

RESINAS POLIMÉRICAS PARA SEPARAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO

Viviane G. Teixeira

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro e Instituto de Macromoléculas Prof. Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Fernanda M. B. Coutinho*

Instituto de Macromoléculas Prof. Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, CP 68525, 21945-970 Rio de Janeiro - RJ e Departamento de Processos Químicos, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Ailton S. Gomes

Instituto de Macromoléculas Prof. Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Recebido em 21/5/03; aceito em 5/2/04; publicado na web em 17/6/04

POLYMER RESINS FOR LEAD SEPARATION AND PRECONCENTRATION. This article gives an overview of polymer materials used for lead separation and preconcentration. Different kinds of polymer resins, commercial or not, are cited as well as the most used functional groups attached to polymer backbones. The synthesis of these resins and conditions of lead adsorption and elution are remarked. The influence of the porous structure of the polymer on the resins performance is described as well as the use of spacer arms.

Keywords: polymer resins; lead; separation.

INTRODUÇÃO

A discussão em torno de problemas ambientais tem sido uma preocupação constante em diversos segmentos da sociedade mundial, seja por parte de organizações governamentais e não-governamentais, pesquisadores de diferentes áreas da ciência ou até mesmo pelo setor industrial, que vem sendo intensamente cobrado no sentido de adaptar seus processos para sistemas ambientalmente mais compatíveis e seguros.

A contaminação por metais pesados é um dos problemas ambientais mais preocupantes. Isso se deve à complexidade dos fatores envolvidos, já que o comportamento e a toxicidade de um elemento irão depender do ambiente em que este se encontra. Diferentes espécies do metal podem ser formadas em função do meio e apresentar mobilidade e biodisponibilidade particulares, que dificultarão a previsão do impacto de sua presença naquele ambiente. Alguns sistemas, como as lagoas, são capazes de absorver e imobilizar os poluentes, fazendo com que os efeitos da contaminação sejam retardados. Conseqüentemente, quando se manifestam, tais efeitos já não são mais associados com a causa em função da defasagem de tempo. Portanto, o conhecimento do sistema ambiental é de fundamental importância para o entendimento do processo de contaminação por metais pesados^{1,2}.

Dentre os principais elementos contaminantes, o chumbo é considerado um dos poluentes mais perigosos, mesmo quando a fonte de contaminação não é muito expressiva. Tal perigo se deve à alta toxicidade que pequenas quantidades deste metal oferecem, sendo responsáveis por sérios riscos para o ambiente³.

A contaminação por chumbo é provocada pelos vários usos deste metal e de seus compostos, resumidos na Tabela 1.

No Brasil, uma das maiores fontes de contaminação por chumbo é a utilização de encanamentos domésticos à base de chumbo para distribuição de água. Apesar da proibição atual deste metal para confecção de tubos, muitas construções antigas ainda mantêm seu siste-

Tabela 1. Principais usos do chumbo e de seus compostos^{4,6}

Substância	Principais Usos
Chumbo metálico	Baterias, soldas, munições, ligas metálicas
Estearato de chumbo	Secante de lacas e vernizes, graxas, ceras
Monóxido de chumbo	Baterias, medicamentos, tintas
Naftenato de chumbo	Conservador de madeiras, inseticida, óleo lubrificante
Chumbo tetraetila	Antidetonante para gasolina, reações de etilação
Carbonato de chumbo	Tintas
Sulfato de chumbo	Tintas
Silicato de chumbo	Composições de vidros

ma de encanamento original, normalmente deteriorado em função do longo tempo de exposição à água.

Em sistemas hidroviários, a contaminação ocorre pela queima de combustível contendo chumbo².

Nos Estados Unidos da América, a maior preocupação é com as casas antigas cuja pintura tem como base tintas contendo pigmentos à base de chumbo, hoje proibidas. Acredita-se que o pó da tinta, liberado por abrasão e pelo desgaste natural do filme, seja a maior fonte de contaminação por esse metal^{3,7}.

As formas orgânicas do chumbo, como o chumbo tetraetila anteriormente usado na gasolina, apresentam uma forma de intoxicação mais rápida, já que são lipossolúveis. Após absorção, estes compostos tendem a se transformar liberando o chumbo na forma inorgânica, que inicia o ataque ao sistema nervoso central. Dentre as formas inorgânicas, as mais solúveis em água são as mais facilmente absorvidas.

A intoxicação por chumbo pode se dar de forma crônica ou aguda, sendo esta última de difícil ocorrência, já que para tal é necessária a ingestão de 10 a 40 g do metal. A intoxicação crônica, denominada saturnismo, pode acontecer a partir da absorção diária de 1 a 2 mg de chumbo, durante uma semana. A taxa normal de chumbo plasmático é

*e-mail: fern@ima.ufrj.br

de 5 a 40 $\mu\text{g dL}^{-1}$, sendo considerada tóxica acima de 80 $\mu\text{g dL}^{-1}$ ou por uma eliminação urinária acima de 0,08 a 0,10 mg L^{-1} ⁵.

As crianças são a parte da população mais evidentemente expostas à intoxicação por chumbo. Os órgãos norte-americanos responsáveis pelas diretrizes em relação à saúde, "Centers for Disease Control", admitem que níveis mais altos de chumbo no sangue são responsáveis por causar deficiências na inteligência de crianças, levando até mesmo à evasão escolar ⁷.

Segundo a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente e a portaria do Ministério da Saúde que regulamentam a classificação das águas e definem o padrão de potabilidade, respectivamente, o valor máximo permissível de chumbo nas águas doces brasileiras da classe 2 é de 0,05 mg L^{-1} . As águas desta classe destinam-se ao abastecimento doméstico após tratamento convencional, à proteção das comunidades aquáticas, à recreação de contato primário, à irrigação de hortaliças e plantas frutíferas e à criação natural e/ou intensiva (aquicultura) de espécies destinadas à alimentação humana. Para as outras classes de águas que também podem ser utilizadas no abastecimento doméstico, os valores máximos permissíveis de chumbo são os mesmos que o estabelecido para a classe 2 ^{8,9}.

Apesar da utilização de chumbo e seus compostos em vários setores já ter sido proibida, seu alto grau de toxicidade e os efeitos causados ao ecossistema por sua absorção e, conseqüentemente, ao homem exigem que o monitoramento das atividades que envolvam este metal seja muito rígido. Para tal, são necessários o desenvolvimento de procedimentos analíticos sensíveis a baixos níveis de concentração de chumbo, para que a presença deste metal seja detectada a partir dos primeiros níveis da contaminação.

Os métodos mais comumente usados na determinação quantitativa de chumbo são os métodos instrumentais, por apresentarem alta sensibilidade, além da grande praticidade. A espectrofotometria de absorção atômica apresenta níveis de detecção que podem chegar a 5 $\mu\text{g L}^{-1}$, dependendo da técnica utilizada para atomização. A voltametria anódica de pulso diferencial chega a detectar concentrações de chumbo da ordem de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$. Outros métodos, como a emissão utilizando plasma indutivamente acoplado com espectrometria de massa e potenciometria, também são utilizados. Entretanto, alguns desses métodos são caros e pouco disponíveis para grande parte das instituições, oficiais ou não, de monitoramento ambiental. Muitos apresentam ainda interferências de metais como ferro, cádmio e cobre entre outros, exigindo uma etapa de separação antes da quantificação ^{10,11}.

Métodos mais clássicos, como a volumetria, normalmente não são utilizados em função da baixa sensibilidade às concentrações de interesse. Porém, se uma etapa de pré-concentração for inserida, métodos menos sensíveis, mas de fácil acesso a qualquer laboratório, podem ser adotados na dosagem de chumbo.

A utilização de resinas quelantes é de grande valia tanto na eliminação de interferentes como na pré-concentração do metal. A resina para este fim é constituída por um esqueleto polimérico que deve conter grupos complexantes seletivos para chumbo, a fim de separá-lo de seus interferentes. Deve, ainda, ter alta capacidade de complexação e alta velocidade de troca para compensar a inserção de mais uma etapa no processo analítico.

A necessidade de reduzir a quantidade de metais pesados em efluentes de vários tipos de indústrias, principalmente as hidrometalúrgicas, é um outro fator que tem levado a um grande aumento no interesse por métodos de separação eficientes e de baixo custo, seja para diminuir a agressão ao meio ambiente ou mesmo para minimizar a perda dos metais durante o processo. Além de permitir a utilização de processos clássicos de análise para chumbo, o uso de resinas pode auxiliar no tratamento de efluentes e rejeitos com altos teores de chumbo, reduzindo-os a níveis toleráveis pelo meio ambiente ^{12,13}.

