

ADSORÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE Cu(II) E Ni(II) DE SOLUÇÕES AQUOSAS COM ESFERAS DE QUITOSANA MOLDADAS COM COBRE

Adriany das Graças Nascimento Amorim¹, Kamilla Barreto Sousa Costa¹, Tecia Vieira Carvalho², Francisco Santos Dias³, Danilo Caldas, Ronaldo Ferreira do Nascimento^{1*}

1) Departamento de Química Analítica e Físico Química – Universidade Federal do Ceará
Rua do Contorno, s/n Campus do Pici Bl.. 940. CEP: 60451-970. Fortaleza. CE Brasil, Correo electrónico:
ronaldo@ufc.br

2) Parque de Desenvolvimento Tecnológico-PADETEC, Rua do Contorno, S/N Campus do Pici. Bl. 310. CEP: 60455-970. Fortaleza. CE Brasil

3)Departamento de Química Orgânica e Inorgânica. Universidade Federal do Ceará
Rua do Contorno, s/n Campus do Pici Bl. 940. CEP: 00000-000. Fortaleza. CE Brasil

Recibido: Septiembre 2006; Aceptado: Febrero de 2007

RESUMEN

Esferas de quitosano moldadas con ión Cu(II) y reticuladas con epiclorhidrina (QTEP) fueron aplicadas en la absorción y preconcentración de iones Cu(II) y Ni(II) en soluciones acuosas. Esferas de quitosano modificadas por reticulación con glutaraldehído (QTGA) también fueron estudiadas con fines comparativos. Los resultados para el sistema de agitación de frascos (discontinuo) y de columna, como era de esperarse, mostraron que la adsorción de metales por las esferas de QTEP e QTGA es fuertemente influenciada por el pH del medio y por la concentración de iones de metales en soluciones acuosas. Los datos de las isotermas de adsorción no fueron bien descritos por las ecuaciones de *Langmuir* y *Freundlich*. El adsorbente QTEP mostró selectividad y una mayor capacidad de adsorción (mg metal/g adsorbente) que el QTGA. Los resultados experimentales, mostraron una capacidad de adsorción de 270,5 mg Cu/g QTEP); 58,8 (mg Ni/g QTEP) y 161,9 (mg Cu/g QTGAP); y de 48,7 (mg Ni/g QTGA) para el sistema discontinuo. Usando QTEP también fue posible obtener una preconcentración de factor 10 para los iones Cu(II) y Ni(II) en soluciones acuosas. Las esferas de QTEP pueden ser regeneradas con una solución HCl 0,5M y son adecuadas para su uso repetitivo por más de tres ciclos de adsorción.

Palabras claves: Cobre(II), Ni(II), esferas de quitosano, adsorción de metales

RESUMO

Esferas de quitosana moldadas com Cu(II) e reticuladas com epicloridrina (QTGA) foram aplicadas na adsorção e pré-concentração de íons Cu(II) e Ni(II) de soluções aquosas. Esferas de quitosana reticuladas com glutaraldeído (QTGA) foram também estudas para efeito de comparação. Os resultados obtidos para sistema de batelada e coluna, com esperado,

mostraram que a adsorção dos metais para QTEP e QTGA é fortemente influenciada pelo pH do meio e concentração dos íons em solução aquosa. Os resultados de isoterma de adsorção não foram bem descritos pelos modelos de Langmuir e Freundlich. O adsorbente QTEP apresentou seletividade e uma maior capacidade de adsorção (mg metal/g adsorbente) frente à QTGA. Os resultados experimentais, mostram uma capacidade de adsorção de 270,5 mg Cu/g QTEP; 58,8 mg Ni/g QTEP) e 161,9 mg Cu/g QTGAP; 48,7 mg Ni/g QTGA para sistema de batelada. Também foi possível se obter uma preconcentração dos íons Cu(II) e Ni (II) em soluções aquosas reais de um fator de 10 usando QTEP. As esferas de QTEP podem ser regeneradas com solução de HCl 0,5 M e são adequadas para reutilização de até três ciclos de adsorção.

Palavras chave: Esferas de quitosana, adsorção de metais, efluentes industriais.

