3$
Cádmio	$1,24 \times 10^3$
Níquel	$9,01 \times 10^2$
Manganês	$6,16 \times 10^2$

4.2.2 Influência do pH na complexação de cátions metálicos pelo filtro de papel modificado

As Figuras 18-21 mostram a complexação dos cátions metálicos Cd, Cu, Mn e Ni em função do tempo para diferentes valores de pH (3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e 7,0). Também se observa que o pH influencia no processo de complexação de cátions pelo filtro de papel, variando de acordo com a espécie metálica estudada.

Os valores de remoção dos cátions metálicos mostraram similiaridade para os cátions metálicos em função do tempo. A complexação de Mn(II), Ni(II) e Cd(II) para os diferentes valores de pH, mostra um comportamento semelhante, com a seguinte seqüência crescente de capacidade de complexação em função do pH: 3<4<5<6 = 7. Já para o íon Cu(II) a ordem verificada foi: 3<<4<7<5=6. Estes comportamentos estão provavelmente associados à variação das espécies de hidroxo-complexos formados em função do pH que facilita a mobilidade em solução, a difusão através da membrana e conseqüentemente a complexação do íon metálico pelo filtro de papel. Também em baixos valores de pH, provavelmente ocorre a protonação do grupo amino, provocando a repulsão de espécies iônicas e dificultando o processo

de interação entre os íons metálicos e o filtro de papel. Na literatura, superfícies modificadas com reagentes contendo o grupo terminal – NH_2, apresentaram protonação dos grupos amino abaixo de pH 4,5 e o pKa estimado foi de 3,9 (VEZENOV *et al.*, 1997).

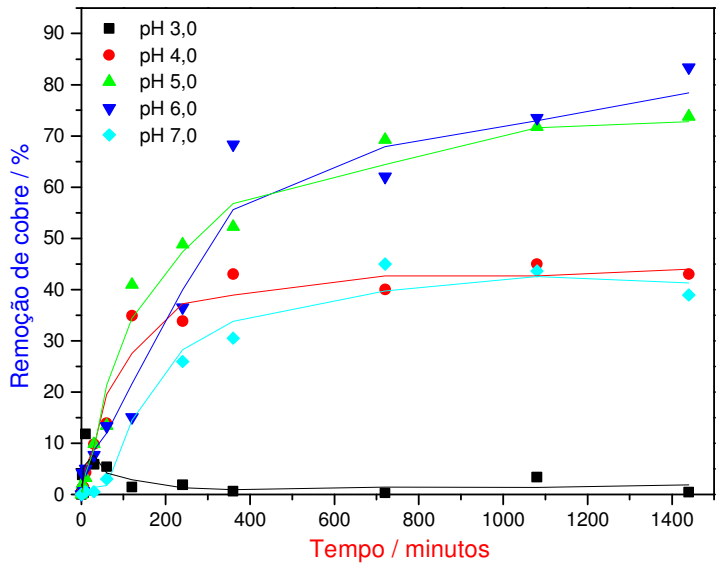


Figura 18 – Remoção de cobre pelo filtro de papel modificado em função do tempo, para diferentes valores de pH. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} de Cu(II), um filtro de papel modificado valores de pH 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 e agitação mecânica.

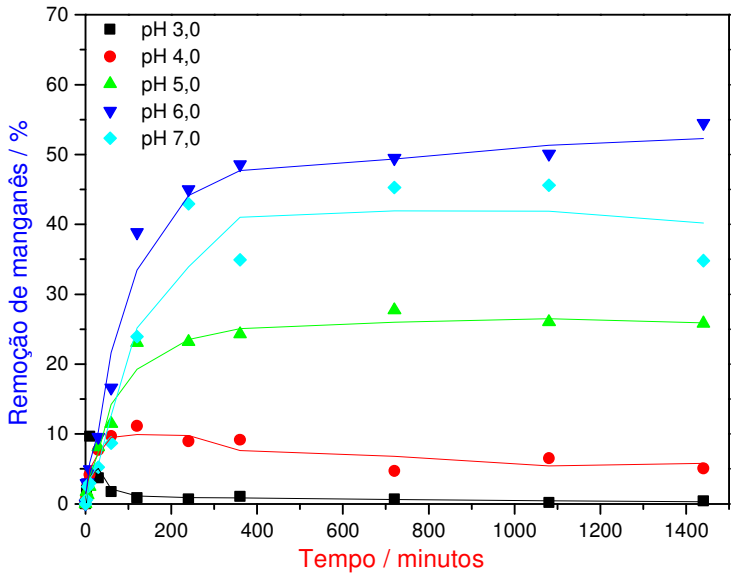


Figura 19 – Remoção de manganês pelo filtro de papel modificado em função do tempo, para diferentes valores de pH. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} de Mn(II), um filtro de papel modificado, valores de pH 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 e agitação mecânica.

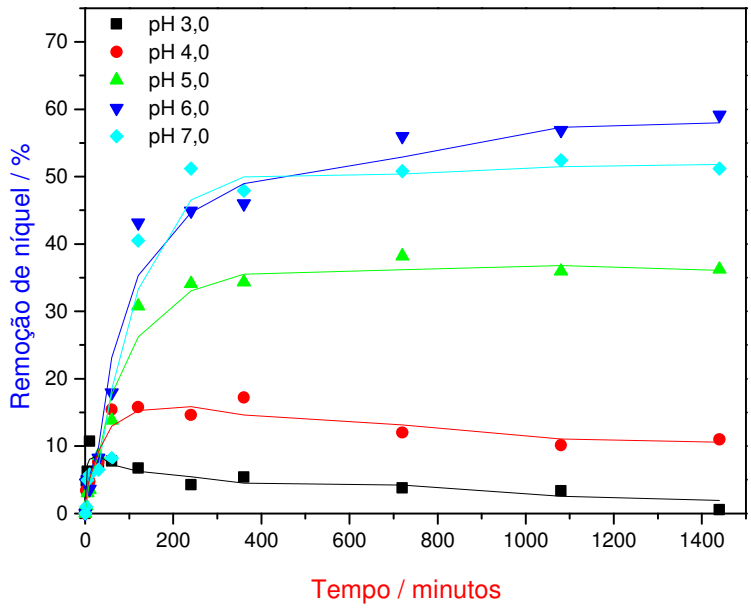


Figura 20 – Remoção de níquel pelo filtro de papel modificado em função do tempo, para diferentes valores de pH. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} de Ni(II), um filtro de papel modificado, valores de pH 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 e agitação mecânica.

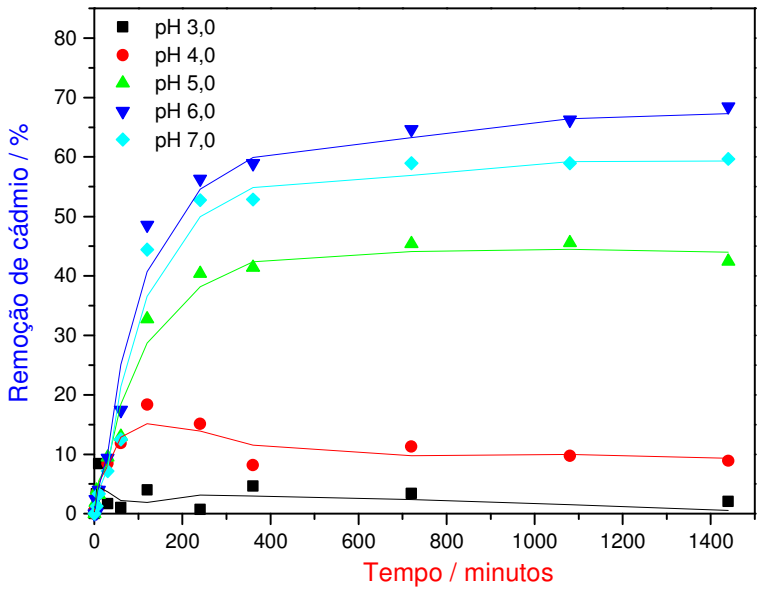


Figura 21 – Remoção de cádmio pelo filtro de papel modificado em função do tempo, para diferentes valores de pH. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} de Cd(II), um filtro de papel modificado, valores de pH 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 e agitação mecânica.

