
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

**USO DE TÉCNICAS ELETROANALÍTICAS EM FLUXO NO
ESTUDO DA ADSORÇÃO DE Cd(II), Pb(II) E Cu(II) EM
VERMICULITA VISANDO TRATAMENTO ALTERNATIVO
PARA EFLUENTES DA INDÚSTRIA DE TINTAS**

ALLAN CEZAR VIEIRA DOS SANTOS

Dissertação de Mestrado

ORIENTADOR

PROFESSOR DOUTOR JORGE CESAR MASINI

SÃO PAULO

2006

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Vieira dos Santos, Allan Cezar

V657u Uso de técnicas eletroanalíticas em fluxo no estudo da
adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em vermiculita visando
tratamento alternativo para efluentes da indústria de tintas /
Allan Cezar Vieira dos Santos. -- São Paulo, 2006.
93p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade
de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Masini, Jorge César

1. Adsorção : Físico-química 2. Análise por injeção seqüencial :
Química 3. Metal : Química ambiental 4. Resíduos industriais :
Tratamento : Engenharia sanitária I. T. II. Masini, Jorge César,
orientador.

543.08 CDD

“Uso de técnicas eletroanalíticas em fluxo no estudo da adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em vermiculita visando tratamento alternativo para efluentes da indústria de tintas”

ALLAN CEZAR VIEIRA DOS SANTOS

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química - Área: Química Analítica.

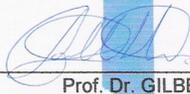
Aprovado(a) por:



Prof. Dr. JORGE CESAR MASINI
(Orientador e Presidente)



Prof. Dr. FÁBIO RODRIGO PIOVEZANI ROCHA
IQ - USP



Prof. Dr. GILBERTO ABATE
UFP

SÃO PAULO
09 DE JUNHO 2006

DEDICO ESTA DISSERTAÇÃO

A minha querida mãe, que além de palavras de apoio e carinho jamais permitiu que meus estudos fossem interrompidos apesar das muitas dificuldades. Por estar ao meu lado, incondicionalmente, em todos os momentos de minha vida.

Ao meu pai e ao meu irmão, companheiros nesta vida cheia de altos e baixos.

Aos meus amigos Cristiano, Andrea e Eduardo, por acreditarem na minha capacidade e agüentarem minhas fases mal-humoradas.

A minha afilhada Ellen, cujo sorriso dócil é sempre um grande presente para aqueles que estão ao seu redor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Professor Jorge Cesar Masini pelo seu inestimável apoio a este trabalho. Com uma visão capaz de enxergar além dos muros do Campus da USP, aceitou-me como seu aluno mesmo sabendo das dificuldades em desenvolver um trabalho envolvendo o mundo acadêmico e um profissional da indústria;

A todos os meus amigos e colegas de trabalho da DuPont, por acreditarem e me apoiarem neste desafio;

Aos meus amigos do Laboratório de Química Analítica Ambiental Aplicada (LQAAA): Ana, Carlos, César, Fabiana, Gilberto, Lilian, Luciana, Magda, Nelson, Sandro e Paula. A convivência com vocês foi a melhor de todas as experiências neste laboratório!;

Aos professores Fabio R. P. Rocha e Pedro V. de Oliveira pelas sugestões e reconhecimento ao esforço dedicado a este trabalho de Mestrado;

A DuPont do Brasil, representada atualmente pela minha Gerência (Srs. Jurado, Akira e Guindalini), por incentivar o desenvolvimento profissional de seus funcionários.

Agradeço a Deus, por ter-me dado calma e perseverança para vencer a todos os desafios que este mundo nos impõe.

Muito obrigado!

*“A ignorância é vizinha da maldade”
Provérbio Árabe*

ÍNDICE

	PÁGINA
1 – INTRODUÇÃO.....	1
1.1 – A indústria de tintas e o meio ambiente.....	1
1.2 – Os pigmentos a base de cádmio, chumbo e cobre.....	2
1.3 – Considerações gerais sobre o uso de cádmio, chumbo e cobre.....	3
1.4 – Vermiculita: estrutura e aplicações no tratamento de águas.....	6
1.5 – Isotermas de adsorção.....	10
1.6 – O uso de técnicas eletroanalíticas e de análises em fluxo.....	13
1.7 – A importância da validação de métodos analíticos.....	16
1.8 – O conceito estatístico do teste de hipóteses.....	17
2 – OBJETIVOS.....	19
3 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
3.1 – Materiais e equipamentos.....	20
3.2 – Soluções e reagentes.....	21
3.3 – Características e preparação da vermiculita.....	22
3.4 – Características do efluente coletado e processo de digestão.....	23
3.5 – Sistema para as determinações por análise em fluxo contínuo.....	23
3.6 – Sistema para as determinações por análise por injeção seqüencial (SIA)....	25
3.7 – Estudos com vermiculita.....	31
3.7.1 – Comparação da capacidade de adsorção entre vermiculita expandida e não expandida.....	31
3.7.2 – Estudos em batelada: curvas cinéticas de adsorção e isotermas de adsorção.....	32
3.7.3 – Estudo de adsorção em coluna de vermiculita.....	32
3.7.4 – Adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) na amostra de efluentes da indústria de tintas.....	33
3.8 – Validação do método SIA – ASV.....	33

4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO: ENSAIOS COM VERMICULITA.....	38
4.1 – Avaliação do sistema de análise em fluxo contínuo.....	38
4.2 – Comparação da capacidade de adsorção entre vermiculita expandida e não expandida.....	40
4.3 – Cinética de adsorção.....	43
4.4 – Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich.....	45
4.5 – Adsorção dos íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em coluna recheada de vermiculita.....	53
4.6 – Remoção de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) de uma amostra real de efluente utilizando-se vermiculita não expandida.....	55
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO: VALIDAÇÃO DO MÉTODO SIA.....	58
5.1 – Influência da vazão sobre o sinal analítico.....	58
5.2 – Efeito de matriz.....	59
5.3 – Estabilidade da curva de calibração do sistema SIA.....	67
5.4 – Faixa linear de trabalho.....	75
5.5 – Exatidão do método.....	76
5.5.1 – Comparação entre SIA – ASV e ICP – AES.....	77
5.5.2 – Taxa de recuperação.....	78
5.6 – Repetibilidade e limite de detecção.....	80
6 – CONCLUSÕES.....	83
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85
8 – CURRICULUM VITAE	91

FIGURAS

	PÁGINA
Figura 1.1 - Estruturas das ftalocianinas.....	3
Figura 1.2 - Esquema da estrutura dos argilominerais do tipo 2:1.....	7
Figura 1.3 - Classificação das isotermas de adsorção.....	11
Figura 3.1 - Diagrama do sistema de análise e fluxo contínuo.....	24
Figura 3.2 - Fotografia do sistema de análise em fluxo contínuo.....	24
Figura 3.3 - Diagrama do sistema SIA – ASV.....	27
Figura 3.4 - Visões do sistema SIA – ASV.....	30
Figura 3.5 - Componentes da célula eletroquímica.....	31
Figura 3.6 - Coluna de acrílico recheada com vermiculita.....	33
Figura 3.7 - Modelo de gráfico de caixa.....	35
Figura 4.1 - Voltamogramas para a construção de uma curva analítica para o sistema de análise em fluxo contínuo.....	39
Figura 4.2 - Curvas analíticas para o sistema de análise em fluxo contínuo....	40
Figura 4.3 - Efeito da concentração do adsorvente, pH e forma da vermiculita na remoção de íons Cd(II).....	41
Figura 4.4 - Efeito da concentração do adsorvente, pH e forma da vermiculita na remoção de íons Pb(II).....	42
Figura 4.5 - Efeito da concentração do adsorvente, pH e forma da vermiculita na remoção de íons Cu(II).....	42
Figura 4.6 - Curva cinética de adsorção dos íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II) por vermiculita não expandida em pH 4,0.....	43
Figura 4.7 - Curva cinética de adsorção dos íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II) por vermiculita não expandida em pH 5,0.....	44
Figura 4.8 - Curva cinética de adsorção dos íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II) por vermiculita não expandida em pH 6,0.....	44
Figura 4.9 - Isotermas de adsorção para Cd(II) em vermiculita não expandida em pH's 4,0, 5,0 e 6,0.....	45
Figura 4.10 - Isotermas de adsorção para Pb(II) em vermiculita não expandida em pH's 4,0, 5,0 e 6,0.....	46

Figura 4.11 - Isotermas de adsorção para Cu(II) em vermiculita não expandida em pH's 4,0, 5,0 e 6,0.....	46
Figura 4.12 - Isotermas linearizadas de Langmuir para a adsorção de Cd(II) em vermiculita não expandida em pH's 4,0, 5,0 e 6,0.....	47
Figura 4.13 - Isotermas linearizadas de Langmuir para a adsorção de Pb(II) em vermiculita não expandida em pH's 4,0, 5,0 e 6,0.....	47
Figura 4.14 - Isotermas linearizadas de Langmuir para a adsorção de Cu(II) em vermiculita não expandida em pH's 4,0, 5,0 e 6,0.....	48
Figura 4.15 - Isotermas linearizadas de Freundlich para a adsorção de Cd(II) em vermiculita não expandida em pH's 4,0, 5,0 e 6,0.....	48
Figura 4.16 - Isotermas linearizadas de Freundlich para a adsorção de Pb(II) em vermiculita não expandida em pH's 4,0, 5,0 e 6,0.....	49
Figura 4.17 - Isotermas linearizadas de Freundlich para a adsorção de Cu(II) em vermiculita não expandida em pH's 4,0, 5,0 e 6,0.....	49
Figura 4.18 - Variação da concentração residual de Cd(II) em função do volume de amostra que passou pela coluna contendo vermiculita não expandida em pH's 4,0 , 5,0, 6,0 e 7,0.....	53
Figura 4.19 - Variação da concentração residual de Pb(II) em função do volume de amostra que passou pela coluna contendo vermiculita não expandida em pH's 4,0 , 5,0, 6,0 e 7,0.....	54
Figura 4.20 - Variação da concentração residual de Cu(II) em função do volume de amostra que passou pela coluna contendo vermiculita não expandida em pH's 4,0 , 5,0, 6,0 e 7,0.....	54
Figura 5.1 - Resumo estatístico para coeficientes angulares do grupo de amostras "A", considerando-se o íon Cd(II).....	60
Figura 5.2 - Resumo estatístico para coeficientes angulares do grupo de amostras "A", considerando-se o íon Pb(II).....	60
Figura 5.3 - Resumo estatístico para coeficientes angulares do grupo de amostras "A", considerando-se o íon Cu(II).....	61
Figura 5.4 - Resumo estatístico para coeficientes angulares do grupo de amostras "B", considerando-se o íon Cd(II).....	61
Figura 5.5 - Resumo estatístico para coeficientes angulares do grupo de amostras "B", considerando-se o íon Pb(II).....	61

Figura 5.6 -	Resumo estatístico para coeficientes angulares do grupo de amostras “B”, considerando-se o íon Cu(II).....	62
Figura 5.7 -	Teste F e de Levene para igualdade de variâncias para os coeficientes angulares dos grupos de amostras “A” e “B”, considerando-se o íon Cd(II).....	63
Figura 5.8 -	Teste F e de Levene para igualdade de variâncias para os coeficientes angulares dos grupos de amostras “A” e “B”, considerando-se o íon Pb(II).....	63
Figura 5.9 -	Teste F e de Levene para igualdade de variâncias para os coeficientes angulares dos grupos de amostras “A” e “B”, considerando-se o íon Cu(II).....	64
Figura 5.10 -	Teste t para duas amostras para comparação das médias entre os grupos “A” e “B” para o íon Cd(II).....	64
Figura 5.11 -	Teste t para duas amostras para comparação das médias entre os grupos “A” e “B” para o íon Pb(II).....	65
Figura 5.12 -	Teste t para duas amostras para comparação das médias entre os grupos “A” e “B” para o íon Cu(II).....	65
Figura 5.13 -	Voltamogramas para a amostra antes e após a digestão da amostra, seguindo-se de adição de padrão $1,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ dos íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II).....	67
Figura 5.14 -	Resumo estatístico para coeficientes angulares do grupo de amostras “C”, considerando-se o íon Cd(II).....	69
Figura 5.15 -	Resumo estatístico para coeficientes angulares do grupo de amostras “C”, considerando-se o íon Pb(II).....	69
Figura 5.16 -	Resumo estatístico para coeficientes angulares do grupo de amostras “C”, considerando-se o íon Cu(II).....	70
Figura 5.17 -	Teste F e de Levene para igualdade de variâncias para os coeficientes angulares dos grupos de amostras “B” e “C”, considerando-se o íon Cd(II).....	70
Figura 5.18 -	Teste F e de Levene para igualdade de variâncias para os coeficientes angulares dos grupos de amostras “B” e “C”, considerando-se o íon Pb(II).....	71

Figura 5.19 - Teste F e de Levene para igualdade de variâncias para os coeficientes angulares dos grupos de amostras “B” e “C”, considerando-se o íon Cu(II).....	71
Figura 5.20 - Teste t para duas amostras para comparação das médias entre os grupos “B” e “C” para o íon Cd(II).....	72
Figura 5.21 - Teste t para duas amostras para comparação das médias entre os grupos “B” e “C” para o íon Pb(II).....	72
Figura 5.22 - Teste t para duas amostras para comparação das médias entre os grupos “B” e “C” para o íon Cu(II).....	73
Figura 5.23 - Voltamogramas obtidos com o sistema SIA na faixa de 0,20 a 9,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$	75
Figura 5.24 - Curvas analíticas obtidas através das correntes de pico dos voltamogramas da Figura 5.23.....	76

TABELAS

	PÁGINA
Tabela 1.1 - Lançamento de metais pesados em ecossistemas aquáticos devido à ação antropogênica.....	4
Tabela 1.2 - Resultados possíveis para um teste de hipóteses.....	18
Tabela 3.1 - Distribuição granulométrica do mineral superfino.....	22
Tabela 3.2 - Seqüência de etapas para a execução de análise por injeção seqüencial com detecção por voltametria de redissolução anódica com construção “in line” da curva de calibração ou adição “in line” de padrão.....	28
Tabela 3.3 - Combinações de volumes de solução padrão (SP) e solução transportadora (ST) para construção da curva de calibração.....	29
Tabela 4.1 - Características do sistema de análise em fluxo contínuo.....	38
Tabela 4.2 - Parâmetros obtidos a partir das isotermas linearizadas de Langmuir.....	50
Tabela 4.3 - Parâmetros obtidos a partir das isotermas linearizadas de Freundlich.....	50
Tabela 4.4 - Constantes de partição (K_p) para Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em vermiculita em pH's 4, 5 e 6.....	51
Tabela 4.5 - Avaliação da extração de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) presentes em amostra de efluente utilizando vermiculita não-expandida.....	55
Tabela 5.1 - Influência da vazão sobre o sinal analítico do sistema SIA.....	59
Tabela 5.2 - Resumo estatístico da comparação entre grupos de amostras preparadas a partir de amostra de efluente (“A”) e água desionizada (“B”).....	66
Tabela 5.3 - Resumo estatístico da comparação entre grupos de amostras preparadas em um mesmo momento e posteriormente analisadas com um intervalo de 12 horas entre si.....	74
Tabela 5.4 - Regressões lineares obtidas a partir da curva analítica da Figura 5.24 para o sistema SIA.....	76
Tabela 5.5 - Resumo estatístico da comparação entre grupos de amostras avaliadas por duas técnicas distintas: SIA-ASV e ICP-AES.....	78

Tabela 5.6 -	Taxas de recuperações determinadas para o método SIA-ASV...	80
Tabela 5.7 -	Limites de detecção para um período efetivo de eletrodeposição de 80 s e vazão de $10 \mu\text{L s}^{-1}$	81

RESUMO

Esta dissertação descreve o uso de técnicas eletroanalíticas em fluxo no estudo da adsorção de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em vermiculita visando tratamento alternativo para efluentes da indústria de tintas. O estudo indicou que na faixa de pH entre 4 e 6 não há diferença entre a utilização de vermiculita expandida ou não-expandida na remoção dos íons. Observou-se que nos pH's avaliados o tempo de interação de 180 minutos foi suficiente para que o sistema atingisse o equilíbrio. Pode-se afirmar que a vermiculita não expandida apresenta as seguintes ordens de afinidade pelo cátions considerados: pH 4: Cu(II) < Cd(II) < Pb(II); pH 5: Cu(II) \approx Cd(II) < Pb(II); pH 6: Cd(II) < Cu(II) < Pb(II). Nas condições de trabalho, os ensaios envolvendo a coluna de vermiculita não evidenciaram uma melhor capacidade de extração dos íons estudados frente ao sistema de extração em batelada. Percentuais de extração da ordem de 76% em amostra de efluente no sistema em batelada reforçam a viabilidade do uso da vermiculita como adsorvente destes metais. Um método SIA-ASV (análise por injeção seqüencial – voltametria de redissolução anódica) foi proposto e validado. Para um tempo de deposição de 80 s e vazão de 10 $\mu\text{L s}^{-1}$, os limites de detecção foram 0,06, 0,09 e 0,16 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para Cd, Pb e Cu, respectivamente, além de apresentar uma faixa linear de trabalho entre 0,2 e 9,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

ABSTRACT

This dissertation describes the use of flow electroanalytical techniques to study the adsorption of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) onto vermiculite aiming an alternative treatment of wastewater from coatings industry. The study indicated that under pH range from 4 to 6 there is no difference on using expanded or not expanded vermiculite for removal of ions. It was also observed that at any evaluated pH, a 180 minutes interaction time was long enough to allow the system reach equilibrium. It's possible to state that non-expanded vermiculite presents the following affinity orders by the studied ions: pH 4: Cu(II) < Cd(II) < Pb(II); pH 5: Cu(II) \approx Cd(II) < Pb(II); pH 6: Cd(II) < Cu(II) < Pb(II). At working conditions, tests involving vermiculite columns didn't show a better performance on extracting these ions when faced to batch extraction systems. Extraction percentuals of about 76% were obtained using a sample of coatings industry wastewater, reinforcing the viability of the use of vermiculite as an adsorbent of these metals. A SIA-ASV (sequential injection analysis – anodic stripping voltammetry) method was proposed and validated. For a deposition time of 80 s and a flow rate of 10 $\mu\text{L s}^{-1}$, detection limits were 0.06, 0.09 and 0.16 $\mu\text{mol L}^{-1}$ to Cd, Pb and Cu, respectively; a linear working range, between 0.2 and 9.0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ was also determined.

1. INTRODUÇÃO:

1.1 – A indústria de tintas e o meio-ambiente:

O mercado de tintas brasileiro é um dos cinco maiores mercados mundiais. Existem hoje no país cerca de 300 indústrias, empregando 16 mil pessoas dedicadas a este setor. Em 2004, foram produzidos 913 milhões de litros de tinta, gerando um faturamento de 1,5 bilhão de dólares (ABRAFATI, 2005). Vê-se, a partir destes valores, não só importância econômica como também o impacto social e ambiental da atividade deste ramo da indústria química no Brasil.

A necessidade de proteger o meio-ambiente tem sido um fator importante no desenvolvimento tecnológico das tintas. Nos últimos anos foram alcançados impressionantes progressos que têm permitido diminuir consideravelmente a emissão de solventes orgânicos, podendo ser citados o surgimento das tintas a base d'água (na qual a maior parte da composição dos solventes da tinta é água), o desenvolvimento das tintas em pó, o surgimento dos sistemas conhecidos como “altos sólidos” (nos quais o percentual de solventes nas formulações de tintas é inferior aos dos sistemas “convencionais”), além da restrição ou eliminação de produtos considerados tóxicos na composição das tintas (Fazenda e Diniz, 1995).

Neste momento, é interessante ressaltar que os esforços são, em sua maior parte, dedicados ao desenvolvimento de produtos, mas que pouca atenção tem sido dedicada a estudos de impactos ambientais, incluindo-se o monitoramento de efluentes industriais. Estima-se que uma indústria de tintas de grande porte gere 320 m³ / mês de efluente. Além disso, dada a constante pressão do mercado por produtos de baixo custo, algumas empresas ainda utilizam-se de pigmentos a base de metais pesados como chumbo ou cádmio, que associam baixo custo com boas características como resistência a intempéries e solidez a luz (a solidez a luz de um pigmento refere-se à sua durabilidade ou resistência a alteração de sua cor). Compostos de chumbo são também empregados em tintas eletroforéticas (tintas de eletrodeposição) como agentes anticorrosivos. Considerando-se compostos de cobre, pode-se citar o grupo das ftalocianinas (pigmentos orgânicos azuis / verdes), sendo estes amplamente empregados nas composições de tintas automotivas. Estes metais podem estar presentes não só no produto final, mas também na água industrial empregada em cabines de pintura ou em águas contaminadas com resíduos destes materiais (como operações de limpeza, por

exemplo). Outros metais pesados, como molibdênio e cromo, podem ser empregados em tintas, mas estes não serão abordados no presente trabalho.

1.2 – Os pigmentos a base de cádmio, chumbo e cobre:

Os pigmentos a base de cádmio são essencialmente compostos de sulfeto de cádmio apresentando tonalidades de amarelo, laranja, vermelho ou marrom. Quando o retículo intercrystalino do sulfeto de cádmio é propositalmente alterado pela inclusão de outros sulfetos metálicos e / ou selênio, as tonalidades inicialmente citadas são obtidas. O método de síntese determina tanto a pureza quanto a qualidade do material. Pigmentos a base de cádmio oferecem grande resistência térmica e a maior gama de cores de todos os pigmentos inorgânicos (Loya, 1988).

Os pigmentos a base de cromatos de chumbo representam uma classe de pigmentos inorgânicos amarelos e laranja cuja tonalidade varia desde o amarelo de cromo primrose (amarelo esverdeado), passando pelo amarelo de cromo claro, médio, amarelo de cromo ouro (amarelo avermelhado), até o laranja intenso ou vermelho claro do laranja de molibdato. O laranja de cromo ou cromato básico de chumbo apresenta uma tonalidade intermediária entre o amarelo ouro e o laranja de molibdato. As diferentes tonalidades obtidas baseiam-se em três formas cristalinas que o composto de cromato de chumbo pode assumir (ortorrômbico, monoclinico e tetragonal), dependendo das condições de fabricação. Além das formas cristalinas, a composição e o tamanho das partículas são fatores que também influenciam a tonalidade. Esses pigmentos são obtidos basicamente a partir da reação entre sal solúvel de chumbo com um sal de dicromato também solúvel. Os íons sulfato e molibdato estarão presentes em quantidades variáveis, dependendo do tipo de classe desejado (Assis, 1995).

As ftalocianinas pertencem à série química dos aza[18]anulenos, um sistema hetero macrocíclico com 18 elétrons π na forma de ligações duplas conjugadas. As ftalocianinas não ocorrem na natureza, sendo as mesmas produtos exclusivamente sintéticos. A ftalocianina de cobre azul é um complexo de Cu(II) com tetraazobenzoporfirina, conforme mostrado na Figura 1.1. As ftalocianinas azuis não apresentam substituições ou apenas alguns substituintes estatisticamente distribuídos na molécula (cerca de 0,4 ou 0,5 átomos de Cl por molécula). As ftalocianinas resistentes à floculação são tanto derivadas do ácido sulfônico ou contêm grupos dialquilaminometilenos na molécula. O aumento do grau de halogenação dos anéis

muda gradualmente a tonalidade azulada original da ftalocianina para tons de verde. As formas reticulares economicamente mais importantes são definidas como α e β . Existe também a forma ε (pigmentos de tonalidade mais avermelhada), mas as formas γ e δ não se encontram disponíveis no mercado. Os azuis de ftalocianinas são obtidos pelos processos anidrido ftálico - uréia ou pelo processo ftalonitrila. Os verdes de ftalocianinas são obtidos através da halogenação direta da ftalocianina de cobre com cloretos de sódio ou de alumínio. A incorporação do bromo e cloro à molécula leva a pigmentos de tonalidade verde amarelada (Endriß, 1999).

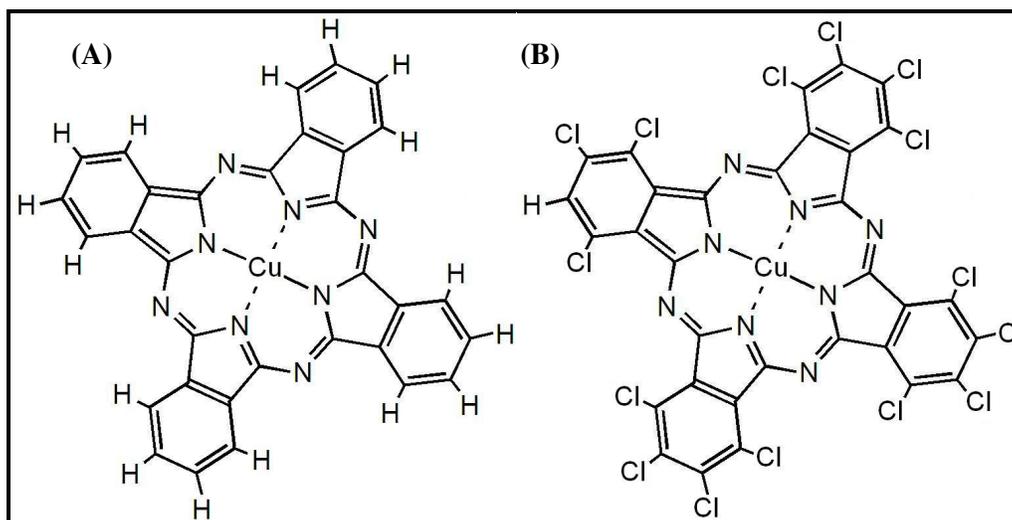


Figura 1.1 – Estruturas de ftalocianinas. Estrutura (A): azul de ftalocianina de cobre. Estrutura (B): verde de ftalocianina (obtida pela cloração do azul de ftalocianina).

1.3 – Considerações gerais sobre o uso de cádmio, chumbo e cobre:

Como parte das atividades antropogênicas, o lançamento de efluentes industriais contendo metais pesados pode afetar o equilíbrio destes elementos nos ecossistemas. O estudo de Nriagu e Pacyna (1988) indica que a atividade humana já representa o maior fator de impacto nos ciclos regionais e globais da maioria dos elementos-traço. Há uma contaminação significativa dos recursos de água potável e uma acumulação acelerada de metais tóxicos na cadeia alimentar humana. Segundo estes autores, a toxicidade anual mobilizada de metais pesados pela atividade antropogênica excede a toxicidade total anual de todos os resíduos orgânicos e radioativos gerados, ao se considerar a quantidade de água necessária para diluir esses dejetos a um nível presente em água

potável. A Tabela 1.1 considera a mobilização (lançamentos) anuais dos três metais pesados deste estudo em ecossistemas aquáticos:

Tabela 1.1 - Lançamento de metais pesados em ecossistemas aquáticos devido à ação antropogênica (Nriagu e Pacyna, 1988):

Elemento	Valor médio (/ 10 ⁶ kg ano ⁻¹)
Cd	9,4
Pb	138
Cu	112

O metal cádmio é obtido como sub-produto da mineração do zinco (uma vez que ocorrem em minérios comuns). Uma utilização muito importante do cádmio é como eletrodo em baterias “*nicad*” (níquel – cádmio), empregadas extensivamente em dispositivos eletrônicos. Na forma iônica, o uso principal do cádmio é como pigmento. Por muitos séculos pintores empregaram pigmentos de sulfeto de cádmio em tintas para produzir tonalidades amarelas brilhantes e se opuseram a qualquer restrição ao uso destes pigmentos, uma vez que simplesmente não existem pigmentos alternativos com características similares. Van Gogh não teria conseguido pintar seu famoso quadro “Girassóis” sem amarelos de cádmio, apesar de se especular que um envenenamento por cádmio possa ter contribuído com o estado mental de sofrimento do pintor (Baird e Cann, 2005). O cádmio é extremamente tóxico e acumula-se principalmente nos rins e fígado. A ingestão por períodos prolongados, mesmo em quantidades muito pequenas, leva a disfunção nos rins. O íon age ligando-se ao grupo –SH de resíduos de cisteínas em proteínas, inibindo-as; pode também inibir a ação de enzimas de zinco pelo deslocamento deste metal (Greenwood e Earnshaw, 1995). Historicamente, todos os casos de contaminações graves são devidos a poluição gerada por atividades de mineração e fundição. O caso ambiental mais crítico envolvendo cádmio ocorreu em 1950 no Vale do Rio Jintsu (Japão), onde o arroz cultivado para consumo local era irrigado com água de um rio que se encontrava cronicamente contaminado com cádmio dissolvido proveniente de uma área de operação de mineração e fundição de zinco que ocorria rio acima. Centenas de pessoas nesta área, particularmente mulheres mais idosas que tiveram vários filhos e apresentavam uma dieta deficiente, contraíram uma doença

degenerativa dos ossos que recebeu o nome de “Itai-Itai” (que em português significa “ai-ai”), por causa das fortes dores que causava nas articulações. Nesta doença, parte dos íons Ca^{2+} nos ossos foi substituída por Cd^{2+} , uma vez que ambos apresentam a mesma carga e aproximadamente o mesmo tamanho. Os ossos tornam-se então porosos e frágeis. A ingestão de cádmio nestes pacientes estava estimada em $600 \mu\text{g} / \text{dia}$, cerca de dez vezes maior que a média de ingestão dos norte-americanos (Baird e Cann, 2005)

O chumbo foi o primeiro metal a ser extraído de seus minérios, dado o seu baixo ponto de fusão 327°C (Baird e Cann, 2005). Já foi utilizado como material de canalização de água, atualmente substituídos por canos de PVC (policloreto de vinila). Também é utilizado em baterias de automóveis e como barreiras de proteção a raios X. Pigmentos a base de chumbo são utilizados em tintas residenciais (amarelas), para sinalização (faixas de estradas). Compostos de alquil-chumbo (principalmente o chumbo tetraetila) foram utilizados extensivamente como aditivo em gasolina, porém sendo agora restringidos basicamente a combustíveis de aviação. É um poluente ambiental extremamente tóxico e penetrante, sendo conhecidos os seus efeitos desde o começo da era cristã. Os sintomas neurológicos clássicos da exposição ao chumbo são a encefalopatia em crianças e a neurotoxicidade periférica em adultos (Macêdo, 2002). Um estudo de colaboração a nível mundial (Lanphear et al. 2005) indicou que a exposição ambiental de chumbo em crianças que apresentem níveis máximos de chumbo $< 7,5 \mu\text{g dL}^{-1}$ está associada a déficits de inteligência. Além dos sintomas neurológicos, o metal interfere na produção de hemoglobina, levando a anemia; causa danos irreversíveis aos néfrons, o que leva a diminuição da eficiência da excreção de ácido úrico; altos níveis de chumbo estão associados a um aumento da frequência de abortos e de natimortos (Macêdo, 2002).