INTRODUÇÃO

A poluição de matrizes aquáticas com íons metálicos tem se tornado fator prioritário tanto por parte das indústrias como dos órgãos governamentais. Por isso, legislações rígidas relacionadas com o padrão de qualidade da água visando a preservação da saúde humana têm sido elaboradas por governantes de vários países [1-2].

A presença de metais pesado, oriundos de uma variedade de fontes de efluentes, vem se tornando excessiva, e desta forma preocupante no meio ambiente. Fontes poluentes de Cu(II) e Ni(II) incluem os efluentes de indústrias do setor elétrico, de fungicidas, de polpa de papel, fertilizantes e de alimentos [3,4].

Estudos de processos de adsorção envolvendo materiais alternativos eficientes para a remoção de íons metálicos tóxicos de efluentes aquosos têm gerado um substancial aumento do número de pesquisas [4-10]. Neste contexto, biopolímeros, como a quitosana, têm recebido grande interesse, pois tem alta capacidade de remoção de metais traços [11,12].

Modificações físicas [12-15] e químicas da quitosana [16-19] conferem ao polímero diversas características, tais como: aumento da porosidade, insolubilidade em meio ácido, resistência mecânica, estabilidade química e biocompatibilidade. Particularmente a reticulação da quitosana com reagentes específicos (ex: glutaraldeído, epicloridrina), produz um material com boa propriedade mecânica, embora com menor capacidade de adsorver íons metálicos que a sua forma normal [20-23]. Por outro lado, a modificação física da quitosana para esferas, ao invés da forma pó ou floco, conduz a formação de um material com alta performance de capacidade de adsorção de íons metálicos, como tem sido demonstrado em pesquisas recentes [24-30].

Este trabalho tem como objetivo a investigação da eficiência de esferas de quitosana moldadas com cobre, na adsorção e pré-concentração dos íons metálicos Cu(II) e Ni(II) em meio aquoso em sistemas de batelada e de coluna. Estudo do efeito dos parâmetros pH e concentração dos íons foram investigados tanto nas esferas de quitosana moldadas e não moldadas para fins de comparação.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e Materiais. Todos os reagentes (grau analítico) utilizados nas determinações dos metais foram obtidos da Merck. As soluções padrões de cobre e níquel (1000 mg/L) foram preparadas a partir dos sais de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Brasil). A água utilizada para todos os procedimentos foi purificada em sistema do tipo Milli-Q. A quitosana utilizada no estudo foi cedida pela empresa POLYMAR/S.A, com as seguintes características físico-químicas: granulometria 80 mesh, grau de desacetilação 85,4%, densidade 2,71 mg/mL e massa molecular em torno de 69.000 g/mol.

A solução tampão foi preparada adicionando-se gotas de ácido nítrico 0,1 mol/L em 100 mL de uma solução de acetato de sódio 0,1mol/L até o pH desejado. As concentrações das soluções dos íons metálicos foram determinadas empregando-se um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer (modelo AAnalyst 100/300).

Preparo e reticulação das esferas de quitosana com glutaraldeído (QTGA). 25,0g de quitosana (85,4% desacetylada) foram dissolvidos em 500 mL de uma solução de ácido acético 5% (m/v). Esta solução foi gotejada com o auxílio de uma bomba peristáltica sobre uma solução de NaOH 6% (m/v) e etanol 25% v/v e mantida sob agitação durante 24 horas até a completa formação das esferas. Estas foram posteriormente lavadas exaustivamente com água deionizada (Milli-Q) até pH neutro. Em seguida foram congeladas para, enfim, serem liofilizadas. As microesferas de quitosana obtidas apresentaram diâmetros entre 2,0 e 2,5 mm.

Um mol de quitosana na forma de esferas úmidas (85,4% desacetylada) juntamente com um mol de glutaraldeído 25% foram colocados sob agitação durante 24 h (esquema da reação na Figura 2). Em seguida as esferas foram filtradas, lavadas exaustivamente com água e então tratadas com borohidreto de sódio, na relação de 3 moles NaBH_4 por mol de grupos $-\text{NH}_2$ (mantida sob agitação por 24 horas) com a finalidade de reduzir os grupos iminos. Após filtração e liofilização as esferas apresentaram diâmetros entre 2,0 e 2,5 mm e insolubilidade em ácido acético 5%.

