

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE DOUTORADO EM QUÍMICA**

ERIKA CARNEIRO RIQUEZA

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE COPOLÍMEROS
RETICULADOS À BASE DE ACRILONITRILA PARA
REMOÇÃO DE METAIS PESADOS**

Rio de Janeiro

2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

ERIKA CARNEIRO RIQUEZA

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE COPOLÍMEROS RETICULADOS À
BASE DE ACRILONITRILA PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Química do Instituto Militar de Engenharia como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências em Química.

Orientador: Prof. Alcino Palermo de Aguiar – D. Sc.

Co-orientador: Prof. Luiz Claudio de Santa Maria– D.Sc.

Rio de Janeiro

2007

c2007

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor (es) e do(s) orientador(es).

P436c	Riqueza, Erika Carneiro Modificação química de copolímeros reticulados à base de acrilonitrila para remoção de metais pesados / Erika Carneiro Riqueza – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2007. 229 p.:il.,graf.,tab. Tese (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2007. 1. Polímeros 2. Metais pesados I. Título. II. Instituto Militar de Engenharia. CDD 621.3678
-------	---

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

ERIKA CARNEIRO RIQUEZA

**MODIFICAÇÃO QUÍMICA DE COPOLÍMEROS RETICULADOS À
BASE DE ACRILONITRILA PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Química do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Química.

Orientador: Prof. Alcino Palermo de Aguiar – D. Sc.

Co-orientador: Prof. Luiz Cláudio de Santa Maria – D.Sc

Aprovada em 5 de julho de 2007 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. Alcino Palermo de Aguiar – D. Sc. - IME – Presidente

Prof. Luiz Claudio de Santa Maria – D.Sc. - IQ / UERJ

Prof.^a Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco - D.Sc. – IMA/UFRJ

Prof. Marcos Antonio da Silva Costa - D.Sc - IQ / UERJ

Prof. Fábio Cano Bicalho - D.Sc. - IME

Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges - D.Sc. - IME

Rio de Janeiro

2007

Dedico esta Tese, com Amor e
Admiração, aos meus Pais Edson e
Alzira Riqueza

AGRADECIMENTOS

Principalmente a Deus, pois sem ele não teria chegada nem perto.

Aos meus pais queridos, que eu não sei como agradecer. Todos os momentos dedicados a mim, a minha formação. A preocupação, a ansiedade, mas sempre com a certeza de que eu iria conseguir de qualquer forma. Obrigada meus pais, pelo amor, pelo carinho por tudo que vocês são. Nada que eu faça poderia se igualar ao agradecimento que tenho por ter vocês como meus pais.

À minha irmã querida que tanto me ajudou, me aconselhando, me passando paz, me fazendo rir. No treinamento das apresentações... Quantas vezes você assistiu a proposta de Tese e o exame de qualificação????

Ao Cassitos pelo carinho, amor, atenção, ombro amigo, pela companhia até tarde formatando Tese, ao churros na praia.... Se não surtei, foi graças a você..... tantas coisas!!!!

À minha amiga e irmã por opção, amiga para todas as horas, Aninha, obrigada por existir.

Ao Prof. Alcino P. de Aguiar pelo apoio, orientação e amizade nesse convívio de sete anos.

Ao Prof. Luiz Cláudio de Santa Maria pelos inúmeros esclarecimentos e paciência.

À Moniquinha pela amizade, carinho e incentivos desde a graduação.

À todos os professores do Departamento pelas inúmeras vezes que me ajudaram no meu crescimento profissional. Agradeço aos professores Luiz, Figueroa, Wilma, Victor , Nídia e Lin.

À amiga Angela pelo convívio, confidências, estudo, pela amizade de sempre.

Aos meus amigos de pizzaria, de bate papo Químico e bobagens, de discussão, Zanio e Cap. Marquinhos. Obrigadas pelas boas risadas. Muitas saudades sempre!!!

A minha coisa rica da mama, meu amigo Rodrigo, que me fiz rir, em momentos que só queria chorar.

À amiga Sandrinha, apesar de longe, obrigada pela companhia e o carinho nos momentos difíceis.

Aos amigos do “passado” Tales, Maurinho, Renatinha, Helena, Jaqueline, Adriana, Nadja, Ten Taschetto, Inês, Cléia entre tantos outros que deixaram saudades no IME (oh saudosismo!!!).

Aos amigos do presente Martinha, Claudinha, Luciano, Juliana, Katheline.

Aos amigos do “futuro” Giselia, Élson, Raquel, Gisele e Amanda.

À Bia (IMA/UFRJ) pela disponibilidade e paciência na realização MO. Ao Riehl (IQ/UFRJ) pelas inúmeras e urgentes análises de absorção atômica. Ao Joel (IME) pelas análises de MEV.

Aos funcionários Gil, Ten. Rezende, Beth, Mara, Corrêa, sem eles ficaria impossível fazer o curso. Em especial, agradeço ao Tonelli pelo apoio, principalmente no final do curso.

Quem deseja aspirar o perfume das rosas deve aprender a lidar com os espinhos.

Quem quer trilhar por estradas limpas, tem que retirar as pedras do caminho.

Nenhum obstáculo deve impedir sua marcha para a conquista de dias melhores.

Desistir, jamais!

(Autor desconhecido)

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	11
LISTA DE FIGURAS.....	16
LISTA DE SIGLAS.....	19
1. INTRODUÇÃO.....	22
1.1. A crise ambiental e a água.....	22
1.2. Poluição aquática por metais pesados.....	23
1.3. Resinas de troca iônica.....	28
1.4. Resinas quelantes.....	30
1.4.1. Definições e características.....	30
1.4.2. Síntese e morfologia.....	32
1.5. Resinas quelantes para remoção de metais pesados.....	34
1.6. Copolímeros à base de acrilonitrila.....	39
1.7. Resinas modificadas à base de acrilonitrila.....	44
1.8. Modificação química por meio de aminólise de materiais à base de acrilonitrila.....	45
1.8.1. Reações utilizando hidrazina.....	46
1.8.2. Reações utilizando aminas.....	52
1.9. Hidrólise básica de copolímeros à base acrilonitrila.....	61
1.10. Objetivo.....	64
2. MATERIAS E MÉTODOS.....	65
2.1. Reagentes químicos.....	65
2.2. Equipamentos utilizados.....	66
2.3. Síntese dos copolímeros à base de acrilonitrila e divinilbenzeno.....	66
2.4. Modificação química utilizando hidrazina.....	69
2.4.1. Reações com sais de hidrazina.....	69
2.4.2. Reações com hidrazina hidratada.....	70
2.5. Modificação química com etilenodiamina.....	72
2.6. Reações de hidrólise.....	72