Um estudo bastante amplo e detalhado sobre os efeitos toxicológicos e ambientais de cádmio e chumbo está disponível no livro de Fergusson (1991). O livro de Macêdo (2002) apresenta casos brasileiros relacionados com a disposição indevida de chumbo no meio ambiente.

O cobre é utilizado na indústria elétrica, encanamentos, especialidades químicas e farmacêuticas, ligas (como o bronze), moedas e fungicidas. Comparativamente a estas finalidades, seu uso em pigmentos representa uma fração muito pequena. É um micronutriente essencial que possui uma função crítica na bioquímica de todos os organismos aeróbicos. Este metal atua em grupos prostéticos na transferência eletrônica em etapas enzimáticas chaves e sua participação em doenças neurodegenerativas foi

discutida por Waggoner et al. (1999). A doença de Wilson é uma desordem genética no transporte de cobre pelo organismo, resultando em uma acumulação de cobre em órgãos como fígado e cérebro que acarreta em danos hepáticos e neurológicos progressivos (Sarkar, 2000). O cobre é tóxico a seres humanos e animais somente quando a ingestão é superior a capacidade de absorção dos organismos, fazendo assim com que o cobre livre se ligue a enzimas que de outra forma não conteriam este metal. Mesmo baixas concentrações de compostos de cobre são tóxicas para organismos inferiores como algas e bactérias, uma vez que estes não possuem os mecanismos regulatórios dos organismos superiores (Endriß, 1999).

No Brasil, a resolução n° 357 de 17/03/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2005) dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes. Nesta resolução, os padrões de valores máximos (em mg L^{-1}) para o lançamento de efluentes contendo os metais pesados discutidos no presente trabalho estão definidos, a saber: cádmio total = 0,2; chumbo total = 0,5; cobre dissolvido = 1,0.

1.4 – Vermiculita - estrutura e aplicações no tratamento de águas:

A vermiculita é um silicato de ferro-magnésio-alumínio hidratado, consistindo de duas camadas tetraédricas, estando uma de cada lado de uma camada octaédrica central. As camadas estão separadas por moléculas de água. A folha tripla desenvolve uma camada negativa por substituição tanto nas camadas tetraédricas, octaédricas ou em ambas ao mesmo tempo. Na camada tetraédrica, Si^{4+} é substituído por Al^{3+} e na camada octaédrica, Al^{3+} é substituído por Mg^{2+} e Fe^{2+} . Para neutralização da carga negativa resultante, há cátions trocáveis hidratados (como Mg^{2+} , K^+ , Na^+) presentes nas regiões interlamelares (Das e Bandyopadhyay, 1991). A vermiculita é classificada como um argilomineral do tipo 2:1, sendo esta estrutura esquematizada na Figura 1.2:

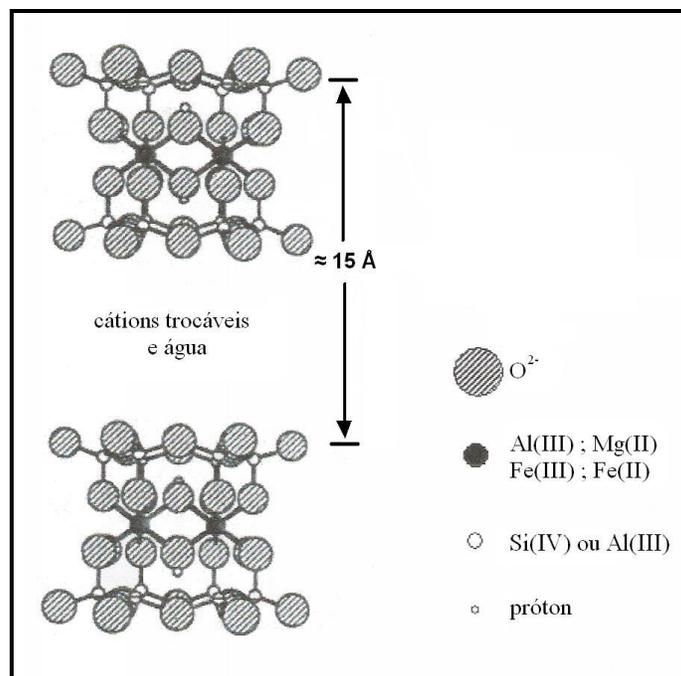


Figura 1.2 – Esquema da estrutura dos argilominerais do tipo 2:1 (McBride, 1994)

A estrutura da vermiculita é motivo para numerosos estudos, justificados pelo grande número de estruturas cristalinas que estes minerais podem apresentar como função de diferentes variáveis. A configuração do espaço intercamadas, as ligações entre espécies intercamadas e as superfícies oxigenadas das camadas, bem como certas características da textura do mineral podem determinar o modo de empacotamento destas camadas. Pode-se observar que com a variação destes parâmetros, a mesma vermiculita pode apresentar uma vasta gama de estruturas, desde uma ordenada tridimensionalmente até uma quase completamente desordenada (de la Calle e Suquet, 1988).

Uma ampla caracterização deste argilomineral é discutida por de la Calle e Suquet (1988), e uma revisão estendida das estruturas intercamadas de hidratos de uma e duas camadas de Na-vermiculita é feita por Beyer e Graf von Reichenbach (2002).

Segundo Santos (1989), os usos industriais mais comuns da vermiculita no Brasil são: “cortiça mineral” para isolamentos térmicos; revestimento isolante térmico para tubulações industriais; massas para conexões de tubos isolantes; argamassa para pré-fabricação de tijolos, placas e blocos refratários isolantes; argamassa para isolantes acústicos e substituto parcial ou total de solo agrícola.

A presença de metais pesados mesmo em níveis-traço em efluentes industriais tem recebido grande atenção de vários segmentos da sociedade moderna devido não apenas aos recursos econômicos e tecnológicos requeridos, mas também nos esforços envolvidos na remoção destes antes do lançamento dos efluentes ao meio ambiente (da Fonseca et al, 2005). Um aspecto de grande importância dos argilominerais que está relacionado com a sua capacidade de troca iônica é a propriedade de imobilizar poluentes ou compostos altamente tóxicos (Abate, 2003).

Diversos trabalhos evidenciam a possibilidade de se utilizar a vermiculita como removedora de metais pesados e poluentes orgânicos de meios aquosos, podendo ser citados: Das e Bandyopadhyay (1991 e 1992) estudaram em dois artigos a remoção de chumbo e cobre por vermiculita, observando que o aumento da força iônica diminui a adsorção de chumbo e que este processo de adsorção segue ao modelo de Freundlich, além de verificarem que no intervalo de pH investigado (2-6), a máxima extração é obtida em pH 6. Para cobre, observaram que o aumento da força iônica e a presença de agentes complexantes como EDTA diminuem a adsorção de Cu(II). Foi também indicado que o processo de adsorção obedece a um modelo de isoterma de Freundlich e que a capacidade de adsorção de Cu(II) entre pH's 5 e 7 varia muito pouco. Martins e Fernandes (1992) estudaram a vermiculita expandida e hidrofóbica como agente de limpeza em águas contaminadas. Os mesmos reportaram que para a vermiculita usada, um metro cúbico deste adsorvente poderia extrair cerca de 400 litros de óleo cru (considerando água com uma contaminação de óleo da ordem de 20.000 ppm). Das et al. (1993) propuseram um modelo de coluna de vermiculita para a remoção de chumbo em água considerando-se variáveis como vazão, tamanho de partícula e concentração do metal no influente. Choi e Cho (1996) apresentaram um artigo sobre a remoção de cor de efluentes da indústria têxtil utilizando vermiculita, ressaltando que o custo da vermiculita utilizada é de apenas 11% do custo do carvão ativado. Pinto e Gubulin (1998) realizaram um estudo cinético da remoção de Cu(II) presente em soluções aquosas utilizando a vermiculita, considerando fatores como tempo de ativação, efeito da concentração e variação cinética de adsorção para diferentes temperaturas. Abate e Masini (2003) estudaram a influência do pH e da força iônica nos processos de remoção de ácido húmico sedimentar numa suspensão de vermiculita, contribuindo assim para o entendimento do transporte de nutrientes e poluentes em águas naturais. Da Silva Jr et al. (2003) reportaram a adsorção de óleo cru em amostras de vermiculitas expandidas e hidrofobizadas com cera de carnaúba, demonstrando um aumento de 50% da capacidade

de adsorção quando comparada a forma hidrofobizada com a expandida. Mathialagan e Viraraghavan (2003) avaliaram a remoção de Cd(II) de soluções aquosas por vermiculita, observando que o processo de adsorção pode ser descrito pelo modelo de Freundlich. Estudos cinéticos e de capacidade de adsorção também foram realizados. Xueyi e Inoue (2003) avaliaram a eluição de Cu(II) de vermiculita com reagentes biodegradáveis, comparando-os com EDTA (não-biodegradável). Abate e Masini (2005A) investigaram a adsorção de herbicidas por vermiculita e montmorillonita intercaladas por poli-hidroxi cátions de Fe(III), além de observarem que as modificações com montmorillonita permitiam reuso para o mesmo fim. Abate e Masini (2005B) avaliaram a influência do pH, força iônica e da presença de ácido húmico na adsorção de Cd(II) e Pb(II) em vermiculita. da Fonseca et al. (2005) investigaram a troca de Mg^{2+} interlamelar da vermiculita com Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} e Pb^{2+} , considerando tempo de reação, pH e concentração catiônica. Mysore et al. (2005) também investigaram o tratamento de águas contendo óleos mineral e vegetal, de corte e de um efluente de refinaria. Neste trabalho, entretanto, foi observado que a vermiculita expandida apresentava uma capacidade de adsorção superior ao da vermiculita hidrofobizada com cera de carnaúba. Sumathi et al. (2005) avaliaram o uso de dejetos biológicos de baixo custo (serragem, carvão vegetal, entre outros) e vermiculita para a remoção de crômio de efluentes de curtumes, tendo observado um alto valor de extração ($\approx 93\%$) deste metal quando preparada uma mistura de vermiculita com casca de coco.

Na Universidade de São Paulo, a vermiculita foi objeto central de estudo por diversos pesquisadores, podendo ser citados: (i) Rosenberg (1972) pesquisou a composição de vermiculitas brasileiras em sua tese de doutorado; neste trabalho foram listadas as ocorrências conhecidas até 1971 de vermiculitas no Brasil, por Estados; (ii) Shinzato (1995): em sua dissertação de mestrado, avaliou a retenção dos íons Cu(II), Pb(II) e Ni(II) em amostra de vermiculita, verificando boa eficiência na remoção desses íons pela vermiculita saturada com H_3O^+ e com Mg(II), além de observar que o argilomineral poderia ser recuperado com EDTA; (iii) Chui (1998) estudou a vermiculita como concentradora de cátions, particularmente Cu(II), Cd(II), Cr(III), Pb(II), Ni(II), Zn(II) e Hg(II) e utilizou-se dos modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir para descrição do processo de adsorção destes íons. O estudo resultou em uma tese de doutorado; (iv) Abate (2003): parte de sua tese de doutorado consistiu na avaliação da adsorção de Cd(II) e Pb(II) em vermiculita, tanto na ausência quanto na

presença de ácido húmico. Observou que, nas condições estudadas, a capacidade de adsorção destes íons pela vermiculita era aumentada na presença de ácido húmico.

Até o final de novembro de 2005, não foi observado por pesquisa no banco de dados do “*Web of Science*” nenhum artigo voltado ao tratamento de efluentes (remoção de metais) da indústria de tintas, mostrando portanto um foco de pesquisa amplo e inexplorado.

1.5 – Isotermas de adsorção:

Os dados de adsorção são comumente representados por uma isoterma de adsorção, que é um gráfico da quantidade de adsorbato retida em um sólido em função da concentração do adsorbato na fase solúvel que está em equilíbrio com o sólido. O formato desta isoterma sugere (mas não confirma) informações sobre a interação adsorbato-adsorvente. As isotermas são classificadas em quatro tipos básicos; sendo que tipos mais complexos também são possíveis, mas que estes, por sua vez, podem ser reconhecidas como formas híbridas dos quatro tipos principais (McBride, 1994):

- a) A isoterma do tipo “L” (Langmuir) reflete uma afinidade relativamente alta entre o adsorbato e o adsorvente, e é usualmente um indicativo de quimiossorção;
- b) A isoterma do tipo “S” sugere uma “adsorção cooperativa”, a qual opera se a interação adsorbato – adsorbato é mais forte que a interação adsorbato – adsorvente. Esta condição favorece a aglomeração das moléculas / íons de adsorbato na superfície, pois as mesmas interagem mais fortemente umas com as outras do que com a superfície em si;
- c) A isoterma do tipo “C” (partição constante) sugere uma afinidade relativa constante das moléculas / íons de adsorbato pelo adsorvente, e é usualmente observada somente nas faixas de baixas concentrações de adsorção. Desvios da isoterma linear costumam ocorrer em níveis mais altos de adsorção;
- d) A isoterma do tipo “H” é indicativa de uma interação adsorbato – adsorvente muito forte (quimiossorção), sendo um caso extremo da isoterma do tipo “L”.

A Figura 1.3 ilustra a classificação das isotermas de adsorção:

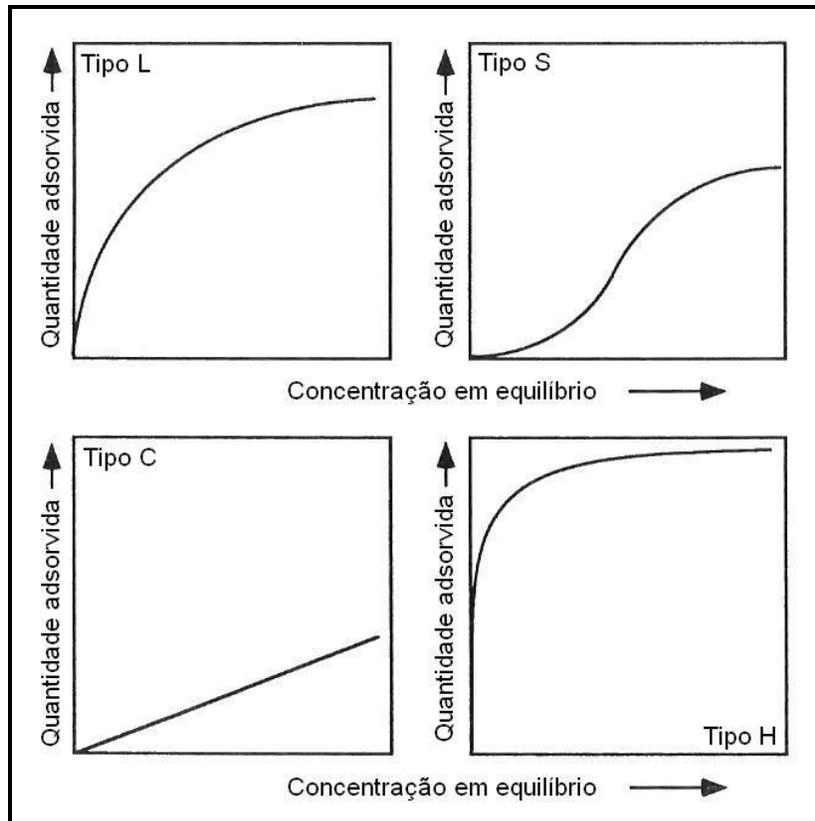


Figura 1.3 – Classificação das isotermas de adsorção (McBride, 1994)

Uma isoterma que é simples de ser entendida teoricamente e ao mesmo tempo ser amplamente aplicada a dados experimentais foi derivada por Langmuir e é conhecida como isoterma de Langmuir (Hiemenz, 1986). Seguem os postulados conforme descrito por Sime (1990): (i) A fase adsorvida forma uma camada de moléculas de uma molécula de profundidade (monocamada); Hiemenz (1986) complementa afirmando que na derivação da equação de Langmuir as moléculas podem interagir com o adsorvente, mas não uma com as outras, limitando assim o sistema à formação de monocamadas; (ii) O sistema encontra-se em um estado de equilíbrio no qual a velocidade de adsorção é igual à velocidade de dessorção; (iii) A velocidade de adsorção é proporcional à concentração e à fração da superfície não ocupada; (iv) A velocidade de dessorção é proporcional à fração da superfície que já se encontra coberta. A derivação da equação de Langmuir pode ser acompanhada em livros de físico-química (Sime, 1990); segue a equação linearizada:

$$\frac{1}{x} = \left(\frac{1}{x_m K} \times \frac{1}{c} \right) + \frac{1}{x_m} \quad (1.1)$$

Onde: x representa a quantidade de material adsorvido (mol) por unidade de massa de adsorvente (g); x_m representa a quantidade limite (máxima) de adsorbato que pode ser extraído por unidade de massa do adsorvente; K é uma constante do sistema e c é a concentração do íon em equilíbrio na solução (em mol L⁻¹). Para um sistema que possa ser descrito por este modelo, a confecção de um gráfico de $1/x$ em função de $1/c$ deve ser linear com um coeficiente angular igual a $1/(X_m \cdot K)$ e com um coeficiente linear igual a $1/X_m$. O valor de K está associado com a energia de ligação adsorbato – adsorvente e X_m pode ser utilizado para se estimar a área específica do adsorvente, conforme indicado por Duff et al (1998).

Uma das tentativas mais antigas de se descrever matematicamente as isotermas de adsorção foi a equação descrita por Freundlich (1909) e que recebeu o seu nome. Trata-se de uma equação estritamente empírica e aqui indicada em sua forma linearizada por logaritmos:

$$\log_{10} Y = \log_{10} k + \frac{1}{n} \log_{10} c \quad (1.2)$$

Onde: k e n são constantes determinadas experimentalmente; c é a concentração do íon em solução (mol L⁻¹) quando o equilíbrio é atingido e Y representa a quantidade de material adsorvido (mol) por unidade de massa do adsorvente (g). Ao gerar-se um gráfico de $\log_{10} Y$ vs $\log_{10} c$ uma linha reta é obtida cujo coeficiente angular é igual a $1/n$ e o coeficiente linear igual a $\log_{10} k$. Esta equação é válida somente na faixa de concentrações estudada, não sendo possível utilizá-la para estimativas fora desta faixa. O valor de K serve para comparativos da capacidade de adsorção e $1/n$ indica a intensidade de interação: quando $1/n$ tende a 1, o sistema aproxima-se ao modelo de partição, enquanto que $1/n$ tendendo a zero sugere a ocorrência de quimiossorção e heterogeneidade (do ponto de vista energético) dos sítios de adsorção.

1.6 – O uso de técnicas eletroanalíticas e de análises em fluxo:

O desafio para a indústria química desde o início da década de 90 tem sido: (i) inovação e lucratividade e (ii) proteção ambiental e segurança. Isto também é válido para análises químicas nas quais são necessárias técnicas simples, viáveis e confiáveis (Bersier et al, 1994). O desafio de um químico analítico é o de definir o procedimento mais apropriado de tal forma que a informação sobre um material particular de interesse possa ser obtida (Tyson, 1989). Um dos desafios desta dissertação foi justamente o de propor um método eletroanalítico acoplado a um sistema de análise em fluxo que pudesse ir de encontro a estas duas afirmações, buscando assim as duas características citadas por Bersier et al e sem se perder às orientações de Tyson.

A eletroanálise é poderosa para o estudo da especiação de elementos-traço e tem sido aplicada (ou é potencialmente aplicável) para cerca de 30 elementos: Ag, As, Au, Bi, Br, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, Eu, Fe, Ga, Hg, I, In, Mn, Mo, Ni, Pb, S, Sb, Se, Sn, Tl, U, V, W, Yb e Zn; quatro metais de importância ambiental fundamental (Cu, Pb, Cd, e Zn) podem ser determinados simultaneamente e com grande sensibilidade (Florence, 1986). Os fatores que tornam as técnicas eletroanalíticas competitivas são (Bersier et al, 1994):

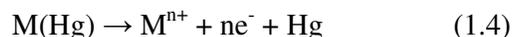
- Ampla faixa de concentração para trabalho (de 1 a 10^{-10} mol L⁻¹ ou menos para espécies orgânicas, inorgânicas ou organometálicas);
- Faixas lineares mais extensas que muitas outras técnicas instrumentais;
- A possibilidade de se analisar amostras sólidas ou suspensões contendo sólidos, além de amostras dissolvidas;
- A capacidade de especiação com base na labilidade de complexos;
- A distinção de diferentes estados de valência, entre outros.

A voltametria de redissolução anódica (ASV), técnica eletroanalítica empregada para os estudos deste trabalho, é a técnica eletroquímica mais aplicada para a especiação de elementos-traço em águas. Por causa da sua etapa de concentração, uma sensibilidade extremamente alta pode ser obtida (Florence, 1986).

Na análise por ASV, os metais são pré-concentrados por eletrodeposição em um eletrodo de mercúrio de pequeno volume (filme de mercúrio ou gota pendente de mercúrio). A pré-concentração é realizada por deposição catódica por um período de tempo e potencial controlados. Os íons metálicos atingem o eletrodo de mercúrio por difusão e convecção, onde são reduzidos e concentrados como amálgamas:



A duração da fase de deposição é selecionada de acordo com o nível de concentração dos íons metálicos em questão, podendo ser de menos de meio minuto para um nível de concentração de 10^{-7} mol L⁻¹ até cerca de 20 minutos no nível 10^{-10} mol L⁻¹. Seguindo-se ao tempo de deposição pré-selecionado, a convecção é suspensa, e o potencial é variado no sentido anódico, seja de maneira linear ou em pulsos (maior sensibilidade). Durante esta etapa, os metais amalgamados são reoxidados e extraídos do eletrodo (em uma ordem que é função de cada potencial padrão dos metais envolvidos), havendo então um fluxo de corrente que é registrado:



Estes são os conceitos fundamentais da técnica de ASV e que foram extraídas do livro de Wang (2000), no qual informações mais detalhadas podem ser obtidas. Outros livros de química analítica discorrem deste tópico, sendo assim o mesmo fácil de ser encontrado. Uma vez que as determinações dos analitos por ASV envolvem (no caso deste trabalho) a utilização de mercúrio, as gotas de Hg acumuladas na cela de detecção devem ser recolhidas e guardadas em recipientes vedados e contendo um pouco de água (que atuará formando um “selo” e evitando a dissipação de vapores de Hg) para posterior reciclagem mediante purificação química e destilação sob vácuo, evitando assim lançamentos indesejados ao meio ambiente ou contaminação do grupo de pesquisadores do laboratório. Um artigo escrito por Micaroni et al. (2000) revisa métodos de determinação, tratamento e descarte de Hg.

A demanda sempre crescente por análises em áreas clínica, agrícola, farmacêutica, industrial e de controle analítico de processo levou ao desenvolvimento da análise por injeção em fluxo (FIA) (Ruzicka e Hansen, 1975). Neste momento é fundamental destacar o trabalho realizado no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), da Universidade de São Paulo (campus de Piracicaba). A maior parte dos experimentos que resultaram nas primeiras publicações foram realizados no CENA, embora a co-autoria de pesquisadores brasileiros só aparecesse posteriormente (dos Reis, 1996). Até hoje o referido grupo de pesquisa é destaque e referência internacional na área de técnicas analíticas em fluxo. Pode-se citar alguns artigos contendo explicações e desenvolvimentos de sistemas de análise em fluxo, tais como os trabalhos

de Reis et al. (1981) sobre reamostragem de zona de amostra, de Zagatto et al. (1999) sobre comutação, de Rocha et al. (2002) sobre multicomutação e de Lapa et al. (2002) sobre multibombeamento. Uma revisão histórica do FIA aparece em artigo de dos Reis (1996).

Apesar do sucesso como técnica laboratorial e uma ferramenta versátil para o aprimoramento da análise instrumental, sua aplicação ao controle de processos, apesar de crescente, tem sido obstruída por sistemas de fluxo complexos que exigem bombas multi-canais e esquemas complicados de tubulações. Estes sistemas funcionam bem em laboratório, mas não são inteiramente aceitáveis no meio industrial (Ruzicka e Marshall, 1990). Partindo desta idéia, Ruzicka e Marshall publicaram em 1990 um sistema de análise em fluxo, chamado de análise por injeção seqüencial (SIA). Este sistema apresenta uma maior robustez frente aos demais métodos em fluxo. Como um método em fluxo, o SIA também apresenta em comum várias características dos métodos desta classe. Em sua tese de doutorado, Cavicchioli (2002) reuniu as principais propriedades dos sistemas em fluxo normalmente destacadas pela literatura sendo aqui resumidas e adaptadas. Baseando-se em sua compilação, os sistemas de análise em fluxo permitem:

- (i) A mecanização e automação das operações analíticas. Assim, há uma redução do manuseio de amostras por parte do operador, o que se traduz usualmente em uma maior precisão / exatidão dos ensaios, maior freqüência de amostragem e economia de mão-de-obra. Além disso, é possível executar alguns pré-tratamentos de amostras difíceis (trabalhosas) de serem executadas em sistemas estáticos, como a diálise;
- (ii) A miniaturização do sistema analítico frente ao sistema clássico (estático) de análise. Este fator se traduz em economia de amostras e reagentes, praticidade no manuseio de sistemas menores e mais compactos;
- (iii) A operação em sistemas fechados, minimizando problemas de contaminantes externos, evitando perdas e emissão de poluentes dentro do próprio ambiente de trabalho. Graças a sua alta robustez, os sistemas SIA podem ser utilizados em estações automáticas de monitoramento (vantagens), porém com uma menor freqüência de amostragem e um maior custo de aquisição (desvantagens) (Galhardo e Masini, 2001).

Especificamente ao SIA, pode-se afirmar em linhas gerais que o mesmo apresenta um consumo de reagentes significativamente menor do que nos sistemas de análise por injeção em fluxo contínuo. O consumo de reagentes em SIA é ainda mais reduzido quando se explora o sistema “*Lab-On-Valve*” (Ruzicka, 2000), no qual a magnitude dos volumes utilizados passa a ser de poucos μL em consequência da

miniaturização dos canais de fluxo que são integrados à cela de detecção. Outros sistemas modernos de fluxo intermitente, com baixo consumo de amostra e reagentes, também têm sido desenvolvidos, tais como os sistemas com amostragem binária (Reis et al. 1994) e, mais recentemente, sistemas baseados em minibombas solenóides (Lapa et al. 2002).

Além do artigo inicial sobre o SIA (Ruzicka e Marshall, 1990), outras referências podem ser indicadas para um melhor conhecimento e entendimento dos métodos em fluxo, como, por exemplo, o artigo de Ruzicka (1992) ou os livros de Ruzicka e Hansen (1988) ou Valcarcel e Castro (1987).

1.7 – A importância da validação de métodos analíticos:

A validação de método é uma das medidas internacionalmente reconhecidas como parte necessária de um sistema compreensível da garantia da qualidade em química analítica. Em geral, a validação deve checar se o método funciona adequadamente ao propósito estabelecido dentro das faixas de concentrações do analito e materiais de testes ao qual é aplicado (Thompson et al, 2002).

É fundamental que laboratórios disponham de meios e critérios objetivos para demonstrar, através da validação, que os métodos de ensaio que executam conduzem a resultados confiáveis e adequados à qualidade pretendida. Se um método existente for modificado para atender aos requisitos específicos, ou um método novo for desenvolvido, o laboratório deve se assegurar de que as características de desempenho do método atendem aos requisitos para as operações analíticas pretendidas (INMETRO, 2003).

O presente trabalho propõe um método para a determinação de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em amostras de efluentes da indústria de tintas e que foi submetido a uma análise de validação tomando como base instruções divulgadas pelo INMETRO (2003). Há poucas variações entre as visões do INMETRO e de um relatório técnico divulgado pela IUPAC e reportado por Thompson et al (2002); em essência, estes diferem no nível de detalhamento dado a certos aspectos da validação, como robustez ou controle de registros inerentes a este processo. A opção pelas orientações do INMETRO deveu-se tão somente ao fato deste dedicar maior atenção ao tratamento matemático dos dados, facilitando assim o entendimento de cada etapa de validação e da expressão dos resultados.

1.8 – O conceito estatístico do teste de hipóteses:

Métodos estatísticos foram empregados pois estas ferramentas conferem objetividade e exatidão às observações (Kume, 1991). Entretanto, “estatística” é um termo que, merecidamente ou não, goza de pouca popularidade entre os químicos, e entre pesquisadores e engenheiros em geral (Neto et al, 2003). Parte-se do princípio que termos estatísticos comuns como “graus de liberdade”, “média”, “mediana”, “variância”, “distribuição normal” (entre outros) são previamente conhecidos pelo leitor. Entretanto, para avaliação de parte dos resultados obtidos neste trabalho, o conceito do “teste de hipóteses” foi utilizado, o que merece, portanto, um maior detalhamento. O detalhamento sobre este teste procede do tutorial eletrônico do Minitab (2003), que é um programa comercial comumente utilizado para a análise estatística de dados experimentais.

