UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-graduação em Química

PATRICIA ANTONIO DE MENEZES FREITAS

**ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE DI-2-PIRIDIL
CETONA SALICILOILHIDRAZONA (DPKSH) EM
RESINAS AMBERLITE XAD-2 E XAD-7. EXTRAÇÃO
DE ÍONS COBRE EM FASE SÓLIDA ENVOLVENDO
A XAD-7 MODIFICADA COM DPKSH**

São Paulo

28 de novembro de 2007

PATRICIA ANTONIO DE MENEZES FREITAS

**Estudos de adsorção de di-2-piridil cetona
saliciloilhidrazona (DPKSH) em resinas Amberlite
XAD-2 E XAD-7. Extração de íons cobre em fase sólida
envolvendo a XAD-7 modificada com DPKSH**

*Tese apresentada ao Instituto de Química
Universidade de São Paulo para obtenção
do Título de Doutor em Química (Química
Analítica)*

Orientadora: Prof(a). Dr(a). Maria Encarnación Vázquez Suárez Iha

São Paulo
2007

PATRICIA ANTONIO DE MENEZES FREITAS

“Estudos de adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em resinas Amberlite XAD-2 e XAD-7. Extração de íons cobre em fase sólida envolvendo a XAD-7 modificada com DPKSH”.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para a obtenção do Título de Doutor em Química (Química Analítica).

Aprovado em: _____

Banca Examinadora

Prof(a). Dr(a). _____

Instituição _____

Assinatura _____

Prof(a). Dr(a). _____

Instituição _____

Assinatura _____

Prof(a). Dr(a). _____

Instituição _____

Assinatura _____

Prof(a). Dr(a). _____

Instituição _____

Assinatura _____

Prof(a). Dr(a). _____

Instituição _____

Assinatura _____

Aos meus queridos e maravilhosos pais, Maria do Carmo Antonio e Rubens Antonio, dedico este trabalho carinhosamente a vocês, por todo seu amor, carinho, amizade, sabedoria, atenção e apoio incansável. Agradeço por vocês estarem sempre ao meu lado e serem pais tão especiais, tão presentes e tão amigos. Obrigada por tudo!

Ao grande amor da minha vida, Marcos Fabrício de Menezes Freitas, dedico esse trabalho especialmente a você conseguido graças ao seu amor sem limites, pelo apoio, incentivo, otimismo, tranquilidade, companheirismo, entusiasmo, ao carinho e força em todos os momentos dessa jornada. Muito obrigada por toda motivação e coragem transmitidas!

À minha família, Marcio, Bruna, Guilherme, Bude, Cláudia, Aida, Cida, Marcos, Cristina, Jerry, Marlene, José, Marília, Julio Takano, Frederico, Chiquinho e Dumbo, meus companheiros constantes que sempre estiveram presentes em minha vida dando apoio, carinho, amor e amizade. Compartilho esse trabalho com todos vocês!

Aos Professores Antonio Machado Fonseca Netto (in memoriam) e Alice Cunio Machado Fonseca, dedico esse trabalho a vocês com todo o meu amor, carinho e afeto, por toda ajuda no início e durante a minha carreira acadêmica, na minha formação profissional e pessoal, pelas sugestões, ensinamentos, incentivo e comentários. Muito Obrigada!

À minha querida orientadora Profa. Dra. Maria Encarnación Vázquez Suárez Iha, todo o meu reconhecimento e gratidão pela orientação sem limites, contribuição em minha formação profissional e inúmeras oportunidades em ensinar Química Analítica de forma tão simples e interessante. Amiga eterna que contribuiu de forma inestimável para a elaboração deste trabalho e por mostrar acima de tudo o exemplo de como deve ser um excelente orientador, preocupando-se tanto com aspectos técnicos, quanto a forma de conduta. Não tenho palavras para te agradecer por tudo o que você fez e ainda faz por mim.

Nita, que Deus te abençoe trazendo em sua vida alegria, saúde, paz e muitas felicidades. Obrigada por tudo!

AGRADECIMENTOS

Ao Professores Koshun Iha e Fábio Rodrigo Piovezani Rocha pela amizade, conhecimento e coragem transmitidos desde o início do desenvolvimento do projeto.

Aos Professores Renato Sanches Freire e Jorge César Masini pelas ótimas sugestões realizadas no exame de qualificação.

Aos Professores Ivano Gebhardt Rolf Gutz, Nina Coichev, Lúcio Angnes, Silvia Helena Pires Serrano, Elisabeth de Oliveira, Roberto Tokoro, Lilian Rothschild Franco de Carvalho e Marina Franco Maggi Tavares por contribuírem em minha formação nas disciplinas lecionadas no IQ-USP.

Ao Instituto Mauá de Tecnologia pelo incentivo e apoio.

Ao Superintendente Geral do IMT, Professor Paulo Sergio Colli Bógus.

Ao Reitor do Centro Universitário do Instituto Mauá de Tecnologia, Professor Otavio de Mattos Silveiras.

Ao Diretor da Escola de Engenharia Mauá, Professor Mario Cavaleiro Fernandes Garrote.

Ao Professor Walter Borzani pela orientação desde o início do trabalho.

A todos os Professores e amigos da Escola de Engenharia Mauá, especialmente para Hector Alexandre Chaves Gil, José Luiz Fejfar, Suzana M. Ratusznei, Luiz José Mesquita, Lincoln Gonçalves Couto, Luis Geraldo Cardoso dos Santos, Edison Paulo De Ros Tríboli, Moacyr Jorge Elias, Tah Wun Song, Marcello Nitz da Costa, Eliana Paula Ribeiro, Teodoro Monge de Amorin Filho, Eloiza Gomes Boscaino, Ana Flora Pereira de Castro Humes, Amilton Braio Ara, Ana Villares Musetti, Luciane Franquilin Gomes de Souza, Ricardo Concílio e Demétrio Elie Bacarat e Paulo de Lima Belisário.

Aos amigos Thiago Antonio Grandi de Tolosa e Jorge Kawamura pelos ensinamentos, apoio e amizade.

Aos amigos da biblioteca da Escola de Engenharia Mauá, especialmente para Durcelina Francisco de Araújo, Patrícia Silva e Cleide Maria Hirata pela ajuda na busca dos artigos.

A aluna Paula Regina Lino Melo da Escola de Engenharia Mauá pela alegria, dedicação, coragem e força de vontade.

Aos Professores e alunos da comissão organizadora da Semana de Engenharia Mauá pelo apoio e incentivo.

Aos amigos do LABEQ-USP pelo companheirismo e incentivos diários e à Juliana Naozuka do IQ-USP pela amizade, ensinamentos e muita dedicação. Obrigada.

EPÍGRAFE

“Viva as coisas essenciais da vida, supere todos os obstáculos, comece resgatando a lembrança de todas as coisas boas que você já viveu, libere a sua imaginação, transforme cada dia em uma ocasião especial e aproveite cada momento...”.

Anderson Cavalcante

RESUMO

Freitas, P. A. de M. **“Estudos de adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em resinas Amberlite XAD-2 e XAD-7. Extração de íons cobre em fase sólida envolvendo a XAD-7 modificada com DPKSH”**. 2007. 172 p. Tese de Doutorado – Programa de Pós-graduação em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) é uma hidrazona que forma compostos de coordenação com diversos íons metálicos. As resinas Amberlite XAD-2 e XAD-7 são polímeros não-iônicos que podem ser usados para a pré-concentração de íons metálicos. A adsorção de DPKSH nessas matrizes poliméricas foi estudada utilizando a espectrofotometria. A quantidade de DPKSH adsorvida nessas resinas foi calculada a partir da diferença entre a concentração inicial a concentração remanescente na solução sobrenadante, após o contato com a fase sólida em diferentes intervalos de tempo. Modelos cinéticos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens foram aplicados aos dados experimentais coletados no estudo cinético. Outros experimentos realizados com tempo constante, mas variando a concentração inicial de DPKSH, forneceram dados experimentais que foram aplicados a três modelos de isotermas (Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich) e alguns parâmetros termodinâmicos foram calculados para descrever a adsorção. Para a XAD-7, um estudo cinético mais completo foi realizado incluindo concentrações iniciais de DPKSH. A resina XAD-7 modificada com DPKSH foi então utilizada para estudar a retenção de íons Cu(II) usando três sistemas diferentes: (a) espectrofotometria direta; (b) uma coluna de vidro parcialmente preenchida com a resina modificada e (c) usando a técnica de análise por injeção em fluxo (FIA) com uma mini-coluna preenchida com a fase sólida. Finalmente, Cu(II) foi determinado em amostras sintéticas e comerciais de aguardente.

Palavras-chave: DPKSH, adsorção, cinética, isotermas, XAD-7, aguardente.

ABSTRACT

Freitas, P. A. de M., “**Studies about the adsorption of di-2-pyridyl ketone salicyloylhydrazone (DPKSH) on Amberlite XAD-2 and XAD-7 resins. Extraction of ion Cu(II) using the solid phase XAD-7 modified with DPKSH 2007**”. 172 p. PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Universidade de São Paulo, São Paulo.

Di-2-pyridyl ketone salicyloylhydrazone (DPKSH) is a hydrazone which forms coordination compounds with several metallic ions. Amberlite XAD-2 and XAD-7 resins are non-ionic polymers which can be used to pre-concentrate metallic ions. Adsorption of DPKSH onto these polymeric matrices was investigated using the spectrophotometry. The amount of DPKSH adsorbed onto the resins was calculated as the difference between the initial concentration and the remained concentration in the supernatant solution, after the contact with the solid phase at different intervals of time. Kinetic models of pseudo-first and – second orders and intra-particle diffusion model were applied on experimental data collected from the kinetic study. Other experiments carried out under a constant time, but changing the initial DPKSH concentration, led to experimental data which were applied to three different isotherm models (Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich) and some thermodynamic parameters were calculated and used to describe the adsorption. For XAD-7 a more complete kinetic study was carried out including different initial concentrations of DPKSH. The resin XAD-7 modified with DPKSH was then applied to study the retention of Cu(II) ions using three different systems: (a) direct spectrophotometry; (b) a glass column filled with the modified resin and (c) using the flow injection analysis (FIA) with a mini-column partially filled with the solid phase. Finally, Cu(II) was determined in commercial and synthesized samples of sugar cane brandy.

Key-words: DPKSH, adsorption, kinetic, isotherms, XAD-7, brandy

LISTA DE ABREVIATURAS

g	grama
mg	miligrama
T	tempo
h	hora
min	minuto
T	temperatura em Kelvin
°C	graus Celsius
K	Kelvin
Å	Angstrom
nm	nanômetro
m ² g ⁻¹	metro quadrado por grama (área específica do sólido)
cm ³ g ⁻¹	centímetro cúbico por grama (volume do poro)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
J	Joule
cal	caloria
R	constante dos gases (8,314 J K ⁻¹ mol ⁻¹)
λ	comprimento de onda (nm)
r ²	coeficiente de correlação
A	Absorbância
m _{ads}	massa de adsorbato adsorvida por grama de adsorvente (g g ⁻¹)
C _{eq}	concentração do adsorbato em equilíbrio com o adsorvente (g L ⁻¹ ou mol L ⁻¹)
C _{ads}	concentração do adsorbato adsorvida por massa de adsorvente (g L ⁻¹ g ⁻¹ ou mol L ⁻¹ g ⁻¹)
DPKSH	di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona
Co,DPKSH	concentração inicial da di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (mol L ⁻¹)
XAD-7	resina polimérica da série Amberlite
XAD-2	resina polimérica da série Amberlite

q_t	massa adsorvida de DPKSH por grama de resina ($\text{g soluto g}^{-1} \text{ resina}$)
k_I	constante cinética de pseudo-primeira ordem (L min^{-1})
$q_{\max}$	massa máxima adsorvida de adsorbato por grama de adsorvente no equilíbrio (g g^{-1})
$q_{\max, \text{calc}}$	valor calculado da massa máxima adsorvida de adsorbato por grama de adsorvente (g g^{-1})
k_2	constante cinética de pseudo-segunda ordem ($\text{g g}^{-1} \text{ h}^{-1}$)
k_p	constante cinética de difusão intra-partícula ($\text{g resina g}^{-1} \text{ soluto}$)
$m_{\text{ads}}^{\max}$	Valor calculado da massa máxima adsorvida de DPKSH por grama de XAD-7
K_L	constante de Langmuir (L g^{-1})
n	heterogeneidade energética dos sítios de adsorção
K_F	constante de Freundlich (mg g^{-1})
D-R	Dubinin-Radushkevich
K_{DR}	constante de Dubinin-Radushkevich (mol g^{-1})
ε	potencial de Polanyi
E	variação de energia livre quando 1 mol de soluto é transferido da solução para a superfície do adsorvente (J mol^{-1})
B	constante energética ($\text{J}^2 \text{ mol}^{-2}$)
K_H	constante de Henry
ΔH	variação de entalpia
ΔS	variação de entropia
ΔG	energia livre de Gibbs
FAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama
LD	Limite de detecção

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura genérica de uma hidrazona.....	5
Figura 2: Reação de síntese do DPKSH.....	6
Figura 3: Diagrama de distribuição das espécies de DPKSH em função do pH calculado considerando: $pK_1 = 3,5$ e $pK_2 = 6,85$ (GARCIA-VARGAS et al., 1986). Meio etanólico (3%) / água (v/v); RN = ROH = DPKSH; RNH^+ = DPKSH protonado (grupo piridínico protonado); RO^- = DPKSH deprotonado (forma aniônica do DPKSH).....	8
Figura 4: Exemplo de uma visualização progressiva de uma resina, partindo de uma esfera (bead) seguida de um feixe e as cadeias que a compõe até a fórmula molecular do polímero (matriz).....	16
Figura 5: Reação de síntese da resina Amberlite XAD-2.....	18
Figura 6: Estrutura química da resina Amberlite XAD.....	20
Figura 7: Formatos típicos de isotermas de adsorção de soluções ou gases em sólidos (TEIXEIRA et al., 2001).....	36
Figura 8: Modelo hipotético de adsorção, sítios energéticos: (I) homogêneos e (II) heterogêneos.....	44
Figura 9: Diagrama esquemático de estratégias referentes à SPE.....	57
Figura 10: Equipamentos utilizados no sistema de análise por injeção em fluxo. (a) injetor automático, (b) bomba peristáltica, (c) mini-coluna contendo a fase sólida e (d) cela de fluxo.....	64
Figura 11: Coluna de vidro preenchida com XAD-7/DPKSH utilizada para o estudo da pré-concentração/eluição de íons Cu(II).....	76
Figura 12: Esquema do sistema em fluxo para retenção/eluição de íons Cu(II) em mini-coluna contendo fase sólida. A: amostra, E: eluente (HNO_3 $0,05\ mol\ L^{-1}$), R: reagente (DPKSH $1,04 \times 10^{-4}\ mol\ L^{-1}$) + tampão (HAc/NaAc $0,3/0,3\ mol\ L^{-1}$) e 3% etanol (v/v), col: coluna contendo resina, D: detector (espectrofotômetro, 382 nm), B: bobina e W: descarte.....	77
Figura 13: Equipamentos utilizados na síntese da aguardente de cana-de-açúcar em diferentes materiais, (a) tanque de aço inoxidável, (b) vidro; (c) alumínio e (d) alambique de cobre.....	80
Figura 14: Espectros de absorção de soluções de DPKSH em 3% de etanol (v/v) com pH_{ap} : a = 1 (HCl); b = 4,7 (HAc/NaAc); c = 12 (NaOH); DPKSH $4,05 \times 10^{-5}\ mol\ L^{-1}$	84
Figura 15: Espectros de absorção do DPKSH em pH_{ap} 4,7 e 3% etanol (v/v). DPKSH: a) $5,07 \times 10^{-6}$; b) $1,00 \times 10^{-5}$; c) $2,02 \times 10^{-5}$; d) $3,03 \times 10^{-5}$; e) $4,04 \times 10^{-5}$; f) $5,05 \times 10^{-5}\ (mol\ L^{-1})$	85

- Figura 16:** Curva analítica do DPKSH em meio etanólico 3% (v/v), em pH_{ap} 4,7, $\lambda_{\text{analítico}} = 319$ nm.....85
- Figura 17:** Alguns espectros de absorção da solução de DPKSH $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em pH_{ap} 4,7, após o respectivo tempo, em minutos (a: 0; b: 10; c: 20; d: 60; e: 180; f: 240; g: 300; h: 1440) de contato com as resinas da série Amberlite XAD-2 (I) e XAD-7 (II).....87
- Figura 18:** Variação de massa de DPKSH adsorvida por grama de XAD-2 e XAD-7 em função do tempo. DPKSH $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $m_{\text{resina}} = 0,1 \text{ g}$; etanol (3%) (v/v); pH_{ap} 4,7.....88
- Figura 19:** a) Logaritmo de $(q_{\text{max}} - q_t)$ em função de tempo de contato entre XAD-2 e DPKSH. b) Relação do tempo e massa adsorvida em função do tempo de contato entre XAD-7/DPKSH. DPKSH $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH_{ap} 4,7, 3% de etanol (v/v) e $m_{\text{resina}} = 0,1 \text{ g}$ 91
- Figura 20:** Variação de massa de DPKSH adsorvida por grama de XAD-7 em função do tempo. DPKSH: (a) $8,01 \times 10^{-6}$, (b) $1,25 \times 10^{-5}$, (c) $1,97 \times 10^{-5}$, (d) $3,05 \times 10^{-5}$, (e) $4,05 \times 10^{-5}$, (f) $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 3 % de etanol (v/v), pH_{ap} 4,7 e $m_{\text{resina}} = 0,1 \text{ g}$ 93
- Figura 21:** Variação de massa de DPKSH adsorvida por grama de XAD-7 em função da raiz quadrada do tempo, em minutos. DPKSH: $1,97 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, 3 % de etanol (v/v), pH_{ap} 4,7 e $m_{\text{resina}} = 0,1 \text{ g}$ 95
- Figura 22:** a) Variação da massa adsorvida de DPKSH em XAD-2 em função da concentração no equilíbrio. b) Forma linearizada da isoterma de *Langmuir*. DPKSH ($5,01 \times 10^{-6}$ a $5,05 \times 10^{-5}$) mol L^{-1} , pH_{ap} 4,7, 3% etanol (v/v) e 24 horas de contato.....98
- Figura 23:** Logaritmo da massa adsorvida de DPKSH em função do logaritmo da concentração de equilíbrio. DPKSH: ($5,01 \times 10^{-6}$ até $6,02 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), XAD-2 ($\sim 0,1 \text{ g}$), pH_{ap} 4,7, 3% de etanol (v/v) e 24 horas de contato.....100
- Figura 24:** Logaritmo natural da concentração de DPKSH por grama de XAD-2 em função do potencial de *Polanyi*. DPKSH ($5,01 \times 10^{-6}$ até $5,05 \times 10^{-5}$) mol L^{-1} , XAD-2 ($\sim 0,1 \text{ g}$), pH_{ap} 4,7, 3% etanólico (v/v) e 24 horas de contato.....101
- Figura 25:** a) Variação da massa adsorvida de DPKSH em XAD-7 em função da concentração no equilíbrio. b) Forma linearizada da isoterma de *Langmuir*. DPKSH ($5,01 \times 10^{-6}$ a $1,04 \times 10^{-4}$) mol L^{-1} , pH_{ap} 4,7, etanol 3% (v/v) e 10 min de contato.....103
- Figura 26:** Logaritmo da massa adsorvida de DPKSH em função do logaritmo da concentração de equilíbrio. DPKSH ($5,01 \times 10^{-6}$ até $1,04 \times 10^{-4}$) mol L^{-1} , XAD-7 ($\sim 0,1 \text{ g}$), pH_{ap} 4,7, 3% de etanol (v/v) e 10 minutos de contato.....104
- Figura 27:** Logaritmo natural da concentração de DPKSH por grama de XAD-7 em função do potencial de *Polanyi*. DPKSH ($5,01 \times 10^{-6}$ até $1,04 \times 10^{-4}$) mol L^{-1} em XAD-7, 10 minutos de contato, meio 3% etanólico (v/v) e pH_{ap} 4,7.....106
- Figura 28:** Massa adsorvida de DPKSH por grama de resina (XAD-2 e XAD-7) em função da concentração de equilíbrio. XAD-2: DPKSH ($5,01 \times 10^{-6}$ a $5,05 \times 10^{-5}$) mol L^{-1} e 24 horas de contato; XAD-7: DPKSH ($5,01 \times 10^{-6}$ a $1,04 \times 10^{-4}$) mol L^{-1} e 10 minutos de contato.....108

Figura 29: I) Espectros das soluções de DPKSH sobrenadantes após contato com diferentes massas de XAD-7. II) Massa de DPKSH adsorvida em função da massa de XAD-7. $C_0 = 1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 10 minutos de contato, meio 3% etanólico (v/v) e $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$ 112

Figura 30: Espectros de absorção de soluções de Cu(II) ($2,83 \times 10^{-6}$ a $2,82 \times 10^{-5}$) mol L^{-1} ; DPKSH $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em 3% de etanol com $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$ 115

Figura 31: Curva analítica para soluções de Cu(II) em DPKSH $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 3% de etanol (v/v) e $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$. $\lambda_{\text{analítico}} = 382 \text{ nm}$ 115

Figura 32: Variação da massa de Cu(II) adsorvido por grama de resina em função do tempo. XAD-7 (0,1 g) e $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$ (HAc/NaAc).....117

Figura 33: Tubos de ensaio contendo resina XAD-7/DPKSH (0,3 g) após contato com soluções de Cu(II), em pH 4,7 (HAc/Ac⁻) e 3% de etanol (v/v), em diferentes concentrações: (a): $0,098 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, (b) $0,27 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $0,56 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (d) $1,12 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; (e) $2,79 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e (f) $3,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 119

Figura 34: Absorbância em função de parâmetros otimizados no sistema FIA, de (a) até (g). Cu(II) $1,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 127

Figura 35: Absorbância média em função do pH da solução de íons Cu(II) $1,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em FIA.....129

Figura 36: Absorbância em função da concentração de íons Cu(II), em fluxo. Tempo de retenção = 40 s e 382 nm. 130

Figura 37: Absorbância em função do tempo de retenção do analito, em fluxo. Cu(II) $1,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, mini-coluna: XAD-7/DPKSH (300 mg) e tempo de retenção = 40 segundos.....131

Figura 38: Absorbância em função de parâmetros otimizados no sistema FIA, de (I) vazão da amostra e (II) tempo de retenção. Cu(II) $5,60 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 133

Figura 39: Relação entre a absorbância e a concentração de íons Cu(II) eluída da mini-coluna contendo (a) XAD-7/DPKSH e (b) XAD-7. Tempo de retenção = 90 s.....135

Figura 40: Relação entre a absorbância e a concentração de íons Cu(II) percolando através de alça de amostragem (sem coluna). Tempo de retenção = 90 s.....136

Figura 41: Absorbância em função do tempo. Cu(II) $8,01 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e $t_{\text{retenção}} = 90 \text{ s}$ 138

Figura 42: Absorbância em função do tempo de retenção do íon metálico. Cu(II) $1,01 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ 139

Figura 43: Esquema do sistema em fluxo para determinação do volume de *breakthrough*. HNO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, Cu(II) $1,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, R: reagente (DPKSH $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) + tampão (HAc/NaAc $0,3/0,3 \text{ mol L}^{-1}$) e 3% etanol (v/v), col: mini-coluna contendo XAD7/DPKSH, D: detector (espectrofotômetro, 382 nm), B: bobina e W: descarte.....141

- Figura 44:** Absorbância em função do tempo de saturação da mini-coluna contendo XAD-7/DPKSH. Cu(II) $1,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ 142
- Figura 45:** Espectros de absorção de amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar (A, B e C). DPKSH $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 145
- Figura 46:** Absorbância em função da concentração de íons Cu(II) aplicando-se o método de adição de padrão para as amostras A, B e C.....147

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores de K e pK do DPKSH em meio 3 e 50% de etanol/água (v/v).....	6
Tabela 2: Comprimento de onda de máxima absorbância (nm) e absortividade molar, entre parênteses, ($10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) dos complexos de vários íons metálicos com DPKSH em meio de água e benzeno e diferentes valores de pH (COMERON e GIBSON, 1970).	10
Tabela 3: Principais diferenças entre polímero-gel e resina macro-reticular.....	17
Tabela 4: Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Pb(II) em aluminossilicato ($\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) e metassilicato de cálcio (CaSiO_3) (YADAVA et al., 1991).....	27
Tabela 5: Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Co-HTTA em espuma de poliuretano em pH 5,5, em diferentes temperaturas (SAEED et al., 1996).	27
Tabela 6: Principais diferenças entre a adsorção física e a adsorção química.....	29
Tabela 7: Parâmetros da equação de Freundlich para a adsorção de íons cobre nos solos estudados (SODRÉ et al., 2001).....	45
Tabela 8: Estudos que utilizam a técnica de Extração em Fase Sólida para extração de íons metálicos (CASTRO, 2002).	56
Tabela 9: Valores de Limite de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) para o sistema XAD-7/VAS empregando FAAS (SANTOS et al., 2002).....	59
Tabela 10: Principais propriedades das resinas Amberlite XAD-2 e XAD-7.....	62
Tabela 11: Parâmetros instrumentais do FAAS utilizados nas determinações de cobre em aguardente.....	65
Tabela 12: Parâmetros das regressões lineares determinados empregando o modelo de pseudo-primeira ordem.....	90
Tabela 13: Valores de k_2 , constante cinética de pseudo-segunda ordem, massa máxima adsorvida calculada ($q_{\text{max,calc}}$), e coeficiente de correlação dos ajustes ao modelo de pseudo-segunda ordem para cada concentração inicial de DPKSH ($C_{0, \text{DPKSH}}$) e XAD-7.....	93
Tabela 14: Valores de k_p , constante cinética de difusão intra-partícula e coeficiente de correlação dos ajustes ao modelo de difusão para cada concentração inicial de DPKSH (C_0)....	94
Tabela 15: Parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) para a adsorção de DPKSH em resinas da série Amberlite XAD-2 e XAD-7.....	107
Tabela 16: Estudo comparativo do tempo de adsorção de DPKSH nas resinas XAD-2 e XAD-7.....	111

Tabela 17: Valores de massa e porcentagem de íons Cu(II) retidos em diferentes massas da XAD-7 sem modificação.....	117
Tabela 18: Valores de absorbância no equilíbrio do complexo Cu(II)/DPKSH lidos após o contato com diferentes massas de XAD-7 modificada com DPKSH.....	118
Tabela 19: Valores da porcentagem de retenção de íons Cu(II) em XAD-7/DPKSH (~ 0,3 g), número de mols inicial e número de mols adsorvidos, em diferentes tubos contendo íons Cu(II).....	120
Tabela 20: Porcentagem de extração de íons Cu(II) da XAD-7/DPKSH para diferentes soluções de HNO ₃	121
Tabela 21: Porcentagem de eluição de íons Cu(II) retidos na resina XAD-7/DPKSH em função do tempo de contato com HNO ₃ 0,3 mol L ⁻¹	122
Tabela 22: Porcentagem de extração de íons Cu(II) retidos em XAD-7/DPKSH, em diferentes concentrações e volume do íon metálico. Tempo de eluição = 1 hora.....	124
Tabela 23: Parâmetros avaliados, faixa estudada e valor selecionado do sistema em FIA.....	128
Tabela 24: Adição e recuperação de Cu(II) em amostras de água da represa de Pereira Barreto.....	132
Tabela 25: Fator de pré-concentração, tempo de retenção do analito, massa de resina, vazão de amostra e detecção de sistemas para a pré-concentração de íons Cu(II) em XAD-7 modificada.....	137
Tabela 26: Concentração de íons Cu(II), em mg L ⁻¹ , em diferentes amostras comerciais e sintetizadas de aguardente de cana, pelo método em fluxo utilizando mini-coluna contendo XAD-7/DPKSH.....	143
Tabela 27: Coeficientes linear, angular e de correlação obtidos da regressão linear de diferentes amostras de aguardente de cana-de-açúcar, A, B e C.....	147
Tabela 28: Avaliação comparativa dos resultados da detecção de íons Cu(II) presentes em diferentes amostras comerciais de aguardente de cana.....	149

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. DI-2-PIRIDIL CETONA SALICILOILHIDRAZONA (DPKSH)	4
2.1 Introdução	5
2.2 Aplicações analíticas do DPKSH	8
3. RESINA AMBERLITE	13
3.1 Histórico da resina Amberlite	14
3.2 Considerações gerais sobre a resina Amberlite	15
3.3 Propriedades e aplicações das resinas Amberlite XAD-2 e XAD-7	18
4. ADSORÇÃO	22
4.1 Histórico da adsorção	23
4.2 Aspectos gerais da adsorção	24
4.3 Aspectos termodinâmicos	25
4.4 Mecanismos da adsorção	27
4.5 Principais aplicações da adsorção	31
4.6 Principais características de um adsorvente no processo de adsorção	32
4.7 Isotermas de adsorção	34
4.7.1 Modelos de isotermas de adsorção	37
4.7.1.1 Modelo de Langmuir	37
4.7.1.2 Modelo de Freundlich	41
4.7.1.3 Modelo de Dubinin-Radushkevich	45
4.8 Modelos cinéticos de adsorção	47
5. EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE)	52
5.1 Considerações sobre a Extração em Fase Sólida (SPE)	53
5.2 Adsorventes para a SPE	55
5.3 Estratégia para a retenção de íons metálicos aplicando a SPE	57

6. PARTE EXPERIMENTAL.....	61
6.1 Reagentes e soluções.....	62
6.2 Instrumentação e acessórios.....	63
6.3 Limpeza da vidraria e acessórios.....	65
6.4 Lavagem da resina.....	65
6.5 Síntese da di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH).....	66
6.6 Curva analítica do DPKSH em pH _{ap} 4,7 em meio etanólico 3% (v/v).....	67
6.7 Estudo cinético da modificação das resinas XAD-2 e XAD-7 com DPKSH em pH _{ap} 4,7 e meio etanólico 3% (v/v).....	68
6.8 Isotermas de adsorção dos sistemas DPKSH/XAD-2 e DPKSH/XAD-7.....	69
6.9 Variação da massa de XAD-7 em contato com solução de DPKSH em pH _{ap} 4,7 e meio etanólico 3% (v/v).....	70
6.10 Estudo da eluição do DPKSH adsorvido em XAD-7.....	71
6.11 Curva analítica do Cu(II)/DPKSH em pH _{ap} 4,7 e etanol 3% (v/v).....	72
6.12 Estudo cinético da adsorção de íons Cu(II) em XAD-7.....	72
6.13 Estudo da retenção de íons Cu(II) em XAD-7/DPKSH.....	73
6.14 Estudo da eluição de íons Cu(II) no sistema XAD-7/DPKSH.....	74
6.15 Estudo, em coluna de vidro, da retenção de íons Cu(II) em XAD-7/DPKSH.....	75
6.16 Sistema de análise em fluxo para retenção e determinação de íons Cu(II) em amostras sintéticas e de aguardente de cana-de-açúcar.....	76
6.17 Determinação da concentração de íons Cu(II) em amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS).....	78
6.18 Processo de destilação de aguardente de cana-de-açúcar em diferentes materiais.....	79
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	82
7.1 Características espectrais do DPKSH em pH _{ap} 1, 4,7 e 12 em meio 3% de etanol (v/v).....	83
7.2 Obtenção da curva analítica do DPKSH, em pH _{ap} 4,7 e meio etanólico 3 % (v/v).....	84

7.3 Estudo cinético dos sistemas XAD-2/DPKSH e XAD-7/DPKSH, em pH_{ap} 4,7 e 3% de etanol (v/v).....	86
7.4 Estudo das isothermas de adsorção do DPKSH em XAD-2.....	96
7.5 Estudo das isothermas de adsorção do DPKSH em XAD-7.....	102
7.6 Comparação das isothermas de adsorção dos sistemas XAD-2/DPKSH e XAD-7/DPKSH.....	105
7.7 Avaliação da variação da massa de XAD-7 na adsorção de DPKSH, em pH_{ap} 4,7 e meio etanólico 3% (v/v).....	110
7.8 Avaliação da eluição do DPKSH adsorvido em XAD-7.....	113
7.9 Caracterização espectral do complexo DPKSH/Cu(II).....	114
7.10 Estudo da adsorção de íons Cu(II) pela resina XAD-7.....	116
7.11 Avaliação da retenção de íons Cu(II) em XAD-7 modificada com DPKSH.....	118
7.12 Estudo da eluição de íons Cu(II) retidos em XAD-7 modificada com DPKSH.....	121
7.13 Avaliação, em coluna de vidro, da retenção e eluição de íons Cu(II) em XAD-7/DPKSH	123
7.14 Desenvolvimento do método espectrofotométrico em fluxo para a determinação de Cu(II) utilizando mini-coluna contendo XAD-7/DPKSH.....	125
7.15 Determinação da concentração de íons Cu(II) pelo método espectrofotométrico direto.....	144
7.16 Determinação da concentração de íons Cu(II) por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama.....	146
8. CONCLUSÕES.....	150
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	156
10. CURRICULUM VITAE.....	165

1. INTRODUÇÃO

A separação seletiva e a pré-concentração de traços de metais em soluções aquosas vêm sendo extensivamente investigadas com um grande número de materiais. A disponibilidade de certos adsorventes depende, então, do desenvolvimento de diferentes materiais e do conhecimento de suas propriedades químicas e físicas, além de suas possíveis aplicações.

Considerando que a di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) apresenta propriedades gerais de uma hidrazona, interessantes à pré-concentração e determinação de íons metálicos, estudou-se sua adsorção em matrizes de resinas poliméricas não iônicas da série Amberlite, XAD-2 e XAD-7 (suportes sólidos).

Efetuuou-se um estudo de modificação da superfície das resinas XAD-2 e XAD-7 com DPKSH, em pH 4,7. A técnica utilizada foi a espectrofotometria UV-Visível.

No início deste trabalho são apresentadas algumas considerações sobre as resinas Amberlite XAD-2 e XAD-7, tais como aplicações em processos de pré-concentração, e características gerais como área superficial, densidade, tamanho de poro e sobre o DPKSH.

Para o estudo da adsorção do DPKSH em XAD-2 e XAD-7 otimizaram-se parâmetros analíticos tais como tempo de contato XAD/DPKSH, massa de resina e concentração de DPKSH. Fez-se um estudo cinético e aos dados experimentais foram aplicados os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intra-partícula, para os sistemas XAD-2/DPKSH e XAD-7/DPKSH, em pH 4,7.

As isotermas de adsorção foram determinadas e três modelos principais foram aplicados, sendo de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich.

Realizou-se um estudo sobre a retenção de íons Cu(II) na superfície da XAD-7 sem modificação e modificada com DPKSH em bancada, coluna de vidro e em fluxo (FIA).

Em bancada foram avaliados o tempo de pré-concentração do íon metálico no suporte modificado, volume de adsorbato, capacidade de retenção do adsorvente e a ação de diferentes

eluentes em diversas concentrações. No estudo da análise por injeção em fluxo, parâmetros tais como, vazões da amostra, eluente e reagente, concentração do eluente (HNO_3), tempo de pré-concentração e de eluição, comprimento da bobina de mistura e o pH foram avaliados. Com os parâmetros ajustados construiu-se a curva analítica, avaliou-se a repetibilidade, a frequência de amostragem, o volume de *breakthrough* e estimou-se o limite de detecção do sistema.

Finalmente, amostras comerciais e sintetizadas de aguardente de cana-de-açúcar foram avaliadas com a finalidade da detecção de íons Cu(II) . Inicialmente, fez-se análise direta das amostras por Espectrofotometria. Em seguida aplicou-se o método em fluxo utilizando-se a coluna modificada contendo XAD-7/DPKSH e para efeito de comparação as amostras foram analisadas com a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS).

2. DI-2-PIRIDIL CETONA SALICILOILHIDRAZONA (DPKSH)

2.1 Introdução

Representada por DPKSH, a di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona foi inicialmente sintetizada por GARCIA-VARGAS et al., 1986. Este reagente pertence ao grupo das aroilhidrazonas, as quais são caracterizadas pelo grupo triatômico C=N-N e se diferenciam de outros compostos como as iminas, oximas e outras pela presença de dois átomos de nitrogênio interligados. Generalizando, as hidrazonas possuem a estrutura apresentada abaixo, onde R, R', X e Y podem ser iguais a H, alcanos, RCO e grupos carbonílicos, segundo Figura 1 (GARCIA-VARGAS et al., 1986).

Figura 1: Estrutura genérica de uma hidrazona.