É, então, objetivo desse trabalho apresentar uma revisão sobre a síntese de resinas quelantes com propriedades adequadas para aplicação em processos de pré-concentração e separação de chumbo.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A determinação quantitativa de metais-traço em amostras reais normalmente não é satisfatoriamente conduzida sem as etapas iniciais de separação e/ou pré-concentração, mesmo quando são aplicados métodos sensíveis, como a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos ou atomização eletrotérmica e a espectrometria de emissão atômica utilizando plasma ¹⁴. A complexidade das matrizes analisadas leva à necessidade da inserção dessas etapas no processo analítico, que aumentam a concentração da espécie de interesse e eliminam interferências contidas na amostra, tornando-a mais facilmente analisável ¹⁵.

Para a separação e pré-concentração de chumbo, vários são os métodos utilizados. Os mais freqüentes são a precipitação, a extração líquido-líquido, o uso de membranas, de resinas de troca iônica e de resinas quelantes.

A separação de chumbo por precipitação pode ser feita por amônia com separação do hidróxido e posterior solubilização com ácido nítrico ¹⁶. O uso desse método em pré-concentração leva a um fator de enriquecimento do chumbo igual a 700. Chumbo II pode também ser separado por precipitação de complexos orgânicos solúveis em meios não-aquosos ¹⁷.

A extração de chumbo e de vários outros metais por solventes é um método clássico de separação, para o qual os principais parâmetros são bastante estudados. É de amplo domínio o conhecimento das características dos vários tipos de agentes extratores, da influência do solvente, de parâmetros físico-químicos como coeficientes de distribuição, valores de pH ótimos para extração e interferências ¹⁸. A extração líquido-líquido apresenta vantagens, como a rápida cinética de extração aliada à alta capacidade e seletividade em relação à espécie iônica a ser separada. Porém, a perda do solvente e do agente extrator, através de solubilização na fase aquosa, representa um aumento no custo do processo, além de sérios riscos de contaminação ambiental. Outros fatores desvantajosos desse método são a necessidade de grandes áreas para instalação de plantas industriais e o custo de purificação do solvente para seu reaproveitamento, além de não ser indicado para a separação de soluções muito diluídas, devido à necessidade de volumes muito grandes de extrator ¹⁹. Em escala de laboratório, a extração líquido-líquido, assim como a precipitação, mostra-se um método muito trabalhoso. Apesar de ser bastante utilizada na pré-concentração de espécies metálicas, apresenta riscos de contaminação por necessitar da adição de vários reagentes, durante o processo de extração ²⁰.

O uso de membranas para a separação de chumbo e outros metais também vem sendo bastante estudado, pois se trata de um método econômico do ponto de vista energético. Membranas poliméricas microporosas, às quais são ligados ou adsorvidos compostos quelantes, são usadas como barreiras seletivas para as espécies a serem separadas ^{12,21-23}.

A separação de espécies metálicas por equilíbrios sólido-líquido é um assunto que tem sido alvo de grande número de estudos. Inclui-se aí o uso de resinas de troca iônica e de resinas quelantes. Atualmente, vem sendo dada maior atenção ao último tipo, devido à maior seletividade das reações de complexação em relação à troca iônica ^{19,20}.

A cromatografia iônica tem sido bastante utilizada, tanto em conjunto com a extração por solventes, como isoladamente, principalmente nos casos onde se deseja obter compostos com alta pureza. Nesse método são empregadas resinas de troca iônica ou comple-

xantes, nas quais os íons são retidos durante o contato com a solução e depois retirados da fase sólida por um eluente apropriado. O uso das resinas elimina o problema da perda do agente extrator e do solvente encontrado na extração líquido-líquido, além de oferecer a possibilidade de regeneração em um processo contínuo¹⁹. Como uma etapa de pré-concentração, oferece a vantagem de ser de simples manuseio, além de poder ser facilmente acoplada a sistemas de análise por injeção em fluxo, muito usados atualmente²⁴.

Os suportes mais empregados em cromatografia iônica são copolímeros reticulados, obtidos por polimerização em suspensão iniciada via radicais livres. Essa técnica permite o controle do tamanho de partícula e da porosidade do suporte, fatores determinantes para aumentar a velocidade de retenção. Porém, não só a morfologia é fator determinante para a obtenção de um suporte adequado a uma boa separação. O grupamento funcional deve ser escolhido de forma a apresentar boa seletividade frente a espécie de interesse, o que normalmente é oferecido por grupos complexantes^{25,26}.

As resinas com capacidade complexante podem ser obtidas por impregnação do copolímero com um agente complexante, ou pela imobilização química de um grupo complexante na rede polimérica.

Para o preparo de resinas impregnadas são utilizados os mesmos agentes complexantes já empregados na extração por solventes. A impregnação pode ser feita no copolímero pronto, através do inchamento do suporte por uma solução do agente extrator em um solvente orgânico apropriado. Tal solvente deve ter a capacidade de solubilizar o extrator e inchar a rede polimérica do suporte, promovendo assim a distribuição satisfatória do agente extrator na superfície do polímero. Um outro método de impregnação dá-se pela síntese do copolímero em presença do agente complexante. Nesse caso, o complexante se comportará como um diluente inerte durante o processo de síntese, influenciando diretamente as características porosas do suporte. Esse método leva a melhor distribuição do agente extrator, já que a precipitação do copolímero ocorre em sua presença²⁷⁻³⁰.

As resinas impregnadas oferecem como maior vantagem a facilidade de preparação. Aliado a este fato, essas resinas convergem em si as vantagens da extração líquido-líquido, como a alta seletividade, altos coeficientes de distribuição e alta velocidade de transferência de massa, com a simplicidade de operação e eficiência do processo cromatográfico. Além disso, tornam possível, de forma rápida e econômica, a utilização no processo em coluna de grupos de difícil imobilização química em um suporte³¹⁻³⁴.

Vários são os agentes extratores impregnados em suportes poliméricos. Os mais comuns são compostos organofosforados e aminas, além de misturas de extratores^{35,36}. Para a retenção de chumbo e outros cátions divalentes são usados ditiosemicarbazonas³⁷, corantes como alaranjado de xilenol¹⁸ e éteres-coroa impregnados principalmente em copolímeros de estireno e divinilbenzeno³⁸.

A maior desvantagem dos suportes impregnados é a lixiviação do agente extrator pelas soluções percoladas, o que diminui o número de ciclos de utilização com boa eficiência. A melhor alternativa para contornar este problema é a imobilização química do grupo quelante de interesse na rede polimérica.

Uma grande variedade de grupos complexantes já foram imobilizados em diversos tipos de copolímeros. Normalmente, a escolha de um grupamento quelante segue um conhecimento prévio do desempenho de agentes complexantes ou extratores líquidos contendo tal grupo, já utilizados na extração por solventes. A escolha do copolímero é, geralmente, função da facilidade em sofrer reações para inserção dos grupamentos quelantes e também do custo^{25,26}.

Dentre os suportes cromatográficos utilizados para a separação e pré-concentração de chumbo II, Chelex 100 é um dos mais citados³⁹⁻⁴³. Utilizado desde 1968, quando Riley e Taylor⁴⁴ estudaram

seu uso na pré-concentração de metais-traço em água do mar, trata-se de um copolímero de estireno e divinilbenzeno contendo grupos iminodiacetato. Essa resina, porém, apresenta baixa seletividade, adsorvendo parcialmente metais alcalino-terrosos normalmente presentes em várias matrizes, em altas concentrações. Um outro comportamento indesejável é a variação de volume das pérolas dessa resina em função do íon a ela associado, o que torna o empacotamento da coluna irregular entre a troca das etapas de retenção e eluição.

A resina comercial Chelamina, que contém um grupo pentamino como ligante, também vem sendo usada na separação conjunta de chumbo II e outros elementos, sem apresentar as variações de volume ocorridas com a resina Chelex 100⁴⁵.