Em geral, o teste de hipóteses é um processo no qual assume-se que uma afirmação inicial é verdadeira e então testa-se essa afirmação com os dados amostrais. Normalmente, a afirmação inicial refere-se a um parâmetro populacional de interesse como a média populacional (μ). O teste de hipóteses inclui duas hipóteses: a hipótese nula (indicada como H_0) e a hipótese alternativa (indicada como H_1). A hipótese nula é a afirmação inicial e é frequentemente especificada a partir de pesquisa prévia ou senso-comum. A hipótese alternativa é o que acredita-se ser verdadeiro ou espera-se provar ser verdadeiro. O processo de decisão para um teste de hipótese pode ser baseado no valor de probabilidade para um dado teste. Se o valor “p” é menor que o nível de significância pré-determinado (nível α), então deve-se rejeitar a hipótese nula e sustentar a hipótese alternativa. Se o valor de “p” é maior que o nível α , falha-se em rejeitar a hipótese nula e não há como sustentar a afirmação da hipótese alternativa. Quando um teste de hipóteses é executado, há quatro situações resultantes possíveis. Os resultados dependem se a hipótese nula é falsa ou verdadeira e se rejeita-se ou falha-se em rejeitar a hipótese nula. Os resultados estão resumidos na Tabela 1.2:

Tabela 1.2 – Resultados possíveis para um teste de hipóteses:

Decisão	Hipótese Nula	
	Verdadeira	Falsa
Falha em rejeitar H_0	Decisão correta $P = 1 - \alpha$	Erro do tipo II $p = \beta$
Rejeitar H_0	Erro do tipo I $p = \alpha$	Decisão correta $p = 1 - \beta$

Quando a hipótese nula é verdadeira e a mesma é rejeitada, comete-se o chamado erro do tipo I. A probabilidade de se cometer um erro do tipo I é chamada de alfa (α) e também é referida como nível de significância. Quando a hipótese nula é falsa e falha-se em rejeitá-la, comete-se o chamado erro do tipo II. A probabilidade de se cometer um erro do tipo II é chamada de beta (β). A probabilidade de rejeitar-se a hipótese nula quando a mesma é falsa é igual a $1 - \beta$.

2 – OBJETIVOS:

Desejando explorar a capacidade de troca catiônica da vermiculita, que é uma das maiores entre os argilominerais, este trabalho tem como objetivo principal estudá-la como agente concentrador de cátions, indicando-a como uma alternativa complementar ao tratamento de efluentes da indústria de tintas. Para isso, as seguintes etapas de trabalho foram definidas e os resultados determinados através da técnica de análise em fluxo contínuo acoplado com um sistema de detecção operando com voltametria de redissolução anódica:

- Estudar a remoção de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) de meio aquoso por vermiculita em forma sódica, comparando as formas não expandidas e expandidas em três pH's: 4, 5 e 6.
- Avaliar o processo cinético de adsorção destes metais a fim de se determinar o tempo mínimo de interação para extração quantitativa dos mesmos da fase aquosa.
- Verificar a viabilidade do emprego dos modelos de isothermas de Langmuir e Freundlich aos dados de isothermas observados.
- Comparar a eficiência de remoção destes íons por operação em batelada ou em coluna de vermiculita (modo de extração dinâmico).
- Utilizar uma amostra real de efluente da indústria de tintas a fim de confirmar os resultados observados com os modelos teóricos (preparações com água desionizada).

Uma vez avaliada estas características, um trabalho adicional focado na análise de efluente foi considerado, buscando com isso uma solução simples e de baixo custo operacional em uma Estação de Tratamento de Efluente (ETE). Para isso, foi fundamental:

- Desenvolver metodologia para determinação de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em amostra real de efluente através de Análise por Injeção Sequencial – Voltametria de Redissolução Anódica (SIA-ASV), seguindo critérios de validação propostos pelo INMETRO (2003).

3. MATERIAIS E MÉTODOS:

3.1 – Materiais e equipamentos:

- Potenciostato / galvanostato 263A EG&G (Princeton, NJ, EUA), dotado do software 270/250 Research Electrochemistry (EG&G);
- Sistema da EG&G – PAR 303 A SMDE, contendo eletrodo de gota pendente de Hg, eletrodo de referência Ag/AgCl (saturado em KCl), eletrodo auxiliar de Pt, cela de vidro com capacidade de 10 mL e sistema de purga;
- Bomba peristáltica Ismatec Reglo;
- Tubos Pharmed[®] com 0,8 mm de diâmetro interno (para as análises em fluxo contínuo);
- Tubos de polietileno com diâmetro interno de 2 mm;
- Aparelho para análises por injeção seqüencial (SIA) FiaLab-3500 Alitea (EUA), contendo uma bobina coletora de tubo de politetrafluoretileno - PTFE (comprimento = 3 m; diâmetro interno = 0,8 mm), válvula rotatória de oito portas (Valco Instrument Co., Houston, TX) e bomba peristáltica acoplada;
- Potenciômetro Metrohm-654 com resolução de 10^{-3} unidades de pH; operando com eletrodo de vidro combinado Mettler Toledo HA405-60-88G-S7/120, Ag/AgCl (KCl saturado);
- Ultrassom Thornton – T14;
- Balança analítica Mettler com resolução de $\pm 0,1$ mg;
- Tubos de centrífuga em polipropileno com tampa de rosca de 15 e 50 mL (Corning);
- Micropipetas Gilson com volume variável, de diversas capacidades;
- Cela para fluxo, compatível com o eletrodo de Hg; construída em acrílico no próprio laboratório;
- Computador doméstico com processador AMD Athlon XP 2600+ e memória RAM disponível de 256 MB, operando com sistema Microsoft Windows XP Professional (Pacote de serviço 2.0). Para cálculos estatísticos, empregou-se o software Minitab 14 (Minitab Inc) e para confecção de gráficos, Origin 6.0 (Microcal Software Inc);

- Equipamentos auxiliares: mufla, estufa com sistema a vácuo, bomba de vácuo, chapa de aquecimento, centrífuga, mesa agitadora (“*shaker*”);
- Vidrarias: erlenmeyers, balões volumétricos, provetas, béqueres, bastões de vidro, cadinhos, dessecadores, etc.

3.2 – Soluções e Reagentes:

- Soluções-estoques $1,00 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ contendo íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II) (juntos ou separadamente) foram preparadas a partir de estoques 1000 mg L⁻¹ fornecidos pela Carlo Erba e diluídos com água desionizada até as concentrações de trabalho desejadas. Soluções-padrão pH 4,00 e 7,00 fornecidos pela Riedel para a calibração do potenciômetro Metrohm;
- Soluções aquosas: KNO₃ 1,0 mol L⁻¹, ácido cítrico 10% (m/v), HCl 1,0 mol L⁻¹. Tampões HAc/Ac⁻ 0,20 mol L⁻¹ em pH's 4 e 5, tampão MES (2-N-ácido morfolinoetanossulfônico) 0,20 mol L⁻¹ pH 6,0 e tampão H₂PO₄⁻ / HPO₄²⁻ 0,20 mol L⁻¹ pH 7,0. Reagentes fornecidos em grau analítico pela Merck;
- Solução Britton-Robinson (BR) 0,40 mol L⁻¹: preparado a partir da mistura de 24,8 g de H₃BO₃ e dos ácidos concentrados HAc (22,8 mL) e H₃PO₄ (22,8 mL), seguido de diluição a 1,0 L com água desionizada. O pH desta solução estará na faixa de trabalho (0,8 – 1,0). Para facilitar a solubilização do ácido bórico, recomenda-se o uso de ultrassom durante o processo.
- Mercúrio duplamente destilado foi empregado para o eletrodo de gota pendente.
- Nitrogênio ultrapuro (O₂ < 2 ppm) fornecido pela Air Products foi utilizado para remoção de oxigênio dissolvido nas soluções e para gerar uma atmosfera inerte dentro da cela de detecção.
- Água destilada e desionizada, com condutividade menor que 1 μS cm⁻¹, obtida através do sistema Simplicity 185 da Millipore, acoplado a lâmpada de UV.

3.3 – Características e preparação da vermiculita:

A amostra de vermiculita é proveniente da mina de Massapê, localizada em Paulistana (Estado do Piauí, Brasil), e fornecida pela Eucatex Química e Mineral Ltda (São Paulo – Brasil) em grãos de aproximadamente 1 mm, denominado minério superfino. A distribuição granulométrica do material fornecido encontra-se na Tabela 3.1 e é baseada na ficha técnica enviada (Eucatex Química e Mineral Ltda):

Tabela 3.1 – Distribuição granulométrica do mineral superfino

Abertura da malha (mm)	% retido
1,19	0 – 1
0,500	60 – 100
0,297	95 – 100
0,210	99 – 100

Uma caracterização mais detalhada desta mesma amostra pode ser encontrada na tese de Abate (2003).

A vermiculita em forma monossódica (Na-Vermiculita) foi preparada de maneira similar ao descrito por Reis Jr et al (1996). Para 40 gramas de vermiculita, 250 mL de HCl 1,0 mol L⁻¹ foram adicionados e mantidos em agitação por 3 horas. Após filtração em papel faixa branca, o filtrado foi transferido para solução 10% (m/v) de ácido cítrico, onde permaneceu por agitação por mais 10 minutos. Nova filtração e lavagens com água desionizada (5 etapas de 200 mL cada) removeram o HCl remanescente. Posteriormente, a forma protonada da vermiculita foi convertida a forma sódica através de interação por 7 dias com uma solução 1,0 mol L⁻¹ de NaNO₃ em agitação lenta. Após filtração, o mineral foi novamente lavado com água desionizada e seco em estufa a vácuo (45°C) até massa constante. O mineral seco foi moído com auxílio de almofariz e pistilo e a fração granulométrica entre 200 e 297 µm separada para todos os estudos. A moagem e peneiração se fazem necessárias para fornecer uniformidade granulométrica adequada, evitando assim problemas de repetibilidade e / ou reprodutibilidade.

Para a preparação de vermiculita expandida, a amostra passa ainda por uma fase em mufla: pequenas quantidades de vermiculita (1-2 g) contidas em cadinhos são transferidas para mufla a 800°C por 5 minutos, sendo posteriormente retiradas, resfriadas a temperatura ambiente e armazenadas em dessecador a vácuo (Shinzato, 1995).

3.4 – Características do efluente coletado e processo de digestão:

Amostra proveniente do sistema de tratamento primário de efluentes da indústria de tintas foi coletada em frascos de polietileno. A mesma apresentava pH = 6,5 e alto grau de material particulado em suspensão.

Para abertura de amostra, uma alíquota de 10 mL desta (previamente filtrada em papel de filtro faixa branca) foi lentamente aquecida em cadinho de porcelana em chapa de aquecimento até quase secura. Ao resíduo frio foram adicionados os seguintes ácidos concentrados, nesta ordem: 1,0 mL HNO₃, 1,0 mL HCl e 1,0 mL H₂SO₄. Após término da efervescência, o cadinho é lentamente reaquecido para completa eliminação dos ácidos. O cadinho (novamente resfriado a temperatura ambiente) é então lavado com solução Britton-Robinson (porções de 1,0 mL), sendo a mesma transferida para balão volumétrico de 10 mL, já contendo 1,0 mL de solução de KNO₃ 1,0 mol L⁻¹. Após acerto de volume do balão, a amostra é transferida para tubos de centrífuga e centrifugadas por 5 min a 3000 rpm para sedimentação de quaisquer particulados em suspensão. O sobrenadante torna-se adequado para a análise.

3.5 – Sistema para as determinações por análise em fluxo contínuo:

Um sistema de análise em fluxo contínuo, descrito por Abate et al (2002) e aqui empregado sem modificações, permite a adaptação entre o detector e a bomba peristáltica utilizada (Ismatec Reglo). Para o bombeamento, um tubo Pharmed[®] com 0,8 mm de diâmetro interno foi empregado. Para as demais partes do sistema (cela acrílica, amostragem e dreno da cela de detecção), tubos de PTFE com 0,8 mm de diâmetro interno foram utilizados. O comprimento total da linha (excluindo-se drenagem) é de 40 cm. O sistema completo está indicado nas Figuras 3.1 e 3.2:

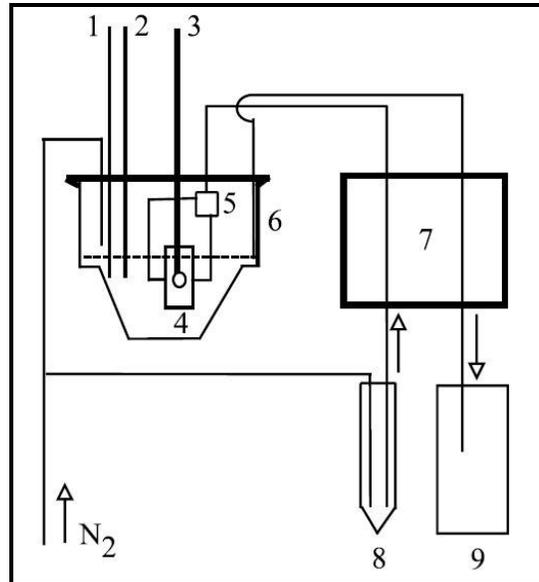


Figura 3.1 - Diagrama do sistema de análise em fluxo contínuo empregado para a determinação de Cd(II), Pb(II) e Cu(II). (1) Eletrodo de referência de Ag / AgCl, KCl saturado; (2) Eletrodo auxiliar de Pt; (3) EGPM; (4) Célula de fluxo; (5) Divisor de fluxo; (6) Cella eletroquímica convencional de 10 mL; (7) Bomba peristáltica; (8) Amostra; (9) Descarte (Abate et al. 2002).

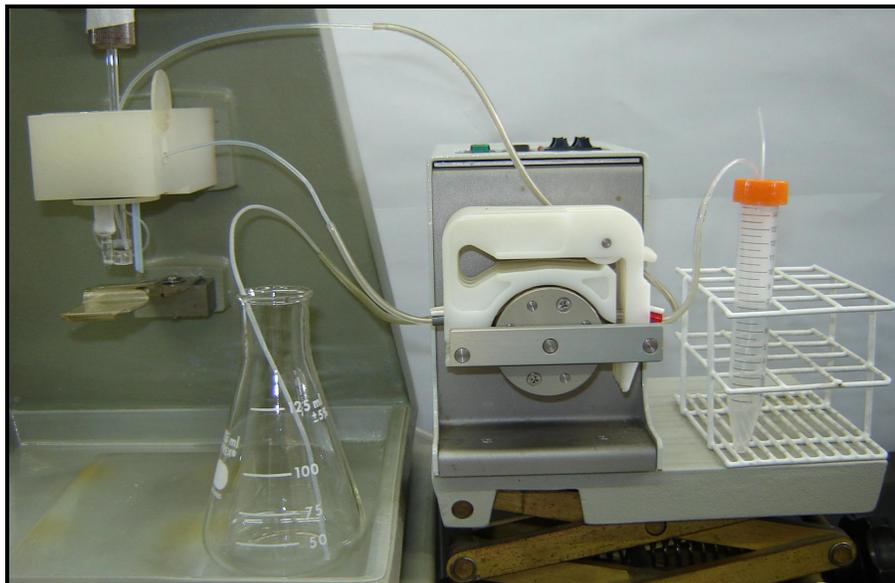


Figura 3.2 – Fotografia do sistema em fluxo contínuo. Por questão de clareza, o tubo de introdução de N₂ não está conectado ao cilindro e o potenciostato e computador foram omitidos na figura.

Para a operação do sistema, os seguintes parâmetros foram utilizados:

(a) A amostra ou padrão contendo Cd(II), Pb(II) e Cu(II), contida em tubo de centrífuga de 15 mL, é desaerada com N₂ durante 1 minuto;

(b) O tubo em Teflon que conduz N₂ é então suspenso e mantido um pouco acima do nível do líquido, para evitar microbolhas no sistema;

(c) Aciona-se a bomba peristáltica, proporcionando vazão de 4,0 mL min⁻¹, e após 3 s (limpeza da linha com a própria amostra), a gota de Hg, com 0,46 mm de raio, é trocada automaticamente, sendo aplicado o potencial de -900 mV (vs eletrodo de Ag/AgCl) para deposição dos três íons, por 60 segundos;

(d) A bomba peristáltica é então desligada, aguarda-se um repouso de 2 segundos e a varredura de potencial no sentido anódico segue até 150 mV, a uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹, altura de pulso de 25 mV, e largura de pulso de 50 ms. O incremento de potencial é de 2 mV.

3.6 – Sistema para as determinações por análise por injeção sequencial (SIA):

Conforme mostrado na Figura. 3.3 o canal 1 é reservado para a amostra (A). O canal 2 é utilizado para a solução transportadora (ST) de KNO₃ 0,10 mol L⁻¹. Os canais 3 e 4 são direcionados para duas soluções-padrão (SP1 e SP2), cada qual contendo os três íons em estudo. Os tubos empregados para ligação dos reservatórios de soluções para a válvula rotatória são de PTFE com 20 cm de comprimento e 0,8 mm de diâmetro interno.

O canal 5 possui uma conexão a um tubo de PE com 25 cm de comprimento e 2 mm de diâmetro interno para mistura das alíquotas de amostra / padrão/ eletrólito aspirados (bobina de homogeneização, BH). Este canal também auxilia na separação da segunda bolha de ar aspirada no sistema.

O canal 6 é reservado para descarte (D) .

O canal 7 é utilizado para direcionar o monossegmento formado em direção a cela eletroquímica (CE), na fase de acumulação. O tubo de PTFE possui 10 cm de comprimento e 0,8 mm de diâmetro interno.

A bobina coletora de polietileno (BC) possui 3 m de comprimento e 0,8 mm de diâmetro interno.

O canal 8 é reservado para a aspiração de ar (introdução das bolhas para composição do monossegmento).

Inicialmente as soluções utilizadas no sistema SIA e na cela eletroquímica foram desaeradas para remoção do oxigênio dissolvido. O procedimento de análise é baseado na ativação simultânea do equipamento SIA e do potenciostato. Enquanto o sistema SIA executa as etapas de amostragem, condicionamento de amostra e homogeneização do monossegmento, o potenciostato efetua a troca da gota de mercúrio, de tal maneira que cada amostra seja analisada com uma gota de Hg nova. A fase de varredura é executada em condição de parada de fluxo (“*stopped flow*”) somente após a troca do meio contendo a amostra para o meio representado apenas pela solução transportadora (0,4 mol L⁻¹ de solução BR e KNO₃ 0,1 mol L⁻¹). A sincronização foi conseguida manipulando-se empiricamente o tempo de defasagem do potenciostato (tempos de purga e equilíbrio). A Tabela 3.2 mostra a seqüência de eventos realizada simultaneamente pelo potenciostato e o sistema SIA.

O procedimento listado na Tabela 3.2 pode ser adaptado para a construção “*in line*” de curvas de calibração, análises de amostras, ou adição de padrão “*in line*”. Em todos os casos o monossegmento é composto por 700 µL de A ou ST (etapa 3, na Tabela 3.2, executada duas vezes) e 200 µL de SP e ST. Para construção da curva de calibração o volume de 700 µL é constituído apenas pela ST, e os 200 µL restantes são compostos pela correta combinação de ST e SP, conforme mostrado na Tabela 3.3. Utilizando-se as soluções-padrão nas concentrações de 3,0 , 15 e 45 µmol L⁻¹ foi possível construir uma curva de calibração com onze pontos na faixa de concentração situada entre 0,20 e 9,0 µmol L⁻¹ para os três íons em questão. Para as determinações em amostras de concentrações desconhecidas utilizando-se a curva de calibração, o volume de A aspirado é de 350 µL (na etapa 3), o volume de SP é zero (etapa 4) e o volume de ST é de 100 µL (etapa 5). Finalmente, as adições “*in line*” de padrões podem ser executadas pela aspiração de 350 µL de A (etapa 3), seguida de volumes convenientes de SP e ST (etapas 4 e 5). A varredura de potencial no sentido anódico segue de -800 até 300 mV, a uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹, altura de pulso de 25 mV, e largura de pulso de 50 ms. O incremento de potencial é de 2 mV.

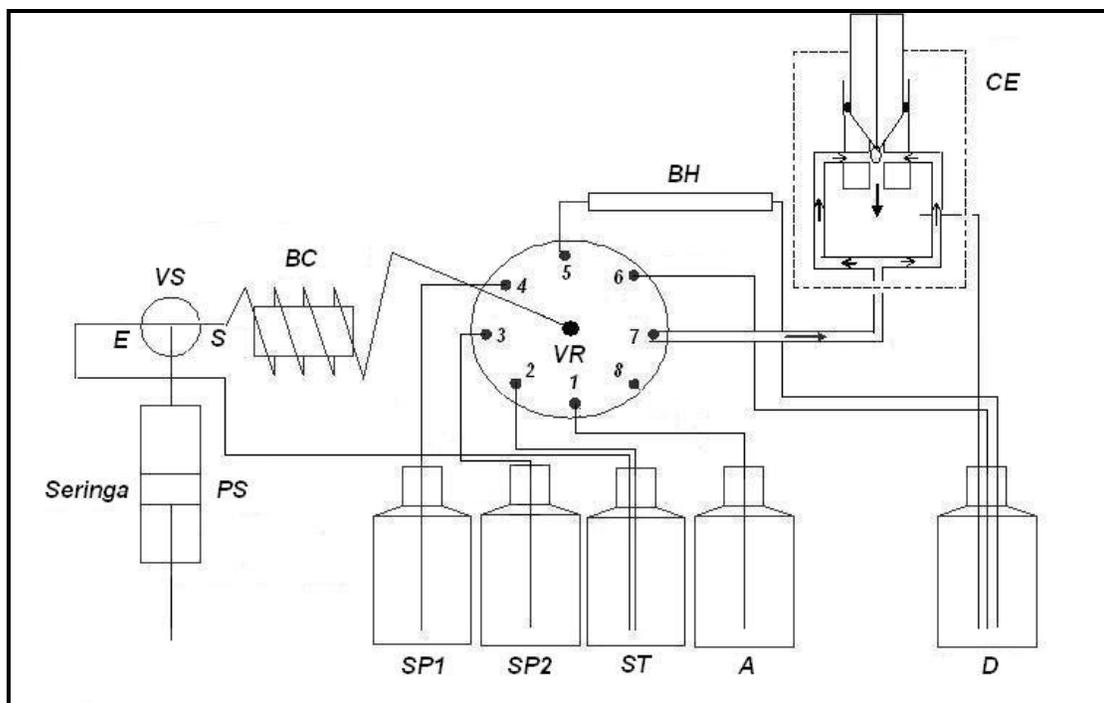


Figura 3.3 – Diagrama do sistema SIA-ASV. BC = bobina coletora; PS = seringa acoplada a bomba de pistão; SP1 e SP2 = soluções padrão 1 e 2 (respectivamente); ST = solução transportadora (KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$); A = amostra; BH = bobina de homogeneização; CE = cela eletroquímica; D = descarte; VR = válvula rotatória; VS = válvula seletora, para as posições de entrada (E) e saída (S) do sistema. Por questão de simplicidade, a bomba peristáltica não foi indicada.

Vale ressaltar que no caso das adições de padrão “*in line*” ou da análise de amostras desconhecidas há um fator de diluição de 1,286 que deve ser considerado para o cálculo das concentrações finais das amostras.

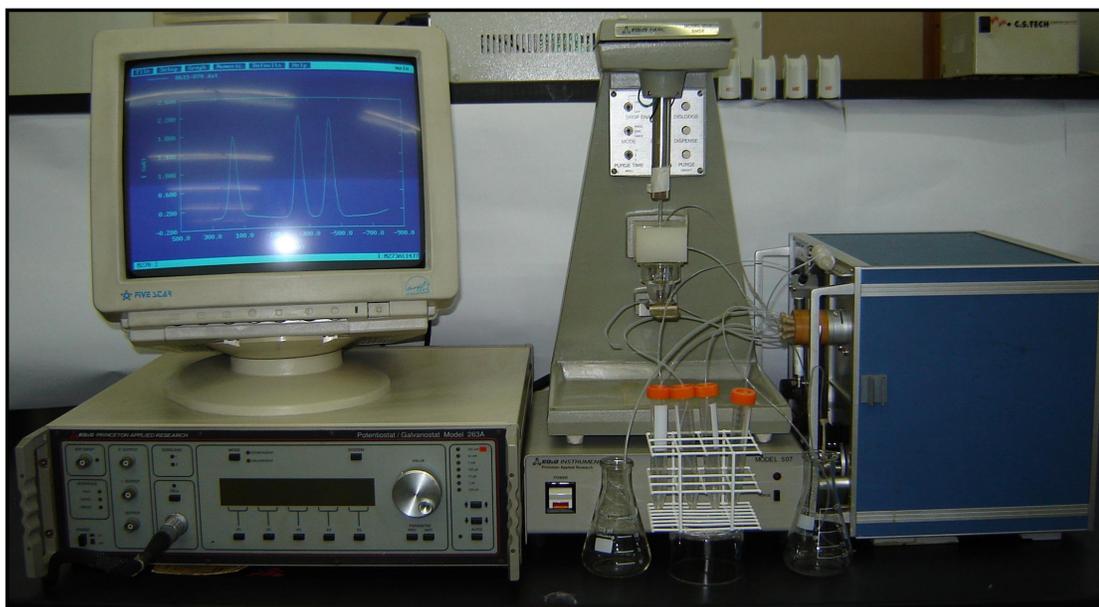
A Figura 3.4 demonstra visões do sistema SIA-ASV montado, enquanto a Figura 3.5 demonstra a parte interna da cela eletroquímica.

Tabela 3.2 – Seqüência de etapas para a execução de análise por injeção seqüencial com detecção por voltametria de redissolução anódica com construção “*in line*” da curva de calibração ou adição “*in line*” de padrão:

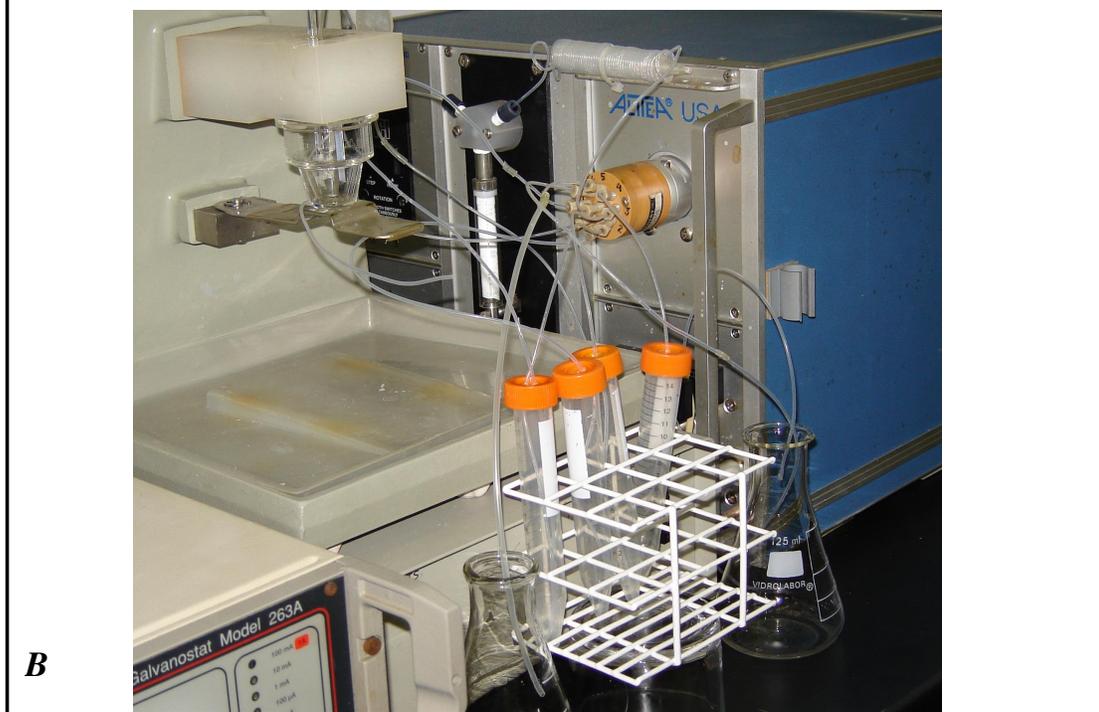
Etapa	VS	PS	VOLUME (μL)	Vazão ($\mu\text{L s}^{-1}$)	VR	Potenciostato	Comentário
1	E	Aspirar ST para a seringa	650	200	-	Circuito aberto, purga CE	
2	S	Aspiração de ar para BC	150	40	8	Conforme etapa 1	Inicia formação do monossegmento
3	S	Aspiração de A ou ST para BC	350	40	1	Conforme etapa 1	Para construção da curva de calibração somente ST é aspirada.
4	S	Aspiração de SP1 ou SP2 para BC	0 a 90	40	3 / 4	Conforme etapa 1	Vide Tabela 3.3 para detalhes dos volumes de padrão.
5	S	Aspiração de ST para BC	100 a 10	40	2	Conforme etapa 1	Vide Tabela 3.3 para detalhes dos volumes de solução transportadora.
6			Repetição das etapas 3 a 5				Completa seqüência de zonas de A, SP e ST
7	S	Aspiração de ar para BC	100	40	8	Conforme etapa 1	Forma o monossegmento dentro da BC
8	S	Dispensar para BH	700	40	5	Conforme etapa 1	Homogeneização do monossegmento
9	S	Aspirar para BC	550	40	5	Conforme etapa 1	Completa a homogeneização do monossegmento, deixando uma bolha de ar na BH
10	-	-	-	-	-	Purga ST, SP e A. Aplica - 800 mV no EGPM por 80 s.	Inicia a fase de acumulação
11	S	Dispensar para CE	800	10	7	Aplicação de -800 mV no EGPM	Execução da fase de acumulação
12	S	Dispensar para D	600	150	6	Aplicação de -800 mV no EGPM	Elimina a bolha de ar da BC e a solução remanescente do monossegmento
13	S	Dispensar ST para CE	250	150	7	Aplicação de -800 mV no EGPM	Executa a mudança de meio dentro da CE. Final da operação do SIA
14	-	-	-	0	-	Varredura de potencial de -800 a 300 mV	Execução da fase de redissolução

Tabela 3.3 - Combinações de volumes de solução-padrão (SP) e solução transportadora (ST) para construção da curva de calibração. Considerar duas vezes os valores indicados para obtenção do monossegmento completo (etapas 3 a 6 na Tabela 3.2):

Concentração final no monossegmento (x 10 ⁻⁷ mol L ⁻¹)	Concentração de padrão (x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹)	Volume de padrão (μL)	Volume de solução transportadora (μL)
Branco	---	0	100
2	3	30	70
3	3	45	55
4	3	60	40
6	3	90	10
10	15	30	70
15	15	45	55
20	15	60	40
30	15	90	10
30	45	30	70
45	45	45	55
60	45	60	40
90	45	90	10



A



B

Figura 3.4 – Visões do sistema SIA-ASV. (A) Visão frontal do sistema completo; (B) Visão lateral, ressaltando as conexões do sistema.