2.7.	Caracterização dos copolímeros.....	74
2.7.1.	Espectroscopia na região do infravermelho.....	74
2.7.2.	Análise elementar.....	74
2.7.3.	Microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.....	75
2.7.4.	Determinação da densidade aparente.....	75
2.7.5.	Determinação de área específica, diâmetro médio de poro e volume de poros.....	76
2.7.6.	Determinação inchamento em solventes.....	76
2.7.7.	Análise termogravimétrica (TGA).....	77
2.8.	Extração de íons metálicos.....	77
2.8.1.	Preparação das soluções de íons metálicos.....	77
2.8.2.	Processo de extração.....	77
2.8.2.1	Estudo da variação de tempo.....	78
2.8.2.2	Estudo da variação de pH.....	78
3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
3.1.	Copolímeros não modificados.....	79
3.1.1.	Síntese e caracterização.....	79
3.1.2.	Influência dos diluentes na incorporação de acrilonitrila nos copolímeros de ACR/DVB.....	81
3.1.3.	Influência do tipo de eletrólito na incorporação de acrilonitrila nos copolímeros de ACR/DVB.....	82
3.1.4.	Influência dos tipos de diluentes na porosidade dos copolímeros de ACR/DVB.....	83
3.1.4.1	Determinação de área específica, diâmetro médio e volume de poro	84
3.1.4.2	Densidade aparente.....	86
3.1.4.3	Microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura.....	87
3.1.4.4	Determinação inchamento em solventes.....	91
3.1.5	Estabilidade térmica dos copolímeros.....	94
3.2	Modificação química dos copolímeros.....	98
3.2.1	Resinas modificadas por hidrazina.....	98
3.2.1.1	Reações utilizando sais de hidrazina.....	98
3.2.1.2	Reações utilizando hidrazina hidratada.....	112

3.2.3	Reações de hidrólise de copolímeros à base de acrilonitrila.....	129
3.3	Influência da reação de modificação nos copolímeros.....	135
3.4	Extração de metais pesados.....	141
3.4.1	Processo extrativo de chumbo.....	142
3.4.1.1	Processo extrativo utilizando copolímeros HZ.....	142
3.4.1.2	Processo extrativo utilizando copolímeros ET.....	145
3.4.1.3	Processo extrativo utilizando copolímeros HD.....	149
3.4.2	Processo extrativo de cobre.....	154
3.4.2.1	Processo extrativo utilizando copolímeros ET.....	154
3.4.2.2	Processo extrativo utilizando copolímeros HD.....	157
3.4.3	Processo extrativo de cádmio.....	158
3.4.3.1	Processo extrativo utilizando copolímeros ET.....	158
3.4.3.2	Processo extrativo utilizando copolímeros HD	159
3.4.4	Investigação do perfil extrativo dos copolímeros modificados com etilenodiamina frente aos cátions Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2}	161
3.4.5	Ensaio preliminares de efluente industrial.....	162
4	CONCLUSÕES.....	165
5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	167
6.	ANEXO.....	178

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 1.1	Danos causados pela contaminação por metais pesados	24
FIG. 1.2	Grupo ativo na resina Kelex-100	35
FIG. 1.3	Sorção de cádmio em função de pH (○) resina sulfônica e (□) resina iminodiacético.....	36
FIG. 1.4	Obtenção da resina com grupo amidoxima.....	37
FIG. 1.5	Rota sintética da modificação química da XAD-4 para a introdução do grupo aminobenzóico	37
FIG. 1.6	Rota sintética para a obtenção da resina contendo o grupo bis(2-benzimidazolilmetil)amina.....	38
FIG. 1.7	Capacidade de troca (mmol g^{-1}) da resina para diferentes metais	39
FIG. 1.8	Equilíbrio tautomérico poli(imina)/poli(enamina).....	42
FIG. 1.9	Esquema resumido dos processos de degradação térmica	42
FIG. 1.10	Principais produtos da degradação térmica.....	43
FIG. 1.11	Mecanismo de termólise e termooxidação	43
FIG. 1.12	Rota sintética de obtenção da poliacrilonitrila modificada com 2-amino-tiazolina	45
FIG. 1.13	Formação da amidrazona seguida da hidrólise	47
FIG. 1.14	Formação da hidrazidina	47
FIG. 1.15	Formação do 4-N-amino-1,2,4-triazol	47
FIG. 1.16	Aminólise dos grupos nitrilas usando hidrazina/ iodeto de tioureiaetil....	48
FIG. 1.17	Influência do grau de reticulação na modificação química com hidrazina	48
FIG. 1.18	Influência da reticulação na modificação: copolímeros com 15, 8 e 2% de reticulação modificados com hidrazina hidratada	49
FIG. 1.19	Rota sintética de obtenção da resina quelante poli(acrilamidrazona-hidrazida).....	50
FIG. 1.20	Influência do pH na remoção de íons metálicos	50
FIG. 1.21	A rota sintética de obtenção da resina modificada com 2,4-dinitrofenilhidrazina	51
FIG. 1.22	Formação derivados N-amido a partir de polímeros de acrilonitrila.....	52
FIG. 1.23	Modificação do copolímero à base de acrilonitrila com etilenodiamina ..	53