As hidrazonas são usualmente denominadas considerando o composto carbonílico do qual são derivadas (GAUBEUR, 2001). Por exemplo, o composto sintetizado a partir da reação da di-2-piridil cetona e da saliciloilhidrazida é denominado di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH).

O DPKSH é um sólido cristalino amarelo com fórmula molecular $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ (318,33 g mol⁻¹) e seu ponto de fusão está entre 172 e 174°C. A solubilidade do DPKSH em água é baixa, porém em solventes orgânicos como etanol, benzeno, clorofórmio e dimetilformamida é relativamente elevada (GARCIA-VARGAS et al., 1986). A solubilidade do DPKSH foi determinada em etanol 100% sendo aproximadamente igual a 11,0 g L⁻¹ (GAUBEUR, 2001).

O DPKSH pode ser facilmente preparado a partir da reação entre a saliciloilhidrazida e a di-2-piridil cetona em um solvente adequado, conforme representado na Figura 2.

Figura 2: Reação de síntese do DPKSH.

Em solução, o DPKSH apresenta um equilíbrio tautomérico entre as formas cetônica e enólica, de acordo com o equilíbrio I. O equilíbrio do DPKSH depende do valor do pH do meio (GAUBEUR, 2001). Em pH baixo, o nitrogênio de uma das piridinas do DPKSH é protonado e esta espécie encontra-se em equilíbrio com a espécie neutra do DPKSH, equilíbrio II. O equilíbrio II está relacionado com a constante de ionização do DPKSH, representada por K_1 . Em pH alto, tem-se a saída de um íon de hidrogênio de um dos grupos OH. O equilíbrio entre o DPKSH nas formas neutra e aniônica está representado no equilíbrio III e é determinado pela constante de dissociação representada por K_2 .

GARCIA VARGAS et al., (1986) e BRAGIL et al., (1999) determinaram as constantes de ionização/dissociação do DPKSH em meio 3% e 50% de etanol, respectivamente, utilizando a técnica espectrofotométrica. Os valores de pK_1 e pK_2 encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Valores de K e pK do DPKSH em meio 3 e 50% de etanol/água (v/v).

% Etanol (v/v)	pK_1	K_1	pK_2	K_2
3	$(3,5 \pm 0,1)$	$3,16 \times 10^{-4}$	$(6,85 \pm 0,05)$	$1,41 \times 10^{-7}$
50	$(2,68 \pm 0,01)$	$2,09 \times 10^{-3}$	$(8,05 \pm 0,01)$	$8,91 \times 10^{-9}$

A Figura 3 representa o diagrama de distribuição α versus pH para as diferentes espécies de DPKSH. Este diagrama foi construído a partir dos valores de K_1 e K_2 obtidos por GARCIA VARGAS et al., (1986), em 3% de etanol. A mesma figura mostra que em valores de pH abaixo de 2,7 tem-se a predominância da espécie protonada (RNH^+), enquanto que em valores de pH entre 4 e 7 predomina a espécie neutra (RN) e, para valores de pH superiores a 8, ocorre a predominância da espécie aniônica (RO^-).

Figura 3: Diagrama de distribuição das espécies de DPKSH em função do pH calculado considerando: $pK_1 = 3,5$ e $pK_2 = 6,85$ (GARCIA-VARGAS et al., 1986). Meio etanólico (3%) / água (v/v); $RN = ROH = DPKSH$; RNH^+ = DPKSH protonado (grupo piridínico protonado); RO^- = DPKSH deprotonado (forma aniônica do DPKSH).

As hidrazonas têm uma grande importância por sua aplicação em diversas áreas, tais como na agricultura (produção de herbicidas, rodenticidas, inseticidas, nematocidas e reguladores do crescimento de plantas); na medicina principalmente no tratamento de tuberculose; industrialmente podem ser utilizadas no processo de fabricação de plastificantes, estabilizadores de polímeros e têm uma vasta aplicação em Química Analítica (AREIAS, 1998).

2.2 Aplicações analíticas do DPKSH

Em titulações, as hidrazonas podem ser utilizadas como indicadores ácido-base. A piridina-2-aldeído 2-piridilhidrazona, PAPHY, complexada com certos íons metálicos, tais como, $Cu(II)$, $Zn(II)$, $Fe(II)$, $Ni(II)$ e $Cd(II)$ foi utilizada como indicador ácido-base na reação de ácido clorídrico com hidróxido de sódio (ANTONIO, 2003).

As hidrazonas podem ser aplicadas em detecção espectrofotométrica na determinação de íons metálicos, principalmente os metais de transição, formando complexos coloridos. Tem-se como exemplos a determinação de Cu(II) em polpa de papel, soro humano, plantas, metais; a determinação de sulfeto de cádmio em alimentos empregando a bisciclohexanona oxalilhidrazona; de íons Co(II) em água do mar e salmoura empregando a 2,2-bipiridil 2-bipiridilhidrazona, BPPH, enquanto que íons Fe(II), Co(II), Ni(II) e Zn(II) podem ser determinados com 2-benzoilpiridina 2-piridilhidrazona (ANTONIO, 2003).

Além disso, a potencialidade das hidrazonas como agente de pré-concentração em processos de extração líquido-líquido e sólido-líquido para vários íons metálicos no nível de traço tem sido estudada (AREIAS, 1998; ANTONIO, 2003).

Por exemplo, a di-2-piridil cetona benzoilhidrazona, DPKBH, foi utilizada por Zatar et al., (1989) para determinar Fe(II) e Fe(III) simultaneamente em amostras sintéticas. Os íons Fe(II) e Fe(III) complexam com DPKBH, em pH 5 e meio de etanol/água 50% (v/v), sendo que o complexo Fe(II)/DPKBH apresenta duas bandas de absorção com máximos em 360 e 650 nm. Já o complexo Fe(III)/DPKBH apresenta uma banda com máximo de absorção em 360 nm. Desta forma, as concentrações de íons Fe(II) e Fe(II+III) foram determinadas com medidas de absorção em 650 e 360 nm, respectivamente. Os complexos formados entre o DPKBH e os íons Fe(II) e Fe(III) apresentam absortividades molares iguais a $3,0 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e $2,9 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ($\lambda_{\text{analítico}} = 360\text{nm}$). A concentração de Fe(III) foi determinada pela diferença entre as concentrações de Fe(II+III) e Fe(II). Este método segue a *Lei de Beer*, numa faixa de concentração variando de $1,79 \times 10^{-6}$ a $3,58 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ para os íons Fe(II) e Fe(III), em 360 nm, e para os íons Fe(II), de $7,16 \times 10^{-6}$ a $8,95 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, em 650 nm.

A di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona, DPKSH, é uma hidrazona muito interessante, pois complexa com vários íons metálicos como Fe(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Pb(II), Bi(III), Au(III), Ga(III), V(V) e U(VI), em baixos valores de pH apresentando absortividades molares

entre 1000 e 10000 L mol⁻¹ cm⁻¹ (GARCIA-VARGAS et al., 1986). A Tabela 2 apresenta, a partir de dados espectrofotométricos, o comprimento de onda de máxima absorbância e absortividade molar de vários íons metálicos coordenados ao DPKSH (COMERON e GIBSON, 1970).

Tabela 2: Comprimento de onda de máxima absorbância (nm) e absortividade molar, entre parênteses, (10³ L mol⁻¹ cm⁻¹) dos complexos de vários íons metálicos com DPKSH em meio de água e benzeno e diferentes valores de pH (COMERON e GIBSON, 1970).

Metal	Cloroacetato (pH=3)		Acetato (pH=4,7)	
	Água	Benzeno	Água	Benzeno
Fe (II)	380 (8,1)	385 (9,2)	360 (22,3)	390 (18,6)
Fe (III)	385 (10,9)	380 (11,4)	360 (19,6)	*
Cu (II)	390 (19,5)	395 (28,8)	380 (35,6)	390 (45,8)
Co (II)	390 (30,3)	420 (20,4)	375 (43,2)	390 (19,6)
Ni (II)	390 (30,8)	400 (52,8)	375 (49,3)	390 (82,2)
Zn (II)	390 (1,6)	405 (4,6)	360 (53,2)	390 (56,7)
Cd (II)	*	*	370 (12,4)	390 (11,5)
Hg (II)	*	*	375 (62,7)	390 (80,2)
Pb (II)	390 (1,3)	400 (0,2)	375 (16,0)	395 (6,5)
Bi (III)	395 (23,8)	400 (29,6)	380 (27,2)	*
Au (III)	400 (1,2)	*	*	*
Ga (III)	395 (22,9)	395 (19,5)	360 (7,0)	395 (6,1)
V (V)	400 (22,7)	416 (26,0)	355 (8,3)	*
U (VI)	380 (3,5)	395 (9,8)	355 (7,9)	385 (21,0)

* valores não determinados

No estudo realizado por GARCIA VARGAS et al., (1986), observa-se a grande variedade de íons metálicos que formam compostos de coordenação com este ligante, mostrando a vasta aplicação analítica do DPKSH para o estudo da especiação.

AREIAS (1998) desenvolveu um método para determinação espectrofotométrica simultânea de íons Fe(II) e Fe(III) em águas naturais. Para isso realizaram o estudo da complexação desses íons metálicos com DPKSH em meio etanólico 50% (v/v). O DPKSH e seus complexos com Fe(II) e Fe(III), foram caracterizados utilizando técnicas tais como, espectrofotometria no UV-Visível, espectrometria de infravermelho e de massas, termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial. Para o desenvolvimento do método foram estabelecidas as condições ótimas tais como a porcentagem de etanol, influência do pH, razão ligante/metál, estabilidade dos complexos, efeito de vários íons interferentes e ordem de adição dos reagentes (AREIAS, 1998). Como os complexos de Fe(II) e Fe (III) com DPKSH apresentam bandas isoladas que permitem a distinção dos dois complexos no mesmo espectro, foi possível realizar a especiação. Os complexos de Fe(II) apresentam bandas de absorção com máximos em 375 nm e 644 nm enquanto que os complexos de Fe(III) apresentam uma única banda com máximo em 375 nm. O valor de pH ótimo encontrado para a complexação de íons Fe(II) e Fe(III) com DPKSH foi 4,1 utilizando tampão HAc/NaAc. Para o complexo Fe(II)/DPKSH a curva analítica foi obtida para concentrações de Fe(II) na faixa de $5,1 \times 10^{-7}$ a $8,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e DPKSH $2,40 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, em meio 50% de etanol (v/v) e pH 4,1. Nas mesmas condições de concentração de DPKSH, etanol e pH, a curva para Fe(III)/DPKSH foi estabelecida na faixa compreendida entre $5,3 \times 10^{-7}$ e $7,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (AREIAS, 1998).

GAUBEUR (2001) utilizaram também o DPKSH e desenvolveram métodos espectrofotométricos para a determinação de zinco em amostras biológicas e farmacêuticas em condições estacionária e em fluxo. O complexo amarelo de Zn(II)/DPKSH foi caracterizado utilizando diferentes técnicas analíticas, tais como, espectrofotometria no UV-Visível, espectrometria no infravermelho, de massas e de massas com ionização por *Eletrospray*, além da análise térmica e elementar.

Para condição estacionária, verificaram que em 50% de etanol (v/v) e pH 4 (HAc/NaAc) o complexo apresenta máximo de absorbância em 376 nm, sem interferência do ligante cujo comprimento de onda de absorbância máxima é 320 nm, numa banda deslocada em relação à do complexo. O comportamento do ligante complexado com íons Zn(II) foi estudado em diferentes porcentagens de solvente (etanol), já que o DPKSH apresenta baixa solubilidade em água. A faixa de linearidade ótima que se aplica ao método estático, absorbância (376 nm) versus concentração de Zn(II), é $(0,029 \text{ a } 2,0) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. O coeficiente linear da reta resultou $(1,7 \pm 1,2) \times 10^{-3}$ e o coeficiente angular, que corresponde à absorvidade molar do complexo é $(4,83 \pm 0,01) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e o coeficiente de correlação encontrado foi 0,9999. O método foi também desenvolvido em fluxo e aplicado com sucesso às mesmas amostras do método estático (GAUBEUR, 2001).

A modificação da superfície de sílica-gel com solução de DPKSH foi estudada em pH 1 e 4,7 e meio 3% de etanol (v/v) (ANTONIO, 2003). A técnica utilizada foi a espectrofotometria UV-Visível. Otimizaram-se parâmetros analíticos tais como porcentagem de etanol, influência do pH, tempo de contato sílica/DPKSH, massa de sílica e concentração de DPKSH. Espectros de absorção foram obtidos e forneceram os comprimentos de onda analíticos para solução de DPKSH e para soluções de Cu(II) complexado com DPKSH. Curvas analíticas permitiram determinar as absorvidades molares, relativas ao DPKSH em pH 1 $(2,09 \pm 0,01) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e 4,7 $(1,98 \pm 0,02) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e ao complexo Cu(II)/DPKSH $(3,22 \pm 0,02) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (ANTONIO, 2003). Os autores aplicaram três modelos de isotermas de adsorção, Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) aos dados experimentais em pH 1 e 4,7 e os ajustes mostraram-se bastante favoráveis (ANTONIO et al., 2004). Além disso, aplicaram três modelos cinéticos conhecidos na literatura como pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intra-partícula para o mesmo sistema (ANTONIO et al., 2007).

3. RESINA AMBERLITE

3.1 Histórico da resina Amberlite

Em 1907 um químico alemão, *Otto Röhm*, e um homem de negócios também alemão, *Otto Haas*, decidiram montar uma empresa ainda hoje conhecida como *Röhm and Haas* para desenvolver substâncias químicas de alto padrão que melhorassem a qualidade de vida das pessoas (ROHM AND HAAS COMPANY, 2006). Em 1924, a empresa *Röhm e Haas* iniciou a comercialização de resinas sintéticas, e ao mesmo tempo, introduziu o primeiro produto desenvolvido em seus próprios laboratórios, *Lethane*, um inseticida orgânico sintético. Em 1936, lançaram uma resina acrílica, polimetilmetacrilato, chamada de *Plexiglass*. Esse material oferecia certas propriedades interessantes para a época, como leveza, alta transparência óptica e resistência ao impacto em substituição aos vidros de aeronaves militares (ROHM AND HAAS COMPANY, 2006).

Durante o período da Segunda Guerra Mundial (1940-1951) houve um crescimento extraordinário do uso da resina *Plexiglass* em aeronaves e, além disso, também no desenvolvimento de produtos voltados para a indústria química como o primeiro fungicida orgânico sintético, *etilenobisditiocarbamato (EBDC)* e algumas resinas para a utilização no tratamento de águas (ROHM AND HAAS COMPANY, 2006).

Em 1962 a empresa *Röhm and Haas* anunciou a preparação das resinas poliméricas e cinco anos depois iniciou a comercialização do primeiro adsorvente polimérico macro-reticular, chamado Amberlite (HUBBARD et al.,1998).

Atualmente a *Röhm and Haas* é fabricante das resinas Amberlite XAD-2, XAD-4, XAD-7 e XAD-16. As resinas XAD-2, XAD-4 e XAD-16 são não-polares, com exceção da XAD-7 que apresenta polaridade intermediária (ROHM AND HAAS COMPANY, 2006).

3.2 Considerações gerais sobre a resina Amberlite

Adsorventes poliméricos estão sendo aplicados, com grande intensidade, para remover substâncias orgânicas e íons metálicos de soluções aquosas, purificar fluxos de processos industriais e recuperar compostos (KYRIALOPOULOS et al., 2005).

A pré-concentração e separação de metais-traço em soluções aquosas têm sido alvo de muitos estudos com uma enorme variedade de materiais sólidos. Os suportes mais utilizados para a adsorção de reagentes orgânicos têm sido as resinas não-iônicas (XADs) entre outros adsorventes como sílica-gel (ANTONIO, 2003), espumas de poliuretano (HASANY et al., 2000), carvão ativado (ANDERSSON et al., 1983) e alumina (RENGARAJ et al., 2004).

Atualmente existem vários tipos de resinas poliméricas. A série Amberlite da *Röhm and Haas* tem sido muito usada, tanto na impregnação de reagentes quanto em reações de funcionalização ou remoção de substâncias. Além disso, estes materiais podem ser utilizados como aditivos para o processo de fabricação de plásticos, na remoção de poluentes orgânicos, compostos polares, apolares, não aromáticos, aromáticos e na indústria farmacêutica (ROHM AND HAAS COMPANY, 2006).

Na literatura encontram-se exemplos de vários tipos de resina da série Amberlite com aplicação na retirada de íons metálicos e substâncias orgânicas em solução aquosa, tais como XAD-2, XAD-4, XAD-7 e XAD-8 (ZHAOYI et al., 1997). Outra aplicação destes adsorventes se refere à análise de compostos orgânicos em amostras biológicas (ANDERSSON e ANDERSSON, 1982).

As resinas da série Amberlite têm sido modificadas física ou quimicamente com vários ligantes para preparar novos materiais, afim de pré-concentrar e/ou separar metais e impurezas (SANTOS et al., 2002; TEWARI e SINGH, 2000).

Resinas Amberlite XAD são esferas poliméricas porosas que diferem entre si na composição química, porosidade, área de superfície e grau de polaridade (VOLPÉ et

al.,1979). Estas resinas apresentam propriedades físicas como distribuição uniforme dos poros e grande área superficial, além da estrutura química não-iônica (FERREIRA, 2007). As características principais das resinas Amberlite XAD são a boa estabilidade química e mecânica, fácil regeneração para múltiplos ciclos de sorção-dessorção, características de sorção reprodutíveis e elevados fatores de pré-concentração (ZHAOYI et al., 1997; FERREIRA, 2007).

O termo “resina” se refere a uma estrutura complexa formada por unidades monoméricas constantes, ligadas numa espécie de rede (MARQUARDT et al., 2001). Os feixes dessa rede são interligados transversalmente por meio de um monômero bifuncional (ligações cruzadas, *cross-linking*), formando, na maioria dos casos, uma esfera (*bead*) de tamanho padronizado, Figura 4.

Figura 4: Exemplo de uma visualização progressiva de uma resina, partindo de uma esfera (bead) seguida de um feixe e as cadeias que a compõe até a fórmula molecular do polímero (matriz).

A proporção das ligações cruzadas define as características físicas, o grau de resistência frente à agitação mecânica, temperatura e pressão, além do comportamento quando em contato com diferentes solventes. Um elevado grau de ligações cruzadas torna a resina menos favorável ao inchamento, menos quebradiça, e consequentemente com alta rigidez física (MARQUARDT et al., 2001; ZHAOYI et al., 1997).

O percentual de divinilbenzeno utilizado na síntese do material polimérico define o grau das ligações cruzadas. Essa rede tridimensional define as características físicas da resina e influi diretamente no processo de adsorção (CASTRO, 2002). Assim, de acordo com o grau de ligações cruzadas, os suportes sólidos podem ser classificados como polímero-gel ou resina macro-reticular (TEIXEIRA et al., 2004). A Tabela 3 apresenta as principais diferenças entre esses dois tipos de suportes.

Tabela 3: Principais diferenças entre polímero-gel e resina macro-reticular.

Polímero-gel	Resina macro-reticular
Poliestireno (PS) e divinilbenzeno (DVB)	Éster acrílico entre outros
Baixo teor de ligações cruzadas (0,5 a 20)%	Alto teor de ligações cruzadas (> 20%)
Material menos resistente	Alta rigidez física
Alta expansão causada pelo solvente	Baixa expansão causada pelo solvente
Poros de tamanho variável	Poros de tamanho uniforme
Comercialmente disponível	Comercialmente disponível

Ao contrário do polímero-gel, que apresenta uma fase polimérica contínua, as resinas macro-reticulares apresentam canais entre os aglomerados de microesferas (poros), distribuídos aleatoriamente pela estrutura da resina (MARQUARDT et al., 2001).

A resina possui granulometria específica, ou seja, parâmetros como área superficial, tamanho da partícula, volume e diâmetro médio dos poros caracterizam cada tipo de XAD e

são importantes quando se estuda a adsorção para a compreensão dos mecanismos envolvidos (ANTONIO, 2003). Além disso, a porosidade, o grau de ligações cruzadas e o tamanho das partículas do material adsorvente influenciarão diretamente na velocidade dos processos de pré-concentração e/ou extração, já que se trata de um processo controlado pela difusão de alguma espécie através da matriz polimérica. Estes parâmetros também estão relacionados com a modificação do copolímero, bem como a distribuição dos grupos quelantes na estrutura do polímero (TEIXEIRA et al., 2004).

3.3 Propriedades e aplicações das resinas Amberlite XAD-2 e XAD-7

Nas últimas décadas, o uso de adsorventes aplicados à retenção de espécies inorgânicas e orgânicas vem aumentando significativamente. Entre os materiais poliméricos utilizados, têm-se as resinas da série Amberlite XAD-2 e XAD-7.

A XAD-2 é um polímero orgânico não-iônico, macro-reticular, apolar e hidrofóbico, é estável em ampla faixa de pH e encontra-se no estado sólido branco (ROHM AND HAAS COMPANY, 2006; SIGMA ALDRICH, 2007). A XAD-2 pode ser sintetizada a partir da reação entre estireno (PS) e divinilbenzeno (DVB), conforme representado na Figura 5.

Figura 5: Reação de síntese da resina Amberlite XAD-2.

Segundo o boletim técnico da empresa *Sigma Aldrich* (SIGMA ALDRICH, 2007) as resinas obtidas da copolimerização em suspensão de estireno (PS) com divinilbenzeno (DVB) são formadas por esferas minúsculas semi-rígidas, sendo compatíveis com muitos solventes orgânicos e apresentam adequada resistência mecânica e química. Além disso, são os suportes mais usados para inserção de grupos funcionais, graças à facilidade de reação no anel benzênico.

CASTRO (2002) estudou a adsorção dos reagentes 1,10-fenantrolina e dodecilsulfato de sódio em XAD-2, aplicando a extração em fase sólida para a pré-concentração dos íons Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) e Zn(II). A determinação foi realizada por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS). Neste trabalho, foram avaliadas a influência de parâmetros analíticos como pH, concentração do eluente, vazão de percolação, capacidade de sorção da coluna, massa de adsorvente e tempo de contato entre a XAD-2 e os adsorbatos. A cinética de adsorção foi discutida usando três modelos cinéticos, de pseudo-primeira ordem, o de pseudo-segunda ordem e de difusão intra-partícula. O limite de detecção obtido foi de 3,9 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cobre, 6,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ para níquel, 5,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cobalto, 1,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cádmio e 0,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ para zinco.

Amberlite XAD-7 é uma resina polimérica acrílica, não-iônica, alifática com ligações cruzadas. É considerada uma resina macro-reticular, hidrofílica e de polaridade intermediária. Tem excelente estabilidade física, química e térmica podendo ser submetida sob aquecimento entre 80 e 100 °C (ROHM AND HASS COMPANY, 2006).

As propriedades adsorptivas da XAD-7 são provenientes da estrutura macro-reticular, constituída de uma fase polimérica e uma fase porosa, elevada área superficial e superfície de natureza alifática. A estrutura macro-reticulada confere à XAD-7 excelente estabilidade física e térmica. Em função da natureza alifática, a XAD-7 pode adsorver compostos não-polares de

sistemas aquosos, assim como substâncias polares de solventes não-polares (ROHM AND HAAS COMPANY, 2006).

A Figura 6 apresenta a estrutura química da Amberlite XAD-7.

Figura 6: Estrutura química da resina Amberlite XAD-7.

As resinas XAD-2 e XAD-7 são comercializadas úmidas e condicionadas com cloreto de sódio (NaCl) e carbonato de sódio (Na₂CO₃), para retardar o crescimento bacteriano (ROHM AND HAAS COMPANY, 2006; SIGMA ALDRICH, 2007). Estes sais devem ser removidos antes da utilização do adsorvente, numa etapa de lavagem da resina com solvente adequado. As etapas de limpeza e ativação do suporte sólido visam eliminar possíveis interferentes e/ou contaminantes presentes na resina e garantir que os sítios ativos estejam livres para que ocorra o processo de adsorção. As resinas do tipo Amberlite podem ser armazenadas em temperatura ambiente permanecendo estáveis por vários anos (ROHM AND HAAS COMPANY, 2001; SIGMA ALDRICH, 2007).

A resina Amberlite XAD-7 foi utilizada para a determinação dos metais La(III) e Bi(III) em urina por VICENTE et al., (1998) e MOYANO et al., (2001), respectivamente. A importância desse estudo relaciona o fato de que o bismuto é utilizado em vários

medicamentos para o tratamento de doenças como gastrite e úlceras e o lantânio, em baixas concentrações, estimula a formação de cálculo renal. Foi necessário realizar a pré-concentração/separação devido à baixa concentração desses íons em urina. As amostras de urina foram tratadas com o intuito de extrair os metais do fluido biológico para soluções aquosas. Às soluções de La(III) (pH 9,5; $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) e Bi(III) (pH 4,5; HAc/NaAc) adicionou-se o reagente hidroxiquinoleína. Para a retenção dos complexos formados, as soluções percolaram uma coluna contendo XAD-7. Para a etapa de eluição utilizou-se HNO_3 em diferentes concentrações, 2 mol L^{-1} para o La(III) e $2,4 \text{ mol L}^{-1}$ para o Bi(III). As leituras foram realizadas utilizando-se a técnica de FIA-ICP-AES. Com o sistema proposto foi possível determinar concentrações de La(III) e Bi(III) na faixa de ng mL^{-1} .

ANDERSSON et al., (1983) estudaram a adsorção/dessorção de nitrocompostos presentes no ar em amostradores contendo carvão ativado, XAD-2 e XAD-7. Para isso, realizaram a recuperação dos compostos nitrometano, nitroetano, 2-nitropropano, nitrobenzeno, m-dinitrobenzeno e 2,3,6-trinitrotolueno com os três adsorventes e após a dessorção utilizou-se a técnica de Cromatografia Gasosa. Os resultados evidenciaram que tanto a XAD-2 como a XAD-7 apresentaram-se como opções para a amostragem de nitrocompostos orgânicos e alifáticos, respectivamente. Os autores justificaram esse fato com base na polaridade dos materiais poliméricos. O carvão ativado apresentou resultados de recuperação muito baixos para as amostras estudadas.

4. ADSORÇÃO

4.1 Histórico da Adsorção

A utilização de processos de adsorção teve início em meados de 1550 a.C., quando os egípcios utilizavam carvão para fins medicinais, por exemplo na adsorção de vapores emitidos por tecidos biológicos em estado de putrefação. O primeiro registro na literatura sobre a assimilação de gases por carvão e argilas de diferentes fontes foi proposto por *Scheele* em 1773 (DABROWSKI, 2001).

O termo “sorção”, amplamente utilizado, proposto por *McBain* refere-se aos dois fenômenos, adsorção e absorção. Em 1785 *Lowitz* usou de carvão para descolorir alguns líquidos. Em 1814, *De Saussure* estudou a adsorção de vários gases por substâncias porosas como cortiça, carvão e amianto descobrindo o caráter exotérmico dos processos de adsorção

O termo adsorção finalmente foi introduzido por *Kayser*, em 1881, para representar o processo de condensação de gases sobre superfícies livres, em contraste com a absorção de gases, penetração do gás numa certa massa do adsorvente sólido (DABROWSKI, 2001; ANTONIO, 2003). *Van Bemmelen* e colaboradores, em 1888, propuseram uma equação empírica que descreve o processo de adsorção em certas condições. Esta equação recebeu o nome de Freundlich, pois foi por ele divulgada e popularizada. Em 1903, *Tswett* introduziu o termo cromatografia de adsorção em coluna sólido-líquido, representando um novo campo da pesquisa sobre fenômenos de superfície.

Em 1918, *Irving Langmuir* desenvolveu o conceito da teoria de adsorção em monocamada formada em superfície sólida, energeticamente homogênea introduzindo os conceitos de fisiossorção e quimiossorção (DABROWSKI, 2001; ANTONIO, 2003).

Brunauer, Emmett e Teller, em 1938, desenvolveram um modelo de adsorção para multicamadas, conhecido como modelo de *BET*. E depois de oito anos, *Dubinin-Radushkevich* propuseram um modelo para diferenciar a fisiossorção da quimiossorção com base no potencial de adsorção introduzido por *Eucken e Polanyi* (DABROWSKI, 2001).

4.2 Aspectos gerais da adsorção

Adsorção é o termo usado para descrever o fenômeno no qual moléculas de um fluido se concentram espontaneamente sobre uma superfície sólida (GREGS e SING, 1967).

De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, adsorção pode ser definida como o enriquecimento de um ou mais componentes numa camada interfacial, ou seja, é um processo de transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida ou gasosa para a superfície de uma fase sólida (ANTONIO, 2003).

Denomina-se adsorvente o sólido sobre o qual ocorre o fenômeno de adsorção e adsorbato a espécie química retida pelo adsorvente. Assim, quando duas fases imiscíveis (sólido-líquido ou líquido-gás) são colocadas em contato, ocorre que a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior. A esta tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície de outra, dá-se o nome de adsorção (GREGS e SING, 1967; KIPLING, 1965).

A adsorção é um processo descontínuo envolvendo um fluido e um sólido, sendo que a participação da fase sólida é diferenciada em relação aos processos de absorção, destilação e extração, que envolvem tipicamente duas correntes fluindo em direções opostas. Os sólidos, modificados ou não, conseguem adsorver traços do analito, sendo um processo extremamente útil para soluções diluídas aplicados à problemas ambientais gerando uma preocupação constante em diversos segmentos da sociedade mundial (VIEIRA, 2003).

A velocidade com que ocorre a adsorção pode depender de alguns fatores como o tamanho e estrutura da molécula do adsorbato, natureza do solvente e propriedades físicas e químicas do adsorvente.

As possíveis etapas do processo de adsorção de um adsorbato (substância a ser adsorvida) pelo adsorvente (material que deverá adsorver) estão descritas a seguir:

1. Difusão do adsorbato até a superfície (transporte de massa interfase);
2. Difusão do adsorbato para dentro dos poros (transporte de massa intrafase);
3. Adsorção do adsorbato sobre a superfície;
4. Rearranjo ou reação química na camada adsorvida;
5. Dessorção do adsorbato;
6. Difusão do adsorbato para fora dos poros.

Nos estudos sobre a adsorção o arranjo experimental é fundamental para verificar o comportamento do adsorvente frente à fase fluida. Com a aplicação dos dados experimentais aos modelos matemáticos existentes é possível determinar, por exemplo, as constantes cinéticas de velocidade, massa máxima adsorvida do adsorbato por grama do adsorvente, parâmetros energéticos entre a fase sólida e líquida e taxa de adsorção sobre os adsorventes que é uma variável controlada pelo processo de transporte do soluto até a superfície e/ou para dentro dos poros da fase sólida (SING et al., 1985).

4.3 Aspectos termodinâmicos

O fenômeno da adsorção é um processo espontâneo, representado pela diminuição na energia livre superficial do sistema, conhecida como energia livre de *Gibbs* (ΔG). Por se tratar de um processo exotérmico, na maioria dos processos de adsorção, baseando-se na aplicação do princípio de *Le Chatelier*, um aumento de temperatura (introdução de calor no sistema) deve provavelmente diminuir a quantidade de material adsorvido (AROGUZ, 2006).

SAEED et al., (1999) estudaram a adsorção e as características termodinâmicas do complexo Hg(II)/SCN^- adsorvido em espuma de poliuretano. Nesse trabalho, foram realizados o estudo cinético, afim de determinar o tempo mínimo de contato para que o sistema (Hg(II)/SCN^-)/poliuretano atinja o equilíbrio, o estudo das isotermas de adsorção mostrando

que os dados experimentais se ajustaram aos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich, e o estudo termodinâmico com a determinação da entalpia, entropia e energia livre de *Gibbs*. Verificaram que a adsorção do complexo Hg(II)/SCN em poliuretano é um processo exotérmico e que com o aumento da temperatura a adsorção era desfavorecida. A 298 K, a adsorção torna-se mais favorável e o sistema atinge o equilíbrio aproximadamente em 5 minutos, ou seja, a adsorção é rápida e a entropia assume um valor muito baixo evidenciando ótima organização do sistema.

YADAVA et al., (1991) estudaram o efeito da temperatura na remoção de Pb(II) em águas naturais pela adsorção nos seguintes adsorventes: aluminossilicato ($\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) e metassilicato de cálcio (CaSiO_3). Estes adsorventes foram caracterizados quimicamente e, para ambos, estudou-se o efeito da temperatura e do tempo de contato para uma adsorção máxima do Pb(II). Além disso, os parâmetros termodinâmicos foram obtidos a 20, 30 e 40 °C e os dados experimentais foram ajustados ao modelo de Langmuir. A Tabela 4 apresenta os resultados de ΔG , ΔH e ΔS relativos aos dois adsorventes estudados. O processo de adsorção é exotérmico e espontâneo, sendo favorecido em baixas temperaturas (YADAVA et al., 1991).

SAEED et al., (1996) estudaram o comportamento do complexo Co(II)/2-*thenoyltrifluoroacetate* (HTTA) adsorvido em espuma de poliuretano. O estudo do efeito do pH, da temperatura e do tempo de agitação foram relacionados com a capacidade de adsorção e os dados experimentais de adsorção foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. A adsorção de Co(II)/HTTA em poliuretano é um processo espontâneo, mas com o aumento da temperatura a adsorção é favorecida o que evidencia, contrariamente à grande maioria dos processos de adsorção, comportamento endotérmico, conforme mostra a Tabela 5 (SAEED et al., 1996).

Tabela 4: Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Pb(II) em aluminossilicato ($\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) e metassilicato de cálcio (CaSiO_3) (YADAVA et al., 1991).

<i>Adsorvente</i>	<i>Temperatura (K)</i>	<i>ΔG (kJ mol⁻¹)</i>	<i>ΔH (kJ mol⁻¹)</i>	<i>ΔS (J K⁻¹ mol⁻¹)</i>
$\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	293	-8,08	-112,04	-409,98
	303	-4,53	-48,77	-175,91
	313	-3,07	-	-
CaSiO_3	293	-2,36	-25,22	-94,13
	303	-1,58	-17,51	-63,00
	313	-1,05	-	-

Tabela 5: Parâmetros termodinâmicos da adsorção de Co-HTTA em espuma de poliuretano em pH 5,5, em diferentes temperaturas (SAEED et al., 1996).

<i>Temperatura (K)</i>	<i>Constante de Equilíbrio (Kc)</i>	<i>ΔG (kJ mol⁻¹)</i>	<i>ΔH (kJ mol⁻¹)</i>	<i>ΔS (J K⁻¹ mol⁻¹)</i>
288	1,839	-1,458	-	174,7
293	2,648	-2,333	-	174,7
298	3,648	-3,206	48,88	174,7
303	5,053	-4,081	-	174,7
308	6,924	-4,955	-	174,7

4.4 Mecanismos de adsorção

A adsorção pode ser unimolecular/monomolecular, isto é, pode ocorrer numa única camada de moléculas ou multimolecular ocorrendo em diversas camadas, monocamada e multicamada (TEIXEIRA et al., 2001; ANTONIO, 2003).

O esquema abaixo mostra um modelo hipotético de adsorção em monocamada (I) e multicamada (II).

Interações fluido-sólido que envolvem contato entre adsorvente e adsorbato podem destacar efeitos físicos e/ou químicos. No processo adsorptivo as espécies da fase fluida podem aderir à superfície do adsorvente, podendo serem retidas ou não, por meio de dois principais níveis de interação bem diferenciados (DABROWSKI, 2001).

Em relação às unidades estruturais situadas no interior de um sólido, as atrações intermoleculares de *van der Waals* se encontram completamente saturadas. O mesmo não acontece com os átomos, moléculas ou íons superficiais. A não completa saturação da superfície explica a atração em relação a substâncias presentes no meio, ou seja, se traduz na manifestação de forças atrativas capazes de atuar sobre as partículas polares ou íons presentes na solução (KIPLING, 1965). Dependendo da força de adsorção, isto é, da força das ligações que ocorrem entre as moléculas que estão sendo adsorvidas e o adsorvente, a adsorção pode ser física ou química.

A adsorção física ou fisiossorção é caracterizada por forças de interação fracas, tipo *van der Waals*, do adsorbato e o adsorvente e o calor liberado está compreendido entre 2 a 6 kcal mol⁻¹ (TEIXERIA, et al., 2001).

Interações específicas (ligação covalente) e mais fortes entre o adsorbato e o adsorvente, a nível energético de reações químicas são identificadas como adsorção química,

quimiossorção ou organofuncionalização. Essa energia é tão alta quanto a de formação de ligações químicas, que raramente é menor que 10 kcal mol^{-1} .

Os principais critérios para diferenciar a adsorção física e a química estão descritos na Tabela 6 (TEIXERIA, et al., 2001).