A série Amberlite XAD da Rohm and Haas Corp. tem sido muito usada, tanto para impregnação com agentes extratores^{37,46,47} como em reações de funcionalização. Amberlite XAD-2 e Amberlite XAD-4 são copolímeros macroporosos inertes de estireno e divinilbenzeno. Amberlite XAD-7 baseia-se em um éster acrílico e Amberlite XAD-16 é um poliestireno³⁷. Os copolímeros de estireno e divinilbenzeno, desta série ou não, são os suportes mais freqüentemente usados para inserção de grupos funcionais, graças à facilidade de reação no anel aromático.

Yebrá-Biurrun *et al.*⁴⁸ sintetizaram uma resina de poli(ditio-carbamato) através das etapas de clorometilação, aminação e, finalmente, introdução do grupo ditio-carbamato em uma resina Amberlite XAD-4. O suporte apresentou 15% de enxofre incorporado e mostrou-se eficiente para a separação e pré-concentração de chumbo e cádmio em presença de cátions de metais alcalinos e alcalino-terrosos, normalmente interferentes para alguns tipos de resinas. A melhor condição de retenção para os dois cátions foi em pH 10 e a resina apresentou capacidade de retenção de 0,01811 mmol de chumbo II g⁻¹.

Dev e Rao⁴⁹ imobilizaram o grupo bicina [N,N-bis(2-hidroxietil)glicina] em Amberlite XAD-4, seguindo um processo de esterificação. Foi feita uma reação de acilação de Friedel-Crafts com anidrido acético em presença de cloreto de alumínio. O grupo cetona obtido foi oxidado a ácido carboxílico com permanganato de potássio, que foi então levado à forma de cloreto por reação com cloreto de tionila. O cloreto de ácido sofreu condensação com o grupo bicina, escolhido por apresentar grupos hidroxila além da carboxila, o que pode levar a maior seletividade se comparada à Chelex 100, por exemplo, que apresenta somente o grupo carboxila. A resina apresentou um teor de nitrogênio de 0,61%. Com base nesse valor, foi calculado o grau de incorporação do grupo complexante no copolímero e sua capacidade de retenção. Obteve-se um valor teórico para a capacidade de 0,44 mmol de ion g⁻¹ de resina, que se confirmou com valores experimentais muito próximos, como 0,40 mmol chumbo II g⁻¹ de resina. Chumbo II pode ser separado dos cátions cobre II, níquel II, cobalto II e zinco II em pH 5, valor no qual somente os íons chumbo II são retidos no suporte. Essas espécies tiveram sua concentração multiplicada por um fator de 40 a 50 vezes com o uso desse suporte.

Sing e colaboradores imobilizaram em Amberlite XAD-2 compostos aromáticos como ácido cromotrópico¹³, vermelho de alizarina S⁵⁰, ácido salicílico⁵¹, violeta de pirocatecol⁵² e ácido tiosalicílico⁵³. Todos os compostos foram introduzidos na rede polimérica através de uma rota sintética caracterizada pelas etapas de nitração do anel aromático estirênico, redução do grupo nitro para amino com cloreto estanosso, diazotação e, por fim, reação do sal de diazônio com o composto aromático a ser inserido. A escolha da ligação -N=N- como espaçador entre os anéis aromáticos do copolímero e do complexante deve-se ao aumento de estabilidade que este grupo confere à resina. Ácido salicílico foi usado como grupo complexante em função do pequeno tamanho de sua molécula, o que leva a um aumento de seletividade e de capacidade da resina. O ácido tiosalicílico, além de ser uma molécula pouco volumosa, apresenta dois grupa-

mentos doadores de elétrons com características diferentes. O grupo tiol é classificado como uma base mole, enquanto que o grupo carboxila é considerado uma base dura. A conjugação desses dois grupos na mesma molécula leva a uma resina com alta capacidade de complexação e maior número de aplicações, já que pode reagir com cátions que se comportem como ácidos moles ou como ácidos duros.

Todos os copolímeros modificados foram caracterizados por espectrometria na região do infravermelho, análises elementar e termogravimétrica, confirmando assim a incorporação do grupo estudado. A resina contendo ácido cromotrópico como agente complexante apresentou melhores fatores de pré-concentração para os íons cádmio II, cobalto II, cobre II, ferro III, níquel II e zinco II que as outras resinas sintetizadas, porém não foi testada para chumbo II, assim como o suporte contendo ácido tiosalicílico. A imobilização do ácido salicílico no copolímero originou um suporte com maiores fatores de pré-concentração para chumbo e zinco, além de ser pouco sensível aos efeitos interferentes da matriz e apresentar boa precisão quando comparado à resina comercial Chelex-100 e ao suporte funcionalizado com vermelho de alizarina S. Este último apresentou menor fator de pré-concentração que Chelex-100, porém oferece resultados mais precisos quando usado em soluções com concentrações na ordem de ng mL^{-1} . O mesmo foi observado para o suporte contendo violeta de pirocatecol, além de ter apresentado menor valor de capacidade que o esperado pelo teor de grupos imobilizados, que foi atribuído ao impedimento estérico causado pela reticulação da rede polimérica.

Vários outros suportes e grupos complexantes têm sido aplicados na separação e pré-concentração de chumbo. Alumina¹⁴ e sílica¹⁶, suportes inorgânicos, vêm sendo utilizados sem modificação ou com a introdução de um grupo complexante. Os principais compostos imobilizados nesses suportes são 8-hidroxiquinolina⁵⁴, ditizona⁵⁵ e éteres-coroa⁵⁶.

Não só suportes poliméricos à base de estireno e divinilbenzeno vêm sendo usados para a imobilização de grupos complexantes. Menstasti¹⁵ sintetizou uma resina de poliditiocarbamato por meio da condensação entre polietilenoimina e poli[metileno(polifenil-isocianato)] com posterior funcionalização, usando dissulfeto de carbono em presença de amônia concentrada. Essa resina apresentou uma capacidade de 0,195 mmol de chumbo II g^{-1} e seu maior inconveniente foi a necessidade de se empregar ácidos concentrados ou agentes oxidantes para a eluição dos cátions retidos.

Uma resina à base de formaldeído e salicilaldoxima, sintetizada por Srivastava e Rao⁵⁷, apresentou boa seletividade para chumbo II, zinco II e níquel II frente aos cátions cobre II, cádmio II, paládio II, manganês II, ferro II e cobalto II. Chumbo II pode ser adsorvido quantitativamente pela resina em pH 7. Foram avaliados, ainda, o efeito do tamanho de partícula da resina e da presença de eletrólitos na adsorção dos metais. Observou-se um aumento da adsorção para tamanhos menores de partícula, devido ao aumento da área específica, e uma diminuição da adsorção com a presença de eletrólitos, devido à adsorção concorrente dessas espécies na resina.

Hayashita e colaboradores⁵⁸ sintetizaram uma resina à base de dibenzopoliéter contendo ramificações de grupos ácido carboxílico. Essa resina foi sintetizada pela policondensação do ácido etileno-di(oxi-fenoxiacético) com formaldeído em presença de ácido fórmico e apresentou excelente adsorção de chumbo II, comparada a cobre II, níquel II, zinco II e cobalto II em pH 2,5. Uma alta capacidade também foi citada, indicando um valor de 2,78 mmol de íons g^{-1} para uma estequiometria de 1:1 entre o metal e o grupo ligante.

Um outro ligante macrocíclico foi incorporado a uma resina de polialilamina, dando origem a um suporte com alta seletividade para chumbo II frente a íons zinco II, que levou à separação dessas espé-

cies e a um fator de pré-concentração igual a 200 para chumbo. A resina foi preparada pela esterificação do ligante calix[4]areno 25, 26, 27, 28-tetrol, com posterior hidrólise básica e clorometilação. O composto clorometilado resultante, de conformação cônica, foi ligado à polialilamina em uma última etapa⁵⁹.

Outra matriz polimérica insolúvel foi obtida por meio da copolimerização de um oligômero de etilenoglicol com metacrilato de glicidila e dimetacrilato de pentaeritrol. Nesse copolímero, foram graftizadas cadeias de derivados de acrilamida contendo 15 a 50 unidades do monômero. A cada um desses ramos, denominados tentáculos, foram ligados covalentemente cerca de trinta grupos dimetilaminoetila carregados positivamente e acompanhados por contra-íons, que podem sofrer troca aniônica com as espécies a serem separadas ou pré-concentradas. Essa resina foi utilizada para a separação de chumbo orgânico do chumbo inorgânico presente em águas em concentrações abaixo de 2 nM⁶⁰.