Preparo de esferas de quitosana moldadas e reticuladas com epicloridrina

(QTEP). Uma mistura de quantidades de CuCl₂.2H₂O (6 g) foi adicionada a 150 mL de solução de quitosana (4% m/v) em ácido acético (4% m/v) e agitada durante 24 horas. A mistura foi gotejada em uma solução de NaOH 8% (m/v), deixando as esferas imersas por 24 horas. Logo após, as mesmas foram lavadas com água e agitadas numa solução do reticulante (1,3 mol de epicloridrina por mol de grupos -CH₂OH) em dioxano a 60°C durante 3 horas. A seguir, foram adicionados 180,0 mL de NaOH 0,1M e a mistura foi agitada a 80°C por um período de 6 horas. Então, as esferas foram filtradas e lavadas com água destilada, HCl 1,2 M, NaOH 0,2 M e água deionizada até pH neutro. Depois de liofilizadas as esferas apresentaram diâmetros em torno de 1,0 mm.

Estudo de adsorção dos íons Cu(II) e Ni(II).

Efeito do pH. O efeito do pH na capacidade de adsorção dos íons metálicos nos adsorventes (QTGA e QTEP) foi estudado percolando-se, em coluna recheada com material adsorvente, um volume constante (10 mL) de solução padrão do íon metálico (1000 mg/L) na faixa de pH entre 3 e 6.

Adsorção em sistema de batelada. A capacidade de adsorção dos materiais foi determinada pela técnica de batelada como segue: oito alíquotas de 50,0 mL de cada solução padrão do íon metálico, na faixa de concentração de 50,0 – 1000,0 mg/L, em pH 5, foram adicionadas em frascos de vidro contendo ±0,10g do material adsorvente (QTGA, QTEP) e mantidas sob agitação constante, em temperatura de ±28°C, durante 24 horas. A solução sobrenadante de cada frasco foi separada do adsorvente, filtrada e a sua concentração de equilíbrio determinada por espectrofometria de absorção atômica com chama (EAA). A capacidade de adsorção (*Q*) dos íons metálicos nos adsorventes estudados foi determinada empregando-se a equação:

$$Q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Onde C_o e C_e são as concentrações (mmol/L) da solução inicial e de equilíbrio do íon metálico, V é o volume da solução (mL) do metal e m a massa do adsorvente em gramas.

A capacidades máxima de adsorção dos materiais para os íons metálicos Cu(II) e Ni (II) foram determinadas pelas isotermas de equilíbrio de adsorção empregando-se as equações modelos de *Langmuir* e *Freundlich*. Para isotermas experimentais de *Langmuir* utilizou-se a equação linearizada (duplamente recíproca):

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Q_{\max}} + \left(\frac{1}{Q_{\max} K} \right) \left(\frac{1}{C_e} \right) \quad (2)$$

onde C_e é a concentração no equilíbrio ou final do metal na solução (mmol.L^{-1}), Q é a quantidade do metal adsorvido por grama de microesfera de quitosana reticulada no equilíbrio (mmol.g^{-1}), Q_{\max} é a capacidade máxima de adsorção (mmol.g^{-1}) e K é a constante de equilíbrio da isoterma de *Langmuir* (L.mmol^{-1}).

No estudo da isoterma de adsorção usando o modelo de *Freundlich* empregou-se a equação linearizada:

$$\log Q = \log P + \left(\frac{1}{n} \right) \log C_e \quad (3)$$

Onde: Q é quantidade de metal adsorvido (mmol/g), C_e é concentração de equilíbrio em solução (mmol/L), $1/n$ e $P(\text{g.dm}^{-3})$ são constantes.