Tabela 6: Principais diferenças entre a adsorção física e a adsorção química.

Adsorção física	Adsorção química
Fisiossorção / Imobilização	Quimiossorção / Organofuncionalização
Interações reversíveis - forças de <i>van der Waals</i>	Forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não apresenta sítios ativos específicos de adsorção. As moléculas adsorvidas estão livres para cobrir a superfície toda do sólido	As moléculas estão fixadas em sítios específicos, não se encontram livres para migrar em torno da superfície
Calor de adsorção: (8 a 25) kJ mol^{-1}	Calor de adsorção (42 a 837) kJ mol^{-1}
Pode ocorrer formação de mono ou multicamadas	Somente há formação de monocamadas
Lenta ou rápida	Lenta
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado

Além da preparação e caracterização do material, KYRIAKOPOULOS et al., (2005) investigaram a adsorção de diferentes pesticidas (alaclor, amitrol, trifluralin e prometrin) em resinas poliméricas não modificadas, XAD-4 (copolímero de divinilbenzeno) e XAD-7 (éster acrílico). Fez-se o estudo cinético e das isotermas de adsorção (Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich) variando o pH numa faixa de 3 a 6,5, em diferentes temperaturas (15 a 30)°C. Os resultados apresentados mostraram que a XAD-4 adsorveu preferencialmente os herbicidas hidrofóbicos, como alaclor, prometrin e trifluralin, enquanto que a XAD-7, o amitrol (hidrofílico).

SPINELLI et al., (2005) estudaram a remoção de Cr(VI), Mo(VI) e Se(VI), em meio aquoso, pelo sal de amônio quaternário de quitosana (SAQQ). Segundo os autores, dentre os materiais naturais, a quitosana destaca-se como efetivo adsorvente de metais de transição, a qual sua versatilidade provém dos grupos amino livres que ficam expostos. Fez-se a modificação química da superfície da quitosana com cloreto de trimetil glicidil amônio para obter um sal de amônio quaternário de quitosana (SAQQ). A adsorção mostrou ser dependente do pH para o Cr(VI) e Se(VI), entre 4 e 6 e para o Mo(VI) a adsorção foi mantida constante no intervalo entre 4 e 11,5. O modelo da isoterma de Langmuir foi aplicado resultando na quantificação dos metais adsorvidos em SAQQ. A velocidade de adsorção, no processo, segue a equação cinética de pseudo-segunda ordem, sendo o equilíbrio atingido em 200 minutos para os três íons metálicos.

A adsorção de DPKSH (di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona) sobre sílica-gel foi estudada a $(25 \pm 1)^{\circ}\text{C}$ em pH 1, 4,7 e 12 (ANTONIO, 2003). Aos dados experimentais aplicaram-se os modelos de isothermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R). Os autores observaram que para o mesmo intervalo de concentração de DPKSH, o tempo mínimo de contato para máxima adsorção, em pH 4,7 era menor que em pH 1 e a quantidade máxima adsorvida de DPKSH por grama de sílica em pH 1 foi relativamente menor do que em pH 4,7. Em pH 12 a adsorção do DPKSH não foi significativa em sílica-gel. Os valores das constantes dos três modelos de isothermas foram discutidos, K_L , K_F e K_{DR} em pH 1 e 4,7. Classificou-se o tipo de adsorção para ambos os valores de pH, 1 e 4,7 e observou-se que, por meio do parâmetro E (energia média de adsorção), caracterizou-se como adsorção física.

4.5 Principais aplicações da adsorção

Devido às naturezas dos componentes das fases fluidas e dos materiais sólidos adsorventes, os processos elementares de adsorção e dessorção podem ser utilizados para a operacionalização de processos de separação, em catálise, como técnicas analíticas e em tratamentos de remoção de impurezas e subprodutos.

Caracterizado o grande potencial de diversos tipos de materiais para aplicação como adsorvente, busca-se viabilizar suas aplicações como agentes determinantes nos processos adsorptivos. Para isso estudam-se os parâmetros cinéticos e as situações de equilíbrio, procurando atingir tempos exequíveis de processamento e capacidades adsorptivas significativas para as interações entre adsorvente e adsorbato (RUTVEN, 1984).

O fenômeno de adsorção de gases e líquidos por superfícies sólidas é fonte de grande interesse teórico e experimental, sendo aplicado em diversas áreas de pesquisa e tecnologia (CIOLA, 1981). A adsorção está relacionada a uma série de processos industriais, tais como: clarificação de açúcar, recuperação de solventes, confecção de máscaras contra gases, processos catalíticos heterogêneos, pré-concentração, processos cromatográficos, etc.

Com o avanço das pesquisas e conhecimentos na área de superfícies, a adsorção passou a ser utilizada como uma operação unitária importante dentro da engenharia química (CIOLA, 1981).

Considerando que, atualmente, a adsorção é aplicada em processos de purificação e separação, existem dois processos industriais de adsorção que podem ser empregados: a) Leito fixo que consiste na passagem de líquido ou gás em fluxo contínuo por meio de um reator, onde internamente existe uma massa fixa de adsorvente (fase estacionária) até atingir o equilíbrio. Então, o adsorvente modificado é removido do reator e trocado por um outro ou regenerado; b) Leito pulsado que consiste no contato, sob agitação, de um adsorvente com baixa granulometria, com um fluido geralmente líquido. O adsorvente é separado por filtração

após certo tempo, enquanto que um incremento de adsorvente novo é adicionado simultaneamente (CIOLA, 1981).

4.6 Principais características de um adsorvente no processo de adsorção

A utilização de adsorventes tem sido estudada intensamente para processos de separação, pré-concentração, eluição e se necessário purificação de compostos a partir de soluções diluídas.

Após a seleção de um ou mais adsorventes por meio dos ensaios em batelada, passa-se para a avaliação desse material em coluna e de outros parâmetros interessantes, tais como, efeito do tipo de eluente no perfil de eluição, tempo de contato do analito com a fase sólida. As operações mencionadas estão diretamente relacionadas ao custo de um projeto que relaciona o tempo como uma variável fundamental na operação (VIEIRA, 2003; CASTRO, 2002).

Sendo a adsorção um fenômeno essencialmente de superfície, para que um adsorvente tenha capacidade adsortiva significativa algumas características devem ser consideradas, tais como forma da partícula, área superficial e tamanho de poro e de algumas outras propriedades, tais como, ser quimicamente estável, possuir grande área superficial, ser poroso, ser resistente mecanicamente para suportar variações de fluxo, oferecer várias opções de propriedades superficiais, de forma repetitiva de lote para lote, ser facilmente encontrado e, se possível, ter baixo custo. Estes quesitos dificilmente são encontrados num único suporte, assim a escolha deve considerar os principais atributos associados à finalidade (VIEIRA, 2003; CASTRO, 2002).

A fase sólida pode ser constituída de materiais derivados de compostos orgânicos, principalmente espuma de poliuretano (SAEED e AHMED, 2004), resina de troca iônica,

resinas não-iônicas (XADs) (VIEIRA, 2003; CASTRO, 2002) e também de materiais inorgânicos tais como sílica-gel (ANTONIO, 2003), alumina (RENGARAJ et al., 2004), carvão ativado (ANDERSSON et al., 1983) e peneiras moleculares (alumino-silicatos).

Os chamados adsorventes amorfos – carvão ativo, sílica-gel e alumina – apresentam áreas superficiais específicas variadas podendo chegar até a $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e uma faixa de distribuição de poros bem ampla, enquanto que as peneiras moleculares (zeólitas), por serem materiais cristalinos, apresentam um tamanho de poro da ordem de grandeza molecular definido pela sua estrutura cristalina, e que não varia.

As resinas de troca-iônica são baseadas em polímeros sintéticos possuindo geralmente cargas fixadas como $-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$ ou $-\text{NH}_3^+$. Esses materiais podem efetivamente adsorver solutos iônicos e não iônicos (VIEIRA, 2003).

A utilização de adsorventes poliméricos, copolímeros de estireno e divinilbenzeno apresentam algumas vantagens, como seletividade e fácil regeneração. Além disso, oferecem resistência mecânica, grande área superficial para o processo de adsorção, tamanho de poro apropriado e geralmente adsorvem mais fortemente os solutos não polares. Já a utilização de resinas classificadas como ésteres acrílicos adsorvem solutos polares (VIEIRA, 2003; CASTRO, 2002).

Os adsorventes sintéticos (XAD) quando comparados com os adsorventes inorgânicos (carvão e zeólita), apresentam uma adsorvidade branda permitindo que os compostos adsorvidos possam ser eluídos facilmente. Isto gera diversas vantagens que relacionam a economia de reagentes e tempo, pois é possível utilizar o adsorvente sintético repetidamente (VIEIRA, 2003).

4.7 Isotermas de adsorção

A distribuição do adsorbato, que pode ser líquido ou gasoso, entre a fase fluida e a fase adsorvida envolve um equilíbrio de fases, que é governado pelo princípio da termodinâmica.

Estes dados de equilíbrio são geralmente registrados na forma de isotermas de adsorção, que são modelos que descrevem as relações, no equilíbrio, entre a quantidade do elemento adsorvido por uma matriz sólida e a quantidade remanescente na solução, numa dada temperatura (ALLEONI et al., 1998; SODRÉ e LENZI, 2001; ANTONIO, 2003).

A adsorção de soluto a partir de uma fase para a superfície de outra, num sistema específico, pode levar a uma distribuição desse material entre as fases, quando o sistema atinge o equilíbrio definido termodinamicamente (DABROWSKI, 2001).

As isotermas são representadas por equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, à temperatura constante, o que permite conhecer mais a respeito da natureza dos processos de adsorção (ALLEONI et al., 1998; SODRÉ e LENZI, 2001; ANTONIO, 2003).

Segundo HASANY et al., (2001), a determinação experimental das isotermas é o primeiro passo no estudo de um novo sistema adsorvente/adsorbato e a partir desta fase, com a obtenção de informações sobre o sistema, faz-se a estimativa da quantidade total de adsorvente necessária para tal finalidade e conseqüentemente no dimensionamento de equipamentos a serem utilizados em tal processo adsorativo.

O método usado para gerar os dados da isoterma de adsorção é, a princípio, bastante simples, pois uma quantidade conhecida de soluto é adicionada ao sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente. Admite-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície do adsorvente (ALLEONI et al., 1998).

Existem fatores importantes que devem ser levados em consideração no estudo das isotermas, tais como, natureza da interação entre o adsorvente e o adsorbato, a velocidade de adsorção, a forma da isoterma e sua interpretação, extensão da adsorção (monocamada ou multicamada), interação do solvente com a superfície sólida e os efeitos da temperatura e pH (ANTONIO, 2003).

O aspecto da curva de equilíbrio (isoterma de adsorção) depende do tipo de adsorvente (características físicas), pH, temperatura e das propriedades do adsorbato.

Segundo TEIXEIRA et al., (2001) várias são as formas de isotermas conhecidas até hoje porém, todas são variações de seis tipos principais. Os cinco primeiros tipos foram primeiramente sugeridos por *Brunauer* em 1938, sendo o sexto tipo proposto mais tarde.

A Figura 7 mostra os seis tipos de isoterma existentes. A ordenada está relacionada com a massa adsorvida do adsorbato dividida por massa de adsorvente e na abcissa tem-se a concentração de equilíbrio do adsorbato em contato com o adsorvente.

A isoterma tipo I é característica de sólidos com microporosidade (microporos) e mostra um ramo quase vertical na primeira região da curva, que pode ser atribuído à grande facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores que 20 Å. Após o recobrimento, praticamente não há outras regiões onde a adsorção seja significativa e o sistema tende a um equilíbrio (TEIXEIRA et al., 2001). As informações sobre a área do sólido são extraídas a partir da primeira região da curva, ou seja, da região onde se tem a formação de uma monocamada, geralmente representadas pelo modelo de Langmuir.

As isotermas do tipo III e V são características de sistema onde as moléculas do adsorbato apresentam maior interação entre si do que com o sólido, desta forma estes dois tipos de isoterma não apresentam interesse para estudos de processos de adsorção (TEIXEIRA et al., 2001).

A isoterma do tipo II é típica de macroporos; mostra um aumento rápido da quantidade de material adsorvido para valores baixos de concentração no equilíbrio, que se torna mais lento para valores intermediários. Esse comportamento se deve à forte interação das primeiras moléculas do adsorbato com os sítios mais ativos do adsorvente (TEIXEIRA et al., 2001). Após o preenchimento desses sítios o adsorvente passa a interagir com os de mais baixa energia. Este comportamento pode ser percebido pela menor inclinação da região central da isoterma. O ponto de inflexão ocorre quando a primeira camada de cobertura fica completa. Na região final ocorre um aumento rápido da quantidade adsorvida, provavelmente devido à formação de multicamadas.

Figura 7: Formatos típicos de isotermas de adsorção de soluções ou gases em sólidos (TEIXEIRA et al., 2001).

A isoterma do tipo IV é também para sólidos que tenham poros razoavelmente grandes (macroporos). A primeira inclinação corresponde à cobertura de uma monocamada e a

segunda inclinação mostra a adsorção devido à condensação capilar (para gases) ou a dessorção (para líquidos).

A isoterma do tipo VI pode ser aplicada à adsorção de um gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns (TEIXEIRA et al., 2001).

4.7.1 Modelos de isotermas de adsorção

Neste capítulo segue uma descrição dos modelos de isoterma de adsorção. Dentre os modelos mais utilizados, destacam-se os de Langmuir (LANGMUIR, 1916) e Freundlich (ALLEONI et al., 1998; AROGUZ, 2006). Já um modelo relativamente mais recente de isoterma de adsorção que vem sendo aplicado a muitos trabalhos, conhecido como modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) foi proposto em meados de 1946 e também será utilizado no presente estudo (SAEED et al., 1996).

4.7.1.1 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir, proposto em meados de 1916, é um dos mais utilizados nos estudos de adsorção. Foi inicialmente utilizado para descrever a adsorção de gases por sólidos (LANGMUIR, 1916; LANGMUIR, 1918).

Sua principal vantagem é permitir a quantificação da capacidade de adsorção de espécies em adsorventes e avaliar a constante relacionada ao equilíbrio de adsorção. Este modelo não dá informações sobre o mecanismo de reação e constitui-se num procedimento de ajuste de curva, no qual os parâmetros obtidos são válidos apenas para as condições nas quais o experimento foi desenvolvido (AROGUZ, 2006; ANTONIO et al., 2004; SAEED e AHMED, 2004; HASANY et al., 2000; LANGMUIR, 1916).

A teoria de Langmuir baseia-se em algumas hipóteses:

- I) a quantidade máxima possível de adsorção corresponde à monocamada em superfície homogênea.
- II) as moléculas são adsorvidas em pontos discretos da superfície chamadas “sítios de adsorção”.
- III) cada sítio pode manter apenas uma molécula adsorvida e o calor de adsorção é o mesmo para todos os sítios e não depende da fração coberta, isto é, a superfície é completamente uniforme sob o ponto de vista energético.

Portanto esse modelo foi originalmente desenvolvido para representar a adsorção em monocamada sobre uma superfície ideal, onde o calor de adsorção deve ser independente da cobertura da fase sólida. Por sua simplicidade e versatilidade, este modelo é amplamente empregado para representar as isotermas do tipo I, com bons resultados, mesmo quando tais condições não são satisfeitas. Assim, a equação de Langmuir tem sido utilizada por muitos pesquisadores para estimar a capacidade de adsorção de vários solutos (AROGUZ, 2006; ANTONIO et al., 2004; SAEED e AHMED, 2004; HASANY et al., 2000; LANGMUIR, 1916).

O esquema abaixo mostra um modelo hipotético de adsorção em monocamada.

A isoterma de Langmuir falha em muitos aspectos, e essa falha deve-se à heterogeneidade da superfície sob o ponto de vista físico e energético. Em muitos casos, tipos diferentes de centros ativos têm diferentes capacidades de adsorção para um determinado

composto. Em outros casos, a adsorção ocorre apenas em centros puramente específicos, sendo o restante do material diferente. Noutros, devido à própria estrutura cristalina do material adsorvente, formado por microcristais, a energia da superfície das faces é diferente da energia dos cantos, acarretando, portanto, diferentes calores de adsorção e diferentes capacidades de adsorção. Apesar de todas estas limitações, a equação de Langmuir se ajusta razoavelmente bem aos dados experimentais de muitos sistemas (HASANY et al., 2000; LANGMUIR, 1916).

A isoterma de Langmuir está fundamentada no preenchimento dos sítios vagos da superfície do adsorvente pelo adsorbato, resultando em recobrimento em monocamada e não pela existência da interação soluto-soluto (YANG et al., 2006).

A equação de Langmuir está representada segundo a Equação [1] e apresenta uma relação entre a massa adsorvida de adsorbato por grama de adsorvente (eixo das ordenadas) e a concentração no equilíbrio (eixo das abscissas).

$$m_{ads} = \frac{m_{ads}^{max} \times K_L \times C_{eq}}{1 + K_L \times C_{eq}} \quad [1]$$

Os parâmetros da equação são m_{ads} : massa de adsorbato adsorvida por grama de adsorvente (g adsorbato g⁻¹ adsorvente); m_{ads}^{max} : massa máxima de adsorbato adsorvida por grama de adsorvente (g adsorbato g⁻¹ adsorvente); K_L : constante de Langmuir, relativa ao equilíbrio de adsorção (L g⁻¹) e C_{eq} : concentração de equilíbrio (mol L⁻¹). Essa curva foi comparada com um modelo matemático segundo a Equação [2].

$$Y = \frac{a \times b \times X}{1 + b \times X} \quad [2]$$

A partir dessa comparação e fazendo o ajuste à curva pode-se determinar os parâmetros m_{ads}^{max} representados na equação matemática por “a” e K_L por “b”. Pode-se aplicar aos dados experimentais esse modelo apresentado ou também a forma linearizada, representada na Equação [3].

$$\frac{1}{m_{ads}} = \frac{1}{m_{ads}^{max} \times K_L \times C_{eq}} + \frac{1}{m_{ads}^{max}} \quad [3]$$

Construindo a curva $(1/m_{ads})$ versus $(1/C_{eq})$, obtém-se uma reta representada pela Equação [3], cujo coeficiente linear fornece o parâmetro $(1/m_{ads}^{max})$ enquanto o coeficiente angular corresponde a $[1 / (m_{ads}^{max} \times K_L)]$. Desta forma, pode-se obter os valores de m_{ads}^{max} e K_L .

Em geral, para uma superfície homogênea e a baixas pressões ou concentrações, a isoterma toma uma forma linear com uma inclinação limite constante, e a relação pode ser expressa pela Lei de Henry, uma vez que o produto $K_L \times C_{eq}$ no denominador da Equação [1], é muito menor que 1. A Equação [4] expressa essa Lei:

$$m_{ads} = K_H \times C_{eq} \quad [4]$$

Significa que, nessas condições a massa de adsorbato adsorvida, seja por adsorção física ou por adsorção química, é proporcional à concentração no equilíbrio.

A Lei de Henry é bastante útil para baixas concentrações do adsorbato, mas ao aumentar-se gradativamente essa concentração, aumentam as interações entre as moléculas adsorvidas e ocorre uma saturação na fase adsorvida.

ANTONIO et al., (2004) fizeram a comparação das isotermas de Langmuir na faixa de concentração comum do reagente di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH), em pH 1 e

4,7, adsorvidos em sílica-gel. Os resultados mostraram comportamentos bem distintos na adsorção do DPKSH em sílica-gel. Nos valores mais altos dessa faixa de concentração, em pH 4,7, a massa de DPKSH adsorvida tendeu a um patamar, indicando saturação da superfície do adsorvente, ao contrário do observado em pH 1. Na faixa comum de concentração, a massa de DPKSH adsorvida em pH 4,7 é maior do que em pH 1, e este fato foi confirmado pelos valores obtidos para a constante de Langmuir que também foi maior ($4,0 \times 10^4 \text{ L g}^{-1}$) em pH 4,7 do que para pH 1 ($1,7 \times 10^3 \text{ L g}^{-1}$). Considerando-se, então, as diferentes faixas de concentração analítica do DPKSH, as massas máximas adsorvidas resultaram $1,5 \times 10^{-3} \text{ g g}^{-1}$, para pH 1, e $2,89 \times 10^{-4} \text{ g g}^{-1}$ para pH 4,7 (ANTONIO, 2003).

4.7.1.2 Modelo de Freundlich

A equação de Freundlich foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas do adsorbato (FREUNDLICH, 1906; ALLEONI et al., 1998; AROGUZ, 2006).

O modelo de adsorção de Freundlich representa uma relação quantitativa, em que a adsorção do soluto aumenta indefinidamente com o aumento de concentração, sendo representada segundo a Equação [5].

$$m_{ads} = K_F \times C_{eq}^{1/n} \quad [5]$$

Os parâmetros da equação são m_{ads} : massa de adsorbato adsorvida por grama de adsorvente ($\text{g adsorbato g}^{-1} \text{ adsorvente}$); C_{eq} : concentração do adsorbato em equilíbrio com o adsorvente (mol L^{-1}); $1/n$: indica a heterogeneidade energética dos sítios de adsorção e K_F : constante de Freundlich, parâmetro empírico.

Os valores de K_F e $1/n$ são úteis para comparar diversos sistemas que envolvem processo de adsorção, desde que estudados nas mesmas condições experimentais.

Linearizando a Equação [5], obtém-se uma equação de reta, Equação [6]. Ao construir o gráfico de $\log m_{ads}$ na ordenada e $\log C_{eq}$ na abscissa, obtém-se uma reta cujo coeficiente linear é o parâmetro $\log K_F$ e o coeficiente angular é $1/n$ da Equação [6].

$$\log m_{ads} = \log K_F + \frac{1}{n} \times \log C_{eq} \quad [6]$$

A equação de Freundlich é uma expressão empírica usada para descrever isotermas de adsorção, quando existir uma relação linear entre a capacidade de adsorção e a concentração no equilíbrio, ambos em função logarítmica. Também considera que as variáveis K_F e $1/n$ são constantes empíricas que podem ser obtidas aplicando os resultados experimentais na Equação [6] e são exclusivas para cada sistema nas condições de operação (AROGUZ, 2006).

A isoterma de Freundlich corresponde à adsorção de sistemas não uniformes onde o calor de adsorção diminui com o aumento da cobertura na superfície do adsorvente. A falta de uniformidade pode existir nos diferentes sítios de adsorção ou também pode ser causada pelas forças repulsivas entre átomos ou moléculas adsorvidas (ALLEONI et al., 1998; ANTONIO et al., 2004).

LOPES et al., (2002) estudaram a influência da matéria orgânica na adsorção do fungicida triadimenol (1-(4-clorofenoxi)-3,3-dimetil-1-)-1H-1,2,4-triazol-1-il)butan-2-ol) pelo solo aplicando o modelo de Freundlich. Assim, amostras de solo com diferentes teores de matéria orgânica foram utilizadas no estudo da adsorção. Antes de aplicar o modelo, foi realizado um estudo para se determinar o tempo mínimo de contato para se estabelecer o equilíbrio de adsorção e a faixa de concentração da solução de triadimenol em contato com a

matriz sólida. Para uma solução padrão de triadimenol $60 \mu\text{g mL}^{-1}$, o tempo necessário para estabelecimento do equilíbrio no sistema foi de 36 horas. A faixa de concentração do fungicida foi de 5 a $80 \mu\text{g mL}^{-1}$. Os dados experimentais foram aplicados ao modelo de Freundlich e os parâmetros K_F e $1/n$ foram calculados para cada sistema. Tais parâmetros são característicos de cada sistema solo-agrotóxico, K_F representa a capacidade adsorviva do solo e $1/n$ reflete o grau em que a adsorção é função da concentração.

Os parâmetros n e K_F da isoterma de Freundlich descrevem bem a adsorção dentro de certos valores de concentração, mas acima deles apresentam certas limitações, entre elas, a dificuldade de considerar adequadamente a quantidade de íons presentes no adsorvente (K_F) (SAEED e AHMED, 2004).

SPOSITO (1980) estudou as derivações da equação de Freundlich para íons trocáveis no solo e observou uma relação qualitativa entre o parâmetro n e a distribuição dos sítios energéticos na fração dispersa dos colóides no solo. Quando $n = 1$, todos os sítios se equivalem, ou seja, tem-se uma superfície energeticamente homogênea e os dados podem ser ajustados ao modelo teórico de Langmuir, onde a massa adsorvida é função direta da concentração no equilíbrio.

A Figura 8 mostra um modelo genérico para esse caso. Quando $n > 1$ há a indicação de sítios altamente energéticos e supostamente estes são os primeiros a serem ocupados. Quanto maior o valor de n mais energeticamente heterogêneos são os sítios de. Em sua interpretação, o autor descreve que o modelo de Freundlich se aplica a sistemas formadores de multicamadas e com superfície heterogênea (AROGUZ, 2006). Os parâmetros K_F e $1/n$ se referem à capacidade de adsorção (mg g^{-1}) e a afinidade do adsorbato com a fase sólida, respectivamente. Se o valor de $1/n$ estiver no intervalo entre 0 e 1 evidencia uma superfície heterogênea (AROGUZ, 2006; ANTONIO, 2003; ANTONIO et al., 2004).

Figura 8: Modelo hipotético de adsorção, sítios energéticos: (I) homogêneos e (II) heterogêneos.

SODRÉ et al., (2001) aplicaram o modelo de Freundlich no estudo do comportamento de íons cobre em diferentes tipos de solos argilosos conhecidos como Latossolo Roxo (LR), Litólico (R) e Solo Vertissolo (V), da região metropolitana de Maringá. Os dados experimentais se ajustaram ao modelo de Freundlich e a Tabela 7 mostra os resultados obtidos para os diferentes tipos de solos. Os autores consideraram que n indica, qualitativamente, a reatividade dos sítios energéticos do solo e K_F pode indicar quantitativamente a intensidade da adsorção do íon no solo. Os valores de n para os solos estudados apresentaram valores acima de 1, indicando a presença de sítios altamente energéticos e sugerindo que esses são os primeiros a serem ocupados pelo cobre. O maior valor de n para o solo LR ($n = 1,90$) pode indicar uma maior heterogeneidade relacionada aos sítios de adsorção em oposição ao solo V ($n = 1,36$).

A aplicação do modelo de Freundlich aos dados experimentais do sistema sílica-gel/DPKSH em pH 1 e 4,7 mostrou um excelente ajuste segundo ANTONIO et al., 2004. Neste caso, obtém-se, além da constante de Freundlich, o parâmetro n que indica a heterogeneidade da superfície do adsorvente. Uma vez que o parâmetro n resultou um valor maior que 1 para as duas condições de pH, concluiu-se pela heterogeneidade energética da

superfície. Os valores encontrados mostraram que em pH 4,7 ($n = 1,7$) existe uma maior heterogeneidade de sítios energéticos em relação ao pH 1 ($n = 1,2$).

Tabela 7: Parâmetros da equação de Freundlich para a adsorção de íons cobre nos solos estudados (SODRÉ et al., 2001).

Solos	Isoterma de <i>Freundlich</i>		
	K_F	n	r^2
LR	13	1,90	0,99
R	158	1,73	0,97
V	482	1,36	0,98

4.7.1.3 Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)

O modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) é de grande importância pois, com a aplicação dos dados experimentais, pode-se distinguir entre a adsorção física e a química (DUBININ e RADUSHKEVICH, 1947).

A isoterma de D-R é mais geral que a de Langmuir uma vez que ela não assume uma superfície homogênea ou um potencial de sorção constante. A Equação [7] representa a isoterma de D-R (SAEED e AHMED, 2004).

$$C_{ads} = K_{DR} \times e^{(-B \times \varepsilon^2)} \quad [7]$$

Os parâmetros relativos à Equação [7] são B : constante energética; ε : Potencial de Polanyi; $(\varepsilon) = R \times T \times \ln [1 + (1/C_{eq})]$ onde R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T é a temperatura em Kelvin; C_{ad} : concentração de adsorbato adsorvida por grama de adsorvente ($\text{mol L}^{-1} \text{ g}^{-1}$); K_{DR} : constante de Dubinin-Radushkevich (D-R).

Aplicando o logaritmo natural à Equação [7], obtêm-se uma relação linear entre a massa adsorvida por grama de adsorvente e o potencial de Polanyi, Equação [8]. Construindo-se um gráfico de $\ln C_{ads}$ versus ε^2 encontra-se uma reta. O tratamento dos respectivos dados por regressão fornece os coeficientes linear e angular que correspondem respectivamente, aos valores de K_{DR} e B .

$$\ln C_{ads} = \ln K_{DR} - B \times \varepsilon^2 \quad [8]$$

Se a superfície adsorvente for considerada heterogênea e o modelo de Langmuir for considerado válido com todos os sítios energeticamente equivalentes, a quantidade $B^{1/2}$ pode ser relacionada a estes sítios, ou seja, $B^{1/2}$ pode ser relacionada com a energia de adsorção média E , Equação [9]:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2 \times B}} \quad [9]$$

Onde E é considerado a variação de energia livre quando 1 mol de soluto é transferido da solução para a superfície do adsorvente (SAEED et al., 1996).

Esse modelo assume a existência de um potencial de adsorção e a energia livre de adsorção é relacionada ao grau de preenchimento dos poros. A aplicação desses modelos matemáticos às isothermas experimentais mostra que a natureza do adsorbato afeta o processo de adsorção. Esse modelo descreve o processo como um efeito de preenchimento de poro mais do que uma adsorção camada a camada, de forma que a exatidão da equação D-R varia para diferentes sistemas adsorvente-adsorbato e diferentes faixas de concentração. A isoterma

D-R ajusta-se somente a dados experimentais relativos a concentrações baixas, quando ocorre preenchimento dos poros (ANTONIO, 2003; SAEED e AHMED, 2004).

ANTONIO et al., (2004) caracterizaram, como química ou física, a adsorção de DPKSH em sílica-gel em diferentes valores de pH, aplicando o modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R). Uma vez conhecidos os parâmetros desta isoterma, para os dois valores de pH, foi possível calcular os valores das energias médias de adsorção, sendo $8,22 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($1,96 \text{ kcal mol}^{-1}$) para pH 1 e $11,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($2,75 \text{ kcal mol}^{-1}$) para pH 4,7. Considerando que a adsorção química envolve energias de ligação (do tipo covalente) de pelo menos 10 kcal mol^{-1} , os resultados evidenciam uma adsorção física pois são menores que 3 kcal mol^{-1} . Este tipo de adsorção envolve energias de ligação mais fracas (do tipo *van der Waals*) que se encontram, geralmente, entre 2 e 6 kcal mol^{-1} (ANTONIO et al., 2004).

4.8 Modelos Cinéticos de Adsorção

A velocidade com que o sistema alcança o equilíbrio pode ser controlada por processos de transferência de massa, parâmetros energéticos e interações físicas e/ou químicas entre o adsorvente e o adsorbato.

Neste capítulo segue uma descrição dos modelos cinéticos encontrados na literatura. Dentre os modelos mais utilizados, destacam-se os de *Langergren* conhecido como pseudo-primeira ordem (HO e MCKAY, 2000; YENER et al., 2006), o modelo de pseudo-segunda ordem proposto por BLANCHARD et al., (1984) e de *Morris-Weber* ou difusão intra-partícula (ANNADURAI et al., 2002; HO, Y. S. e MCKAY, 2000).

Os modelos cinéticos são representados por equações matemáticas usadas para descrever o perfil da adsorção de solutos por sólidos, o que permite conhecer mais a respeito do processo de adsorção.

O método usado para gerar os dados experimentais é razoavelmente simples, pois uma quantidade conhecida de soluto é adicionada ao sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente, sob agitação e temperatura constantes e tempo variável. Admite-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície do adsorvente.

A determinação experimental dos parâmetros, massa máxima adsorvida por grama de adsorvente e constante cinética, são essenciais no estudo de um novo sistema adsorvente/adsorbato, principalmente pela previsão do tempo de contato e quantidade adsorvida (SENTHILKUMAAR et al., 2005).

A velocidade com que ocorre a adsorção pode depender de alguns fatores como o tamanho e estrutura da molécula do adsorbato, natureza do solvente, polaridade e porosidade do adsorvente, entre outros. Além disso, existem fatores que elevam a difusão intra-partícula do soluto a ser adsorvido, tal como baixo grau de ligações cruzadas em materiais poliméricos e pequeno tamanho de partícula combinado com baixa velocidade de difusão.

A fim de investigar os modelos cinéticos aplicados no processo de adsorção, estudou-se a expressão de *Langergren*, proposta em 1998, Equação [10], que descreve a adsorção em sistemas sólidos/líquidos (HO e MCKAY, 2000; YENER et al., 2006).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_{max} - q_t) \quad [10]$$

onde k_1 é a constante de pseudo-primeira ordem ($L \min^{-1}$), q_{max} é a massa máxima adsorvida de adsorbato por grama de adsorvente ($g \text{ soluto } g^{-1} \text{ resina}$) correspondendo à cobertura em monocamada e q_t é a quantidade de adsorbato adsorvida na fase sólida ($g \text{ soluto } g^{-1} \text{ resina}$),

quando $t \neq 0$ e t_{max} . Depois da integração aplicando a condição inicial, $q_t = 0$ em $t = 0$ e a condição de equilíbrio, $q_{ads} = q_t$ para todo tempo t , a Equação [11] pode ser escrita:

$$\log (q_{max} - q_t) = \log q_{max,calc} - \frac{k_1}{2,303} t \quad [11]$$

Por meio da regressão linear, podem ser calculados o coeficiente angular representado pelo parâmetro $(k_1/2,303)$, e o coeficiente linear representado pela massa máxima adsorvida do adsorbato g^{-1} adsorvente.

A cinética de adsorção também pode ser descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem (GUCEK et al., 2005). A equação diferencial pode ser expressa pela Equação [12]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_{max,calc} - q_t)^2 \quad [12]$$

onde k_2 é a constante de pseudo-segunda ordem ($g \ g^{-1} \ h^{-1}$), e $q_{max,calc}$ e q_t têm o mesmo significado apresentado na Equação [11]. Integrando a Equação [13] e aplicando as condições de limite, tem-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{max,calc}^2} + \frac{1}{q_{max,calc}} t \quad [13]$$

Ao construir o gráfico obtém-se uma reta, onde o coeficiente angular corresponde à $1/q_{max,calc}$ e calcula-se a massa máxima adsorvida do adsorbato por grama de adsorvente ($q_{max,calc}$) e a partir do coeficiente linear, ou seja $1/(k_2 q_{max,calc}^2)$, pode-se calcular a constante de pseudo-segunda ordem (k_2) (SPINELLI et al., 2005).

Considerando que os modelos de pseudo-primeira e -segunda ordens não podem identificar os mecanismos de difusão, foi avaliado o modelo de difusão intra-partícula proposto por *Morris-Weber*, de acordo com a Equação [14]:

$$q_t = f(t^{1/2}) \quad [14]$$

Os parâmetros de taxa difusão intra-partícula (k_p) em concentrações iniciais diferentes podem ser obtidas usando a Equação [15], onde q_t é a quantidade do adsorbato adsorvida por grama do adsorvente em tempos diferentes t (h) (ANNADURAI et al., 2002; HO, Y. S. e MCKAY, 2000):

$$q_t = k_p t^{1/2} \quad [15]$$

De acordo com esse modelo, pode ser construído um gráfico de q_t contra $t^{1/2}$ e se uma reta é obtida passando pela origem pode ser assumido que esse mecanismo envolve a difusão. O coeficiente angular da reta corresponde à constante de difusão intra-partícula (k_p). A taxa de difusão pode ser limitada por diversos parâmetros, tais como, tamanho da molécula do adsorbato e sua afinidade com o adsorvente, distribuição do tamanho de poro do adsorvente, tempo de contato e agitação (KADARAG et al., 2006).

ANTONIO et al., (2007) investigaram a aplicação dos modelos cinéticos para a adsorção do DPKSH em sílica-gel, a $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ em pH 1 e 4,7. A cinética de adsorção de DPKSH foi discutida usando três modelos cinéticos, o de pseudo-primeira e -segunda ordens e de difusão intra-partícula. Concluiu-se que para ambos os valores de pH, a adsorção do DPKSH sobre sílica-gel ajustou-se ao modelo de pseudo-segunda ordem, sendo que os

coeficientes de correlação foram muito próximos de 1. A difusão do DPKSH pelos poros da sílica-gel foi identificado como fator limitante para o processo de adsorção. Para uma concentração inicial de DPKSH de $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ os parâmetros obtidos do modelo de *pseudo-segundo ordem* foram $q_{max,calc} = 1,02 \times 10^{-4}$ e $1,5 \times 10^{-4} \text{ g DPKSH g}^{-1} \text{ sílica}$; $k_2 = 3,01 \times 10^4$ e $9,67 \times 10^4 \text{ h}^{-1} \text{ g sílica g}^{-1} \text{ DPKSH}$, respectivamente para os valores de pH 1 e 4,7.

5. EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA (SPE)

5.1 Considerações sobre a Extração em Fase Sólida (SPE)

A Extração em Fase Sólida conhecida na literatura desde 1985 como *Solid Phase Extraction (SPE)* é uma técnica de separação líquido-sólido utilizada para a pré-concentração e/ou eluição de íons metálicos. A primeira publicação sobre a EFS foi apresentada por *Folin e Bell* que separaram íons amônio em amostras de urina (CASTRO, 2002).

A *SPE* consiste basicamente de uma coluna ou cartucho de extração que pode ser de vidro ou de polipropileno. Os primeiros cartuchos desenvolvidos foram utilizados em 1978, cartuchos com formato de seringa em 1979 e como colunas para acoplamento *on-line* em HPLC em 1980 (FARIA, 2004).

O material sólido contido no interior da coluna é a fase estacionária, que pode ser formada por alguns adsorventes inorgânicos como alumina, sílica-gel, carvão ativo entre outros, ou adsorventes orgânicos como espuma de poliuretano, resinas quelantes, de troca iônica, celulose e resinas não iônicas da série Amberlite (ANTONIO et al., 2007). A fase móvel contém o carregador e o analito de interesse que percola a coluna durante o processo de pré-concentração.

A *SPE* pode ser dividida em quatro etapas: I) Condicionamento do cartucho; II) Adição da amostra e adsorção do analito; III) Eliminação dos interferentes e IV) Eluição dos analitos e posterior análise do composto de interesse (LANÇAS, 2004).

A etapa de condicionamento do cartucho consiste em preparar a fase sólida utilizando um solvente adequado, para interação reprodutível com a matriz da amostra, a fim de proporcionar uma solvatação homogênea. Terminado o processo de ativação da fase sólida é necessário remover o solvente responsável pela ativação (CASTRO, 2002; LANÇAS, 2004).

A etapa II consiste na aplicação da amostra quando certo volume de solução de concentração muito baixa de analito percorre a coluna. Nesta etapa, ocorre a pré-concentração da amostra e/ou possíveis interferentes com a fase sólida. Isto ocorre devido às forças

intermoleculares de *van der Waals* onde a interação entre o analito e a fase sólida deverá ser mais intensa do que a interação analito e fase móvel. Nessa etapa podem ocorrer três situações distintas: a) o analito e os interferentes ficam adsorvidos no material sólido; b) o analito de interesse fica retido e uma fração dos interferentes migra para a fase móvel; c) o analito passa pela fase sólida e os interferentes ficam adsorvidos na fase sólida (CASTRO, 2002; LANÇAS, 2004).

A próxima etapa, III, refere-se à lavagem da fase sólida com um solvente adequado, eliminando os interferentes retidos na matriz ou parte deles. Isto ocorre adicionando-se um solvente adequado que tenha força suficiente para arrancar somente o interferente e não o analito de interesse (CASTRO, 2002; LANÇAS, 2004).

A última etapa, IV, refere-se à dessorção do analito, quando um pequeno volume de eluente adicionado é capaz de romper a interação analito-solvente com a finalidade de extrair o analito para a fase líquida. Os mecanismos de retenção e eluição dos analitos pelo adsorvente podem ocorrer por meio das forças intermoleculares entre o analito e a fase sólida, envolvendo interações tipo *van der Waals*, tipo eletrostáticas, dipolo-dipolo, dipolo induzido, íon dipolo e ligação de hidrogênio (CASTRO, 2002; LANÇAS, 2004).

A *SPE* é uma técnica versátil, com a capacidade de alcançar elevados fatores de pré-concentração, possibilidade de determinação direta do elemento retido na fase sólida e pode pré-concentrar elementos-traço ou elementos da matriz da amostra (separação de interferentes).

Além disso, a *SPE* pode ser acoplada a sistemas de análise em fluxo (FIA) apresentando vantagens como aumento de sensibilidade e seletividade e ser associada com outras técnicas como Espectrofotometria e Espectrometria de Absorção Atômica com Chama.

Devido a sérios problemas de contaminação de elementos traço em diversas amostras, o interesse no desenvolvimento de técnicas que permitam a pré-concentração de analitos e separação de interferentes vem aumentando (BERRUETA et al., 1995).

A demanda de diferentes tipos de análises químicas tem orientado o desenvolvimento de métodos analíticos cada vez mais eficientes, rápidos e precisos. Esse tipo de exigência é significativo para matrizes onde o analito se encontra em concentrações relativamente baixas. A aplicação direta desse tipo de amostra pode resultar na obtenção de um sinal analítico tão baixo que o mesmo pode ser confundido com o ruído do aparelho, ou até mesmo na não obtenção do sinal (BERRUETA et al., 1995).

A utilização de uma técnica de separação analítica que transfere o elemento-traço para uma nova fase com volume acentuadamente menor torna possível, na maioria das vezes, a aplicação da técnica instrumental escolhida para a sua quantificação (TUNÇELI e TURKER, 2004).

Para a separação e/ou pré-concentração de íons metálicos diversas técnicas podem ser aplicadas: extração líquido-líquido, extração líquido-sólido, coprecipitação e deposição eletrolítica (CASTRO, 2002; LANÇAS, 2004).

5.2 Materiais adsorventes para *SPE*

A escolha da fase sólida é extremamente importante, pois deve-se levar em consideração além das características físicas e químicas do material adsorvente, as propriedades do analito de interesse, natureza da amostra, método empregado e técnica instrumental. Com o desenvolvimento de materiais poliméricos, a *SPE* tornou-se uma ferramenta importante em Química Analítica (SOYLAK et al., 2006).

A Tabela 8 apresenta trabalhos recentes na literatura evidenciando a aplicação da *SPE* para a pré-concentração de íons metálicos.

CASTRO (2002) estudou a influência das características do adsorvente no processo de adsorção. Segundo os pesquisadores, quanto menor o tamanho da partícula, maior será a eficiência de retenção, porém para processos em fluxo pode ocorrer um aumento da pressão interna do cartucho. Outro fator apresentado refere-se à capacidade de adsorção ou saturação.

O volume de *breakthrough* é um parâmetro que representa, para processos dinâmicos, a quantidade do analito que pode ser retido por unidade de massa da fase sólida, antes que o analito possa ser detectável no eluato em concentrações pré-determinadas. Esse parâmetro depende da cinética envolvida no processo de adsorção, estando diretamente relacionada às características específicas do sistema, como vazão das soluções, dimensões do cartucho, tamanho da partícula e das condições de trabalho em geral (CASTRO, 2002).

Tabela 8: Estudos que utilizam a técnica de Extração em Fase Sólida para extração de íons metálicos (CASTRO, 2002).

Analito	Adsorvente	Adsorbato	pH	Eluente, mol L ⁻¹	P.F.
Cu(II), Fe(II), Ni(II), Zn(II)	sílica-gel	2-aminotiazole	-	HCl, (0,3 a 2)	10
Cu(II), Zn(II)	XAD-7	vermelho de alizarina	8,5 – 10	HNO ₃ , 3	5
Pb(II)	XAD-2	BTPC	6,5 - 8,5	HCl, 0,1	27
Pb(II), Fe(II)	XAD-1190	pirocatecol violeta	8 – 9	HNO ₃ , 1	100

P.F.: Fator de pré-concentração

A aplicabilidade da *SPE* é consequência da variedade de materiais adsorventes disponíveis comercialmente. A Tabela 8 apresenta alguns exemplos de determinações de íons metálicos, com a aplicação da *SPE* para diferentes tipos de adsorvente.

5.3 Estratégias para retenção de íons metálicos aplicando a SPE

Existem algumas estratégias para a aplicação da *SPE* que podem ser utilizadas para a pré-concentração e/ou separação do analito de interesse. A escolha para a determinação de íons metálicos está diretamente relacionada com a seletividade e o problema analítico a ser resolvido (BERRUETA et al., 1995).

A Figura 9 representa um diagrama simplificado referente à estratégia aplicada para a pré-concentração de íons metálicos em *SPE*. Pode-se considerar a fase sólida impregnada com um reagente modificador (adsorbato) ocorrendo, nesse caso, somente a sorção do metal (SOYLAK et al., 2006; CASTRO, 2002).

Outra maneira de execução da *SPE* seria partindo-se do adsorvente não modificado, o que acarretaria na sorção do íon metal ou do complexo.

Figura 9: Diagrama esquemático de estratégias referentes à *SPE*.

LEMOS et al., (2006) utilizaram sistema em fluxo aplicando a técnica de Extração em Fase Sólida, SPE, para a determinação de traços de metais como Co(II), Ni(II) e Cu(II) em amostras de alimentos com detecção por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama,

FAAS. O adsorbato utilizado foi o reagente 2-[2'-(6-metilbenzotiazolazo)]-4-aminofenol, Me-BTAP, e a fase sólida, resina Amberlite XAD-2. Para esse sistema foi desenvolvida uma coluna preenchida com o material modificado, XAD-2/Me-BTAP, e estudada a influência do pH, concentração do eluente, tempo de pré-concentração e eluição, fator de enriquecimento e limite de detecção. Partindo de 100 mg de XAD-2/Me-BTAP o efeito do pH na pré-concentração dos íons metálicos, foi estudado num intervalo de 4,7 a 9,2. Os autores observaram que para os sistemas Cu(II), Co(II) e Ni(II) complexados separadamente com Me-BTAP, o pH ótimo obtido foi 8,0 ; 7,0 - 9,0 e 7,0; respectivamente. Os limites de detecção foram determinados resultando em $0,34 \mu\text{g L}^{-1}$ para Co(II), $0,87 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cu(II) e $0,81 \mu\text{g L}^{-1}$ para Ni(II), considerando o tempo de pré-concentração de 180 segundos (LEMOS et al., 2006).

Procedimentos de separação/pré-concentração de íons metálicos são necessários para análise de amostras em matrizes com alto teor salino devido à alta concentração de eletrólitos. SANTOS et al., (2002) estudaram as condições de separação e pré-concentração dos íons Mn(II), Cu(II) e Zn(II) em matrizes salinas (soro fisiológico e água do mar), utilizando a metodologia de extração sólido-líquido com determinação por Espectrometria de Absorção Atômica (AAS).

O reagente 1,2-dihidroxiantraquinona-3-sulfonato de sódio, Vermelho de Alizarina S (VAS) foi usado como agente complexante e a resina não-iônica Amberlite XAD-7, como suporte sólido. Iniciou-se o trabalho com a lavagem da resina XAD-7 para garantir que os sítios ativos estejam livres afim de facilitar a impregnação do adsorbato. Em seguida, fez-se a impregnação com reagente VAS, onde pesou-se cerca de 10 g de resina que foram deixadas em contato com 0,5 g de VAS em 250 mL de água desionizada, sob agitação constante, por 3 horas. O material modificado foi caracterizado por Espectroscopia no Infra-vermelho, utilizando um aparelho com transformada de Fourier (FTIR) (SANTOS et al., 2002).

Após modificação e caracterização do suporte modificado fez-se o estudo do efeito do pH, cinética de retenção dos íons metálicos, concentração do eluente, tempo de eluição, estudo da quantidade de VAS impregnado no suporte sólido, capacidade da fase sólida, efeitos do íons interferentes sobre a recuperação do íons metálicos, influência sobre o volume de amostra, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e determinação de Mn(II), Cu(II) e Zn(II) em soro fisiológico. A Tabela 9 retrata, segundo o autor, o limite de detecção e quantificação obtidos para o sistema XAD-7/VAS (SANTOS et al., 2002).

Tabela 9: Valores de Limite de Detecção (LD) e Quantificação (LQ) para o sistema XAD-7/VAS empregando FAAS (SANTOS et al., 2002).

Íon metálico	Limite de Detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Limite de Quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Mn(II)	32,0	105,0
Zn(II)	29,0	98,0
Cu(II)	10,0	35,0

Com base nos dados obtidos, o sistema XAD-7/VAS é eficiente para a separação e pré-concentração de Mn(II), Cu(II) e Zn(II) em amostras salinas, apresentando uma rápida cinética de reação para complexação dos íons metálicos (5 minutos). A desvantagem observada é a liberação do reagente orgânico do suporte quando se utiliza uma maior quantidade de amostra e maior tempo de contato devido à solubilidade o reagente em água (SANTOS et al., 2002).

O método foi aplicado em amostras de água do mar da cidade de Salvador, Bahia (Praia do Porto da Barra, Praia de Ondina e Praia do Rio Vermelho) e de solução fisiológica obtidas em farmácias da mesma cidade. Utilizou-se o método de adição de padrão, sendo que para 50 mL de amostra foram adicionados 5 μg de cada metal, a partir de uma solução

multielementar de Cu(II), Zn(II) e Mn(II) de concentração $50 \mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados obtidos estão de acordo com os valores estabelecidos pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), resolução 20 de 1986 (SANTOS et al., 2002).

SOUSA et al., (2007) estudaram a utilização da casca de coco verde como adsorvente na remoção de Pb(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) e Cu(II) em efluentes. Além da investigação sobre os tratamentos químicos dados à casca do coco, também foram estudados o efeito da granulometria e massa de adsorvente. Aos dados experimentais aplicou-se os modelos cinéticos de pseudo-primeira e -segunda ordens e o modelo de difusão intra-partícula. Os autores concluíram que o processo seguiu uma cinética de pseudo-segunda ordem e que a casca de coco verde, além de ser um resíduo agroindustrial biodegradável e de fonte renovável, pode ser uma alternativa viável de bioadsorvente, de baixo custo, para tratamento de efluentes industriais contendo metais tóxicos.

6. PARTE EXPERIMENTAL

6.1 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados, exceto o DPKSH, têm grau analítico (P.A.) de procedência *Merck* e suas soluções foram preparadas com água desionizada ou em etanol absoluto.

As soluções de DPKSH foram preparadas dissolvendo-se os cristais do ligante em etanol absoluto, devido à baixa solubilidade em água. Após a preparação do DPKSH, considerou-se a di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) como padrão primário (GARCIA-VARGAS et al., 1986).

Para o ajuste do pH das soluções de medida em 4,7 utilizou-se uma solução estoque de HAc ($1,5 \text{ mol L}^{-1}$) / NaAc ($1,5 \text{ mol L}^{-1}$). No estudo cinético e das isotermas as soluções preparadas continham HAc/NaAc (0,1/0,1) mol L^{-1} .

As especificações das resinas Amberlite XAD-2 e XAD-7 de procedência *Aldrich Chemical – Röhm and Hass* estão resumidas na Tabela 10 (ROHM AND HAAS COMPANY, 2006).

Tabela 10: Principais propriedades das resinas Amberlite XAD-2 e XAD-7.

Parâmetros gerais	Propriedades físicas da resina	
	XAD-2	XAD-7
Área específica ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	330	450
Volume médio do poro ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	0,976	1,140
Diâmetro médio do poro (Å)	90	80
Porosidade ($\text{cm}^3 \text{ cm}^{-3}$)	0,420	0,550
Densidade (g cm^{-3})	1,07	1,24

Para os estudos de eluição soluções de HNO_3 foram preparadas em diferentes concentrações, variando de $1,01 \times 10^{-4}$ a $1,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Com relação aos valores de pH lidos e ajustados no presente trabalho, adotou-se a representação como pH_{ap} (pH aparente) uma vez que as soluções de trabalho tinham solvente misto (etanol/água) (GAUBEUR, 2001).

Para o estudo da retenção/eluição e determinação da quantidade de íons Cu(II) foram analisadas águas naturais, diferentes amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar (A, B e C) e amostras sintetizadas em vidro, alumínio e alambique de cobre.

6.2 Instrumentação e acessórios

Utilizou-se um espectrofotômetro *HITACHI U-3000* e cubetas de quartzo de caminho óptico igual a 1,00 cm. Para medidas de pH utilizou-se um peagâmetro da *Metrohm*, modelo 654, e eletrodo de vidro combinado *Metrohm*, com referência $\text{Ag/AgCl (NaCl}_{\text{sat}})$.

Para o estudo da modificação da resina com o ligante, em bancada, utilizou-se mesa agitadora *TE 140 – Tecnal*, uma *Centrífuga Incibrás - Spin IV* e tubos de plástico para centrífuga com capacidade de 15 mL.

Para a padronização da solução de íons Cu(II) utilizou-se um aparelho da *Sargent-Slomin, electrolytic analyser*.

Utilizou-se uma coluna de vidro (1,5 cm de diâmetro interno e 15 cm de comprimento) preenchida com material sólido para o estudo da retenção e eluição de íons Cu(II) .

No sistema de análise por injeção em fluxo foram utilizados um injetor proporcional com temporização eletrônica da *Micronal Modelo B507*, uma bomba peristáltica (*Ismatec, modelo IPC-8*) e tubos de polietileno e *tygon* com diferentes diâmetros para a propulsão dos fluidos.

Para a pré-concentração/eluição de íons Cu(II) , em fluxo, foi empregada uma mini-coluna construída de polietileno (2 mm de diâmetro e 25 mm de comprimento) preenchida

com aproximadamente 300 mg de diferentes fases sólidas. Para a obtenção das medidas espectrofotométricas utilizou-se cubeta de quartzo *Hellma* (1 cm e 80 μ L de volume).

A Figura 10 apresenta alguns equipamentos utilizados nessa etapa.

(a)

(b)

(d)

(c)

Figura 10: Equipamentos utilizados no sistema de análise por injeção em fluxo. (a) injetor automático, (b) bomba peristáltica, (c) mini-coluna contendo a fase sólida e (d) cela de fluxo.

Por meio da técnica de Espectrometria de Absorção Atômica fez-se a determinação de íons Cu(II) em amostras comerciais e sintetizadas de aguardente de cana-de-açúcar, utilizando-se um Espectrômetro de Absorção Atômica com Chama (FAAS), modelo *AAS Vario 6 Tech Flame*.

A Tabela 11 apresenta os parâmetros instrumentais ajustados para esse estudo.

Tabela 11: Parâmetros instrumentais do FAAS utilizados nas determinações de cobre em aguardente.

Parâmetros Ópticos	Parâmetros de Integração	Chama
Elemento: Cu(II)	$t_{\text{lavagem}} = 5 \text{ s}$	Queimador: 100 mm
Corrente: 4 mA	$t_{\text{integração}} = 10 \text{ s}$	Altura da chama: 7 mm
$\lambda = 324,85 \text{ nm}$	$t_{\text{captação da amostra}} = 5 \text{ s}$	Chama: ar/acetileno
Slit: 0,8 nm	(a) Autozero = 10 s	Vazão: 70 L h^{-1}
Lâmpada de Catodo Oco	$t_{\text{delay}} = 2 \text{ s}$	Gas/Ox = 0,156

6.3 Limpeza da vidraria e acessórios

Considerando que o DPKSH adsorve na superfície do vidro, toda a vidraria e as cubetas de quartzo foram lavadas com solução de HNO_3 10%, seguido de água destilada e desionizada.

6.4 Lavagem da resina

O processo de lavagem do suporte sólido constitui uma etapa fundamental no início do projeto. A purificação desse material visa eliminar possíveis interferentes e/ou contaminantes presentes na resina, além de garantir que os sítios ativos estejam livres para facilitar a impregnação com o adsorbato. Na literatura foram encontrados diversos processos de lavagem

das resinas XAD-2 e XAD-7, utilizando alguns solventes como etanol, clorofórmio, metanol, ácido clorídrico entre outros (CASTRO, 2002; TEIXERIA, 2004; HUBBARD et al., 1998).

No presente trabalho pesou-se cerca de 10 g do material sólido e deixou-se em contato com 50 mL de HCl 0,1 mol L⁻¹, sob agitação constante por 10 minutos. Após esse tempo, filtrou-se a vácuo, recolheu-se em funil de Büchner com papel de filtro. As resinas foram lavadas com água desionizada até o filtrado apresentar pH no intervalo de 5 a 6. As resinas foram, a seguir, colocadas em um dessecador por um período de 4 dias, afim de eliminar a água adsorvida.

6.5 Síntese da di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH)

Como o DPKSH não está disponível comercialmente, foi necessário sintetizá-lo em laboratório de acordo com o procedimento descrito por GARCIA VARGAS et al., 1986.

Assim, quantidades equimolares de di-2-piridil cetona (50 g) e saliciloilhidrazida (41,7 g) foram misturadas em 800 mL de etanol absoluto e adicionaram-se 10 gotas de HCl concentrado. Nesse instante, obteve-se uma solução parda de aspecto transparente. A mistura foi mantida em refluxo durante 1 hora, a 60°C, em um balão de destilação com duas entradas, uma para o condensador de bolas, e a outra para um termômetro que fica mergulhado na mistura. Após o término do refluxo, obteve-se uma mistura de aspecto transparente e sua coloração passou de parda para amarela. Transferiu-se essa mistura para um béquer. Após resfriamento, adicionou-se água até uma razão 1:3 (volume de etanol: volume de água); cerca de 600 mL de água foram adicionados. Em seguida, gotas de solução de NaOH 1 mol L⁻¹ foram adicionadas de maneira a aumentar o pH para 5.

A mistura foi deixada em repouso por 24 horas para formação lenta dos cristais. A seguir, filtrou-se a vácuo e recolheram-se os cristais em funil de Büchner. Transferiu-se o conteúdo para um béquer e procedeu-se a recristalização dos cristais.

O DPKSH foi dissolvido em volume mínimo de etanol e, sob aquecimento ($\pm 60^{\circ}\text{C}$), fez-se a evaporação do solvente até aparecimento de um filme sobrenadante. A mistura foi deixada para resfriamento lento de forma a obter cristais puros e grandes.

A pureza do produto pode ser confirmada por meio de testes, como: espectro UV-Visível, infravermelho, espectro de massas, ponto de fusão, etc. O ponto de fusão foi determinado (172°C) e resultou concordante com o fornecido pela literatura (GAUBEUR, 2001). Além disso, o espectro UV-Visível em meio aquo-etanólico do DPKSH foi registrado e mostrou-se idêntico ao relatado na literatura (GAUBEUR, 2001; ANTONIO, 2003).

6.6 Curva analítica do DPKSH em pH_{ap} 4,7 em meio etanólico 3% (v/v)

Foram preparadas soluções de DPKSH em concentrações diferentes e regularmente distribuídas na faixa de interesse.

A partir de uma solução de DPKSH (massa molar: $318,33 \text{ g mol}^{-1}$) $5,19 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol 100%, prepararam-se soluções de diferentes concentrações da ordem de $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, em balão volumétrico de 10,0 mL em 3% (v/v) de etanol. Nas soluções de medida a concentração do tampão foi HAc/NaAc (0,1/0,1) mol L^{-1} (pH_{ap} 4,7).

A ordem de adição utilizada para o preparo das soluções foi DPKSH, tampão, etanol e água desionizada (v/v) e para o branco seguiu-se a mesma ordem sem adição do DPKSH.

Leituras de absorbância em 319 nm foram efetuadas para as soluções de DPKSH em diferentes concentrações.

6.7 Estudo cinético da modificação das resinas XAD-2 e XAD-7 com DPKSH em pH_{ap} 4,7 e meio etanólico 3% (v/v)

O estudo sobre a influência do tempo de agitação foi realizado para otimizar o método, encontrando “um tempo de agitação ótimo” para o contato do ligante DPKSH com as diferentes matrizes, XAD-2 e XAD-7.

Pesou-se cerca de 0,1 g da resina diretamente em tubos de plástico, de 15 mL de capacidade com tampa rosqueada.

Para o estudo cinético da adsorção de DPKSH em XAD-7 trabalhou-se com diferentes concentrações de DPKSH ($8,01 \times 10^{-6}$ a $1,04 \times 10^{-4}$) mol L⁻¹ e para o contato do adsorbato com a XAD-2 utilizou-se a concentração de $4,05 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

As soluções (amostra e branco) foram preparadas em balões volumétricos aferidos de 10,0 mL. Para o preparo das soluções de DPKSH, utilizou-se solução tampão HAC/NaAc (0,1/0,1) mol L⁻¹ para pH_{ap} 4,7 e 3% de etanol (v/v). A ordem de adição foi a mesma da curva analítica; DPKSH, tampão, etanol e água desionizada. Antes de colocar a solução de DPKSH em contato com a resina, seu espectro foi obtido, para a determinação da absorbância no tempo zero e obtenção da concentração analítica do adsorbato (DPKSH).

Alíquotas de 10 mL da solução de DPKSH foram transferidas para cada tubo plástico já contendo 0,1 g de resina. Da mesma maneira para o branco, os mesmos componentes foram utilizados nas mesmas proporções, com exceção do DPKSH. Os tubos (amostra e branco) eram colocados em uma mesa agitadora (TE 140 – Tecnal), com velocidade de agitação mantida constante. Os tubos com solução e a resina foram fixados na posição horizontal, com auxílio de uma fita adesiva. A temperatura do laboratório foi mantida constante (25 ± 1)°C, por meio de um aparelho de ar condicionado. Terminado o tempo de contato programado entre a resina e o ligante, o tubo contendo a mistura era colocado em uma centrífuga, durante 5 minutos, para separar o sólido (resina) do líquido sobrenadante (DPKSH não adsorvido).

Dos tubos de plástico contendo o material em estudo eram retiradas alíquotas do sobrenadante de ambos os frascos, amostra e branco, e em seguida colocadas em cubetas de quartzo para que as medidas espectrofotométricas fossem realizadas.

Ao colocar certa massa conhecida e fixa da resina (0,1 g) em contato com o adsorbato numa concentração conhecida, sob agitação, num determinado pH, pode-se calcular a concentração de DPKSH adsorvida considerando-se a diferença entre a concentração inicial e a concentração resultante na solução sobrenadante. Leituras de absorbância em 319 nm foram efetuadas para soluções obtidas após diferentes tempos de contato.

6.8 Isotermas de adsorção dos sistemas DPKSH/XAD-2 e DPKSH/XAD-7

Para gerar os dados experimentais da isoterma de adsorção trabalha-se com quantidade conhecida de adsorvente que é colocada em contato com o adsorbato (DPKSH) em tempo de contato pré-definido no estudo cinético e temperatura constante. Admite-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície do adsorvente.

Em tubos de plástico já contendo cerca de 0,1 g de XAD-2 foram colocadas alíquotas de 10 mL de solução de DPKSH variando de $5,01 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ a $5,05 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Os diversos tubos foram deixados sob agitação constante durante 24 horas à temperatura controlada de $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$. Após o tempo de contato e centrifugação, a absorbância no correspondente comprimento de onda analítico (319 nm) era obtida para o sobrenadante e a concentração de equilíbrio do DPKSH calculada a partir da respectiva curva analítica.

Aproximadamente a mesma massa de XAD-7 (0,1 g) também foi colocada em contato com soluções de DPKSH variando de $5,01 \times 10^{-6}$ a $1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, utilizando solução tampão HAc/NaAc (0,1/0,1) mol L⁻¹ para pH_{ap} 4,7. Estas soluções foram preparadas a partir da solução estoque de DPKSH $5,06 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. A ordem de adição foi a mesma da curva

analítica; DPKSH, tampão, etanol 3% (v/v) e água desionizada. Os diversos tubos foram deixados sob agitação constante durante 10 minutos à temperatura controlada de $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Após o tempo de contato definido para cada condição, centrifugou-se a mistura e a absorbância no correspondente comprimento de onda analítico era obtida para o sobrenadante e a concentração de equilíbrio do DPKSH foi calculada.

6.9 Variação da massa de XAD-7 em contato com solução de DPKSH em pH_{ap} 4,7 e meio etanólico 3% (v/v)

Para confirmar a relação da massa de DPKSH adsorvida por grama de resina fez-se o estudo da variação da quantidade do adsorvente em contato com o ligante visando verificar se a capacidade de adsorção do sistema XAD-7/DPKSH será mantida ou até uma possibilidade de utilização de razões diferenciadas entre a fase sólida/fase líquida.

Em tubos plásticos foram adicionadas diferentes massas de XAD-7 (0,05; 0,1; 0,2; 0,25; 0,3 e 0,5) g. As soluções foram preparadas contendo DPKSH $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, pH_{ap} 4,7 e etanol 3% (v/v). O branco continha solução tampão HAc/NaAc (0,1/0,1) mol L^{-1} , 3% de etanol (v/v) e água desionizada.

Antes de colocar 10 mL de solução de DPKSH em contato com a XAD-7, o espectro foi obtido, para a determinação da absorbância no tempo zero e obtenção da concentração analítica do adsorbato (DPKSH).

Os tubos (amostra e branco) contendo a resina e a solução de contato eram colocados em uma mesa agitadora e fixados na posição horizontal com fita adesiva. O tempo de contato do sistema adsorvente/adsorbato foi de 10 minutos, considerando a temperatura de $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ e a velocidade de agitação constante. A mistura foi centrifugada para separar a fase sólida (XAD-7) do líquido sobrenadante (DPKSH).

As leituras de absorbância em 319 nm eram feitas diretamente com os sobrenadantes. O valor de absorbância encontrado no sobrenadante corresponde ao DPKSH que não foi adsorvido, ou seja, à concentração do equilíbrio. Assim, pode-se calcular a concentração de DPKSH adsorvida considerando-se a diferença entre a concentração inicial e a concentração resultante na solução sobrenadante.

Em seguida, pesou-se 0,9 g de XAD-7 e adicionou-se alíquotas contendo 25 mL de solução de DPKSH $1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em pH_{ap} 4,7, sob agitação e temperatura constantes, durante 10 minutos.

Terminado o tempo de contato entre a fase sólida e o ligante, o tubo contendo a mistura era centrifugado durante um intervalo de tempo de 5 minutos, para separar o sólido (XAD-7) do líquido sobrenadante (DPKSH não adsorvido). Alíquotas do sobrenadante tiveram as medidas espectrofotométricas realizadas em 319 nm.

6.10 Estudo da eluição do DPKSH adsorvido em XAD-7

Para verificar a possibilidade do uso sucessivo da resina modificada fez-se o estudo da eluição do DPKSH adsorvido em XAD-7. Assim, utilizou-se água desionizada e HNO₃ em diferentes concentrações ($1,01 \times 10^{-2}$; $1,02 \times 10^{-3}$ e $1,01 \times 10^{-4}$) mol L⁻¹.

Para a etapa de modificação do material sólido, alíquotas de 10 mL de soluções de DPKSH $1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, em pH_{ap} 4,7 e etanol 3% (v/v) foram preparadas e colocadas em contato com 0,3 g da fase sólida, sob agitação e temperatura constantes, durante 10 minutos.

A seguir, descartou-se o sobrenadante e ao tudo de plástico contendo a XAD-7/DPKSH, adicionou-se 10 mL do eluente. O sistema foi mantido em contato por 10 minutos, sob agitação e temperatura constantes.

Terminado o tempo de contato, retirou-se uma alíquota de 5 mL do sobrenadante, adicionou-se solução tampão HAc/NaAc (0,1/0,1) mol L⁻¹ (pH_{ap} 4,7), 3% de etanol (v/v) e

completou-se o volume do balão (10,0 mL) com água desionizada. Este processo de eluição foi repetido mais de cinco vezes para cada eluente.

Em seguida, foi realizada uma leitura de absorvância, em 319 nm, onde o branco continha todos os reagentes, exceto o DPKSH. O valor obtido foi corrigido pelo fator de diluição, ($\text{Concentração} \times 10/5$).

Assim, o processo total envolveu a eluição com seis alíquotas (10 mL) de eluente e foi feito em duplicata.

6.11 Curva analítica do Cu(II)/DPKSH em pH_{ap} 4,7 e etanol 3% (v/v)

A partir de uma solução estoque de Cu(II) $2,80 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, prepararam-se soluções de diferentes concentrações entre 10^{-6} e $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, contendo 3% de etanol (v/v), DPKSH $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e HAc/NaAc (0,1/0,1) mol L^{-1} (pH_{ap} 4,7). A absorvância das soluções de Cu(II)/DPKSH foi medida em 382 nm. A ordem de adição utilizada para o preparo das soluções foi Cu(II), DPKSH, tampão, 3% etanol (v/v) e água desionizada e para o branco seguiu-se a mesma ordem sem adição de solução de cobre.

6.12 Estudo cinético da adsorção de íons Cu(II) em XAD-7

Os estudos sobre a influência do tempo de agitação e a capacidade de adsorção foram realizados para o sistema Cu(II)/XAD-7, afim de verificar o “tempo de agitação ótimo” e massa adsorvida do íon metálico por grama do adsorvente.

Para o estudo cinético da adsorção de íons Cu(II) em XAD-7 ($\sim 0,1 \text{ g}$), sem modificação, trabalhou-se com solução de íons Cu(II) $2,26 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

As soluções (amostra e branco) foram preparadas em balões volumétricos aferidos de 10,0 mL. Para o preparo das soluções de Cu(II), utilizou-se solução tampão HAc/NaAc

(0,1/0,1) mol L⁻¹ para pH_{ap} 4,7 e 3% de etanol (v/v). A ordem de adição foi a mesma da curva analítica; tampão, etanol e água desionizada.

Alíquotas de 10 mL da solução de Cu(II) foram transferidas para cada tubo plástico já contendo 0,1 g de resina. Da mesma maneira para o branco, os mesmos componentes foram utilizados nas mesmas proporções, com exceção do cobre.

Os tubos (amostra e branco) eram colocados em uma mesa agitadora com velocidade de agitação mantida constante, em diferentes tempos. A temperatura do laboratório foi mantida em (25 ± 1)°C.

Terminado o tempo de contato programado entre a resina e o íons metálicos, o tubo contendo a mistura era colocado em uma centrífuga, durante 5 minutos, para separar o sólido (resina) do líquido sobrenadante (íons cobre não adsorvidos).

Após a centrifugação, eram retiradas alíquotas de 5 mL do sobrenadante e transferidas para um balão volumétrico de 10,0 mL. A solução final resultou em DPKSH $1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e 3% de etanol (v/v). A presença de tampão na solução original de contato com a resina dispensou nova adição. O branco continha solução de DPKSH $1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, tampão HAc/NaAc (0,1/0,1) mol L⁻¹ para pH_{ap} 4,7 e 3% de etanol (v/v). Foram realizadas leituras de absorbância e o valor obtido foi corrigido pelo fator de diluição, (Concentração × 10/5).

Com o intuito de avaliar diferentes massas de XAD-7 (0,05; 0,1; 0,2; 0,25 e 0,5) g em contato com solução de Cu(II) $2,26 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ aplicou-se o mesmo método.

6.13 Estudo da retenção de íons Cu(II) em XAD-7/DPKSH

Para avaliar a capacidade de retenção de íons Cu(II) pela resina modificada fez-se, inicialmente, o estudo da variação da massa da XAD-7/DPKSH em contato com alíquotas de 10 mL da solução de íons Cu(II), $2,26 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, em pH_{ap} 4,7. As soluções de íons Cu(II) foram transferidas para cada tubo contendo diferentes massas de XAD-7/DPKSH (0,05; 0,1;

0,2; 0,25; 0,3 e 0,5) g e deixadas em contato com o adsorvente por 10 minutos, sob agitação constante. A temperatura do laboratório foi mantida em $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$.

Depois da centrifugação eram retiradas alíquotas de 5 mL do sobrenadante e transferidas para um balão volumétrico de 10,0 mL. A essa solução adicionou-se DPKSH $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e 3% de etanol (v/v). A presença de tampão na solução original de contato com a resina dispensou nova adição. O branco continha DPKSH $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, tampão HAc/NaAc (0,1/0,1) mol L^{-1} para $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$ e 3% de etanol (v/v). Foram realizadas leituras de absorbância e o valor obtido foi corrigido pelo fator de diluição, $(\text{Concentração} \times 10/5)$.

Em seguida, trabalhou-se com diferentes concentrações de íons Cu(II) (0,098; 0,23; 0,56; 1,12; 2,79 e 3,50) $\times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e uma massa definida de XAD-7/DPKSH. Assim, alíquotas de 10 mL de soluções de Cu(II) foram deixadas em contato por 10 minutos, com 0,3 g de XAD-7/DPKSH. Após o contato resina/Cu(II) o mesmo procedimento foi adotado como descrito no parágrafo anterior.

6.14 Estudo da eluição de íons Cu(II) retidos no sistema XAD-7/DPKSH

No estudo da eluição de íons Cu(II) retidos em XAD-7/DPKSH avaliou-se o efeito da concentração do eluente e a variação do tempo de eluição. Inicialmente, fez-se o estudo das diferentes concentrações do eluente HNO_3 $1,01 \times 10^{-3}$, $1,01 \times 10^{-1}$; $3,01 \times 10^{-1}$; e $1,01 \text{ mol L}^{-1}$ em contato com o sistema XAD-7/DPKSH/Cu(II).