Pode-se perceber que várias combinações de ligantes e suportes foram feitas com o objetivo de se obter um material com boas características para a separação e/ou pré-concentração de chumbo. Tais características são, principalmente, seletividade, alta capacidade de complexação e facilidade de eluição. Para se obter um suporte adequado deve-se, então, considerar certos critérios quanto à escolha do grupo complexante e do suporte.

Quanto ao grupo complexante, há uma tendência em se optar por ligantes que apresentem grupos doadores de elétrons fracos, ou seja, bases moles segundo a classificação de Lewis. Esse tipo de base sofre reações mais seletivas que as bases duras, que possuem átomos com forte tendência a doar seus elétrons, como é o caso dos ligantes contendo oxigênio. Os ligantes moles, ou ligantes da classe b que mais se destacam, são aqueles que contêm átomos de enxofre como doadores de elétrons. Esses ligantes apresentam boa seletividade em relação aos metais pesados, principalmente no que se refere aos cátions de maior tamanho e mais facilmente polarizáveis, como é o caso dos metais nobres, mercúrio e chumbo (último elemento do grupo IVA)^{61,62}.

Além dos suportes já citados, outros copolímeros contendo grupos sulfurados em sua estrutura foram sintetizados.

Um derivado assimétrico de tiocarbohidrazona contendo piridina e fenol foi testado como reagente analítico na determinação espectrofotométrica de chumbo II e de vários outros metais. Para todos os cátions, a melhor condição para a formação do complexo foi na faixa de pH entre 4 e 7, enquanto que em valores de pH abaixo de 3 todos os complexos foram destruídos. Por ser um ligante tridentado, tendo como pontos de coordenação o átomo de nitrogênio do anel piridínico e os átomos de enxofre e nitrogênio do grupo tiocarbohidrazona, forma complexos estáveis com muitos cátions, apresentando baixa seletividade e, conseqüentemente, sendo desinteressante sua mobilização em um suporte sólido para uso em separação⁶³.

Uma resina de estireno e divinilbenzeno contendo grupos tiosemicarbazida foi preparada pela nitração do anel estirênico com posterior redução do grupo nitro para grupo amino, por cloreto estanosos. Reagiu-se, então, este intermediário com dissulfeto de carbono em presença de amônia concentrada, originando um grupo ditiocarbamato que, após reação com nitrato de chumbo, foi convertido a grupo isotiocianato. Este último foi, por fim, submetido a uma reação com hidrazina, que deu origem ao grupo tiosemicarbazida. Essa resina foi testada na extração de vários metais e mostrou boa capacidade de complexação para os íons paládio II e platina IV em meio de HCl 1-2 mol L^{-1} . Entretanto, apresenta o inconveniente de necessitar de soluções de HCl muito concentradas para eluição dos cátions retidos. Por não conseguir extrair íons como mercúrio II, cobre II e bismuto III, esta resina não se mostra promissora para a extração de chumbo II⁶⁴.

Congost *et al.*⁶⁵ introduziram em um polímero à base de estireno clorometilado um grupo análogo ao agente extrator sulfeto de triisobutilfosfina (Cyanex 471x), já usado em extração líquido-líquido de paládio II e ouro III com bons resultados. A primeira etapa da imobilização do grupo quelante foi a sua síntese a partir de fosfonato de dietila e cloreto de isobutilmagnésio, obtendo o cloreto de diisobutilmagnésio. Após reação deste com o polímero clorometilado, o suporte contendo grupo fosfina foi tratado com pentassulfeto de fósforo, convertendo-se em sulfeto de diisobutilfosfina. Tal suporte mostrou ter baixa seletividade para chumbo II, adsorvendo no máximo 1,36% desse cátion após 5 h de contato com sua solução.

Recentemente, Trochmczuk e Streat⁶⁶ sintetizaram uma série de resinas contendo o grupo aminotiofosfonato. Dois copolímeros foram utilizados para a imobilização deste grupo ligante: um terpolímero de acrilonitrila, acrilato de etila e divinilbenzeno e um copolímero de estireno e divinilbenzeno clorometilado. A introdução do grupo aminotiofosfonato foi feita seguindo-se as etapas de aminação e posterior substituição de um hidrogênio do grupo amina com tiofosfonocloridrato de dietila. Alguns suportes contendo somente grupo amino e aqueles contendo grupo aminotiofosfônico foram avaliados quanto à retenção de cádmio II e níquel II. Os suportes que continham apenas o grupo amino como complexante tiveram maior afinidade por níquel II, enquanto que a presença do grupo sulfurado mudou o comportamento da resina, aumentando sua afinidade por cádmio II e tornando-a quase indiferente aos íons níquel II. Tal comportamento se deve à afinidade entre o grupo amino, uma base dura, e os íons níquel, que têm um caráter ácido intermediário entre duro e mole. Já o cátion cádmio II, por se tratar de um ácido mole assim como chumbo, reage muito bem com o grupo aminotiofosfônico. A presença do átomo de enxofre faz com que o grupo se comporte como uma base mais mole e suprime a interação entre os cátions metálicos e o nitrogênio do grupo amino. O suporte apresentou uma baixa capacidade de complexação em relação aos íons cádmio II, o que se deve ao mecanismo de coordenação, no qual apenas o par de elétrons do enxofre interage com o metal. Um comportamento similar pode, portanto, ser esperado para a complexação do chumbo II. Para melhorar a eficiência da reação de coordenação e, conseqüentemente, a capacidade seria necessária a maior proximidade entre os grupos aminotiofosfonato na superfície polimérica.

Dentre os suportes contendo grupos complexantes sulfurados, aqueles que apresentam o grupo ditiocarbamato são, talvez, os mais estudados. Isso se deve à possibilidade de remoção quantitativa de um grande número de cátions por esses grupos, sem a interferência dos metais alcalinos e alcalino-terrosos⁶⁷. Os suportes poliméricos contendo grupos ditiocarbamato são obtidos pela reação entre o grupo amino do suporte e dissulfeto de carbono em meio básico. Entretanto o rendimento da reação é baixo, já que somente 25 a 30% dos grupos amino são convertidos em complexante⁶⁷⁻⁷³. Por formar complexos muito estáveis, este baixo rendimento não compromete a capacidade desses suportes. A complexação dos cátions metálicos pelo grupo ditiocarbamato pode ocorrer segundo as relações estequiométricas de 1:1 ou 1:2 entre metal e complexante. Apesar da relação 1:2 ser a mais comum para moléculas pequenas de ditiocarbamato, a relação 1:1 é a mais provável quando o grupo está imobilizado, em função das limitações estéricas impostas pela rede polimérica. Isso faz com que essa resina seja mais indicada para extração de cátions que apresentem número de coordenação igual a um⁶⁷. Acredita-se porém que o nitrogênio possa também participar da reação de coordenação⁶⁹. A melhor faixa de pH para a complexação da maioria dos cátions é de meio levemente neutro a alcalino, devido à fraca acidez dos grupos ditiocarbamato. Isto é um indicativo de que a dissociação do próton disponibiliza um dos átomos de enxofre para a reação de coordenação. Os íons chumbo II normalmente apresentam melhor

retenção na faixa de pH entre 5 e 6⁷². A principal desvantagem destes suportes, além da baixa seletividade e da possível reação com cátions oxidantes⁶⁸, é sua decomposição em meio ácido gerando um grupo amino e dissulfeto de carbono, o que faz com que, na etapa de eluição, a resina perca sua capacidade e tenha que ser novamente funcionalizada para reutilização⁷².

Resinas contendo grupos derivados da tiouréia também vêm sendo estudadas, porém não sofrem reações de coordenação com chumbo II^{71,72,74}.

A imobilização de grupos tiol vem sendo considerada uma alternativa para a obtenção de suportes mais seletivos, em relação a outros que contêm grupos complexantes sulfurados. Já em 1966, Fritz e colaboradores propuseram a impregnação de um suporte de teflon-6 com o agente extrator tioglicolato de isooctila. A escolha desse complexante deveu-se à sua reação preferencial com os cátions metálicos, que formam sulfetos insolúveis quando em presença de gás sulfídrico, e por sua seletividade frente a esses cátions poder ser controlada pelo ajuste do pH⁷⁵. Mais tarde, o mesmo autor propôs a síntese de uma resina contendo um grupamento análogo ao do agente extrator já estudado. O grupo tioglicolato de hexila foi inserido em uma resina XAD-4 por meio de uma reação de acilação de Friedel-Crafts com anidrido acético. A cetona aromática obtida foi oxidada a ácido carboxílico com permanganato de potássio em meio básico, que foi então condensado com 1,6-hexanodiol em meio ácido. A síntese do suporte foi concluída pela reação de esterificação com ácido tioglicólico. A resina foi avaliada em relação à retenção de vários cátions metálicos em meio de ácido perclórico 0,1 M. Nesta condição, íons chumbo II não foram retidos, porém outros valores de pH não foram testados⁷⁶.