Adsorção em sistema de coluna. O estudo de adsorção dos íons Cu(II) e Ni(II) foi realizado em colunas de vidro (18 cm x 0,8 mm D.I) recheadas com $\pm 0,300$ g do material adsorvente (em fases intercaladas com algodão). A capacidade de adsorção dos íons Cu(II) e Ni(II) foi determinada percolando-se na coluna 10,0; 15,0 e 20,0 mL de solução padrão 1000 mg/L (pH 5) de cada íon metálico com velocidade de fluxo de 1,0–1,5 mL/min. Antes da circulação do volume da solução padrão, a coluna foi previamente condicionada com 5 mL de solução tampão (pH 5) e 10 mL de água destilada. O íon metálico retido na coluna foi recuperado com eluente adequado. A capacidade máxima de adsorção (Q), em mg metal/g adsorvente, foi determinada pela equação:

$$Q (\text{mg/g}) = \frac{\text{Quantidade total adsorvida na coluna}}{\text{Quantidade do polímero na coluna}} \quad (4)$$

A concentração remanescente da solução do íon percolada na coluna foi medida por espectrofotometria de absorção atômica com chama.

Dessorção e reciclagem do adsorvente. A eficiência de remoção dos íons Cu(II) e Ni(II) foi estudada percolando-se na coluna (recheada com 0,30 g de material) 10,0 mL de solução 100 mg/L do íon metálico (pH = 5,0) a temperatura ambiente (28°C). A dessorção do íon metálico retido na coluna foi estudada empregando-se várias soluções de concentrações diferentes de HCl como eluente. (0,10; 0,50 e 1,0 mol/L) com velocidade de fluxo de 1,0 mL/min. A percentagem de dessorção foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$\text{Dessorsão (\%)} = \frac{\text{Quantidade do metal removido pelo eluente}}{\text{Quantidade do metal retido no adsorbente}} \quad (5)$$

O processo de regeneração do material da coluna envolveu lavagem sucessiva da coluna com HCl 1,0 mol/L seguida de neutralização com solução de NaOH 1,0 mol/L e água deionizada até pH neutro. A reutilização do material adsorvente da coluna foi testada por recirculação de 10,0 mL de solução 1000,0 mg/L pela coluna. A eficiência da reciclagem e da reutilização da coluna foi avaliada determinando-se a capacidade de adsorção do material (em pH 5,0).

Estudo de pré-concentração de Cu (II) e Ni (II) de matrizes aquosas. Uma amostra de 100,0 mL de água do açude Santo Anastácio (Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici) e de abastecimento público (CAGECE, Fortaleza), previamente filtradas e acidificadas (pH < 2,0) foram fortificadas com 20,0; 50,0 e 66,0 µg de Cu(II) e Ni(II). Em seguida estas amostras foram percoladas em colunas recheadas com 0,30g de adsorvente (QTGA e QTEP) com velocidade de fluxo de 1,0 mL/min. O analito retido na coluna foi dessorvido com 10,0 mL de HCl 0,5 mol/L. Todas as frações obtidas durante as etapas de percolação da amostra e eluição na coluna foram coletadas e analisadas por espectrometria de absorção atômica com chama.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Eficiência do processo de secagem das esferas de quitosana. O estudo da eficiência do processo de secagem das microesferas de quitosana reticuladas (QTGA) foi realizado em temperatura ambiente e por liofilização com soluções (100-300 mg/L) de Cu(II) e Ni(II). Deste estudo comparativo foi observado que QTGA apresentou capacidade de adsorção 27,4 e 37,3 mg/g (processo de liofilização) e de 15,0 e 17,6 mg/g (temperatura ambiente) respectivamente para os íons Cu(II) e Ni (II). O melhor desempenho do material liofilizado pode ser explicado pela total remoção das moléculas de água de seus poros por processo de sublimação, desta forma não deformando os poros e favorecendo a adsorção de íons por difusão intraporos. O processo de liofilização foi utilizado na secagem das esferas de quitosana aqui estudadas.

Adsorção em sistema de batelada. Isotermas de adsorção servem para descrever os mecanismos de adsorção de equilíbrio dos íons nos adsorventes, desta forma a correlação dos dados experimentais das isotermas, obtidos empiricamente ou teoricamente pelas equações modelos, é extremamente útil para fornecer subsídios para aplicações práticas [1,3,4].