FIG. 1.24	Influência do tempo reacional na aminólise.....	54
FIG. 1.25	Efeito da água na mistura reacional no teor de nitrogênio (curva 1) e no teor de grupos amino no polímero (curva 2). Abscissa: Relação molar água/ACR; ordenada esquerda: teor de nitrogênio; ordenada direita: teor de grupo amino (mmol NH ₂ /g polímero)	55
FIG. 1.26	Processo de hidrólise dos grupos nitrilas	55
FIG. 1.27	Aminólise da fibra à base de acrilonitrila com dietilenotriamina.....	55
FIG. 1.28	Efeito da variação de pH da solução na adsorção de íons chumbo e cobre.....	56
FIG. 1.29	Modificação química da PAN.....	57
FIG. 1.30	O efeito do pH na adsorção competitiva de Ag ¹⁺ (a) e Ni ²⁺ (b) na fibra modificada	58
FIG. 1.31	O efeito do pH na adsorção competitiva de Cu ²⁺ (a) e Zn ²⁺ (b) na fibra modificada	58
FIG. 1.32	Influência da reticulação no grau de modificação dos copolímeros com ETD.....	60
FIG. 1.33	Espectro de infravermelho (1) copolímero modificado com etilenodiamina; (2) copolímero original	60
FIG. 1.34	Formação de polimina	62
FIG. 1.35	Microscopia eletrônica associado a raio-x das resinas carboxílicas: (A) Amberlite IRC-76 após contato de 3h com solução de Fe(III), (B) Amberlite IRC-76 após contato de 48h com solução de Fe(III), (C) Amberlite IRC-86 após contato de 48 horas com solução de Fe(III).....	63
FIG. 2.1	Sistema de polimerização em suspensão aquosa.....	67
FIG. 3.1	Esquema da reação de obtenção do copolímero de ACR/DVB	79
FIG. 3.2	Espectro de infravermelho dos copolímeros sintetizados.....	81
FIG. 3.3	Micrografias óticas das pérolas de copolímeros à base de acrilonitrila. Aumento:35x.....	88
FIG. 3.4	Micrografias eletrônicas de varredura das pérolas de copolímeros à base de acrilonitrila. Aumento:6000x.....	90
FIG. 3.5	MO copolímero E antes (A) e depois (B) do inchamento em heptano (aumento 60x).....	94
FIG. 3.6	Curvas de TG e DTG dos copolímeros E2a, E3 e E4.....	95

FIG. 3.7	Curvas de TG e DTG dos copolímeros E e E1	95
FIG. 3.8	Curvas de TG e DTG dos copolímeros E1 e E3.....	97
FIG. 3.9	Curvas de TG e DTG dos copolímeros E e E2a.....	97
FIG. 3.10	Curvas de TG e DTG dos copolímeros E2a e E2b.....	98
FIG. 3.11	Espectro de infravermelho: E e HZ7 (60 ⁰ C/72h).....	100
FIG. 3.12	Espectro de infravermelho: E2a e HZ9 (60 ⁰ C/72h).....	101
FIG. 3.13	Espectros de infravermelho: E2a, HZ10 – 24h e HZ10– 72h (25 ⁰ C)	102
FIG. 3.14	Espectros de infravermelho: E2a, HZ11 – 24h e HZ11– 72h (50 ⁰ C)	103
FIG. 3.15	Espectros de infravermelho: E3, HZ12 – 24h, HZ12 – 72h	103
FIG. 3.16	Espectros de infravermelho: B1– 25 ⁰ C, B2 – 65 ⁰ C, B3 - 95 ⁰ C	104
FIG. 3.17	Espectro de infravermelho: B3 (95 ⁰ C/24h) e B3_HCl.....	105
FIG. 3.18	Produto de hidrólise básica	105
FIG. 3.19	Espectro de infravermelho: HZ13– 5mL e HZ14 – 10 mL.....	106
FIG. 3.20	Espectro de infravermelho: HZ15 –24h, HZ16 – 48h e HZ17 – 72h.....	107
FIG. 3.21	Espectros de infravermelho: HZ18 –25 ⁰ C, HZ19 – 65 ⁰ C e HZ20 – 95 ⁰ C	108
FIG. 3.22	Espectros de infravermelho: HZ21 – 1/1, HZ22 – 1/2 e HZ23 – 1/3	109
FIG. 3.23	RMN ¹³ C do copolímero HZ23 modificado com hidrazina (*: bandas laterais).....	110
FIG. 3.24	Espectros de infravermelho: HZ24 – pH = 12 e HZ25 – pH=9	111
FIG. 3.25	Produto multifuncionalizado obtido nas reações com dicloridrato de hidrazina	111
FIG. 3.26	Espectro de infravermelho: PAN e HZ_PAN	112
FIG. 3.27	Espectro de infravermelho: E3, HZ26 e HZ27	113
FIG. 3.28	Espectro de infravermelho: E3 e HZ28.....	114
FIG. 3.29	Espectro de infravermelho: E3 e HZ28.....	115
FIG.3.30	Espectro de infravermelho: E2a, B3 (hidrólise básica), HZ23 (NH ₂ NH ₂ .2HCl) e HZ26 (NH ₂ NH ₂ .H ₂ O).....	116
FIG. 3.31	Estrutura provável do produto obtido pela reação com hidrazina hidratada	117
FIG. 3.32	Espectro de infravermelho da PAN e ET_PAN.....	119
FIG. 3.33	Produto obtido por aminólise–hidrólise.....	119
FIG. 3.34	Espectro de infravermelho: E2a, ET01 e ET02.....	121

FIG. 3.35	Espectros de infravermelho: ET05 e ET04	122
FIG. 3.36	Espectros de infravermelho dos copolímeros: E2a, ET04, ET02, ET03	123
FIG. 3.37	Espectros de infravermelho dos copolímeros: E2b, ET06 (120 ⁰ C) e ET07 (140 ⁰ C)	124
FIG. 3.38	Espectros de infravermelho dos copolímeros: E3, ET08 e ET09	125
FIG. 3.39	Espectros de infravermelho dos copolímeros: E4, ET10 e ET11	126
FIG. 3.40	Espectros de infravermelho dos copolímeros: ET10, ET08, ET06 e ET02	127
FIG. 3.41	Provável produto obtido pela modificação dos copolímeros com 1,2- etilenodiamina.....	128
FIG. 3.42	Espectro de infravermelho: HD01	130
FIG. 3.43	Espectros de infravermelho: HD01 e HD01_HCl.....	130
FIG. 3.44	Espectros de infravermelho: HD01(5 H ₂ O/0 MeOH) e HD02 (5 H ₂ O/0 MeOH)	132
FIG. 3.45	Espectros de infravermelho: E3, HD03 (5 H ₂ O/0 MeOH) e HD04 (4 H ₂ O /1 MeOH)	132
FIG. 3.46	Espectro de infravermelho: E2b e HD05	134
FIG. 3.47	Espectros de infravermelho: E4 e HD06.....	134
FIG. 3.48	Espectros de infravermelho: E e HD08.....	135
FIG. 3.49	Espectros de infravermelho: E1 e HD10.....	135
FIG. 3.50	Micrografias óticas dos copolímeros modificados: (A) ET02 e (B) HD02.....	140
FIG. 3.51	Micrografias eletrônicas de varredura dos copolímeros modificados: (A) ET02 e (B) HD02	141
FIG. 3.52	Influência do tempo na remoção de Pb ²⁺	143
FIG. 3.53	Influência do pH na remoção de Pb ²⁺	144
FIG. 3.54	Influência do tempo na extração de Pb(II)	146
FIG. 3.55	Influência da temperatura reacional dos copolímeros modificados na extração de Pb(II)	148
FIG. 3.56	Influência do pH na extração de Pb(II)	149
FIG. 3.57	Influência da concentração na extração de Pb(II).....	151
FIG. 3.58	Influência do pH na extração de Pb(II)	152
FIG. 3.59	Espectro de infravermelho: HD02_Pb e HD02	153