A Figura 22 compara a capacidade de complexação dos cátions metálicos observada para um tempo de contato de 24 horas, em diferentes valores de pH. A capacidade de complexação entre Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Mn(II) e o filtro de papel,

apresentou valores baixos em pH 3,0 (de 0 a 5 %) e maiores em pH 6,0 (55 a 82 %). Comparando a Figura 22 com a Figura 15 (pág. 54), que se refere à remoção de íons metálicos pela membrana polimérica, observa-se que o comportamento da remoção de metal pelo filtro de papel apresentou um comportamento uniforme, com o aumento do pH, para os cátions estudados. O mesmo não ocorreu para o estudo com a aplicação da membrana polimérica, onde cada íon metalálico teve um comportamento distinto com o aumento do pH.

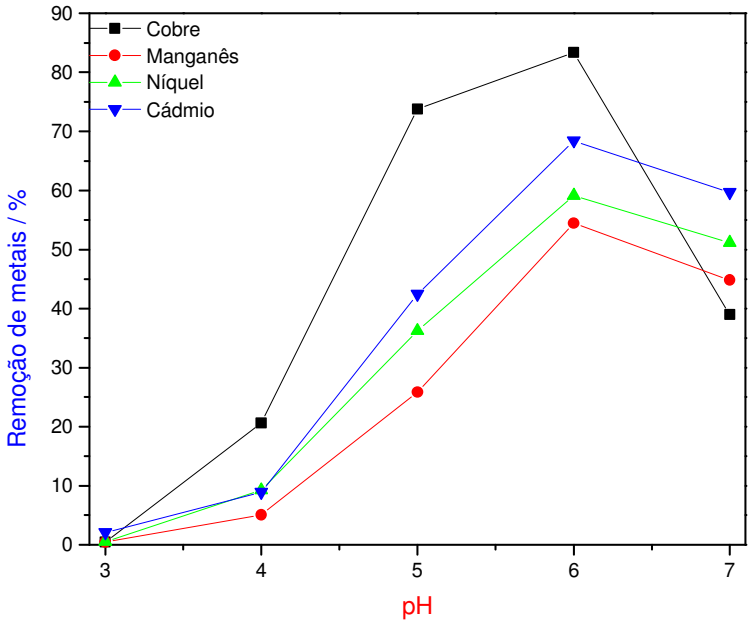


Figura 22 – Remoção de cátions metálicos pelo filtro de papel modificado após tempo de complexação de 24 horas, para diferentes valores de pH. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Mn(II), um filtro de papel modificado, valores de pH 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0, agitação mecânica e tempo de complexação de 24 horas.

4.2.3 Estudo das isotermas de adsorção em função da concentração de metal e do pH da solução

A capacidade de adsorção de cátions pela superfície do papel de filtro organomodificado em soluções aquosas, está baseada no par de elétrons livres presentes no átomo de nitrogênio, a qual é uma boa base de Lewis. Esta capacidade de adsorção foi avaliada pelo comportamento de isotermas para os cátions em estudo.

Quantitativamente, a adsorção pode ser expressa por parâmetros como C_s, (concentração do soluto na solução, quando estabelece o equilíbrio de adsorção) e N_f (número de mols de metal adsorvido, para 1 g do filtro de papel). Do ponto de

vista experimental, o valor de N_f foi obtido do número inicial de moles de cátion (n_i) adicionado ao sistema e este no equilíbrio (n_s) para a massa do filtro de papel em gramas (m), aplicando a seguinte expressão: $N_f = (n_i - n_s) / m$. As isotermas de adsorção são mostradas na Figura 23.

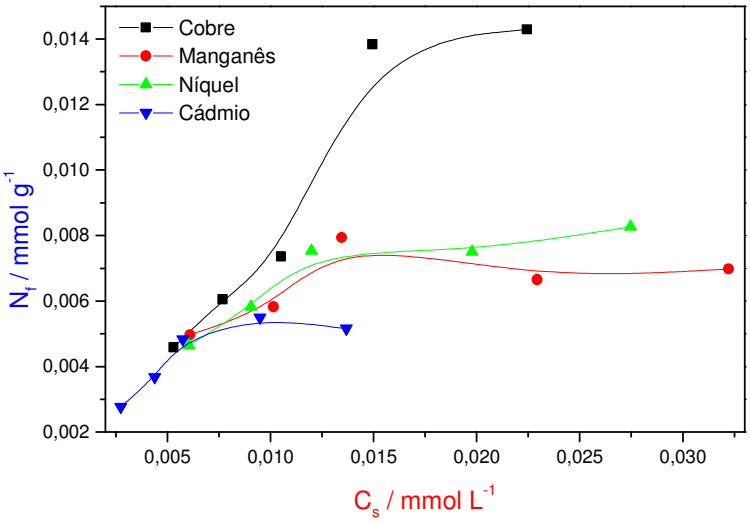


Figura 23 – Isotermas de adsorção de cátions metálicos pelo filtro de papel modificado no tempo de equilíbrio. Condições: 250 mL de solução multielementar contendo concentrações variadas de Cu(II), Mn(II), Ni(II) e Cd(II), um filtro de papel modificado, pH 5,0 agitação mecânica, tempo de complexação de 12 horas e temperatura ambiente.

A parte inicial da isoterma indica que, nessa região a adsorção é praticamente proporcional às concentrações de equilíbrio, com baixos valores para os parâmetros N_f e C_s. Nessas condições, existem consideráveis porções de superfície sorvente que ainda permanecem livres. Com o aumento da concentração do metal, a quantidade do material adsorvido na superfície sólida tende a um valor constante. Nessa situação, os sítios de adsorção na superfície do material sorvente encontram-se completamente saturados e a quantidade de substância sorvida não depende mais da concentração do metal.

Langmuir em 1918, a fim de explicar fenômenos de adsorção, considerou que as moléculas adsorvidas fixavam-se na superfície do sorvente em sítios definidos e localizados, onde cada sítio permitiria apenas uma entidade adsorvida e a energia correspondente seria a mesma em todos os sítios da superfície. Esse tipo de adsorção ocorre sempre que, uma quantidade adsorvida atinge um valor máximo a uma determinada concentração e permanece constante. O processo completo de adsorção pode ser descrito quantitativamente por meio de isotermas de adsorção, que a temperatura constante, fornece dados relacionados à quantidade adsorvida

(N_f) e a concentração do soluto (C_s), depois de estabelecido o equilíbrio (BRITTO, 2005).

A linearização das isotermas de adsorção foi feita com a aplicação da Equação de Langmuir (2), apresentada a seguir:

$$\frac{C_S}{N_f} = \frac{C_s}{N_s} + \frac{1}{N_S k} \qquad (2)$$

Onde C_s é a concentração em solução no equilíbrio (mmol L^{-1}), N_f foi definido anteriormente (mmol g^{-1}), N_s é a quantidade máxima de soluto adsorvido por grama de superfície sorvente (mmol g^{-1}), que depende do número de sítios de adsorção e k é a medida de intensidade de adsorção, diretamente relacionada com uma constante de equilíbrio (mol L^{-1}). A linearização das isotermas de adsorção foram plotadas como apresentado na Figura 24.

O gráfico de C_s/N_f plotadas em função de C_s, resulta numa reta de coeficiente angular 1/Ns e coeficiente linear $1/(N_s k)$, sendo possível calcular os valores das constantes k e N_s para cada interação superfície-cátion.