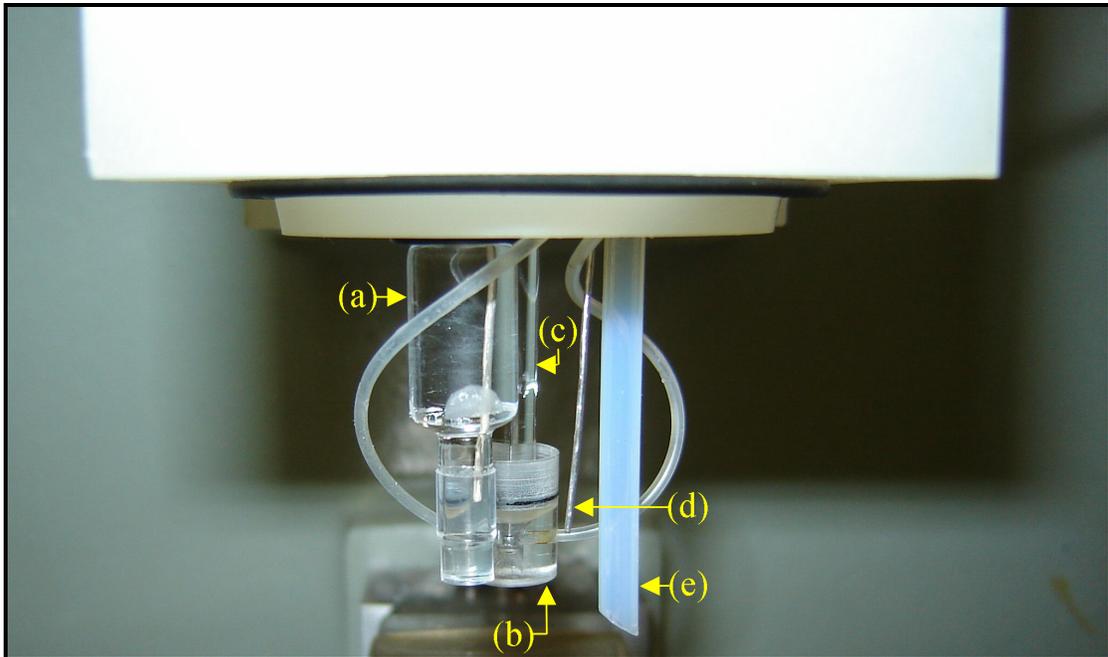


Figura 3.5 – Componentes da cela eletroquímica. (a) Eletrodo de referência de Ag / AgCl (saturado em KCl); (b) Cela de fluxo em acrílico; (c) Eletrodo de trabalho (EGPM); (d) Eletrodo auxiliar de Pt; (e) Linha para purga da cela eletroquímica com N₂ ultrapuro.

3.7 – Estudos com vermiculita:

A primeira parte do presente trabalho consiste na caracterização do processo de adsorção dos íons em estudo pela vermiculita. Para todas as determinações, o sistema de fluxo contínuo foi empregado, nas condições descritas no item 3.5.

3.7.1 – Comparação da capacidade de adsorção entre vermiculita não expandida e expandida:

Um ensaio preliminar foi empregado para determinar a melhor forma de trabalho da vermiculita (não-expandida ou expandida), além de possibilitar a definição das quantidades de adsorvente e adsorbato nos demais ensaios. O experimento consistiu na construção de isotermas ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) onde, uma vez fixada a concentração da solução contendo os três íons (a saber, $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ em Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+}) variou-se a concentração do argilomineral em uma faixa de 0 a 50 g L^{-1} , tanto na forma não-expandida quanto na forma expandida, nos três pH's escolhidos para o trabalho (4, 5 e

6). O meio foi condicionado com uma solução tampão de HAc / NaAc (pH's 4,0 e 5,0) ou de MES / HAc (pH 6,0) a uma concentração final 5,0 mmol L⁻¹. A força iônica destas soluções foi fixada a (aproximadamente) 0,10 mol L⁻¹ a partir de uma solução 1,0 mol L⁻¹ de NaNO₃. O tempo de interação (agitação em mesa agitadora) foi fixado em 3 horas, sendo que após este período a solução foi centrifugada (5 minutos a 2500 rpm) e o sobrenadante analisado conforme descrito anteriormente. Para amostras em pH 6,0, tomou-se o cuidado de se adicionar 100 µL de HAc glacial para cada 50 mL de sobrenadante separados após centrifugação. A etapa adicional é necessária para evitar a hidrólise dos íons em solução. Este procedimento foi também aplicado para todos os demais testes deste trabalho que foram executados em pH maior que 5.

3.7.2 - Estudos em batelada - Curvas cinéticas de adsorção e isothermas de adsorção:

Para as curvas cinéticas de adsorção, uma solução 3,0 µmol L⁻¹ dos três íons foi empregada. Amostras com tempo de interação entre 10 e 360 min foram utilizadas para a confecção dos gráficos. Novamente, as concentrações de eletrólito, tampão e os cuidados para a análise do sobrenadante foram seguidos conforme item 3.7.1.

Para pH 4, a concentração de vermiculita nos experimentos de curvas cinéticas e isothermas de adsorção foi de 10,0 g L⁻¹ e para pH's 5 e 6, 5,0 g L⁻¹, sendo escolhidas a partir dos resultados do item 3.7.1.

As isothermas de adsorção foram obtidas com soluções de cada um dos três íons (isoladamente) nos três pH's de trabalho. Cada solução apresentava a mesma concentração de eletrólito e tampão descrita no item 3.7.1. Para cada pH e íon, ao menos sete pontos foram considerados para a confecção das isothermas de Freundlich e Langmuir. A temperatura foi fixada a 25±2°C. O tempo de interação (em mesa agitadora) foi fixado em 3 horas (considerando-se os resultados obtidos a partir das curvas cinéticas de adsorção). Os cuidados para análise do sobrenadante descritos no item 3.7.1 foram mantidos.

3.7.3 - Estudo de adsorção em coluna de vermiculita:

Para os estudos em coluna, um tubo em acrílico com 4,5 cm de comprimento e 0,6 cm de diâmetro interno foi empregado. Em suas extremidades, pequenas

quantidades de fibra de lã de vidro foram utilizadas para contenção da vermiculita (0,300 g), além de tampas rosqueáveis para fechamento do dispositivo, evitando assim vazamentos. A Figura 3.6 ilustra a coluna de vermiculita já preparada para os ensaios.



Figura 3.6 – Coluna de acrílico recheada com vermiculita.

Uma bomba peristáltica foi acoplada a uma das extremidades do tubo de acrílico utilizando tubos de PTFE com 0,8 mm de diâmetro interno. Com o auxílio da bomba peristáltica, uma solução contendo os três íons em uma concentração inicial de $3,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ foi forçada a atravessar a coluna a uma vazão de $(2,02 \pm 0,02) \text{ mL}$ sendo recolhida logo após em um tubo de polietileno (coletor). A cada 7,0 mL o tubo de polietileno era substituído e a concentração dos íons era determinada na amostra coletada. Para os estudos em coluna, foi considerado também pH 7, obtido com tampão $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$, na mesma concentração de trabalho dos demais tampões.

3.7.4 - Adsorção de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} na amostra de efluentes da indústria de tintas:

A uma amostra de efluente foram adicionados os três íons numa concentração $8,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. A amostra (25 mL) interagiu então por 3 horas com vermiculita ($10,0 \text{ g L}^{-1}$), seguida de separação do adsorvente via centrifugação e subsequente tratamento conforme descrito no item 3.4. A determinação, efetuada em duplicata, permitiu estimar o percentual de extração dos cátions metálicos pela vermiculita.

3.8 – Validação do método SIA-ASV:

A segunda parte do presente trabalho consistiu na validação analítica do método SIA-ASV descrito no item 3.6, onde foram seguidas as orientações do INMETRO

(2003) e Thompson et al (2002). Os quesitos considerados para a validação foram (i) Efeito de matriz; (ii) Estabilidade da curva analítica; (iii) Faixa linear de trabalho; (iv) Exatidão, avaliada por comparação entre métodos analíticos (SIA-ASV vs ICP-AES) após abertura de amostra e através da taxa de recuperação; (v) Repetibilidade; (vi) Limite de detecção. Para otimização do sistema avaliou-se a influência da vazão sobre o sinal analítico.

As particularidades experimentais de cada tópico da validação serão comentadas juntamente com os resultados, a fim de facilitar a própria descrição do trabalho. Nos casos em que houve a comparação entre amostras de efluentes e amostras preparadas a partir de água desionizada (“brancos”), o processo de abertura de amostra seguido é o mesmo que foi descrito no item 3.4. O conceito estatístico do teste de hipóteses já foi previamente discutido (item 1.8); entretanto, o mesmo requer a análise de alguns parâmetros, seja através de valores de probabilidade (evidência de normalidade da amostra estudada, igualdade de variâncias entre os grupos de comparação, teste “t”, etc.) ou de uma inspeção visual através de gráficos (como o de caixas, para avaliações qualitativas). As informações a seguir procedem tanto do guia estatístico eletrônico do software Minitab 14 (2003) quanto do livro de Neto et al (2003) ou do “Curso de Qualidade Seis Sigma” de Campos (2002):

- Inclinação (Skewness): termo relacionado com a perda de simetria de uma distribuição. Uma distribuição é inclinada se uma cauda da distribuição estende-se mais do que a outra. Um valor estatístico de inclinação é fornecido junto com o resumo estatístico. Valores próximos de zero indicam dados simétricos. Valores negativos indicam inclinação negativa (para o lado esquerdo da distribuição) e valores positivos indicam inclinação positiva (para o lado direito da distribuição).

- Intervalo de confiança (Confidence interval): o intervalo de confiança (CI) é um intervalo usado para estimar um parâmetro populacional a partir dos dados amostrais. Os intervalos de confiança são compostos de duas partes básicas: (i) estimativa pontual: um valor tomado como uma estimativa para o parâmetro de interesse; (ii) margem de erro: para considerar a possibilidade de erro da estimativa pontual, uma margem de erro é incluída no intervalo de confiança a fim de considerar uma faixa de possíveis valores deste parâmetro. Por exemplo, para um nível α de 0,05, um intervalo de confiança de 95% é construído. Isto significa que o método usado para construir o intervalo tem uma probabilidade de 0,95 (dado por $1-\alpha$) de produzir um

intervalo contendo o parâmetro de interesse. Em outras palavras, tem-se uma confiança de 95% que o valor verdadeiro do parâmetro está contido neste intervalo.

- Kurtosis: valor relacionado com a amplitude da distribuição. O valor de kurtosis é indicado junto com o resumo estatístico. Valores próximos de zero indicam dados com um pico similar ao observado em uma distribuição normal. Valores negativos indicam uma distribuição mais ampla que a normal e valores positivos indicam uma distribuição mais estreita que a normal.

- Quartis (Quartiles): utilizados para a confecção dos “*box plots*”, ou gráficos de caixa. O propósito deste gráfico é dar ao analista um método eficiente de examinar um conjunto de dados, para ter uma primeira idéia da distribuição destes dados. Para determinação do 1º e 3º quartil (Q1 e Q3, respectivamente), o conjunto de dados em estudo deve ser previamente organizado em ordem crescente. Feito isto, o valor Q1 será a observação de número $(N + 1) / 4$. No caso de Q3, o mesmo será dado pela observação calculada como $[3(N + 1)] / 4$. Se o número da observação calculado em qualquer um dos casos não for um valor inteiro, o mesmo deverá ser extrapolado. Os valores de Q1 e Q3 são frequentemente usados para calcular a amplitude interquartilica (IQR), dada por $Q3 - Q1$. Valores superiores a 1,5 IQR são indicados como pontos extremos (*outliers*) no gráfico de caixa. Um modelo do gráfico de caixa está representado na Figura 3.7:

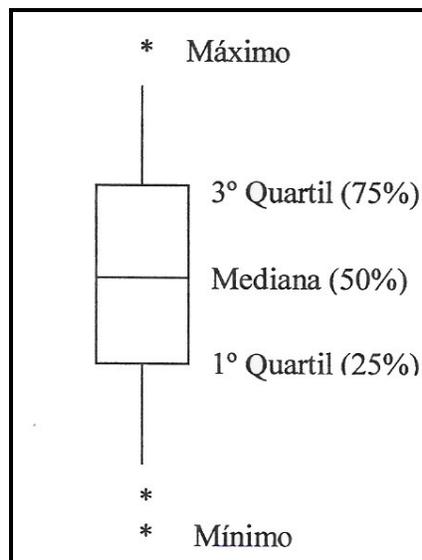


Figura 3.7 – Modelo de gráfico de caixa (Campos, 2002)

Teste Anderson-Darling de normalidade (Anderson-Darling normality test): muitos testes ou procedimentos estatísticos partem do princípio que os dados seguem uma distribuição normal. O teste é empregado neste trabalho para checar se os grupos de amostras são normais; o mesmo é bastante efetivo em detectar desvios de normalidade em valores extremos (altos e baixos) de uma distribuição. O valor de “*A-squared*” (A^2) que o teste fornece não é muito informativo por si só, mas é utilizado para determinar o valor de probabilidade (“*p-value*”). O valor de “*p*” varia entre 0 e 1, e é indicativo do quanto os dados analisados seguem uma distribuição normal. Se o valor de probabilidade for menor que o critério de aceitação, deve-se concluir que os dados não seguem uma distribuição normal. Por outro lado, se os valores forem superiores ao critério não haverá evidência suficiente para concluir que os dados não seguem uma distribuição normal.

- Teste para igualdade de variâncias (Test for equal variances): muitos procedimentos estatísticos, incluindo a análise de variância, assumem que populações distintas apresentam a mesma variância. A igualdade de variância pode ser observada através dos resultados do teste F (válido para distribuições normais) ou de Levene (válido para qualquer distribuição contínua). Sendo os valores de probabilidades maiores que o nível alfa pré-determinado, pode-se assumir que as variâncias dos dois grupos de valores são iguais, podendo assim ser agregadas em um único valor de variância com um número maior de graus de liberdade. A variância agregada (s_p^2) é dada por:

$$s_p^2 = \frac{V_1 s_1^2 + V_2 s_2^2 + \dots + V_m s_m^2}{V_1 + V_2 + \dots + V_m} \quad (3.1)$$

Onde: v = graus de liberdade de cada grupo; s^2 = variância de cada grupo. Sabendo-se a variância agregada, determina-se diretamente o desvio padrão agregado (s_p).

O gráfico de teste de igualdade de variâncias mostra ainda um gráfico de caixa para as médias de cada grupo de amostra e um intervalo de confiança para os desvios padrões de cada grupo (Bonferroni). Uma vez que o intervalo de confiança é calculado através de valores da distribuição χ^2 (distribuição assimétrica), o mesmo será assimétrico.

- Teste t para duas amostras (Two sample t-test): o intervalo de confiança do teste t para duas amostras é usado para fazer inferências sobre a diferença entre duas médias populacionais (μ_A e μ_B) baseadas em dados provenientes de duas amostras aleatórias e independentes. Uma vez que normalmente não dispomos de valores populacionais, e sim amostrais, o intervalo de confiança para o teste t é dado por:

$$(\mu_A - \mu_B) = (\bar{x}_A - \bar{x}_B) \pm t_{v, \frac{\alpha}{2}} s_p \sqrt{\frac{1}{N_A} + \frac{1}{N_B}} \quad (3.2)$$

Onde: \bar{x} = média amostral,

$t_{v, \frac{\alpha}{2}}$ = valor de “t” com v graus de liberdade na metade do nível alfa ,

s_p = desvio padrão agregado,

N = número de elementos de cada amostra.

Para que esta equação possa ser aplicada, as variâncias de cada grupo devem ser estatisticamente iguais (vide teste para igualdade de variâncias). Se o intervalo de confiança contiver o valor zero, então não haverá evidência para rejeitar a hipótese nula (H_0 = as médias amostrais são iguais).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO – Ensaio com vermiculita:

4.1 – Avaliação do sistema de análise em fluxo contínuo:

O sistema de análise em fluxo contínuo com detecção por voltametria de redissolução anódica apresentou as seguintes características resumidas na Tabela 4.1:

Tabela 4.1 - Características do sistema de análise em fluxo contínuo:

Característica	pH	Valor		
		Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)
Sensibilidade (/ 10^{-7} nA mol ⁻¹ L)	4,0	112±1	117±1	87,3±0,9
	5,0	125±3	120±3	97±2
	6,0	119±1	118±1	92±1
	7,0	136±1	131±2	107±2
Limite de detecção (/ 10^{-7} mol L ⁻¹)	4,0	0,1	0,1	0,6
	5,0	0,1	0,2	0,4
	6,0	0,1	0,1	0,6
	7,0	0,1	0,1	0,5
Precisão (%)	4,0	1,4	2,6	1,4
	5,0	1,8	3,9	2,7
	6,0	2,7	3,9	2,6
Frequência analítica (amostras por hora)	7,0	1,4	3,8	2,4
	4,5,6 e 7	15	15	15
Faixa linear de trabalho (/ 10^{-7} mol L ⁻¹)	4,5,6 e 7	2 – 20	2 – 20	2 – 20

Estes dados não podem ser prontamente comparados com os obtidos por Abate et al. (2002) pois os valores de alguns parâmetros de operação (tempo de deposição, concentração do tampão e força iônica das soluções) são diferentes. Na Tabela 4.1, a sensibilidade (S) foi determinada através da regressão linear para uma curva de calibração efetuada em cinco níveis de concentração dos três analitos, a saber: 0

(branco), 2,0, 5,0, 10,0, 15,0 e 20,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹, onde para cada nível de concentração foram efetuadas duas leituras. O limite de detecção (LD) foi determinado através da relação LD = 3σ / S, onde σ = estimativa do desvio padrão de duas leituras do branco e S = sensibilidade do método. No presente trabalho a determinação do LD foi baseada em um artigo que analisa a definição do limite de detecção, publicado por Long e Winefordner (1983). A precisão do método foi estimada a partir de duas determinações no nível de concentração de 1,50 μmol L⁻¹. Os valores observados, apesar de baseados em um número pequeno de leituras (duas) servem apenas para indicar que o método pode ser utilizado para as análises propostas para o estudo da interação da vermiculita com os íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II). Vale ressaltar novamente que o método de análise foi baseado em artigo previamente publicado por outro grupo de autores (Abate et al. 2002), dispensando assim uma análise mais criteriosa dos parâmetros de operação.

A Figura 4.1 ilustra o grupo de voltamogramas típico para este sistema de análise, e a seguir a Figura 4.2 mostra as curvas analíticas obtidas a partir destes voltamogramas. Para cada nível de concentração nestas duas figuras os voltamogramas (ou os pontos da curva) referem-se à média de duas leituras.

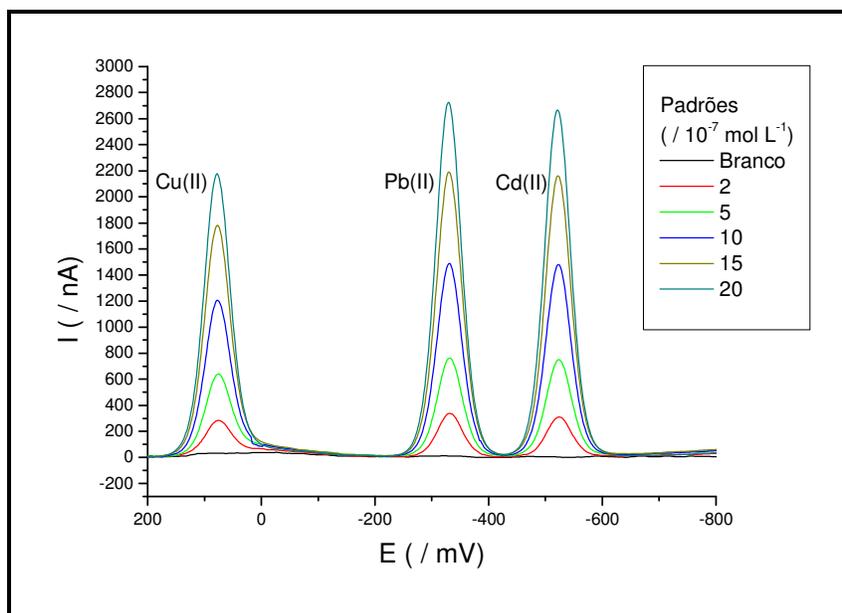


Figura 4.1 – Voltamogramas para a construção de uma curva analítica para o sistema de análise em fluxo contínuo com detecção por voltametria extrativa anódica em pH = 6,0 (tampão MES). Tempo de deposição = 60 s; vazão de amostra = 4,0 mL min⁻¹.

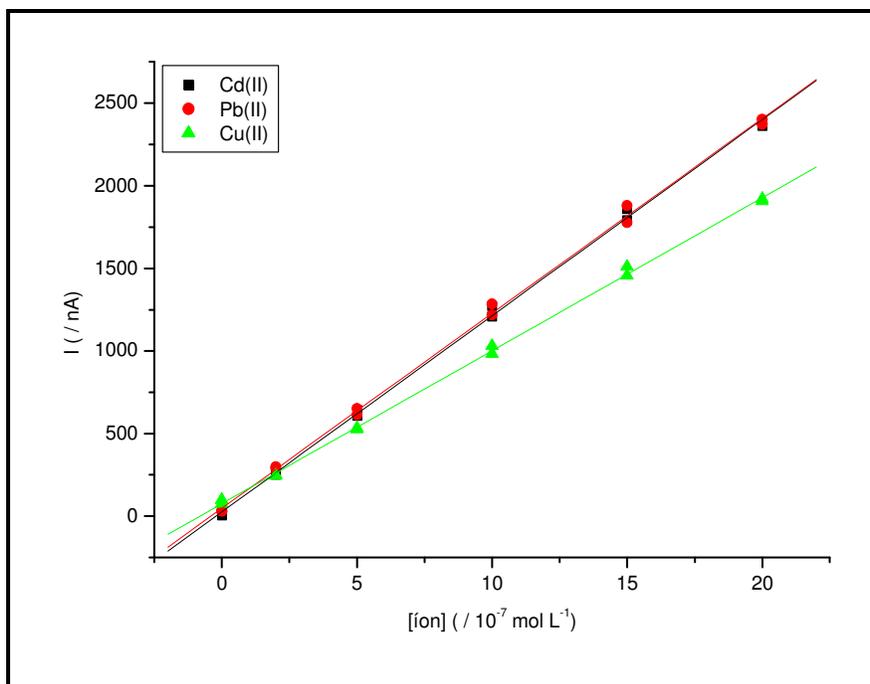


Figura 4.2 - Curvas analíticas para o sistema de análise em fluxo contínuo com detecção por voltametria de redissolução anódica em pH = 6,0 (tampão MES). Tempo de deposição = 60 s; vazão de amostra = $4,0 \text{ mL min}^{-1}$.

4.2 – Comparação da capacidade de adsorção entre vermiculita não expandida e expandida:

As Figuras 4.3 a 4.5 ilustram o efeito da quantidade de adsorvente na remoção dos íons estudados em diferentes pH's. A vermiculita expandida apresentou um desempenho superior a forma não expandida somente em pH 6 para os íons Cd(II) e Cu(II). Desempenhos semelhantes às duas formas foram obtidos em pH 5 para Cd(II) e Pb(II) e em pH 6 para Pb(II).

Pode-se observar também, qualitativamente, que quanto maior o pH, no intervalo estudado, maior é a capacidade de adsorção da vermiculita. O fenômeno está relacionado com a diminuição da concentração de íons H^+ (que ocorre com o aumento de pH), pois estes íons competem pelos sítios de adsorção da vermiculita com os íons estudados. No caso de vermiculita não expandida, o aumento da afinidade com o aumento de pH é menos pronunciado do que no caso da vermiculita expandida, sugerindo assim uma mudança nas características dos sítios de adsorção devido ao

aquecimento a alta temperatura necessária para a obtenção desta forma (perda de água interlamelar).

A partir das Figuras 4.3 a 4.5 foi possível definir as concentrações de vermiculita não expandida para as isotermas de adsorção e para as curvas cinéticas de adsorção, a saber: 10,0 g L⁻¹ para pH 4 (onde a baixa afinidade da vermiculita pelos íons exige uma maior concentração do argilomineral) e 5,0 g L⁻¹ para os pH's 5 e 6 (onde a afinidade é maior e com uma menor quantidade de vermiculita é possível obter-se um percentual de extração similar ao conseguido em pH menor e com o dobro de adsorvente). Pontos obtidos para as concentrações entre 10 e 50 g L⁻¹ não foram indicados nestas figuras por não demonstrarem nenhuma variação significativa frente ao obtido com a concentração de 10 g L⁻¹.

Considerando-se que a vermiculita expandida não apresentou vantagens significativas sobre a outra forma, foi decidido que todo o restante do trabalho envolvendo vermiculita seria executado utilizando-se somente a forma não-expandida. É importante ressaltar que para a preparação da vermiculita expandida é necessário um passo adicional (aquecimento em mufla / forno de alta temperatura) resultando em um aumento de custo de preparação que não implica em um aumento de desempenho que justifique seu uso.

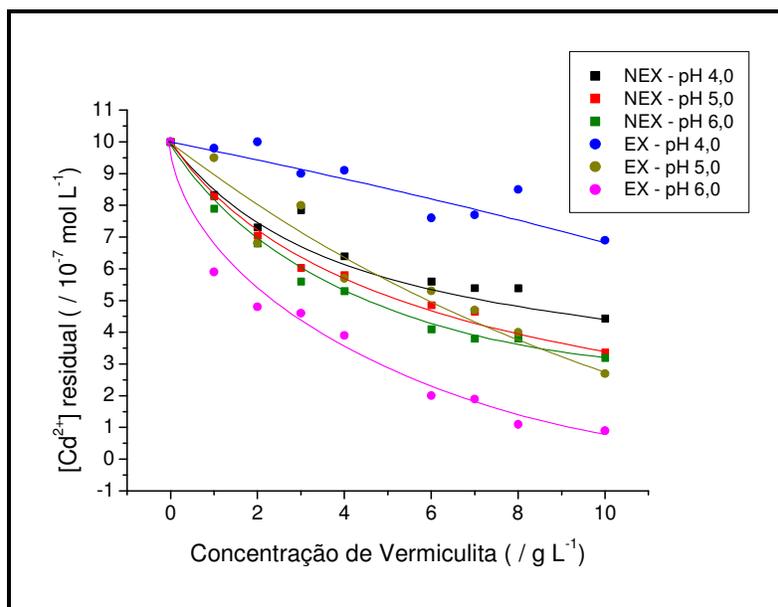


Figura 4.3 – Efeito da concentração de adsorvente, pH e forma da vermiculita na remoção de íons Cd(II).

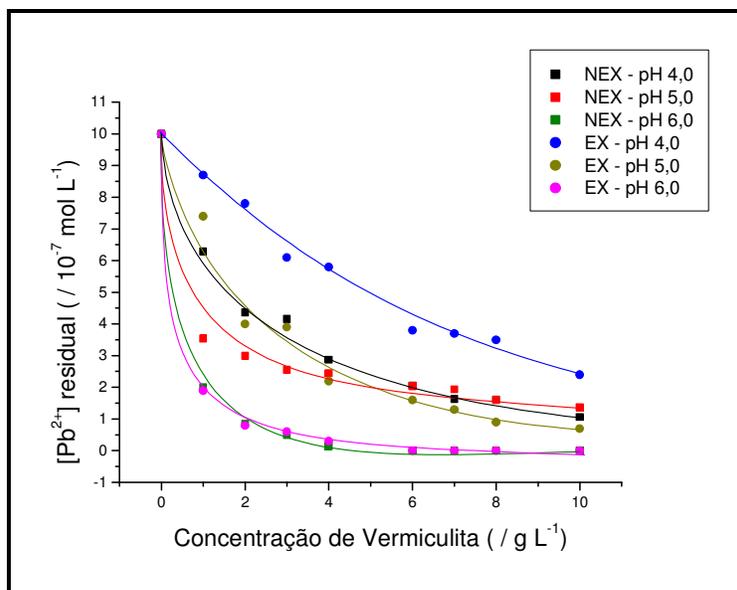


Figura 4.4 – Efeito da concentração de adsorvente, pH e forma da vermiculita na remoção de íons Pb(II).