Alíquotas de 10 mL de soluções de Cu(II) $9,79 \times 10^{-6}$ e $2,26 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, tampão HAc/NaAc (0,1/0,1) mol L^{-1} ($\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$) foram deixadas em contato por 10 minutos com 0,3 g de XAD-7/DPKSH, sob agitação e temperatura constantes. Após o período de tempo, centrifugou-se a mistura e o sobrenadante foi descartado. A seguir, adicionou-se 10 mL do eluente e deixou-se em contato por 10 minutos sob agitação constante. Alíquotas de 3 mL do sobrenadante foram transferidas para um balão volumétrico de 10,0 mL onde adicionou-se

solução de DPKSH ($1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹), solução tampão HAc/NaAc (0,1/0,1) mol L⁻¹, 3% de etanol (v/v) e completou-se o balão com água desionizada. O branco continha solução de DPKSH $1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, tampão HAc/NaAc (0,1/0,1) mol L⁻¹ e 3% de etanol (v/v). Em seguida, foram realizadas leituras de absorbância, em 382 nm, e o valor da concentração foi corrigido pelo fator de diluição, (Concentração $\times 10/3$).

Depois de avaliar a melhor concentração do eluente fez-se o estudo da variação do tempo de contato 10, 30 e 60 minutos entre o eluente e a fase sólida XAD-7/DPKSH. As demais condições experimentais foram constantes.

6.15 Estudo, em coluna de vidro, da retenção de íons Cu(II) em XAD-7/DPKSH

A avaliação da retenção/eluição de íons Cu(II) em XAD-7/DPKSH em coluna de vidro foi realizada para verificar o comportamento do sistema XAD-7/DPKSH/Cu(II) simulando uma condição intermediária entre a bancada e o método em fluxo.

Assim, fez-se um estudo preliminar da retenção e eluição de íons Cu(II) na resina XAD-7 modificada com DPKSH (~ 0,3 g), em coluna de vidro representada na Figura 11.

Trabalhou-se com 10 mL e 1 L de solução de Cu(II) e concentrações respectivamente iguais a $1,01 \times 10^{-5}$ e $1,01 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. Após retenção dos íons cobre (vazão = 0,33 mL min⁻¹), fez-se a eluição com 10,0 mL de HNO₃ 0,3 mol L⁻¹.

Alíquotas de 3 mL do eluído foram transferidas para um balão volumétrico de 10,0 mL onde adicionou-se solução de DPKSH ($1,04 \times 10^{-4}$) mol L⁻¹, solução tampão HAc/NaAc (0,1/0,1) mol L⁻¹, 3% de etanol (v/v) e completou-se o volume do balão com água desionizada.

As leituras de absorbância em 382 nm foram, então, efetuadas contra o branco contendo solução de DPKSH $1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, tampão HAc/NaAc (0,1/0,1) mol L⁻¹ e 3%

de etanol (v/v). O valor da concentração foi corrigido pelo fator de diluição, (Concentração $\times$ 10/3).

Figura 11: Coluna de vidro preenchida com XAD-7/DPKSH utilizada para o estudo da pré-concentração/eluição de íons Cu(II).

6.16 Sistema de análise em fluxo para retenção e determinação de íons Cu(II) em amostras sintéticas e de aguardente de cana-de-açúcar

Para o desenvolvimento do método espectrofotométrico em fluxo, propôs-se um arranjo experimental conforme a Figura 12. Este sistema foi empregado para avaliar a retenção de íons Cu(II) na fase sólida.

Na posição do injetor (a) ilustrada na Figura 12 (I), a amostra é transportada através da mini-coluna, conhecida como fase estacionária, contendo aproximadamente 300 mg do material sólido, XAD-7/DPKSH ou XAD-7. A amostra fluiu pela mini-coluna durante 90 segundos (tempo de retenção da amostra na fase sólida).

Terminado o tempo de pré-concentração, a posição do injetor foi alterada para (b), Figura 12 (II), onde se procedeu a etapa de eluição, utilizando-se como eluente HNO_3 0,05 mol L^{-1} , durante 20 segundos (tempo de eluição).

Figura 12: Esquema do sistema em fluxo para retenção/eluição de íons Cu(II) em minicolumna contendo fase sólida. **A**: amostra, **E**: eluente (HNO_3 0,05 mol L^{-1}), **R**: reagente (DPKSH $1,04 \times 10^{-4}$ mol L^{-1}) + tampão (HAc/NaAc 0,3/0,3 mol L^{-1}) e 3% etanol (v/v), **col**: coluna contendo resina, **D**: detector (espectrofotômetro, 382 nm), **B**: bobina e **W**: descarte.

Neste caminho, em direção à cela de fluxo do espectrofotômetro (D), adicionou-se o reagente (R) contendo solução de DPKSH $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, tampão HAc/NaAc (0,3/0,3)

mol L⁻¹, etanol 3% (v/v) e água desionizada. O tamanho da bobina (B) foi estudado e adotou-se 50 cm. Em seguida, foi realizada uma leitura de absorbância, em 382 nm.

Parâmetros tais como vazão do analito, eluente e reagente, concentração do eluente (HNO₃), estudo do tempo de pré-concentração e de eluição, comprimento da bobina de mistura, pH_{ap}, material adsorvente foram avaliados. Com os parâmetros ajustados construiu-se a curva analítica variando a concentração de íons Cu(II) de $5,05 \times 10^{-9}$ a $1,05 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e avaliou-se a repetibilidade, frequência de amostragem, limite de detecção e volume de *breakthrough*.

Três amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar foram utilizadas para detecção e determinação de íons Cu(II). Assim, em balão de 100 mL adicionou-se alíquota de 15 mL de cada amostra (A, B e C), tampão HAc/NaAc (0,1/0,1) mol L⁻¹ (pH_{ap} 4,7) e completou-se com água desionizada.

Para efeito de comparação as determinações de Cu(II) foram efetuadas também com o método espectrofotométrico direto. Para isto, em balão volumétrico de 10,0 mL adicionou-se na seqüência, 1,3 mL de pinga, solução de DPKSH $1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e tampão HAc/NaAc (0,1/0,1) mol L⁻¹ (pH_{ap} 4,7). Para o branco seguiu-se a mesma ordem sem adição da aguardente. Os valores de absorbância foram obtidos em 382 nm.

6.17 Determinação da concentração de íons Cu(II) em amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

A técnica de Absorção Atômica com Chama, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*, é utilizada para análises elementares em níveis de mg L⁻¹ (ppm), de elementos metálicos em ampla variedade de amostras (águas, materiais biológicos, clínicos, ambientais, etc). A

instrumentação necessária inclui fonte de radiação (lâmpada de catodo oco – HCL, *Haloow Cathode Lamp*), atomizador (chama), monocromador, detector e processador.

Aplicando-se o método de adição de padrão, seis alíquotas de 8 mL de cada amostra (A, B e C) receberam adições de 100, 200, 400, 600, 800 e 1200 μL de solução de íons Cu(II) , partindo-se de solução estoque de 50 mg L^{-1} e em seguida completou-se o sistema com água desionizada até o volume de 10 mL. A faixa de concentração adicionada de íons Cu(II) nas amostras variou de 0,5 a $6,0 \text{ mg L}^{-1}$. As leituras foram realizadas em triplicata. Essas soluções foram submetidas à técnica de Absorção Atômica com Chama e as leituras foram realizadas no comprimento de onda de 324,85 nm e o valor obtido foi corrigido pelo fator de diluição, $(\text{Concentração} \times 10/8)$.

6.18 Processo de destilação da aguardente de cana-de-açúcar em diferentes materiais

Com o objetivo de avaliar a concentração de íons Cu(II) no processo de fabricação de aguardente de cana-de-açúcar, fez-se um estudo preliminar da destilação do mosto fermentado em diferentes materiais: vidro, alumínio e cobre.

A Figura 13 apresenta os equipamentos utilizados para o processo de fermentação do caldo de cana e destilação do fermentado (mosto). A primeira etapa do processo de síntese corresponde à fermentação alcoólica do caldo de cana-de-açúcar realizado pelas enzimas presentes em certos microorganismos denominados fermentos ou leveduras alcoólicas. A levedura alcoólica mais conhecida é o “fermento de cerveja” classificada como *Saccharomyces cerevisiae*. Assim colocou-se em um tanque de aço inoxidável, Figura 13 (a), um volume de 50 L de caldo de cana-de-açúcar e 2,3 kg de fermento biológico, sob agitação constante por 6 h de contato, mantendo a temperatura em $36,5^{\circ}\text{C}$.

(a)

Mosto

(b)

Cachaça

(c)

Cachaça

(d)

Figura 13: Equipamentos utilizados na síntese da aguardente de cana-de-açúcar em diferentes materiais, (a) tanque de aço inoxidável, (b) vidro; (c) alumínio e (d) alambique de cobre.

O tanque utilizado tem acessórios acoplados de forma a permitir a medida de temperatura, pressão e agitação. Após o término da fermentação, partiu-se para a segunda etapa que corresponde ao processo de destilação. Fez-se a destilação da cachaça utilizando-se materiais diferentes (b) vidro, (c) alumínio e (d) cobre para verificar a possível existência de íons Cu(II). Para ambos os materiais utilizados, utilizou-se de 500 mL do fermentado (mosto) e o pH encontrado foi 4,0.

As amostras obtidas foram estudadas com aplicação no sistema de análise por injeção em fluxo. Assim, em balão de 100 mL adicionou-se alíquota de 15 mL de cada amostra, tampão HAc/NaAc (0,1/0,1) mol L⁻¹ (pH_{ap} 4,7) e completou-se com água desionizada.

As amostras foram injetadas no fluxo passando pela mini-coluna contendo XAD-7/DPKSH durante 90 segundos. Terminado o tempo de pré-concentração, procedeu-se a etapa de eluição durante 20 segundos, utilizando-se HNO₃ 0,05 mol L⁻¹. No caminho em direção ao detector, adicionou-se o reagente (R) contendo solução de DPKSH $1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, tampão HAc/NaAc (0,3/0,3) mol L⁻¹, etanol 3% (v/v) e água desionizada. Em seguida, foi realizada uma leitura de absorbância, em 382 nm.

Para efeito de comparação determinou-se a concentração de íons Cu(II) por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS). Alíquotas de 2,5 mL dos destilados obtidos receberam adição de volumes diferentes de solução de Cu(II), contendo 100, 200, 400, 600, 800 e 1000 µL e em seguida completou-se o sistema com água desionizada até o volume de 10 mL. Partiu-se de solução estoque de íons Cu(II) de 50 mg L⁻¹. As leituras foram realizadas no comprimento de onda de 324,85 nm e o valor obtido foi corrigido pelo fator de diluição, (Concentração × 10/2,5).

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1 Características espectrais do DPKSH em pH_{ap} 1, 4,7 e 12 em meio 3% de etanol (v/v)

Considerando que o DPKSH apresenta absorção molecular a espectrofotometria pode ser utilizada para estudar a adsorção na superfície das resinas Amberlite XAD-2 e XAD-7. Tal determinação baseia-se na comparação entre as concentrações de DPKSH, presentes numa solução etanólica 3% (v/v), antes e após o contato (sob agitação) com a resina.

Para este estudo deve-se, então, conhecer previamente as características espectrais do DPKSH no meio reacional. Uma vez conhecidas estas características (região espectral de absorção e comprimento de onda analítico), a curva analítica do DPKSH deve ser determinada. O espectro de absorção do DPKSH $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, em solução aquosa contendo 3% de etanol (v/v), foi registrado em diferentes valores de pH_{ap} (1, 4,7 e 12). Como se pode observar na Figura 14, o DPKSH apresenta em pH_{ap} 1 duas bandas de absorção com máximos em 265 e 343 nm. Em pH_{ap} 4,7 os máximos ocorrem em 306 e 319 nm e em pH_{ap} 12 em 304 e 363 nm.

O diagrama de distribuição (α versus pH) para as diferentes espécies de DPKSH, apresentado no item 2.1, Figura 3, mostra que em valores de pH abaixo de 2,7 tem-se a predominância da espécie protonada (RNH^+), enquanto que em valores de pH entre 4 e 7 predomina a espécie neutra (RN). E para valores de pH superiores a 8 ocorre a predominância da espécie aniônica (RO^-). Estas diferentes espécies explicam a obtenção dos diferentes espectros apresentados na Figura 14.

Como um dos objetivos deste projeto é realizar a retenção de íons metálicos na fase sólida modificada com o ligante, a modificação da resina será feita com solução de DPKSH em pH 4,7 e considera-se que predomina a espécie RN.

Figura 14: Espectros de absorção de soluções de DPKSH em 3% de etanol (v/v) com pH_{ap} : a = 1 (HCl); b = 4,7 (HAc/NaAc); c = 12 (NaOH); DPKSH $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

7.2 Obtenção da curva analítica do DPKSH, em pH_{ap} 4,7 e meio etanólico 3 % (v/v)

A Figura 15 apresenta os espectros de absorção de soluções de DPKSH em diferentes concentrações, pH_{ap} 4,7 e meio 3% etanólico (v/v) e a Figura 16 se refere à curva analítica com valores de absorbância medidos em 319 nm. Observa-se uma faixa de linearidade (lei de Beer) para a absorbância em função da concentração de DPKSH na faixa de $(0,507 \text{ a } 5,09) \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Aplicando-se o método dos mínimos quadrados (regressão linear), obteve-se o coeficiente linear da reta como $(-2,9 \pm 0,6) \times 10^{-2}$, o coeficiente angular, que corresponde à absorvidade molar do DPKSH $(1,98 \pm 0,02) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e o coeficiente de correlação 0,9996. Pela regressão linear obteve-se uma correlação da absorbância *versus* concentração de DPKSH, em 3% de etanol/água (v/v) em pH_{ap} 4,7 (319 nm), representada pela Equação [16]:

$$A = 1,98 \times 10^4 \times C_{\text{DPKSH}} - 0,0293 \quad [16]$$

Figura 15: Espectros de absorção do DPKSH em pH_{ap} 4,7 e 3% etanol (v/v). DPKSH: a) $5,07 \times 10^{-6}$; b) $1,00 \times 10^{-5}$; c) $2,02 \times 10^{-5}$; d) $3,03 \times 10^{-5}$; e) $4,04 \times 10^{-5}$; f) $5,05 \times 10^{-5}$ (mol L⁻¹).

Figura 16: Curva analítica do DPKSH em meio etanólico 3% (v/v), em pH_{ap} 4,7, $\lambda_{\text{analítico}} = 319$ nm.

7.3 Estudo cinético dos sistemas XAD-2/DPKSH e XAD-7/DPKSH, em pH_{ap} 4,7 e 3% de etanol (v/v)

A adsorção é um processo no qual substâncias presentes em solução são captadas em uma interface apropriada, ou seja, há uma transferência seletiva de um ou mais solutos de uma fase fluida para uma fase sólida. Em geral, a adsorção inclui a acumulação de moléculas de soluto em uma interface, neste caso, líquido-sólido.

A cinética de adsorção é determinada para estabelecer o tempo de contato apropriado entre o adsorvente e o adsorbato para uma adsorção máxima. Esse estudo proporciona a informação necessária para o planejamento de sistemas em escala piloto e industrial.

Para uma análise mais completa dos resultados devem-se considerar as propriedades das resinas XAD-2 e XAD-7. Estas pertencem a duas classes diferentes de polaridade, sendo a XAD-7 uma resina com polaridade intermediária (éster acrílico) e a XAD-2 (divinilbenzeno) um material apolar (ROHM AND HAAS COMPANY, 2006).

Considerando que o DPKSH apresenta grupos polares na molécula existe uma interação mais favorável desta com a XAD-7 (polar) do que com a XAD-2 (apolar).

Para o estudo cinético da adsorção de DPKSH em XAD-7 trabalhou-se com diferentes concentrações de DPKSH variando de $(8,01 \times 10^{-6}$ a $1,04 \times 10^{-4})$ mol L⁻¹ e para o contato do adsorbato com a resina XAD-2 utilizou-se solução de DPKSH $4,05 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

As Figuras 17 (I) e 17 (II) representam os espectros de absorção das alíquotas das soluções sobrenadantes de DPKSH (solute não adsorvido), conforme o tempo da agitação (0, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360 e 1440) minutos, a $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$, em contato respectivamente com as fases sólidas XAD-2 e XAD-7. Partiu-se de concentração inicial de DPKSH $4,05 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em contato com ambas as resinas.

Figura 17: Alguns espectros de absorção da solução de DPKSH $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$, após o respectivo tempo, em minutos (a: 0; b: 10; c: 20; d: 60, e: 180, f: 240; g: 300; h: 1440) de contato com as resinas da série Amberlite XAD-2 (I) e XAD-7 (II).

Observa-se que a absorbância dessas soluções diminui com o aumento do tempo de contato, o que permite concluir que a adsorção ocorre, provocando a diminuição da concentração de DPKSH no sobrenadante. Quanto maior o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato maior se tornou a adsorção.

A partir dos valores de absorbância lidos em 319 nm, pode-se calcular a concentração de DPKSH residual no sobrenadante após o contato com aos materiais sólidos, XAD-2 e XAD-7. Subtraindo-se do valor inicial da concentração do DPKSH tem-se a concentração de DPKSH retido e a partir deste chega-se à massa adsorvida e que, por sua vez, é normalizada para 1 g de resina.

A Figura 18 mostra a variação da massa adsorvida de DPKSH por grama do adsorvente em função do tempo. Observa-se claramente a variação da quantidade (g) de DPKSH adsorvida por grama de resina em função do tempo. Tem-se um acréscimo muito rápido da massa adsorvida de DPKSH em XAD-7 durante os primeiros 5 minutos do que em XAD-2. Além disso, adsorção máxima que se refere a um valor mínimo de absorbância

corresponde a um tempo de contato XAD-7/DPKSH inferior a 1 hora, e para o sistema XAD-2/DPKSH notou-se que 5 horas não foram suficientes para a resina alcançar a saturação com a adsorção de DPKSH.

Figura 18: Variação de massa de DPKSH adsorvida por grama de XAD-2 e XAD-7 em função do tempo. DPKSH $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $m_{\text{resina}} = 0,1 \text{ g}$; etanol (3%) (v/v); $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$.

Para esta condição de trabalho (concentração inicial de DPKSH $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$), a fase sólida adsorveu aproximadamente $6,0 \times 10^{-4} \text{ g DPKSH g}^{-1}$ de XAD-2 e $3,93 \times 10^{-3} \text{ g DPKSH g}^{-1}$ de XAD-7.

Para efeito de comprovação, o sistema XAD-2/DPKSH foi também deixado em contato por 24 horas, mas foi observado que o sistema não atinge a saturação, evidenciando uma cinética lenta. O resultado encontrado para esse tempo de contato foi de $1,25 \times 10^{-3} \text{ g DPKSH g}^{-1}$ de XAD-2. O contrário ocorreu com o sistema XAD-7/DPKSH onde o tempo de contato que levou à saturação foi inferior a 1 hora, para soluções diluídas de DPKSH ($4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e 10 minutos para soluções mais concentradas ($1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$).

Em relação à estrutura física dos adsorventes, XAD-2 e XAD-7, tem-se que a área de superfície da XAD-7 ($450 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) é maior do que a da XAD-2 ($330 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) favorecendo naturalmente uma maior capacidade adsorptiva. O fato é que na maioria dos casos a adsorção aumenta com o aumento da área de superfície do adsorvente e observou-se o mesmo fenômeno por meio da massa adsorvida de DPKSH em cada resina, Figura 18.

Para examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção, tais como transferência de massa na solução e possível interação química, vários modelos são empregados para interpretar os dados experimentais. Uma boa correlação dos dados cinéticos revela o possível mecanismo de adsorção.

Com a finalidade de conhecer algumas características sobre a cinética de adsorção do DPKSH nas resinas XAD-2 e XAD-7, os dados experimentais obtidos no estudo cinético foram aplicados a três modelos cinéticos: pseudo-primeira e –segunda ordens e difusão intra-partícula.

A fim de investigar o mecanismo de adsorção em sistemas sólido-líquido, o modelo de *Langergren* foi ajustado aos dados experimentais e permitiu a quantificação da constante de pseudo-primeira ordem (k_1) e da massa máxima adsorvida de DPKSH por grama de resina ($q_{max,calc}$). Aplicou-se o modelo de *Langergren*, que considera a Equação [11], item 4.8:

$$\log (q_{max} - q_t) = \log q_{max,calc} - \frac{k_1}{2,303} t \text{ aos dados experimentais dos sistemas XAD-2/DPKSH e}$$

XAD-7/DPKSH.

Os parâmetros das regressões lineares empregando esse modelo e a curva linear foram obtidos com auxílio do *software Jandel Sigma Plot 3.0*, com aplicação direta dos dados experimentais à Equação [11]. Os resultados estão apresentados na Tabela 12, considerando concentração inicial de DPKSH $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, em contato com as resinas XAD-2 e XAD-7.

Tabela 12: Parâmetros das regressões lineares determinados empregando o modelo de pseudo-primeira ordem.

Adsorvente / Adsorbato (0,1 g / $4,05 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹)	Pseudo-primeira ordem	r ²
	Equação	
XAD-2	$\log (q_{max} - q_t) = -2,9310 - 8,457 \times 10^{-4} \times t$	0,9975
XAD-7	$\log (q_{max} - q_t) = -2,8016 - 1,10 \times 10^{-2} \times t$	0,9810

A Tabela 12 revela que somente o sistema XAD-2/DPKSH apresentou excelente ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem, conforme mostra a Figura 19 (a), que representa $\log (q_{max} - q_t)$ em função de t . Os parâmetros obtidos para o sistema XAD-2/DPKSH foram $k_1 = (1,95 \pm 0,01) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ e $q_{max,calc} = (1,17 \pm 0,02) \times 10^{-3} \text{ g DPKSH g}^{-1} \text{ XAD-2}$. Para o sistema XAD-7/DPKSH não houve ajuste adequado ao modelo de pseudo-primeira ordem.

Os dados experimentais foram também aplicados ao modelo de pseudo-segunda ordem que tem como base uma relação linear entre (t/q_t) versus t segundo à Equação [13], item 4.8:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{max,calc}^2} + \frac{1}{q_{max,calc}} t. \text{ Por meio da regressão linear foram calculados o coeficiente}$$

angular que representa a massa máxima adsorvida por grama de resina ($q_{max,calc}$) e o coeficiente linear, a partir do qual pode-se calcular a constante de pseudo-segunda ordem (k_2).

Os resultados obtidos para o sistema XAD-2/DPKSH não mostraram um ajuste adequado ao modelo de pseudo-segunda ordem ($r^2 < 0,90$). Para o sistema XAD-7/DPKSH os dados experimentais mostraram excelente ajuste, Figura 19 (b), ao modelo de pseudo-segunda ordem, sendo $q_{max,calc} = (3,94 \pm 0,02) \times 10^{-3} \text{ g DPKSH g}^{-1} \text{ XAD-7}$, $k_2 = (45,6 \pm 0,01) \text{ min}^{-1} \text{ g XAD-7 g}^{-1} \text{ DPKSH}$ e o coeficiente de correlação (r^2) obtido foi 0,9998. Nesse caso, observa-

se excelente concordância com o valor experimental ($3,93 \times 10^{-3}$ g DPKSH g^{-1} XAD-7) encontrado após 1 hora de contato.

Figura 19: a) Logaritmo de $(q_{max} - q_t)$ em função de tempo de contato entre XAD-2 e DPKSH. b) Relação do tempo e massa adsorvida em função do tempo de contato entre XAD-7/DPKSH. DPKSH $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, pH_{ap} 4,7, 3% de etanol (v/v) e $m_{resina} = 0,1 \text{ g}$.

Já para o estudo cinético da XAD-2 com DPKSH, o valor encontrado de massa adsorvida ($1,25 \times 10^{-3}$ g DPKSH g^{-1} de XAD-2) é semelhante ao encontrado com o modelo de pseudo-primeira ordem ($1,17 \times 10^{-3}$ g DPKSH g^{-1} de XAD-2).

Considerando que os modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem não podem identificar os mecanismos de difusão, os dados experimentais foram aplicados ao modelo de difusão intra-partícula. De acordo com a Equação [15], item 4.8: $q_t = k_p t^{1/2}$ construiu-se um gráfico de q_t versus $t^{1/2}$. Se uma reta é obtida passando pela origem pode ser assumido que esse mecanismo envolve a difusão da espécie.

O modelo de difusão intra-partícula foi aplicado aos dois sistemas em estudo entretanto, o ajuste foi adequado apenas no caso da resina XAD-2. O coeficiente angular da reta corresponde à constante de difusão intra-partícula (k_p). O valor de k_p encontrado para a

XAD-2 foi $(1,60 \pm 0,01) \times 10^{-4} \text{ min}^{-1/2} \text{ g DPKSH g}^{-1} \text{ XAD-2}$. No caso da XAD-7, não foi possível evidenciar uma região que definisse o processo de difusão.

Partindo-se de diferentes concentrações iniciais de DPKSH variando de $(8,01 \times 10^{-6}$ a $1,04 \times 10^{-4}) \text{ mol L}^{-1}$, fez-se o contato com a resina XAD-7 e aplicou-se o mesmo método. A Figura 20 apresenta a variação da massa adsorvida de DPKSH por grama do adsorvente em função do tempo à temperatura constante. Pode-se observar que a adsorção foi dependente da concentração inicial de DPKSH e da concentração de equilíbrio, sendo que a massa adsorvida de DPKSH foi relativamente maior para altas concentrações iniciais.

O estudo cinético da adsorção do ligante em XAD-7 foi fundamental para aperfeiçoar o processo e garantir a adsorção significativa e do ligante nas mais diversas condições. Desta maneira escolheu-se trabalhar com a XAD-7, como fase estacionária, para estudar a pré-concentração de íons metálicos em diferentes amostras.

Assim, o coeficiente angular e linear de cada modelo cinético foi determinado para a interpretação do mecanismo de adsorção do DPKSH em XAD-7. Inicialmente, aplicando os dados experimentais ao modelo de pseudo-primeira ordem para o sistema XAD-7/DPKSH, notou-se que não houve o ajuste à equação sendo o r^2 menor de 0,90 para a faixa de concentração de DPKSH estudada.

Em seguida aplicou-se os mesmos dados ao modelo de pseudo-segunda ordem e os parâmetros $q_{max,calc}$ e k_2 foram calculados e estão apresentados na Tabela 13.

Conforme se observa, os ajustes dos dados foram excelentes confirmando que o mecanismo de adsorção segue o modelo de pseudo-segunda ordem. Além disso, observou-se que à medida que a concentração inicial de DPKSH aumentou de $8,01 \times 10^{-6}$ para $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, houve um aumento proporcional da massa máxima adsorvida de DPKSH por grama de XAD-7 ($q_{max,calc}$) não ultrapassando $\sim 1 \times 10^{-2} \text{ g g}^{-1}$.

Figura 20: Variação de massa de DPKSH adsorvida por grama de XAD-7 em função do tempo. DPKSH: (a) $8,01 \times 10^{-6}$, (b) $1,25 \times 10^{-5}$, (c) $1,97 \times 10^{-5}$, (d) $3,05 \times 10^{-5}$, (e) $4,05 \times 10^{-5}$, (f) $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 3 % de etanol (v/v), $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$ e $m_{\text{resina}} = 0,1 \text{ g}$.

Tabela 13: Valores de k_2 , constante cinética de pseudo-segunda ordem, massa máxima adsorvida calculada ($q_{\text{max,calc}}$), e coeficiente de correlação dos ajustes ao modelo de pseudo-segunda ordem para cada concentração inicial de DPKSH ($C_{0, \text{DPKSH}}$) e XAD-7.

$C_{0, \text{DPKSH}}$ (mol L^{-1})	k_2 ($\text{min}^{-1} \text{ g XAD-7 g}^{-1} \text{ DPKSH}$)	$q_{\text{max,calc}}$ ($\text{g DPKSH g}^{-1} \text{ XAD-7}$)	r^2
$8,01 \times 10^{-6}$	$(1,77 \pm 0,01) \times 10^3$	$(6,60 \pm 0,01) \times 10^{-4}$	0,9997
$1,25 \times 10^{-5}$	$(4,73 \pm 0,02) \times 10^2$	$(1,15 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	0,9999
$1,97 \times 10^{-5}$	$(1,21 \pm 0,01) \times 10^2$	$(2,10 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	0,9991
$3,05 \times 10^{-5}$	$(3,46 \pm 0,02) \times 10^1$	$(3,41 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	0,9975
$4,05 \times 10^{-5}$	$(4,56 \pm 0,01) \times 10^1$	$(3,94 \pm 0,02) \times 10^{-3}$	0,9998
$1,04 \times 10^{-4}$	$(2,03 \pm 0,01) \times 10^1$	$(9,42 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	0,9992

Em relação à constante de pseudo-segunda ordem (k_2) observou-se uma tendência de diminuição desse valor à medida que aumenta a concentração inicial de DPKSH. Esse mesmo fato foi observado na literatura e ainda não existe explicação para tal fato (WU et al., 2001).

Os mesmos dados experimentais foram aplicados ao modelo de difusão intra-partícula. O parâmetro k_p foi obtido com auxílio do *software Jandel Sigma Plot 3.0*, com aplicação direta dos dados experimentais à Equação [15], item 4.8: $q_t = k_p t^{1/2}$.

A Tabela 14 apresenta os valores de k_p e r^2 para o sistema XAD-7/DPKSH. Observa-se que somente três conjuntos de dados experimentais se ajustaram ao modelo de difusão intra-partícula, para a faixa de concentração de DPKSH estudada.

Tabela 14: Valores de k_p , constante cinética de difusão intra-partícula e coeficiente de correlação dos ajustes ao modelo de difusão para cada concentração inicial de DPKSH (C_0).

C_0 , DPKSH (mol L ⁻¹)	k_p (min ^{-1/2} g DPKSH g ⁻¹ XAD-7)	r^2
$8,01 \times 10^{-6}$	-----	-----
$1,25 \times 10^{-5}$	$(7,00 \pm 0,01) \times 10^{-5}$	0,9980
$1,97 \times 10^{-5}$	$(3,07 \pm 0,02) \times 10^{-4}$	0,9880
$3,05 \times 10^{-5}$	$(3,94 \pm 0,01) \times 10^{-4}$	0,9949
$4,05 \times 10^{-5}$	-----	-----
$1,04 \times 10^{-4}$	-----	-----

Com relação às seis concentrações iniciais de DPKSH, Tabela 14, utilizadas para o estudo cinético, não foi possível observar nenhum trecho linear nas curvas de q_t em função de $t^{1/2}$, tanto para a concentração mais baixa ($8,01 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹) quanto para as duas mais altas ($4,05 \times 10^{-5}$ e $1,04 \times 10^{-4}$) mol L⁻¹ de DPKSH. No primeiro caso, talvez a explicação esteja

baseada na concentração muito baixa de DPKSH provavelmente distribuída apenas na superfície da XAD-7 (adsorção). No caso das duas concentrações mais altas a difusão talvez pudesse ser evidenciada caso determinações fossem realizadas em intervalos de tempo bastante menores. No entanto, não se considerou importante tais determinações, uma vez que para a XAD-7 os tempos de contato encontrados para a adsorção máxima foram pequenos.

De acordo com esse modelo, pode ser construído um gráfico, Figura 21, de q_t contra $t^{1/2}$ e se uma reta é obtida pode ser assumido que esse mecanismo envolve a difusão. O coeficiente angular da reta corresponde à constante de difusão intra-partícula (k_p).

Figura 21 Variação de massa de DPKSH adsorvida por grama de XAD-7 em função da raiz quadrada do tempo, em minutos. DPKSH: $1,97 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, 3 % de etanol (v/v), $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$ e $m_{\text{resina}} = 0,1 \text{ g}$.

No caso das três concentrações intermediárias, Tabela 14, foi possível evidenciar um trecho linear intermediário, entre os tempos muito baixos e maiores, nas curvas de q_t em

função de $t^{1/2}$. Além disso, pode-se observar que o aumento de concentração de DPKSH levou à valores crescentes na constante de difusão k_p .

A taxa de difusão pode ser limitada pelo tamanho da molécula do adsorbato, concentração do adsorbato e sua afinidade com o adsorvente, coeficiente de difusão do adsorbato, distribuição do tamanho de poro do adsorvente, tempo de contato e agitação.

7.4 Estudo das isotermas de adsorção do DPKSH em XAD-2

As isotermas de adsorção são representadas por equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, à temperatura constante, o que permite conhecer mais a respeito da natureza dos processos de adsorção (ALLEONI et al., 1998; SODRÉ e LENZI, 2001; ANTONIO, 2003).

Uma das maneiras de quantificar a massa adsorvida do DPKSH em resina XAD-2 é por meio das isotermas de adsorção. Quando o DPKSH é colocado em contato com certa massa de XAD-2, as moléculas do soluto são adsorvidas preferencialmente na superfície da resina, mas podem também ser absorvidas na parte interna da mesma e um equilíbrio dinâmico é estabelecido entre as duas fases.

Conseguiu-se trabalhar numa faixa de concentração analítica de DPKSH variando de $5,01 \times 10^{-6}$ a $5,05 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, para a adsorção em certa massa de XAD-2 (0,1 g), com tempo de 24 horas de contato estabelecido no estudo cinético.

Os dados experimentais foram aplicados aos modelos de isotermas de adsorção (Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushchevich) e estão apresentados a seguir.

O modelo de Langmuir permite quantificar a capacidade de adsorção de espécies em adsorventes e avaliar a constante relacionada ao equilíbrio de adsorção. Este modelo não dá informações sobre o mecanismo de reação e constitui-se num procedimento de ajuste de

curva, no qual os parâmetros obtidos são válidos apenas para as condições nas quais o experimento foi desenvolvido (LANGMUIR, 1916; LANGMUIR, 1918).

O modelo de monocamada foi ajustado aos dados experimentais e permitiu a quantificação da massa adsorvida por grama de adsorvente com recobrimento de monocamada. O método usado para gerar os dados experimentais é bem simples, pois uma quantidade conhecida de soluto é adicionada ao sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente. Admite-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície do adsorvente (ANTONIO, 2003).

Os resultados obtidos evidenciaram a adsorção de DPKSH em XAD-2 em pH_{ap} 4,7. A variação de massa adsorvida em função de valores crescentes de concentração de equilíbrio de DPKSH está representada na Figura 22.

Nos valores mais altos de concentração, a massa de DPKSH adsorvida tendeu a um patamar, indicando saturação da superfície do adsorvente, ou seja, a massa máxima adsorvida por grama de adsorvente.

Aplicando o modelo de Langmuir, que considera a Equação [1], item 4.7.1.1: $m_{ads} = (m_{ads}^{max} \times K_L \times C_{eq}) / (1 + K_L \times C_{eq})$ aos dados experimentais em pH_{ap} 4,7, Figura 22 (a), os parâmetros K_L e m_{ads}^{max} foram obtidos. Os mesmos dados experimentais foram usados para construir a curva a partir da equação de linearizada, Equação [3], item 4.7.1.1: $(1/m_{ads}) = (1/(m_{ads}^{max} \times K_L \times C_{eq})) + (1/m_{ads}^{max})$, Figura 22 (b).

Os parâmetros de Langmuir foram obtidos com auxílio do *software Jandel Sigma Plot Version 3.1*, com aplicação direta dos dados experimentais às Equações [1] e [3]. Utilizando a Equação [1], os resultados obtidos são $K_L = (1,24 \pm 0,03) \times 10^2 \text{ L g}^{-1}$ e $m_{ads}^{max} = (2,2 \pm 0,2) \times 10^{-3} \text{ g DPKSH g}^{-1} \text{ XAD-2}$. Fazendo também a regressão linear, Equação [3], os resultados são semelhantes. Conhecidos os parâmetros de Langmuir, as curvas teóricas foram calculadas e

estão representadas nas Figuras 22 (a) e 22 (b), onde se observa o excelente ajuste dos dados experimentais ao modelo.

Figura 22: a) Variação da massa adsorvida de DPKSH em XAD-2 em função da concentração no equilíbrio. b) Forma linearizada da isoterma de *Langmuir*. DPKSH ($5,01 \times 10^{-6}$ a $5,05 \times 10^{-5}$) mol L⁻¹, pH_{ap} 4,7 , 3% etanol (v/v) e 24 horas de contato.

A equação de Freundlich foi introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas do adsorbato (FREUNDLICH, 1906; ALLEONI et al., 1998; AROGUZ, 2006).

