



Instituto Federal de Brasília
Campus Gama
Curso Licenciatura em Química

Luana Xavier Cardoso

**Desenvolvimento de blendas poliméricas modificadas com substâncias húmicas
para remoção de íons cromo em soluções aquosas.**

Brasília
2025

Luana Xavier Cardoso

**Desenvolvimento de blendas poliméricas modificadas com substâncias
húmicas para remoção de metais pesados em soluções aquosas.**

Monografia apresentada ao curso de Licenciatura em
Química do Campus Gama do Instituto Federal de
Brasília como requisito parcial para obtenção de
título de Licenciada em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Nizamara Simenremis
Pereira.

Brasília
2025

Cardoso, Luana Xavier .

Desenvolvimento de blendas poliméricas modificadas com substâncias húmicas para remoção de íons cromo em soluções aquosas. / Luana Xavier Cardoso ; orientação Nizamara Simenremis Pereira. — Brasília: 2025.
45 f. : il. color. ; 30 cm.

Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) — Campus Gama, Instituto Federal de Brasília, Brasília, 2025.

Orientador(a): Nizamara Simenremis Pereira.

1. polímeros. 2. propriedades ópticas. 3. metal pesado. 4. metodologia científica. 5. Trabalho de conclusão de curso. I. Pereira, Nizamara Simenremis, orient. II. Instituto Federal de Brasília. III. Título.

Dedico este trabalho ao meu marido Silvio Romero e aos meus filhos Sofia, Fernanda e Alexandre que sempre estiveram ao meu lado em todos os momentos, oferecendo apoio incondicional, paciência e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Concluir esse trabalho foi, para mim mais do que alcançar uma meta acadêmica, tornou-se um símbolo de resistência e persistência. Por isso, esta etapa não poderia ser encerrada sem expressar minha profunda gratidão a todos que, de alguma forma, caminharam comigo.

Agradeço, primeiramente, a Deus, por ser meu amparo nos momentos mais desafiadores desta trajetória acadêmica, fortalecendo minha fé e motivação para não desistir dos meus objetivos.

Ao meu esposo, Silvio Romero, expesso minha profunda gratidão por sua presença constante, pelo companheirismo incondicional, pela paciência, pelo apoio nas decisões importantes e por acreditar em meu potencial mesmo quando duvidei de mim mesma. Seu incentivo desde o início foi essencial para a concretização deste sonho. Aos meus filhos pela paciência, dedico a cada linha com amor, vocês são meu maior motivo e inspiração diária.

À minha orientadora, Prof.^a Dra. Nizamara Simenremis Pereira, não apenas pela orientação técnica, mas pela sensibilidade, firmeza e generosidade em que me guiou. Sua presença foi mais que acadêmica: foi humana. Obrigada por enxergar além do projeto e por acreditar que eu era capaz, mesmo com minhas inseguranças.

Aos meus colegas e amigos que fiz nesse percurso. Estendo meus agradecimentos a todos os docentes do curso de Licenciatura em Química, em especial o professor Rodrigo Alves que quando precisei estava lá para me atender.

Por fim, a todos que cruzaram meu caminho e deixaram sua marca, meu sincero obrigado. Este trabalho é fruto de muitas mãos, gestos e silêncios que me sustentaram quando eu precisei. Divido essa conquista com cada um de vocês.

RESUMO

A contaminação da água por compostos tóxicos tornou-se um problema de saúde pública, principalmente porque metais pesados são tóxicos e cancerígenos. Diferentes tipos de polímeros têm sido utilizados para a remoção de contaminantes de águas residuais. Este trabalho preparou materiais poliméricos a partir de poli (álcool vinílico) (PVA), quitosana (CH) e substâncias húmicas (HS) para a potencial aplicação na adsorção de íons Cr^{3+} . Para a preparação dos filmes de PVA/HS, 3 g de PVA foram pesados com 1g de glicerol em 40 mL de água, e diferentes volumes de HS (5, 10 e 20 ml, denominados PVA/SH5, PVA/SH10 e PVA/SH20) foram adicionados à solução. Posteriormente, a solução foi submetida a dois ciclos de congelamento e descongelamento, seguidos de secagem em estufa 50°C por 15h. Para produzir a mistura de PVA/CH modificada com SHs, 20 mL de uma solução de quitosana em ácido acético a 1% foram adicionados à solução de PVA/SH20. Essa mistura foi submetida a dois ciclos de congelamento/degelo e seca em estufa a 50 °C por 15 h. Os espectros de FTIR revelaram bandas características de PVA, CH e HS. Os espectros de UV-VIS mostraram que a absorvância de todos os filmes diminui com o aumento do comprimento de onda, exibindo uma absorvância típica sem ombro na faixa de 400 a 850 nm. Forte absorção foi observada em 400 nm. Os materiais poliméricos apresentaram uma banda de emissão na faixa de 595 a 640 nm. A presença de SHs diminuiu a estabilidade térmica do PVA; no entanto, os filmes de PVA/SH20 e PVA/CH/SH20 apresentaram um aumento na T_d durante a etapa principal de degradação. A capacidade de adsorção do íon Cr^{3+} , calculada por espectroscopia de absorção atômica, revelou que a mistura PVA/SH5 apresentou a maior capacidade de adsorção de metais (65%). Todos os materiais apresentaram adsorção de íons Cr^{3+} acima de 50%, exceto PVA/SH10 (37,5%). Acredita-se que a composição do material polimérico influencie sua capacidade de adsorção.

Palavras-chave: polímeros, propriedades ópticas, TGA, metal pesado, capacidade de adsorção.

ABSTRACT

The contamination of water by toxic compounds has become a public health problem, mainly because heavy metals are toxic and carcinogenic. Different types of polymers have been used for the removal of contaminants from wastewater. In this work, polymeric materials were prepared from poly(vinyl alcohol) (PVA), chitosan (CH), and humic substances (HS) for potential application in the adsorption of Cr^{3+} ions. For the preparation of the PVA/HS films, 3 g of PVA was weighed along with 1 g of glycerol in 40 mL of water, and different volumes of HS (5, 10, and 20 mL, named PVA/HS5, PVA/HS10, and PVA/HS20) were added to the solution. Subsequently, the solution was subjected to two cycles of freezing and thawing, followed by drying in an oven at 50 °C for 15 h. To produce the PVA/CH blend modified with HSs, 20 mL of a chitosan solution in 1% acetic acid was added to the PVA/HS20 solution. This mixture was subjected to two freezing/thawing cycles and dried in an oven at 50 °C for 15 h. The FTIR spectra revealed characteristic bands of PVA, CH, and HS. The UV–Vis spectra showed that the absorbance of all films decreases with increasing wavelength, exhibiting a typical absorbance profile without any shoulder in the range of 400 to 850 nm. Strong absorption was observed at 400 nm. The polymeric materials showed an emission band in the range of 595–640 nm. The presence of HSs decreased the thermal stability of PVA; however, the PVA/HS20 and PVA/CH/HS20 films showed an increase in T_d during the main degradation step. The adsorption capacity for the Cr^{3+} ion, calculated using atomic absorption spectroscopy, indicated that the PVA/HS5 blend exhibited the highest metal adsorption capacity (65%). All materials showed Cr^{3+} ion adsorption above 50%, except for PVA/HS10 (37.5%). It is believed that the composition of the polymeric material influences its adsorption capacity.

Keywords: polymers, optical properties, TGA, heavy metal, adsorption.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Estrutura da quitosana.	7
Figura 2	Modelo das estruturas de ácidos húmicos	9
Figura 3	Comportamento das moléculas de AHS em meio alcalino	9
Figura 4	Imagens fotográficas dos filmes: PVA/SH5, PVA/SH10, PVA/SH20 e PVA/CH/SH20	16
Figura 5	Imagens microscópicas do filme de PVA/SH5	17
Figura 6	Imagens microscópicas do filme de PVA/SH10	17
Figura 7	Imagem microscópica do filme PVA/SH20	18
Figura 8	Imagem microscópica do filme PVA/CH/SH20	18
Figura 9	Espectro infravermelho das blendas poliméricas	20
Figura 10	Espectro UV-VIS dos filmes poliméricos	21
Figura 11	Curva de fotoluminescência em três pontos diferentes para os filmes PVA/SH5, PVA/SH10, PVA/SH20 e PVA/CH/SH20	22
Figura 12	Curva de PL para filmes modificados com SHs	22
Figura 13	Curva TGA do PVA puro, quitosana (CH) e glicerol	23
Figura 14	Curva de DTG do PVA puro, quitosana (CH) e glicerol	24
Figura 15	Curva de TGA para os filmes PVA/SH5, PVA/SH10, PVA/SH20 e PVA/CH/SH20	25
Figura 16	Curva de DTG para os filmes PVA/SH5, PVA/SH10, PVA/SH20 e PVA/CH/SH20 PVA puro, CH puro e glicerol (G).	25
Figura 17	Curvas termogravimétricas para os filmes poliméricos PVA/SH5, PVA/SH10, PVA/SH20, PVA/CH/SH20, PVA puro, CH e glicerol (G).	27
Figura 18	Curva de DSC para os filmes poliméricos PVA/SH5, PVA/SH10, PVA/SH20, PVA/CH/SH20, PVA puro, CH puro e glicerol (G).	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Tabela de porcentagem de Intumescimento dos filmes poliméricos	19
Tabela 2	Valores de Tonset, temperatura de decomposição máxima e perda de massa de cada estágio de degradação dos materiais poliméricos.	28
Tabela 3	Valores de T_m e T_g para os filmes poliméricos	31
Tabela 4	Valores de porcentagem de adsorção de íons Cr^{3+} para os materiais poliméricos	31

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

AH	Ácidos húmicos
AF	Ácido fúlvico
PVA	Poli (vinil álcool)
SHs	Substâncias húmicas
DTG	Termografia derivada
FTIR	Espectro de absorção infravermelho por transformada de Fourier
UV-VIS	Ultravioleta-visível
PL	Fotoluminescencia
TGA	Termogravimetria
DSC	Calorimetria exploratória diferencial

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. Polímeros	6
3 OBJETIVOS	10
3.1 Objetivo geral	10
3.2 Objetivos específicos	10
4. MATERIAL E MÉTODOS	11
4.1 Obtenção do talco de turfa através do Húmus (terra preta)	11
4.2 Preparação das blendas poliméricas a partir do PVA e Quitosana	11
4.2.1 Preparação da solução de PVA.	11
4.2.2 Extração de Substâncias Húmicas (SH)	11
4.2.3 Procedimento para o preparo dos filmes PVA/SH5, PVA/SH10, e PVA/SH20	12
4.2.4 Preparação da blenda de PVA/CH/SHs	12
4.2.4.1 Preparação da solução de quitosana.	12
4.2.4.2 Preparação dos filmes poliméricos de PVA/CH/SHs	12
5.0 Caracterização dos filmes poliméricos	13
5.1 Análise das propriedades ópticas dos materiais poliméricos por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	13
5.1.2 Microscópio	13
5.1.3 Propriedades de Intumescimento	13
5.1.4 Análise de UV-VIS	14
5.1.5 Análise de fotoluminescência (PL)	14
5.1.6 Análise Termogravimétrica (TGA)	14
5.1.7 Análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	14
5.1.8 Análise da capacidade de adsorção dos materiais poliméricos via espectroscopia de absorção atômica (AAS).	15
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES	
6.1 Imagens Fotográficas dos filmes PVA/SH5,PVA/SH10,PVA/SH20 e PVA/CH/SH20	15

6.2	Caracterização dos compostos poliméricos de PVA/SH por microscópio.	16
6.3	Propriedade de Intumescimento dos filmes poliméricos.	18
6.4	Caracterização dos compostos poliméricos de PVA/SH por espectroscopia na região do Infravermelho (IV).	19
6.5	Caracterização por UV-VIS	20
6.6	Caracterização por fotoluminescência (PL)	20
6.7	Caracterização por TGA/DTG	22
6.8	Caracterização por DSC	27
6.9	Porcentagem de adsorção	31
7.	O uso do experimento como ferramenta didática	31
8.	Conclusão	33
9.	Trabalhos apresentados ou publicados	34
10.	Referências	34

1 INTRODUÇÃO

A contaminação de corpos hídricos por metais pesados é uma problemática ambiental e de saúde pública que tem se intensificado nas últimas décadas em razão do crescimento desordenado da atividade industrial e da disposição inadequada de resíduos. Elementos como chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg) e cobre (Cu) apresentam elevada toxicidade, mesmo em baixas concentrações, podendo se acumular em organismos vivos e causar sérios impactos ecológicos e sanitários.