As isotermas experimentais e teóricas são apresentadas para Cu(II) em QTEP e QTGA na Figura 1. Os resultados indicam que o mecanismo do equilíbrio de adsorção do Cu(II) na QTEP pode ser reazonavelmente descrito pelos modelos de *Langmuir* e *Freundlich*, indicando assim uma heterogeneidade na energia de adsorção dos sítios da superfície deste material. Em contraste, o equilíbrio de adsorção do Cu(II) na QTGA não é descrito por nenhum dos modelos, como notado na Figura 1, concordando com os resultados da literatura [25]. Os resultados obtidos para Ni(II) (não mostrados) apresentaram comportamento semelhante ao do íon Cu(II).

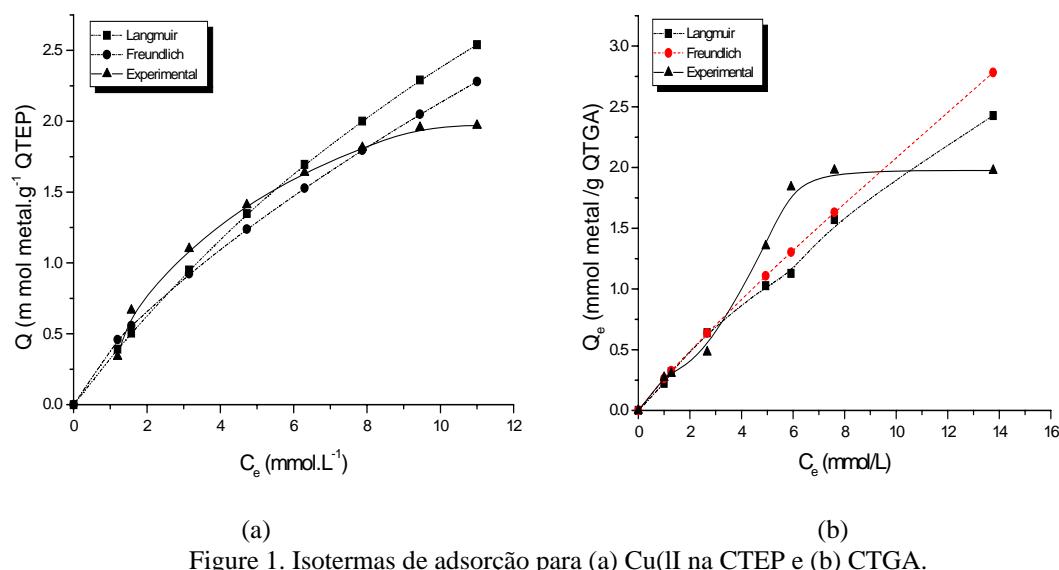


Figure 1. Isotermas de adsorção para (a) Cu(II) na CTEP e (b) CTGA.

Os valores estimados de Q_e , apresentados na Tabela 1, mostram que QTEP é mais eficiente na adsorção de Cu(II) e Ni(II) que QTGA, e também sugerem que QTEP é seletiva para o Cu(II). Também é importante ressaltar que os valores de capacidade de adsorção de QTGA e QTEP obtidos neste trabalho são maiores que os encontrados na literatura. Por exemplo, valores de capacidade de adsorção de $50,9 \text{ mg.g}^{-1}$ e $76,5 \text{ mg.g}^{-1}$ para Ni(II) e Cu(II), respectivamente, foram obtidas por *Du Weixia et al.*[25] usando quitosana moldada com Ni(II) e reticulada (particle size < $580 \mu\text{m}$). *Wan Ngah et al.*[26] encontrou capacidade de adsorção de $62,4 \text{ mg.g}^{-1}$ para Cu(II) usando esferas de quitosana reticuladas com epicloridrina (particle size < $200 \mu\text{m}$). Nós encontramos valores de $270,5 \text{ mg.g}^{-1}$ para Cu(II) e $58,8 \text{ mg.g}^{-1}$ para Ni(II) usando esferas de quitosana moldadas-Cu(II)e reticuladas com epicloridrina (QTEP). A alta performance da QTEP pode ser atribuída à eficiência do processo de obtenção de esferas porosas e de proteção (moldagem) dos grupos amina com Cu(II). O processo de secagem das esferas por liofilização também tem uma importante contribuição na performance de QTEP.