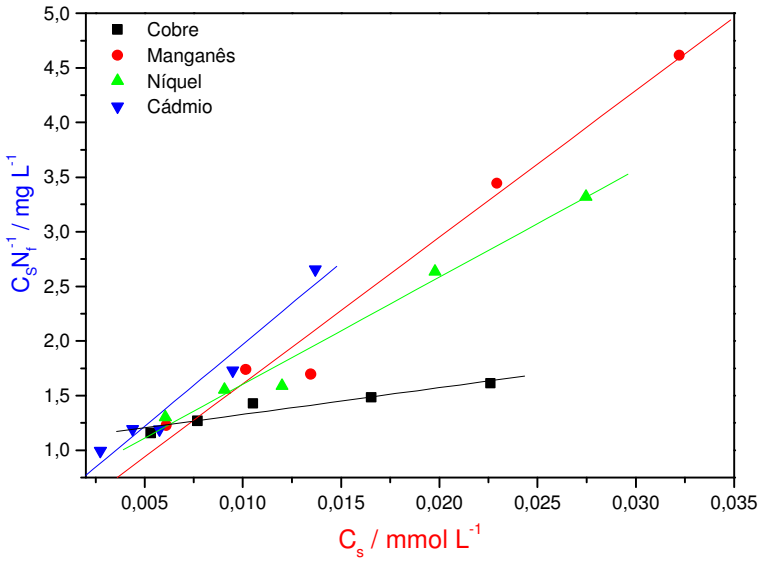


Figura 24 - Isotermas linearizadas de adsorção de cátions metálicos pelo filtro de papel modificado no tempo de equilíbrio em pH 5,0.

A partir dos resultados apresentados na Figura 24, obtidos pelas isotermas linearizadas de adsorção de cátions metálicos em pH 5,0, observa-se comportamento distinto para cada íon metálico. Verifica-se maior adsorção em mmols Cu(II), Ni(II), Mn(II) e Cd(II), respectivamente, por grama de adsorvente

quando observa-se os valores de Ns (Tabela 9, pág. 67). Ou seja, Cd(II) e Mn(II) são os cátions que apresentam menor quantidade de grupos internos acessíveis à sua retenção no papel de filtro.

Comparando a capacidade de retenção com os dados de BRITO (2005), a qual estudou a retenção de metais por sílicas organomodificadas, os valores são bem mais baixos. Porém, considerando as baixas concentrações de metais originalmente presentes em sistemas aquáticos, o papel de filtro organomodificado apresenta-se como um suporte adequado.

As formas linearizadas das isotermas permitem calcular os valores de intensidade de adsorção, onde a constante, k, apresentou valores elevados para todos os complexos suportados. Pode-se admitir que a constante k é proporcional ao valor da constante de equilíbirio. De acordo com a ordem de grandeza da constante k, sugere-se que os complexos formados são termodinamicamente estáveis, apoiado pelos valores de coeficientes de correlação das retas, confirmando o modelo de adsorção proposto.

Comparando-se os valores de k, para os íons metálicos, observa-se que em pH 5,0 o Mn(II) forma complexos bem mais estáveis com o filtro de papel em relação a Ni(II) e Cd(II). Já pelo valor de k para Cu(II), verifica-se baixa estabilidade do complexo.

A influência do pH na capacidade máxima de adsorção dos metais pelo filtro de papel modificado foi avaliada para cada íon metálico estudado, como mostram as Figuras 25 a 29.

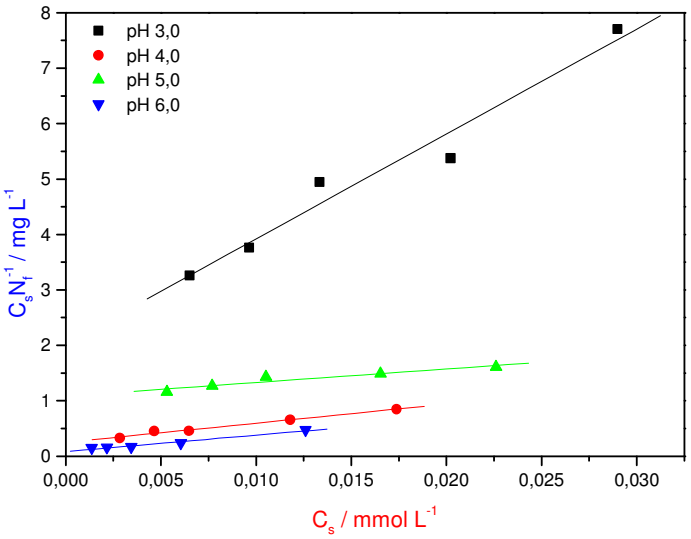


Figura 25 - Isotermas linearizadas de adsorção de cobre pelo filtro de papel modificado no tempo de equilíbrio.

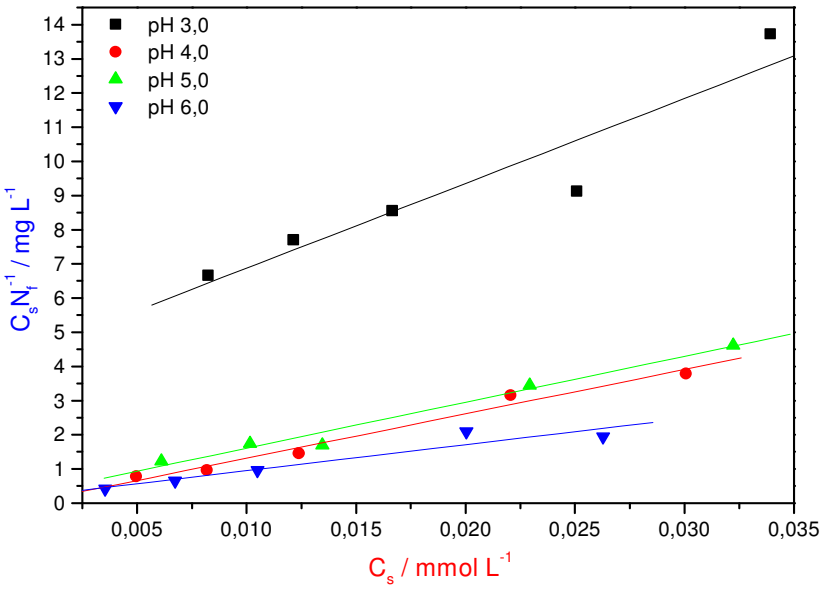


Figura 26 - Isotermas linearizadas de adsorção de manganês pelo filtro de papel modificado no tempo de equilíbrio.

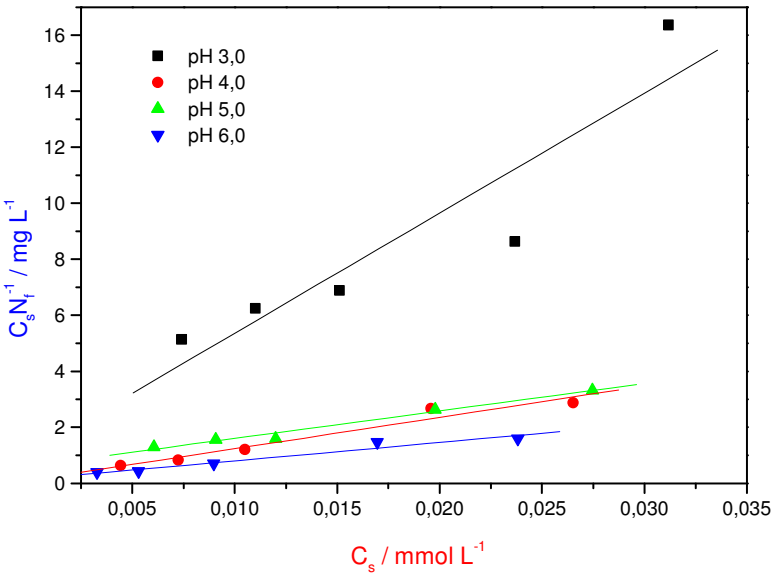


Figura 27 - Isotermas linearizadas de adsorção de níquel pelo filtro de papel modificado no tempo de equilíbrio.