Diante desse cenário, torna-se urgente o desenvolvimento de métodos eficientes e sustentáveis para a remoção desses contaminantes. Diversas tecnologias vêm sendo aplicadas para este fim, como precipitação química, troca iônica, eletrocoagulação e adsorção. Dentre elas, a adsorção destaca-se por sua eficiência, simplicidade operacional, baixo custo e possibilidade de utilização de materiais alternativos como adsorventes.

Neste contexto, os polímeros têm atraído grande interesse devido a sua versatilidade, estabilidade e possibilidade de modificação estrutural. Em especial, as blendas poliméricas que são sistemas formados pela combinação de dois ou mais polímeros – permitem o ajuste das propriedades físico-químicas do material, otimizando seu desempenho como adsorvente.

Nesse trabalho, foram desenvolvidas blendas poliméricas a partir da mistura de poli (álcool vinílico) (PVA) e quitosana (CH), modificadas com substâncias húmicas (SHs) extraídas do talco de turfa. O PVA é um polímero sintético hidrossolúvel, biocompatível e com boa estabilidade, enquanto a quitosana é um biopolímero natural com propriedades antimicrobianas com capacidade de formar géis. As substâncias húmicas (SHs) são compostos orgânicos com grupos funcionais ativos (como carboxílicos e fenóis), altamente eficazes na complexação e retenção de íons metálicos.

A modificação das blendas poliméricas com substâncias húmicas tem como objetivo potencializar a capacidade de adsorção, aproveitando a interação eletrostática entre os grupos funcionais das SHs e os cátions metálicos presentes nas soluções contaminadas. Os filmes que foram obtidos atuam como barreiras adsorventes, capazes de captar e imobilizar metais pesados no solo, reduzindo sua mobilidade para águas subterrâneas. Além disso, esses materiais também apresentam grande potencial de aplicação no tratamento de águas contaminadas. Segundo Torres Figueroa, A. V. Et al, hidrogéis formados por PVA e ácido húmico demonstram alta capacidade de interação com íons

metálicos, tornando-se uma alternativa eficaz e sustentável para aplicações em solos contaminados.

Nesse contexto, este trabalho propõe o desenvolvimento de adsorventes à base de PVA e quitosana modificados com substâncias húmicas, para avaliação de sua capacidade de remoção de metais pesados, especialmente o íon Cr^{3+} , em ambientes aquáticos e solos contaminados. Com o material obtido espera-se que ele contribua para o avanço de tecnologias limpas e acessíveis, ao mesmo tempo em que promove a conscientização ambiental, principalmente no ambiente escolar, incentivando o interesse de jovens estudantes pela ciência e pela pesquisa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Polímeros

Os polímeros são grandes moléculas formadas pela repetição de unidades menores chamadas monômeros, que se ligam entre si por meio de processos químicos conhecidos como polimerizações. Por exemplo, o polietileno é um polímero que resulta da repetição do monômero etileno, enquanto o polipropileno é criado a partir da polimerização do monômero propileno¹.

De acordo com os estudos², entender as propriedades e o comportamento dos polímeros, incluindo sua reatividade e características físicas, é fundamental para a inovação em materiais e tecnologias. Conforme notado pelo químico norte-americano Paul Flory, "os polímeros são a base de uma nova era na ciência dos materiais", enfatizando sua importância no avanço dos materiais modernos, como, por exemplo, na fabricação de peças automotivas.¹

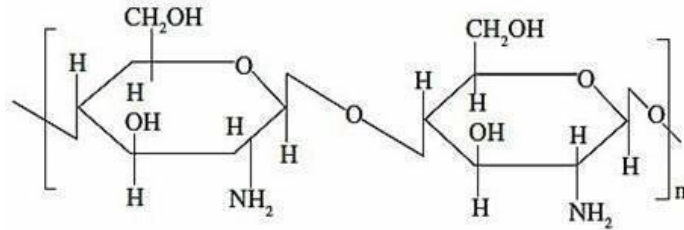
Os polímeros são classificados em dois tipos significativos: os polímeros naturais, como celulose e proteínas, e os polímeros sintéticos, como polietileno e polipropileno. Estes últimos destacam-se na indústria devido à sua versatilidade, que permite moldá-los em diversas formas, aliando durabilidade e custo-benefício. No entanto, sua elevada resistência à degradação gera preocupações quanto ao impacto ambiental, destacando a necessidade de desenvolver alternativas sustentáveis. Compreender suas propriedades e processos de fabricação é crucial para assegurar sua utilidade, enquanto se busca minimizar seus efeitos negativos no meio ambiente. Nas últimas décadas, pesquisas têm se concentrado no desenvolvimento de materiais com propriedades biodegradáveis, seja a partir de polímeros biodegradáveis sintéticos ou naturais.³ Dentre os polímeros biodegradáveis sintéticos, pode-se citar o poli(vinil)álcool (PVA), amplamente empregado em aplicações industriais e científicas. Este polímero é produzido pela polimerização do acetato de vinila, seguida de hidrólise parcial ou completa para remover grupos acetato, resultando em uma estrutura rica em grupos hidroxila (-OH). Essas características conferem ao PVA propriedades como hidrossolubilidade, biocompatibilidade, alta resistência mecânica e elasticidade, o que o torna ideal para aplicações que envolvam interação com água. O PVA é notável por sua capacidade de formar filmes biodegradáveis, com características físicas e químicas adequadas para a produção de filmes finos.⁴

O PVA é utilizado devido à sua solubilidade em água, com capacidade de formar filmes com propriedades biodegradáveis, suas características físicas e químicas são ideais para produção de filmes finos.⁵

Entre os polímeros biodegradáveis naturais tem-se a quitosana, uma fibra natural derivada

da quitina, que é uma substância encontrada nas paredes celulares de crustáceos. É composta por repetições de N- acetil-D glicosamina e D-glucosamina (Figura 1).⁶

Figura 1 - Estrutura da quitosana.



Uma de suas características é a capacidade na formação de géis e de absorver gordura, possui capacidade de inibir proliferação de bactérias e fungos. A quitosana interage com polímeros feitos a partir de substâncias húmicas com interações eletrostáticas (forças que ocorrem entre partículas carregadas, como íons ou moléculas com cargas parciais, podendo ser atrativas ou repulsivas). As cargas positivas na estrutura da quitosana podem se atrair pelas cargas negativas dos ácidos húmicos, resultando na formação de complexos contribuindo na mobilidade e disponibilidade de nutrientes no solo.⁵ Destaca-se que “a capacidade da quitosana de formar complexos com substâncias húmicas pode ser usada para melhorar a eficiência dos fertilizantes e o condicionamento do solo”.⁷ No entanto, filmes de quitosana apresentam baixa resistência à tração, ao impacto, permeabilidade e baixa estabilidade térmica. Contudo, várias estratégias têm sido utilizadas para melhorar as propriedades dos biopolímeros, como por exemplo, a preparação de blendas poliméricas.

Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros que, quando combinados, resultam em um material com propriedades otimizadas, sem a formação de novos compostos químicos. Essas blendas permitem melhorar características como resistência mecânica, estabilidade térmica e resistência a agentes químicos, unindo as vantagens dos polímeros individuais.⁸

Podemos classificar as blendas poliméricas como materiais inovadores por serem misturas que apresentam combinações poliméricas diferentes com propriedades melhoradas e amplas aplicações, como por exemplo, eliminar poluentes do solo de forma eficaz e sustentável.⁸

Dentre os vários polímeros que podem ser misturados à quitosana cita-se o poli (álcool vinílico) (PVA). Neste estudo, blendas preparadas a partir de PVA e quitosana foram modificadas com incorporação de substâncias húmicas (SHs), com o intuito de produzir membranas adsorventes de metais pesados, pois é um composto natural que tende a ter um maior índice de absorção de metais pesados e contaminantes do solo.⁹

As substâncias húmicas são responsáveis por propriedades físicas e químicas do solo, devido a sua capacidade de absorver minerais e nutrientes. Quando essas substâncias formam polímeros, eles adquirem propriedades que são exploradas em várias áreas da agricultura e meio ambiente. Os polímeros de substâncias húmicas são utilizados para melhorar a qualidade do solo, aumentar a retenção de água e nutrientes e auxiliar na descontaminação de ambientes poluídos.⁹ Substâncias húmicas são compostos orgânicos formados no solo devido a decomposição de matéria orgânica em sua fase final, sendo restos de matéria vegetal e animal. É uma parte importante para melhorar a estrutura física, química e biológica do solo, melhorando a retenção da água e nutrientes, estimulando funções ambientais importantes, como atividades microbianas e neutralização de toxinas. As substâncias húmicas podem ser divididas em três frações principais⁹.

1. Ácidos húmicos: São substâncias orgânicas solúveis em soluções alcalinas (básicas), mas insolúveis em ácidos fortes. Contém uma estrutura complexa e de alto peso molecular, possuem capacidade de reter metais pesados do solo tornando-o quimicamente ativo e possibilitando a troca de elementos nutricionais no solo, promovendo assim uma interação no ambiente e evitando sua contaminação.

2. Ácidos fúlvicos: São compostos orgânicos que não se decompõem sozinhos, sendo responsáveis pela parte rica e escura do solo, mais leves, e se dissolvem com mais facilidade. Têm menor peso molecular e são mais reativos, o que facilita a absorção de nutrientes pelas plantas.

3. Huminas: São compostos orgânicos que resistem à decomposição biológica e química, sendo uma fração insolúvel de substâncias húmicas, resistente à degradação, contribuindo para a estabilidade da matéria.

De uma forma geral, os ácidos húmicos (AH) são macromoléculas orgânicas que possuem grupos funcionais como carboxila, hidroxila, metoxila e amidas (Figura 2). Isso permite que a macromolécula tenha uma alta reatividade com cátions de metais pesados¹⁰.