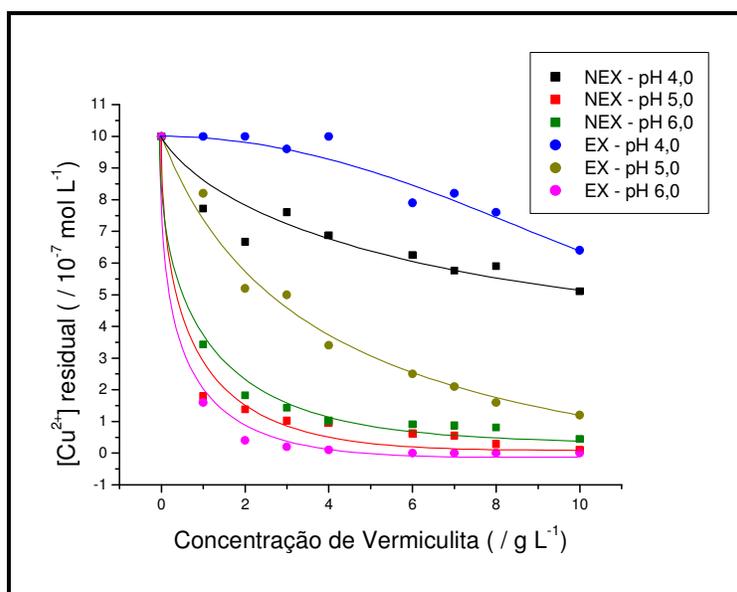


Figura 4.5 – Efeito da concentração de adsorvente, pH e forma da vermiculita na remoção de íons Cu(II).

4.3 – Cinética de adsorção:

As curvas de adsorção dos íons em função do tempo estão representadas nas Figuras 4.6 a 4.8.

O experimento demonstrou que Cd(II), Pb(II) e Cu(II) atingem equilíbrio dinâmico após 120 minutos em pH 4 e, para Pb(II) e Cu(II), após 150 minutos em pH's 5 e 6.

Em pH 5 foi observado que após 150 minutos inicia-se um processo de dessorção do íon Cd(II). Neste pH, portanto, o sistema não atinge o equilíbrio dinâmico para Cd(II) dentro do período analisado, apresentando apenas um ponto de máximo de adsorção.

A fim de garantir que em todos os experimentos com isotermas os íons tenham alcançado um máximo de extração dos metais, fixou-se um tempo de interação para qualquer íon e pH considerado.

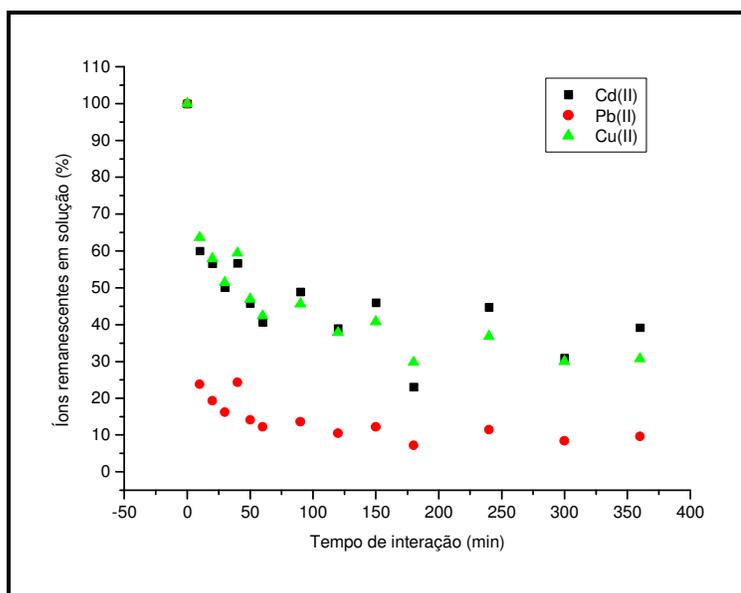


Figura 4.6 – Curva cinética de adsorção dos íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II) por vermiculita não expandida em pH 4,0.

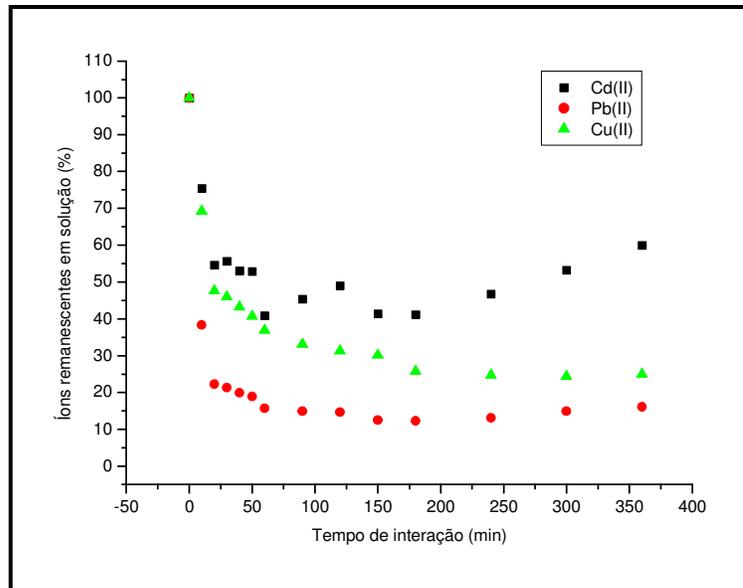


Figura 4.7 – Curva cinética de adsorção dos íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II) por vermiculita não expandida em pH 5,0.

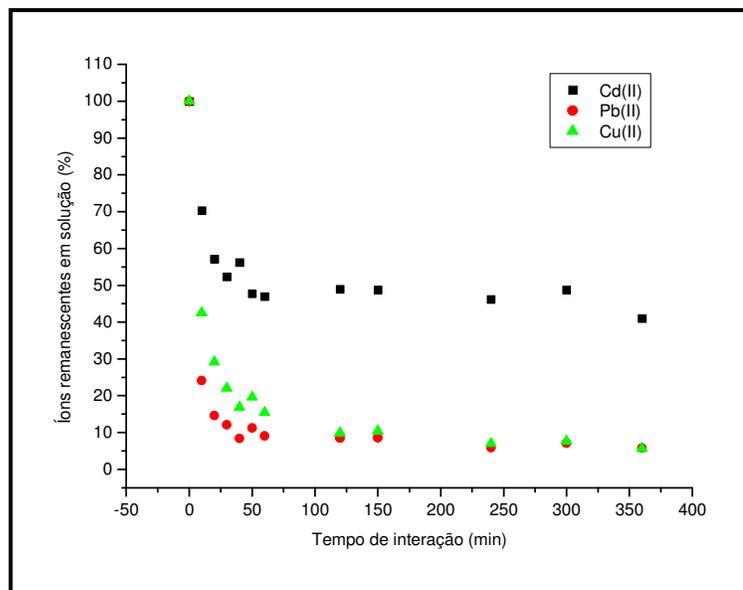


Figura 4.8 – Curva cinética de adsorção dos íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II) por vermiculita não expandida em pH 6,0.

4.4 – Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich:

Observa-se nas Figuras 4.9 a 4.11 o comportamento das isotermas obtidas para os três íons estudados na faixa de pH situada entre 4 e 6. Em todos os casos, as isotermas podem ser consideradas como pertencentes ao tipo “C” (partição constante – vide item 1.5), indicando que as condições de trabalho estavam muito abaixo dos limites de saturação do argilomineral.

Os modelos de isotermas nunca podem provar o mecanismo de adsorção envolvido. Eles podem apenas apontar mecanismos razoáveis que em última instância precisarão de confirmação por métodos mais diretos como a espectroscopia molecular (McBride, 1994). Em nenhum dos casos as isotermas apresentaram um comportamento similar ao esperado para isotermas do tipo “L” (Langmuir).

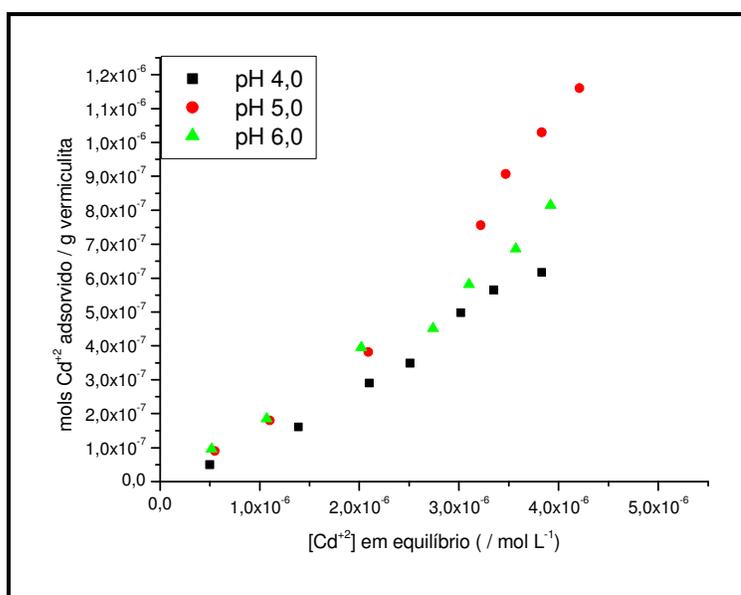


Figura 4.9 – Isotermas de adsorção para Cd(II) em vermiculita não expandida em pH's 4,0, 5,0 e 6,0.

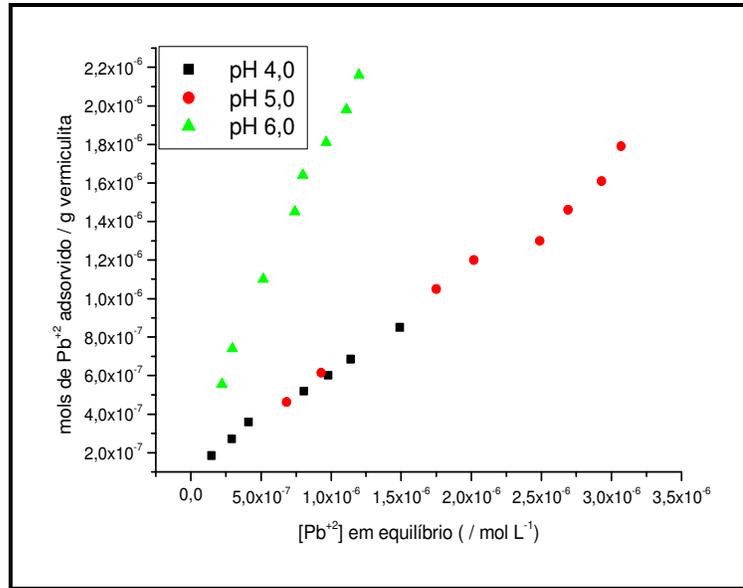


Figura 4.10 – Isotermas de adsorção para Pb(II) em vermiculita não expandida em pH's 4,0, 5,0 e 6,0.

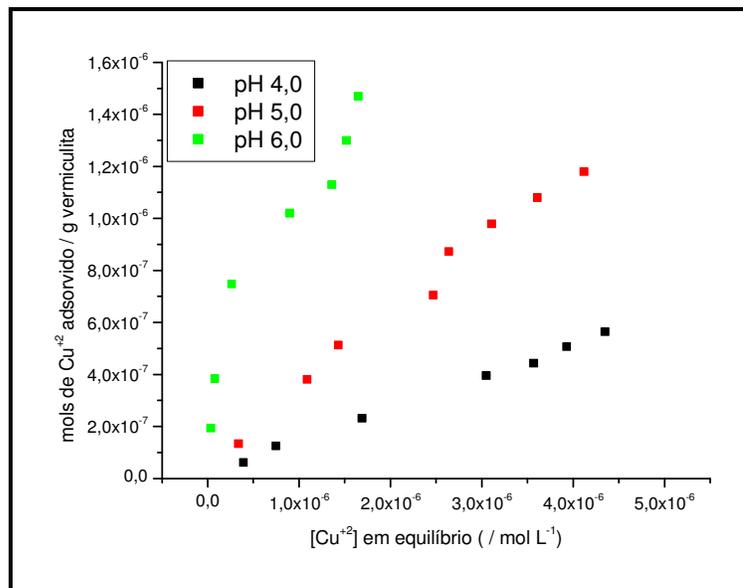


Figura 4.11 – Isotermas de adsorção para Cu(II) em vermiculita não expandida em pH's 4,0, 5,0 e 6,0.

As Figuras 4.12 a 4.14 resumem as isotermas linearizadas de Langmuir enquanto que as Figuras 4.15 a 4.17 resumem as isotermas linearizadas de Freundlich.

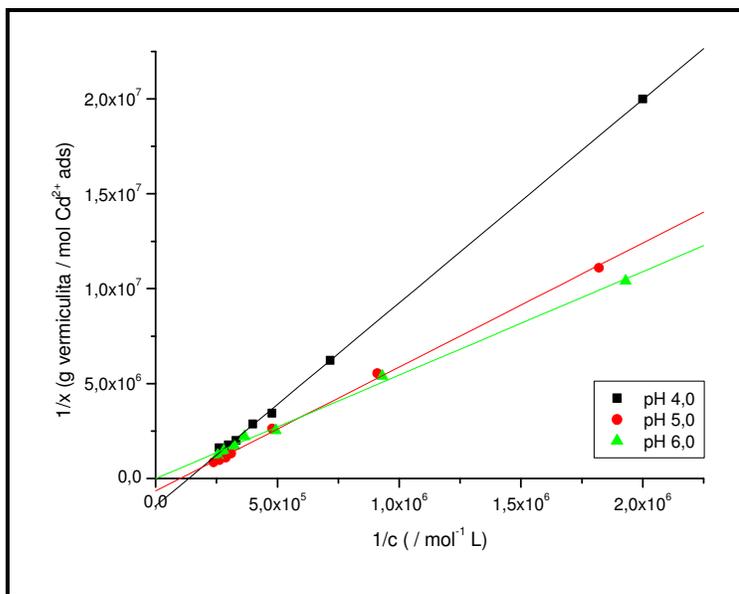


Figura 4.12 – Isotermas linearizadas de Langmuir para a adsorção de Cd(II) em vermiculita não expandida em pH's 4,0, 5,0 e 6,0.

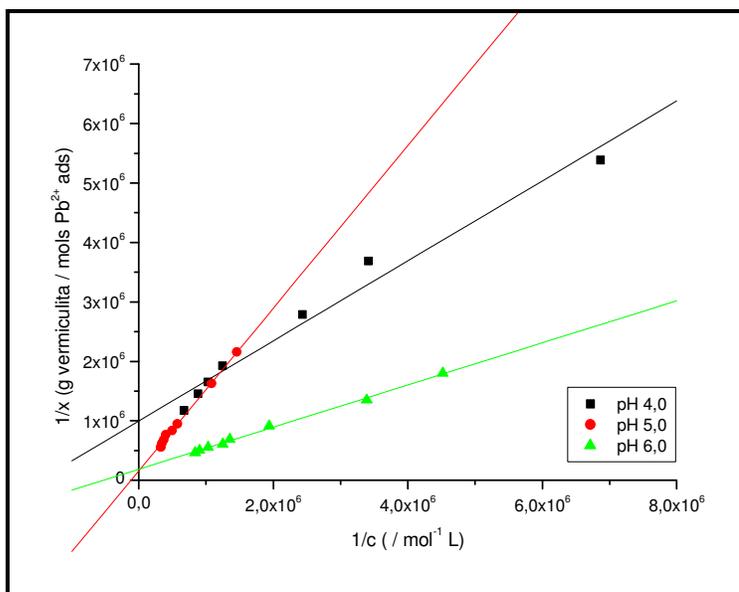


Figura 4.13 – Isotermas linearizadas de Langmuir para a adsorção de Pb(II) em vermiculita não expandida em pH's 4,0, 5,0 e 6,0.

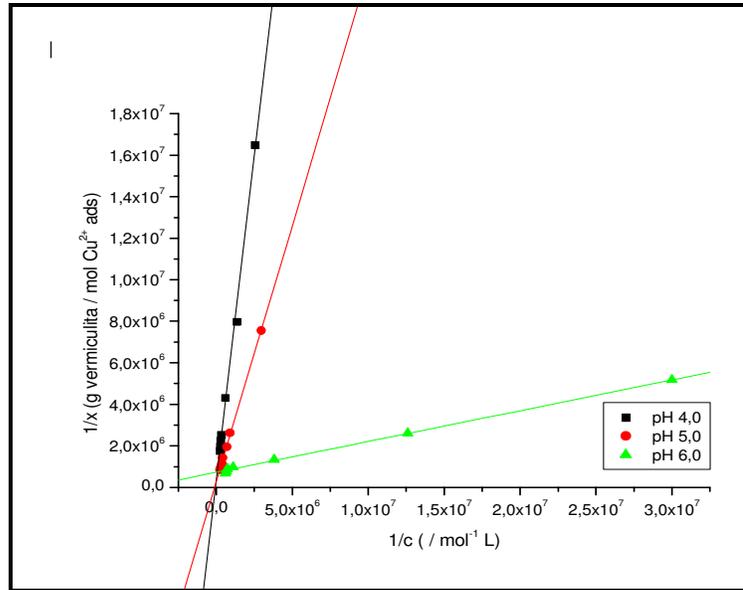


Figura 4.14 – Isothermas linearizadas de Langmuir para a adsorção de Cu(II) em vermiculita não expandida em pH's 4,0, 5,0 e 6,0.

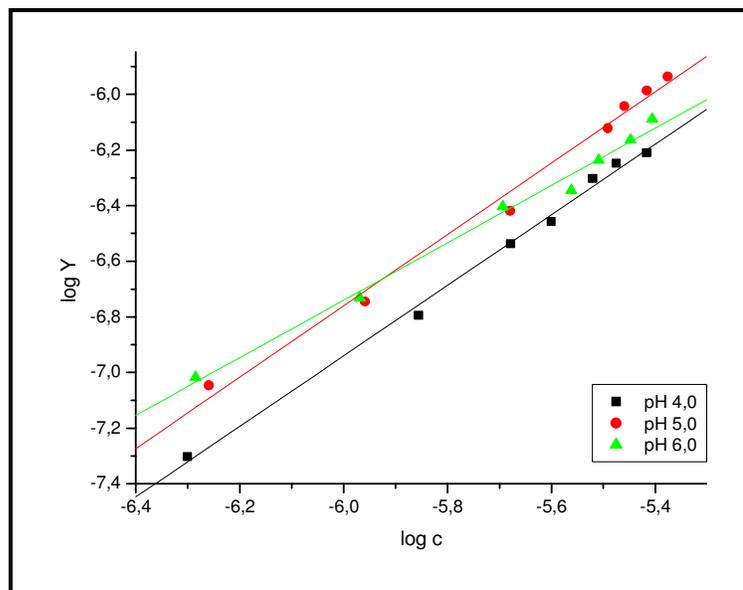


Figura 4.15 – Isothermas linearizadas de Freundlich para a adsorção de Cd(II) em vermiculita não expandida em pH's 4,0, 5,0 e 6,0.

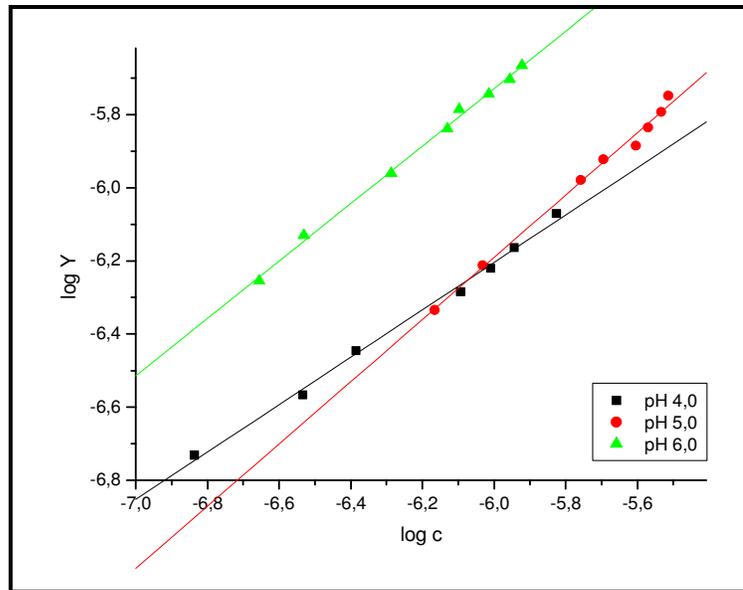


Figura 4.16 – Isothermas linearizadas de Freundlich para a adsorção de Pb(II) em vermiculita não expandida em pH's 4,0, 5,0 e 6,0.

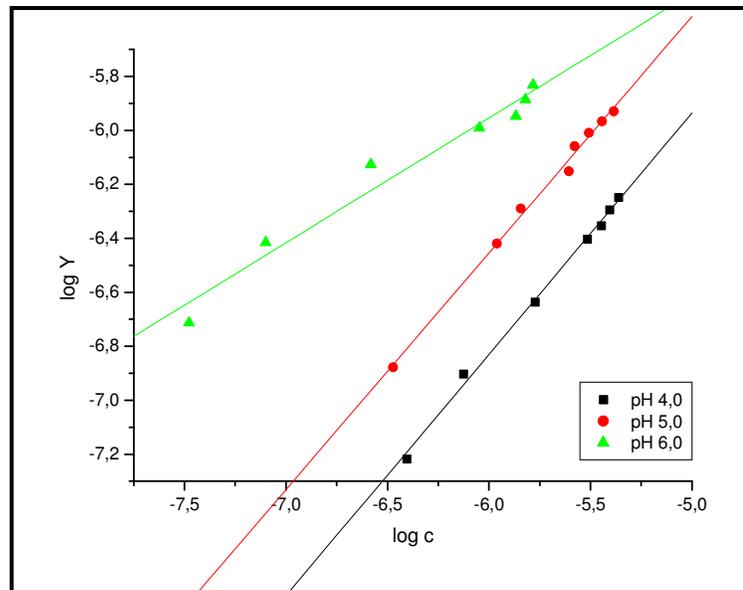


Figura 4.17 – Isothermas linearizadas de Freundlich para a adsorção de Cu(II) em vermiculita não expandida em pH's 4,0, 5,0 e 6,0.

Por fim, as Tabelas 4.2 e 4.3 resumem todos os valores numéricos referentes às isothermas de Langmuir e Freundlich.

Tabela 4.2 – Parâmetros obtidos a partir das isothermas linearizadas de Langmuir:

Íon	pH	K	X_m (max mol íon ads / g vermiculita)	R^2
Cd(II)	4,0	$(-1,35 \pm 0,08) \times 10^5$	$(-69 \pm 4) \times 10^{-8}$	0,999
	5,0	$(-1,0 \pm 0,1) \times 10^5$	$(-1,5 \pm 0,2) \times 10^{-6}$	0,999
	6,0	$(-2 \pm 228) \times 10^2$	$(-1 \pm 152) \times 10^{-3}$	0,998
Pb(II)	4,0	$(1,5 \pm 0,2) \times 10^6$	$(1,0 \pm 0,1) \times 10^{-6}$	0,988
	5,0	$(1,2 \pm 0,1) \times 10^5$	$(6,2 \pm 0,8) \times 10^{-6}$	0,999
	6,0	$(5,4 \pm 0,6) \times 10^5$	$(5,3 \pm 0,5) \times 10^{-6}$	0,999
Cu(II)	4,0	$(6 \pm 3) \times 10^4$	$(2 \pm 1) \times 10^{-6}$	0,998
	5,0	$(1,1 \pm 0,2) \times 10^5$	$(3,6 \pm 0,5) \times 10^{-6}$	0,999
	6,0	$(4,9 \pm 0,3) \times 10^6$	$(1,4 \pm 0,1) \times 10^{-6}$	0,999

Tabela 4.3 – Parâmetros obtidos a partir das isothermas linearizadas de Freundlich:

Íon	pH	k	n	R^2
Cd(II)	4,0	(5 ± 2)	$(7,9 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	0,998
	5,0	(8 ± 5)	$(7,8 \pm 0,4) \times 10^{-1}$	0,995
	6,0	$(0,3 \pm 0,2)$	$(9,7 \pm 0,4) \times 10^{-1}$	0,995
Pb(II)	4,0	$(5 \pm 1) \times 10^{-3}$	$(1,54 \pm 0,05)$	0,998
	5,0	$(8 \pm 4) \times 10^{-2}$	$(1,18 \pm 0,04)$	0,997
	6,0	$(1,0 \pm 0,2) \times 10^{-1}$	$(1,28 \pm 0,03)$	0,998
Cu(II)	4,0	$(3,2 \pm 0,7) \times 10^{-2}$	$(1,12 \pm 0,02)$	0,998
	5,0	$(6 \pm 1) \times 10^{-2}$	$(1,14 \pm 0,02)$	0,997
	6,0	$(6 \pm 3) \times 10^{-4}$	$(2,2 \pm 0,2)$	0,983

Os valores negativos para as constantes de Langmuir são apenas uma evidência de que o modelo não se aplica a este sistema em pH 4,0 (e não possuem significado físico algum). Para Pb(II) em pH 4, é facilmente visualizável que apesar de um bom valor de R^2 , os resultados também não podem ser explicados pelo modelo linearizado de Langmuir; adicionalmente, a linearização dos dados seria conseguida somente com o uso de duas regressões lineares, o que sugere a ocorrência de dois sítios de adsorção energeticamente distintos. Altos valores de R^2 não necessariamente correspondem a um

bom ajuste linear, sendo que as regressões obtidas devem ser sempre visualizadas antes da tomada de qualquer conclusão. Apesar de nenhuma das isotermas lembrar graficamente o modelo de Langmuir, bons ajustes foram obtidos para Pb(II) em pH's 5 e 6 e para Cu(II) nos três pH's considerados.

Por outro lado, o modelo empírico de Freundlich apresentou o melhor ajuste na maioria dos casos quando comparado com o modelo de Langmuir, exceto para Cu(II) em pH 6.

O uso da voltametria de redissolução anódica possibilita a determinação de concentrações de íons mais baixas do que a técnica de absorção atômica de chama (técnica mais comumente empregada em estudos de adsorção face a praticidade e rapidez proporcionadas), permitindo assim obter as isotermas em condições mais realistas para amostras aquáticas ambientais, mesmo no caso de águas residuais. Em pH 6, para Cu(II), observa-se o único caso em que o comportamento não é descrito pela isoterma do tipo "C" com um alto grau de correlação (assemelhando-se com o tipo "L"). Considerando-se este tipo de isoterma, pode-se imaginar um adsorvente com um número infinito de sítios de adsorção que apresentem a mesma afinidade por um mesmo cátion, o que permite, portanto, o cálculo de constantes de partição, dados pelo coeficiente angular da regressão linear em cada um dos casos estudados. Partindo-se dessa idéia e das Figuras 4.9 a 4.11 as constantes de partição foram determinadas e estão resumidas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Constantes de partição (K_p) para Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em vermiculita em pH's 4, 5 e 6:

Íon	pH	K_p (/ L g ⁻¹)	R ²
Cd(II)	4,0	0,18±0,01	0,992
	5,0	0,30±0,02	0,990
	6,0	0,20±0,01	0,989
Pb(II)	4,0	0,48±0,01	0,998
	5,0	0,51±0,03	0,992
	6,0	1,60±0,06	0,996
Cu(II)	4,0	0,12±0,01	0,999
	5,0	0,28±0,01	0,993
	6,0	0,65±0,08	0,960

Considerando-se os resultados com as constantes de partição a vermiculita apresentou a seguintes ordens de aumento de afinidade pelos íons estudados:

- pH 4: $\text{Cu(II)} < \text{Cd(II)} < \text{Pb(II)}$;
- pH 5: $\text{Cu(II)} \approx \text{Cd(II)} < \text{Pb(II)}$;
- pH 6: $\text{Cd(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Pb(II)}$.

Esta ordem concorda com os resultados obtidos a partir das isotermas linearizadas de Freundlich, porém com o uso das constantes de partição a interpretação dos resultados torna-se mais simples: avalia-se apenas uma variável (K_p), ao invés de duas variáveis independentes (k e n , na equação de Freundlich). Avaliando-se a faixa de pH situada entre 4 e 6, um aumento de pH implica num aumento da afinidade da vermiculita para os íons Pb(II) e Cu(II) . No caso de Cd(II) , a afinidade em pH's 4 e 6 são praticamente idênticas e inferiores a afinidade em pH 5.

Como regra geral, a afinidade relativa de um adsorvente por um cátion metálico não-complexado em solução aumenta com a tendência do cátion em formar complexos de esfera de coordenação interna. Para uma série de cátions de mesma valência, esta tendência é correlacionada positivamente com o raio iônico. Os raios iônicos (R) para os íons estudados são (em nm, para um número de coordenação igual a seis): $\text{Cd(II)} = 0,075$; $\text{Pb(II)} = 0,119$; $\text{Cu(II)} = 0,073$. A razão para esta tendência deve-se a dois fatores: em primeiro lugar, para uma dada valência (Z), o potencial iônico Z/R decresce com o aumento do raio iônico (R); esta relação implica que um cátion metálico com maior raio iônico cria um campo elétrico mais fraco, tornando-se menos favorável a manter-se solvatado durante o processo de competição para complexação por um grupo funcional do adsorvente e facilitando assim o processo de adsorção. Em segundo lugar, um maior valor de R implica em um maior espalhamento da configuração eletrônica no espaço e uma maior tendência do cátion em polarizar-se (distorcer-se) em resposta ao campo elétrico dos grupos funcionais da superfície do adsorvente; sendo que esta polarização é um pré-requisito para a formação da ligação covalente entre o adsorvente-adsorbato (Sposito, 1989).

Estas informações explicam a ordem de afinidade já descrita. Entretanto, um aumento de pH deveria resultar em um aumento da afinidade dos íons pela vermiculita (uma vez que começa a ocorrer o processo de desprotonação dos grupos funcionais na superfície do adsorvente), mas isso não foi observado para Cd(II) , uma vez que sua afinidade em pH's 4 e 6 são praticamente idênticas. Neste caso, acredita-se que o tampão empregado (MES) em pH 6, e que era diferente do tampão utilizado em pH's 4

e 5 (acetato), tenha interferido no processo de adsorção, complexando-se com o Cd(II) em solução e reduzindo a sua afinidade pela vermiculita. Não foi encontrada nenhuma informação em literatura sobre as constantes de complexação do MES com estes metais, não podendo ser esta explicação justificada numericamente.