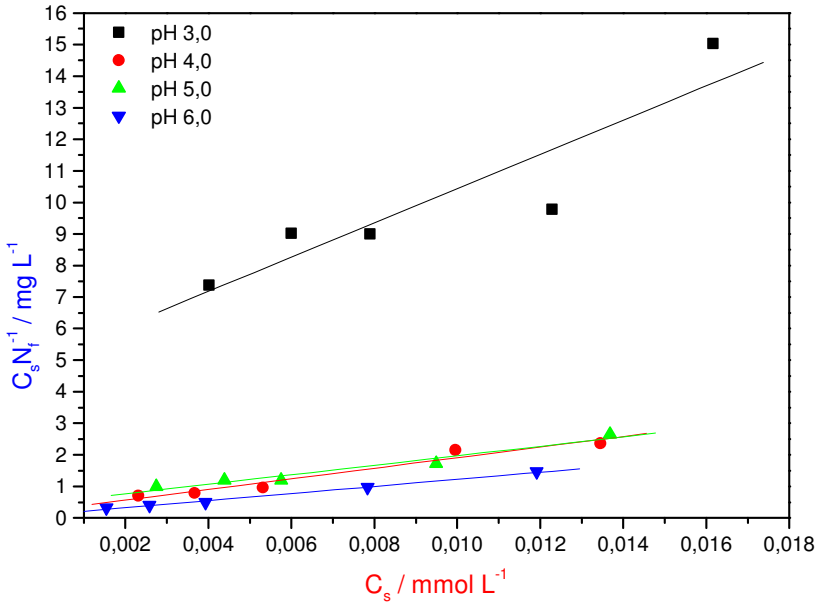


Figura 28 – Isotermas linearizadas de adsorção de cádmio pelo filtro de papel modificado no tempo de equilíbrio.

A Figura 29 representa a capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos pelo filtro de papel modificado em função da variação do pH.

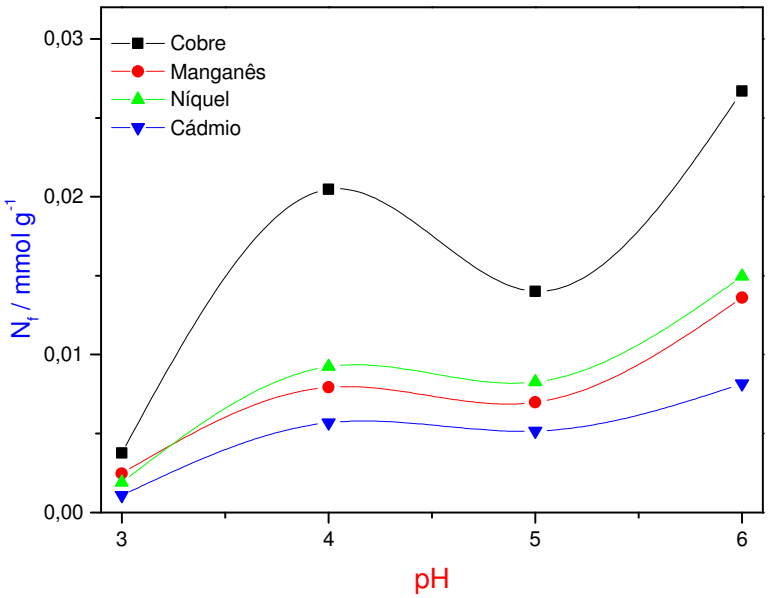


Figura 29 – Número de mols de íon adsorvido em 1 g do filtro de papel modificado no tempo de equilíbrio, em função do pH. Condições: 250 mL de solução multielementar contendo 2,0 mg L^{-1} de Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Mn(II), um filtro de papel modificado, pH 3,0, 4,0, 5,0 e 6,0 agitação mecânica, tempo de complexação de 12 horas, temperatura ambiente.

A Tabela 9 representa os parâmetros calculados, usando a Equação de Langmuir, da adsorção em solução (N_s) dos cátions metálicos estudados sobre o filtro de papel modificado.

Tabela 9 - Parâmetros calculados para adsorção em solução de espécies metálicas.

Cátions Metálicos	pH	1/Nsk	1/Ns	N_s (mmol g^{-1}) (10^{-3})	k (10^3)
Cu(II)	3,0	2,03	189,23	5,28	0,09
	4,0	0,25	34,38	29,09	0,14
	5,0	1,08	26,46	37,80	0,02
	6,0	0,08	29,57	33,82	0,35
Mn(II)	3,0	4,39	248,32	4,03	0,06
	4,0	0,02	129,77	7,71	7,77
	5,0	0,03	134,12	7,46	5,00
	6,0	0,18	76,23	13,12	0,42
Ni(II)	3,0	1,07	428,60	2,33	0,40
	4,0	0,12	111,88	8,94	0,96
	5,0	0,62	98,12	10,19	0,16
	6,0	0,15	65,42	15,28	0,44
Cd(II)	3,0	5,01	542,56	1,84	0,11
	4,0	0,23	167,96	5,95	0,73
	5,0	0,47	149,88	6,67	0,32
	6,0	0,10	112,17	8,91	1,10

A partir dos dados da Tabela 9 e Figura 29 foi possível estimar a máxima retenção de cátions pelo papel de filtro em diferentes valores de pH. Observa-se nitidamente o aumento da adsorção com o aumento do pH. Provavelmente isto ocorre, pois em valores de pH mais baixos os grupos reativos do filtro de papel podem apresentar-se protonados, conforme discutido (PRADO & AIROLDI, 2000). O elevado valor de Nf observado para o Cu(II) em pH 6,0 possivelmente está associado à hidrólise do cátion neste pH. O modelo de Langmuir prevê que Nf torna-se igual, ou próximo a Ns (capacidade de adsorção do adsorvente), no ponto de saturação da superfície (BRITTO, 2005).

4.3 Influência do pH, característica e concentração da matéria orgânica no estudo da labilidade de cátions metálicos utilizando filtros de papel organomodificados

Os parâmetros tempo e concentração de matéria orgânica foram estudados em relação à labilidade de espécies metálicas, utilizando-se o filtro de papel. Os resultados obtidos foram importantes para avaliação em laboratório de como os parâmetros em estudo influenciarão nas medidas "*in-situ*", a serem feitas durante o desenvolvimento da metodologia a ser proposta.

As características estruturais da MON, especialmente das SHA (principal fração), influencia diretamente na labilidade de íons metálicos em recursos hídricos. Assim, foram estudadas amostras de SHA extraídas de amostras de água coletadas em duas regiões distintas, localizadas em afluentes dos rios Itapanhaú e Ribeira de Iguape, para verificar a influência da característica das SHA na labilidade de cátions metálicos.

O tempo é um parâmetro que influencia a reatividade de cátions metálicos complexados com a matéria orgânica natural devido aos possíveis processos de transformação que ocorrem com as espécies complexadas recém-formadas. Qualitativamente os íons metálicos recentemente ligados as SHA são preferencialmente complexados por grupos funcionais de maior acessibilidade na macromolécula (BURBA *et al.*, 1994). Ao longo do tempo, parte dos íons metálicos pode migrar para sítios ligantes mais internos da macromolécula orgânica. Este rearranjo dos íons metálicos na macromolécula húmica flexível aumenta o grau de condensação macromolecular tornando os metais complexados com sítios mais internos menos lábeis (ROCHA & ROSA, 2003).

A influência do tempo de complexação também definida como processo de envelhecimento ("ageing") sobre a labilidade dos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Mn(II) para as SHA extraídas de amostra de água coletada em afluente no rio Itapanhaú (SHA-Itapanhaú) é mostrada na Figura 30. Os diferentes tempos de equilíbrio observados para os íons em estudo estão associados às suas diferentes afinidades pelos grupos reativos das SHA e do filtro de papel organomodificado (Mn(II) = 240, Ni(II) = 360, Cd(II) = 360 e Cu(II) = 720 minutos).