FIG. 3.60	Influência do pH na extração de Cu(II)	155
FIG. 3.61	Influência do pH na extração de Cu(II)	158
FIG. 3.62	Influência do pH na extração de Cd(II)	159
FIG. 3.63	Extração de Cd(II) em pH=5,6	160
FIG. 3.64	Comparação entre os processos extrativos de Pb(II), Cu(II) e Pb(II) ..	161

LISTA DE TABELAS

TAB. 1.1	Valores máximos para águas doces de classe 1.....	24
TAB. 1.2	Concentração de metais pesados nos Rios do Rio de Janeiro.....	28
TAB. 1.3	Influência do pH na forma do grupo funcional da Kelex-100.....	36
TAB. 1.4	Resultados de extração empregando resina XAD-4 funcionalizada.....	38
TAB.1.5	Tipos de grupos\ funcionais usados no processo de extração de íons metálicos.....	40
TAB. 1.6	Capacidade de sorção da resina quelante.....	45
TAB. 1.7	Resinas quelantes suportadas em materiais à base de acrilonitrila.....	46
TAB. 1.8	Bandas do espectro de IV da resina pura e impregnada com Cr(III).....	51
TAB. 1.9	Resultados obtidos na extração Au, Ru, In, Bi e Ga.....	52
TAB. 1.10	Características dos copolímeros sintetizados à base de ACR e MAN.....	53
TAB. 1.11	Sorção de Cu(II) em resinas com grupos guanidil (pH=5 / 0,05 M).....	54
TAB. 1.12	Quantificação dos grupos amino no polímero.....	54
TAB. 1.13	Propriedades de alguns metais.....	57
TAB. 2.1	Lista de reagentes.....	65
TAB. 2.2	Parâmetros de síntese dos copolímeros à base de acrilonitrila.....	67
TAB. 2.3	Quantidades de reagentes utilizadas nas sínteses dos copolímeros.....	68
TAB. 2.4	Condições reacionais das reações com sulfato de hidrazina.....	70
TAB. 2.6	Condições reacionais das reações com hidrazina hidratada.....	70
TAB. 2.5	Condições reacionais das reações com dicloridrato de hidrazina.....	71
TAB. 2.7	Condições reacionais das reações com etilenodiamina.....	73
TAB. 2.8	Condições reacionais das reações de hidrólise.....	73
TAB. 3.1	Relação percentual dos diluentes dos copolímeros.....	80
TAB. 3.2	Principais bandas dos espectros de infravermelho dos copolímeros.....	80
TAB. 3.3	Teor de nitrogênio dos copolímeros não modificados.....	82
TAB. 3.4	Teor de nitrogênio dos copolímeros não modificados.....	83
TAB. 3.5	Valores de parâmetros de solubilidade de Hildebrand.....	85
TAB. 3.6	Valores de área específica (S), diâmetro médio de poro (\bar{D}) e volume de poro (\bar{V}_p).....	85
TAB. 3.7	Resultados de densidade aparente (d_A).....	87
TAB. 3.8	Parâmetros de solubilidades de solventes do Gl.....	92

TAB. 3.9	Grau de inchamento (GI).....	92
TAB. 3.10	Principais bandas no espectro de infravermelho dos copolímeros.....	99
TAB. 3.11	Percentual de nitrogênio e grau de inchamento dos copolímeros originais E2a e E3.....	101
TAB. 3.12	Condições reacionais das reações HZ13 e HZ14.....	106
TAB. 3.13	Condições reacionais das reações HZ15, HZ16 e HZ17.....	107
TAB. 3.14	Condições reacionais das reações HZ18, HZ19 e HZ20.....	108
TAB. 3.15	Condições reacionais das reações HZ21, HZ22 e HZ23.....	109
TAB. 3.16	Condições reacionais das reações HZ24 e HZ25.....	110
TAB. 3.17	Condições reacionais das reações HZ26 e HZ27.....	113
TAB. 3.18	Resultados de análise elementar para os copolímeros HZ26 e HZ27....	114
TAB. 3.19	Resultados de análise elementar para o copolímero HZ28.....	115
TAB. 3.20	Análise de CHN dos produtos formados (valores aproximados).....	116
TAB. 3.21	Principais bandas referentes à ET_PAN.....	118
TAB. 3.22	Teores de CHN, obtidos por análise elementar.....	119
TAB. 3.23	Grau de inchamento em etilenodiamina.....	120
TAB. 3.24	Condições reacionais de modificação com etilenodiamina.....	120
TAB. 3.25	Resultados de análise elementar para os copolímeros modificados a partir de E2a.....	123
TAB. 3.26	Resultados de análise elementar E2b, ET06 e ET07.....	125
TAB. 3.27	Resultados de análise elementar de E3, ET08 e ET09.....	125
TAB. 3.28	Resultados de análise elementar para os copolímeros modificados a partir de E4.....	126
TAB. 3.29	Resultados de análise elementar de ET10, ET08, ET06 e ET02.....	127
TAB. 3.30	Resultados de análise elementar de ET06 e ET08.....	128
TAB. 3.31	Condições reacionais das reações de hidrólise básica dos copolímeros	129
TAB. 3.32	Grau de inchamento dos copolímeros nos solventes.....	131
TAB. 3.33	Resultados de análise elementar para os copolímeros:HD02 e HD04...	133
TAB. 3.34	Resultados de análise elementar: HD06 e HD0.7.....	135
TAB. 3.35	Extração de Pb(II) com variação de concentração e tempo de contato	142
TAB. 3.36	Influência do pH na extração de Pb(II).....	144
TAB. 3.37	Copolímeros selecionados para o processo de extração.....	145