Quando ocorre a adsorção dos metais pelos AH, a carga negativa fica protegida e a repulsão eletrostática entre as partículas dos AH é reduzida levando à agregação e sedimentação dos AHs¹⁰.

Neste estágio de proteção das cargas, a porção hidrofóbica fica voltada para o interior e a porção hidrofílica fica em contato com água. É a partir desse momento que há formação de agregados em nível intramolecular, seguido de agregação intermolecular e, por último, a precipitação (Figura 3)¹⁰. Estudos revelam que íons de Co^{2+} podem se ligar com os grupos fenólicos do AH para reduzir o potencial de superfície e promover a agregação dos AHs. Íons como Ag^+ , Cd^{2+} e Cr^{3+} podem induzir a agregação dos AHs pela formação de complexos AH-metal¹⁰.

Figura 2 - Modelo de estrutura dos ácidos húmicos [16].

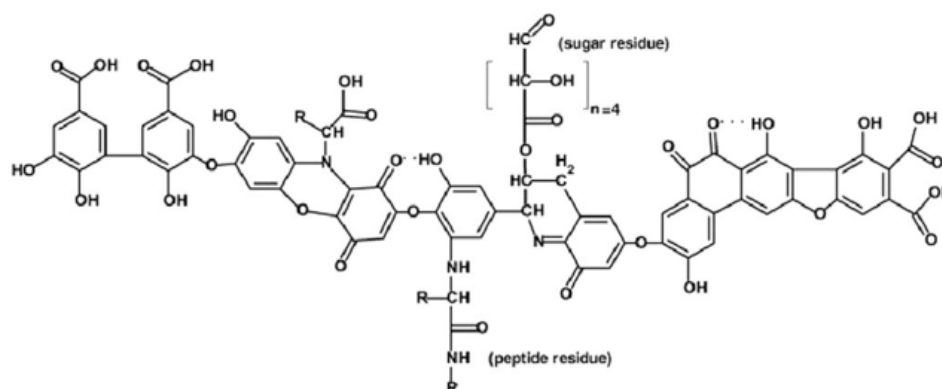
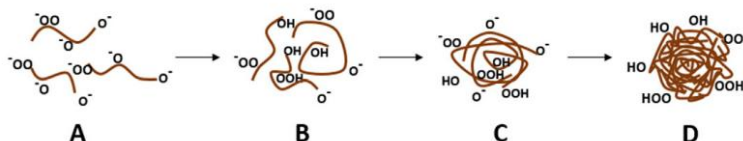


Figura 3 - Comportamento das moléculas de AHs em meio alcalino: (A) repulsão das cargas, (B) redução do pH - agregação intramolecular; (C) agregação intramolecular, (D) pH ácido: precipitação⁹.



O processo de adsorção é preferível para remoção de íons de metais pesados e corantes em águas residuais, isso porque este processo possui vantagens como alta eficiência, fácil operação e baixo custo. Muitos materiais adsorventes são usados para remoção de metais pesados, incluindo carvão ativado, nanomateriais inorgânicos, polímeros impressos por íons e resinas de troca de íons¹¹. Contudo, eles possuem a desvantagem de serem menos seletivos, baixa eficiência de adsorção, alto custo e não são biodegradáveis na natureza⁸. Por isso, muitos estudos estão voltados para o desenvolvimento de adsorventes à base de polissacarídeos⁸⁻⁹ e hidrogéis¹²⁻¹³ para remoção de metais pesados tóxicos e corantes sintéticos em água poluída.

As membranas adsorventes têm eficiência na purificação da água e no processo de despoluição, essas misturas são formadas por polímeros com características diferentes e possuem interações iônicas que tendem a potencializar sua eficiência na absorção desses metais. Estudos mostram que a adição de blendas poliméricas aumenta a capacidade de remoção de metais como cromo, cobre e cádmio utilizados, resultando em desempenho superior em comparação aos polímeros isolados.¹³

Tendo isso em mente, este projeto visa preparar blendas poliméricas com materiais biodegradáveis que serão modificadas com SHs para avaliar a capacidade de adsorção de metais pesados em soluções aquosas. Estudos indicam que essas membranas de PVA/quitosana modificadas com SHs

apresentam um desempenho superior na remoção de íons de Cu, Pb e Ni, que são poluentes comuns em solos contaminados e altamente tóxicos para os organismos vivos.¹ Portanto, as blendas poliméricas nessa composição tornam-se uma alternativa promissora para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis das para o tratamento e recuperação ambiental.¹

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Preparar blendas poliméricas modificadas com substâncias húmicas, caracterizá-las por técnicas espectroscópicas, térmicas, morfológicas e, principalmente, verificar sua capacidade de adsorção de metais pesados em soluções aquosas utilizando espectroscopia de absorção atômica.

3.2 Objetivos específicos

1. Preparar as blendas poliméricas a partir do PVA e da quitosana (CH).
2. Modificar a matriz de PVA com diferentes volumes de SHs.
3. Preparar blenda de PVA/CH (1:1) e modificá-la com substâncias húmicas porções.
4. Analisar as propriedades ópticas dos materiais poliméricos por espectroscopia na região do Infravermelho (IV), ultravioleta-visível (UV-Vis) e fotoluminescência (PL).
5. Analisar a estabilidade térmica dos materiais por Termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);
6. Analisar a capacidade das blendas poliméricas de remover metais pesados (cádmio, cromo e Cu) por espectroscopia de absorção atômica.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Obtenção do talco de turfa através do Húmus (terra preta)

Para produzir o talco de turfa, foi adicionado aproximadamente 300 gramas de turfa para desidratar na estufa com temperatura de 80°C por 24 horas. Após esse processo de secagem utilizou-se uma peneira de 420 µm de espessura para remoção de grumos, em seguida, sendo macerado o que sobrou na peneira, deu-se continuidade ao mesmo mecanismo, até a obtenção de uma amostra bem fina, semelhante a um talco, sendo, portanto, chamada de talco de turfa.

4.2 Preparação das blendas poliméricas a partir do PVA e Quitosana

4.2.1 Preparação da solução de PVA.

Para a solução de PVA, pesou-se 3g de PVA e dissolveu-se em 40 mL de água deionizada contendo 1 g de glicerol. Essa mistura permaneceu em agitação mecânica por 1h a uma temperatura de 50 °C. A solução foi transferida para uma superfície antiaderente e levada à estufa para secagem por casting e, conseqüentemente, formação do filme de PVA.

4.2.2 Extração de Substâncias Húmicas (SH)

Para a extração de substâncias húmicas (ácido húmico e fúlvicos) do talco de turfa utilizou-se hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 1 mol/L. Nisto, 4g talco de turfa solubilizado em 40 mL de hidróxido de sódio, sendo agitada por 4h até sua homogeneização. Em seguida, essa mistura foi centrifugada a 50000 rpm por 10 minutos. A fase líquida foi descartada e a parte sólida foi lavada com água deionizada e levada à estufa por 80 °C para eliminação da água. Em seguida, após sua secagem, a fase sólida foi novamente solubilizada com agitação magnética por 30 minutos em 40 mL de água deionizada a 50 °C para o processo de dissolução. A solução foi deixada em repouso para a decantação das partículas e até que a temperatura caísse para temperatura ambiente. A parte sólida foi removida e filtrada com uma seringa vertical.

4.2.3 - Procedimento para o preparo dos filmes PVA/SH5, PVA/SH10, PVA/SH20

Após várias tentativas de preparação do filme PVA/SHs identificou-se a melhor metodologia para preparação dos filmes, sendo: 3g de PVA com 1g de glicerol em 40 mL de água e volumes de substâncias húmicas equivalentes a 5mL, 10 mL e 20 mL. As misturas permaneceram sob agitação por 1 hora a 50 °C e, posteriormente, transferidas para superfície antiaderente para realização de dois ciclos de congelamento e descongelamento com posterior secagem na estufa a 50° C por 15h. Os filmes PVA com volumes de SHs equivalentes a 5, 10 e 20 mL foram nomeados como PVA/SH5, PVA/SH10 e PVA/SH20, respectivamente.

4.2.4 Preparação da blenda de PVA/Ch/SHs

4.2.4.1 - Preparação da solução de quitosana.

Pesou-se 0,2 g de quitosana na balança analítica e esta foi dissolvida em 40 mL de solução de ácido acético 0,1%. A solução permaneceu no sanificador por 2h e, posteriormente, foi mantida sob agitação por 12h a 40 °C.

4.2.4.2 - Preparação dos filmes poliméricos de PVA/Ch/SHs

50 mL de solução PVA foi preparada conforme descrito no item 4.2.1 e após seu resfriamento, misturou-se 40 mL de solução de quitosana mantendo-se a proporção das soluções poliméricas 1:1. Posteriormente, adicionou-se 20 mL de substâncias húmicas deixando sob agitação por 1 hora à temperatura ambiente. Após a homogeneização, a solução foi transferida para uma superfície antiaderente e colocada sob os 2 ciclos de congelamento/descongelamento. Em seguida, o material foi levado para estufa a 50 °C por 15h.

5 . Caracterização dos filmes poliméricos.

5.1 - Análise das propriedades ópticas dos materiais poliméricos por espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR).

As amostras foram analisadas no espectrofotômetro Spectrum Two com transformada de Fourier da Perkin Elmer com resolução 4 cm^{-1} , varredura 16 na faixa de $4000 - 650 \text{ cm}^{-1}$.

5.1.2 - Microscópio

Para caracterização das blendas poliméricas, cortou-se pequenos pedaços da amostra, de aproximadamente $2 \times 2 \text{ cm}$, que foram colocados sobre uma lâmina de microscópio. Utilizou-se 2 lentes de ampliação para as análises: 10X/0.25 e 4X/0.10.

5.1.3 - Propriedades de Intumescimento

A propriedade de intumescimento dos materiais foi calculada conforme a literatura¹⁰. Os filmes foram cortados em dimensões $1 \times 1 \text{ cm}$ e pesados (m_0). Posteriormente, os materiais poliméricos foram colocados em contato com a água deionizada e seus pesos foram monitorados após 1 hora. Após esse período, as amostras foram removidas do meio de intumescimento, secas e pesadas (m_t). A porcentagem de intumescimento no tempo de uma hora foi calculada a partir da seguinte relação:

$$\text{Intumescimento}(\%) = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100$$

Nessa equação, W_0 corresponde à massa inicial da amostra seca (em gramas), e W_t se refere à massa da mesma amostra após 1 hora de contato com o meio líquido.

A diferença entre W_t e W_0 representa a quantidade de líquido absorvida pela amostra nesse intervalo de tempo. Ao dividir essa variação pela massa inicial seca e multiplicar o resultado por 100, obtém-se o percentual de intumescimento. Esse valor indica o quanto a estrutura desse material foi capaz de reter o líquido, sendo um parâmetro importante para avaliar propriedades como capacidade de absorção, porosidade, grau de interação com a água e modificações na rede

polimérica.

Esse cálculo é essencial para compreender o comportamento das blendas poliméricas modificadas com substâncias húmicas, já que essas substâncias podem influenciar diretamente a afinidade do material com o meio aquoso.