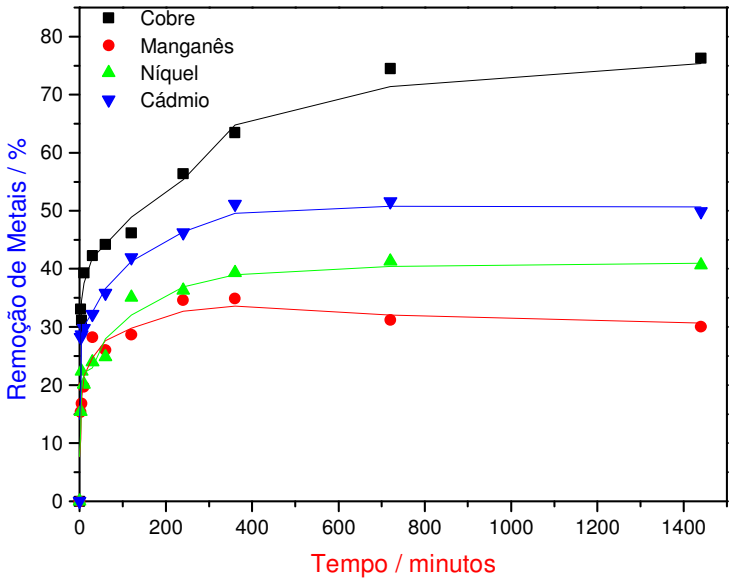


Figura 30 – Influência do tempo na labilidade relativa de íons metálicos. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} dos cátions Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II), concentração de SHA-Itapanhaú 15 mg L^{-1}, filtro de papel modificado, pH 5,0 e agitação mecânica.

Já as SHA extraídas de amostra de água coletada em afluente do Rio Ribeira de Iguape (SHA-Ribeira de Iguape), mostrou aumento da capacidade de complexação com o aumento do tempo, apresentando equilíbrio em 720 minutos para o Cu(II), e 360 minutos para Mn(II), Ni(II) e Cd(II). A partir dos resultados obteve-se a seguinte ordem crescente de capacidade de complexação: Mn<Ni=Cd<<Cu, conforme mostra a Figura 31.

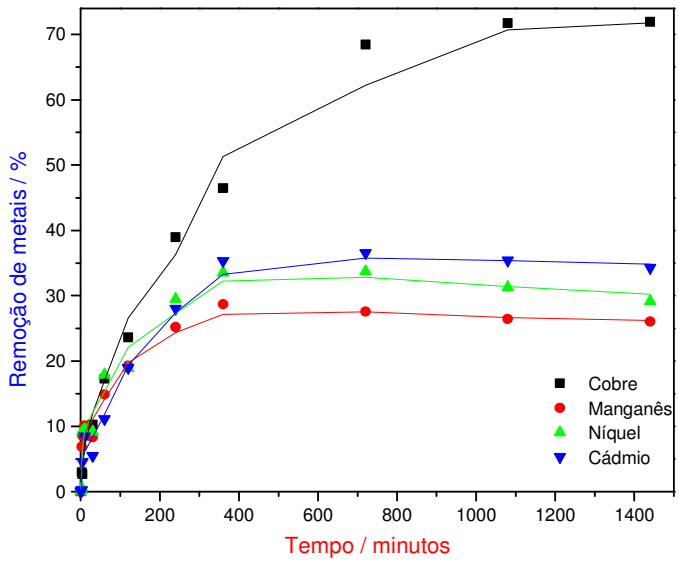


Figura 31 – Influência do tempo na labilidade relativa de íons metálicos. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} dos cátions Cu(II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II), concentração de SHA-Ribeira de Iguape 15 mg L^{-1}, filtro de papel modificado, pH 5,0 e agitação mecânica.

A Tabela 10 compara os tempos de equilíbrio e a remoção de cátions metálicos no estudo da labilidade de espécies metálicas pelas SHA-Itapanhaú e SHA-Ribeira de Iguape. A remoção de cátions metálicos pelo filtro de papel modificado na presença de SHA-Ribeira de Iguape foi menor que a remoção de cátions na presença de SHA-Itapanhaú. Na presença de SHA-Itapanhaú, o Mn(II) alcançou o equilíbrio mais rapidamente que os outros íons, em 240 minutos. Já na presença de SHA-Ribeira de Iguape o t_{eq} foi maior para este íon, enquanto para os demais íons (Cu(II), Mn(II) e Cd(II)) não houve alteração nos valores de t_{eq}. Estes resultados confirmam a hipótese de que a labilidade de espécies metálicas é fortemente influenciada pelas características da MON, a qual forma complexos de diferentes estabilidades para cada espécie metálica.

Tabela 10 - Comparação entre as porcentagens de remoção de cátions metálicos e tempos de equilíbrio pelo filtro de papel organomodificado na presença de SHA-Itapanhaú e SHA-Ribeira de Iguape. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} dos cátions Cu, Cd, Mn e Ni, filtro de papel organomodificado, pH 5,0, 15 mg L^{-1} de SHA e agitação mecânica.

Cátions Metálicos	Remoção de metais (%)		Tempo de equilíbrio (minutos)	
	SHA-Itapanhaú	SHA-Ribeira de Iguape	SHA-Itapanhaú	SHA-Ribeira de Iguape
Cu(II)	76,2±0,7	71,9±0,5	720	720
Mn(II)	30,1±0,5	26,0±0,3	240	360
Ni(II)	40,7±0,7	29,1±0,4	360	360
Cd(II)	49,8±0,6	34,3±0,5	360	360

A capacidade de complexação dos íons metálicos pelas SHA e a estabilidade termodinâmica de suas espécies variam consideravelmente em função de diferentes parâmetros experimentais (PERDUE, 1998). A estabilidade termodinâmica e a cinética de complexos SHA-metal é altamente dependente da razão massa de metais/massa de SHA e da capacidade de complexação da SHA (ROCHA & ROSA, 2003; BURBA *et al.*, 1994).

Em princípio, a troca de íons metálicos entre o filtro de papel e a fração metálica lábil de complexos macromoleculares com SHA-metal pede ser descrita pelo seguinte equilíbrio:

$$\text{SHA-M} \overset{K_{SHA}}{\leftrightarrow} \text{SHA+M+filtro de papel} \overset{K_{filtro\ de\ papel}}{\leftrightarrow} \text{M-filtro de papel}$$

Onde: SHA-M indica as espécies formadas entre os íons metálicos e a SHA e M-filtro de papel indica as espécies formadas entre o íon metálico e o filtro de papel.

Assim, as concentrações das espécies SHA-M e M-filtro de papel, governadas pelas respectivas constantes de equilíbrio K_{SHA} e $K_{filtro\ de\ papel}$, podem ser deslocadas para SHA-M em função do aumento da concentração de substâncias húmicas aquáticas. Este importante parâmetro discutido na literatura (BURBA *et al.*, 1994) influencia fortemente na labilidade de frações metálicas complexadas por SHA.

O comportamento da labilidade dos íons metálicos estudados foi distinto na presença de substâncias húmicas extraídas das amostras coletadas nos dois diferentes pontos de coleta, como está resumido na Tabela 11.

Tabela 11 – Comparação entre as porcentagens de cátions metálicos complexados pelo filtro de papel organomodificado na ausência e presença de diferentes concentrações de substâncias húmicas aquáticas (15-60 mg L^{-1}) após 24 horas. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} dos cátions Cu, Cd, Mn e Ni, ausência e presença de diferentes concentrações de SHA-Itapanhaú e SHA-Ribeira de Iguape (15, 30 e 60 mg L^{-1}), filtro de papel organomodificado, pH 5,0 e agitação mecânica.

[SHA] (mg L^{-1})	Remoção de metais (%)							
	Ribeira de Iguape				Itapanhaú			
	Cu	Mn	Ni	Cd	Cu	Mn	Ni	Cd
0	73,8±0,6	25,8±0,4	36,2±0,7	42,4±0,5	73,8±0,5	25,8±0,7	36,2±0,7	42,4±0,4
15	71,9±0,8	26,0±0,3	29,1±0,3	34,3±0,4	76,2±0,4	30,1±0,6	40,7±0,8	49,8±0,4
30	75,8±0,5	28,0±0,3	36,8±0,4	37,9±0,5	61,2±0,5	26,7±0,5	27,2±0,6	43,1±0,3
60	38,4±0,6	23,8±0,5	40,4±0,5	41,0±0,4	46,5±0,3	20,9±0,3	24,3±0,6	32,5±0,5

Para Mn(II), Ni(II) e Cd(II), o aumento da concentração de SHA-Ribeira de Iguape não interferiu na labilidade do cátion. Cu(II) apresentou uma diminuição na remoção de íons metálicos com o filtro de papel quando a concentração de SHA-Ribeira de Iguape foi aumentada para 60 mg L^{-1}.