Vários polímeros contendo somente grupos tiol como complexante ou conjugados com outros grupos foram sintetizados. Um copolímero de estireno e divinilbenzeno contendo dois grupos tiol vicinais foi preparado a partir da reação de aminação do copolímero clorometilado com alilamina. Os grupos alila do produto foram bromados e os átomos de bromo substituídos por grupos tiol, por reação com hidrogenossulfeto de sódio. A vantagem desta estrutura está na maior estabilidade que os grupos tiol vicinais conferem à resina frente a agentes oxidantes, ácidos e bases fortes quando comparada a suportes contendo somente um grupo tiol. A resina mostrou uma alta seletividade em relação a cátions de metais nobres e mercúrio II, quando comparados a cátions como cobre II e níquel II. A adsorção de íons chumbo II não foi avaliada⁷⁷.

Também a partir de um copolímero de estireno clorometilado foram graftizados poli(etilenoglicóis), nos quais se imobilizou o grupo tiol. A introdução desse grupo seguiu as etapas de bromação do glicol com tribrometo de fósforo, substituição do halogênio com tiouréia e posterior hidrólise alcalina. A afinidade do suporte por íons chumbo II tornou-se significativa a partir de pH 6, aumentando consideravelmente a partir desse valor. Entretanto, a afinidade do suporte por mercúrio II é tão grande que independe do pH, o que pode ser explicado por seu grande tamanho e fácil capacidade de deformação de sua nuvem eletrônica, resultando na alta acidez desse cátion. Cobre II também mostrou maior afinidade pelo suporte que os íons chumbo II, já que 99% do cobre II pode ser extraído em pH 7,6. Chumbo II e cobre II podem ser facilmente eluídos do suporte por tratamento com ácidos, enquanto que a eluição de mercúrio II só ocorre com o uso de complexantes como a tiouréia⁷⁸.

Pela reação com dietilmalonato de sódio, este grupo foi introduzido num copolímero de estireno e divinilbenzeno clorometilado que, pela reação com etilenodiamina, gerou um suporte contendo o grupo N,N'-2(aminoetil)amida. A formação de dois grupos tiol deu-se por meio da reação entre os grupos amino primários do copolímero e sulfeto de ciclo-hexeno. Foi também preparado um suporte contendo apenas um grupo tiol, pela reação direta do copolímero

clorometilado com etilenodiamina e posterior reação com sulfeto de ciclo-hexeno. As mesmas reações foram feitas substituindo o sulfeto por óxido de ciclo-hexeno, o que originou copolímeros contendo grupos hidroxila em substituição aos grupos tiol. O íon cádmio II, normalmente usado para avaliar a participação do grupo tiol na reação de complexação, mostrou ter afinidade semelhante pelas duas resinas, o que sugere a maior participação dos grupos amino na reação de extração em detrimento dos grupos tiol e hidroxila. Houve um aumento da capacidade de complexação com o aumento do pH, devido à reação de desprotonação do grupo amino. Porém, o impedimento estérico causado pelos dois anéis ligados ao grupo malonato fez com que essa resina apresentasse capacidade ligeiramente menor que aquela contendo somente um anel⁶².

Copolímeros de caráter hidrofílico também são usados como suportes para grupos tiol. Géis de metacrilato de glicol etilênico foram modificados por reação com epícloridrina, em presença de eterato de trifluoreto de boro ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$). A cloridrina obtida sofre reação com tiouréia, em meio fortemente ácido, formando um sal de tiourônio que foi hidrolisado, em meio básico gerando o grupo tiol. A resina obtida continha, além do grupo tiol, um grupo hidroxila, proveniente da abertura do anel da epícloridrina. Denominada Spheron Thiol, a resina apresentou retenção de chumbo II e cádmio II a partir de pH 3. Outros cátions como níquel II, ferro II, zinco II e cobalto II começaram a ser adsorvidos entre pH 5 e 6. Cátions de mercúrio, bismuto, antimônio e arsênio formaram complexos de alta estabilidade com essa resina e a velocidade de adsorção das espécies estudadas foi bastante alta⁷⁹. Essa resina foi também estudada por outro grupo de pesquisadores na adsorção de cobre II e paládio II. A comparação da capacidade de retenção desse suporte com a de outros dois contendo 8-hidroxiquinolina ou ácido salicílico mostrou uma alta eficiência de retenção pelos grupos tiol. A eluição dos íons paládio II só foi bem sucedida com o uso de tiouréia como eluente, enquanto que uma eluição diferenciada dos íons cobre II, ferro III, níquel II e chumbo II pode ser feita usando-se somente soluções ácidas⁸⁰.

A introdução do ligante 1,3-bis(benzimidazol-2-il)propilamina em um análogo do copolímero poli(metacrilato de glicidila-co-dimetacrilato de etilenoglicol) contendo um grupo tiorano é outro exemplo de funcionalização em um copolímero hidrofílico. A reação de inserção do ligante promove a abertura do anel tiorano, gerando um grupo tiol pendente na cadeia polimérica. A estrutura final comporta-se como um ligante tridentado onde o átomo de nitrogênio do grupo 1-benzimidazol, bem como o da amina secundária, e o átomo de enxofre do grupo tiol são sítios de coordenação. Foi observado um aumento da adsorção dos cátions cobre II, zinco II, cádmio II, níquel II e cobalto II com o aumento do pH. Para avaliar a participação do grupo tiol na reação de complexação, estudou-se a retenção do íon cádmio II no suporte contendo o grupo tiol e em um suporte análogo contendo grupo hidroxila. O suporte contendo grupo tiol foi o que mostrou maior capacidade de retenção, devido à reação preferencial entre o grupo tiol, uma base mole, e o íon cádmio II, um ácido mole. O suporte não foi avaliado quanto à retenção de íons chumbo II⁸¹.

Usando a mesma reação de abertura do anel tiorano, foram imobilizados no análogo sulfurado de poli(metacrilato de glicidila) os grupos pirazol, imidazol, 1,2,4-triazol e tetrazol, resultando na formação de um grupo tiol pendente na cadeia polimérica. Foram obtidos resultados similares ao do copolímero anterior⁸².

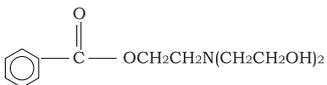
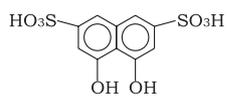
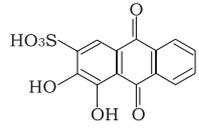
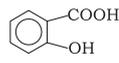
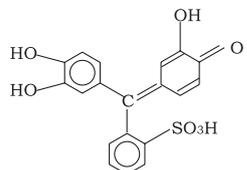
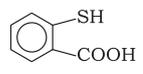
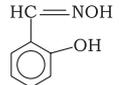
Com o objetivo de preparar uma resina com alta capacidade de adsorção para íons prata I, um copolímero macroporoso de 2,3-epitioipropilmetacrilato e divinilbenzeno foi sintetizado. Após tratamento do copolímero com trietilenotetramina, foi obtido um suporte contendo os grupos amino e tiol como pontos de coordenação. O tratamento do mesmo copolímero com hidrogenossulfeto de potássio deu origem a um suporte contendo dois grupos tiol. Foi observa-

da uma capacidade de 0,80 meq g^{-1} para a resina contendo os dois grupos tiol, enquanto que a resina amino-sulfurada apresentou capacidade de retenção de apenas 0,16 meq g^{-1} ⁸³. Resultados superiores de capacidade podem ser esperados para a adsorção de chumbo, principalmente em relação à resina contendo dois grupos tiol.

A Tabela 2 mostra as fórmulas estruturais dos principais grupos complexantes citados, assim como as condições de pH usadas no estudo de retenção de chumbo II para cada um.