Tabela 1. Capacidade de adsorção dos íons Cu(II) e Ni (II) nas esferas de quitosana.

Esferas de quitosana	Q_e	(mg.g ⁻¹)
	Cu(II)	Ni(II)
QTGA	161,9	27,4
QTEP	270,5	58,8

Adsorção em sistema de coluna. A técnica do uso de coluna por permitir um procedimento de extração, separação seletiva, pré-concentração e a utilização de grandes volumes de amostra, torna-se mais vantajosa do que em batelada. Estas propriedades do sistema de coluna permitem desenvolver métodos de pré-concentração de íons metálicos em níveis de traços como desejado neste estudo.

Efeito do pH. O pH da solução é um importante parâmetro para avaliar a seletividade do método, a estabilidade do complexo, a solubilidade do íon metálico e a capacidade de adsorção do adsorvente. Os valores de capacidade de adsorção dos materiais, com pH variando de 3 a 6, são apresentados na Tabela 2. A adsorção dos íons Cu(II) e Ni(II), como esperado, foi maior com o aumento do pH da solução, concordando com a literatura [24-28]. Em pH muito baixo (pH < 2) ocorre competição entre os íons metálicos e prótons pelos sítios ativos de adsorção do adsorbente, diminuindo a capacidade de adsorção. Por outro lado, para valores de pH alto (pH > 6) ocorre precipitação dos íons simultaneamente com a adsorção. Por isso os estudos foram conduzidos com pH 5, devido aos problemas referentes à precipitação.

O efeito pH na adsorção competitiva dos íons em sistema de coluna, em condições equimolares, foi avaliado pelo fator de seletividade $\beta_{\text{Cu/Ni}}$ [27]. Os resultados são mostrados na Tabela 2, e como pode ser observado, a variação de pH parece não influenciar muito na seletividade dos materiais. Os dados mostram um máximo $\beta_{\text{Cu/Ni}}$ de 4,3 e 2,2 para QTGA e QTEP (em pH 4) respectivamente. Isto sugere na prática que a separação seletiva de Cu(II) do Ni(II) é mais viável usando QTGA.

Capacidade de adsorção em coluna versus batelada. A capacidade de adsorção dos materiais QTGA e QTEP para Cu(II) e Ni(II), em pH 5, em sistema batelada (estático) e coluna (contínuo) são comparadas na Tabela 3. Nesta comparação nota-se que a capacidade de adsorção dos materiais em batelada é muito maior que em sistema de coluna. Por exemplo, para QTEP a adsorção do Cu(II) em batelada é cerca de 16 vezes maior do que em coluna, ao passo que para o Ni(II) é de quase 10 vezes. A adsorção superior destes materiais em processo

de batelada pode ser explicado pelo fato do equilíbrio total ser alcançado, ao contrário do que ocorre em sistema de coluna [26].

Tabela 2. Capacidade de adsorção e seletividade dos adsorbentes em sistema de coluna variando o pH, a $\pm 28^{\circ}\text{C}$.

Adsorbente	Adsorção $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	pH			
		3	4	5	6
QTEP	Q_{Cu}	$8,9 \pm 1,6$	$16,0 \pm 2,7$	$17,8 \pm 0,4$	$19,5 \pm 3,8$
	Q_{Ni}	$6,70 \pm 0,31$	$7,19 \pm 0,70$	$9,23 \pm 0,25$	$14,6 \pm 1,20$
	$\beta_{\text{Cu}/\text{Ni}}$	1,33	2,22	1,93	1,33
QTGA	Q_{Cu}	$17,7 \pm 0,4$	$19,7 \pm 0,7$	$24,1 \pm 0,2$	$25,5 \pm 0,9$
	Q_{Ni}	$4,4 \pm 0,2$	$4,6 \pm 0,2$	$7,1 \pm 0,3$	$12,5 \pm 0,1$
	$\beta_{(\text{Cu}/\text{Ni})}$	4,02	4,28	3,39	2,04

$\beta_{\text{Cu}/\text{Ni}}$ = fator de seletividade.