5.1.4 - Análise de UV-VIS

As propriedades ópticas foram observadas usando um espectrofotômetro UV-VIS modelo Beckman DU-600 na faixa de 400-900 nm.

5.1.5 - Análise de fotoluminescência (PL)

As imagens de PL foram obtidas em um sistema Raman-Confocal de alta resolução (UV-VIS R/200 nm-2200 nm) da Horiba, com processamento por um laser Nd:YAG curvado a 532 nm e 1 MHz, alocado no Laboratório de Espectroscopia Óptica do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia. A potência incidente média foi de 50 mW. O sistema de detecção consiste em um monocromador e um detector CCD multicanal refrigerado a ar.

5.1.6 - Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas de TGA foram obtidas em analisador termogravimétrico da Shimadzu para análises simultâneas de TG e DTA com atmosfera inerte (N₂) com fluxo de 10 mL/min, rampa de 10 °C/min com temperatura inicial de 25 °C até 650 °C em cadinho de platina alocado no Laboratório de Análise Instrumental do Instituto de Química da Universidade de Brasília.

5.1.7 - Análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As curvas de DSC foram obtidas em um calorímetro exploratório diferencial da Shimadzu DSC- 60, alocado no Laboratório de Análise Instrumental do Instituto de Química da Universidade de Brasília, com atmosfera de He, sem resfriamento, fluxo de 30 mL/min com temperatura inicial de 25 °C até 350 °C em uma panelinha de alumínio.

5.1.8 - Análise da capacidade de adsorção dos materiais poliméricos via espectroscopia de absorção atômica (AAS)

Para determinar a capacidade de adsorção dos filmes foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica PinAAcle 900H da Perkin Elmer alocado no Laboratório de Análise Instrumental do IFB-Campus Gama. Para isso, foi preparado uma solução de metal pesado de interesse na concentração de 8 ppm. Soluções padrão na faixa de 1-10 ppm foram preparadas para aquisição da curva de calibração. Posteriormente, os filmes foram cortados em pequenos pedaços na proporção de 1x1cm e mergulhados na solução de trabalho por 1h e 24h.

Para o cálculo do teor da capacidade de adsorção utilizou a fórmula a seguir conforme a literatura¹⁴

$$\% \text{ adsorção} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

onde C_0 é a concentração inicial da solução de metal pesado referência (8 ppm).

C_t é a concentração final da solução referência de metal pesado após o contato com filmes poliméricos.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

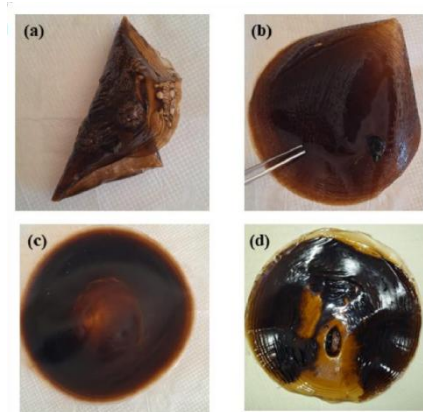
6.1 Imagens Fotográficas dos filmes PVA/SH5, PVA/SH10,PVA/SH20,PVA/CH/SH20

A Figura 4 mostra a fotografia dos filmes após a secagem na estufa. O filme de PVA/SH5 apresentou um formato irregular, muitas bolhas, um aspecto mais firmes, com superfície rugosa, e com pouco brilho indicando uma mistura menos homogênea. Coloração irregular de cor marrom, demonstrando uma irregularidade das substâncias húmicas. O filme de PVA/SH10 apresentou quase nenhuma bolha em relação ao filme anterior, um aspecto mais maleável e com mais brilho, superfície mais lisa e regular. A diferença de coloração não foi grande, apresentando uma tonalidade mais clara e brilhante, dando a entender uma melhor incorporação das substâncias húmicas na matriz polimérica. A forma circular tende a indicar ausência de bordas tornando o filme

mais estável e homogêneo. O filme de PVA/SH20 revelou um aspecto mais maleável em relação aos outros e tonalidade marrom mais escura, porém o centro e as bordas com um tom mais claro. O centro permaneceu com um brilho, podendo ser uma estrutura mais sólida. O filme apresenta um formato circular e uma coloração intensa e granulada, porém com indicativo de distribuição de substâncias húmicas em áreas com maior concentração. Pelas características, parece que este polímero possui uma dificuldade de dispersão, dificultando a efetividade do filme em remoção dos contaminantes.

O filme de PVA/CH/SH20 mostrou uma coloração marrom predominante, sugerindo presença de substâncias húmicas que tem coloração mais escura. A área apresenta uma tonalidade mais brilhante mostrando a presença de uma matriz polimérica contínua, que indica um material mais resistente que um polímero natural. Aparentemente, este polímero traz mais uniformidade dos ativos, aumentando sua densidade.

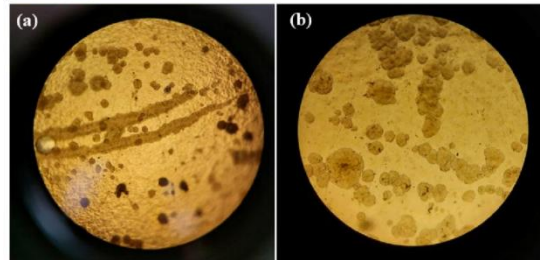
Figura 4 - Imagens fotográficas dos filmes (a) PVA/SH5, (b) PVA/SH10, (c) PVA/SH20 e (d) PVA/CH/SH20



6.2 Caracterização dos compostos poliméricos de PVA/SH por microscópio.

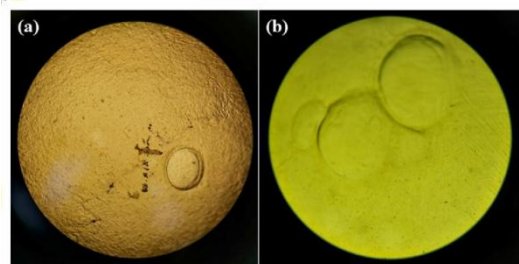
A micrografias ópticas dos filmes podem ser visualizadas nas Figuras de 5 a 8. Pode-se observar que a amostra PVA/SH5 mostrou com uma superfície diferente das demais amostras Sua superfície se revelou heterogênea com pontos circulares escuros na matriz de PVA indicando precipitados de substâncias húmicas.

Figuras 5- Imagens microscópicas do filme de PVA/SH5 (a) Lente 4x/0.10, (b) Lente 10x/0.25.

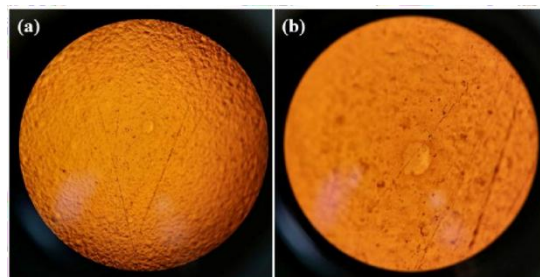


Os filmes PVA/SH10 e PVA/SH20 revelaram uma superfície heterogênea, com certa rugosidade. Observa-se a presença de uma estrutura circular bem definida, que parece ser uma bolha ou inclusão formada durante a preparação do filme. Há também pequenas regiões escuras, que podem indicar precipitados do aditivo (SH), microbolhas aprisionadas ou irregularidades na matriz polimérica devido à incorporação das SHs.

Figuras 6 - Imagens microscópicas do filme de PVA/SH10, (a) lente 4x/0.10, (b) lente 10x/0.25.



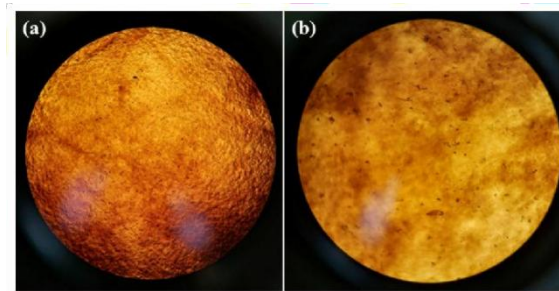
Figuras 7 - Imagens microscópicas do filme de PVA/SH20, (a) lente 4x/0.10; (b) lente 10x/0.25.



As imagens de micrografia óptica dos filmes PVA/CH/SH20 mostraram superfície homogênea sem grãos ou estruturas circulares, mas com regiões mais escuras. As SHs

apresentaram-se mais dispersas, com microagregados mais sutis e menor presença de bolhas em comparação com as amostras anteriores. Isso sugere melhora no processo de dissolução com melhor interação entre o PVA, CH e a SHs.

Figuras 8 - Imagens microscópicas do filme de PVA/CH/SH20, (a) lente 4x/0.10, (b) lente 10x/0.25.



No entanto, para uma análise mais completa sobre morfologia dos filmes e a compatibilidade dos seus componentes é necessário realizar análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM).

6.3 Propriedade de Intumescimento dos filmes poliméricos.

O perfil de Intumescimento foi obtido para cada filme em temperatura ambiente e água deionizada. Os valores da porcentagem do intumescimento dos filmes após o contato com a água podem ser visualizados na Tabela 1. O filme que teve maior Intumescimento foi PVA/SH20 com 15,3% e o menor foi PVA/SH10 com 0,9% de inchamento. Os filmes não tiveram alteração de cor sugerindo que as SHs não foram expelidas da matriz polimérica.

Tabela 1 - Tabela de porcentagem de Intumescimento dos filmes poliméricos.

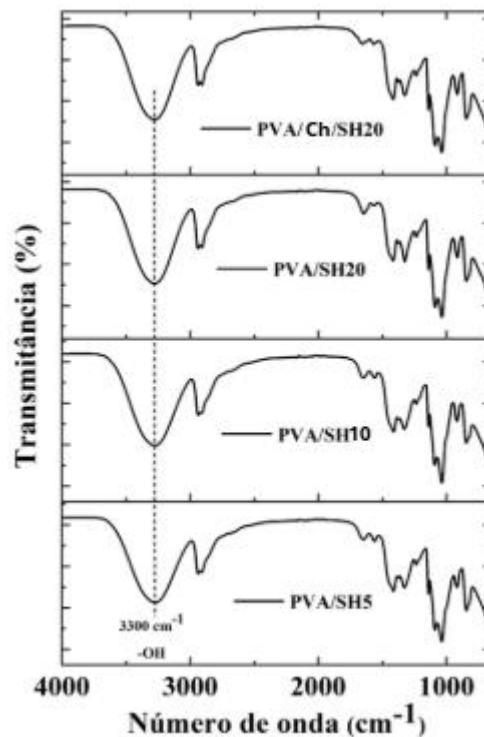
Amostras	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Inchamento (%)	Cor dos filmes
PVA/SH5	0,244	0,254	4,0%	sem alteração
PVA/SH10	0,214	0,216	0,9%	sem alteração
PVA/SH20	0,216	0,249	15,3%	sem alteração
PVA/CH/SH20	0,214	0,219	2,3%	sem alteração

A absorção de água pelos materiais poliméricos (no caso hidrogéis) depende de várias condições predominantes, como densidade de reticulação (*crosslinking*), força iônica, temperatura e método de preparação, entre outras.⁷

6.4 Caracterização dos compostos poliméricos de PVA/SH por espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

A Figura 9 mostra os espectros de infravermelho da blenda PVA/CH pura e da blenda modificada pelas SHs. É possível observar uma semelhança entre os espectros uma vez que predomina as bandas da matriz hospedeira de PVA. Na verdade, a maioria das absorções de PVA e HA se sobrepõem no espectro de hidrogéis. Nota-se uma banda característica de ligação O-H, na faixa de $3300-3500\text{ cm}^{-1}$, que pode ser atribuída ao PVA, glicerol e CH, além das tensões assimétrica/simétrica do N-H da CH. O alargamento do pico nesta região pode ser atribuído às ligações de hidrogênio formadas entre o PVA e a CH.¹⁴ As bandas em $1650-1590\text{ cm}^{-1}$ e $1550-1510\text{ cm}^{-1}$ representam picos associados com ligação C=C etilências e iminas (C=N) da quitosana, respectivamente. Há também pico de interesse na faixa de $1720-1620\text{ cm}^{-1}$, relativo ao estiramento C=O de ácidos carboxílicos e seus derivados, característico das substâncias húmicas. É possível observar uma redução do pico em 1660 cm^{-1} da amostra de PVA/CH quando é inserido SHs na blenda. Isso indica possível interação intermolecular entre a blenda PVA/CH e as substâncias húmicas.