A escolha de um grupo complexante adequado determinará, principalmente, a seletividade do suporte e as condições de retenção e

Tabela 2. Fórmulas estruturais dos grupos complexantes e valores de pH estudados na retenção de chumbo II

Grupo	Fórmula Estrutural	pH de Retenção
Iminodiacetato	$\text{R}-\text{N}\begin{cases} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{cases}$	5 - 6
Ditiocarbamato	$\text{R}_2-\text{N}-\text{C}\begin{cases} \text{S} \\ \text{SH} \end{cases}$	5 - 10
Bicina		5 - 9
Ácido cromotrópico		Não testado
Vermelho de alizarina S		6
Ácido salicílico		4 - 6
Violeta de pirocatecol		4
Ácido tiosalicílico		Não testado
Salicilaldoxima		2,86
Tiocarbohidrazona	$\text{R}=\text{N}-\text{NH}-\text{C}\begin{cases} \text{S} \\ \text{S} \end{cases}-\text{NH}-\text{N}=\text{R}$	4 - 7
Tiossemicarbazida	$-\text{NH}-\text{C}\begin{cases} \text{S} \\ \text{S} \end{cases}-\text{NHNH}_2$	Não testado
Sulfeto de diisobutilfosfina	$-\text{P}\begin{cases} \text{S} \\ \text{S} \end{cases}-(\text{iBut})_2$	Não retém
Aminotiofosfonato	$-\text{HN}-\text{P}\begin{cases} \text{S} \\ \text{S} \end{cases}-(\text{OEt})_2$	Não testado
Tiol	$-\text{SH}$	Neutro a alcalino

eluição da espécie. Entretanto, a capacidade total assim como a cinética de extração serão extremamente dependentes das características porosas do suporte.

Dois classes principais de copolímeros reticulados, classificadas segundo o tipo de porosidade, destacam-se como suportes para cromatografia iônica.

No primeiro tipo, copolímeros do tipo gel, a porosidade deve-se somente à distância entre as cadeias poliméricas, quando o gel é inchado em presença de um solvente. No estado seco, esses materiais praticamente não apresentam porosidade, devido ao colapso da rede polimérica após a separação do solvente.

Os copolímeros macroporosos constituem uma segunda classe de suportes reticulados onde, em adição à porosidade gel, encontra-se uma porosidade permanente, independente da capacidade de inchamento do copolímero. Ao contrário da resina do tipo gel, que se apresenta como uma fase polimérica contínua, as resinas macroporosas apresentam canais entre aglomerados de microesferas, distribuídos aleatoriamente pela estrutura da resina^{84,85}.

O uso de materiais com porosidade permanente iniciou-se em 1962, quando Kunin e colaboradores⁸⁴ comunicaram a técnica pela qual obtiveram copolímeros de estireno e divinilbenzeno macroporosos. Tal técnica consistia na polimerização em suspensão dos monômeros em presença de um diluente que se comportava como um bom solvente para os monômeros, mas não para o copolímero. A partir de então, muitos estudos foram feitos no sentido de elucidar o mecanismo de formação da estrutura porosa e a influência dos parâmetros de síntese sobre a porosidade final do material.

Sabe-se, portanto, que os fatores determinantes na formação da porosidade são os que afetam diretamente a extensão da separação de fases entre o copolímero e o sistema diluente. Entre esses estão a concentração do agente de reticulação, a relação entre a quantidade de diluente e de monômero (grau de diluição) e a afinidade do polímero pelo solvente, ou seja, o poder solvatante do diluente. A combinação desses fatores torna possível a obtenção de estruturas variadas, com a porosidade desejada para um determinado fim⁸⁴⁻⁹⁹.

A porosidade, o grau de ligações cruzadas e o tamanho das partículas do suporte influenciarão diretamente a velocidade da reação de extração, já que se trata de um processo controlado pela difusão da solução iônica através da matriz polimérica. Esses parâmetros afetarão não somente a velocidade de extração de espécies iônicas, como também as reações de modificação do copolímero, bem como a distribuição dos grupos quelantes na estrutura polimérica.

Tratando-se desse último aspecto, deve-se considerar as formas como um grupo quelante pode ser inserido no suporte polimérico.

As principais rotas sintéticas para preparação de copolímeros quelantes são a polimerização de monômeros funcionalizados, a reação das ligações duplas residuais de um polímero com um monômero funcionalizado e a polimerização de monômeros inertes, seguida da imobilização do grupo quelante no copolímero pronto.

A polimerização de monômeros funcionalizados é um método direto de obtenção desses materiais e, por isso, tem como vantagens a obtenção de produtos mais puros e a possibilidade de previsão da distribuição dos grupos quelantes na matriz polimérica. Porém, apresenta grandes desvantagens, como a instabilidade dos monômeros frente às reações de polimerização e a dificuldade de obtenção de pérolas esféricas.

Pelo segundo método, no qual o monômero funcionalizado reage com o copolímero semi-acabado, elimina-se o problema de deformação das pérolas, porém a preocupação com a instabilidade dos monômeros é mantida. Um segundo fator negativo é a baixa capacidade que os suportes preparados por esse método apresentam, já que somente a superfície externa é ativa.

Sem dúvida, o método de imobilização do grupo quelante no polímero pronto é o mais usado, já que a modificação pode ser feita

nos vários tipos de suporte encontrados comercialmente, por meio de inúmeras rotas sintéticas. Entretanto, um grande número de etapas com rendimentos diferenciados é normalmente necessário para se chegar à estrutura desejada, o que leva a uma mistura de grupos funcionais no produto final¹⁰⁰⁻¹⁰². Para o sucesso desse método, é fundamental a escolha criteriosa da rota de síntese, que será fortemente influenciada pelo processo de transferência de massa entre a solução reagente e a rede polimérica¹⁰³.

O grau de reticulação e a compactação dos aglomerados de microesferas nos copolímeros macroporosos são as principais variáveis reguladoras do processo de transferência de massa.

Os copolímeros sintetizados em presença de maus solventes irão sofrer precipitação, a partir de concentrações críticas menores que os sintetizados em presença de um meio solvatante. A interação entre os aglomerados e o meio externo irá definir o tamanho e o grau de compactação das microesferas, já que, em presença de diluentes pouco solvatantes, a interação das moléculas poliméricas entre si será maior que com o solvente.

O grau de ligações cruzadas definirá a rigidez da rede polimérica e, aliado às características dos aglomerados de microesferas, influenciará as propriedades de inchamento do copolímero, limitando a difusão da solução reagente pela matriz polimérica. No caso de copolímeros contendo macroporos, esses são acessíveis tanto a solventes quanto a não-solventes, o que não acontece com os copolímeros do tipo gel, para os quais a afinidade do solvente será determinante para o processo de inchamento. Portanto, as reações de funcionalização de copolímeros macroporosos ocorrem, principalmente, na superfície dos poros, já que as regiões reticuladas não são tão prontamente acessíveis. A funcionalização dessas regiões pode ser alcançada pelo uso de um bom solvente como meio da reação. Deve-se, porém, considerar a mudança das características polares do copolímero com o decorrer da reação de funcionalização, o que pode mudar a afinidade entre o copolímero e o solvente.

Devido à presença de poros muito grandes, os copolímeros macroporosos apresentam área específica pequena para sofrer reações de funcionalização, gerando suportes com baixos valores de capacidade. A caracterização da área específica e da distribuição de diâmetros de poro é de grande necessidade para se avaliar o balanço entre área específica e diâmetro de poro altos, dois parâmetros necessários à obtenção de suportes com boa capacidade de retenção e velocidade de difusão, porém antagonísticos¹⁰³⁻¹⁰⁶.

Quanto à velocidade de extração de espécies iônicas a partir de uma solução aquosa, esta será função da própria velocidade de reação entre o grupo funcional e o íon e, também, da facilidade de acesso aos sítios ativos do suporte, que será favorecido se o suporte apresentar poros largos. A reatividade de um suporte funcionalizado é normalmente menor que a de uma molécula pequena contendo o mesmo grupo. O impedimento estérico e a rigidez da rede polimérica limitam a mobilidade do grupo. Muitas vezes, a formação de complexos saturados com os cátions é impossibilitada pela dificuldade em se atingir uma conformação adequada dos grupos.