4.5 – Adsorção dos íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II) em coluna recheada de vermiculita:

Para os propósitos deste trabalho, o ponto de “breakthrough” foi arbitrariamente considerado o volume coletado de amostra que passou pela coluna recheada de vermiculita e no qual a concentração determinada de qualquer um dos íons é superior a $0,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (indicando uma eficiência de remoção inferior a 98%, e estando ao mesmo tempo superior ao limite de detecção do método). As Figuras 4.18 a 4.20 demonstram a variação da concentração residual de cada íon para as alíquotas coletadas da solução estoque $3 \mu\text{mol L}^{-1}$ que foi forçada a atravessar a coluna a uma vazão de $2,02 \pm 0,02 \text{ mL min}^{-1}$.

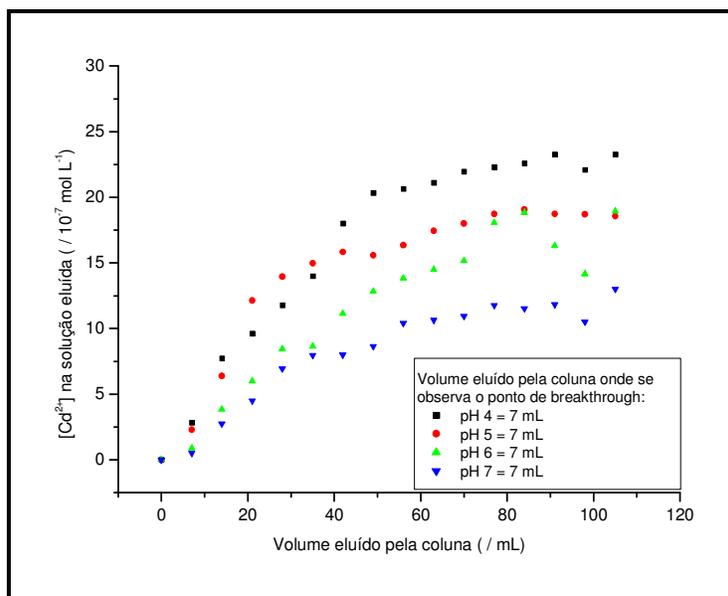


Figura 4.18 – Variação da concentração residual de Cd(II) em função do volume de amostra que passou pela coluna contendo vermiculita não expandida – pH's 4,0, 5,0, 6,0 e 7,0.

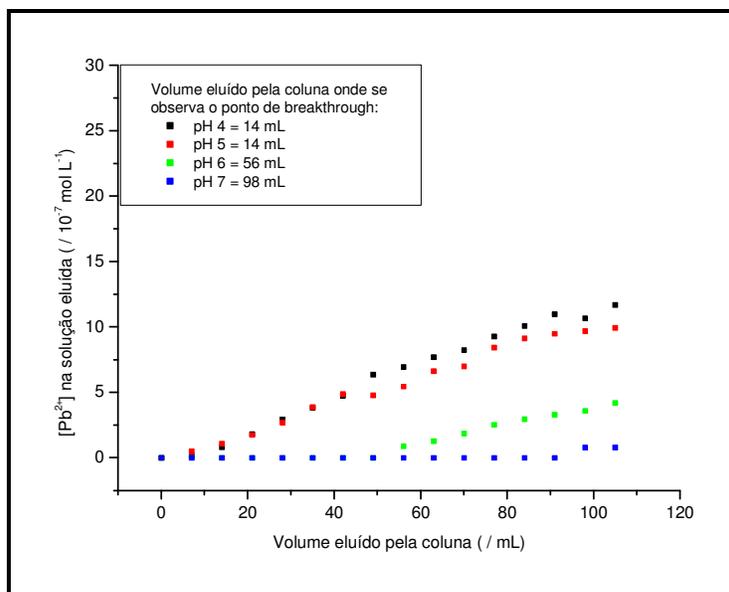


Figura 4.19 – Variação da concentração residual de Pb(II) em função do volume de amostra que passou pela coluna contendo vermiculita não expandida – pH's 4,0, 5,0, 6,0 e 7,0.

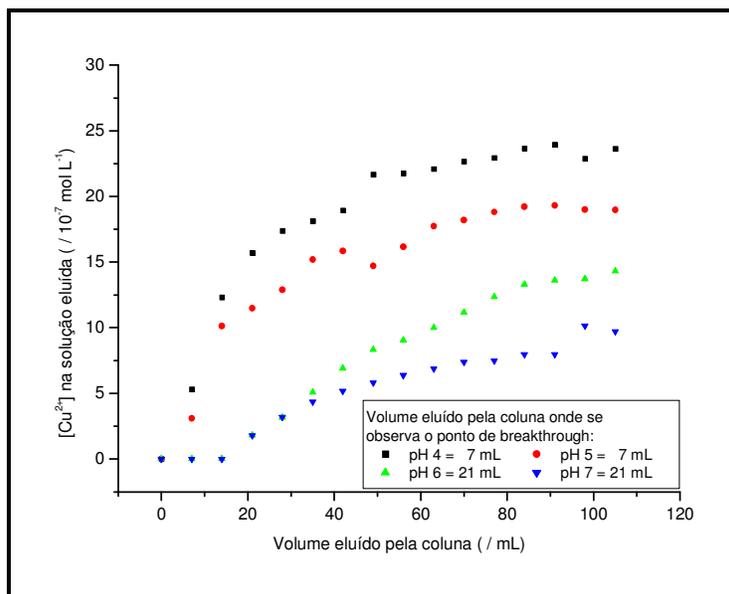


Figura 4.20 – Variação da concentração residual de Cu(II) em função do volume de amostra que passou pela coluna contendo vermiculita não expandida – pH's 4,0, 5,0, 6,0 e 7,0.

Imaginando-se uma estação de tratamento de efluentes, um processo de adsorção destes íons em coluna de vermiculita não se apresentou como uma opção melhor (ou ao menos equivalente) ao sistema de extração em batelada. Mesmo para a baixa vazão considerada, o íon Cd(II) não foi eficientemente removido por esta coluna em quaisquer pH's considerados. Entretanto, o processo pode ser viável para efluentes cujos pH's situem-se entre 6 e 7 e com um teor apreciável de chumbo (apenas este íon).

4.6 – Remoção de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) de uma amostra real de efluente utilizando-se vermiculita não-expandida:

A Tabela 4.5 resume os resultados obtidos nesta etapa para a amostra coletada um dia antes da análise. O pH da amostra determinado no dia do estudo foi de 6,5. Uma vez que foi realizada a adição dos analitos a esta matriz (“spike”), a amostra não passou por qualquer tratamento prévio ao processo de digestão. A eficiência do processo de digestão será discutida no Capítulo 5. Observa-se que, com exceção de Cd(II), os demais íons apresentaram um percentual de extração prático cerca de 20% menor que o esperado através das estimativas efetuadas com auxílio das constantes das isothermas linearizadas de Freundlich em pH 6,0.

Tabela 4.5 – Avaliação da extração de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) presentes em amostra de efluente utilizando vermiculita não-expandida.

Íon	Concentração inicial (/ 10^{-7} mol L ⁻¹)	Concentração Final (/ 10^{-7} mol L ⁻¹)	% Extração (Prático)	% Extração (Previsto)
Cd(II)	80,0	18,0	77	51
Pb(II)	80,0	19,0	76	96
Cu(II)	80,0	20,0	75	94

Os valores de extração previstos foram baseados nas constantes obtidas nas isothermas linearizadas de Freundlich em pH 6.

Paralelamente, foi efetuada uma avaliação da concentração de outros metais na amostra de efluente após digestão (item 3.4) através da Central Analítica do Instituto de Química da USP (Campus SP). Os resultados, obtidos via ICP-AES, indicam uma

concentração de $0,510 \text{ mg L}^{-1}$ (ou $9,13 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) de Fe, e demais metais abaixo do limite de detecção do método utilizado (valores em mg L^{-1}): Mn < 0,001; Al < 0,002 e Ti < 0,01. A grande quantidade de Fe certamente reduziu o número de sítios de adsorção disponíveis para os metais de estudo, justificando parcialmente que os percentuais de extração fossem inferiores aos valores previstos. Outros metais, talvez presentes, porém não determinados via ICP-AES, interfeririam de forma similar.

A adsorção de íons metálicos pode ser suprimida na presença de ligantes devido a competição entre o ligante e os íons metálicos pelos sítios de adsorção, ou através da formação de complexos metal-ligante solúveis que não são adsorvidos na superfície (Lackovic et al. 2004). Sob determinadas condições, a formação de um complexo metal-matéria orgânica pode aumentar o grau de adsorção de metais: Murphy e Zachara (1995) verificaram que o aumento do grau de adsorção de metais promovido pela ligação de substâncias húmicas a minerais varia fortemente com o pH e depende da magnitude das constantes de estabilidade entre o cátion metálico e a substância húmica, a força e a magnitude da adsorção da substância húmica pela superfície do mineral, e a extensão da formação de complexos entre a substância húmica não adsorvida e o cátion metálico. Substâncias húmicas são normalmente utilizadas como materiais-modelo para a matéria orgânica natural (MON) presente em águas. Segundo levantamento em literatura feito por Liu e Gonzalez (1999), cerca de 80% da matéria orgânica dissolvida é constituída por substâncias húmicas; em água natural, cerca de 50% da matéria orgânica dissolvida é composta por ácidos húmico e fúlvico. A quantidade apreciável de material orgânico dissolvido nesta amostra (solventes, monômeros e resíduos de resinas das mais variadas ordens) pode ter se complexado com Cd(II); este complexo, por sua vez, apresentaria maior afinidade pela vermiculita do que o cátion isoladamente apresenta, justificando assim um maior percentual de extração. Em um trabalho envolvendo caolinita, Arias et al. (2002) observaram que a adsorção Cd(II) em caolinita era fortemente influenciada pela presença de Cu(II); por outro lado, na presença de ácido húmico (AH), a adsorção de Cd(II) sofre uma interferência muito menor de Cu(II), pois o AH previamente adsorvido na caolinita aumentava o número de sítios de ligação na superfície. Este aumento da “superfície ativa” implicava numa competição menor entre os íons Cu(II) e Cd(II) que era observada na ausência de AH.

O material orgânico presente no efluente deve ter complexado com Pb(II) e Cu(II), porém neste caso os complexos em solução seriam mais estáveis que o sistema vermiculita - cátion metálico. Por exemplo, pode-se citar o trabalho de Abate e Masini

(2005B), onde foi observado que a presença de material orgânico (no caso reportado, ácido húmico) interfere diretamente na capacidade de adsorção de Cd e Pb pela vermiculita: o ácido húmico favorecia a adsorção de Cd em pH 6 ou 7, enquanto o percentual de chumbo adsorvido em pH próximo a 7 (e em força iônica bastante próxima às das condições de trabalho) era menor devido a formação de complexo ácido húmico – Pb(II) em solução. Du et al. (1999) também verificaram que a presença de ácido fúlvico interferia na adsorção de Cu(II) em illita, pois este ácido forma complexos solúveis com este cátion, reduzindo assim a extração deste do meio aquoso.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO – Validação do Método SIA

Todas as afirmações estatísticas indicadas neste capítulo foram baseadas em um nível de confiança de 95%.

5.1 – Influência da vazão sobre o sinal analítico:

Três vazões foram consideradas para a otimização do sistema SIA: 5, 10 e 15 $\mu\text{L s}^{-1}$. Cada nível de concentração refere-se à média de 3 amostras preparadas pelo sistema SIA (conforme Tabela 3.2), onde houve a substituição de amostra de efluente por solução transportadora. Verifica-se, a partir da Tabela 5.1, que quanto menor a vazão, maior o sinal analítico obtido. Apesar de altas vazões aumentarem a eficiência do transporte de massa do seio da solução para a superfície do eletrodo (uma vez que camadas de difusão mais estreitas são obtidas em comparação ao que se obtém com vazões mais baixas), este efeito do aumento da sensibilidade com a diminuição da vazão foi observado devido ao menor tempo de deposição disponível que está associado a um mesmo volume de amostra direcionado ao detector (800 μL) para vazões mais altas.

Em vista dos resultados, optou-se pela vazão de 10 $\mu\text{L s}^{-1}$, por apresentar a melhor relação sinal analítico / frequência de amostragem. Com esta vazão, a frequência de amostragem observada é de 30 amostras por hora (considerando-se que um novo ciclo inicie-se juntamente com a fase de redissolução). Este valor é característico para sistemas SIA, indiferente da forma de detecção, conforme pode ser observado em trabalhos de determinações de metais pesados: da Silva e Masini (2000) determinaram Cu, Pb, Cd e Zn com frequências de amostragens variando entre 30 a 45 amostras por hora; Costa e Araújo (2001) determinaram cobre com uma frequência de amostragem de 24 amostras por hora; van Staden e Taljaard (2004) determinaram Pb, Cu, Zn, Co, Cd, Fe e Hg com frequência de amostragem de 27 amostras por hora; Vidotti et al. (2004) determinaram Cu e Hg com frequências de amostragens de 45 e 20 amostras por hora (para Cu e Hg, respectivamente).

Tabela 5.1 – Influência da vazão sobre o sinal analítico do sistema SIA.

Íons Metálicos	Coeficientes angulares das curvas de calibração ($/ 10^{-7}$ nA mol ⁻¹ L)		
	Vazões ($/ \mu\text{L s}^{-1}$)		
	5	10	15
Cd(II)	30,4±0,3	22,79±0,14	16,8±0,3
Pb(II)	31,3±0,2	23,50±0,15	17,7±0,2
Cu(II)	24,0±0,4	18,18±0,12	14±2

5.2 – Efeito de matriz:

Para a avaliação do efeito de matriz, dois grupos de sete amostras cada um foram preparados conforme descrito no item 3.4. O primeiro grupo, definido como “A”, representa amostras de uma coleta de efluente da indústria de tintas enquanto o grupo “B” representa preparações a partir de água desionizada (brancos). Para cada amostra de ambos os grupos realizou-se quatro adições de padrão após o processo de abertura de amostra (a partir do método SIA) obtendo-se assim regressões lineares cujos coeficientes angulares poderiam ser empregados para comparações estatísticas de igualdade entre os grupos. Todas as regressões lineares obtidas apresentam R^2 maior do que 0,99. As Figuras 5.1 a 5.6 evidenciam que para cada grupo (e íon) as distribuições dos coeficientes angulares obtidos obedecem a um modelo matemático de distribuição normal (gaussiana). Isto é bastante positivo uma vez que a maioria dos testes estatísticos efetuados baseia-se em derivações deste tipo de distribuição, garantindo assim “robustez” às afirmações efetuadas.

É verificado também a partir das Figuras 5.7 a 5.9 que as variâncias para cada íon nos dois grupos são iguais, seja utilizando-se o teste F (válido para distribuições normais) ou o de Levene (válido para quaisquer distribuições contínuas). A igualdade de variâncias permite que para a comparação via teste t as mesmas sejam agregadas em uma variância única com um número maior de graus de liberdade, levando assim a uma maior precisão do teste.

A comparação de médias entre os dois grupos de cada íon via teste t indica igualdade em todos os casos (pois $p > 0,05$), evidenciando assim que o método de

abertura de amostra é eficiente o bastante para eliminar os efeitos de matriz. As comparações estão indicadas nas Figuras 5.10 a 5.12.

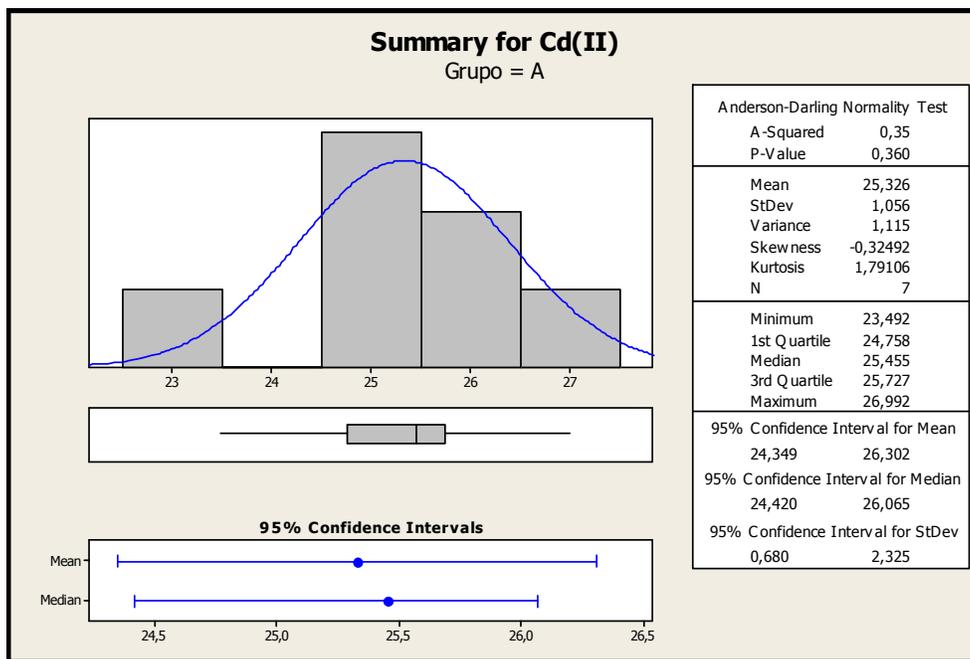


Figura 5.1 – Resumo estatístico para coeficientes angulares do grupo de amostras “A”, considerando-se o íon Cd(II).

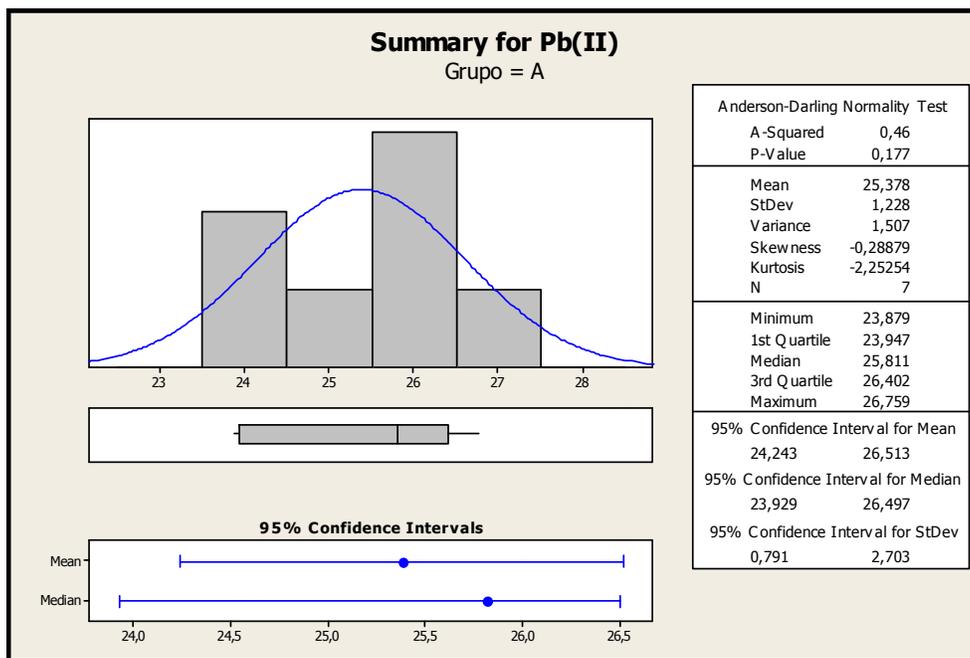


Figura 5.2 – Resumo estatístico para coeficientes angulares do grupo de amostras “A”, considerando-se o íon Pb(II).

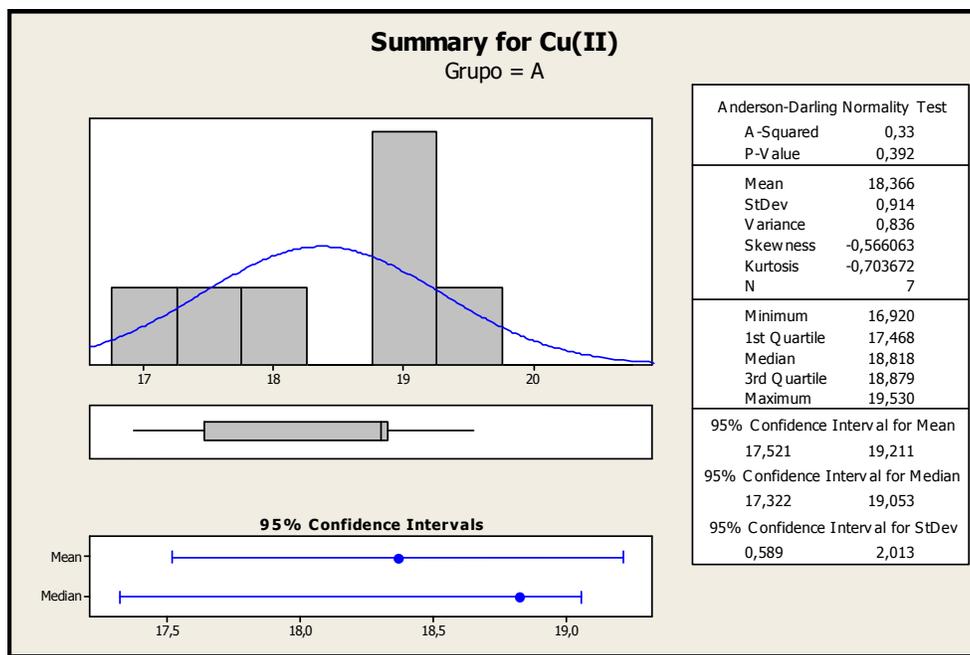


Figura 5.3 – Resumo estatístico para coeficientes angulares do grupo de amostras “A”, considerando-se o íon Cu(II).

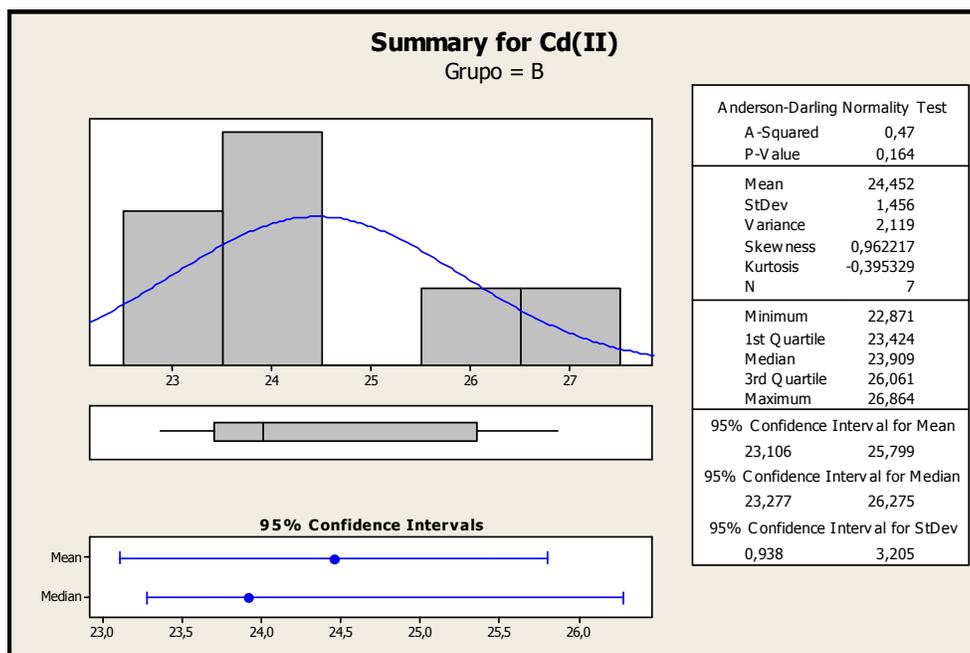


Figura 5.4 – Resumo estatístico para coeficientes angulares do grupo de amostras “B”, considerando-se o íon Cd(II).

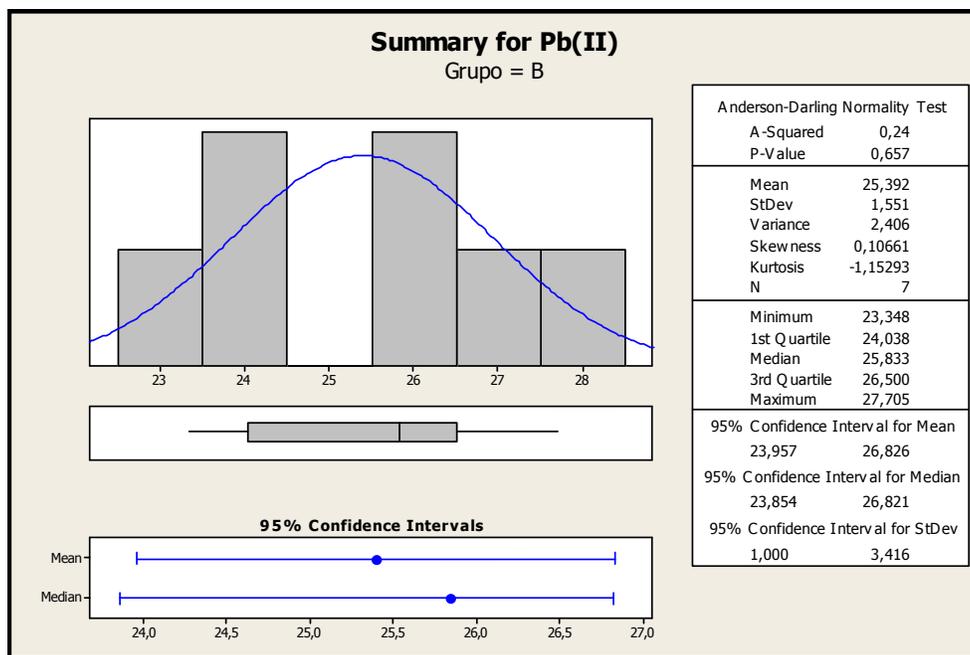


Figura 5.5 – Resumo estatístico para coeficientes angulares do grupo de amostras “B”, considerando-se o íon Pb(II).

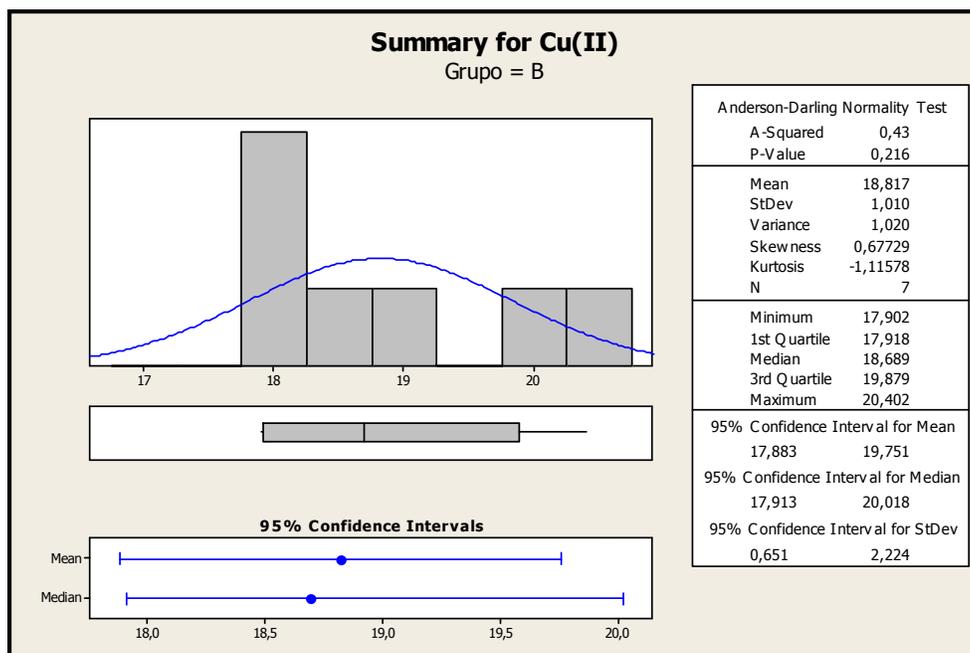


Figura 5.6 – Resumo estatístico para coeficientes angulares do grupo de amostras “B”, considerando-se o íon Cu(II).

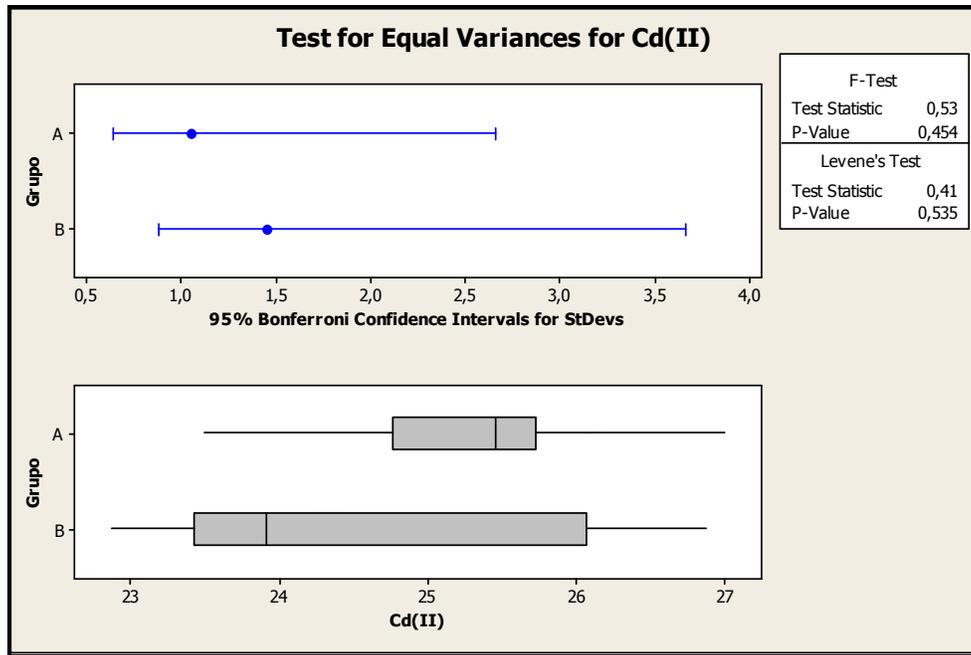


Figura 5.7 – Testes F e de Levene para igualdade de variâncias para os coeficientes angulares dos grupos de amostras “A” e “B”, considerando-se o íon Cd(II).