Os íons metálicos estudados apresentaram uma diminuição na capacidade de complexação com o filtro de papel quando a concentração de SHA-Itapanhaú foi aumentada. Isto ocorre, pois aumentando-se a concentração de SHA, o equilíbrio é deslocado na direção do favorecimento das espécies SHA-metal, explicando a

ocorrência de valores de remoção de cátions metálicos menores em soluções concentradas de SHA. Isto ocorre, provavelmente, devido ao fato da macromolécula húmica apresentar elevado grau de condensação em solução concentrada de SHA, tornando os metais menos acessíveis ao contato com os sítios complexantes do filtro de papel.

As Figuras 32 e 33, mostram curvas que representam o Kd dos íons metálicos Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Mn(II) no filtro de papel, na ausência/presença das SHA estudadas. Observa-se que a SHA-Itapanhaú, apresentaram valores máximos em pH 6,0, enquanto o Kd de SHA-Ribeira de Iguape, os valores máximos foram encontrados em pH 7,0.

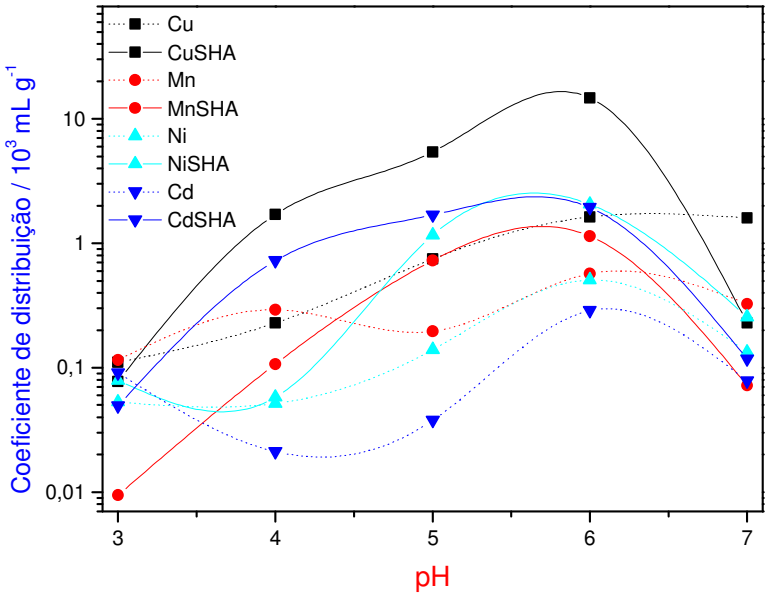


Figura 32 - Comparação dos valores de Kd dos cátions metálicos no o filtro de papel na ausência e presença de SHA-Itapanhaú em diferentes valores de pH.

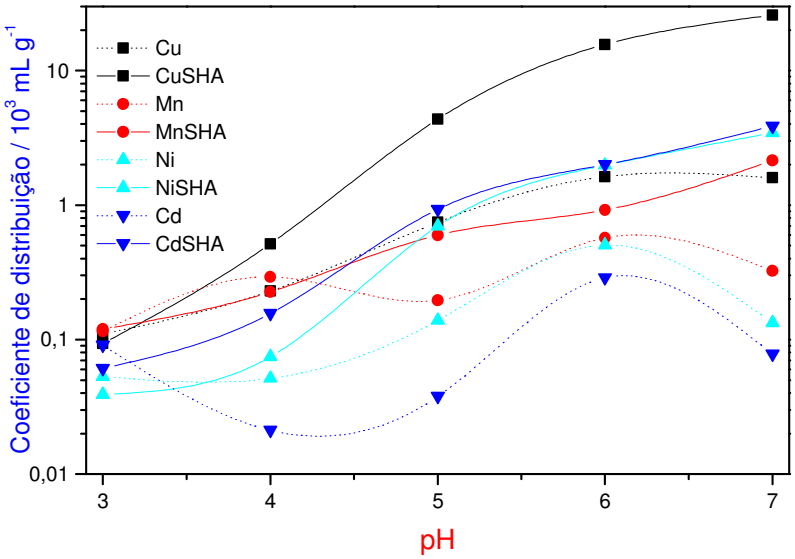


Figura 33 - Comparação dos valores de Kd dos cátions metálicos no o filtro de papel na ausência e presença de SHA-Ribeira de Iguape em diferentes valores de pH.

Tabela 12 - Comparação entre as porcentagens de cátions metálicos complexados pelo filtro de papel organomodificado na ausência e presença de SHA-Itapanhaú e SHA-Ribeira de Iguape (15 mg L^{-1}), em diferentes valores de pH após 24 horas. Condições: 250 mL de solução contendo 1,0 mg L^{-1} dos cátions Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Mn(II), ausência e presença de SHA-Itapanhaú e SHA-Ribeira de Iguape (15 mg L^{-1}), filtro de papel organomodificado, pH 3,0, 4,0, 5,0, 6,0 e 7,0 e agitação mecânica.

Cátions Metálicos	**Ausência/presença de SHA (15 mg L^{-1})**	**Remoção de metais (%)**				
		pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7
Cu(II)	Ausência	0,44	20,64	73,78	83,36	38,96
	SHA-Itapanhaú	4,36	50,20	76,22	89,70	11,89
	SHA-Ribeira de Iguape	5,24	21,02	71,89	90,21	93,85
Mn(II)	Ausência	0,44	5,08	25,84	54,47	44,82
	SHA-Itapanhaú	0,55	5,94	30,06	40,29	4,06
	SHA-Ribeira de Iguape	6,60	11,78	26,02	35,21	55,85
Ni(II)	Ausência	0,53	9,24	36,23	59,12	51,17
	SHA-Itapanhaú	4,47	18,31	40,65	54,88	14,51
	SHA-Ribeira de Iguape	2,25	4,21	29,12	53,89	76,21
Cd(II)	Ausência	2,05	8,90	42,43	68,43	59,68
	SHA-Itapanhaú	2,71	27,90	49,82	53,32	7,73
	SHA-Ribeira de Iguape	3,48	8,44	34,26	54,16	69,51

V – CONCLUSÕES

As atividades experimentais desenvolvidas permitiram a obtenção de suporte sólido (papel de filtro e membrana polimérica) modificados com TEOS e 3-APTS, com boa resistência mecânica e afinidade pelas espécies metálicas (Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Mn(II)).

A análise dos resultados nos estudos de equilíbrio de sorção dos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Mn(II) em meio aquoso com a membrana polimérica e com o filtro de papel permitiram as seguintes observações:

1) A partir dos valores de remoção de cátions metálicos pela membrana polimérica modificada, em pH 5,0 pode-se observar a seguinte ordem crescente de remoção de cátions metálicos: Ni(II), Mn(II), Cu(II) e Cd(II). Também verificou-se para todos os cátions metálicos uma baixa remoção, sendo que o Cd(II) que apresentou maior valor (cerca de 25 %).

2) Os tempos de equilíbrio de complexação na membrana polimérica indicaram uma cinética lenta para os íons Mn(II) e Ni(II) (305 e 435 minutos, respectivamente) e mais rápidas para Cu(II) e Cd(II) (101 e 219 minutos, respectivamente).

3) A partir dos resultados obtidos da remoção de cátions (Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Mn(II)) em pH 5,0, em função do tempo, verificou-se a seguinte ordem decrescente de afinidade dos íons metálicos pelo filtro de papel preparado: Cu>>Cd>Ni>Mn.

4) Em relação aos resultados de remoção obtidos pela membrana polimérica, observou-se maior eficiência na complexação pelo filtro de papel organomodificado;

5) Os tempos de equilíbrio necessários entre espécies metálicas e o filtro de papel na ausência de matéria orgânica indicaram uma cinética lenta para o íon Cu(II) (504 minutos) e mais rápidas para os demais (Ni(II) = 142, Mn(II) = 151 e Cd(II) = 194 minutos);

6) Os valores de Ns indicaram que Cd(II) e Mn(II) são os cátions que apresentam menor quantidade de grupos internos acessíveis à sua retenção no papel de filtro. A constante k, calculada a partir das formas linearizadas das isotermas, apresentou valores elevados para todos os complexos suportados.