O modelo de adsorção de Freundlich representa uma relação quantitativa, em que a adsorção do soluto aumenta indefinidamente com o aumento de concentração, sendo representada segundo a Equação [6], item: 4.7.1.2.

Os mesmos dados experimentais também foram ajustados ao modelo da isoterma de Freundlich linearizada. A faixa de concentração analítica de DPKSH estudada variou de $5,01 \times 10^{-6}$ a $5,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

A Figura 23 mostra uma relação linear entre o logaritmo da massa adsorvida de DPKSH por grama de resina e o logaritmo da concentração de equilíbrio do adsorbato. Segundo a Equação [6], item 4.7.1.2: $\log m_{ads} = \log K_F + (1/n) \times \log C_{eq}$ por meio da regressão linear, foram calculados o coeficiente linear, ou seja, a constante de Freundlich (K_F) e o coeficiente angular que representa o parâmetro energético (n).

Os seguintes dados foram obtidos trabalhando-se na mesma faixa de concentração apresentada no modelo de Langmuir, $n = 1,7 \pm 0,1$ e $K_F = (18 \pm 1) \text{ mg g}^{-1}$. Conhecidos estes parâmetros gerou-se a curva calculada apresentada na Figura 23 e observa-se o excelente ajuste dos dados experimentais ao modelo.

O parâmetro n indica como estão distribuídos os sítios de adsorção quanto à sua energia. Se o parâmetro n é maior que 1, tem-se a indicação de que esses sítios são heterogêneos energeticamente e provavelmente há a indicação de sítios altamente energéticos ocupados previamente aos outros menos energéticos. O parâmetro K_F é característico para cada sistema e só poderia ser comparado a outros sistemas se obtido nas mesmas condições experimentais.

Figura 23: Logaritmo da massa adsorvida de DPKSH em função do logaritmo da concentração de equilíbrio. DPKSH: ($5,01 \times 10^{-6}$ até $6,02 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹), XAD-2 (~0,1 g), pH_{ap} 4,7 , 3% de etanol (v/v) e 24 horas de contato.

A fim de distinguir entre a adsorção física (fisiossorção) e a adsorção química (quimiossorção) foi aplicado o modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R). A isoterma de D-R é mais geral que a de Langmuir uma vez que ela não assume uma superfície homogênea ou um potencial de sorção constante (SAEED e AHMED, 2004).

A Equação [7] do item 4.7.1.3 representa a isoterma de D-R: $C_{ads} = K_{DR} \times e^{(-B \times \epsilon^2)}$.

Se a adsorção ocorre, implica que os sítios ativos devem estar livres para aceitar o adsorbato. Basicamente, dois tipos de interações podem existir entre a XAD-2 e o DPKSH; interações do tipo física ou química. Dependendo da energia de adsorção o processo pode ser classificado em fisiossorção ou quimiossorção.

Aplicando o logaritmo natural à Equação [7], obtêm-se uma relação linear entre a massa adsorvida por grama de adsorvente e o potencial de *Polanyi*, representada pela Equação

[8] do item 4.7.1.3: $\ln C_{ads} = \ln K_{DR} - B \times \varepsilon^2$. O potencial de *Polanyi* (ε) pode ser calculado por meio da expressão: $(\varepsilon) = R \times T \times \ln [1 + (1/C_{eq})]$, onde R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T é a temperatura em Kelvin.

A Figura 24 representa o gráfico de $\ln C_{ads}$ versus ε^2 evidenciando uma reta e aplicando-se a regressão linear, aos dados experimentais, foram determinados os parâmetros K_{DR} (coeficiente linear) e B (coeficiente angular) iguais a $(6,17 \pm 0,01) \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ e $(-4,2 \pm 0,2) \times 10^{-9} (\text{J}^2 \text{ mol}^{-2})$, respectivamente. O excelente ajuste dos dados ao modelo pode ser confirmado a partir da curva calculada apresentada na Figura 24.

Uma vez conhecido o valor de B , a energia de adsorção (E) foi calculada considerando-se a Equação [9], item 4.7.1.3: $E = 1/(-2 \times B)^{1/2}$. A energia de adsorção foi $10,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, o que corresponde a $2,58 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Figura 24: Logaritmo natural da concentração de DPKSH por grama de XAD-2 em função do potencial de *Polanyi*. DPKSH ($5,01 \times 10^{-6}$ até $5,05 \times 10^{-5}$) mol L^{-1} , XAD-2 ($\sim 0,1 \text{ g}$), pH_{ap} 4,7, 3% etanólico (v/v) e 24 horas de contato.

7.5 Estudo das isothermas de adsorção do DPKSH em XAD-7

Para a quantificação da adsorção de DPKSH na resina XAD-7, em pH_{ap} 4,7 e meio 3% etanólico (v/v), trabalhou-se com concentrações de DPKSH numa faixa de $5,01 \times 10^{-6}$ até $1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, mantendo-se a massa fixa de adsorvente e tempo de contato de 10 minutos, estabelecido no item 6.8. Os dados experimentais foram aplicados aos modelos das isothermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R).

O modelo de Langmuir foi ajustado aos dados experimentais e permitiu a quantificação da massa adsorvida de DPKSH por grama de XAD-7 com recobrimento de monocamada. O método para obtenção dos dados experimentais foi o mesmo usado para os estudos com a XAD-2. Os resultados obtidos evidenciaram a adsorção de DPKSH em XAD-7, em pH_{ap} 4,7, sendo que a variação de massa adsorvida em função de valores crescentes de concentração de equilíbrio de DPKSH está representada na Figura 25. Observa-se também que para valores mais altos de concentração, a massa de DPKSH adsorvida tendeu a um patamar, indicando saturação da superfície da fase sólida.

Aplicando o modelo de Langmuir aos dados experimentais em pH_{ap} 4,7, que considera a Equação [1], item 4.7.1.1: $m_{ads} = (m_{ads}^{max} \times K_L \times C_{eq}) / (1 + K_L \times C_{eq})$, os parâmetros K_L e m_{ads}^{max} foram obtidos. Os mesmos dados experimentais foram usados para construir a curva a partir da equação de linearizada, Equação [3], item 4.7.1.1: $(1/m_{ads}) = (1/(K_L \times C_{eq})) + (1/m_{ads}^{max})$.

A Figura 25 (a) mostra a variação da massa adsorvida de DPKSH por grama de XAD-7 em função da concentração de DPKSH no equilíbrio, representada por uma curva e a Figura 25 (b) representa a forma linearizada. Os parâmetros K_L e m_{ads}^{max} foram obtidos trabalhando-se numa faixa de concentração de $5,01 \times 10^{-6}$ a $1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e os resultados encontrados são: $K_L = (1,17 \pm 0,01) \times 10^2$ L g⁻¹ e $m_{ads}^{max} = (1,04 \pm 0,04) \times 10^{-2}$ g g⁻¹. As curvas

também foram calculadas e estão apresentadas nas Figuras 25 (a) e 25 (b) mostrando um excelente ajuste do modelo de Langmuir.

Figura 25: a) Variação da massa adsorvida de DPKSH em XAD-7 em função da concentração no equilíbrio. b) Forma linearizada da isoterma de *Langmuir*. DPKSH ($5,01 \times 10^{-6}$ a $1,04 \times 10^{-4}$) mol L⁻¹, pH_{ap} 4,7, etanol 3% (v/v) e 10 min de contato.

Os mesmos dados experimentais também foram ajustados ao modelo da isoterma de Freundlich linearizada. A faixa de concentração analítica de DPKSH estudada variou de $5,01 \times 10^{-6}$ a $1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

Considerando a Equação [8], item 4.7.1.2: $\log m_{ads} = \log K_F + (1/n) \times \log C_{eq}$, construiu-se um gráfico de $\log m_{ads}$ na ordenada em função do $\log C_{eq}$ na abscissa, Figura 26. Obtém-se uma reta (relação linear entre o logaritmo da massa adsorvida de DPKSH por grama de XAD-7 e o logaritmo da concentração de equilíbrio do adsorbato), cujo coeficiente linear é o parâmetro $\log K_F$ e o coeficiente angular é $1/n$.

No tratamento dos dados experimentais observou-se um ajuste ao modelo e assim, foram calculados a constante de Freundlich (K_F) e o parâmetro energético (n). A partir da regressão linear obteve-se: $n = 1,3 \pm 0,1$ e $K_F = (170 \pm 0,1)$ mg g⁻¹. Os parâmetros permitiram gerar a curva calculada e esta, conforme se observa na Figura 26, mostra o excelente ajuste ao modelo.

Figura 26: Logaritmo da massa adsorvida de DPKSH em função do logaritmo da concentração de equilíbrio. DPKSH ($5,01 \times 10^{-6}$ até $1,04 \times 10^{-4}$) mol L⁻¹, XAD-7 (~ 0,1 g), pH_{ap} 4,7, 3% de etanol (v/v) e 10 minutos de contato.

Os mesmos dados experimentais também foram ajustados ao modelo da isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R) linearizada, a fim de distinguir entre a adsorção física (fisiossorção) e a adsorção química (quimiossorção).

A faixa de concentração analítica de DPKSH estudada variou de $5,01 \times 10^{-6}$ a $1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. Aplicando o logaritmo natural à Equação [7] do item 4.7.1.3: $C_{ads} = K_{DR} \times e^{(-B \times \varepsilon^2)}$, obtêm-se uma relação linear entre a massa adsorvida por grama de adsorvente e o potencial de Polanyi, representada pela Equação [8] do item 4.7.1.3: $\ln C_{ads} = \ln K_{DR} - B \times \varepsilon^2$. O potencial de Polanyi (ε) pode ser calculado por meio da expressão: $(\varepsilon) = R \times T \times \ln [1 + (1/C_{eq})]$, onde R é a constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T é a temperatura em Kelvin.

A Figura 27 representa o gráfico de $\ln C_{ads}$ versus ε^2 . O tratamento dos respectivos dados experimentais por regressão fornece os coeficientes linear e angular que correspondem respectivamente, aos valores de $K_{DR} = (6,63 \pm 0,01) \times 10^{-2} \text{ mol g}^{-1}$ e $B = (-5,5 \pm 0,2) \times 10^{-9} \text{ J}^2 \text{ mol}^{-2}$. Uma vez conhecido o valor de B , a energia de adsorção (E), foi calculada considerando-se a Equação [9], item 4.7.1.3: $E = 1/(-2 \times B)^{1/2}$. Portanto o valor da energia de adsorção $9,54 \text{ kJ mol}^{-1}$, o que corresponde a $2,28 \text{ kcal mol}^{-1}$.

7.6 Comparação das isotermas de adsorção dos sistemas XAD-2/DPKSH e XAD-7/DPKSH

Definidas as melhores condições para o estudo da adsorção (tempo de contato, pH, faixa de concentração e comprimento de onda analítico), um número significativo de dados experimentais foi obtido variando-se a concentração inicial (analítica) do DPKSH. Aos dois conjuntos de dados (XAD-2 e XAD-7), foram aplicados três modelos de isotermas de adsorção, Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R).

Figura 27: Logaritmo natural da concentração de DPKSH por grama de XAD-7 em função do potencial de *Polanyi*. DPKSH ($5,01 \times 10^{-6}$ até $1,04 \times 10^{-4}$) mol L⁻¹ em XAD-7, 10 minutos de contato, meio 3% etanólico (v/v) e pH_{ap} 4,7.

Os três modelos apresentaram ajustes bastante favoráveis para o contato do DPKSH com as duas resinas. Os parâmetros empíricos foram, então, obtidos trabalhando-se numa faixa de concentração analítica de DPKSH variando de: $5,01 \times 10^{-6}$ a $1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ para XAD-7 e $5,01 \times 10^{-6}$ a $5,05 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para XAD-2. Conforme se observa, a faixa para XAD-7 foi mais ampla que a da XAD-2, uma vez que a XAD-7 apresentou um tempo “ótimo” de contato menor (10 minutos) observado no estudo cinético.

Todos os parâmetros calculados a partir dos modelos de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) estão reunidos na Tabela 15 para as duas resinas estudadas, XAD-2 e XAD-7.

Foi observado que os parâmetros K_L obtidos são $1,24 \times 10^2$ e $1,17 \times 10^2$ L g⁻¹ para as resinas XAD-2 e XAD-7, respectivamente.

Tabela 15: Parâmetros das equações de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R) para a adsorção de DPKSH em resinas da série Amberlite XAD-2 e XAD-7.

<i>Langmuir</i>	Valores dos parâmetros obtidos	
	XAD-2	XAD-7
$m_{\text{máx ads}} / m_{\text{resina}} \text{ (g g}^{-1}\text{)}$	$(2,2 \pm 0,2) \times 10^{-3}$	$(1,04 \pm 0,04) \times 10^{-2}$
$K_L \text{ (L g}^{-1}\text{)}$	$(1,24 \pm 0,03) \times 10^2$	$(1,17 \pm 0,01) \times 10^2$
<i>Freundlich</i>	Valores dos parâmetros obtidos	
	XAD-2	XAD-7
$K_F \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	18 ± 1	170 ± 1
N	$1,7 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,1$
<i>Dubinin-Radushkevich</i>	Valores dos parâmetros obtidos	
	XAD-2	XAD-7
$K_{DR} \text{ (mol g}^{-1}\text{)}$	$(6,17 \pm 0,01) \times 10^{-3}$	$(6,63 \pm 0,01) \times 10^{-2}$
$B \text{ (J}^2 \text{ mol}^{-2}\text{)}$	$(-4,2 \pm 0,2) \times 10^{-9}$	$(-5,5 \pm 0,2) \times 10^{-9}$
$E \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	10,8	9,54

A Tabela 15 também apresenta os valores encontrados de $m_{\text{ads}}^{\text{max}}$ (massa máxima adsorvida), sendo de $1,04 \times 10^{-2} \text{ g g}^{-1}$ para o sistema XAD-7/DPKSH e $2,2 \times 10^{-3} \text{ g g}^{-1}$ para XAD-2/DPKSH.

A Figura 28 representa a variação de massa adsorvida em função de valores crescentes de concentração de equilíbrio de DPKSH, para as resinas XAD-2 e XAD-7. Para ambos os casos, nos valores mais altos de concentração, a massa de DPKSH adsorvida tendeu a um patamar, indicando saturação da superfície do adsorvente, ou seja, a massa máxima adsorvida por grama de adsorvente.

Figura 28: Massa adsorvida de DPKSH por grama de resina (XAD-2 e XAD-7) em função da concentração de equilíbrio. XAD-2: DPKSH ($5,01 \times 10^{-6}$ a $5,05 \times 10^{-5}$) mol L^{-1} e 24 horas de contato; XAD-7: DPKSH ($5,01 \times 10^{-6}$ a $1,04 \times 10^{-4}$) mol L^{-1} e 10 minutos de contato.

Observa-se que as capacidades de adsorção (m_{ads}^{max}) são bastante diferentes e que o valor encontrado para a XAD-7 ($1,04 \times 10^{-2}$) g g^{-1} é aproximadamente 4,7 vezes maior quando comparado com a XAD-2 ($2,2 \times 10^{-3}$) g g^{-1} .

Pode-se observar na Figura 28, na faixa onde é possível comparar os dois sistemas, a adsorção do DPKSH é mais significativa no caso da XAD-7. Este comportamento diferenciado do contato com os diferentes adsorventes com solução de DPKSH é concordante

com o verificado no estudo cinético, item 7.3, onde tem-se que a XAD-7 adsorveu uma massa maior de DPKSH ($3,93 \times 10^{-3} \text{ g g}^{-1}$) do que a XAD-2 ($1,25 \times 10^{-3} \text{ g g}^{-1}$).

A aplicação do modelo de Freundlich aos dados experimentais mostrou um excelente ajuste. Neste caso, obtém-se, além da constante de Freundlich, o parâmetro n que indica a heterogeneidade da superfície do adsorvente. Uma vez que o parâmetro n resultou um valor maior que 1 para os sistemas XAD-2/DPKSH ($n = 1,7$) e XAD-7/DPKSH ($n = 1,3$), conclui-se pela heterogeneidade energética da superfície.

O parâmetro n indica como estão distribuídos os sítios de adsorção quanto à sua energia. Se o parâmetro n é maior que 1, tem-se a indicação de que esses sítios são heterogêneos energeticamente. Caso todos os sítios tivessem a mesma energia (sistema homogêneo), provavelmente seria obtida uma reta, pois todos os sítios seriam ocupados da mesma forma e isso não acontece com as resinas estudadas.

Pode-se ainda ressaltar que provavelmente os primeiros sítios, que podem ser ocupados inicialmente pelo adsorbato, são os de maior energia, diminuindo o número de sítios livres e posterior a isso se o adsorbato entrar, será num sítio de menor energia até o sistema atingir o equilíbrio. A heterogeneidade da superfície também está relacionada com as características químicas dos sítios de adsorção e suas propriedades físicas (depressões e elevações).

A constante de Freundlich (K_F) está relacionada com a energia média de adsorção, ou seja, analisando os resultados apresentados na Tabela 15, pode-se considerar que o DPKSH está mais fortemente ligado na XAD-7 (170 mg g^{-1}) do que na XAD-2 (18 mg g^{-1}).

Com relação ao parâmetro B , considerado uma constante energética, observa-se da Tabela 17 que os valores obtidos têm a mesma ordem de grandeza.

A constante K_{DR} apresenta valores diferentes para os dois sistemas, sendo maior para XAD-7/DPKSH ($6,63 \times 10^{-2} \text{ mol g}^{-1}$) do que para XAD-2/DPKSH ($6,17 \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$).

Estes valores foram utilizados para calcular a energia média de adsorção (E), Tabela 15. Os valores encontrados são sendo $10,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($2,58 \text{ kcal mol}^{-1}$) para XAD-2/DPKSH e $9,54 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($2,28 \text{ kcal mol}^{-1}$) para XAD-7/DPKSH. Estes resultados evidenciaram que a adsorção, para ambos os casos é física. Conforme estabelecido por TEIXEIRA et al., (2001) quando a energia de adsorção encontra-se na faixa aproximada de 2 a 6 kcal mol^{-1} , a adsorção é considerada física. Esta é caracterizada por forças de interação fracas tipo van der Waals entre o adsorbato e o adsorvente. Com relação à faixa de energia estabelecida para a adsorção química, têm-se que as interações específicas (ligações covalentes) se caracterizam por energias elevadas, raramente menores que 10 kcal mol^{-1} .

A partir dos parâmetros encontrados na Tabela 15, m_{ads}^{max} , K_L e K_{DR} , é possível notar que somente para XAD-7/DPKSH encontrou-se os maiores resultados quando comparado com a XAD-2/DPKSH. Observa-se que o valor da constante K_{DR} encontrado para a XAD-7 é 10 vezes maior que a K_{DR} da XAD-2, a massa máxima adsorvida de XAD-7 aproximadamente 5 vezes maior que a XAD-2 e que praticamente os valores encontrados de K_L para ambos os sistemas foram semelhantes.

Desta maneira observou-se que tanto o modelo de Langmuir como o de Freundlich e de D-R adequaram-se bem aos valores de DPKSH adsorvido pelas resinas XAD-2 e XAD-7, em toda a faixa estudada.

7.7 Avaliação da variação da massa de XAD-7 na adsorção de DPKSH, em pH_{ap} 4,7 e meio etanólico 3% (v/v)

Fez-se inicialmente o estudo sobre a influência do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato visando obter o tempo de “agitação ótimo” para o contato do ligante (fase líquida) com as resinas XAD-2 e XAD-7 (fase sólida). Para isso concentração fixa de DPKSH ($4,05 \times 10^{-5}$) mol L⁻¹ foi colocada em contato com a resina e variou-se o tempo.

A Tabela 16 apresenta os resultados obtidos e adotou-se, então, trabalhar com a resina XAD-7 para estudos posteriores.

A partir do estudo cinético, os ajustes dos dados experimentais para o sistema XAD-7/DPKSH foram excelentes confirmando que o mecanismo de adsorção segue o modelo de pseudo-segunda ordem.

Tabela 16: Estudo comparativo do tempo de adsorção de DPKSH nas resinas XAD-2 e XAD-7.

Resina Amberlite	C_0 , DPKSH (mol L ⁻¹)	t_{contato} (h)
XAD-2	$4,05 \times 10^{-5}$	24
XAD-7	$4,05 \times 10^{-5}$	< 1

Além disso, observou-se que à medida que a concentração inicial de DPKSH aumentou de $8,01 \times 10^{-6}$ para $1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, houve um aumento proporcional da massa máxima adsorvida de DPKSH por grama de XAD-7 ($q_{\text{max,calc}}$) não ultrapassando $\sim 1 \times 10^{-2}$ g g⁻¹. Esse valor é concordante com o estudo das isotermas, resultando que a massa máxima adsorvida de DPKSH por grama de XAD-7, $m_{\text{ads}}^{\text{max}}$, encontrada também foi $1,04 \times 10^{-2}$ g g⁻¹.

Tendo, a seguir, o objetivo de modificar massa maior de resina para as diferentes aplicações, torna-se necessário verificar se essa capacidade de adsorção é mantida ou é possível utilizar razões diferentes entre as fases sólida e líquida.

As condições adotadas foram: DPKSH $1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, pH_{ap} 4,7 e etanol 3% (v/v) e 10 minutos de contato entre o adsorvente e o adsorbato. Massas diferentes de XAD-7 variando de 0,05 a 0,5 g foram colocadas em contato com o DPKSH.

A Figura 29 (I) mostra os espectros de absorção de DPKSH, em equilíbrio, para as diferentes massas de XAD-7 e a Figura 29 (II), a relação da massa adsorvida de DPKSH em função da massa de XAD-7. Notou-se que à medida que a massa de XAD-7 foi aumentando

os valores de absorbância, lidos em 319 nm, diminuíram evidenciando que o aumento de massa de XAD-7 levou a valores de massa de DPKSH adsorvidas maiores, Figura 28 (II).

Figura 29: I) Espectros das soluções de DPKSH sobrenadantes após contato com diferentes massas de XAD-7. II) Massa de DPKSH adsorvida em função da massa de XAD-7. $C_0 = 1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 10 minutos de contato, meio 3% etanólico (v/v) e $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$.

Portanto, decidiu-se fixar 0,3 g de XAD-7 e considerar que no processo de modificação da resina tem-se a retenção de $3,28 \times 10^{-4}$ g de DPKSH, ou $1,09 \times 10^{-3}$ g DPKSH g^{-1} XAD-7. Isto permite considerar a possibilidade da retenção de número igual de mol do íon metálico Cu(II).

Um outro estudo foi realizado aumentando a massa de XAD-7 (0,9 g) em contato com 25,0 mL de solução de DPKSH $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tempo de agitação (10 minutos) e temperatura constantes.

Portanto, em massa, resultou $8,89 \times 10^{-4}$ g de DPKSH adsorvidos em um grama de XAD-7 e quando comparado com o valor esperado ($6,01 \times 10^{-3}$ g de DPKSH g^{-1} XAD-7, Figura 20, $t = 10$ minutos e $\text{Co, DPKSH} = 1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) concluiu-se que o comportamento não foi mantido, evidenciando uma diferença de massa de 6,7 vezes em relação ao valor esperado. Assim, concluiu-se que alguns fatores podem alterar significativamente os parâmetros da adsorção, tais como o volume da solução de DPKSH (25 mL para 0,9 g de XAD-7 e 10 mL para 0,1 g de XAD-7), área de contato e distribuição das moléculas em relação à superfície da XAD-7.

7.8 Avaliação da eluição do DPKSH adsorvido em XAD-7

O estudo da eluição do DPKSH adsorvido na fase sólida tem como principal objetivo avaliar quantas vezes é possível usar a fase sólida modificada, sem que haja perda nas propriedades iniciais da mesma.

Para o processo de eluição utilizando de solução de HNO_3 (10,0 mL) em diferentes concentrações ($1,01 \times 10^{-4}$; $1,02 \times 10^{-3}$ e $1,01 \times 10^{-2}$) mol L^{-1} notou-se que a XAD-7 perde ligante à medida que o processo de lavagem é repetido.

Trabalhando-se com HNO_3 $1,01 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em duas e cinco lavagens foi possível retirar 4,45% e 13,3% de DPKSH, respectivamente. Com HNO_3 $1,01 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ pode-se

retirar 7,2% do DPKSH em duas lavagens e aplicando o HNO_3 $1,01 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ retirou-se 14,4% de DPKSH apenas em duas eluições.

Utilizando-se como eluente água desionizada, a cada lavagem uma pequena quantidade de DPKSH foi liberada da resina, não ultrapassando 3% por lavagem. Considerando as seis lavagens realizadas houve a liberação de 16,1% de DPKSH para a fase líquida.

Concluimos que existe uma resistência à eluição do DPKSH adsorvido na resina e isso garante a possibilidade do uso sucessivo da XAD-7 modificada com DPKSH em diversos processos, sem a necessidade da modificação freqüente da superfície.

7.9 Caracterização espectral do complexo DPKSH/Cu(II)

Para a caracterização das propriedades ópticas dos complexos de Cu(II) com DPKSH registrou-se o espectro de absorção de uma solução de Cu(II) contendo DPKSH $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, 3% de etanol (v/v) e pH_{ap} 4,7. Como se pode observar na Figura 30 o complexo Cu(II)/DPKSH apresenta, em pH_{ap} 4,7, uma banda de absorção com máximo em 382 nm ($\lambda_{\text{analítico}}$).

A concentração de DPKSH utilizada é aproximadamente quatro vezes o valor máximo da concentração de íons Cu(II), $2,82 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Este excesso de ligante é necessário para garantir a complexação do íon metálico com o número máximo de coordenação.

Considerando o comprimento de onda analítico a curva analítica foi construída com os valores de absorbância das diferentes soluções de Cu(II)/DPKSH, Equação [17]. Conforme se observa na Figura 31, existe uma faixa de linearidade (*lei de Beer*) em função da concentração que foi variada de $2,83 \times 10^{-6}$ até $2,82 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

$$A = 3,22 \times 10^4 \times C_{\text{Cu(II)}} - 0,0299 \quad [17]$$

Figura 30: Espectros de absorção de soluções de Cu(II) ($2,83 \times 10^{-6}$ a $2,82 \times 10^{-5}$) mol L⁻¹; DPKSH $1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em 3% de etanol com pH_{ap} 4,7.

Figura 31: Curva analítica para soluções de Cu(II) em DPKSH $1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, 3% de etanol (v/v) e pH_{ap} 4,7. $\lambda_{\text{analítico}} = 382$ nm.

7.10 Estudo da adsorção de íons Cu(II) pela resina XAD-7

Inicialmente, fez-se uma avaliação sobre a capacidade de retenção dos íons cobre usando a resina XAD-7 sem modificação. Fez-se, então, um estudo cinético e quantitativo da extração dos íons Cu(II) pela resina.

O estudo sobre a influência do tempo de agitação foi realizado para encontrar “um tempo de agitação ótimo” para o contato do Cu(II) e a XAD-7. Os estudos foram realizados em pH_{ap} 4,7 ajustado com HAc/NaAc (0,1/0,1) mol L⁻¹.

O estudo cinético permitiu conhecer o tempo mínimo de contato, sob agitação constante e temperatura controlada, do sistema XAD-7/Cu(II) para que houvesse uma adsorção máxima.

Na Figura 32 observa-se a variação da quantidade (g) de íons Cu(II) adsorvida por grama de XAD-7 em função do tempo.

Utilizando-se uma concentração de Cu(II) $2,26 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e 0,1 g de XAD-7, verificou-se que após 1 hora de contato há uma tendência à estabilização no valor de massa de Cu(II) retido pela resina.

Após 1 hora de contato, observou-se uma baixa retenção de íons Cu(II) ($1,7 \times 10^{-5}$ g Cu(II) / 0,1 g XAD-7) para a XAD-7. Considerando a massa total de cobre colocada em contato com a resina houve retenção de apenas cerca de 12%. Assim, fez-se uma avaliação da retenção usando diferentes massas do adsorvente não modificado (0,05; 0,1; 0,2; 0,25 e 0,5) g visando observar a capacidade de adsorção da resina.

Soluções de Cu(II) $2,26 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ foram colocadas em contato, por 10 minutos, com diferentes massas de XAD-7.

Figura 32: Variação da massa de Cu(II) adsorvido por grama de resina em função do tempo. XAD-7 (0,1 g) e pH_{ap} 4,7 (HAc/NaAc).

A Tabela 17 mostra a porcentagem de retenção de íons Cu(II) em função da variação de massa de XAD-7. Observa-se que em 0,1 g de XAD-7 a porcentagem de retenção de íons Cu(II) é 7,70% e a massa adsorvida de Cu(II) é relativamente baixa ($1,09 \times 10^{-6}$ g) quando comparada com a massa inicial ($1,43 \times 10^{-5}$ g).

Tabela 17: Valores de massa e porcentagem de íons Cu(II) retidos em diferentes massas da XAD-7 sem modificação.

m XAD-7 (g)	m _{ads} Cu(II) g	Retenção (%)
0,0501	$9,38 \times 10^{-7}$	6,55
0,1018	$1,09 \times 10^{-6}$	7,70
0,2080	$1,06 \times 10^{-6}$	7,40
0,2580	$1,54 \times 10^{-6}$	10,8
0,5011	$1,61 \times 10^{-6}$	11,3

Observa-se também que, mesmo aumentando a massa do material sólido para 0,5 g a porcentagem retida de íons Cu(II) não ultrapassou 12%, um valor muito baixo.

7.11 Avaliação da retenção de íons Cu(II) em XAD-7 modificada com DPKSH

Considerando a baixa retenção de íons Cu(II) pela XAD-7, fez-se o estudo aplicando resina XAD-7 modificada com DPKSH. Inicialmente realizou-se uma avaliação para diferentes quantidades de resina modificada.

Trabalhou-se com XAD-7/DPKSH (0,05; 0,10; 0,20; 0,25; 0,30 e 0,50) g em contato, por 10 minutos, com solução de íons Cu(II), $2,26 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, em $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$ (HAc/NaAc) 0,1/0,1 mol L⁻¹ e 3% de etanol (v/v). Depois do contato, alíquotas de 5 mL do sobrenadante foram transferidas para um balão volumétrico de 10,0 mL e a essa solução adicionou-se DPKSH $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e 3% de etanol (v/v).

Foram realizadas leituras de absorbância de cada tubo contendo massas diferentes de resina e os resultados estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18: Valores de absorbância no equilíbrio do complexo Cu(II)/DPKSH lidos após o contato com diferentes massas de XAD-7 modificada com DPKSH.

m_{XAD-7/DPKSH} (g)	Absorbância (382 nm)
0,0518	-0,0263
0,1019	-0,0412
0,2013	-0,0512
0,2545	-0,0540
0,3018	-0,0475
0,5033	-0,0519

Os valores de absorbância evidenciam que praticamente os íons Cu(II) foram completamente retidos na XAD-7/DPKSH independente da massa utilizada.

Em seguida, fixou-se uma massa de XAD-7/DPKSH igual a 0,3 g e promoveu-se o contato com soluções de diferentes concentrações de íons Cu(II) ($0,098$; $0,23$; $0,56$; $1,12$; $2,79$ e $3,50$) $\times 10^{-4}$ mol L⁻¹ por 10 minutos de contato.

A Figura 33 ilustra os tubos de ensaio contendo o adsorvente sólido modificado após o contato com a soluções de íons Cu(II) em diferentes concentrações.

Figura 33: Tubos de ensaio contendo resina XAD-7/DPKSH (0,3 g) após contato com soluções de Cu(II), em pH 4,7 (HAc/Ac⁻) e 3% de etanol (v/v), em diferentes concentrações: (a): $0,098 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, (b) $0,27 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹; (c) $0,56 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹; (d) $1,12 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹; (e) $2,79 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e (f) $3,50 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

O material contido no tubo (a) corresponde à XAD-7 modificada com DPKSH em contato com a solução mais diluída de íons Cu(II), $9,79 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. O tubo (f) contém a resina modificada colocada em contato com a solução mais concentrada de íons Cu(II), $3,50 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹. Também foi possível notar que em concentrações mais elevadas de íons Cu(II), tubos (e) e (f), houve alteração na aparência e granulometria do material sólido, tornando-se inviável trabalhar com concentrações maiores do que $2,79 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

A Tabela 19 relaciona a concentração inicial de íons Cu(II) e a porcentagem de retenção do íons metálico na XAD-7/DPKSH. À medida que a concentração de cobre aumenta a porcentagem de retenção diminui indicando que existe uma limitação do material modificado (XAD-7/DPKSH) no processo de retenção do íon metálico.

Tabela 19: Valores da porcentagem de retenção de íons Cu(II) em XAD-7/DPKSH (~ 0,3 g), número de mols inicial e número de mols adsorvidos, em diferentes tubos contendo íons Cu(II).

Tubos	n_{Cu(II)} inicial (mol)	n_{Cu(II)} retido (mol)	Retenção (%)
a	$9,79 \times 10^{-8}$	$7,93 \times 10^{-8}$	91,8
b	$2,26 \times 10^{-7}$	$2,07 \times 10^{-7}$	91,8
c	$5,61 \times 10^{-7}$	$5,03 \times 10^{-7}$	89,8
d	$1,12 \times 10^{-6}$	$8,63 \times 10^{-7}$	76,9
e	$2,79 \times 10^{-6}$	$1,18 \times 10^{-6}$	55,5
f	$3,50 \times 10^{-6}$	$2,21 \times 10^{-6}$	63,0

Os resultados da Tabela 19 evidenciaram que o número de mols retido de íons Cu(II) em XAD-7/DPKSH atingiu um valor de saturação de aproximadamente 2×10^{-6} mol. Sabendo-se que o número de mols de DPKSH adsorvidos em 0,3 g de resina é $1,02 \times 10^{-6}$ mol, pode-se notar que a razão de DPKSH/Cu(II) para a solução mais diluída de íons Cu(II) foi aproximadamente 13 e para a mais concentrada, em torno de 0,5.

A partir do tubo (c) as razões foram menores do que 2. Além disso, pode-se observar que para as concentrações relativamente mais baixas a retenção foi significativa (~ 92%).

Assim, para os próximos estudos fixou-se a concentração de $2,26 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de íons Cu(II).

7.12 Estudo da eluição de íons Cu(II) retidos em XAD-7 modificada com DPKSH

A fim de verificar o efeito da eluição do íon metálico retido no sistema modificado fez-se o contato desse material com soluções de HNO_3 em diferentes concentrações. Para este estudo utilizaram-se 0,3 g de XAD-7/DPKSH previamente colocadas em contato com 10 mL de solução de íons Cu(II), em mol L^{-1} .

Para remoção do cobre, alíquotas de 10,0 mL de HNO_3 em diferentes concentrações (a) $1,01 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, (b) $1,01 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, (c) $3,01 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ e (d) $1,01 \text{ mol L}^{-1}$ foram colocadas em contato com o sistema XAD-7/DPKSH/Cu(II), por 10 minutos, sob agitação e temperatura constantes.

A Tabela 20 apresenta as porcentagens de cobre extraído para cada solução de HNO_3 utilizada. Observa-se que não houve extração de íons Cu(II) para as concentrações de HNO_3 de $1,01 \times 10^{-3}$ e $1,01 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. Aumentando-se a concentração do HNO_3 tem-se que a partir da concentração de $3,01 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ houve uma extração praticamente constante de cerca de 94%. Assim, para os próximos estudos fixou-se a concentração de $3,01 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 .

Tabela 20: Porcentagem de extração de íons Cu(II) da XAD-7/DPKSH para diferentes soluções de HNO_3 .

$\text{HNO}_3 \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	Eluição (%)
$1,01 \times 10^{-3}$	0
$1,01 \times 10^{-1}$	70,6
$3,01 \times 10^{-1}$	94,6
1,01	93,6

Para o mesmo estudo, certo volume de solução mais diluída de íons Cu(II) $9,79 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ foi previamente colocado em contato com massa fixa de XAD-7/DPKSH sob agitação e temperatura constantes.

Os ensaios foram realizados em triplicata e utilizou-se como eluente HNO₃ $3,01 \times 10^{-1}$ mol L⁻¹. A porcentagem de extração média de íons Cu(II) em XAD-7/DPKSH foi de 89%.

Depois de avaliar a melhor concentração do eluente HNO₃ fez-se o estudo da variação do tempo de contato (10, 30 e 60) minutos entre o eluente e a fase sólida modificada com DPKSH. Trabalhou-se com solução de íons Cu(II) $9,79 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ em pH_{ap} 4,7 e as condições experimentais da modificação da fase sólida e eluição foram mantidas, exceto o tempo de eluição.