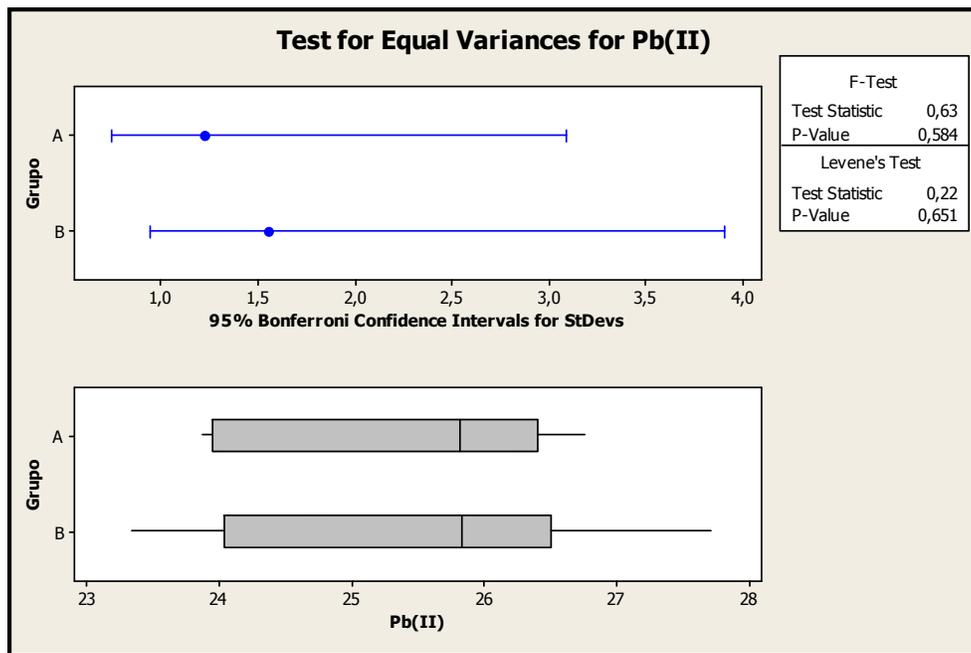


Figura 5.8 – Testes F e de Levene para igualdade de variâncias para os coeficientes angulares dos grupos de amostras “A” e “B”, considerando-se o íon Pb(II).

O resumo desta etapa do trabalho está indicado na Tabela 5.2:

Tabela 5.2 – Resumo estatístico da comparação entre grupos de amostras preparadas a partir de amostra de efluente (“A”) e água desionizada (“B”) para os íons em questão:

Parâmetro	Grupo	Íon	Resultado
Média ± Desvio Padrão dos coeficientes angulares (/10 ⁻⁷ nA mol ⁻¹ L)	A	Cd(II)	(25,3±1,0)
	B	Cd(II)	(24,4±1,4)
	A	Pb(II)	(25,4±1,2)
	B	Pb(II)	(25,4±1,5)
	A	Cu(II)	(18,4±0,9)
	B	Cu(II)	(18,8±1,0)
Probabilidade da normalidade dos grupos A e B	A	Cd(II)	0,36
	B	Cd(II)	0,16
	A	Pb(II)	0,18
	B	Pb(II)	0,66
	A	Cu(II)	0,39
	B	Cu(II)	0,22
Probabilidade para a igualdade de variâncias entre os grupos A e B, (teste de Levene)	A&B	Cd(II)	0,53
	A&B	Pb(II)	0,65
	A&B	Cu(II)	0,76
Probabilidade para a igualdade entre as médias dos grupos A e B (utilizando desvio padrão agregado)	A&B	Cd(II)	0,22
	A&B	Pb(II)	0,99
	A&B	Cu(II)	0,40

A observação de que não há diferença estatística entre as preparações com amostra de efluente e água desionizada implica que o efeito de matriz devido a presença de material orgânico foi eliminado utilizando-se o método de digestão de amostra sugerido. É também uma evidência de que a confecção de uma curva analítica basta

para a análise de efluentes, apresentando-se assim como uma alternativa à técnica de adição de padrão para situações em que o número de amostras a serem analisadas é muito grande. O método proposto também pode ser considerado seletivo, dada a destruição do material orgânico e ao fato de os demais metais eletroativos nessa faixa de potencial de trabalho sofrerem eletrodeposição em potenciais distintos aos dos analitos considerados.

Como evidência da necessidade de digestão da amostra de efluente, a Figura 5.13 registra um voltamograma da amostra sem tratamento prévio e os resultados obtidos após o processo proposto, incluindo uma adição de padrão através do sistema SIA. Sem a abertura de amostra, a gota de mercúrio sofre forte ataque dos compostos orgânicos presentes na matriz, adquirindo cor marrom-escura e levando a resultados irreprodutíveis. Por outro lado, utilizando-se o método proposto obtém-se uma linha de base reprodutiva, o que permite o desenvolvimento do trabalho analítico. É possível observar também que, na amostra do efluente coletado, foi detectada uma pequena quantidade de Pb(II) e Cu(II).

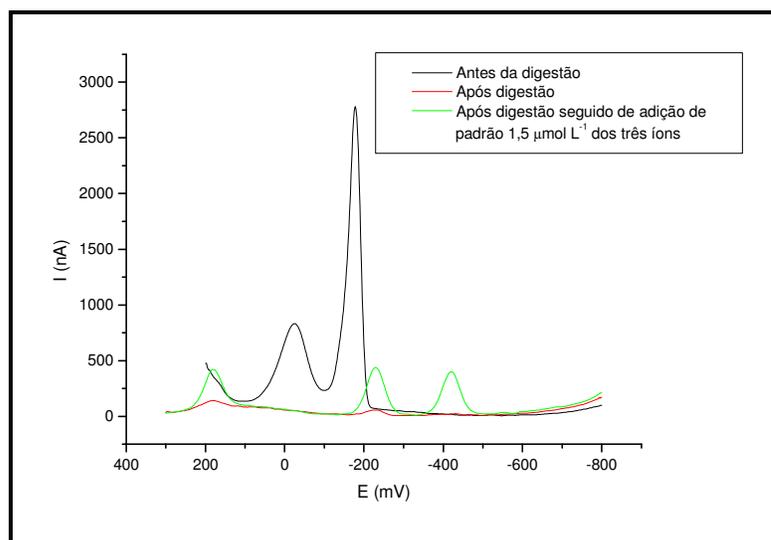


Figura 5.13 – Voltamogramas para amostra antes e após digestão da amostra, seguindo-se de adição de padrão $1,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ dos íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II).

5.3 – Estabilidade da curva de calibração do sistema SIA:

Para avaliação desta característica, em uma mesma ocasião dois grupos de sete amostras cada um foram preparados conforme descrito no item 3.4 utilizando-se água desionizada. O primeiro grupo, definido como “B” é o mesmo grupo (“B”) utilizado na

avaliação do efeito de matriz (item 5.2), sendo analisado no mesmo dia da preparação dos dois grupos a partir de quatro adições de padrão após o processo de abertura de amostra (as adições foram realizadas via sistema SIA) obtendo-se assim regressões lineares cujos coeficientes angulares poderiam ser empregados para comparações estatísticas de igualdade entre os grupos. Já o segundo grupo, “C”, foi analisado da mesma forma, porém 24 horas após a preparação dos dois grupos. Entre o período de análise dos dois grupos, o equipamento permaneceu desligado por 12 horas (período da noite).

As Figuras 5.14 a 5.16 resumem os dados estatísticos principais do grupo “C” e indicam que para cada grupo (e íon) as distribuições dos coeficientes angulares obtidos obedecem ao modelo de distribuição normal (gaussiana). O mesmo já foi observado para o grupo “B” nas Figuras 5.4 a 5.6.

A partir das Figuras 5.17 a 5.19 pode-se afirmar que as variâncias para os íons Cd(II) e Cu(II) nos dois grupos são iguais, seja utilizando-se o teste F ou o de Levene. Entretanto, no caso de Pb(II), a variância é considerada igual somente se utilizado o teste de Levene; isso não compromete as avaliações: agregando-se ou não as variâncias, os resultados obtidos para os testes t para as médias dos grupos são similares e, em todos as situações, levam a uma mesma conclusão.

A comparação de médias entre os dois grupos de cada íon via teste t indica que não há evidências de igualdade nos casos dos íons Cd(II) e Pb(II) (pois $p < 0,05$), comprovando assim que a curva analítica não consegue manter-se estável por um período superior a 24 horas para esses íons. Já para Cu(II), a curva mantém-se estável (coeficientes angulares estatisticamente iguais) no período considerado. Assim, é recomendada a calibração do sistema a cada dia de trabalho, a fim de garantir a exatidão dos resultados. As comparações estatísticas estão indicadas nas Figuras 5.20 a 5.22.

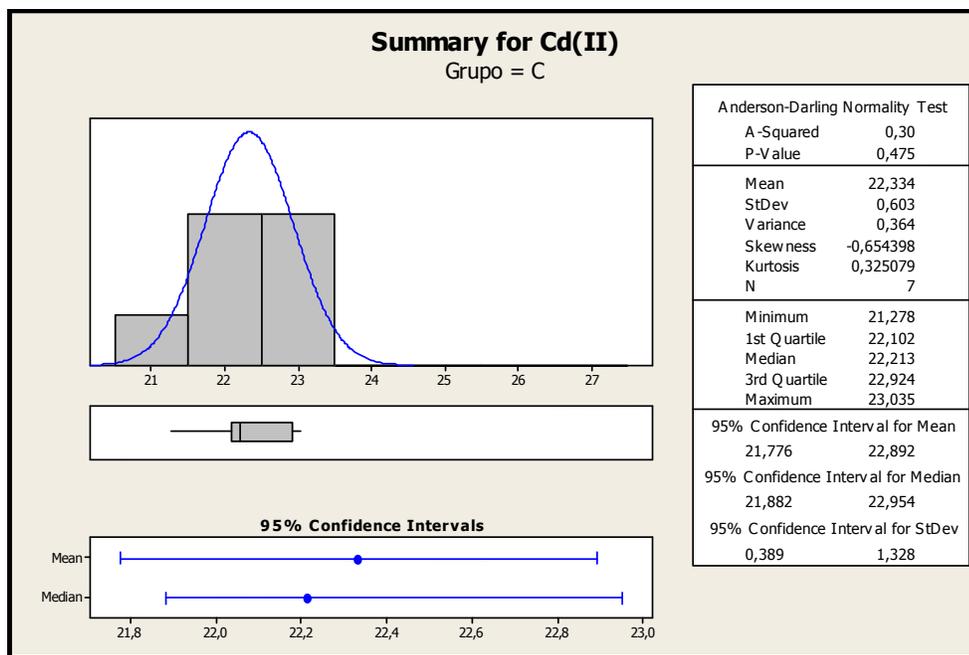


Figura 5.14 – Resumo estatístico para coeficientes angulares do grupo de amostras “C”, considerando-se o íon Cd(II). Para resultados com grupo “B”, vide Figura 5.4.

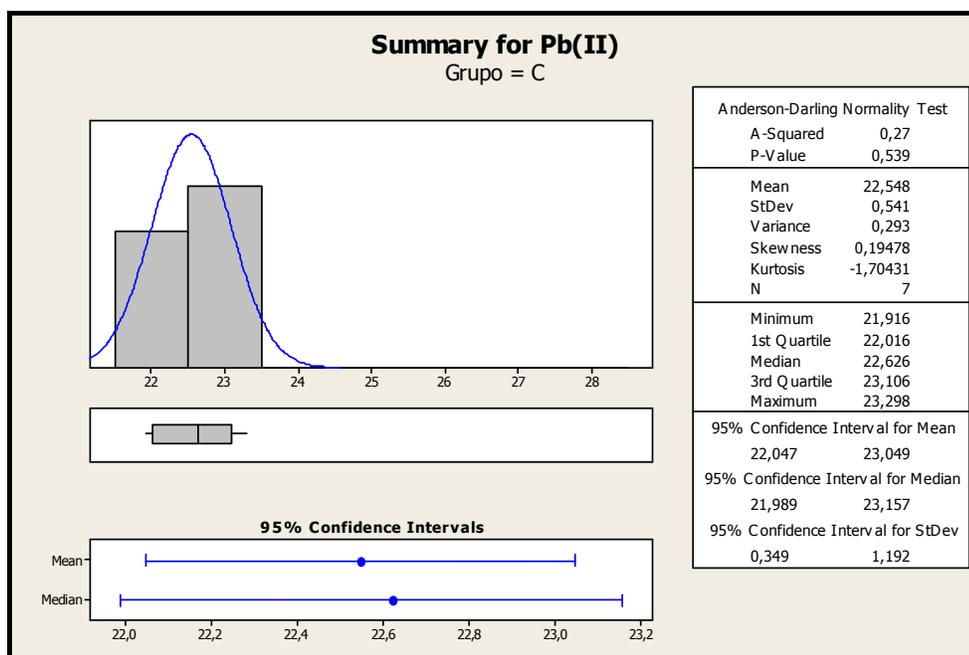


Figura 5.15 – Resumo estatístico para coeficientes angulares do grupo de amostras “C”, considerando-se o íon Pb(II). Para resultados com grupo “B”, vide Figura 5.5.

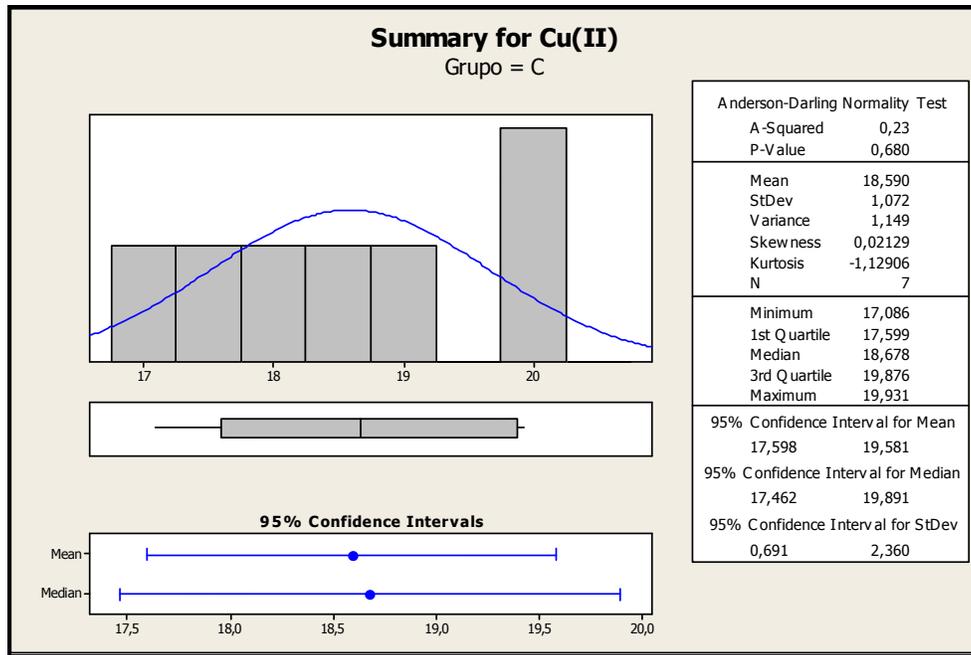


Figura 5.16 – Resumo estatístico para coeficientes angulares do grupo de amostras “C”, considerando-se o íon Cu(II). Para resultados com grupo “B”, vide Figura 5.6.

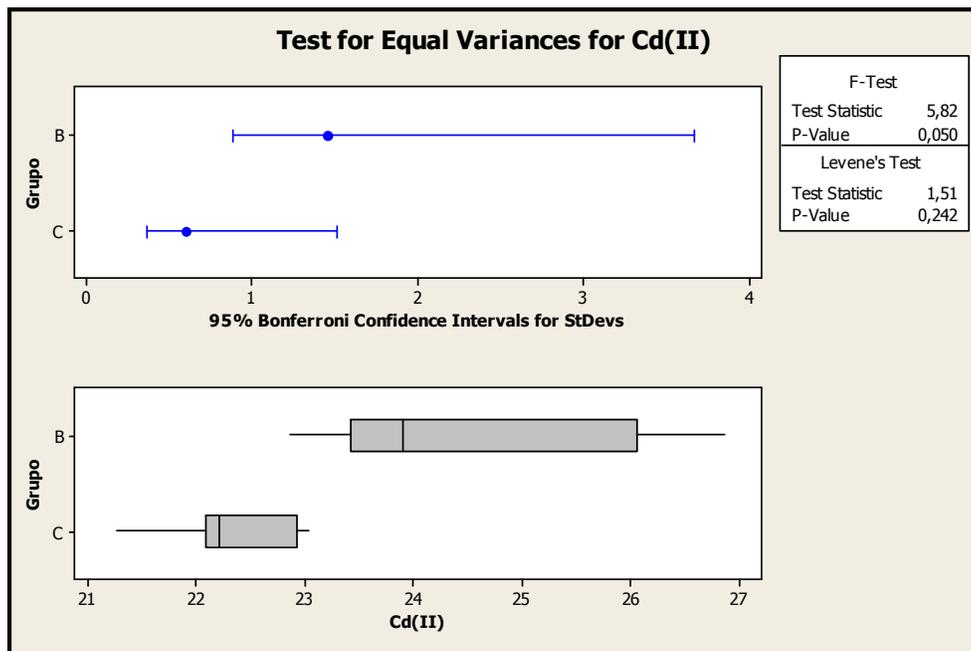


Figura 5.17 – Testes F e de Levene para igualdade de variâncias para os coeficientes angulares dos grupos de amostras “B” e “C”, considerando-se o íon Cd(II).

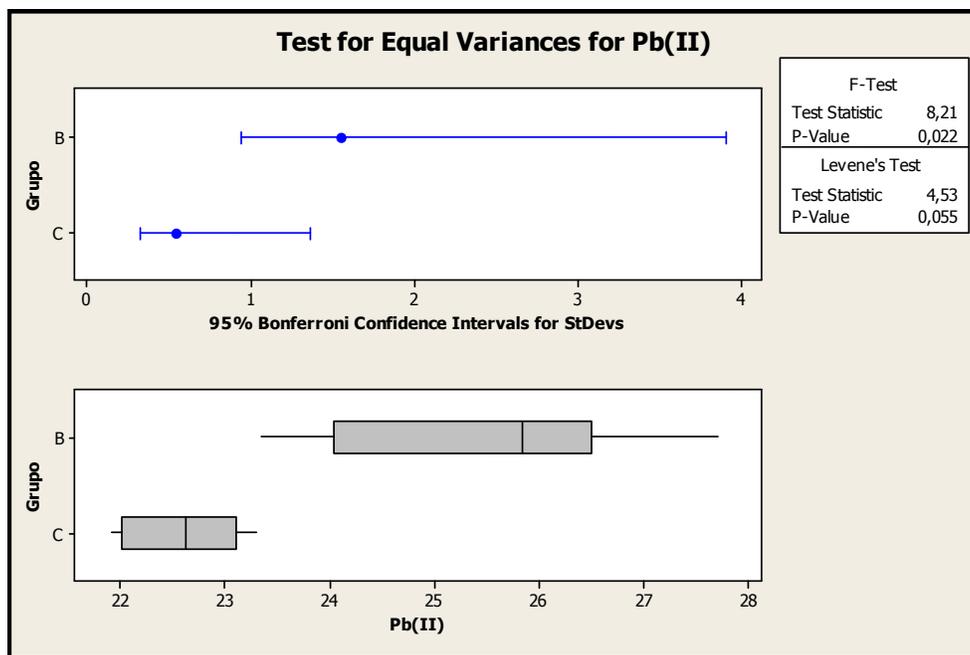


Figura 5.18 – Testes F e de Levene para igualdade de variâncias para os coeficientes angulares dos grupos de amostras “B” e “C”, considerando-se o íon Pb(II).

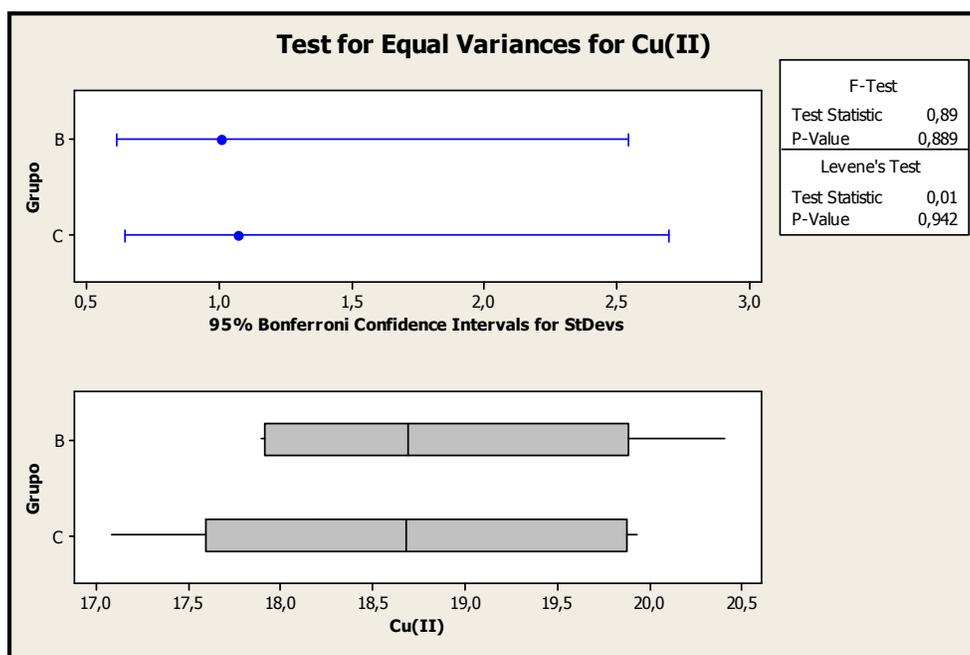


Figura 5.19 – Testes F e de Levene para igualdade de variâncias para os coeficientes angulares dos grupos de amostras “B” e “C”, considerando-se o íon Cu(II).

Tabela 5.3 – Resumo estatístico da comparação entre grupos de amostras preparadas em um mesmo momento e posteriormente analisadas com um intervalo de 12 horas entre si:

Parâmetro	Grupo	Íon	Resultado
Média ± Desvio Padrão dos coeficientes angulares (/10 ⁻⁷ nA mol ⁻¹ L)	B	Cd(II)	(24,4±1,4)
	C	Cd(II)	(22,3±0,6)
	B	Pb(II)	(25,4±1,5)
	C	Pb(II)	(22,5±0,5)
	B	Cu(II)	(18,8±1,0)
	C	Cu(II)	(18,6±1,0)
Probabilidade da normalidade dos grupos B e C	B	Cd(II)	0,16
	C	Cd(II)	0,48
	B	Pb(II)	0,66
	C	Pb(II)	0,54
	B	Cu(II)	0,22
	C	Cu(II)	0,68
Probabilidade para a igualdade de variâncias entre os grupos B e C, (teste de Levene)	B&C	Cd(II)	0,24
	B&C	Pb(II)	0,06
	B&C	Cu(II)	0,94
Probabilidade para a igualdade entre as médias dos grupos B e C (utilizando desvio padrão agregado)	B&C	Cd(II)	0,004
	B&C	Pb(II)	0,001
	B&C	Cu(II)	0,69

5.4 – Faixa linear de trabalho:

Utilizando-se amostras preparadas com água desionizada, foi avaliada a faixa linear de trabalho do sistema SIA. O sistema apresentou uma faixa linear de trabalho entre $2 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e $90 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. A Figura 5.23 apresenta os voltamogramas obtidos para cada nível de concentração e a Figura 5.24 a curva analítica construída a partir destes voltamogramas. As regressões lineares obtidas estão resumidas na Tabela 5.4.

A faixa de trabalho situa-se numa concentração tão baixa de analito que as impurezas existentes nos reagentes são detectadas, conforme observado nos coeficientes lineares para Pb(II) e Cu(II).

Os pontos de corrente de pico (I_p) utilizados na confecção da curva analítica estão dispersos acima e abaixo da linha de regressão linear, confirmando que na faixa de concentração estudada a relação sinal vs concentração pode ser descrita por uma reta. O alto valor de R^2 também serve de evidência para a linearidade do sistema.

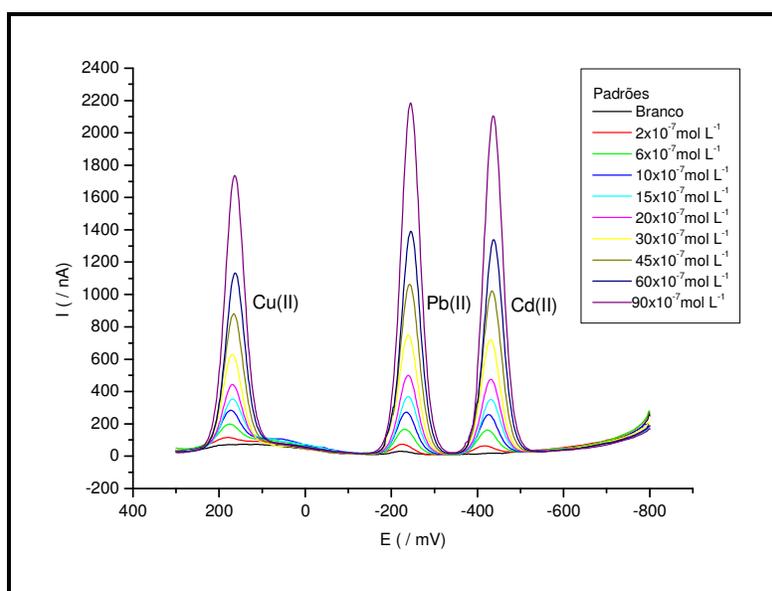


Figura 5.23 – Voltamogramas obtidos com o sistema SIA na faixa de 0,20 a $9,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. Para cada nível de concentração, os voltamogramas são representativos de sete leituras.

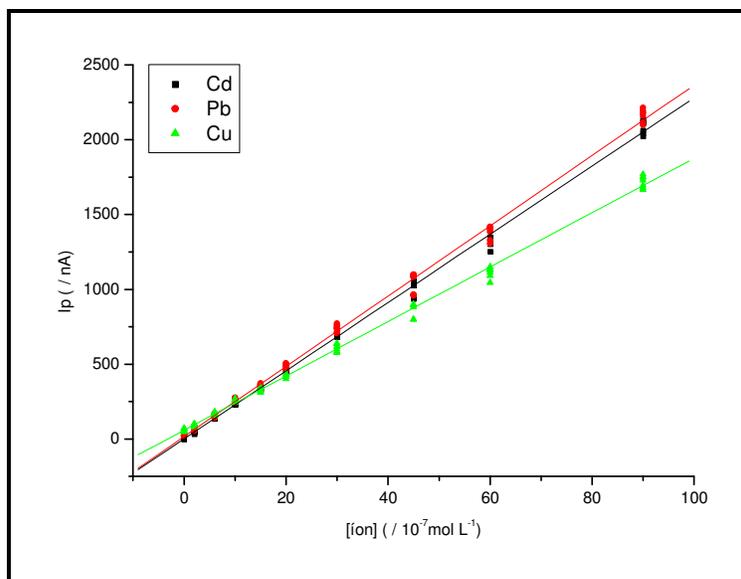


Figura 5.24 – Curvas analíticas obtidas através das correntes de pico dos voltamogramas da Figura 5.23.

Tabela 5.4 - Regressões lineares obtidas a partir das curvas analíticas da Figura 5.24 para o sistema SIA:

Íon	Coefficiente Linear (/ nA)	Coefficiente Angular (/ 10^{-7} nA mol ⁻¹ L)	R ²
Cd(II)	(0,7±5)	(22,79±0,14)	0,999
Pb(II)	(15±6)	(23,50±0,15)	0,999
Cu(II)	(58±5)	(18,18±0,12)	0,998

5.5 – Exatidão do método:

A exatidão do método foi avaliada de duas formas: (i) comparação entre o método proposto e os resultados obtidos com ICP-AES, aqui tomado como um método de referência e (ii) taxa de recuperação do método. Segundo Thompson et al. (2002), a exatidão do método também poderia ser avaliada utilizando-se um material de referência (no caso, uma amostra de água de efluente da indústria de tintas cujas concentrações dos analitos em questão fossem previamente determinadas com suas respectivas incertezas). Os valores obtidos com a análise desta amostra seriam então comparadas com o valor de referência através de análise estatística verificando se

havia diferenças significativas entre ambos. Esta comparação não foi realizada por inexistência de um material certificado.

5.5.1 - Comparação entre SIA-ASV e ICP-AES:

A amostra proveniente de uma coleta de efluente foi dividida em seis frações e posteriormente tratadas (conforme descrito no item 3.4) e separadas em dois grupos. Um grupo foi independentemente analisado por ICP-AES pela Central Analítica do Instituto de Química da USP (Campus SP) e o outro por SIA-ASV. A cada amostra houve a adição dos três íons de tal forma que cada uma apresentasse uma concentração inicial (adicionada) de $0,6 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os resultados foram então estatisticamente analisados e resumidos na Tabela 5.5.