7) Para Mn(II), Ni(II) e Cd(II), o aumento da concentração de SHA-Ribeira de Iguape não interferiu na labilidade do cátion. Cu(II) apresentou uma diminuição na remoção com o filtro de papel quando a concentração de SHA-Ribeira de Iguape foi aumentada para 60 mg L^{-1}.

8) Os cátions metálicos apresentaram uma diminuição na capacidade de complexação com o filtro de papel quando a concentração de SHA-Itapanhaú foi aumentada;

9) Observou-se que as curvas de Kd dos íons metálicos Cu(II), Cd(II), Ni(II) e Mn(II) no filtro de papel, na ausência de SHA e na presença de SHA-Itapanhaú, apresentaram um valor máximo em pH 6,0, e na presença de SHA-Ribeira de Iguape, os valores máximos encontrados foram em pH 7,0.

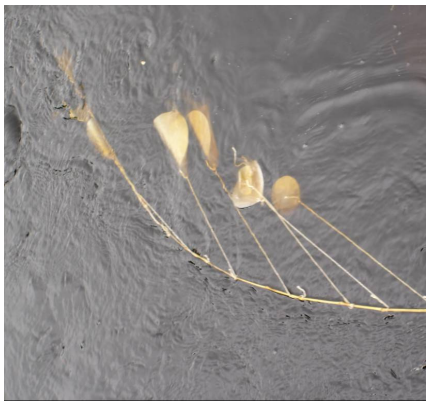
10) Os filtros de papel organomodificados mostraram-se eficientes para aplicação "*in-situ*" no estudo da labilidade de Cu(II), Mn(II), Ni(II) e Cd(II) em sistemas aquáticos.

VI – PROPOSTAS FUTURAS

Aplicação "*in-situ*" dos filtros de papel modificados em afluentes dos rios Ribeira de Iguape e Itapanhaú para avaliação da labilidade de espécies metálicas , como exemplifica a Figura 34.

(IA)

(IB)



(II)

(III

Figura 34 – Aplicação "*in-situ*" dos filtros de papel modificados. Os filtros serão envoltos por um tecido mais conhecido como tule (I A e IB); ficarão imersos no manancial por tempos pré-determinados (II); após aplicação, levados ao laboratório para determinação de metais lábeis (III).

Desenvolvimento de novos procedimentos para avaliação "*in-situ*" da labilidade de espécies metálicas utilizando: celulose modificada com reagente p-aminobenzóico, e sistema de ultrafiltração com membrana porosa de 1kDa.

VII - REFERÊNCIAS

ACKERMAN, A. H.; HURTUBISE, R. J. Methods for coating filter paper for solid-phase microextration with luminescence detection and characterization of the coated filter paper by infrared spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 474, p. 77-89, 2002.

AIKEN, G. R. A critical evaluation of the use of macroporous resins for the isolation of aquatic humic substances. In: FRIMMEL, F. H.; CHRISTMAN, R. F. (Ed.). **Humic substances and their role in the environment**. New York: John Wiley & Sons, 1988. p. 15-27.

AIKEN, G. R.; McKNIGHT, D. M.; WERSHAW, R.; MACCARTHY, P. **Humic substances in soil, sediment and water**. New York: John Wiley & Sons, 1985.

ALLOWAY, B. J. **Heavy metal in soils**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1993. 339 p.

ALTINKAYA, A. S.; YENAL, H.; OZBAS, B. Membrane formation by dry-cast process. Model validation through morphological studies. **Journal of Membrane Science**, v. 249, p. 163-172, 2004.

ARAÚJO, A. B.; ROSA, A. H.; ROCHA, J. C. Distribuição de metais e caracterização das constantes de troca entre espécies metálicas e frações húmicas aquáticas de diferentes tamanhos moleculares. **Química Nova**, v. 25, p. 1103-1107, 2002.

BERNHARD, M.; BRINCKMAN, F. E.; SADLER, P. J. (Ed.). **The importance of chemical "speciation" in environmental process**. Berlim: Springer-Verlag, 1986. 761 p.

BUFFLE, J. **Complexation reactions in aquatic systems:** an analytical approach. New York: Ellis Horwood, 1990. 692 p.

BUFFLE, J.; HORVAI, G. **In situ monitoring of aquatic systems:** chemical analysis and speciation. New York: John Wiley & Sons, 2000. 569 p.

BRITTO, P. F. **Adsorção de íons Cu(II) sobre superfícies de sílicas gel modificadas com 4-amino-2mercaptopirimidina e com 2-mercaptopirimidina.**

2005. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2005.

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

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

BURBA, P.; VAN den BERGH, J. Transformations of metal species in ageing humic hydrocolloids studied by competitive ligand and metal exchange. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 378, p. 1637-1643, 2004.

CASTRO, G. R. **Síntese, caracterização e aplicação de celulose funcionalizada com o ligante p-aminobenzóico em pré-concentração de íons metálicos.** 2003. 57 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

CHAPMAN, P. M.; ALLEN, H. E.; GODTFREDSEN, K.; Z`GRAGGEN, M. N. Evaluation of bioaccumulation factors in regulating metals. **Environmental Science Technology**, v. 30, p. 448-452, 1996.

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

CLARK, A. **The chemisorptive bond-basic concepts.** New York: Academic Press, 1974. p. 341-343

EBERLE, S. H.; SCHWEER, K. H. Determiantion of humic acids and ligninsulfonic acids in water by liquid-liquid extraction. **Vom Wasser**, v. 41, p. 27-44, 1973.

EL KHALILI, A.; NEVES, S. **Estado da arte:** commodities ambientais**.** Disponível em: <http://www.eco2000.com.br/ecoviagem/ecoestudos/pdf/Commodities-Ambientais.pdf>. Acesso em: 05 nov. 2005.

FISH, W.; MOREL, F. Propagation of error in fulvic acid titration data. A comparison of three analytical methods. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 63, p. 1185-1193, 1985.

GJESSING, E. T. Ultrafiltration of aquatic humus. **Environmental Science Technology**, v. 4, p. 437-438, 1970.

HART, B. Trace metal complexing capacity of natural waters: a review. **Environmental Technology Letters**, v. 2, p. 95-110, 1981.

HOOD, D. W.; STEVENSEN, B.; JEFFREY, L. M. Deep sea disposal of industrial wastes. **Industrial & Engineering Chemistry Research,** v. 50, p. 885-888, 1958.

HUGEEY, J. E. **Inorganic chemistry:** principles of structure and reactivity. 4th ed. Harper Collins College, 1993. 964 p.

JARDIM, W. F. Contaminação por mercúrio: fatos e fantasias. **Ciência Hoje**, v. 7, p. 78-79, 1988.

JARDIM, W. F. A contaminação dos recursos hídricos por esgoto doméstico e industrial. **Química Nova**, v. 15, p. 144-146, 1992.

KONONOVA, M. M. **Soil organic matter:** its nature, its role in soil formation and in soil fertility. New York: Pergamon Press, 1966.

LACERDA, D. L. Contaminação por mercúrio no Brasil: fontes industriais *versus* garimpo de ouro. **Química Nova**, v. 20, p. 196-199, 1997.

LACERDA, D. L.; SALOMONS, W. **Mercury from gold and silver mining:** a chemical time bomb? Berlin: Springer, 1998. 146 p.

LAZARIN, A. M.; GUSHIKEM, Y. Nitrogen containing organosilicon bonded an Al_2O_3-cellulose acetate hybrid material: preparation, characterization and use for adsoption of Fe(III), Cu(II) and Zn(II) from ethanol solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 13, p. 88-94, 2002.

LUCENA, M. C.; ALENCAR, A. E. V.; MAZZETO, S. E.; SOARES, S. A. The effect of additives on the thermal degradation of cellulose acetate**. Polymer Degradation and Stability**, v. 80, p. 149-155, 2003.

MACALADY, D. L.; RANVILLE, J. F. The chemistry and geochemistry of natural organic matter (NOM). In: MACALADY, D. L. (Ed.). **Perspectives in environmental chemistry**. New York: Oxford University, 1998. p. 95-137.