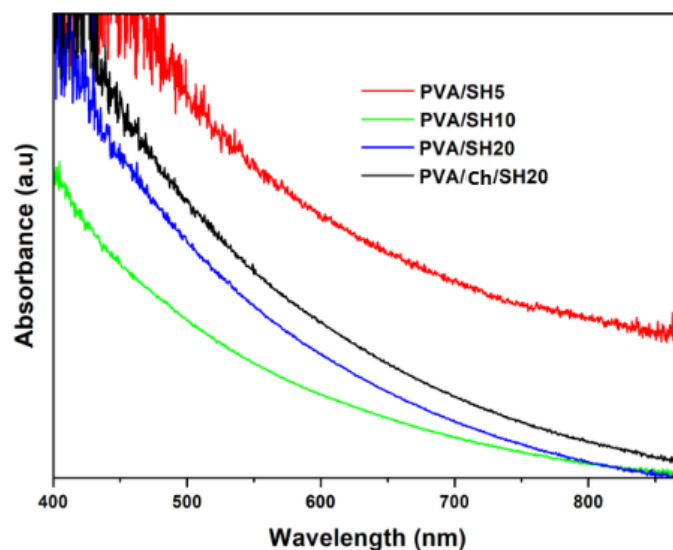
Figura 9 - Espectro de infravermelho das blendas poliméricas.



6.5 Caracterização por UV-VIS

A capacidade de absorção dos materiais pode ser analisada pela os espectros de UV-VIS (Figura 10). Observa-se que todos os filmes diminuem a absorbância com o aumento do comprimento de onda, onde é possível averiguar uma absorbância típica sem nenhum ombro na faixa de 400 a 850 nm. De acordo a literatura, as SHs apresentam uma forte absorção em 225, mas diminuem com o aumento do comprimento de onda. Pode-se inferir que os materiais poliméricos apresentaram uma forte absorção entre 400 e 500 nm. A amostra PVA/SH5 apresentou maior absorbância, enquanto a blenda PVA/SH10 apresentou menor absorção. Esse comportamento é possível (não esperado) uma vez que a composição ótima do material pode estar na proporção ideal de SHs inserida na blenda e, não necessariamente, na maior proporção inserida na blenda. Nota-se que a presença de CH no filme PVA/CH/SH20 promove um aumento da capacidade de absorção do material. Isso pode ser explicado considerando novas interações intermoleculares entre o PVA, CH e SHs, no entanto, não é maior que a do material PVA/SH5.

Figura 10 - Espectros de UV-VIS dos filmes poliméricos.



6.6 Caracterização por fotoluminescência (PL)

As curvas de fotoluminescência para os materiais são mostradas na Figura 11. A PL de cada amostra foi medida em três regiões diferentes e pode-se observar que o comportamento de emissão

das amostras não difere de modo significativo entre si. Isso sugere uma certa homogeneidade dos filmes, pois não há mudança das propriedades em diferentes regiões. O filme de PVA puro não possui capacidade de absorção, portanto, não emite luz. Pode-se observar que a adição de SHs, quando excitadas em 532 nm, apresentam emissão na faixa de 595-640 nm, com máximos em 600, 625 e 627 nm para o filme PVA/SH5, 595 nm, 600 e 629 nm para PVA/SH10, 630, 637 e 640 nm para o material PVA/SH20 e 600, 630 e 640 nm para o filme PVA/CH/SH20. Para comparar melhor as fotoluminescências dos materiais plotaram-se um gráfico da PL considerando apenas um ponto de cada amostra (Figura 12).

Pode-se observar que, como dito anteriormente, a região em que os materiais emitem luz ocorre entre 595-640 nm e que a intensidade da emissão é praticamente a mesma para todas as amostras. Mazhul' et al ^{14b} investigou as propriedades de emissão de SHs extraídas de turfa e solo e seus espectros estão localizados nas regiões de 412-440 nm e 475 - 490 nm quando excitados na faixa de 324-334 nm. Valores máximos de espectros de excitação e emissão variam de amostras em SHs. Como o PVA não apresenta absorção e nem PL, é comum que os polímeros que não emitem, deixem materiais inseridos em sua matriz manifestarem suas propriedades ópticas.

Figura 11 - Curvas de fotoluminescências em três pontos diferentes para os filmes: (a) PVA/SH5; PVA/SH10; (c) PVA/SH20 e (d) PVA/Ch/SH20.

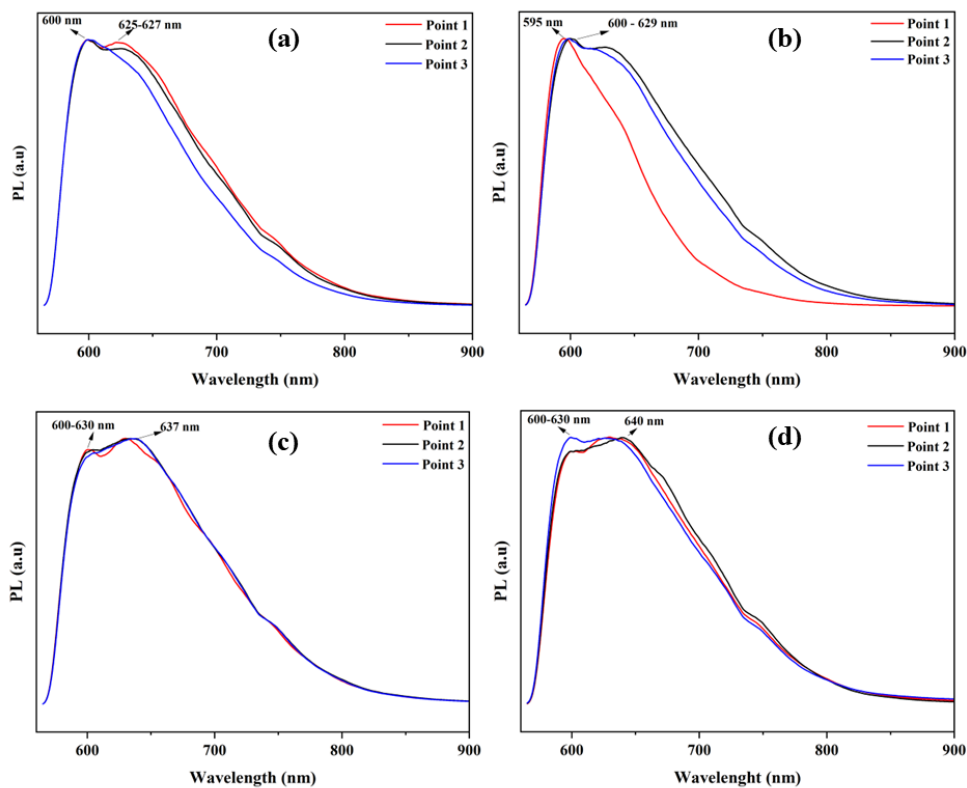
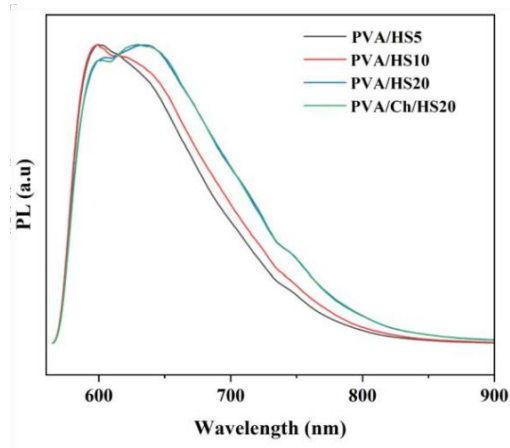


Figura 12- Curvas de PL para os filmes modificados com SHs.



6.7 Caracterização por TGA/DTG

A análise termogravimétrica (TG) é uma técnica essencial para estudar o comportamento térmico e a estabilidade de materiais poliméricos, permitindo identificar as etapas de degradação térmica com base na perda de massa em função da temperatura. Essa abordagem é especialmente útil na caracterização de compósitos e blendas poliméricas, fornecendo dados sobre a resistência térmica e a composição dos materiais.¹⁵

As curvas de TG e DTG para amostras de PVA puro, quitosana e glicerol podem ser analisadas pelas Figuras 13 e 14. A amostra de PVA apresentou três etapas de degradação com início da perda de massa abaixo de 100 °C, o qual foi associado com a evaporação de água residual. A Tonset da primeira etapa ocorreu em torno de 31°C com uma T_d em 57 °C. A segunda etapa apresentou uma T_d em 275 °C com perda de massa de 79,94 % e a última etapa de degradação em 443 °C com uma perda de massa em 10,4% (Figura 13).

Figura 13 - Curvas TGA do PVA puro, quitosana (Ch) e glicerol.