A Tabela 21 apresenta os resultados do estudo da influencia do tempo de contato entre o eluente e a fase XAD-7/DPKSH/Cu(II).

Tabela 21: Porcentagem de eluição de íons Cu(II) retidos na resina XAD-7/DPKSH em função do tempo de contato com HNO₃ 0,3 mol L⁻¹.

Tempo (minutos)	Eluição (%)
10	79,6
30	88,6
60	98,2

A partir dos resultados da Tabela 21 pode-se notar que o tempo de contato é um fator determinante para o processo de dessorção do analito retido na fase sólida modificada com DPKSH. A porcentagem de eluição do analito aumentou com o aumento do tempo de contato entre o HNO₃ e a XAD-7/DPKSH/Cu(II) e a melhor condição encontrada para o estudo da eluição dos íons metálico, em bancada, foi utilizar HNO₃ 0,3 mol L⁻¹ com 60 minutos de

contato. Até o momento o estudo da retenção de íons Cu(II) na matriz sólida modificada foi desenvolvido em bancada (processo estático), utilizando tubos de plástico de volume conhecido e submetendo o conjunto Cu(II)/DPKSH/XAD-7 à agitação orbital constante.

7.13 Avaliação, em coluna de vidro, da retenção e eluição de íons Cu(II) em XAD-7/DPKSH

Afim de estudar a retenção e eluição de íons Cu(II) em XAD-7/DPKSH utilizando um processo dinâmico (vazão controlada), utilizou-se uma coluna de vidro de 1,5 cm de diâmetro interno e 15 cm de comprimento, preenchida com sólido modificado (~0,3 g).

Na avaliação da capacidade da coluna contendo massa fixa de adsorvente modificado (XAD-7/DPKSH), utilizou-se um volume da fase aquosa passível de percolação e uma quantidade de íons Cu(II) possível de ser retida.

Assim, fez-se um estudo preliminar da retenção e eluição de íons Cu(II) na resina XAD-7 modificada com DPKSH (~0,3 g), em coluna de vidro.

O volume de solução utilizado apresenta-se como uma variável crítica para processos dinâmicos. Tal fato pode gerar arraste dos íons metálicos pela própria solução, onde a interação física entre a espécie adsorvida e a fase aquosa se contrapõe à interação desta espécie com o sítio ativo da fase sólida modificada.

Trabalhou-se com 10 mL e 1 L de solução de Cu(II) e concentrações respectivamente iguais a $1,01 \times 10^{-5}$ e $1,01 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. Após retenção dos íons cobre (vazão = 0,33 mL min⁻¹), fez-se a eluição por um período de 1 hora com 10,0 mL de HNO₃ 0,3 mol L⁻¹. Ao cobre eluído foram adicionadas solução de DPKSH ($1,04 \times 10^{-4}$) mol L⁻¹, solução tampão HAc/NaAc (0,1/0,1) mol L⁻¹ e 3% de etanol (v/v). As leituras de absorbância foram efetuadas em 382, em duplicata.

A Tabela 22 apresenta os valores de concentração inicial e extraída de íons Cu(II), volume de solução e a porcentagem de extração do íons metálico.

Tabela 22: Porcentagem de extração de íons Cu(II) retidos em XAD-7/DPKSH, em diferentes concentrações e volume do íon metálico. Tempo de eluição = 1 hora.

Cu(II) inicial (mol L⁻¹)	v (mL)	Cu(II) extraído (mol L⁻¹)	Extração (%)
$1,01 \times 10^{-5}$	10	$1,18 \times 10^{-5}$	117
		$1,07 \times 10^{-5}$	109
$1,01 \times 10^{-7}$	1000	$7,82 \times 10^{-8}$	80
		$1,03 \times 10^{-7}$	101

Para avaliação do processo de retenção/eluição de íons Cu(II) em XAD-7/DPKSH, em coluna de vidro, partiu-se de número igual de mols de íons Cu(II) para ambas soluções, $1,01 \times 10^{-7}$ mol, nos volumes 10 mL e 1 L.

Analisando a Tabela 22 percebeu-se que a eluição é praticamente total e consequentemente, houve uma retenção total pela resina modificada presente na coluna. Isto comprova a não existência do efeito de arraste dos íons metálicos pela própria solução contendo sendo que, o volume percolado de fase aquosa na coluna não é um parâmetro crítico.

O fato desse fenômeno não ocorrer reflete a forte interação existente entre as espécies retidas (íon metálico) e o adsorvente utilizado (XAD-7/DPKSH).

7.14 Desenvolvimento do método espectrofotométrico em fluxo para a determinação de Cu(II) utilizando mini-coluna contendo XAD-7/DPKSH

A técnica de Análise por Injeção em Fluxo (FIA) pode ser definida como um processo de automatização de procedimentos analíticos, onde a amostra em fase líquida é transportada com a ajuda de uma bomba peristáltica até o detector. Durante o transporte, o analito pode receber reagentes, passar pela etapa de pré-concentração do, ser diluído e até sofrer reações químicas.

Com a finalidade de dar continuidade ao desenvolvimento do método para a determinação de íons Cu(II), utilizando a técnica de *Extração em Fase Sólida*, iniciou-se o estudo da pré-concentração aplicando-se a técnica de análise por injeção em fluxo (FIA), utilizando uma mini-coluna preenchida com resina Amberlite XAD-7 modificada com DPKSH.

A *Extração em Fase Sólida* (SPE) permite integrar as etapas de reação, retenção e detecção do analito requerendo, em geral, pequenas quantidades de amostras e reagentes e podendo ser implementada com a técnica de Espectrofotometria de absorção.

A SPE tem sido acoplada a sistemas de análises por injeção em fluxo e algumas vantagens podem ser descritas, como automação, aumento de sensibilidade, diminuição do consumo de reagentes e melhoria de seletividade (CASTRO, 2002; FARIA, 2004).

Nessa etapa, foram otimizados diversos parâmetros importantes tais como tempo de pré-concentração, vazões do analito, reagente e eluente, pH, tamanho da bobina, concentrações do reagente e eluente. Com os parâmetros ajustados construiu-se a curva analítica, avaliou-se a sensibilidade e a frequência de amostragem do sistema e estimou-se o limite de detecção.

Em linhas gerais, a amostra contendo íons Cu(II) fluiu pela mini-coluna contendo aproximadamente 300 mg do material sólido (XAD-7/DPKSH ou XAD-7 sem modificação) durante certo tempo. Terminado o tempo de pré-concentração, altera-se a posição do injetor e ocorreu a eluição do analito, utilizando-se como eluente HNO₃ durante certo tempo. Em direção ao detector espectrofotométrico foi adicionado ao analito, reagente (R) contendo solução de DPKSH $1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ em pH_{ap} 4,7, 3% de etanol (v/v) e água desionizada. Em seguida, foi realizada leitura de absorbância, em 382 nm.

Inicialmente, utilizou-se uma solução de íons Cu(II) $1,05 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em pH_{ap} 4,7 e 3% de etanol (v/v). Para o desenvolvimento do método algumas etapas foram realizadas, na sequência, para ajustar os parâmetros do fluxo, e estão descritos a seguir:

- 1) Concentrações do reagente e eluente;
- 2) Avaliação das vazões do reagente e eluente;
- 3) Estudo do tempo de retenção e eluição de íons Cu(II);
- 4) Variação do tamanho da bobina;
- 5) Avaliação das vazões do analito.

A Figura 34 apresenta os resultados dessa otimização, com relação aos seguintes parâmetros:

- (a) Variação da concentração do HNO₃;
- (b) Variação da vazão do HNO₃;
- (c) Variação da vazão do reagente;
- (d) Tempo de retenção do analito;
- (e) Tempo de eluição do analito;
- (f) Tamanho da bobina;
- (g) Vazão da amostra.

Figura 34: Absorbância em função de parâmetros otimizados no sistema FIA, de (a) até (g). $\text{Cu(II)} 1,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

A Tabela 23 apresenta os valores selecionados da otimização para a retenção de íons Cu(II), em análise por injeção em fluxo utilizando mini-coluna contendo XAD-7/DPKSH.

Tabela 23: Parâmetros avaliados, faixa estudada e valor selecionado do sistema em FIA.

Parâmetros	Faixa	Valor selecionado
Vazão da amostra (mL min ⁻¹)	0,8 – 2,3	2,3
Vazão do eluente (mL min ⁻¹)	1,2 – 3,9	2,9
Vazão do reagente (mL min ⁻¹)	1,2 – 3,9	2,9
Tempo de pré-concentração (s)	20 – 110	40
Tempo de eluição (s)	20 – 110	20
Tamanho da bobina (cm)	50 – 150	50
HNO ₃ (mol L ⁻¹)	0,01 – 0,1	0,05
HAc / NaAc (mol L ⁻¹) - pH 4,7	0,1 – 0,6	0,3
Tempo de eluição (s)	20 – 110	20

Depois de otimizados alguns parâmetros fez-se, na sequência, o estudo da avaliação do pH de retenção do analito em mini-coluna contendo ~ 300 mg de XAD-7/DPKSH, construiu-se a curva analítica para essa condição e avaliou-se a repetibilidade do método.

Para o estudo da influencia do pH no processo de retenção de íons Cu(II) trabalhou-se com concentração de $1,05 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Os reagentes HNO₃, NaOH e tampão HAc/NaAc foram utilizados para o ajuste do pH. Os valores de pH da solução contendo o íon metálico foram 3,5; 4,2; 4,7; 5,1; 6,1 e 6,7 em 3% de etanol (v/v).

Terminado o tempo de pré-concentração, alterou-se a posição do injetor e ocorreu a eluição do analito, utilizando-se como eluente HNO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, por 20 segundos. Ao analito, em direção ao detector, foi adicionado o reagente (R) contendo solução de DPKSH $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em pH_{ap} 4,7, 3% de etanol (v/v) e água desionizada. Em seguida, foi realizada leitura de absorbância, em 382 nm.

A Figura 35 relaciona os valores médios de sinal analítico obtido em função do pH. É possível notar que a faixa ideal para se trabalhar com a retenção de íons Cu(II) está entre 4,7 e 6,1.

Figura 35: Absorbância média em função do pH da solução de íons Cu(II) $1,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em FIA.

Uma vez estabelecidos todos os parâmetros ótimos para o método de pré-concentração/eluição de íons Cu(II) em fluxo, tratou-se da obtenção da curva analítica.

A Figura 36 apresenta a curva analítica com valores de absorbância medidos em 382 nm e tempo de retenção do analito de 40 segundos.

Figura 36: Absorbância em função da concentração de íons Cu(II), em fluxo. Tempo de retenção = 40 s e 382 nm.

Observa-se uma faixa de linearidade (*lei de Beer*) para a absorbância em função da concentração de Cu(II) na faixa de $3,01 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $2,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. O coeficiente linear da reta é $(7,28 \pm 0,01) \times 10^{-2}$, o coeficiente angular é $(2,83 \pm 0,02) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ e o coeficiente de correlação é 0,9964. Pela regressão linear obteve-se uma correlação da absorbância *versus* concentração de Cu(II), representada pela Equação [18]:

$$A = 2,83 \times 10^4 \times C_{\text{Cu(II)}} + 0,0728 \quad [18]$$

Observou-se que o valor obtido do coeficiente angular, ou sensibilidade, $(2,83 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$ foi menor do que o obtida em bancada $(3,22 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$. Essa diferença pode ser justificada pelo fato de que, em fluxo o equilíbrio químico não é atingido. Em método estático existe um maior tempo de contato para formar o complexo, onde todo o Cu(II) passa a Cu(DPKSH)_2 , na proporção 1 : 2. Em fluxo, mesmo com quantidade suficiente

de ligante, não há tempo hábil para formar o complexo na proporção desejada. Assim, pode ocorrer a formação de outras espécies, em diferentes proporções (1:1) e (1:2).

Na sequência, fez-se o estudo da repetibilidade do método com solução padrão de Cu(II) $1,05 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Foram realizadas 20 determinações e o valor médio de absorbância obtido foi de 0,397 com desvio padrão de 0,006.

A Figura 37 apresenta alguns dos registros dos resultados que se referem à repetibilidade do método. Valores de absorbância medidos, em 382 nm, em função do tempo estão apresentados nessa figura. A partir das medidas realizadas no estudo da repetibilidade estimou-se a frequência de amostragem em 59 medidas h⁻¹.

Figura 37: Absorbância em função do tempo de retenção do analito, em fluxo. Cu(II) $1,05 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, mini-coluna: XAD-7/DPKSH (300 mg) e tempo de retenção = 40 segundos.

Concluindo essa etapa, tem-se que a resposta linear foi observada entre $1,01 \times 10^{-6}$ e $2,01 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ ($r^2 = 0,9964$). O coeficiente de variação (n=20) foi estimado em 1,6% e a frequência de amostragem em 59 medidas h⁻¹.

Em seguida, foram aplicadas no sistema desenvolvido algumas amostras para avaliar a resposta do método. Fez-se, então, o estudo da adição e recuperação de íons Cu(II) em águas naturais, utilizaram-se três amostras de águas de rio da cidade de Pereira Barreto e aplicou-se o método da adição de padrão, adicionando solução padrão de íons Cu(II) na concentração de $5,05 \times 10^{-6}$ e $1,02 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

A Tabela 24 apresenta a porcentagem de recuperação de íons Cu(II) em função da concentração adicionada e recuperada, em amostras de águas naturais. É possível notar que praticamente o número de mols por litro adicionado de solução de íons Cu(II) foi recuperado.

Os resultados encontrados referem-se, então, aos próprios valores de concentração de padrão adicionados. Não se evidenciou, portanto, a presença significativa de cobre nas amostras ou existe a necessidade de aumentarmos a sensibilidade do método com alteração de alguns parâmetros.

Tabela 24: Adição e recuperação de Cu(II) em amostras de água da represa de Pereira Barreto.

Amostra	Adicionado (mol L ⁻¹)	Recuperado (mol L ⁻¹)	Recuperação (%)
1	$5,05 \times 10^{-6}$	$5,67 \times 10^{-6}$	112
	$1,02 \times 10^{-5}$	$9,91 \times 10^{-6}$	97
2	$5,05 \times 10^{-6}$	$5,96 \times 10^{-6}$	118
	$1,02 \times 10^{-5}$	$8,84 \times 10^{-6}$	87
3	$5,05 \times 10^{-6}$	$4,24 \times 10^{-6}$	85
	$1,02 \times 10^{-5}$	$5,92 \times 10^{-5}$	105

Os estudos de otimização do sistema em fluxo realizados até o momento utilizaram soluções de Cu(II) variando de $1,01 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ a $2,01 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e tempo de retenção de 40 segundos. Quanto menor esse tempo maior será a frequência de amostragem e consequentemente maior o número de medidas por hora.

Entretanto, aplicando o método em amostras de águas naturais, observou-se que não foi possível detectar a presença de íons Cu(II) devido à baixa concentração desse íon na amostra ou à baixa sensibilidade do método. O fato é que houve a necessidade da alteração de alguns parâmetros, em fluxo, visando abranger concentrações mais baixas.

Para isso alterou-se a concentração de íons Cu(II) de $1,05 \times 10^{-5}$ para $5,60 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. Partiu-se de duas estratégias, a primeira se refere ao aumento da vazão do analito de 2,3 mL min⁻¹ para 3,9 mL min⁻¹ e a segunda, à alteração do tempo de pré-concentração.

A Figura 38 mostra em (I) a relação da absorbância em função da variação da vazão da amostra e, em (II) a relação da absorbância em função do tempo de retenção do analito.

Figura 38: Absorbância em função de parâmetros otimizados no sistema FIA, de (I) vazão da amostra e (II) tempo de retenção. Cu(II) $5,60 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹

Portanto, para essa concentração de íons Cu(II) $5,60 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, houve alteração do tempo de retenção para 90 segundos, Figura 38 (II), para um aumento de sensibilidade. A alteração na vazão do analito proporcionou pequeno aumento de sensibilidade não justificando a alteração, Figura 38 (I).

Com os parâmetros de fluxo novamente ajustados, fez-se o estudo da relação entre o sinal analítico obtido em função da concentração do analito para diferentes sistemas: a) mini-coluna contendo XAD-7/DPKSH, b) XAD-7 sem modificação e c) alça de amostragem.

As curvas analíticas para os sistemas em fluxo com mini-coluna contendo XAD-7/DPKSH e XAD-7 sem modificação foram construídas com solução padrão de íons Cu(II).

A Figura 39 apresenta a variação de absorbância em função da concentração do analito com utilização de mini-coluna contendo: (a) XAD-7/DPKSH e (b) XAD-7. Observa-se, na Figura 39, uma faixa de linearidade (lei de Beer) para a absorbância em função da concentração de Cu(II) na faixa de $5,01 \times 10^{-8}$ a $4,01 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ para o sistema XAD-7/DPKSH.

Para o sistema XAD-7/DPKSH o coeficiente linear da reta é $(1,26 \pm 0,02) \times 10^{-2}$, o coeficiente angular é $(5,71 \pm 0,03) \times 10^4$ L mol⁻¹cm⁻¹ e o coeficiente de correlação é 0,9942. Os parâmetros podem ser representados por meio da seguinte equação de reta [19]:

$$A = 5,71 \times 10^4 \times C_{\text{Cu(II)}} + 0,0126 \quad [19]$$

No caso da Figura 39 (b), que representa a variação da absorbância versus concentração de íons cobre (II) eluídos da mini-coluna contendo a resina (XAD-7) não modificada, não é possível identificar uma relação linear. É provável que na faixa de concentrações variando de $5,01 \times 10^{-8}$ a $5,02 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ a relação possa ser considerada linear, no entanto, o intervalo é muito pequeno e os valores de absorbância são bastante próximos entre si. Para concentrações maiores que $5,02 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ houve, aparentemente, uma saturação da resina e os valores de absorbância praticamente foram constantes.

Figura 39: Relação entre a absorbância e a concentração de íons Cu(II) eluída da mini-coluna contendo (a) XAD-7/DPKSH e (b) XAD-7. Tempo de retenção = 90 s.

A curva analítica do sistema com alça de amostragem, sem coluna, também foi construída com solução padrão de íons Cu(II) em diferentes concentrações e os resultados estão na Figura 40.

Observa-se, nesta figura, uma faixa de linearidade entre $1,05 \times 10^{-6}$ a $1,40 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Os coeficientes linear e angular da reta são $(-1,20 \pm 0,05) \times 10^{-2}$ e $(1,38 \pm 0,06) \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹, respectivamente, e o coeficiente de correlação é 0,9981. Pela regressão linear obteve-se uma correlação da absorbância *versus* concentração de Cu(II), representada pela Equação [20]:

$$A = 1,38 \times 10^4 \times C_{\text{Cu(II)}} - 0,0120 \quad [20]$$

Figura 40: Relação entre a absorbância e a concentração de íons Cu(II) percolando através de alça de amostragem (sem coluna). Tempo de retenção = 90 s.

A partir dos resultados, observou-se que o valor obtido da sensibilidade do sistema com coluna contendo XAD-7/DPKSH ($5,71 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹) foi maior do que o obtido sem coluna ($1,38 \times 10^4$ L mol⁻¹ cm⁻¹).

A razão entre a sensibilidade obtida com o uso da mini-coluna (XAD-7/DPKSH) e a obtida sem o uso da mini-coluna (alça de amostragem) é igual a 4. Este valor pode ser considerado o fator de pré-concentração, resultante da utilização da mini-coluna contendo

XAD-7 modificada, e sua grandeza pode ser relacionada às condições experimentais, ou seja, 90 segundos de pré-concentração e vazão de 2,3 mL min⁻¹. Outras condições como valores maiores desses parâmetros podem ser consideradas e levar a fatores de enriquecimento maiores. Este fato pode ser comprovado na Tabela 25 onde fez-se uma comparação dos resultados obtidos com um sistema desenvolvido para a pré-concentração de íons Cu(II) utilizando coluna contendo XAD-7 modificada com Na-BPCTT (*sodium bispiperdine-1,1'-carbotethioate*), REKHA et al., 2007.

Tabela 25: Fator de pré-concentração, tempo de retenção do analito, massa de resina, vazão de amostra e detecção de sistemas para a pré-concentração de íons Cu(II) em XAD-7 modificada.

Sistema	F.P.	t _{retenção} (s)	m _{resina} (mg)	V _{amostra} (mL min ⁻¹)	Deteção
XAD-7/DPKSH	4	90	300	2,3	UV-Vis(*)
XAD-7/Na-BPCTT	50	250	500	3,0	FAAS (**)

F.P.: Fator de Pré-concentração; (*) Trabalho desenvolvido (**) REKHA et al., 2007

I) Repetibilidade e frequência de amostragem

Fez-se novamente o estudo da repetibilidade do método com solução padrão de Cu(II) $8,01 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ e tempo de retenção de 90 segundos. Valores de absorbância medidos, em 382 nm, em função do tempo estão apresentados na Figura 41.

Foram realizadas 14 determinações e o valor médio de absorbância obtido foi de 0,074 com desvio padrão de 0,002. A partir das medidas realizadas estimou-se a frequência de amostragem em 32 medidas h⁻¹.

A Figura 41 apresenta alguns dos registros dos resultados que se referem à repetibilidade do método.

Figura 41: Absorbância em função do tempo. Cu(II) $8,01 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e $t_{\text{retenção}} = 90 \text{ s}$.

II) Limite de Detecção

O limite de detecção (LD) é a menor concentração do analito em uma amostra, que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, sob determinadas condições experimentais. Existem muitos critérios para a definição do limite de detecção. Para métodos analíticos instrumentais adota-se a relação sinal/ruído na proporção 3:1. No entanto, no presente caso, não foi possível obter qualquer sinal analítico a partir do branco. Assim, o limite de detecção do sistema em fluxo foi obtido considerando uma das soluções de íons Cu(II) de concentração mais baixa utilizada na curva analítica, $1,01 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

A Figura 42 relaciona o sinal analítico obtido em função do tempo. A estimativa do limite de detecção pode ser feita a partir da medição da altura do pico ou área do pico. A escolha mais apropriada depende do problema a ser resolvido e, neste trabalho adotou-se a medição da altura do pico.

Para efeito de cálculo do limite de detecção, o valor médio das alturas dos sinais obtidos de absorbância resultou em 0,018 com desvio padrão de 0,00123. Com a curva

analítica construída com soluções de íons Cu(II) em diversas concentrações, para o sistema com mini-coluna contendo aproximadamente 300 mg de XAD-7/DPKSH, obteve-se o valor da equação de reta, Equação [19], e esta foi utilizada para calcular o limite de detecção do método.

Figura 42: Absorbância em função do tempo de retenção do íon metálico. Cu(II) $1,01 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹.

Para o cálculo do limite de detecção (LD) aplicou-se a expressão: $LD = (3,3 \times SD) / a$ onde, SD significa desvio padrão e a corresponde à inclinação da reta da curva analítica do sistema com mini-coluna contendo XAD-7/DPKSH. Assim, o limite de detecção (LD) calculado foi igual a $7,11 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹. Esse resultado pode ser comparado com a literatura, onde REKHA et al., 2007 encontraram o valor do limite de detecção de $4,65 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ para íons Cu(II) retidos em XAD-7/Na-BPCTT.

III) Volume de *Breakthrough*

Finalmente, fez-se o estudo da capacidade de saturação (*breakthrough*) da mini-coluna. Esse parâmetro representa o volume máximo de amostra coletado em uma coluna contendo material sólido sem que ocorram perdas no analito de interesse, ou seja, permite uma recuperação teórica igual a 100%. É uma variável crítica para processos dinâmicos e está relacionada com a cinética de adsorção do analito, das interações entre o analito e adsorvente, tipo e massa de adsorvente, polaridade do analito e da fase sólida.

Para a técnica de *Extração em Fase Sólida (SPE)* a determinação desse parâmetro é fundamental, pois permite indicar qual o volume máximo de analito que pode ser pré-concentrado e, além disso, pode evidenciar a insuficiência de retenção do analito pela fase sólida e sobrecarga no adsorvente. Também está relacionado com fenômenos de saturação do enchimento quando são eluídos grandes volumes de amostra, com conseqüente prejuízo nas respectivas recuperações.

O diagrama de fluxos empregado está ilustrado na Figura 43. Na posição indicada na Figura 43, o eluente HNO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ passa diretamente na mini-coluna, contendo 300 mg XAD-7/DPKSH, para ajuste da linha base e garantir que os sítios da resina modificada estejam livres para complexar o analito. Simultaneamente, a solução de íons Cu(II) $1,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ foi injetada continuamente na vazão de $2,3 \text{ mL min}^{-1}$ em direção ao detector, recebendo o reagente (R) contendo solução de DPKSH $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH}_{\text{ap}} 4,7$, 3% de etanol (v/v) e água desionizada DPKSH, por confluência.

As medidas espectrofotométricas foram realizadas em 382 nm. Na posição alternativa do injetor, na mini-coluna ocorre a pré-concentração do íon metálico na resina modificada até o sistema atingir a saturação da coluna.

Figura 43: Esquema do sistema em fluxo para determinação do volume de *breakthrough*. HNO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, Cu(II) $1,01 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, R: reagente (DPKSH $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) + tampão (HAc/NaAc $0,3/0,3 \text{ mol L}^{-1}$) e 3% etanol (v/v), col: mini-coluna contendo XAD7/DPKSH, D: detector (espectrofotômetro, 382 nm), B: bobina e W: descarte.

A Figura 44 mostra a relação da absorvância em função do tempo. Observa-se pela Figura, que em (a) o sinal é referente ao cobre transportado diretamente para o detector sem a pré-concentração. Em seguida, o injetor é colocado na posição alternativa ilustrada na Figura 44 onde ocorre a pré-concentração do cobre na resina, porém um pequeno decréscimo do sinal é observado (b), devido ao volume morto da coluna que está preenchido com HNO_3 que apresenta índice de refração diferente da solução de íons cobre. Após certo tempo, foi possível notar um decréscimo gradativo do sinal, trecho (c), indicando a saturação da resina modificada. No ponto (d) a resina atingiu a saturação e após a essa etapa, o sinal analítico volta a condição inicial (a).

Com isso, a partir da vazão da amostra ($2,3 \text{ mL min}^{-1}$) e do tempo de saturação (leitura gráfica, trecho: b-d), calculou-se o volume de saturação para a referida massa de resina (300 mg). E a partir da concentração inicial do analito representando uma relação de

número de mols por volume, calcula-se o número de mols de íons Cu(II) retidos na fase sólida.

Figura 44: Absorbância em função do tempo de saturação da mini-coluna contendo XAD-7/DPKSH. Cu(II) $1,01 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

Assim, efetuou-se o cálculo do volume de saturação e número de mols de íons Cu(II) retidos na fase sólida. Os resultados obtidos foram 10,3 mL e $1,2 \times 10^{-7}$ mol de íons Cu(II) retidos na resina modificada, respectivamente. Isso significa que a mini-coluna contendo resina modificada (300 mg) permite trabalhar com um volume de 10,3 mL de analito que pode ser pré-concentrado. Acima desse volume ocorrerá a insuficiência de retenção do analito pela fase sólida.

Até o momento foram otimizados diversos parâmetros importantes, tais como tempo de pré-concentração, vazões do analito, reagente e eluente, pH, tamanho da bobina, concentrações do reagente e eluente. Com os parâmetros ajustados construiu-se a curva

analítica, avaliou-se a repetibilidade, frequência de amostragem, limite de detecção e volume de saturação (*breakthrough*).

Finalmente, amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar (**A**, **B** e **C**) e amostras sintetizadas, em laboratório, utilizando diferentes recipientes (vidro, alumínio e cobre) foram avaliadas pelo método em fluxo, com a finalidade da detecção de íons Cu(II) em mini-coluna contendo XAD-7/DPKSH.

Obteve-se a curva analítica para o íon metálico Cu(II) na faixa de $7,10 \times 10^{-8}$ a $4,01 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e os parâmetros calculados foram: $A = 5,71 \times 10^4 C_{\text{Cu(II)}} + 0,0126$, $r^2 = 0,9942$.

A Tabela 26 apresenta os valores médios de concentração de íons Cu(II), para cada amostra, utilizando o método em fluxo, em triplicata.

A partir dos resultados da Tabela 26 observa-se que os valores encontrados nas três amostras comerciais (**A**, **B** e **C**) foram diferentes, sendo a amostra **C** a que contém maior concentração de íons Cu(II), não ultrapassando 2 mg L^{-1} .

Tabela 26: Concentração de íons Cu(II), em mg L^{-1} , em diferentes amostras comerciais e sintetizadas de aguardente de cana, pelo método em fluxo utilizando mini-coluna contendo XAD-7/DPKSH.

Aguardente comercial	Concentração de Cu(II) mg L^{-1}
A	$0,92 \pm 0,02$
B	$1,27 \pm 0,02$
C	$1,65 \pm 0,03$
Aguardente sintetizada em diferentes materiais	Concentração de Cu(II) mg L^{-1}
Vidro	$0,27 \pm 0,01$
Alumínio	$0,36 \pm 0,02$
Cobre	$10,9 \pm 0,01$

Observa-se também, que a concentração de íons Cu(II) presente nas aguardentes sintetizadas a partir do vidro e do alumínio, não ultrapassaram $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Porém, a aguardente destilada em alambique de cobre apresentou elevada concentração de íons Cu(II), aproximadamente 11 mg L^{-1} . Esse resultado pode ser justificado, pois durante o processo de destilação ou durante o tempo em que o alambique não está sendo utilizado, ocorre a formação de *azinhavre* ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$). Durante o processo de destilação o *azinhavre* se dissolve na presença de vapores ácidos provenientes do próprio processo, contaminando a bebida e elevando a concentração de íons Cu(II).

Para efeito de comparação as determinações de Cu(II) nas amostras comerciais foram efetuadas também, pelos métodos Espectrofotométrico direto e por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS).

7.15 Determinação da concentração de íons Cu(II) pelo método Espectrofotométrico direto

Para aplicação do método espectrofotométrico direto, em balão volumétrico de 10,0 mL adicionou-se na sequência, 1,3 mL de pinga, solução de DPKSH $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, tampão HAc/NaAc (0,1/0,1) mol L^{-1} (pH_{ap} 4,7) e 3% de etanol (v/v). Para o branco seguiu-se a mesma ordem sem adição da aguardente. Os valores de absorbância foram obtidos em 382 nm.

A Figura 45 representa os espectros de absorção das alíquotas de diferentes soluções comerciais de aguardente de cana-de-açúcar. Fez-se uma varredura de comprimento de onda e foram obtidos os valores de absorbância, em triplicata.

A partir da Figura 45 observou-se que a partir dos espectros de absorção os valores de absorbância lidos, em 382 nm, foram bem distintos sendo que para a amostra C encontrou-se o maior valor.

Figura 45: Espectros de absorção de amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar (A, B e C). DPKSH $1,04 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Para o cálculo da concentração de íons Cu(II) presentes nas três amostras, utilizou-se a relação linear existente entre a absorbância e a concentração de íons Cu(II) já obtida. Então, por meio da curva analítica, $A = 3,22 \times 10^4 C - 0,0299$ ($r^2 = 0,9996$), determinou-se a concentração de íons Cu(II) presente em cada amostra.

O valor encontrado de concentração de íons Cu(II) para a amostra **A** foi de $(1,07 \pm 0,01) \text{ mg L}^{-1}$, para a **B** $(1,23 \pm 0,02) \text{ mg L}^{-1}$ e para a amostra **C** tem-se $(1,77 \pm 0,02) \text{ mg L}^{-1}$.

7.16 Determinação da concentração de íons Cu(II) por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS)

A técnica de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*, é utilizada para análises elementares em níveis de mg L^{-1} (ppm), de elementos metálicos em ampla variedade de amostras. Nesse trabalho o objetivo da aplicação dessa técnica visa a comparação dos resultados obtidos com o do método proposto (em fluxo).

A concentração de íons Cu(II) nas três diferentes amostras de pingas comerciais (A, B e C) e amostras sintetizadas em diferentes materiais (vidro, alumínio e cobre) foram também determinados por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS), pelo método de adição de padrão.

Considerando o comprimento de onda analítico (324,85 nm), a curva de adição de padrão foi construída com os valores de absorbância em função das diferentes concentrações de Cu(II) adicionadas a cada amostra.

A Figura 46 apresenta a variação da absorbância em função da concentração de íons Cu(II) adicionada às amostras. Observa-se a partir dessa figura, que existe uma faixa de linearidade em função da concentração de íons Cu(II) que foi variada de 0,5 a 6,0 mg L^{-1} .

A partir do método dos mínimos quadrados, os parâmetros das três equações de reta foram calculados e estão representados na Tabela 27 e as respectivas equações de reta estão representadas nas Equações [21] a [23] para as amostras A, B e C.

$$A_A = 1,39 \times 10^{-1} \times C_{\text{Cu(II)}} + 0,145 \quad [21]$$

$$A_B = 1,40 \times 10^{-1} \times C_{\text{Cu(II)}} + 0,164 \quad [22]$$

$$A_C = 2,16 \times 10^{-1} \times C_{\text{Cu(II)}} + 0,216 \quad [23]$$

Tabela 27: Coeficientes linear, angular e de correlação obtidos da regressão linear de diferentes amostras de aguardente de cana-de-açúcar, A, B e C.

Amostra	Coeficiente linear	Coeficiente angular	r^2
A	$(1,45 \pm 0,03) \times 10^{-1}$	$(1,39 \pm 0,01) \times 10^{-1}$	0,9988
B	$(1,64 \pm 0,04) \times 10^{-1}$	$(1,40 \pm 0,02) \times 10^{-1}$	0,9973
C	$(2,16 \pm 0,03) \times 10^{-1}$	$(1,28 \pm 0,01) \times 10^{-1}$	0,9983

Figura 46: Absorbância em função da concentração de íons Cu(II) aplicando-se o método de adição de padrão para as amostras A, B e C.

A concentração de íons Cu(II) encontrada para as diferentes amostras de aguardente foram: **A:** $(1,29 \pm 0,03) \text{ mg L}^{-1}$, **B:** $(1,33 \pm 0,01) \text{ mg L}^{-1}$ e **C:** $(2,10 \pm 0,03) \text{ mg L}^{-1}$. E para as amostras sintetizadas, encontrou-se em vidro: $(0,14 \pm 0,01) \text{ mg L}^{-1}$, alumínio: $(0,27 \pm 0,01) \text{ mg L}^{-1}$ e em alambique de cobre $(10,0 \pm 0,02) \text{ mg L}^{-1}$

Para comparação dos resultados obtidos utilizando mini-coluna contendo XAD-7/DPKSH em fluxo com as técnicas de Espectrofotometria de Absorção Molecular e Espectrometria de Absorção Atômica com Chama, os valores de concentração de cobre, em mg L^{-1} , estão reunidos na Tabela 28.

A partir dos resultados da Tabela 28 observou-se que os valores obtidos de concentração do íon metálico, para cada amostra, foram muito próximos nas diferentes técnicas.

Notou-se que a amostra **C** apresentou maior concentração de íons Cu(II) em aguardente quando comparado com as três técnicas e que os resultados obtidos estão concordantes.

Além disso, todos os valores encontrados da concentração de íons Cu(II) nas amostras comerciais (**A**, **B** e **C**) estão de acordo com o MAPA - Ministério de Agricultura e Pecuária e Abastecimento, (BRASIL, 1997), que estabelece no máximo 5 mg L^{-1} de íons Cu(II) em aguardente de cana-de-açúcar. Em relação às aguardentes sintetizadas é possível notar que a concentração de íons Cu(II) encontrada nas amostras provenientes do vidro e alumínio não ultrapassaram $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ e que para a amostra destilada em alambique de cobre a elevada concentração desse metal, 10 mg L^{-1} , pode acarretar sérios problemas à saúde se consumido.

Assim, concluiu-se que o método proposto é uma alternativa para a retenção e determinação de íons Cu(II), uma vez que os valores encontrados foram concordantes aos obtidos com as técnicas de Espectrometria de Absorção Atômica com Chama e Espectrofotometria de Absorção Molecular.

Tabela 28: Avaliação comparativa dos resultados da detecção de íons Cu(II) presentes em diferentes amostras comerciais de aguardente de cana.