A introdução de cadeias com alta mobilidade entre o grupo quelante e a rede polimérica vem sendo uma alternativa para melhorar a reatividade dos suportes. Os espaçadores aumentam a mobilidade dos grupos ativos e podem propiciar melhor interação entre o meio aquoso e a matriz orgânica, desde que se tratem de cadeias hidrofílicas, como por exemplo, sulfeto ou óxido de etileno. Esses átomos polares podem ainda participar da reação de complexação dos cátions metálicos, aumentando a capacidade do suporte^{107,108}. Grupos espaçadores, como cadeias de poli(etilenoglicol) e poli(etilenoimina), foram usados entre copolímeros de estireno e divinilbenzeno e grupos tiol, ditiocarbamato, metiltiouréia e amino para a complexação de cobre II. Para os grupos que não apresentavam grande afixação

nidade por esse cátion, observou-se maior eficiência de complexação nos suportes que continham o grupo quelante ligado ao espaçador, em comparação aos que continham o grupo diretamente ligado à matriz. Para os grupos afins ao íon cobre II, não se observou diferenças significativas¹⁰⁹.

O tamanho da cadeia do espaçador é um outro fator de importância, já que está diretamente ligado à sua flexibilidade e à possibilidade de promover a formação de complexos intramoleculares, aumentando a capacidade do suporte^{100,110}.

CONCLUSÃO

A separação e/ou pré-concentração de chumbo vem sendo conseguida pelo uso de diversos tipos de suportes, contendo os mais variados grupos complexantes.

Devido às suas características ácidas, o íon chumbo II é mais efetivamente complexado por grupos funcionais contendo enxofre em sua estrutura. Suportes poliméricos contendo esses grupos vêm sendo estudados principalmente com o objetivo de separar metais nobres como ouro, platina e paládio, assim como mercúrio. O estudo da complexação de chumbo nesses suportes, quando é feito, destina-se somente a avaliar sua interferência, juntamente com outros metais como cobre e níquel, frente à retenção dos metais citados.

O sucesso da reação de extração de um metal por um grupo imobilizado em um suporte está ligado não somente à natureza do grupo quelante, mas também à natureza da matriz polimérica. A influência da porosidade do copolímero é um parâmetro que não tem sido devidamente avaliado quando suportes funcionalizados são obtidos. Isso se deve, principalmente, ao fato de as reações de modificação serem feitas em copolímeros comerciais. Entretanto, a estrutura porosa influenciará tanto a capacidade de complexação do suporte, por regular o acesso dos cátions aos sítios ativos, como a sua seletividade. Esta será determinada pelo grau de hidratação da região onde se situa o grupo quelante, que irá limitar o acesso dos cátions em função de seu raio hidratado.

A presença de espaçadores entre a matriz polimérica e o grupo quelante pode ser um fator regulador, tanto da capacidade como da seletividade. Espaçadores com características polares melhoram a difusão da solução aquosa pela matriz polimérica e o acesso aos sítios ativos, sendo responsáveis pelo aumento da capacidade, enquanto que a seletividade do grupo quelante pode ser regulada pela inserção de grupos espaçadores que alterem a sua basicidade.

AGRADECIMENTOS

CNPq e FAPERJ.

REFERÊNCIAS

- Förstner, U.; *Lecture Notes in Earth Sciences* **1986**, *11*, 13.
- Lacerda, L. D.; Abrão, J. J.; Bernat, M.; Fernex, F. Em *Environmental Geochemistry of Coastal Lagoon System of Rio de Janeiro*; Knopers, B. A.; Bidone, E. D.; Abrão, J. J., eds.; Universidade Federal Fluminense: Niterói, 1999, section 3, cap. 4.
- Rosen, J. F.; *Am. J. Dis. Child.* **1992**, *146*, 1278.
- Pulido, H. T.; Companioni, D. R.; Cristia, R. P.; *Manual practico de toxicologia*, Editorial Ciencias Médicas: Havana, 1988.
- Filho, D. B.; *Toxicologia Humana e Geral*, 2ª ed., Livraria Atheneu: Rio de Janeiro, 1988.
- Gellert, G. A.; Meyers, H. B.; A. Yeung; *Am. J. Dis. Child.* **1993**, *147*, 720.
- Sayre, J. W.; Ernhart, C. B.; *Am. J. Dis. Child.* **1992**, *146*, 1275.
- Resolução CONAMA nº 20, de 18 de junho de 1986; Conselho Nacional de Meio Ambiente.
- Portaria nº 36 de 19 de janeiro de 1990, Padrão de potabilidade; Ministério da Saúde.
- Standard Test Methods for Lead in Water, ASTM D3559.96.
- Belostotsky, I.; Gridin, V. V.; Schetchter, I.; Yarnitzky, C. N.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, *429*, 215.
- Denizli, A.; Kesenci, K.; Arica, M. Y.; Salih, B.; Hasirci, V.; Piskin, E.; *Talanta* **1998**, *46*, 551.
- Tewari, P. K.; Singh, A. K.; *Analyst* **1999**, *124*, 1847.
- Zhang, Y.; Riby, P.; Cox, A. G.; Mcleod, C. W.; *Analyst* **1988**, *113*, 125.
- Mentasti, E.; Nicolotti, A.; Porta, V.; Sarzanini, C.; *Analyst* **1989**, *114*, 1113.
- Yan, X.; Sperling, M.; Welz, B.; *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 4216.
- Martinez-Jimenez, P.; Gallego, M.; Valcárcel, M.; *Analyst* **1987**, *112*, 1233.
- Paull, B.; Foulkes, M.; Jones, P.; *Analyst* **1994**, *119*, 937.
- Beauvais, R. A.; Alexandratos, S. D.; *React. Funct. Polym.* **1998**, *36*, 113.
- Lancaster, H. L.; Marshall, G. D.; Gonzalo, E. R.; Ruzicka, J.; Christian, G. D.; *Analyst* **1994**, *119*, 1459.
- Fernandez, L.; Aparicio, J.; Muhammed, M.; *Sep. Sci. Technol.* **1987**, *22*, 1577.
- Shiau, C.; *Sep. Sci. Technol.* **1991**, *26*, 1519.
- Shiau, C.; Chen, P.; *Sep. Sci. Technol.* **1993**, *28*, 2149.
- Purohit, R.; Devi, S.; *Analyst* **1995**, *120*, 555.
- Thakur, D. V.; Jayawant, D. V.; Iyer, N. S.; Koppiker, K. S.; *Hydrometallurgy* **1993**, *34*, 99.
- Takeda, K.; Akiyama, M.; Kawakami, F.; Sasaki, M.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 2225.
- Minczewski, J.; Chwastowska, J.; Dybczynski, R.; *Separation and Preconcentration Methods in Inorganic Trace Analysis*, Ellis Horwood: New York, 1982.
- Louis, R. E.; Duyckaerts, G.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1984**, *81*, 305.
- Coutinho, F. M. B.; Barbosa, C. C. R.; Rezende, S. M.; Cunha, J. W.; *Polym. Test.* **1995**, *14*, 279.
- Coutinho, F. M. B.; Teixeira, V. G.; Barbosa, C. C. R.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *67*, 781.
- Strikovskiy, A. G.; Jerabek, K.; Cortina, J. L.; Sastre, A. M.; Warshawsky, A.; *React. Funct. Polym.* **1996**, *28*, 149.
- Cortina, J. L.; Miralles, N.; Sastre, A. M.; Aguilar, M.; *React. Funct. Polym.* **1997**, *32*, 221.
- Cortina, J. L.; Arad-Yellin, R.; Miralles, N.; Sastre, A. M.; Warshawsky, A.; *React. Funct. Polym.* **1998**, *38*, 269.
- Rovira, M.; Hurtado, L.; Cortina, J. L.; Arnaldos, J.; Sastre, A. M.; *React. Funct. Polym.* **1998**, *38*, 279.
- Juang, R. S.; Lee, S. H.; *React. Funct. Polym.* **1996**, *29*, 175.
- Juang, R. S.; Chen, M. L.; *React. Funct. Polym.* **1997**, *34*, 93.
- Hoshi, S.; Fujisawa, H.; Nakamura, K.; Nakata, S.; Uto, M.; Akatsuka, K.; *Talanta* **1994**, *41*, 503.
- Horwitz, E. P.; Dietz, M. L.; Rhoads, S.; Felinto, C.; Gale, N. H.; Houghton, J.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *292*, 263.
- Figura, P.; MacDuffie, B.; *Anal. Chem.* **1977**, *49*, 1950.
- Vermeiren, K.; Vandecasteele, C.; Dams, R.; *Analyst* **1990**, *115*, 17.
- Chakrabarti, C. L.; Lu, Y.; Grégoire, D. C.; Back, M. H.; Schroeder, W. H.; *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 1957.
- Cheng, J.; Chakrabarti, C. L.; Back, M. H.; Schroeder, W. H.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *288*, 141.
- Fernández, F. M.; Stripeikis, J. D.; Tudino, M. B.; Trocoli, O. E.; *Analyst* **1997**, *122*, 679.
- Riley, J. P.; Taylor, D.; *Anal. Chim. Acta* **1968**, *40*, 479.
- Vasconcelos, M. T. S. D.; Leal, M. F. C.; *Anal. Chim. Acta* **1997**, *353*, 189.
- Louis, R. E.; Duyckaerts, G.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1984**, *81*, 305.
- Cortina, J. L.; Miralles, N.; Sastre, A. M.; Aguilar, M.; *Hydrometallurgy* **1995**, *37*, 301.
- Yebra-Biurrun, M. C.; Bermejo-Barrera, A.; Bermejo-Barrera, M. P.; *Analyst* **1991**, *116*, 1033.
- Dev, K.; Rao, G. N.; *Talanta* **1995**, *42*, 591.
- Saxena, R.; Singh, A. K.; Sambi, S. S.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *295*, 199.
- Saxena, R.; Singh, A. K.; Rathore, D. P. S.; *Analyst* **1995**, *120*, 403.
- Saxena, R.; Singh, A. K.; *Anal. Chim. Acta* **1997**, *340*, 285.
- Tewari, P. K.; Singh, A. K.; *Analyst* **2000**, *125*, 2350.
- Azeredo, L. C.; Sturgeon, R. E.; Curtius, A. J.; *Spectrochim. Acta, Part B* **1993**, *48*, 91.
- Mahmoud, M. E.; Osman, M. M.; Amer, M. E.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, *415*, 33.
- Hosten, E.; Welz, B.; *Anal. Chim. Acta* **1999**, *392*, 55.
- Srivastava, S.; Rao, G. N.; *Analyst* **1990**, *115*, 1607.
- Hayashita, T.; Yamasaki, K.; Huang, X.; Bartsch R. A.; *Chem. Lett.* **1993**, *9*, 1487.
- Ohto, K.; Tanaka, Y.; Inoue, K.; *Chem. Lett.* **1997**, *7*, 647.
- Taillefert, M.; Gaillard, J. F.; *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33*, 4107.
- Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.; *Chemistry of the elements*, Pergamon Press: Oxford, 1994.