Através da comparação estatística, é possível afirmar que as duas técnicas levam a resultados concordantes, pois na análise de igualdade entre as médias todos os valores de probabilidade são superiores a 0,05. Rigorosamente, somente a medida analítica do sistema SIA-ASV pôde ser validada nesta etapa através desta comparação, e não o método completo em si, uma vez que as amostras foram enviadas para a determinação por ICP-AES somente após o processo de abertura de amostra. A diferença está na taxa de recuperação obtida pelos dois métodos, e será discutida no item 5.4.2. Os valores próximos ou muito superiores a $0,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ para Cu(II) obtidos por SIA ou ICP indicam que o efluente apresentava um nível muito baixo, porém detectável, deste cátion.

É importante ressaltar neste ponto que o custo operacional e de manutenção do equipamento SIA-ASV é muito inferior ao de um ICP-AES. Indústrias de tintas geralmente não dispõem de verbas para a aquisição de instrumentos analíticos de alto custo / complexidade e, considerando-se que muitas das empresas brasileiras são de pequeno / médio porte, a instalação de um ICP torna-se economicamente inviável.

Tabela 5.5 – Resumo estatístico da comparação entre grupos de amostras (N = 3 para cada grupo) preparadas conforme item 3.4 e avaliadas por duas técnicas distintas: SIA-ASV e ICP-AES:

Parâmetro	Grupo	Íon	Resultado
Média ± Desvio Padrão Referentes a três determinações para cada grupo (/ 10 ⁻⁷ mol L ⁻¹)	SIA	Cd(II)	5,1±0,1
	ICP	Cd(II)	4,7±1,1
	SIA	Pb(II)	5,0±0,3
	ICP	Pb(II)	5,7±0,5
	SIA	Cu(II)	5,8±0,2
	ICP	Cu(II)	6,6±0,6
Probabilidade da normalidade dos grupos (SIA-ASV e ICP-AES)	SIA	Cd(II)	0,06
	ICP	Cd(II)	0,06
	SIA	Pb(II)	0,49
	ICP	Pb(II)	0,63
	SIA	Cu(II)	0,49
Probabilidade para a igualdade de variâncias entre os grupos SIA-ASV e ICP-AES (teste de Levene)	SIA / ICP	Cd(II)	0,40
	SIA / ICP	Pb(II)	0,55
	SIA / ICP	Cu(II)	0,46
Probabilidade para a igualdade entre as médias dos grupos SIA-ASV e ICP-AES (utilizando desvio padrão agregado)	SIA / ICP	Cd(II)	0,66
	SIA / ICP	Pb(II)	0,12
	SIA / ICP	Cu(II)	0,08

5.5.2 – Taxa de recuperação:

Vinte e uma amostras de efluente provenientes de uma mesma coleta foram separadas em três grupos (sete amostras cada) de concentrações 6,0, 15,0 e 25,0x10⁻⁷ mol L⁻¹, sendo estas concentrações obtidas por adição de padrão 0,1 mmol L⁻¹ de Cd(II),

Pb(II) e Cu(II). As amostras foram posteriormente tratadas conforme o item 3.4 e analisadas pelo sistema SIA descrito.

A partir das concentrações determinadas pelo método, foi possível estimar a taxa de recuperação utilizando a equação

$$R = 100 - \left(\frac{C_I - C_F}{C_I} \cdot 100 \right) \quad (5.1)$$

onde:

R = taxa de recuperação (%);

C_I = concentração inicial;

C_F = concentração final determinada pelo sistema SIA-ASV.

A Tabela 5.6 resume os resultados observados partindo-se das 21 amostras divididas nos três níveis de concentração que cobrem a terça parte inferior da faixa linear de trabalho.

As taxas obtidas são satisfatórias, uma vez que a faixa de trabalho situa-se em concentrações muito baixas dos analitos. Uma vez que há o processo de secagem de amostra em recipiente aberto, uma fração do analito é perdida nesta etapa, levando assim a taxas de recuperações sistematicamente inferiores a 100%. Partindo-se de preparações com água desionizada e adicionando-se padrão 2,0 μmol L⁻¹ dos íons após a abertura das amostras, obtêm-se taxas de recuperações ao redor de (100±3%), confirmando a perda de analito durante a fase de digestão.

Caso a comparação SIA-ASV e ICP-AES fosse efetuada antes do processo de abertura da amostra, provavelmente seriam obtidos resultados distintos uma vez que após a filtração a amostra poderia ser enviada diretamente para o nebulizador do ICP-AES, muito embora os efeitos de matriz exigiriam uma análise prévia. As taxas de recuperação obtidas no presente trabalho poderiam ser aumentadas efetuando-se a abertura das amostras com recursos mais modernos, tais como digestão assistida por microondas em sistemas pressurizados (fechados), onde não há perda de analito por evaporação / arraste.

Tabela 5.6 - Taxas de recuperações determinadas para o método SIA-ASV:

Concentração Inicial (/ 10 ⁻⁷ mol L ⁻¹)	Taxa de recuperação para Cd(II) (%)	Taxa de recuperação para Pb(II) (%)	Taxa de recuperação para Cu(II) (%)
6,0	86	79	87
6,0	84	86	93
6,0	83	86	93
6,0	83	84	82
6,0	84	89	82
6,0	89	77	87
6,0	78	78	74
15,0	79	78	78
15,0	94	86	93
15,0	91	90	90
15,0	73	91	95
15,0	88	78	84
15,0	91	88	87
15,0	83	88	89
25,0	83	80	75
25,0	83	83	83
25,0	83	89	83
25,0	85	86	80
25,0	80	79	78
25,0	85	85	79
25,0	78	88	80
Média ± Desvio Padrão	84±5	84±5	84±6

5.6 – Repetibilidade e Limite de Detecção:

A estimativa da repetibilidade do método foi baseada na média de sete determinações. Monossegmentos preparados pelo sistema SIA contendo 2,0 µmol L⁻¹ de Cd(II), Pb(II) e Cu(II) (em solução transportadora) foram tomados como amostras. Nas

condições especificadas, o desvio padrão relativo encontrado foi da ordem de 3% para cada íon. O limite de detecção foi determinado através da seguinte relação:

$$LD = 3\sigma/S \quad (5.2)$$

onde :

LD = limite de detecção;

σ = desvio padrão referente a sete determinações de corrente em amostras de solução transportadora (branco) nos potenciais de óxido-redução dos metais nas condições de operação do sistema SIA;

S = sensibilidade do método (coeficiente angular da curva analítica).

Baseando-se nos coeficientes angulares das curvas de calibração para cada íon (Tabela 5.4), foram determinados os limites de detecção do método, que estão resumidos na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Limites de detecção para um período efetivo de eletrodeposição de 80 s e vazão de 10 $\mu\text{L s}^{-1}$:

Íon	Limite de Detecção (/10 ⁻⁷ mol L ⁻¹)	Limite de Detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cd(II)	0,6	7
Pb(II)	0,9	19
Cu(II)	1,6	10

Todos os limites de detecção são inferiores a 0,20 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (o primeiro monossegmento de padrão preparado pelo SIA durante o processo de calibração). Os limites de detecção foram maiores que os observados com o sistema de análise em fluxo contínuo empregado nos estudos com vermiculita; por outro lado, exibiu uma maior janela analítica. Se eventualmente necessário, estes limites podem ser significativamente melhorados tanto através do aumento do tempo de deposição (uso de maiores volumes de amostra, mantendo-se a vazão de 10 $\mu\text{L s}^{-1}$) quanto através da diminuição da vazão (mantendo assim o volume de amostra no monossegmento);

entretanto, nas duas opções a frequência analítica do método sofrerá redução significativa. O LD observado também é maior que o observado quando se utiliza um eletrodo de filme de mercúrio (da Silva e Masini, 2000). Isto já era esperado como consequência da maior relação área / volume destes eletrodos em comparação com a mesma razão para a gota de mercúrio utilizada no presente método; por outro lado, o menor volume de Hg presente nos eletrodos de filme levam a uma faixa linear de trabalho mais estreita por causa da maior facilidade de saturação do filme quando comparado com os eletrodos de gota de mercúrio.

Uma vantagem da voltametria de pulso diferencial sobre a voltametria de onda quadrada é que a primeira técnica requer muito menos eletrólito do que a segunda para se obter um sinal reprodutivo (Vanýsek, 1996). Uma vez que o método proposto indica a presença de Cu(II) mesmo em soluções preparadas com água desionizada (contaminação a partir do eletrólito), o uso da voltametria de onda quadrada exigiria um grau “ultrapuro” de reagentes, tornando o método muito dispendioso.

6. CONCLUSÕES

O uso da voltametria de redissolução anódica em um sistema de análise em fluxo contínuo demonstrou-se perfeitamente aplicável ao sistema estudado. Por possibilitar a determinação de concentrações de íons mais baixas do que a técnica de absorção atômica em chama (comumente empregada para estudos deste tipo), o uso deste sistema permitiu obter isotermas em condições mais realistas para amostras aquáticas ambientais.

O estudo indicou que na faixa de pH considerado não há uma diferença significativa entre a utilização de vermiculita expandida ou não-expandida para a remoção dos íons Cd(II), Pb(II) e Cu(II). Observou-se também que em qualquer pH o tempo de interação de 180 minutos foi suficiente para que o sistema atingisse o equilíbrio. Para Cd(II) em pH 5,0 houve um processo de dessorção após 150 minutos, tornando-se assim o único caso em que o sistema não atingiu o equilíbrio no intervalo de tempo considerado.

As isotermas de Langmuir demonstraram-se pouco aplicáveis aos sistemas estudados, uma vez que as faixas de concentrações dos adsorbatos situavam-se muito abaixo dos limites de saturação do argilomineral. Nestas condições, o processo adsorptivo é caracterizado por um comportamento linear, podendo assim ser facilmente descrito através de coeficientes de partição ou pelo modelo de isoterma de Freundlich. Pode-se afirmar que a vermiculita apresenta as seguintes ordens de afinidade:

- pH 4: $\text{Cu(II)} < \text{Cd(II)} < \text{Pb(II)}$;
- pH 5: $\text{Cu(II)} \approx \text{Cd(II)} < \text{Pb(II)}$;
- pH 6: $\text{Cd(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Pb(II)}$.

Em linhas gerais, é possível afirmar que o aumento de pH (entre 4 e 6) favorece o processo de adsorção dos íons. A exceção observada ocorreu para Cd(II): neste caso, a afinidade aumenta de pH 4 para pH 5, retornando ao mesmo nível de afinidade do pH 4 quando se passa de pH 5 para pH 6.

Os ensaios envolvendo a coluna de vermiculita não evidenciaram uma melhor capacidade de extração dos íons estudados frente ao sistema de extração em batelada nas condições de trabalho consideradas.

A grande quantidade de interferentes presentes em uma amostra real de efluentes da indústria de tintas faz com que o processo de adsorção dos íons metálicos do trabalho apresente um comportamento bastante diferente do observado com os ensaios no quais

se empregou água desionizada. A presença de outros metais (como ferro) competindo pelos sítios de adsorção, além de compostos orgânicos capazes de complexar-se com os íons em estudo (ou com os sítios de adsorção da vermiculita), são os principais fatores que causaram a mudança da capacidade de adsorção destes cátions pela vermiculita não-expandida. Percentuais de extração da ordem de 76% reforçam a viabilidade do uso da vermiculita como um agente auxiliar na remoção de metais pesados de efluentes da indústria de tintas que contenham estes metais pesados após a etapa de tratamento primário (floculação).

As vantagens bem conhecidas de sistemas SIA tais como consumo reduzido de amostra e reagentes, diluições “*in line*” e calibração automática, foram associadas eficientemente com a alta sensibilidade e o baixo custo operacional das determinações voltamétricas. O método proposto foi estatisticamente validado, sendo os resultados prontamente comparados com os obtidos por ICP-AES (após processo de abertura de amostra), representando um método alternativo para o monitoramento de efluentes da indústria de tintas. Em comparação com os métodos que utilizam eletrodos de filme de mercúrio, o método proposto utilizando a gota suspensa de Hg permitiu a minimização da geração de sais de Hg^{2+} , bem como ampliar a faixa linear de trabalho da curva analítica, o que facilita o monitoramento de efluentes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abate, G., 2003. Propriedades de Complexação e Adsorção de Partículas de Interesse Ambiental na Presença e Ausência de Ácido Húmico. 1. Adsorção de Cd(II) e Pb(II) em Vermiculita. 2. Adsorção de Atrazina e Metabólitos em Solo. Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Abate, G., Lichtig, J., Masini, J.C., 2002. Construction and evaluation of a flow-through cell adapted to a commercial static mercury drop electrode (SMDE) to study the adsorption of Cd(II) and Pb(II) on vermiculite. *Talanta* 58, 433 – 443.
- Abate, G., Masini, J.C., 2003. Influence of pH and ionic strength on removal processes of a sedimentary humic acid in a suspension of vermiculite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 226, 25 – 34.
- Abate, G., Masini J.C., 2005A. Adsorption of atrazine, hydroxyatrazine, deethylatrazine and deisopropylatrazine onto Fe(III) polyhydroxy cations intercalated vermiculite and montmorillonite. *J. Agric. Food Chem.* 53, 1612 – 1619.
- Abate, G., Masini, J.C., 2005B. Influence of pH, ionic strength and humic acid on adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto vermiculite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 262, 33 – 39.
- ABRAFATI (Associação Brasileira dos Fabricantes de Tintas), 2005. Página eletrônica na Internet em <http://www.abrafati.com.br> . Acessada em setembro / 2005.
- Arias, M., Barral, M.T., Mejuto, J.C., 2002. Enhancement of copper and cadmium adsorption on kaolin by the presence of humic acids. *Chemosphere* 48, 1081 – 1088.
- Assis, W.A., in Fazenda, J.M.R. (Coordenador), 1995. Tintas e Vernizes – Ciência e Tecnologia, Volume 1, 2ª edição, ABRAFATI, Brasil, 522 – 523.
- Baird, C., Cann, M., 2005. *Environmental Chemistry*, 3rd edition, W. H. Freeman and Company, New York, Chapter 11.
- Bersier, P.M., Howell J., Bruntlett, C., 1994. Advanced electroanalytical techniques versus atomic absorption spectrometry, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry in environmental analysis. *Analyst* 119, 219 – 232.
- Beyer, J., Graf von Reichenbach, H., 2002. An extended revision of the interlayer structures of one- and two-layer hydrates of Na-vermiculite. *Clay Minerals* 37, 157-168.

- Campos, S., 2002. Qualidade Seis Sigma – Formação de Green Belts, 1º Módulo: Medir, Siqueira Campos Associados, Porto Alegre, Seção 3, 15.
- Cavicchioli, A., 2002. Desenvolvimento de Metodologia Analítica para Metais Pesados em Águas, Baseada em Sistema Integrado de Fotomineralização, Desoxigenação e Determinação Voltamétrica em Fluxo. Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Choi, Y.-S., Cho, J.-H., 1996. Color removal from dye wastewater using vermiculite. *Environmental Technology* 17, 1169 – 1180.
- Chui, Q.S.H., 1998. Contribuição ao Estudo da Vermiculita como Concentradora de Cátions. Tese de Doutorado. Instituto de Química da Universidade de São Paulo, SP.
- CONAMA, 2005. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente.
- Costa, R.C.C., Araújo, A.N., 2001. Determinação de baixas concentrações de cobre em águas naturais por espectrofotometria de absorção atômica em chama usando um sistema SAI com uma coluna de poli(etilenimina). *Química Nova* 24 (5), 588 – 591.
- da Fonseca, M.G., de Oliveira, M.M., Arakaki, L.N.H., Espinola J.G.P., Airoidi, C., 2005. Natural vermiculite as an exchanger support for heavy cations in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* 285, 50 – 55.
- da Silva, C.L., Masini, J.C., 2000. Determination of Cu, Pb, Cd and Zn in river sediment extracts by sequential injection anodic stripping voltammetry with thin mercury film electrode. *Fresenius J. Anal. Chem.* 367, 284 – 290.
- da Silva Jr, U.G., Melo, M.A.F., da Silva, A.F., de Farias, R.F., 2003. Adsorption of crude oil on anhydrous and hydrophobized vermiculite. *Journal of Colloid and Interface Science* 260, 302 – 304.
- Das, N.C., Bandyopadhyay, M., 1991. Removal of lead by vermiculite medium. *Applied Clay Science* 6, 221 – 231.
- Das, N.C., Bandyopadhyay, M., 1992. Removal of copper(II) using vermiculite. *Water Environment Research* 64 (7), 852 – 857.
- Das, N.C., Padhi, A.K., Bandyopadhyay, M., 1993. A design of a vermiculite column adsorber for the removal of lead from water. *Environmental Pollution* 80, 129 – 132.
- de la Calle, C., Suquet, H., 1988. *Reviews in Mineralogy* 19, 455-496.

- dos Reis, B.F., 1996. Análise por injeção em fluxo: vinte anos de desenvolvimento. *Química Nova* 19 (1), 51 – 58.
- Du, Q., Sun, Z., Forsling, W., Tang, H., 1999. Complexations in illite-fulvic acid-Cu²⁺ systems. *Wat. Res.* 33 (3), 693 – 706.
- Duff, D.G., Ross, S.M.C., Vaughan, D.H., 1988. An experiment to illustrate the Langmuir adsorption isotherm. *Journal of Chemical Education* 65 (9), 815 – 816.
- Endriß, H., 1999. Catálogo de produto “Heliogen – the copper phthalocyanine pigments of Basf”.
- Eucatex Química e Mineral Ltda. Ficha técnica das características físico-químicas da vermiculita.
- Fazenda J.M.R, Diniz, F.D., in Fazenda, J.M.R. (Coordenador), 1995. *Tintas e Vernizes – Ciência e Tecnologia*, Volume 1, 2ª edição, ABRAFATI, Brasil, 42.
- Fergusson, J.E., 1991. *The Heavy Elements: Chemistry, Environmental Impacts and Health Effects*, Pergamon Press, Great Britain.
- Florence, T.M., 1986. Electrochemical approaches to trace element speciation in waters – a review. *Analyst* 111, 489 – 505.
- Freundlich, H.M.F., 1909. *Kappilarchemie*, Leipzig.
- Galhardo, C.X., Masini, J.C., 2001. Sequential injection analysis as a tool for in situ monitoring of Fe(II), Fe(III), NO₃⁻ and NO₂⁻ in natural and waste waters. *Analytica Chimica Acta* 438, 39 - 48.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A., 1995. *Chemistry of the Elements*, Butterworth Heinemann, Great Britain, 1421.
- Hiemenz, P.C., 1986. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, 2nd edition, Marcel Dekker Inc., New York, 398 – 407.
- INMETRO, 2003. *Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos*. Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial.
- Kume, H., 1991. *Statistical Methods for Quality Improvement*. AOTS, Japão, ix.
- Lackovic, K., Angove, M.J., Wells, J.D., Johnson, B.B., 2004. Modeling the adsorption of Cd(II) onto goethite in the presence of citric acid. *Journal of Colloid and Interface Science* 269, 37 – 45.
- Lanphear, B.P., Hornung, R., Khoury, J., Yolton, K., Baghurst, P., Bellinger, D.C., Canfield, R.L., Dietrich, K.N., Bornschein, R., Greene, T., Rothenberg, S.J., Needleman, H.L., Schnaas, L., Wasserman, G., Graziano, J., Roberts, R., 2005. Low-level environmental lead exposure and children’s intellectual function: an

- international pooled analysis. *Environmental Health Perspectives* 113 (7), 894 – 899.
- Lapa, R.A.S., Lima, J.L.F.C., Reis, B.F., Santos, J.L.M., Zagatto, E.A.G., 2002. Multi-pumping in flow analysis: concepts, instrumentation, potentialities. *Analytica Chimica Acta* 466, 125 – 132.
- Liu, A., Gonzalez, R.D., 1999. Adsorption / desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals, and clay minerals. *J. Colloid Interface Sci.* 218, 225 – 232.
- Long, G.L., Winefordner, J.D., 1983. Limit of detection – a closer look at the IUPAC definition. *Analytical Chemistry* 55 (7), 712A – 724A.
- Loya, J.E. in Lewis, P.A., 1988. *Pigment Handbook, Volume 1 (Properties and Economics)*, 2nd edition, John Wiley & Sons, USA, 347-352.
- Macêdo, J.A.B., 2002. *Introdução a Química Ambiental: Química & Meio Ambiente & Sociedade*, CRQ-MG, Brasil, Capítulo 3.
- Martins, J., Fernandes, R., 1992. Hydrophobic expanded vermiculite as a cleaning agent for contaminated waters. *Wat. Sci. Tech.* 26, 2297 – 2299.
- Mathialagan, T., Viraraghavan, T., 2003. Adsorption of cadmium from aqueous solutions by vermiculite. *Separation Science and Technology* 38 (1), 57 – 76.
- McBride, M.B., 1994. *Environmental Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York.
- Micaroni, R.C.C.M., Bueno, M.I.M.S., Jardim, W.F., 2000. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. *Química Nova* 23 (4), 487 – 495.
- Minitab Inc., 2003. *Minitab Statistical Software, Release 14 for Windows*, State College, Pennsylvania.
- Murphy, E.M., Zachara, J.M., 1995. The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater. *Geoderma* 67, 103 – 124.
- Mysore, D., Viraraghavan, T., Jin, Y.C., 2005. Treatment of oily waters using vermiculite. *Water Research* 39, 2643 – 2653.
- Neto, B.B., Scarminio, I.E., Bruns, R.E., 2003. *Como Fazer Experimentos – Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*, 2^a edição, Editora da UNICAMP, Campinas.
- Nriagu, J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* 333 (12), 134 – 139.

- Pinto, C.H.C., Gubulin, J.C., 1998. Remoção de cobre(II) presente em soluções aquosas utilizando vermiculita – estudo cinético. Anais do 2º Encontro Brasileiro sobre Adsorção, Florianópolis, 327 – 335.
- Reis, B.F., Giné, M.F., Zagatto, E.A.G., Lima, J.L.F.C., Lapa, R.A., 1994. Multicommutation in flow-analysis. Part 1. Binary sampling: concepts, instrumentation and spectrophotometric determination of iron in plant digests. *Analytica Chimica Acta* 293, 129 – 138.
- Reis, B.F., Jacintho, A.O., Mortatti, J., Krug, F.J., Zagatto, E.A.G., Bergamin Fº, H., Pessenda, L.C.R, 1981. Zone-sampling processes in flow injection analysis. *Analytica Chimica Acta* 123, 221 – 228.
- Reis Jr., A.S., Simoni, J.D., Chagas, A.P., 1996. A thermodynamic study of interactions of monoionic kaolinite with N,N-dimethylacetamide (DMA) and pyridine (PY). *Journal of Colloid and Interface Science* 177 (1), 1 – 8.
- Rocha, F.R.P., Reis, B.F., Zagatto, E.A.G., Lima, J.L.F.C., Lapa, R.A.S., Santos, J.L.M., 2002. Multicommutation in flow analysis: concepts, applications and trends. *Analytica Chimica Acta* 468, 119 – 131.
- Rosenburg, J.P., 1972. Estudo de Vermiculitas Brasileiras. Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Ruzicka, J., 1992. The second coming of flow injection analysis. *Analytica Chimica Acta*, 261, 3 – 10.
- Ruzicka, J., 2000. Lab-on-valve: universal microflow analyser based on sequential and bead injection. *Analyst* 125, 1053 - 1060.
- Ruzicka, J., Hansen, E.H., 1975. Flow injection analyses. Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. *Analytica Chimica Acta* 78, 145 -157.
- Ruzicka, J., Hansen, E.H., 1988. *Flow Injection Analysis*, 2nd edition, Wiley, NY.
- Ruzicka, J., Marshall, G.D., 1990. Sequential injection: a new concept for chemical sensors, process analysis and laboratory assays. *Analytica Chimica Acta* 237, 329 – 343.
- Santos, P.S., 1989. *Ciência e Tecnologia de Argilas*, Editora Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 717 – 727.
- Sarkar, B., 2000. Copper transport and its defect in Wilson disease: characterization of the copper-binding domain of Wilson disease ATPase. *Journal of Inorganic Biochemistry* 79, 187 – 191.

- Shinzato, M.C., 1995. Estudo Experimental de Retenção de Íons Metálicos em Vermiculita. Dissertação de Mestrado. Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Sime, R.J., 1990. Physical Chemistry: Methods, Techniques, Experiments, Saunders College Publishing, USA.
- Sposito, G., 1989. The Chemistry of Soils, Oxford University Press, NY.
- Sumathi, K.M.S., Mahimairaja, S., Naidu, R., 2005. Use of low-cost biological wastes and vermiculite for removal of chromium from tannery effluent. *Bioresource Technology* 96, 309-316.
- Thompson, M., Elisson, S.L.R., Wood, R., 2002. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis (IUPAC technical report). *Pure Appl. Chem.* 74 (5), 835 – 855.
- Tyson, J.F., 1989. Analytical viewpoint. *Modern analytical chemistry. Analytical Proceedings* 26, 251 – 254.
- Valcarcel, M., Luque de Castro, M.D., 1987. Flow Injection Analysis. Principles and Applications, Horwood, Chichester.
- van Staden, J.F., Taljaard, R.E., 2004. Determination of Lead(II), Copper(II), Zinc(II), Cobalt(II), Cadmium(II), Iron(III), Mercury(II) using sequential injection extractions. *Talanta* 64, 1203 – 1212.
- Vanýsek, P., 1996. *Modern Techniques in Electroanalysis*, Vol 139, John Wiley & Sons Inc.
- Vidotti, E.C., Almeida, V.C., Oliveira, C.C., 2004. Exploiting the bead injection concept for sequential determination of copper and mercury ions in river-water samples. *Talanta* 64, 993 – 999.
- Waggoner, D.J., Bartnikas, T.B., Gitlin, J.D., 1999. The role of copper in neurodegenerative disease. *Neurobiology of Disease* 6, 221-230.
- Wang, J., 2000. *Analytical Electrochemistry*, 2nd edition, Wiley-VCH, USA, 76 – 77.
- Xueyi, G., Inoue, K., 2003. Elution of copper from vermiculite with environmentally benign reagents. *Hydrometallurgy* 70, 9 – 21.
- Zagatto, E.A.G., Reis, B.F., Oliveira, C.C., Sartini, R.P., Arruda, M.A.Z., 1999. Evolution of the commutation concept associated with the development of flow analysis. *Analytica Chimica Acta* 400, 249 – 256.

8.

CURRICULUM VITAE

NOME Allan Cezar Vieira dos Santos

NASCIMENTO São Paulo, 14 de julho de 1978

OCUPAÇÃO

Químico Formulador de tintas automotivas na DuPont do Brasil S.A.

Iniciando projeto de pesquisa de doutoramento na área de tratamento de águas de reação de resinas utilizadas na formulação de tintas.

EDUCAÇÃO

Segundo grau

E.E.P.S.G. “Dr. Felício Laurito” – Ribeirão Pires (SP).

Curso Técnico em Química concluído em 1996.

Graduação

Universidade de São Paulo – Instituto de Química. Campus São Paulo (SP)

Curso de Química: Bacharelado com atribuições tecnológicas (“opção industrial”)

MENÇÕES HONROSAS

Prêmio Lavoisier: entregue pelo Conselho Regional de Química (IV Região), em reconhecimento ao melhor aluno do Curso de Química Industrial do Instituto de Química da USP no período de 1997 a 2000.

Láurea de Excelência Acadêmica: entregue pelo Prof. Dr. Jacques Marcovitch (Reitor da Universidade de São Paulo em 2001), em reconhecimento ao melhor aluno do Curso de Química Industrial da USP no período de 1997 a 2000.

RESUMO DE ATIVIDADES PROFISSIONAIS

Químico Jr

DuPont do Brasil S.A. – Laboratório de Desenvolvimento de Tintas Automotivas.

Atuando na empresa desde 09/04/2001.

Trabalho desenvolvido: Formulação de tintas automotivas. Avaliação e caracterização de problemas existentes em linhas de pinturas automotivas originais, bem como no desenvolvimento de novos produtos. Melhorias no alinhamento (fábrica - cliente) de cor de tintas automotivas através de metodologia Seis Sigma, com trabalhos de retomada de fornecimento de produtos, gerando receitas da ordem de US\$ 190.000 / ano. Auditor líder em auditorias internas nas Normas ISO / TS 16949:2002 e ISO 14001. Participação como instrutor em grupos de multiplicação e em grupos de melhoria da qualidade.

Estágio Química Industrial

Cia Ultragaz S/A – Laboratório de Análise de Gases. Período: 02/2000 a 12/2000.

Trabalho desenvolvido: desenvolvimento e aperfeiçoamento de metodologias para a determinação qualitativa e quantitativa por cromatografia gasosa de gás liquefeito de petróleo e de misturas propano-butano.

Participação em Pesquisa Científica

Instituto de Química (USP – Campus SP). Período: 12/1998 a 12/1999.

Tema do projeto: “Interações entre Vesículas Fosfolipídicas e Filmes Poliméricos Obtidos a Partir de Látex Amidina”, sob a orientação da Prof^a Dr.^a Ana Maria Carmona Ribeiro e Professora Dr.^a Denise F. Siqueira Petri, contando com apoio financeiro do CNPq.

Estágio Técnico em Química

Petrobrás S/A - Refinaria de Capuava. Período: 05/1996 a 11/1996.

Trabalho desenvolvido: aprendizado de técnicas cromatográficas, análises de caracterização de efluentes industriais (tratamento de água); análises de caracterização de petróleo, gasolina e óleo diesel segundo normas ASTM; análises ambientais de poluentes atmosféricos e do solo.

PUBLICAÇÕES

- 1 – Allan C. Vieira dos Santos, Jorge C. Masini. Development of a sequential injection anodic stripping voltammetry (SI-ASV) method for determination of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) in wastewater samples from coatings industry. Aceito pelo Analytical and Bioanalytical Chemistry em 12/05/2006. DOI: 10.1007/s00216-006-0555-6.
- 2 – Allan C. Vieira dos Santos, Jorge C. Masini. Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite. Submetido ao Journal of Hazardous Materials.