Tabela 3. Comparação de capacidade de adsorção dos íons Cu(II) e Ni(II) nas esferas obtidas em sistema de adsorção em batelada e coluna (pH 5,0).

Metal	Sistema de adsorção	Capacidade de adsorção (mg metal / g adsorbente)	
		QTGA	QTEP
Cu(II)	Coluna	24,1	17,8
	Batelada	161,9	270,5
Ni(II)	Coluna	6,33	6,45
	Batelada	27,4	58,8

*Ion concentration of 1000 mg/L.

Dessorção dos íons Cu(II) e Ni(II) e regeneração do adsorbente. O estudo de dessorção e regeneração do adsorbente são importantes, respectivamente, do ponto de vista do uso analítico (método de separação e pré-concentração de íons metálicos aquosos) e de uso industrial (remoção de poluentes de efluentes).

Tabela 4. Dessorção e remoção de Cu(II) e Ni(II) ions com esferas reticuladas de quitosana (QTGA, QTEP).

Metal	QTGA	QTEP
Cu(II)	Dessorção	$91,8 \pm 0,8$
	Remoção	$93,1 \pm 1,1$
Ni(II)	Dessorção	$90,0 \pm 0,8$
	Remoção	$98,3 \pm 1,0$

* Solução de íons (10 mL, 100 mg.L⁻¹), eluente: HCl (10 mL, 0,5 M)

Os resultados de remoção para os íons Cu(II) e Ni(II), mostrados na Tabela 4, indicam que cerca de 92% de Cu(II) e 98% de Ni(II) são removidos de solução aquosa sintética por ambos adsorbentes. Também é notado uma eficiente dessorção dos íons (cerca de 90%) com HCl 0,5 mol/L (fluxo de 1,5 mL/min).

O estudo da regeneração do material da coluna foi realizado por repetidas lavagens com HCl 1,0 mol/L. Os resultados obtidos, após a regeneração, indicaram que o reuso da coluna é eficiente até o terceiro ciclo de reutilização.

Estudo de pré-concentração. O material QTEP foi aplicado na pré-concentração de íons Cu(II) e Ni(II) em matrizes aquosas reais (água natural e de abastecimento público). Os resultados obtidos referentes a 100 mL de amostra, fortificada com os íons, são apresentados na Tabela 5. De acordo com os resultados um fator de pré-concentração de 10 vezes foi alcançado, quando 0,5 mol/L HCl foi usado como eluente. Analises de soluções de branco, usando o mesmo procedimento, mostraram que o efeito matriz foi negligenciável.

Tabela 5. Pre-concentração de íons Cu(II) e Ni(II) de amostras de água natural (QTEP, 300 mg, 28,0°C, 100 mL amostra, n = 3).

Água de abastecimento local				Água de lagoa		
metal	adicionado (μ g)	Retido (μ g)	Eluido (%)	Adicionado (μ g)	Retido (μ g)	Eluido (%)
Cu(II)	20	17,1	85,5 ± 6,4	20	18,2	91,0 ± 1,2
	50	47,4	94,0 ± 4,9	50	44,6	89,2 ± 1,0
	66	63,5	96,3 ± 2,5	66	62,8	90,5 ± 1,0
Ni(II)	20	18,0	95,0 ± 7,2	20	21,7	108,0 ± 10,0
	50	51,0	101,6 ± 1,6	50	48,1	96,6 ± 3,9
	66	60,2	114,0 ± 9,9	66	59,7	90,4 ± 2,7

CONCLUSÃO

Os resultados mostraram que as esferas porosas de QTEP apresentam alta capacidade de adsorção para Cu(II) e Ni(II) e também demonstra a possibilidade para separação quantitativa do Cu(II).

As propriedades de adsorção da QTEP foram razoavelmente descritas pelo modelo de *Langmuir* e *Freundlich*, em contraste com QTGA.

Testes com amostras reais indicaram a viabilidade da aplicação do material QTEP tanto na remoção como na pré-concentração de Cu(II) e Ni(II) em matrizes aquosas.