MOORE, W. J. **Physical chemistry.** 4th ed. London: Longmans, 1975. p. 433-434.

MORRISON, G. M. P.; BATLEY, G. E.; FLORENCE, T. M. Metal speciation and toxicity. **Chemistry Britanic**, v. 25, p. 791, 1989.

MORRISON, R.; BOYD, R. **Química orgânica**. 13. ed. São Paulo: Ed. Fundação Calouste Gulbenkian, 1996. p. 1343-1344.

PERDUE, E. M. Chemical composition, structure, and metal binding properties. In: HESSEN, D. O.; TRANVIK, L. J. (Ed.). **Aquatic humic substances/ecology and biogeochemistry.** New York: Spring-Verlag, 1998. p. 41-61.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **Journal American Chemistry Society**, v. 85, p. 3533-3539, 1963.

PICCOLO, A. Differences in high performance size exclusion chromatography between humic substances and macromolecular polymers. In: GHABBOUR, E. A.; DAVIES, G. (Ed.). **Humic substances versatile components of plants, soil and water.** Cornwall: Royal Society of Chemistry, 2000. p. 111-124.

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

RILEY, J. P.; TAYLOR, D. The analytical concentration of traces of dissolved organic materials from seawater with Amberlite XAD-1. **Analytica Chimica Acta**, v. 46, p. 307-309, 1969.

RODRIGUES-FILHO, U. P.; GUSHIKEM, Y.; GONÇALVES, M. C.; CACHICHI, R. C. Composite membranes of cellulose acetate and zirconium dioxide: prepatration and study of physicochemical characteristics. **Chemistry of Matterials**, v. 8, n. 7, p. 1375-1379, 1996.

ROCHA, J. C.; SARGENTINI JR., E.; ZARA, L. F.; ROSA, A. H.; SANTOS, A.; BURBA, P. Reduction of mercury(II) by tropical river humic susbtances (Rio Negro) – A possible process of the mercury cycle in Brazil. **Talanta**, v. 53, p. 551-559, 2000.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; VAN DEN BERGH, J.; BURBA, P. Characterization of humic-rich hidrocolloids and their metal species by means of competing ligand and metal exchange – a on site approach. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 4, p. 799-802, 2002.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. **Substâncias húmicas aquáticas:** interações com espécies metálicas. São Paulo: Editora UNESP, 2003. 120 p.

ROCHA, J. C.; SARGENTINI JR., E.; ZARA, L. F.; ROSA, A. H.; SANTOS, A.; BURBA, P. Reduction of mercury(II) by tropical river humic susbtances (Rio Negro) – Part II. Influence of structural features (molecular size, aromaticity, phenolic groups, organically bound sulfur). **Talanta**, v. 61, p. 699-707, 2003.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. Porto Alegre: BOOKMAN, 2004. 151 p.

ROCHA, J. C.; TOSCANO, I. A. S.; CARDOSO, A. A. Relative lability of trace metals complexed in aquatic humic substances using ion-exchanger cellulose-hypan. **Journal Brazilian Chemistry Society**, v. 8, n. 3, p. 239-243, 1997.

ROSA, A. H. **Desenvolvimento de metodologia para extração de substâncias húmicas de turfas utilizando-se hidróxido de potássio.** 1998. 99 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1998.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; FURLAN, M. Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 472-476, 2000.

ROSA, A. H.; VICENTE, A. A.; ROCHA, J. C.; TREVISAN, H. C. A new application of humic substances: activation of supports for invertase immobilization. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 368, p. 730-733, 2000.

ROSA, A. H.; ROCHA, J. C.; BURBA, P. Extraction and exchange behavior of metal species in therapeutically applied peat. **Talanta**, v. 58, p. 969-978, 2002.

SAMUELSON, O. **Ions exchange separations in analytical chemistry.** New York: Chemtec, 1974. p. 370-377.

SCHNITZER, M.; KHAN, S. U. **Soil organic matter**. Amsterdan: Elsevier, 1978. 319 p.

SILVA, R. F.; VASCONCELOS, W. L. Influence of processing variables on the pore structure of sílica gels obtained with tetraethylorthosilicadte. **Materiais Research**, v. 2, n. 3, p. 197-200, 1999.

SILVA, R. F.; VASCONCELOS, W. L. Síntese de membranas cerâmicas via método sol-gel utilizando TEOS e N,N-dimetilformamida. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 893-896, 2002.

STEVENSON, F. J. **Humus chemistry**. 2nd ed. New York: Wiley & Sons, 1994. 435 p.

STUERMER, D. H.; HARVEY, G. R. The isolation of humic substances and alcohol-soluble organic matter from seawater. **Deep-Sea Research**, v. 24, p. 303-309, 1977.

SZABO, Z. G.; KALLO, D. **Contact catalysis in pratice.** São Paulo: McGraw Hill, 1980. p. 165-167.

THURMAN, E. M.; MALCOLM, R. L. Preparative isolation of aquatic substances. **Environonmental Science and Technolology**, v. 15, p. 463-466, 1981.

THURMAN, E. M. Humic susbtances in groundwater. In: AIKEN, G. R.; McKNIGHT, D. M.; WERSHAW, R. L.; MAcCARTHY, P. (Ed.). **Humic substances in soil, sediment and water:** geochemistry, isolation and characterization. New York: John Wiley & Sons, 1985. p. 87-104.

TORRES, J. D.; FARIA, E. A.; PRADO, A. G. S. Thermodynamic studies of the interaction at the solid/liquid interface between metal íons and cellulose modified with ethylenediamine. **Journal of Hazardous Materials**, v. B129, p. 239-243, 2006.

TSCHÖPEL, P.; KOTZ, L.; SHULZ, W.; VEBER, M.; TÖLG, G. Zur Ursache und Vermeidung systematischer fehler bei elementbestimmungen in wäβrigen lösungen im ng/ml - und pg/ml. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 302, p. 1-14, 1980.

VAN DE WITTE, P.; DIJKSTRA, P. J.; VAN den BERG, J. W. A.; FEIJEN, F. Phase separation proceses in polymer solutions in relation to membrane formation. **Journal of Membrane Science**, v. 117, p. 1-31, 1996.

VEZENOV, D. V.; NOY, A.; ROZSNYAI, L. F.; LIEBER, C. M. Force Titrations and ionization state sensitive imaging of functional groups in aqueous solutions by chemical force microscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 119, p. 2006-2015, 1997.

ZOPPI, R. A.; GONÇALVES, M. C. Hybrids of cellulose acetate and sol-gel silica: morphology, thermomechanical properties, water permeability, and biodegradation evaluation. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, p. 2196-2205, 2002.

Livros Grátis

(http://www.livrosgratis.com.br)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração
Baixar livros de Agronomia
Baixar livros de Arquitetura
Baixar livros de Artes
Baixar livros de Astronomia
Baixar livros de Biologia Geral
Baixar livros de Ciência da Computação
Baixar livros de Ciência da Informação
Baixar livros de Ciência Política
Baixar livros de Ciências da Saúde
Baixar livros de Comunicação
Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE
Baixar livros de Defesa civil
Baixar livros de Direito
Baixar livros de Direitos humanos
Baixar livros de Economia
Baixar livros de Economia Doméstica
Baixar livros de Educação
Baixar livros de Educação - Trânsito
Baixar livros de Educação Física
Baixar livros de Engenharia Aeroespacial
Baixar livros de Farmácia
Baixar livros de Filosofia
Baixar livros de Física
Baixar livros de Geociências
Baixar livros de Geografia
Baixar livros de História
Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura
Baixar livros de Literatura de Cordel
Baixar livros de Literatura Infantil
Baixar livros de Matemática
Baixar livros de Medicina
Baixar livros de Medicina Veterinária
Baixar livros de Meio Ambiente
Baixar livros de Meteorologia
Baixar Monografias e TCC
Baixar livros Multidisciplinar
Baixar livros de Música
Baixar livros de Psicologia
Baixar livros de Química
Baixar livros de Saúde Coletiva
Baixar livros de Serviço Social
Baixar livros de Sociologia
Baixar livros de Teologia
Baixar livros de Trabalho
Baixar livros de Turismo