Aguardente comercial	Concentração de Cu(II) mg L ⁻¹		
	Espectrofotometria	FIA	FAAS
A	1,07 ± 0,01	0,92 ± 0,02	1,29 ± 0,03
B	1,23 ± 0,02	1,27 ± 0,02	1,33 ± 0,06
C	1,77 ± 0,02	1,65 ± 0,03	2,10 ± 0,03
Aguardente sintetizada em diferentes materiais			
	Espectrofotometria	FIA	FAAS
Vidro	-	0,27 ± 0,02	0,14 ± 0,01
Alumínio	-	0,36 ± 0,02	0,27 ± 0,01
Cobre	-	10,9 ± 0,03	10,0 ± 0,02

8. CONCLUSÕES

O presente trabalho permitiu chegar às seguintes conclusões, acrescidas de alguns comentários:

Foi possível utilizar a técnica espectrofotometria no UV-Visível para o estudo da adsorção do DPKSH em XAD-2 e XAD-7, uma vez que o adsorbato apresenta absorção na região ultravioleta do espectro. A baixa solubilidade do DPKSH exigiu que se trabalhasse com um solvente misto (etanol/água). Entretanto, foi possível utilizar uma porcentagem baixa, de etanol 3 % (v/v) mas, suficiente para evitar interferências do próprio solvente.

A utilização do solvente misto exige que se considere com cuidado a escala de pH usual, uma vez que a mesma foi estabelecida com o solvente água. Desta forma, apesar de a porcentagem de etanol ser muito pequena, considerou-se mais conveniente representar os valores de pH medidos como aparentes, pH_{ap} .

Os estudos da modificação de superfície das resinas XAD-2 e XAD-7 com DPKSH foram realizados em pH_{ap} 4,7 e fez-se medidas de absorbância no respectivo comprimento de onda analítico, 319 nm, do DPKSH. Não foi realizado estudo em pH_{ap} 1 devido ao fato do DPKSH se encontrar protonado ($DPKSH^+$), o que acarretaria afastamento dos íons Cu(II) na etapa de retenção do analito.

A avaliação quantitativa da adsorção do DPKSH em XAD-2 e XAD-7 teve como base a determinação da concentração do adsorbato antes e após o contato, por tempo determinado e sob agitação constante, com os adsorventes. Em pH_{ap} 4,7 a curva analítica do DPKSH foi obtida e a respectiva absorvidade molar foi calculada como $1,98 \times 10^4$ (pH_{ap} 4,7) $L\ mol^{-1}\ cm^{-1}$.

Os ensaios em bancada permitiram selecionar o tipo de adsorvente e otimizar as condições experimentais. Foram examinados parâmetros incluindo a relação massa de adsorbato/massa de adsorvente, tempo de contato, temperatura, faixa de concentração do adsorbato, massa de adsorvente/volume da solução, entre outros.

O estudo cinético permitiu conhecer o tempo mínimo de contato entre XAD-2/DPKSH e XAD-7/DPKSH, sob agitação constante e temperatura controlada, para que houvesse uma adsorção máxima. Observou-se que a absorvância dessas soluções diminuiu com o aumento do tempo de contato, o que permitiu concluir que a adsorção ocorre, provocando a diminuição da concentração de DPKSH no sobrenadante. Quanto maior o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorbato, maior se tornou a adsorção. Utilizando-se uma concentração de DPKSH $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e 0,1 g de resina, encontraram-se os tempos de 24 horas para XAD-2/DPKSH e 1 hora para XAD-7/DPKSH. Para esta condição de trabalho (concentração inicial de DPKSH $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e pH_{ap} 4,7), a fase sólida adsorveu aproximadamente $6,0 \times 10^{-4} \text{ g DPKSH g}^{-1}$ de XAD-2 e $3,93 \times 10^{-3} \text{ g DPKSH g}^{-1}$ de XAD-7.

Para examinar o mecanismo que controla o processo de adsorção vários modelos cinéticos (pseudo-primeira e –segunda ordens e difusão intra-partícula) foram empregados para interpretar os dados experimentais para XAD-2/DPKSH e XAD-7/DPKSH. Os estudos cinéticos revelaram que a equação de *pseudo-primeira ordem* forneceu os melhores ajustes dos dados experimentais somente para o sistema XAD-2/DPKSH e que a equação de pseudo-segunda ordem, somente para XAD-7/DPKSH. O mecanismo indicou que a velocidade de adsorção do DPKSH foi dependente da concentração do DPKSH adsorvido na resina e da concentração destes em equilíbrio (não adsorvido), para ambos os sistemas.

O modelo de difusão intra-partícula foi aplicado aos dois sistemas. Para esta condição de trabalho (concentração inicial de DPKSH $4,05 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), o ajuste foi adequado apenas no caso da resina XAD-2. No caso da XAD-7, não foi possível evidenciar uma região que definisse o processo de difusão.

Definidas as melhores condições para o estudo da adsorção, um número significativo de dados experimentais foi obtido variando-se a concentração inicial (analítica) do DPKSH. Aos dois conjuntos de dados (XAD-2/DPKSH e XAD-7/DPKSH), foram aplicados três

modelos de isotermas de adsorção, Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich (D-R). Os três modelos apresentaram ajustes bastante favoráveis para as duas condições de trabalho. Os parâmetros empíricos foram, então, obtidos trabalhando-se numa faixa de concentração analítica de DPKSH variando de: $5,01 \times 10^{-6}$ a $1,04 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ para XAD-7 e $5,01 \times 10^{-6}$ a $5,05 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para XAD-2.

A comparação das isotermas de Langmuir na faixa de concentração comum ($0,501$ até $5,05 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) aos dois sistemas mostra comportamentos distintos na adsorção do DPKSH em resina Amberlite.

Nos valores mais altos dessa faixa de concentração a massa de DPKSH adsorvida tendeu a um patamar, indicando saturação da superfície do adsorvente. Na faixa comum de concentração, a massa de DPKSH adsorvida em XAD-7 foi maior do que em XAD-2. Este comportamento diferenciado do contato entre os diferentes adsorventes a solução de DPKSH é concordante com o verificado no estudo cinético, onde tem-se que a XAD-7 adsorveu uma massa maior de DPKSH ($3,93 \times 10^{-3}$ g g⁻¹) do que a XAD-2 ($1,25 \times 10^{-4}$ g g⁻¹).

A aplicação do modelo de Freundlich aos dados experimentais mostrou um excelente ajuste. Neste caso, obtém-se, além da constante de Freundlich, o parâmetro n que indica a heterogeneidade da superfície do adsorvente. Uma vez que o parâmetro n resultou um valor maior que 1, conclui-se pela heterogeneidade energética da superfície. Os valores encontrados foram para XAD-2 ($n=1,7$) e para XAD-7 ($n=1,3$). Tem-se, portanto, a indicação de que esses sítios são heterogêneos energeticamente. A constante de Freundlich (K_F) está relacionada com a energia média de adsorção. Pode-se considerar que o DPKSH está mais fortemente ligado na XAD-7 (170 ± 10) mg g⁻¹ do que na XAD-2 (18 ± 2) mg g⁻¹.

Com relação ao parâmetro B , considerado uma constante energética, observou-se que os valores obtidos têm a mesma ordem de grandeza, ($-4,2 \times 10^{-9}$ J² mol⁻²) para XAD-2 e ($-5,5 \times 10^{-9}$ J² mol⁻²) para XAD-7.

A constante K_{DR} apresenta valores diferentes para os dois sistemas, sendo maior para XAD-7/DPKSH $(6,63 \pm 0,01) \times 10^{-2} \text{ mol g}^{-1}$ do que para XAD-2/DPKSH $(6,17 \pm 0,01) \times 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$.

Com o intuito de caracterizar a adsorção do presente sistema como química ou física aplicou-se também o modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R). Uma vez conhecidos os parâmetros desta isoterma, para ambos os sistemas, foi possível calcular os valores das energias médias de adsorção, sendo $10,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($2,58 \text{ kcal mol}^{-1}$) para XAD-2/DPKSH e $9,54 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($2,28 \text{ kcal mol}^{-1}$) para XAD-7/DPKSH. Estes resultados evidenciaram que a adsorção para ambos os casos é física. Este tipo de adsorção envolve energias de ligação mais fracas (do tipo van der Waals) que se encontram, geralmente, entre 2 e 6 kcal mol^{-1} .

Desta maneira observou-se que tanto o modelo de Langmuir como o de Freundlich e de D-R adequaram-se bem aos valores de DPKSH adsorvido pelas resinas XAD-2 e XAD-7, em toda a faixa estudada.

Um estudo foi realizado para verificar a potencialidade da XAD-7, sem modificação e modificada com DPKSH, como agente de retenção de íons Cu(II) em bancada. Diferentes parâmetros foram avaliados, incluindo variação da massa de XAD-7 em contato com o adsorbato, eluição do DPKSH adsorvido na resina, retenção e eluição de íons Cu(II) em XAD-7/DPKSH.

Para tal finalidade, os experimentos foram realizados com solução de íons Cu(II) e XAD-7/DPKSH. Para a determinação de cobre utilizou-se a espectrofotometria no UV-Visível e a formação de complexos com DPKSH. Este complexo apresenta, em $\text{pH}_{\text{ap}} = 4,7$, uma banda de absorção com máximo em 382 nm ($\lambda_{\text{analítico}}$) e uma absorvidade molar igual $3,22 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Fez-se também o estudo em coluna de vidro preenchida com XAD-7/DPKSH e percebeu-se que a eluição do íon metálico foi praticamente total e, conseqüentemente, houve uma retenção total pela resina modificada presente na coluna.

Fez-se também o estudo, em fluxo, da retenção de íons Cu(II) em mini-coluna contendo XAD-7/DPKSH. Foram otimizados diversos parâmetros: variação da concentração do HNO₃, variação da vazão do HNO₃, amostra e reagente, tempo de retenção/eluição do analito e tamanho da bobina.

Fez-se, então, o estudo da adição e recuperação de íons Cu(II) em águas naturais. Utilizaram-se três amostras de águas de rio da cidade de Pereira Barreto e aplicou-se o método da adição de padrão. Foi possível notar que praticamente o número de mols por litro adicionado de solução de íons Cu(II) foi recuperado. Os resultados encontrados referem-se, então, aos próprios valores de concentração de padrão adicionados não evidenciando, portanto, a presença significativa de cobre nas amostras analisadas.

As amostras comerciais de aguardente de cana-de-açúcar (**A**, **B** e **C**) e amostras sintetizadas, em laboratório, utilizando diferentes recipientes (vidro, alumínio e cobre) foram avaliadas pelo método em fluxo, com a finalidade da retenção de íons Cu(II) em mini-coluna contendo XAD-7/DPKSH. A concentração de íons Cu(II) encontrada para as diferentes amostras de aguardente foram: **A**: $(1,29 \pm 0,03) \text{ mg L}^{-1}$, **B**: $(1,33 \pm 0,01) \text{ mg L}^{-1}$ e **C**: $(2,10 \pm 0,03) \text{ mg L}^{-1}$. E para as amostras sintetizadas, encontrou-se em vidro: $(0,14 \pm 0,01) \text{ mg L}^{-1}$, alumínio: $(0,27 \pm 0,01) \text{ mg L}^{-1}$ e em alambique de cobre $(10,0 \pm 0,02) \text{ mg L}^{-1}$.

Cabe ressaltar, finalmente, que para todas as amostras de aguardente de cana-de-açúcar fez-se uma diluição prévia. Não seria, portanto necessária a pré-concentração. Entretanto, verificou-se a possibilidade da pré-concentração de íons Cu(II) e sua separação de outras espécies inorgânicas ou orgânicas presentes na matriz.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALLEONI, L. R. F., CAMARGO, O. A. e CASAGRANDE, J. C. Isotermas de Langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agrícola**. v. 55, n. 3, p. 379-387, 1998.

ANDERSSON, B. e ANDERSSON, K. Use of Amberlite XAD-7 as a concentrator column in the analysis of endogenous plant growth hormones, **Journal of Chromatography**. v. 242, p. 353-358, 1982.

ANDERSSON, K., LEVIN, J. O. e NILSSON, C. A. Evaluation of solid sorbents for sampling aliphatic and aromatic nitro compounds in work-room air. **Chemosphere**. v. 12, n. 3, p. 377-384, 1983.

ANTONIO, P. Adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona em sílica-gel. São Paulo. **Dissertação de Mestrado**, IQ-USP, p. 5-51, 2003.

ANTONIO P., IHA, K., SUÁREZ-IHA, M. E. V. Adsorption of di-2-pyridyl ketone salicyloylhydrazone on silica gel: characteristics and isotherms. **Talanta**. v. 64, p. 484-490, 2004.

ANTONIO P., IHA, K., SUÁREZ-IHA, M. E. V. Kinetic modeling of adsorption of di-2-pyridylketone salicyloylhydrazone on silica gel. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 307, p. 24-28, 2007.

ANNADURAI, G., JUANG, R-S. e LEE, D-J., Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**. B92, p. 263-274, 2002.

AREIAS, M.C.C., Estudos sobre a formação de complexos de Fe (II) e Fe (III) com di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) e sua aplicação no desenvolvimento de métodos analíticos, São Paulo. **Tese de Doutorado**. IQ-USP, 1998.

AROGUZ, A. Z. Kinetic and thermodynamics of adsorption of azinphosmethyl from aqueous solution onto pyrolyzed (at 600°C) ocean peat moss (*Sphagnum sp.*). **Journal of Hazardous Materials**. v. B135, p. 100-105, 2006.

BERRUETA, L. A., GALLO, B., VICENTE, F. A Review of Solid Phase Extraction: Basic Principles and New Developments. **Chromatographia**, v. 40 (7/8), p. 474-483, 1995.

BLANCHARD, G., MAUNAYE, M., MARTIM, G., Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. **Water Research**. v. 18, p. 1501-1507, 1984.

BRAGIL, L., GAUBEUR, I., SUÁREZ-IHA, M. E. V., Determinação das constantes de equilíbrio do DPKSH em 50% de etanol, 22^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, p. QO 137, Poços de Caldas, Minas Gerais, 1999.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Decreto no. 2314 de 04/09/1997.

CASTRO, M. T. P. O. Estudo analítico da extração líquido-sólido para pré-concentração de metais utilizando o sistema FEN/SDS/XAD-2 e determinação por espectrometria de Absorção Atômica com Chama. Campinas. **Tese de Doutorado**. Unicamp, 2002.

CIOLA, R., Fundamentos da Catálise. Editora Edusp, 1^a edição, São Paulo, p. 82-101, 1981.

COMERON, A. J., GIBSON, N. A., Metal-pyridine-2-aldehyde-2'-pyridylhydrazone complexes as visual acid-base indicators: Indicator constants, colour changes and titrations. **Anal. Chim. Acta**. v. 51, p. 249-256, 1970.

DABROWSKI, A., Adsorption – from theory to practice. **Advantaces in Colloid and Interfaces Science**. v. 93, p. 135-224, 2001.

DUBININ, M. M. e RADUSHKEVICH, L. W., **Compt. Rend. Acad. Sci.**, URSS, v. 55, p. 327, 1947.

FARIA, L. J. S. Avaliação de diferentes adsorventes na extração em fase sólida de pesticidas em água. Desenvolvimento e validação de metodologia. Campinas. **Dissertação de mestrado**. Instituto de Química da Unicamp, 2004.

FERREIRA, F. A. Estudos da modificação da resina não-iônica Amberlite XAD-7 com monoetanolamina (MEA) para a retenção de espécies de S(IV), São Paulo. **Dissertação de Mestrado**, IQ-USP, p. 5-30, 2007.

FREUNDLICH, H., **Z. Physik. Chem.** v. 57, p. 444, 1906.

GARCIA-VARGAS, M., BELIZÓN, M., HERNÁNDEZ-ARTIGA, M. P., MARTINEZ, C. e PÉREZ-BUSTAMANTE, Ligands with the "ONNN" Group as Chelating and Preconcentrating Substances of Heavy Metal Ions: Aroylhydrazone Derivatives from Di-2-Pyridyl Ketone. **J.A.- Applied. Spectroscopy.** v. 40 (7), p. 1058-1061(5), 1986.

GAUBEUR, I., Desenvolvimento de Métodos Espectrofotométricos em Condições Estacionária e em Fluxo para Determinação de Zinco em Amostras Biológicas e Farmacêuticas; São Paulo. **Tese de Doutorado**, IQ-USP, 2001.

GREGS, S. J. e SING, K. S. W., Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London and New York, p. 224, 1967.

HASANY, S. M., SAEED, M. M. e AHMED, M. Adsorption Isotherms and Thermodynamic Profile of Co(II)-SCN Complex Uptake on Polyurethane Foam. **Separation Science and Technology.** 35(3), p. 379-394, 2000.

HASANY, S. M.; SAEED, M. M. e AHMED, M. Sorption of traces of silver ions onto polyurethane foam from acid solution. **Talanta.** v. 54, p. 89-98, 2001.

HO, Y. S. e MCKAY, G., The Kinetic of adsorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Res.** v. 33, p. 578-584, 1999.

HUBBARD, K. L., FINCH, J. A., DARLING, G. D. Review: Polymers with pendant vinyl groups, including poly(divinylbenzene-co-ethylvinylbenzene). **Reactive & Functional Polymers.** v. 36, p. 1-16, 1998.

KADARAG, D., KOC, Y., TURAM, M., ARMAGAN, B. Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite. **Journal of Hazardous Materials**. v. B126, p. 604-609, 2006.

KIPLING, J. J., Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes, Academic Press, London and New York, p. 61, 1965.

KYRIAKOPOULOS, G., DOULIA, D. ANAGNOSTOPOULOS, E. Adsorption of pesticides on porous polymeric adsorbents. **Chemical Engineering Science**, v. 60, p. 1177-1186, 2005.

LANÇAS, F. M., Extração em Fase Sólida (SPE); Editora Rima, v. 4, p. 1-56, 2004.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. **Journal of the American Chemical Society**. v. 38, p. 2221-2295, 1916.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**. v. 40, p. 1361-1364, 1918.

LEMOES, V. A., DAVID, G. T., SANTOS, L. N., Synthesis and application of XAD-2/Me-BTAP resin for on-line solid phase extraction and determination of trace metals in biological samples by FAAS. **Journal Brazilian Chemical Society**. v. 17, n. 4, p. 1497-1502, 2006.

LOPES, N. P., QUEIROZ, M.E. L. R., NEVES, A.A. Influência da matéria orgânica na adsorção do fungicida triadimenol pelo solo. **Química Nova**, v. 25 (4), p.544-547, 2002.

MARQUARDT, M., LIMA, V. L. E. A síntese orgânica em fase sólida e seus suportes poliméricos mais empregados. **Química Nova**. v. 24, n. 6, p. 846-855, 2001.

MOYANO, S., WUILLOUD, R. G., OLSINA, R.A., GÁZQUEZ, J. A. e MARTINEZ, L. D. On-line preconcentration system for bismuth determination in urine by flow injection hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Talanta**, v. 54, p. 211-219, 2001.

REKHA, D., SUVARDHAN, K., KUMAR, J. D., SUBRAMANYAM, P., PRASAD, P. R., LINGAPPA, Y., CHIRANJEEVI, P., Solid phase extraction method for determination of lead, nickel, copper and manganese by flame atomic absorption Spectrometry using sodium bispiperdine-1,1'-carbotetrathioate (Na-BPCTT) in water samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 131-136, 2007.

RENGARAJ, S., KIM, Y., JOO, C. K. YI, J., Removal of cooper from aqueous solution by aminated and protonated mesoporous aluminas: kinetic and equilibrium. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 273, p. 14-21, 2004.

ROHM AND HASS COMPANY, **Product Information**, www.rohmhassa.com/ionexchange/pharmaceuticals/xad_references.htm, p.1-4, acesso em 15/04/2006.

RUTVEN, D. M., Principles of Adsorption and Adsorption Processes. Editora John Wiley & Sons, p. 75, 1984.

SANTOS, A. F., KORN, M. G. A., JAEGER, H.V., SILVA, N.M.S. e COSTA, A. C. S. Determinação de Mn, Cu e Zn em matrizes salinas após separação e pré-concentração usando Amberlite XAD-7 impregnada com vermelho de Alizarina S. **Química Nova**. v. 25, n. 6B, p.1086-1090, 2002.

SAEED, M. M., RUSHEED, A., AHMED, N. Modeling of iron adsorption on HTTA-loaded polyurethane foam using Freundlich, Langmuir and D-R isotherms expressions. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 211, n. 2, p. 283-292, 1996.

SAEED, M. M., HASANY, S. M., AHMED, M. Adsorption and thermodynamic characteristics of Hg(II)-SCN complex onto polyurethane foam. **Talanta**. v. 50, p. 625-634, 1999.

SAEED, M. M. e AHMED, M. Retention, kinetics and thermodynamics profile of cadmium adsorption from iodide medium onto polyurethane foam and its separation from zinc bulk. **Analytica Chimica Acta**. v. 525, p. 289-297, 2004.

SENTHILKUMAAR, S., VARADARAJAN, P. R., PORKODI, K., SUBBHURAAM, C. V., Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon kinetics and equilibrium studies. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 284, p. 78-82, 2005.

SING, K. S. W., EVERET, D. H., HAUL, R. A. W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R. A., ROUQUÉROL, J., SIEMIENIEWSKA, T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Appl. Chem**. v. 57, p. 603-619, 1985.

SIGMA ALDRICH. **Product Information**, Amberlite XAD Polymeric Resins. www.sigmaaldrich.com/sigma/product%20information%20sheet/xad7, p.1-3, acesso em 15/05/2007.

SODRÉ, F.F., LENZI, E. e COSTA, A. C. S. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. **Química Nova**. v. 24, n. 3, p. 324-330, 2001.

SOUSA, F. W., MOREIRA, S. A., OLIVEIRA, A. G., CAVALCANTE, R. M., NASCIMENTO, R. F., ROSA, M. F. Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**. v. 30, n. 5, p. 1153-1157, 2007.

SOYLAK, M., TUZEN, M., NARIN, I., Solid phase extraction of iron and lead in environmental matrices on Amberlite XAD-1180/PV. **Química Nova**. V. 29, n. 2, p. 203-207, 2006.

SPINELLI, V. A., LARANJEIRA, M. C. M., FÁVERE, V. T. e KIMURA, I. Y. Cinética e Equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr(VI), Mo(VI) e Se(VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 3, p. 218-223, 2005.

SPOSITO, G. Soil Science Society of America Journal. v. 44, p. 652, 1980.

TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B. e GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**. v. 24, n.6, p. 808-818, 2001.

TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B. e GOMES, A. S. Resinas poliméricas para separação e pré-concentração de chumbo. **Química Nova**. v. 27, n. 5, p. 754-762, 2004.

TEWARI, P. K. e SINGH, A. K. Amberlite XAD-7 impregnated with Xylenol Orange: a chelating collector for preconcentration of Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Fe(II) ions prior to their determination by flame AAS. **Fresenius Journal Analytical Chemical**. v. 367, p. 562-567, 2000.

TUNÇELI, A., TURKER, A. R. Solid-Phase Extraction and Spectrophotometric determination of molybdenum (VI) in soil and plant samples as a Mo(V)-Thiocyanate complex. **Microchim. Acta**. v. 144, p. 69-74, 2004.

VICENTE, O., MASI, A., MARTINEZ, L., OLSINA, R. e MARCHEVSKY, E. On-line preconcentration system for lanthanum determination in urine using FI-ICP-AES. **Analytica Chimica Acta**. v. 366, p. 201-207, 1998.

VIEIRA, M. F. Separação de ampicilina produzida enzimaticamente por reação entre éster metílico de fenilglicina e ácido 6-aminopenicilâmico. São Carlos. **Tese de Doutorado**, UFSCar, p. 50-70, 2003.

VOLPÉ, G. e MALLET, V.N. Recovery of fenitrothion from water using Amberlite resin XAD-7, **Journal of Chromatography**. v. 177, p. 385-389, 1979.

WU, F. C., TSENG, R. L., JUANG, R.S., Kinetic modeling liquid-phase of reactive dyes and metal ions chitosan. **Water Res.**, v. 35, n.3, p. 613-618, 2001.

YADAVA, K. P., TYAGI, B. S., SINGH, V. N. Effect of temperature on the removal of lead(II) by adsorption on china clay and wollastonite. **Journal Chem. Tech. Biotechnol.**, v. 51, p. 47-60, 1991.

YANG, W. B., LI, A., FAN, J., YANG, L. e ZHANG, Q. Adsorption of branched alkylbenzene sulfonate onto styrene and acrylic ester resins. **Chemosphere**. v. 64, p. 984-990, 2006.

YENER, J., KOPAC, T., DOGU, G., DOGU, T., Adsorption of basic yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 294, p. 255-264, 2006.

ZATAR, N. A., ABU-ZUHRI, A. Z., AL-NURI, M. A., MAAHMOUD, F. M., ABU-OBAID, A. A., Simultaneous Spectrophotometric Determination of Iron(II) and Iron(III) in Mixtures Using Di-2-pyridyl Ketone Benzoylhydrazone. **Spectroscopy Letters**. v. 22 (9), p. 1203-1214, 1989.

ZHAOYI, X., QUANXING, Z., CHANGLONG, W., LIANSHENG, W. Adsorption of naphthalene derivates on different macroporous polymeric adsorbents. **Chemosphere**. v. 35, n. 10, p. 2269-2276, 1997.

10. CURRICULUM VITAE

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Patricia Antonio de Menezes Freitas

Nascimento: 21/04/1974

Cidade de Nascimento: São Paulo

Nacionalidade: brasileira

Estado Civil: casada

email: pantonio@maua.br

2. ESCOLARIDADE

2.1 PRIMEIRO GRAU

Instituição: Colégio Nossa Senhora de Lourdes

Cidade: São Paulo – S.P.

Período: 1981 a 1988

2.2 SEGUNDO GRAU

Instituição: Agostiniano Mendel

Cidade: São Paulo – S.P.

Período: 1989 a 1991

2.3 GRADUAÇÃO

Instituição: Escola de Engenharia Mauá

Cidade: São Caetano do Sul – S.P.

Período: 1992 a 1996

Título obtido: Engenheira Química

3. PÓS-GRADUAÇÃO

Instituição: Universidade de São Paulo

Cidade: São Paulo – S.P.

Período: 2000 a 2003

Título obtido: Mestre em Ciências – Química Analítica

4. EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL EM OUTRAS EMPRESAS

4.1 SETAL ENGENHARIA CONSTRUÇÕES E PERFURAÇÕES.

4.1.1 Cargo: Estagiária na área de Instrumentação

Participação na execução dos Projetos *Petrobrás (Bacia de Campos) e Rhodia (Paulínia), Alex, Self, Adoh - 200*. Atividades: especificação de manômetros, verificação e aprovação de desenhos de fornecedores; no período de 1995 a 1996.

4.1.2 Cargo: Trainee na Área de Instrumentação e Controle

Participação na execução do Projeto *Monsanto (São José dos Campos) - Unidade de Herbicida*. Atividades: elaboração da lista de instrumentos, identificação da simbologia de instrumentos (Norma ISA) e familiarização com fluxogramas de engenharia; no período de 1997 a 1998.

4.1.3 Cargo: Engenheira de Instrumentação I

Participação na execução dos Projetos *Replan (Paulínia) - Unidade de Águas Ácidas e Innova (Rio Grande do Sul) - Unidade de Poliestireno*. Atividades: elaboração da configuração de painéis de controle (PLC), verificação e aprovação da compra de equipamentos e avaliação de propostas; no período de 1998 a 1999.

4.2 INSTITUTO ADOLFO LUTZ

Cargo: Estagiária

Seção: Laticínios

Período: 1999 a 2000 / Cidade: São Paulo, S.P

Orientadora: Profª. Dra. Marilda Duarte

Trabalho: “*Redução de nitrato a nitrito utilizando como reagentes sulfato de hidrazina e sulfato de cobre com aplicação em leites e derivados*”.

5. EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL NA ESCOLA DE ENGENHARIA MAUÁ (EEM-IMT)

5.1 MONITORIA

Monitora da disciplina Química, sob a supervisão do Prof. Dr. Antonio Machado Fonseca Netto no período de 1993 a 1996.

5.2 DOCÊNCIA

- 5.2.1 Professora colaboradora da disciplina Química, diurno e noturno do curso de Engenharia, desde fevereiro de 1999.
- 5.2.2 Professora colaboradora do módulo da Introdução à Engenharia Química curso de Engenharia, desde fevereiro de 1999.
- 5.2.3 Professora colaboradora da disciplina Química II do curso de Engenharia, desde fevereiro de 2004.
- 5.2.4 Professora responsável pelo módulo de Introdução à Engenharia Química do curso de Engenharia, desde agosto de 2000.
- 5.2.5 Professora responsável pela disciplina Desenvolvimento de Produtos Cosméticos do curso de Engenharia, desde janeiro de 2007.
- 5.2.6 Professora responsável pela disciplina Desenvolvimento e Melhorias de Produtos Cosméticos na pós-graduação, desde agosto de 2007.

5.3 ORGANIZAÇÃO DE EVENTOS

- 5.3.1 Supervisionou a organização da *III Semana de Engenharia Química* coordenada por alunos do curso de Engenharia, realizada nas dependências da Escola de Engenharia Mauá no período de 23 a 25 de outubro de 2000.
- 5.3.2 Supervisionou a organização da *I Semana de Engenharia Química e de Alimentos* coordenada por alunos do curso de Engenharia, realizada nas dependências da Escola de Engenharia Mauá no período de 8 a 11 de outubro de 2001.
- 5.3.3 Supervisionou a organização da *I Semana de Engenharia* coordenada por alunos do curso de Engenharia, realizada nas dependências da Escola de Engenharia Mauá no período de 1 a 5 de julho de 2002.

- 5.3.4 Supervisionou a organização da *II Semana de Engenharia* coordenada por alunos do curso de Engenharia, realizada nas dependências da Escola de Engenharia Mauá no período de 1 a 4 de julho de 2003.
- 5.3.5 Supervisiona a organização da *III Semana de Engenharia* coordenada por alunos do curso de Engenharia, realizada nas dependências da Escola de Engenharia Mauá no período de 5 a 8 de julho de 2004.
- 5.3.6 Supervisiona a organização da *IV Semana de Engenharia* coordenada por alunos do curso de Engenharia, realizada nas dependências da Escola de Engenharia Mauá no período de 1 a 5 de julho de 2005.
- 5.3.7 Supervisiona a organização da *VI Semana de Engenharia* coordenada por alunos do curso de Engenharia, realizada nas dependências da Escola de Engenharia Mauá no período de 2 a 6 de julho de 2007.
- 5.3.8 Supervisiona a organização da *VII Semana de Engenharia* coordenada por alunos do curso de Engenharia, realizada nas dependências da Escola de Engenharia Mauá na primeira semana de julho de 2008.

5.4 COLABORAÇÃO EM ATIVIDADES DO CICLO BÁSICO

- 5.4.1 Como Professora responsável pelo módulo de Introdução à Engenharia Química desenvolveu e executou o Projeto intitulado *Fabricação de Sabonetes em escala laboratorial e piloto*, no período de 2001 a 2003.
- 5.4.2 Desenvolvimento e execução do Projeto intitulado *Indústria de Papel e Celulose*, desde junho de 2002 a fevereiro de 2003, aplicado na primeira semana de aulas para os alunos da primeira série. Co-autora.
- 5.4.3 Participação nas reuniões para a elaboração do *Projeto Pedagógico do Departamento Fundamental – Reestruturação Parcial*, 2002.
- 5.4.4 Participação nas atividades do Projeto intitulado *Encontro com Professores*, realizado em junho de 2003.
- 5.4.5 Como Professora responsável pelo módulo de Introdução à Engenharia Química desenvolveu e executou o Projeto intitulado *Fabricação de Tintas em escala laboratorial e piloto*, no período de 2004 a 2005.

- 5.4.6 Como Professora responsável pelo módulo de Introdução à Engenharia Química desenvolveu e executou o Projeto intitulado *Fabricação de Xampu e Condicionador em escala laboratorial e piloto*, no período de 2006 a 2007.

5.5 COLABORAÇÃO NO VESTIBULAR DO CENTRO UNIVERSITÁRIO (CEUN)

Membro da banca da prova de Química do Vestibular Mauá 2003, de abril de 2002 até janeiro de 2008.

6. PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS

6.1 COMO OUVINTE

6.1.1 *VIII Encontro Brasileiro sobre o Ensino da Engenharia Química - ENBEQ*, promovido pela Associação Brasileira de Engenharia Química (ABEQ) e Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), realizado no período de 22 a 25 de agosto de 1999, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

6.1.2 *Empreendedorismo no Século XXI*, promovido pelo Instituto de Tecnologia de *Software*, realizado em 6 de maio de 2001 no hotel Maksoud Plaza, São Paulo, S.P.

6.2 COM APRESENTAÇÃO ORAL DE TRABALHO

Adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em sílica-gel: acidez e basicidade. Apresentado na forma de pôster e publicado nos Anais do XIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, realizado no Campus da Universidade Estadual Paulista (Unesp) no período de 1º a 5 de dezembro de 2002, Araraquara, SP., p.(176-178), 2002. Co-autora com Profª. Dra. Maria Encarnación Vázquez Suárez Iha e Prof. Dr. Koshun Iha.

6.3 TRABALHOS PUBLICADOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS

- 6.3.1 ANTONIO, P., Vaz, J. M., SUÁREZ-IHA, M. E. V. Adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona em sílica-gel: características e isothermas. 25°. Encontro da Sociedade Brasileira de Química, 20-23 de maio de 2002, Poços de Caldas, Minas Gerais, Brasil, p.QA-143.
- 6.3.2 ANTONIO, P., IHA, K., SUÁREZ-IHA, M. E. V. Adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona em sílica-gel: Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherms 27°. Encontro da Sociedade Brasileira de Química, 30 maio até 2 julho de 2004, Salvador, Bahia, Brasil, p.QC-006.
- 6.3.3 ANTONIO, P., FELINTO, M. C. F. C., SUÁREZ-IHA, M. E. V. Isothermas de adsorção da -2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em resinas Amberlite XAD-2 e XAD-7. 29°. Encontro da Sociedade Brasileira de Química, 19-22 de maio 2006, Águas de Lindóia, São Paulo, Brasil, p.QA-074.
- 6.3.5 ANTONIO, P., MELCHERT, W. R., FELINTO, M. C. F. C., SUÁREZ-IHA, M. E. V., ROCHA, F. R. P., Sistema de análises em fluxo para pré-concentração de determinação de cobre em águas naturais. 29°. Encontro da Sociedade Brasileira de Química, 19-22 maio de 2006, Águas de Lindóia, São Paulo, Brasil, p.QA-083.
- 6.3.5 ANTONIO, P., FELINTO, M. C. F. C., SUÁREZ-IHA, M. E. V., Estudo cinético de adsorção da di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona (DPKSH) em resinas Amberlite XAD-2 e XAD-7. 30°. Encontro da Sociedade Brasileira de Química, 30 de maio a 3 de junho de 2007. Águas de Lindóia, São Paulo, Brasil, p.QA-185.
- 6.3.6 ANTONIO, P., MELCHERT, W. R., FELINTO, M. C. F. C., SUÁREZ-IHA, M. E. V., ROCHA, F. R. P., Sistema de análise em fluxo para pré-concentração e determinação de íons cobre em amostras de aguardente de cana. 30°. Encontro da Sociedade Brasileira de Química, 30 de maio a 3 de junho de 2007. Águas de Lindóia, São Paulo, Brasil, p.QA-118.

7. SEMINÁRIOS APRESENTADOS

- 7.1 Título: *Sílica-gel: adsorção, propriedades e aplicações*. Seminário apresentado no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, em setembro de 2002.

- 7.2 Título: *Análise de ferro em águas de rio por meio da técnica de análise por injeção em fluxo*. Seminário apresentado no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, em 2000.
- 7.3 Título: *Determinação de traços de metais em águas naturais utilizando um novo eletrodo de mercúrio gotejante*. Seminário apresentado no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, em 2001.
- 7.4 Título: Resina Amberlite XAD-7: propriedades, características e aplicações. Seminário apresentado no Instituto de Química da Universidade de São Paulo, em outubro de 2005.

8. PUBLICAÇÕES

- 8.1 ANTONIO, P., IHA, K., SUÁREZ-IHA, M. E. V. Adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona em sílica-gel: acidez e basicidade. **XIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, 1-5 de dezembro de 2002, Araraquara, Brasil, p. 176-178.
- 8.2 ANTONIO, P. Adsorção de di-2-piridil cetona saliciloilhidrazona em sílica-gel. São Paulo. **Dissertação de Mestrado**, IQ-USP, p. 5-51, 2003.
- 8.3 ANTONIO P., IHA, K., SUÁREZ-IHA, M. E. V. Adsorption of di-2-pyridyl ketone salicyloylhydrazone on silica gel: characteristics and isotherms. **Talanta**. v. 64, p. 484–490, 2004.
- 8.4 ANTONIO P., IHA, K., SUÁREZ-IHA, M. E. V. Kinetic modeling of adsorption of di-2-pyridylketone salicyloylhydrazone on silica gel. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 307, p. 24–28, 2007.