TAB. 3.38	Influência do tempo de contato na extração de Pb(II).....	146
TAB.3.39	Influência da temperatura reacional dos copolímeros modificados na extração de Pb(II).....	147
TAB. 3.40	Influência do pH na extração de Pb(II).....	148
TAB. 3.41	Teor de oxigênio nos copolímeros modificados.....	150
TAB. 3.42	Influência do tempo de contato na extração de Pb(II).....	150
TAB. 3.43	Influência da concentração na extração de Pb(II).....	151
TAB. 3.44	Influência do pH na extração de Pb(II).....	152
TAB. 3.45	Copolímeros selecionados para o processo de extração.....	154
TAB. 3.46	Influência do pH na extração de Cu(II).....	155
TAB.3.47	Influência da temperatura reacional dos copolímeros modificados na extração de Pb(II).....	156
TAB. 3.48	Influência do pH na extração de Cu(II).....	157
TAB. 3.49	Influência do pH na extração de Cd(II).....	159
TAB. 3.50	Influência da concentração na extração de Cd(II).....	160
TAB. 3.51	Comparação entre os processos extrativos de Pb(II), Cu(II) e Pb(II)...	161
TAB. 3.52	Resultados da análise por espectrometria de emissão atômica do efluente industrial.....	163
TAB. 3.53	Remoção dos íons pelas resinas modificadas.....	163

LISTA DE SIGLAS

A	anisol
Ac	acetato de etila
ACR	acrilonitrila
DVB	divinil-benzeno
ET	Copolímeros modificados com etilenodiamina
FTIR	espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier
H	heptano
HD	Copolímeros modificados por hidrólise
HEC	2-hidroxietilcelulose
HEP	heptano
HZ	copolímero modificado com hidrazina
MeOH	metanol
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MO	microscopia ótica
T	tolueno
$t^{1/2}$	tempo de meia-vida
TOL	tolueno
vazo 67	2, 2' – azobis (2 metil butanonitrila)

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados copolímeros a base de acrilonitrila (ACR), divinilbenzeno (DVB) utilizando a técnica de polimerização em suspensão aquosa. Na copolimerização dos monômeros, a polaridade do diluente foi modificada, sendo empregado heptano, tolueno, anisol e acetato de etila como solventes puros ou mistura. Foi observado que o tipo de diluente é determinante na incorporação da acrilonitrila e na porosidade do copolímero sintetizado. A composição da fase aquosa (gelatina, 2-hidroxietilcelulose) foi mantida constante em todas as reações. A variação do eletrólito utilizado (fosfato ou cloreto de sódio) na fase aquosa proporcionou diferentes teores de nitrogênio. As características morfológicas dos copolímeros não modificados foram verificadas por meio de densidade aparente, grau de inchamento, área específica, diâmetro e volume de poros, microscopia ótica e eletrônica. A incorporação da acrilonitrila foi acompanhada por análises elementar (CHN) e de infravermelho. Os copolímeros foram modificados com hidrazina ou 1,2-etilenodiamina, sendo investigados diferentes parâmetros reacionais, tais como: tempo reacional, pH, solvente, temperatura, entre outros. Os copolímeros foram caracterizados por FTIR e análise elementar. As análises da estrutura porosa, após a modificação química, foram conduzidas com o objetivo detectar possíveis alterações na estrutura porosa durante o processo de modificação, não sendo verificada nenhuma alteração. Durante o processo de modificação foi observada a ocorrência de hidrólise básica das unidades de acrilonitrila como uma reação paralela, sendo observada durante as reações entre o copolímero com hidrazina ou com 1,2-etilenodiamina. A capacidade de remoção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) foi avaliada para todos os copolímeros modificados (aminólise – hidrazina e 1,2-etilenodiamina e hidrólise). Nos ensaios de extração, parâmetros como pH, tempo de contato e concentração foram investigados. Os resultados obtidos mostraram que o pH da solução apresenta grande influência na adsorção de todos os metais estudados. Nos copolímeros modificados com hidrazina e etilenodiamina, foi observado a adsorção máxima em pH 5,6. Para os copolímeros hidrolisados a variação não foi determinante na extração, nas condições estudadas. Os copolímeros modificados com do copolímero à base de acrilonitrila com hidrazina ou 1,2-etilenodiamina apresentaram capacidade de adsorção de Cu(II) > Pb(II) > Cd(II), sendo os principais fatores determinantes, o número de coordenação, o raio metálico e a eletronegatividade. Os copolímeros hidrolisados não apresentaram seletividade, sendo eficientes em concentração altas, para todos os metais. O copolímero hidrolisado foi utilizado na remoção de Pb(II) de um efluente industrial, sua eficiência foi de 96% mesmo na presença de outros íons metálicos.

ABSTRACT

In this work, copolymers based on acrylonitrile (ACR) and divinylbenzene (DVB) were synthesized by aqueous suspension polymerization using heptane, toluene, anisole and ethyl acetate or their mixtures as diluents of different polarities. It was observed that the type of diluent was determinant in the incorporation of acrylonitrile and in the porosity of the synthesized polymer. The aqueous phase composition (gelatin, 2-hydroxyethylcellulose) was kept constant in all reactions. Two different electrolytes (phosphate and sodium chloride) causes two different nitrogen concentrations. The non-modified copolymers were characterized by apparent density, swelling grade, specific superficial area, diameter and pore volume, optic and electronic microscopy (determination of porosity). The incorporation of acrylonitrile was observed by elemental analysis (CHN) and by infrared spectroscopy. Thermic degradation was also investigated. With the aim of obtaining chelating resins, the synthesized copolymers were modified by the reaction of the copolymer based on acrylonitrile and divinylbenzene with hydrazine or ethylenediamine. Different reaction parameters such as reaction time, pH, solvent and temperature were investigated. Copolymers were characterized by the relative intensity of the infrared spectrum bands related to the synthesized groups and by elemental analysis. Analysis of the porous structure was performed with the aim to investigate possible physical damage during the modification process, no structural modification was observed. Basic hydrolysis of acrylonitrile units used to occur as a secondary chemical reaction being investigated during the reactions process with hydrazine or ethylenediamine. Cu(II), Cd(II) and Pb(II) removal capacity of the modified copolymers (with hydrazine, ethylenediamine and by hydrolysis) was also investigated. In the extraction assays, different parameters (pH and time of contact) had been investigated. In copolymers modified with hydrazine and ethylenediamine, the results showed that pH of the solution presents great influence in the adsorption of all studied metals (maximum adsorption in pH 5,6). In copolymers modified by hydrolysis, the extraction capacity did not improve in the studied conditions. From the infrared analysis, it is concluded that amide groups didn't participate of the extraction process. The adsorption properties of the copolymers modified with ethylenediamine groups were studied. The order of the polymer sorbents toward sorption was Cu(II)>Pb(II)>Cd(II) probably determined by the coordination number, metallic radius and electronegativity. The hydrolyzed copolymers didn't exhibit selectivity towards any of the metallic ions, being efficient in high concentrations in all tests. The hydrolyzed copolymer was tested for Pb(II) extraction from an industrial effluent and its efficiency was 96% even in the presence of another ions.