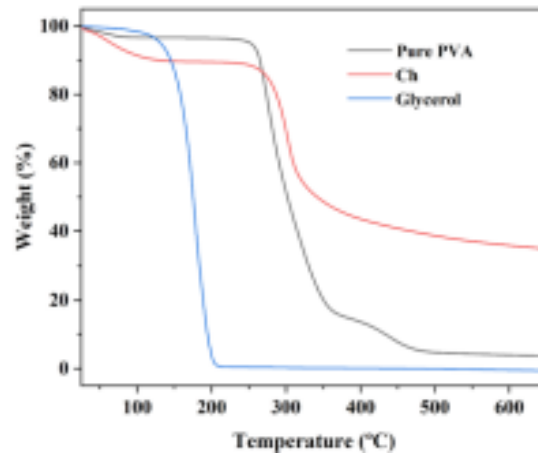
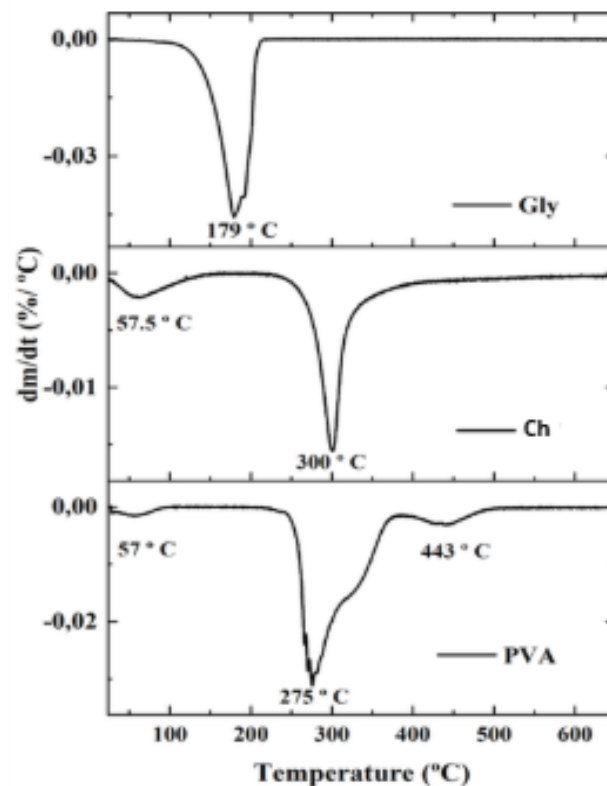


Figura 14 - Curvas DTG do PVA puro, quitosana (Ch) e glicerol.



Em estudos recentes⁴ declararam que o PVA tem três etapas de degradação, o primeiro estágio ocorrendo entre 60° e 170 °C atribuído a perda de massa, o segundo aconteceu na faixa de 240 a 370 °C e exibiu a maior perda de massa, causada provavelmente pela quebra das ligações hidrogênio e ruptura da cadeia polimérica levando à desintegração da estrutura do polímero. O terceiro estágio ocorreu a partir de 370 °C com uma pequena perda de massa atribuída a

carbonização gradual da cadeia polimérica. Registrou que o PVA tem três estágios de degradação sem levar em consideração a etapa de perda de água da amostra¹⁶. As três etapas de degradação ocorreram com T_d em 328,6 °C, 421,9 °C e 512 °C. O primeiro estágio de degradação está relacionado a reações de eliminação que ocorrem na cadeia linear e alifática do polímero, produzindo os polienos através da desidratação, incluindo degradação de grupos hidroxilas. Contudo, a temperatura de degradação do primeiro estágio não é suficiente para quebrar a cadeia principal. O segundo estágio de degradação envolve reações complexas que incluem clivagem da cadeia, reações de ciclização e laterais, bem como degradação de grupos residuais de acetato devido à quebra da estrutura do polímero. O último estágio de degradação está relacionado com decomposição do carbono e de resíduos de hidrocarbonetos formados durante o segundo estágio de degradação.¹⁶

As curvas de TG e DTG para os filmes PVA/SH5, PVA/SH10, PVA/SH20 e PVA/CH/SH20 podem ser visualizadas pelas Figuras 15 e 16.

Figura 15 - Curvas de TGA para os filmes PVA/SH5, PVA/SH10, PVA/SH20 e PVA/Ch/SH20

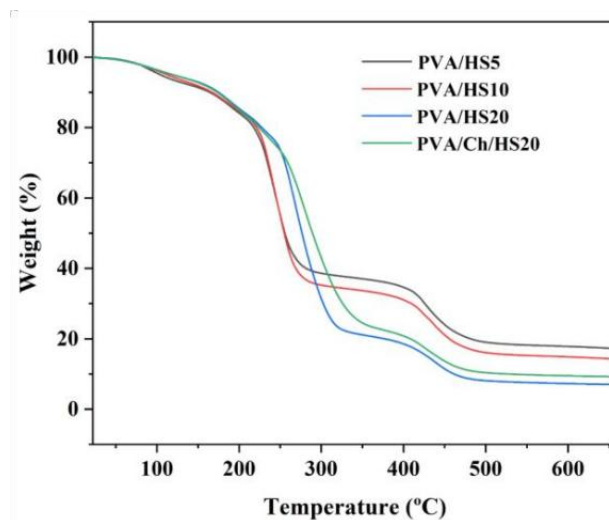
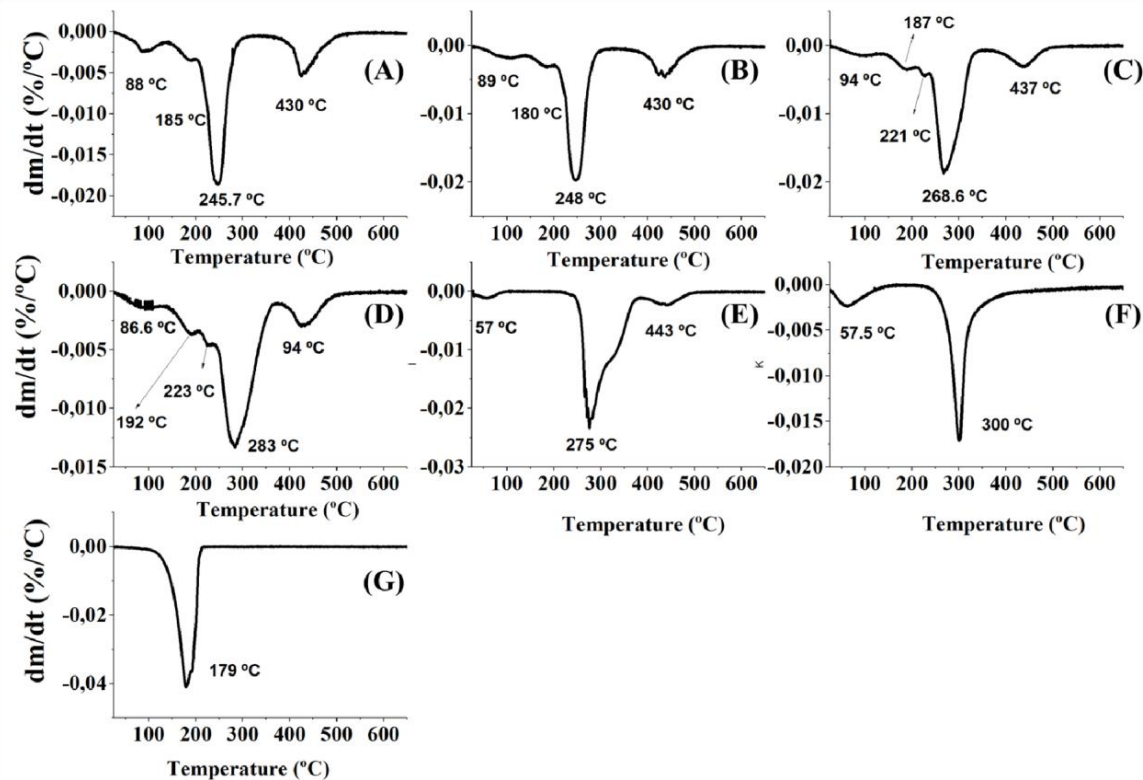


Figura 16 - Curvas de DTG para os filmes: (A) PVA/SH5; (B); (C) PVA/SH10; (C) PVA/SH20, (D) PVA/CH/SH20; (E) pure PVA; (F) pure Ch e (G) glicerol.



Todos os filmes poliméricos tiveram a primeira etapa de degradação abaixo de 100 °C que pode ser atribuída à perda de água residual da amostra. O filme PVA/SH5 apresentou quatro etapas de degradação (considerando a etapa de perda de umidade) com Tonset em 63 °C e T_{d1} em 88 °C. A segunda etapa de degradação surgiu com uma T_d em 185 °C que pode ser devido a degradação de grupos funcionais menos estáveis presentes nas substâncias húmicas ou desidratação estrutural do PVA. O terceiro estágio de degradação é atribuído a quebra da cadeia de PVA com T_d em 248 °C e apresentou uma perda de massa de 61%. A quarta etapa de degradação apresentou uma T_d em 430 °C (perda de massa de 16,6 %) pode estar relacionada à decomposição térmica mais resistentes das substâncias húmicas e também carbonização da cadeia polimérica de PVA.

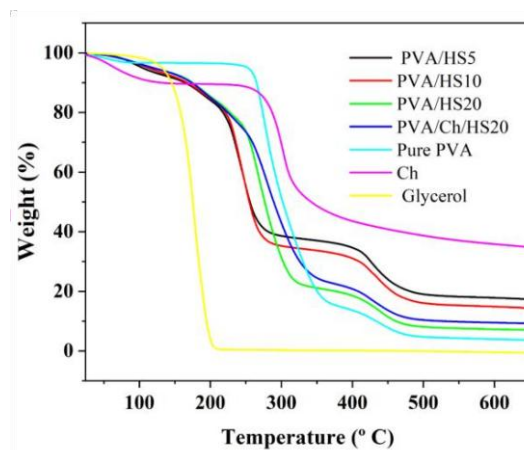
O filme PVA/SH10 teve um comportamento térmico similar ao PVA/SH5 apresentando quatro estágios de degradação. O primeiro antes de 100 °C que pode ser atribuído a perda de água residual. A segunda etapa de degradação ocorreu em uma T_d entre 180 °C, o terceiro estágio de degradação apresentou uma 248 °C, enquanto que a quarta etapa de degradação

apresentou uma T_d em 430 °C. Os termogramas destes filmes mostraram uma redução na estabilidade térmica do PVA após adição das SHs.

Pode-se considerar pela DTG (Figura 16 C e 16 D) que os filmes PVA/SH20 e PAV/CH/SH20 apresentaram cinco estágios de degradação. O primeiro abaixo de 100 °C provocado pela perda de água. O segundo estágio de degradação para os filmes PVA/SH20 e PVA/CH/SH20 mostra uma T_d em 187 °C e 192°C, respectivamente. Uma degradação nesta faixa de temperatura pode envolver a perda de funcionais das substâncias húmicas e/ou a desacetilação da quitosana (PVA/CH/SH20), que geralmente ocorre nessa faixa de temperatura. É possível notar também um aumento da T_d para essas duas amostras quando comparada com as anteriores, sugerindo que a quantidade de SHs na composição do filme pode afetar a estabilidade da amostra. Um terceiro e novo estágio de degradação ocorre para os dois filmes com T_d em 221 °C (PVA/SH20) e T_d em 223 °C (PVA/CH/SH20). Esse estágio de degradação para ambos os filmes pode estar relacionado à decomposição de componentes específicos das substâncias húmicas. Por fim, o último estágio de degradação com uma T_d de 430 °C é atribuída a carbonização da cadeia de PVA e decomposição das frações mais estáveis das substâncias húmicas. Nota-se um deslocamento da temperatura de decomposição máxima (T_d) da etapa principal de decomposição para valores maiores em amostras com maior teor de SHs (PVA/SH20 e PVA/CH/SH20) quando comparado com PVA puro. Isso sugere que a adição de substâncias húmicas nesta proporção pode contribuir para um aumento no moderado estabilidade térmica dos filmes, pois apesar das SHs aumentarem as etapas de degradação, elas também provocaram um aumento na temperatura máxima de decomposição da etapa principal da degradação. Além disso, a interação entre as substâncias húmicas e a matriz polimérica (PVA e/ou quitosana) pode levar a uma maior resistência à decomposição térmica.