Agradecimentos: Os autores agradecem CNPq, CAPES, FUNCAP e ao PADETEC pelo apoio dado para realização do trabalho.

BIBLIOGRÁFIA

1. Mckay, G. "Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters". CRC Press, Londres, 186 p. 1996
2. Katz, M. "Water and water pollution Handbook. Effects of pollution upon aquatic life". Volumen 1. Marcel Dekker, Inc. Nueva York. 306-310 (1971)
3. Wase, J., Forster, C. "Biosorbents For Metal Ions". Taylor & Francis Ltd, Londres, 238 p. 1997
4. Cooney, D.O. "Adsorption design for wastewater treatment". Lewis publishers, Londres. 190 p. 1999
5. Padilha, P.M., Rocha, J.C.; Moreira, J.C., Campos, J.T.S., Padilha, C.C.F., *Talanta*, **45**, 317(1997)
6. Gupta, V.K., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 192 (1998)
7. Gao, Y., Lee, K. H., Oshima, M., Motomizu, S., *Analytical Sciences*, **16**, 1303 (2000)
8. Mahmoud, M.E., Osman, M.M., Amer, M.E., *Analytical Chimica Acta*, **415**, 33 (2000)
9. Johnson, P.D., Watson, M.A., Brown J., Jefcoat, I.A., *Waste Management.*, **22**, 471 (2002)
10. Kadirvelu, K., Namasivayam, C., *Environmental Research*, **7**, 471 (2003)
11. Guibal, E., *Sep. Purif. Technol.*, **38**, 43 (2004)
12. Majeti N.V., Ravi Kumar, *React. Funct. Polymers*, **46**, 1 (2000)
13. Rorrer, G. L., Hsien,T.-Y. Way, J.D., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 2170 (1993)
14. Torres, M.A., Vieira, R.S., Beppu, M.M., Santana, C.C., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **15**, 306 (2005)
15. Lima, M.B., Dias, F.S., Queiroz, D.C., Nascimento, R.F. *Química Nova*. Submetido.
16. Guibal, E., Milot, C., Tobin, J.M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 1454 (1998)
17. Noue, K., Yoshizuka, K., Ohto, K., Anal. Chim. Acta. **388**, 209 (1999)
18. Qian, S., Huang,G., Jiang, J., He, F., Wang,Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 3216 (2000)
19. Lee, S.T., Mi, F.L., Shen, Y.J.; Shyu, S.S., *Polymer*, **42**, 1879 (2001)
20. Sien, T.Y., Rorrer, G.L., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 3631 (1997)
21. Tseng, R.L., Wu, F.C., Juang, R.S.; *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **74**, 533 (1999)

22. Becker,T., Schlaak, M., Strasdeit, H. *React. Funct. Polym.*, **44**, 289 (2000)
23. Lee,S.T., Mi, F.L., Shen,Y.J., Shyu, S.S., *Polymer*, **42**,1879 (2001)
24. Wu Chin, F., Tseng, Ru, L., Juang, R.S., *J. Hazardous Materials*, **B73**, 63 (2000)
25. Tianwei, T., Xiaojing, H., Weixia, D., *J. Chemical Technology & Biotechnology*, **76**, 191(2001)
26. Wan Ngah, W.S., Endud, C.S., Mayanar, R., *React. Funct. Polym.*, **50**,181 (2002)
27. Shing, R.; Shao, H.-J., *Adsorption*, **8**, 71 (2002)
28. Leite, F., Modesto, C.M.D., Nascimento, R.F., Dias, F.S., *Rev. Iber. Polim.* **6**, 213 (2005)
29. Laus, R.; Laranjeira, M.C.M.; Martins, A.O.; Fávere,V. T.; Pedrosa, R.C.; Benassi, J.C.; Geremias, R., *Quim. Nova*, **29**, 34(2006)
30. Barros, F.C.F.; Cavalcante, R.M., Carvalho,T.V., Dias, F.S., Queiroz, D.C., Vasconcellos, L.G., Nascimento, R.F., *Rev. Iber. Polim.*, **7(4)**, 00-00 (**2006**) in press