1. INTRODUÇÃO

1.1. A CRISE AMBIENTAL E A ÁGUA

De uma maneira simplificada, pode-se afirmar que a crise ambiental está relacionada a três aspectos interligados: a população, os recursos naturais e a poluição. O nível de qualidade de vida do planeta dependerá do equilíbrio entre esses três aspectos.

A população mundial tem apresentado um crescimento anual de 1,3%. Dentro dessa perspectiva, cabe questionar até quando os recursos naturais serão suficientes para sustentar essa população (BRAGA, 2002).

A poluição surge então, de uma forma geral, como resultado da utilização descontrolada dos recursos naturais pela população. A poluição é uma alteração indesejável nas propriedades físicas, químicas ou biológicas da atmosfera, litosfera ou hidrosfera, o que pode causar danos à saúde, à sobrevivência ou às atividades dos seres vivos (BRAGA, 2002).

O aumento populacional provoca uma elevação do uso dos recursos naturais, e conseqüentemente, o aumento da poluição. A humanidade precisa ter a capacidade de alcançar o desenvolvimento sustentável, isto é, garantir que o desenvolvimento satisfaça as necessidades do presente, sem comprometer a capacidade das gerações futuras de atender às suas próprias necessidades.

Sabendo-se que a água ocupa dois terços da superfície da Terra, é difícil acreditar que é necessário se preocupar com a escassez de água potável. Num total de 1,4 bilhão de quilômetros cúbicos de água, apenas uma pequena fração pode ser utilizada, 2,5%. Dessa pequena parte, dois terços encontram-se confinados nas calotas polares e no gelo eterno das montanhas. O restante encontra-se no subsolo. Como resultado, a água pronta para utilização e de fácil captação está nos rios e lagos, num total de 90 mil quilômetros cúbicos (QUADRADO, 2003).

A população humana já soma 6 bilhões e segue aumentando. O consumo de água também cresce, em ritmo acelerado. Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), o crescimento do uso da água foi mais do que o dobro do aumento

populacional no século passado, de maneira que, hoje, se consome metade do estoque disponível. Os problemas desse uso indiscriminado já começaram, por uma razão simples: distribuição desigual. De acordo com a ONU, 1,1 bilhão de pessoas, em torno de um sexto da população mundial, vive sem água de boa qualidade. O Brasil é um exemplo de que ter água não basta. Apesar de ser uma das maiores potências hídricas do planeta, há muita gente vivendo situação de seca. Atualmente, 31 países sofrem com sérios problemas de escassez, especialmente no Oriente Médio, no norte da África e no sul da Ásia (QUADRADO, 2003).

1.2. POLUIÇÃO AQUÁTICA POR METAIS PESADOS

Os principais tipos de poluentes aquáticos podem ser: poluentes orgânicos biodegradáveis, poluentes orgânicos recalcitrantes, nutrientes, organismos patogênicos, sólidos em suspensão, calor e metais pesados (BRAGA, 2002).

Entretanto, dentre os poluentes citados, a poluição gerada por organoclorados e metais pesados é a causa de um dos mais sérios problemas na área ambiental, gerando muitas conseqüências negativas de caráter sanitário, ecológico, social e econômico (CLARISSE, 1999). A FIG 1.1 mostra os principais danos causados no ser humano devido à contaminação por metais pesados (O DIA ONLINE, 2004).

As emissões de metais pesados constituem um perigo muito acentuado, pois o comportamento dos mesmos em águas e sedimentos ainda não pode ser controlado na prática. Além disso, as intoxicações por metais pesados se desenvolvem lentamente e, muitas vezes, só podem ser identificadas claramente após anos ou décadas (FELLENBERG, 1980).

A expressão "metal pesado" se aplica aos elementos que têm peso específico maior que 5g/cm^3 ou que possuem um número atômico maior que 20. A expressão engloba metais, e mesmo não metais, como selênio. Trata-se, portanto, de um conjunto muito heterogêneo de elementos (MALAVOLTA, 1994).