A Figura 17 mostra as curvas de TG para todos os filmes e alguns de seus componentes. É possível observar que a adição de SHs aumentou a porcentagem de massa residual em altas temperaturas (600 °C), sugerindo que as substâncias húmicas contribuem para a formação de um material carbonáceo mais resistente à decomposição térmica.

Figura 17 - Curva termogravimétricas para os filmes PVA/SH5, PVA/SH10, PVA/SH20, PVA/Ch/SH20, PVA puro, quitosana e glicerol.



É possível observar que a adição de SHs aumentou a porcentagem de massa residual em altas temperaturas (600 °C), sugerindo que as substâncias húmicas contribuem para a formação de um material carbonáceo mais resistente à decomposição térmica. Os resultados da perda de massa e dos valores das T_{ds} podem analisados na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores de Tonset, temperatura de decomposição máxima e perda de massa de cada estágio de degradação dos materiais poliméricos.

Amostras	T_{onset} (°C)	T_{d1}	Perda de massa (%)	T_{d2}	Perda de massa (%)	T_{d3}	Perda de massa (%)
PVA/SH5	54,0	88,0	7,71	246,0	60,7	430,0	16,6
PVA/SH10	49,0	89,0	6,55	248,0	55,4	430,0	19,4
PVA/SH20	54,4	94,0	5,75	268,0	72,1	437,0	16,7
PVA/Ch/SH20	45,2	86,6	5,53	283,0	68,0	439,0	16,1
PVA	55,2	57,0	2,74	275,0	80,0	442,0	10,4
CH	23,4	60,0	2,70	300,4	80,8	300,4	10,4
Glicerol	75,1	179,0	97,20	-	-	-	-

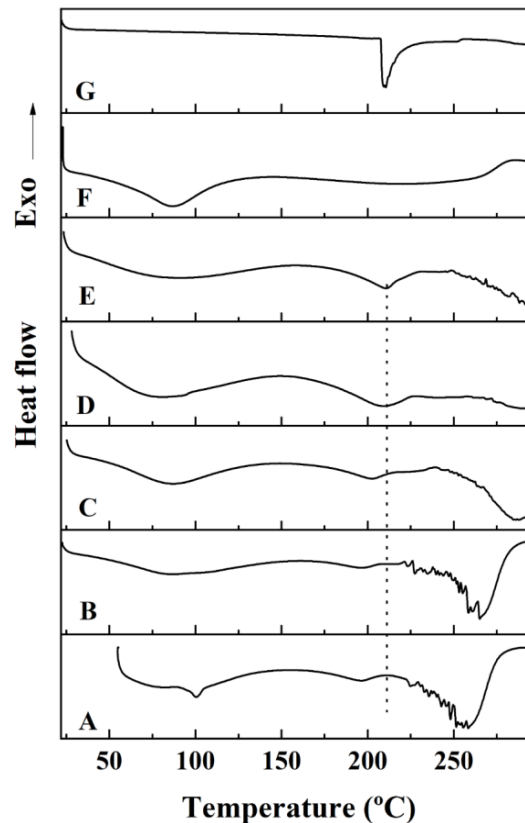
6.8 Caracterização por DSC

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica termoanalítica amplamente empregada na caracterização de materiais poliméricos, pois permite a identificação de transições térmicas, como a temperatura de transição vítrea (T_g), fusão (T_m) e eventos de degradação. Essas transições são fundamentais para compreender o comportamento térmico, a compatibilidade e a

estabilidade de sistemas poliméricos puros ou blendas.¹⁵

Os termogramas resultados da análise de DSC para os filmes PVA/SH5, PVA/SH10, PVA/SH20, PVA/CH/SH20, PVA puro, quitosana (CH) pura e glicerol na faixa de temperatura 22 °C -300 °C são mostrados na Figura 17. Observa-se que a presença de SHs na matriz polimérica do PVA reduziu a temperatura do ponto de fusão (T_m) do polímero puro (Figura 17 E) que, por sua vez, ocorre em 210 °C conforme literatura.¹⁷ Os resultados mostram que T_m do PVA puro foi reduzido em 2 °C pela incorporação de 20 mL de SHs e quitosana (PVA/Ch/SH20), 8 °C pela incorporação de 20 mL de HS na matriz de PVA (PVA/SH20), 13 °C na adição de 10 mL SHs no PVA (PVA/SH10) e 14,5 °C na amostra que contém menor quantidade de SHs (5 mL) (PVA/SH5). Isso é mais uma evidência de que a presença de SHs diminui a estabilidade térmica do PVA. As amostras preparadas com SHs mostraram picos endotérmicos largos na faixa de 80-100 °C, a qual podem ser atribuídos a temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras. A T_g do PVA pode ser encontrada na faixa de 73-85 °C conforme o grau de hidrólise do polímero. Neste trabalho, a T_g do PVA puro ficou em 80°C, enquanto que os filmes PVA/SH20, PVA/SH10 e PVA/SH5 apresentaram valores maiores de T_g indicando que o filme após adição de SHs tornou-se mais rígido, enquanto que o filme contendo CH e SHs manteve a temperatura de transição vítrea do polímero puro (T_g). No que se refere à quitosana, a T_g reportada na literatura ficou em torno de 203 °C (Figura 18 F)¹⁸, essa transição não apareceu nas condições realizadas no experimento. No entanto, surge um pico endotérmico em 87 °C devido a absorção da umidade. Para eliminar o efeito da umidade deveria ter resfriado a amostra é realizado um segundo ciclo de aquecimento, o que não foi feito, dificultando a identificação da T_g da CH.

Figura 18- Curvas de DSC para os filmes poliméricos: (A) PVA/SH5; (B) PVA/SH10; (C) PVA/SH20; (D) PVA/Ch/SH20; (E) PVA puro; (F) Ch pura e (G) glicerol.



Dong et al 2004¹⁹ determinaram a T_g para CH por quatro técnicas diferentes (DSC, DMTA, TSC e DIL) e os resultados das técnicas concordam entre si. O valor da T_g encontrado para o biopolímero estava na faixa de 140 - 150 °C. Para os autores, a T_g da quitosana não depende do grau de desacetilação como pode ser medido pelo DSC e o valor da transição próxima a 200 °C corresponde a uma transição líquido-líquido do polímero. Ratto et al²⁰ declara que a presença de água na CH afeta o valor da T_g do polímero. Eles observaram uma T_g em 30 °C para uma quantidade de 8 a 30% de água na cadeia polimérica. Há registro da T_g variando de -23 a 67°C dependendo da quantidade de água no polímero. Isso indica que água pode atuar como plastificante para CH.²¹ A água está presente em três formas diferentes em macromoléculas: água congelada livre fracamente ligada, água congelada com ponto de fusão abaixo da água pura e água fortemente ligada a grupos hidrofílicos que não congelam. Por isso, para determinar a T_g exata da quitosana, pois a água mascara a T_g , é usado a Calorimetria de varredura diferencial de temperatura modulada (TMDSC), onde o fluxo de calor reverso e não reverso são detectados separadamente.²¹ No entanto, não tivemos acesso a esse tipo de equipamento e a análise foi feita com a técnica de DSC convencional e apenas uma

corrida de aquecimento, o que impossibilitou a detecção da T_g do biopolímero. Por fim, a curva de DSC para glicerol (Figura 18 G) apresenta um pico endotérmico 210 °C, provavelmente devido à degradação térmica do composto, uma vez que a sua T_g fica em torno de -110 °C (163 K) conforme reportado pela literatura.^{21,22} A Tabela 3 mostra os valores da T_m e T_g de todas as amostras.

A T_g do PVA pode ser encontrada na faixa de 73-85 °C conforme o grau de hidrólise do polímero. Neste trabalho, a T_g do PVA puro ficou em 80 °C, enquanto que os filmes PVA/SH20, PVA/SH10 e PVA/SH5 apresentaram valores maiores de T_g indicando que o filme após adição de SHs tornou-se mais rígido, enquanto que o filme contendo CH e SHs manteve a temperatura de transição vítrea do polímero puro (T_g). No que se refere à quitosana, a T_g reportada na literatura ficou em torno de 203 °C (Figura 18 F)²², essa transição não apareceu nas condições realizadas no experimento. No entanto, surge um pico endotérmico em 87 °C devido a absorção da umidade.²⁰ Para eliminar o efeito da umidade deveria ter resfriado a amostra é realizado um segundo ciclo de aquecimento, o que não foi feito, dificultando a identificação da T_g da CH. Dong et al¹⁹ determinaram a T_g para CH por quatro técnicas diferentes (DSC, DMTA, TSC e DIL) e os resultados das técnicas concordam entre si. O valor da T_g encontrado para o biopolímero estava na faixa de 140 - 150 °C. Para os autores, a T_g da quitosana não depende do grau de desacetilação como pode ser medido pelo DSC e o valor da transição próxima a 200 °C corresponde a uma transição líquido-líquido do polímero. Declara que a presença de água na Ch afeta o valor da T_g do polímero²⁰. Eles observaram uma T_g em 30 °C para uma quantidade de 8 a 30% de água na cadeia polimérica. Há registro da T_g variando de -23 a 67 °C dependendo da quantidade de água no polímero.²³ Isso indica que água pode atuar como plastificante para CH. A água está presente em três formas diferentes em macromoléculas: água congelada livre fracamente ligada, água congelada com ponto de fusão abaixo da água pura e água fortemente ligada a grupos hidrofílicos que não congelam. Por isso, para determinar a T_g exata da quitosana, pois a água mascara a T_g , é usado a calorimetria de varredura diferencial de temperatura modulada (TMDSC), onde o fluxo de calor reverso e não reverso são detectados separadamente¹⁹. No entanto, não tivemos acesso a esse tipo de equipamento e a análise foi feita com a técnica de DSC convencional e apenas uma corrida de aquecimento, o que impossibilitou a detecção da T_g do biopolímero. Por fim, a curva de DSC para glicerol (Figura 18 G) apresenta um pico endotérmico 210 °C, provavelmente devido à degradação térmica do composto, uma vez que a sua T_g fica em torno de -110 °C (163 K) conforme reportado pela literatura.²¹⁻²⁴ A Tabela 3 mostra os valores da T_m e T_g de todas as amostras.

Tabela 3 - Valores de T_m e T_g para os filmes poliméricos.

Amostras	T_m (°C)	T_g (°C)
PVA puro	210	80
PVA/SH/5	195,5	100
PVA/SH10	197	85
PVA/SH20	202	86
PVA/Ch/SH20	208	86

6.9 - Porcentagem de adsorção

Em relação a capacidade de adsorção de íons Cr^{3+} dos materiais poliméricos, a blenda PVA/SH5 apresentou maior capacidade de adsorção do metal (65%) e PVA/SH10 teve menor capacidade de adsorção (37,5 %).

Os valores da capacidade de adsorção podem ser analisados pela Tabela 4.

Tabela 4 - Valores da porcentagem de adsorção de íons Cr^{3+} para os materiais poliméricos.

Amostras	Concentração inicial (ppm)	Concentração final (ppm)	Porcentagem de adsorção (%)
PVA/SH5	8,0	2,791	65,0%
PVA/SH10	8,0	5,005	37,5%
PVA/SH20	8,0	3,680	54,0%
PVA/Ch/SH20	8,0	3,918	51,0%

7 . O uso do experimento como ferramenta didática.