62. Tronchinczuk, A. W.; Kolarz, B. N.; Jermakowicz-Bartkowiak, D.; *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 559.
63. Rosales, D.; Gonzalez, G.; Ariza, J. L. G.; *Talanta* **1985**, *32*, 467.
64. Siddhanta, S.; Das, R. H. R.; *Talanta* **1985**, *32*, 457.
65. Congost, M. A.; Salvatierra, D.; Marquès, G.; Bourdelande, J. L.; Font, J.; Valiente, M.; *React. Funct. Polym.* **1996**, *28*, 191.
66. Trochinczuk, A. W.; Streat, M.; *React. Funct. Polym.* **1999**, *40*, 205.
67. Dingman Jr., J. F.; Gloss, K. M.; Milano, E. A.; Siggia, S.; *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 774.
68. Leyden, D. E.; Luttrell, G. H.; *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 1612.
69. Hiratani, K.; Onishi, Y.; Nakagawa, T.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, *26*, 1475.
70. Wagner, C. K.; Hall, G.; Riegel, B.; Virgilio, J. D.; Kamath, V.; Germann, G.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, *31*, 1797.
71. Tbal, H.; Delporte, M.; Morcellet, J.; Morcellet, M.; *Eur. Polym. J.* **1992**, *28*, 671.
72. Lezzi, A.; Cobianco S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *54*, 889.
73. Piskin, E.; Kesenci, K.; Satiroglu N.; Genc, O.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *59*, 109.
74. Zuo, G.; Muhammed, M.; *React. Polym.* **1995**, *24*, 165.
75. Fritz, J. S.; Gillette, R. K.; Mishmash, H. E.; *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 1869.
76. Moyers, E. M.; Fritz, J. S.; *Anal. Chem.* **1976**, *48*, 1117.
77. Utkelov, B. A.; Ergozhin, E. E.; Ashkeeva, R. K.; *React. Polym.* **1991**, *14*, 187.
78. Lezzi, A.; Cobianco, S.; Roggero, A.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1994**, *32*, 1877.
79. Slovák, Z.; Smrz, M.; Docekal, B.; Slovák, S.; *Anal. Chim. Acta* **1979**, *111*, 243.
80. Anticó, E.; Masana, A.; Salvadó, V.; Hidalgo, M.; Valiente, M.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *296*, 325.
81. Berkel, P. M. V.; Dijkstra, D. J.; Driessen, W. L.; Reedijk, J.; Sherrington, D. C.; *React. Funct. Polym.* **1995**, *28*, 39.
82. van Berkel, P. M.; Driessen, W. L.; Reedijk, J.; Sherrington, D. C.; Zitsmanis, A.; *React. Funct. Polym.* **1995**, *27*, 15.
83. Nonaka, T.; Uemura, Y.; Enishi, K.; Kurihara, S.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *62*, 1651.
84. Kunin, R.; Meitzner, E.; Bortnick, N.; *J. Chem Soc.* **1962**, *84*, 305.
85. Kun, K. A.; Kunin, R.; *Polym. Lett.* **1964**, *2*, 587.
86. Millar, J. R.; Smith, D. G.; Marr, W. E.; Kressman, T. R. E.; *J. Chem. Soc.* **1963**, 218.
87. Dusek, K.; *Polym. Lett.* **1965**, *3*, 209.
88. Millar, J. R.; Smith, D. G.; Kressman, T. R. E.; *J. Chem. Soc.* **1965**, 304.
89. Kun, K. A.; Kunin, R.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1968**, *6*, 2689.
90. Sederel, W. L.; De Jong, G. J.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1973**, *17*, 2835.
91. Jacobelli, H.; Bartholin, M.; Guyot, A.; *Die Angew. Makromol. Chem.* **1979**, *80*, 31.
92. Poinescu, Ig. C.; Beldie, C.; Vlad, C.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1984**, *29*, 23.
93. Okay, O.; Balkas, T. I.; *J. Appl. Polym. Sci.* **1986**, *31*, 1785.
94. Cheng, C. M.; Micale, F. J.; Vanderhoff, J. W.; El-Aasser, M. S.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1992**, *30*, 235.
95. Rabelo, D.; Coutinho, F. M. B.; *Polym. Bull.* **1994**, *33*, 479.
96. Rabelo, D.; Coutinho, F. M. B.; *Polym. Bull.* **1994**, *33*, 487.
97. Rabelo, D.; Coutinho, F. M. B.; *Polym. Bull.* **1994**, *33*, 493.
98. Rabelo, D.; Coutinho, F. M. B.; *Eur. Polym. J.* **1994**, *30*, 675.
99. Okay, O.; *Polymer* **1999**, *40*, 4117.
100. Warshawsky, A. *Em Syntheses and Separations Using Functional Polymers*; Sherrington, D. C.; Hodge, P., eds.; John Wiley & Sons Ltd.: London, 1988, cap. 10.
101. Revillon, A.; Guyot, A.; Yuan, Q.; da Prato, P.; *React. Polym.* **1989**, *10*, 11.
102. Svec, F.; Fréchet, J. M. J.; *Science* **1996**, *23*, 205.
103. Struck, M.; Widdecke, H.; *Die Angew. Makromol. Chem.* **1996**, *235*, 131.
104. Trostyanskaya, E. B.; Losev, I. P.; Tevlina, A. S.; Makarova, S. B.; Nefedova, G. Z.; Syan'-Zhao, L.; *J. Polym. Sci.* **1962**, *59*, 379.
105. Sherrington, D. C.; *Nouv. J. Chim.* **1982**, *6*, 661.
106. Guyot, A.; Hodge, P.; Sherrington, D. C.; Widdecke, H.; *React. Polym* **1991/1992**, *16*, 233.
107. Guyot, A.; *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 365.
108. Sánchez, J. M.; Hidalgo, M.; Salvadó, V.; *React. Funct. Polym.* **2001**, *46*, 283.
109. Cobianco, S.; Lezzi, A.; Scotti, R.; *React. Funct. Polym.* **2000**, *43*, 7.
110. Sánchez, J. M.; Hidalgo, M.; Valiente, M.; Salvadó, V.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 269.