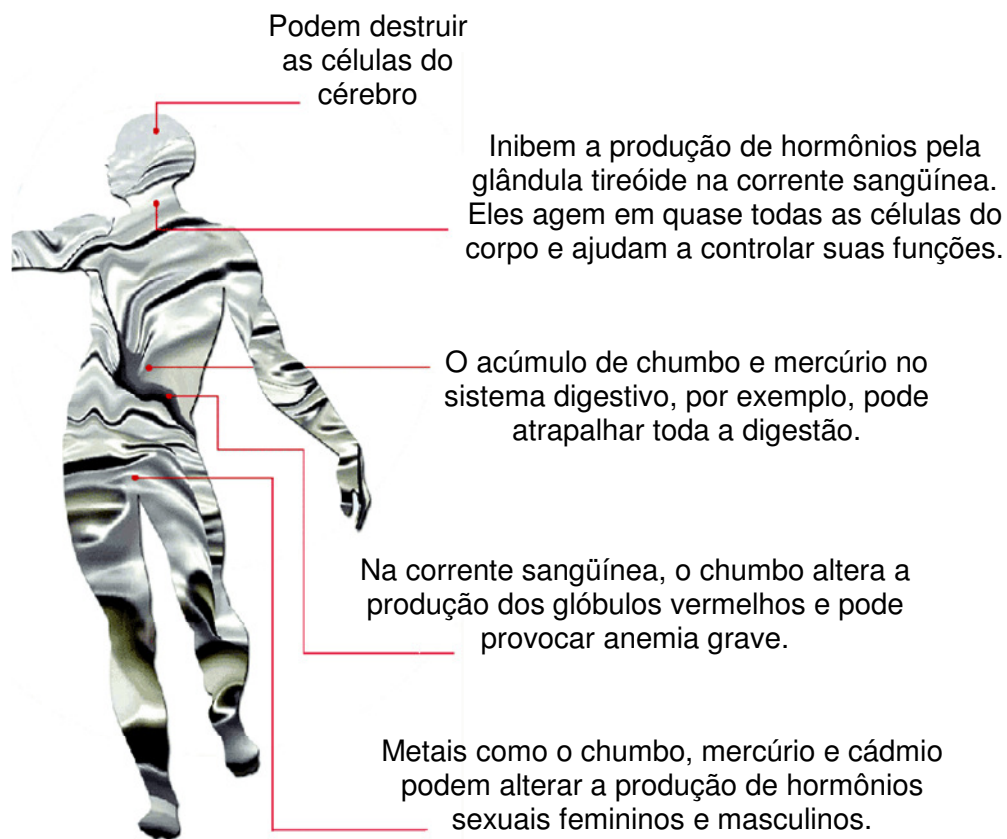


FIG. 1.1 - Danos causados pela contaminação por metais pesados

Os teores máximos de impurezas permitidos na água são estabelecidos em função do seu uso, constituindo os padrões de qualidade, que são fixados por entidades públicas. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, regulamentou pela resolução N° 357 de 17 de março de 2005, a quantidade máxima permitida de diversos metais (TAB. 1.1) (CONAMA, 2005).

TAB. 1.1 – Valores máximos para águas doces de classe 1

Elemento	Valor máximo	Elemento	Valor máximo
Arsênio total	0,01 mg/L As	Zinco total	0,18 mg/L Zn
Bário total	0,7 mg/L Ba	Manganês total	0,1 mg/L Mn
Cádmio total	0,001 mg/L Cd	Mercúrio total	0,0002 mg/L Hg
Chumbo total	0,01mg/L Pb	Níquel total	0,025 mg/L Ni
Cobre dissolvido	0,009 mg/L Cu	Prata total	0,01 mg/L Ag
Cromo total	0,05 mg/L Cr	Selênio total	0,01 mg/L Se

As principais fontes de poluição por metais pesados nos recursos hídricos são os dejetos provenientes de galvanoplastia, metalurgia, curtumes, indústrias têxteis, de celulose e papel, tintas e vernizes, explosivos, corantes, entre outras. A presença de metais pesados nas águas reduz a capacidade autodepurativa dessas, pois exercem ação tóxica sobre os microorganismos que consomem materiais orgânicos (CLARK, 1996; CLARISSE, 1999).

Dos poluentes inorgânicos, mercúrio, chumbo, cádmio e arsênio são os metais que apresentam maiores riscos ambientais devido ao uso intenso, toxicidade e ampla distribuição. (LAWS, 1993; BAIRD, 2002).

Quando o chumbo é lançado no meio ambiente, ele tem um longo tempo de residência comparado à maioria dos outros poluentes. Como resultado, ele tende a se acumular em solos e sedimentos, onde, devido à baixa solubilidade, pode permanecer acessível à cadeia alimentar e ao metabolismo humano por muito tempo. No entanto, assim como em todos os metais, a especiação é crítica quando se avalia a biodisponibilidade e a potencial ameaça ao meio ambiente. Dois estados de oxidação do chumbo, o +2 e o +4 são estáveis, mas na poluição o íon Pb^{+2} e seus compostos e complexos é determinante. Em geral, o íon +2 livre é mais tóxico do que complexos inorgânicos.

O chumbo é um dos metais tóxicos mais ubíquos existentes. Ele não tem função nutricional, bioquímica ou fisiológica conhecida, e visto que não há necessidade biológica demonstrada, e que ele é tóxico para a maioria dos organismos vivos, a principal preocupação no momento é em que dose o chumbo pode se tornar tóxico (GOYER, 1996). Os efeitos tóxicos do chumbo incluem distúrbios no sistema nervoso, anemia e síntese de hemoglobina diminuída, doença cardiovascular, além de distúrbios no metabolismo ósseo, na função renal e na reprodução.

O cádmio também é bioacumulativo e persistente no meio ambiente ($t^{1/2}$ de 10-30 anos). Ele é encontrado em água de superfície ou subterrânea como o íon +2 hidratado, ou como um complexo iônico com outras substâncias inorgânicas ou orgânicas. Quando presente em uma forma biodisponível, sabe-se que tanto organismos aquáticos quanto terrestres bioacumulam o cádmio. Estudos mostram acúmulo em animais aquáticos em concentrações centenas ou, até mesmo, milhares de vezes mais altas do que na água. Os fatores de bioconcentração relatados

variam de 113 a 18.000 para invertebrados e de 3 a 2.213 para peixes. Há, também, relatos de acúmulo de cádmio em gramíneas, cultivos alimentares, minhocas, aves, gado, cavalos.

O cádmio não tem função bioquímica ou nutricional, e é altamente tóxico para plantas e animais. Em humanos e animais, há fortes evidências de que o rim é o principal alvo da toxicidade do cádmio, após exposição por tempo prolongado. Além desses efeitos tóxicos, tem sido sugerido também um papel para o cádmio no desenvolvimento de hipertensão (alta pressão sangüínea) e doenças do coração. A exposição acentuada via oral pode resultar em sérias irritações no epitélio gastrointestinal, náusea, vômitos, salivação, dor abdominal, cólica e diarreia.

O cobre pode existir em águas naturais em forma dissolvida ou como o íon cúprico (+2) ou complexada com ânions inorgânicos ou ligantes orgânicos (como carbonatos, cloretos, ácidos húmicos ou fúlvicos). Pode também estar presente como precipitado insolúvel (ex. hidróxido, fosfato ou sulfeto) ou adsorvido a material particulado. O cobre é um dos elementos mais importantes e essenciais para plantas e animais. No entanto, se plantas e animais são expostos a concentrações elevadas de cobre, a bioacumulação pode ocorrer, com possíveis efeitos tóxicos.