O ensino de Química no Brasil ainda enfrenta muitas dificuldades, como promover uma aprendizagem significativa, crítica e contextualizada. Com base nisso, o uso de experimentos como ferramenta didática se mostra promissor, para tornar o conteúdo mais concreto e acessível para os estudantes.²⁵

A experimentação em geral, permite que os alunos desenvolvam habilidades cognitivas, observando fenômenos químicos, conseguindo formar hipóteses, interpretar dados e resolver problemas, ou seja, promove uma aprendizagem ativa.²⁵

Ao desenvolver e testar as blends poliméricas modificadas com substâncias húmicas para a remoção de metais pesados, o estudante vivencia todas as etapas do método científico, e ele pode

ser adaptado e utilizado como ferramenta pedagógica no contexto da educação básica e do ensino técnico. Além de abordar conteúdos específicos de química geral, orgânica e ambiental, também possibilita trabalhar consciência ambiental e a investigação empírica.²⁶

Na prática o experimento pode ser adaptado ao contexto escolar com materiais simples, como carvão ativado e turfa que atuam como materiais adsorventes, também pode ser abordados o conceito de polaridade, interação entre polímeros e agentes complexantes, como relevância da química na resolução de problemas ambientais reais. O professor pode abordar discussões sobre os impactos dos metais pesados na saúde e no meio ambiente, estimulando o pensamento crítico dos alunos.²⁷

Estudos recentes demonstram que adsorventes a base de ácido húmico, inclusive em compósitos com polímeros ou argilas, alcançam altas eficiências de remoção de metais pesados, fortalecendo o embasamento científico para uso didático. Esses resultados têm como objetivo estimular o aluno a comparar desempenho experimental com modelo teórico, e discutir fatores como pH, dosagem e tempo de contato.²⁸

Dessa forma o experimento não se limita a pesquisa científica, mas se transforma em um recurso pedagógico de alto valor formativo, ou seja, ao integrar os conhecimentos químicos a situações no cotidiano, promove uma educação contextualizada, reflexiva e engajada com sustentabilidade. Assim, a experimentação proposta assume um duplo papel: contribui para o avanço científico e também para a formação cidadã dos estudantes.²⁷

8. Conclusão

O presente trabalho alcançou seu objetivo principal ao desenvolver e caracterizar blendas poliméricas à base de poli (álcool vinílico) (PVA) e quitosana (CH), modificadas com substâncias húmicas (SHs), avaliando seu potencial como adsorvente de íons metálicos. A rota de síntese adotada mostrou - se viável, permitindo a obtenção de materiais com propriedades moduláveis através da variação da concentração de SHs.

As caracterizações realizadas confirmaram a efetiva incorporação das substâncias húmicas na matriz polimérica. As análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR) evidenciaram a interação entre os grupos funcionais (como hidroxilas, carboxilas e fenóis) dos polímeros e das SHs. Em relação às propriedades térmicas, observou - se que, embora a adição de SHs altere a estabilidade térmica do PVA, as blendas mantiveram integridade suficiente para a aplicação proposta, com os ensaios de DSC indicando mudanças na cristalinidade e rigidez dos filmes, compatíveis com a formação de compósitos.

No que tange à aplicação ambiental, os testes de adsorção revelaram que a composição do material é determinante para sua eficiência. O filme de PVA/SH5 destacou-se com melhor desempenho, atingindo uma taxa de remoção de 65% para íons Cr^{3+} . Este resultado indica que existe uma proporção ótima de substâncias húmicas que maximiza a disponibilidade de sítios ativos para a complexação metálica, sem comprometer a estrutura da blenda.

Conclui - se, portanto, que as blendas desenvolvidas apresentam potencial promissor como uma alternativa sustentável e de baixo custo para o tratamento de efluentes contendo metais pesados. Adicionalmente, pela simplicidade e relevância temática, o processo de produção e aplicação destes adsorventes constitui uma valiosa ferramenta didática para o ensino de Química, permitindo a contextualização de conceitos de polímeros, separação de misturas e química ambiental na Educação Básica. Sugere - se, para trabalhos futuros, a investigação da cinética de adsorção e a aplicação dos filmes em efluentes reais.

9. TRABALHOS APRESENTADOS OU PUBLICADOS

Os resultados desta pesquisa foram apresentados no Congresso Brasileiro de Polímeros de 2025 em Campos do Jordão – São Paulo.

10. REFERÊNCIAS

1. CALLISTER, W. D. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
2. SANTOS, L.M.; WADA, Y. Polímeros: inovação e sustentabilidade no contexto industrial. Revista de Ciências Ambientais e Sustentabilidade 8, n.1, p 45-56, 2003.
3. SILVA, J. J. de O. CERQUEIRA, G. R.; MORELLI, C. L.; ALVES, K. G. B. Degradação termo oxidativa em blendas poliméricas de PEAD/EVOH/PE-g-AM aplicadas na indústria automotiva. OBSERVATÓRIO DE LA ECONOMÍA LATINOAMERICANA, [S. l.], v. 21, n. 8, p. 7943-7964, 2023.
4. Ma, X., Wang, Y., & Zhang, L. (2023). Thermal degradation behavior of poly(vinyl alcohol) and its composites: A comprehensive study. Polymer Degradation and Stability, v.205, n.1, p. 110176, 2023.
5. AHMAD, S. S. Silver nanoparticles as an active packaging ingredient and its toxicity, Packaging Technology and Science, v.34, n.1, p.1-11, 2021.
6. BABU, R. P.; O'CONNOR, K.; SEERAM, R.; Current progress on bio-based polymers and their future trends, Progress in Biomaterials, v. 2, n. 1, p. 1–8, 2013.
7. NUNES; J. C. et al; Effect of green tea extract on gelatin-based films incorporated with lemon essential oil, Journal of Food Science and Technology, v. 58, n. 1, p. 1–8, 2021.
8. SASMAL, D.; BANERJEE, S.; SENAPATI, S.; TRIPATHY, T.; Effective removal of Th⁴⁺, Pb²⁺, Cd²⁺, malachite green, methyl violet and methylene blue from their aqueous solution by amylopectin dialdehyde-Schiff base, Journal of Environmental Chemical Engineering, v. 8, n. 3, p. 103741, 2020.
9. KOLYA, H.; TRIPATHY, T.; Hydroxyethyl Starch-g-Poly-(N,N-dimethylacrylamide-co-acrylic acid): An efficient dye removing agent, European Polymer Journal, v. 49, n. 12, p. 4265–4275, 2013.

10. MELO, B. A. G.; MOTTA, F. L.; SANTANA, M. H. A.; Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments, *Materials Science and Engineering: C*, v. 62, n. 1, p. 967–974, 2016.
11. SALAMA, A.; SHUKRY, N.; EL-SAKHAWY, M.; Carboxymethyl cellulose-g-poly(2-(dimethylamino) ethyl methacrylate) hydrogel as adsorbent for dye removal, *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 73, n. 1, p. 72–75, 2015.
12. JANA, S.; RAY, J.; MONDAL, B.; TRIPATHY, T.; Efficient and selective removal of cationic organic dyes from their aqueous solutions by a nanocomposite hydrogel, katira gum-cl-poly(acrylic acid-co-N, N-dimethylacrylamide)@bentonite, *Applied Clay Science*, v. 173, n. 1, p. 46–64, 2019.
13. WEN, Y.; XUE, C.; JI, D.; HOU, Y.; LI, K.; LI, Y.; Eco-friendly Enteromorpha polysaccharides-based hydrogels for heavy metal adsorption: From waste to efficient materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 656, n. 1, p. 130531, 2023.
14. YANG, W.; Antioxidant and antibacterial lignin nanoparticles in a polyvinylalcohol/chitosan films for active packaging, *Industrial Crops and Products*, v. 94, n. 1, p. 800–811, 2016.
15. SANTOS, L. R. dos; OLIVEIRA, M. A. de; ROCHA, G. H. de M. Caracterização térmica de polímeros por DSC e TGA. *Revista Brasileira de Polímeros*, v. 30, n. 4, p. 432-440, 2020.
16. TORRES-FIGUEROA, A. V. et al Physically and Chemically Cross-Linked Poly(vinyl alcohol)/Humic Acid Hydrogels for Agricultural Applications, *ACS Omega*, v. 8, n. 1, p. 44784–44795, 2023.
17. polyaniline blends, *J Appl Polym Sci*. v. 138, n. 1, p. e51249, 2021.
18. WARESINDO, W. X. et al Freeze-thaw hydrogel fabrication method: basic principles, synthesis parameters, properties, and biomedical applications, *2023 Mater. Res. Express*, v. 10, n. 2, p. 024003, 2023.
19. DONG, Y.; RUAN, Y.; WANG, H.; ZHAO, Y.; BI, D. Studies on glass transition temperature of chitosan with four techniques (DSC, DMTA, TSC e DIL). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 93, n. 4, p. 1553–1558, 2004.

20. RATTO, A.; HATAKEYAMA, T.; BLUMSTEIN, R. B. Differential scanning calorimetry investigation of phase transitions in water/chitosan systems. *Polymer*, v. 36, n. 13, p. 2915–2919, 1995.
21. DHAWADE, P. P. JAGTAP, R. N. Thermal and structural studies of chitosan by modulated DSC. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 127, n. 4, p. 2904–2911, 2012.
22. SAKURAI, K.; MAEGAWA, T.; TAKAHASHI, T. Glass transition temperature of chitosan and miscibility of chitosan/poly(N-vinyl pyrrolidone) blends. *Polymer*, v. 41, n. 19, p. 7051–7056, 2000.
23. LI, D. et al. Predict the glass transition temperature of glycerol-water binary cryoprotectant by molecular dynamic simulation, *Cryobiology*, v. 56, n. 2, p. 114–119, 2008.
24. TOXQUI-TERÁN, A.; LEYVA-PORRAS, C.; RUÍZ-CABRERA, M. Á.; CRUZ-ALCÁNTAR, P.; SAAVEDRA-LEOS, M. Z. Thermal study of polyols for the technological application as plasticizers in food industry. *Polymers*, v. 10, n. 5, art. 467, 2018.
25. ANGARITA, I.; MAZZOBRE, M. F.; CORTI, H. R.; LONGINOTTI, M. P. Revisiting the glass transition temperature of water–glycerol mixtures in the bulk and confined in mesoporous silica. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 23, p. 17018–17025, 2021.
26. SILVA, T.; PARREIRA, F. Reflexões sobre a importância da experimentação no ensino da Química no Ensino Médio. *Revista Tecnia*, v. 7, n. 2, p. 1–10, 2022.
27. PEREIRA, L.; SAMPAIO, F. A experimentação no ensino de Química durante a educação básica no Brasil: reflexões de uma revisão da literatura. *Revista Debates em Ensino de Química*, v. 7, n. 2, p. 1–15, 2021.
28. GONÇALVES, R.; JAPPE, A. A construção do conhecimento químico por meio do uso da metodologia de experimentação investigativa. *Revista Debates em Ensino de Química*, v. 6, n. 1, p. 1–12, 2020.