O cobre é um nutriente essencial que é incorporado em uma série de sistemas de enzimas de animais e de plantas. Portanto, embora o cobre seja essencial para a boa saúde, uma dose única muito grande, ou a exposição crônica elevada pode ser prejudicial. A exposição oral a níveis elevados pode causar vômito, diarreia, cólica estomacal e náusea. O cobre é facilmente absorvido no estômago e no intestino delgado sendo altamente tóxico.

Um estudo amplo feito em 2000 pela Companhia de Pesquisas de Recursos Minerais (CPRM) indica que os principais rios do Estado do Rio de Janeiro estão em situação crítica. O estudo mostra altos índices de contaminação por metais pesados nos rios, entre eles, o rio Paraíba do Sul e seus afluentes, usados para a captação de água para abastecimento. A pesquisa analisou a água de 100 rios do Estado e verificou que 72 foram encontrados altos índices de chumbo, cádmio, cobre, zinco, alumínio e arsênio (CUNHA, 2000).

A situação pior é a do Rio Paraíba do Sul, de acordo com a análise dos técnicos do CPRM. As anomalias encontradas nesse rio são provocadas pela concentração

de indústrias químicas, metalúrgicas, de alimentos e de papel nos municípios de Barra Mansa, Resende e Volta Redonda, entre outras (CUNHA, 2000).

A pesquisa constatou graves problemas também em outros rios, tais como no Rio Portela, que deságua na Lagoa de Jacarepaguá (município do Rio de Janeiro), nas Lagoas de Saquarema e de Araruama. A Baía de Guanabara é outro ponto de mapeamento onde foi detectada a contaminação de vários rios que desembocam em suas águas. O Rio Pavuna (município do Rio de Janeiro), por exemplo, apresentou um alto índice de chumbo (CUNHA, 2000).

A separação de íons metálicos das águas residuárias é dificultada pela sua composição e concentração dos poluentes, pH do meio, entre outras características que tornam os efluentes industriais misturas muito complexas. Os metais pesados encontrados nos efluentes industriais devem ser removidos antes do tratamento biológico, para evitar a inibição dos microorganismos responsáveis pela oxidação da matéria orgânica. As tecnologias para remoção de metais pesados de efluente incluem métodos tradicionais, como precipitação sob a forma de hidróxidos (insolúveis) ou carbonatos, sendo retirados com o lodo nos decantadores. A remoção, contudo, não é completa (NUNES, 1996; CLARISSE, 1999).

A separação de elementos dessas misturas pode ser trabalhosa e exigir o desenvolvimento ou melhoria de tecnologia para tornar essa remediação viável, química e economicamente (ALEXANDRATOS, 1996). O uso de polímeros no tratamento de efluentes apresenta-se como uma alternativa para aumentar a eficiência na remoção de metais e substâncias em solução (CLARISSE, 1999)

A TAB 1.2 mostra a concentração de cádmio, chumbo e zinco em águas superficiais de alguns rios do Estado do Rio de Janeiro (CUNHA, 2000).

TAB. 1.2 - Concentração de metais pesados nos Rios do Rio de Janeiro

PONTOS	CONCENTRAÇÃO (mg/L)	LIMITE mg/L (CONAMA)
CÁDMIO		
Rio Piabanha (Areal)	0,007	
Rio Paquequer (Carmo)	0,006	
Rio Prata (Lagoa Feia)	0,004	0,001
Rio Macabu (Lagoa Feia)	0,006	
Rio Ubá (Paty de Alferes)	0,003	
CHUMBO		
Rio Valão da Onça (afluente do rio Muriaé)	0,300	
Rio Pomba (Noroeste Fluminense)	0,076	
Rio Bom Jardim (Noroeste Fluminense)	0,054	0,030
Ribeirão do Limão (Araruama)	0,040	
Rio Ubá (afluente do Rio Paraíba do Sul)	0,045	
Rio Mingu (afluente do Rio Paraíba do Sul)	0,050	
ZINCO		
Rio Morto (Lagoa de Jacarepaguá)	0,213	0,180

1.3. RESINAS DE TROCA IÔNICA

O desenvolvimento de tecnologias eficientes de separação é muito importante para a saúde ambiental e para a economia da sociedade. Duas técnicas têm sido utilizadas para a remediação e prevenção da poluição aquática: a extração por solvente (extração líquido-líquido) e troca iônica (ALEXANDRATOS, 1996).

A extração por solvente é uma técnica bastante conhecida, em virtude de sua versatilidade, das altas taxas de extração e do alto grau de seletividade que pode ser obtido. No entanto, não é um método econômico devido à grande quantidade de solvente que é exigido, e, muitas vezes, altamente tóxicos. O problema mais sério é que a maioria dos extratores apresenta solubilidade em água. A perda do extrator

umenta o custo operacional. Podendo também trazer transtornos pela introdução de compostos potencialmente tóxicos na fase aquosa (ALEXANDRATOS, 1996).

Entende-se por troca iônica, a troca de íons de mesmo sinal entre uma solução e um corpo sólido insolúvel em contato com ela. O sólido (trocador de íons) deve conter íons para que a troca se processe em extensão suficiente para ter interesse tecnológico. O sólido deve apresentar ainda uma estrutura molecular acessível e permeável, de modo que os íons e moléculas do solvente possam se mover para dentro e para fora de sua estrutura (LETHO, 1995).

O processo de troca iônica, de forma geral, depende de alguns fatores: natureza das espécies iônicas (tamanho, carga, hidratação), temperatura, concentração das espécies em solução, natureza do solvente e característica estrutural da resina (RUPP, 1996).

Uma resina trocadora de íons útil deve ser (MAGALHÃES, 2001):

- suficientemente reticulada, para que a sua solubilidade seja desprezível;
- suficientemente hidrofílica, para permitir a difusão dos íons da fase aquosa através da sua estrutura, a uma velocidade finita e praticamente utilizável;
- ser física e quimicamente estável, resistente a ácidos ou bases, a oxidação e radiação;
- preferencialmente constituída por material poroso e inerte; e
- conter um número adequado de grupos trocadores de íons acessíveis.

As resinas de troca iônica podem ser reunidas em dois grandes grupos: trocadores orgânicos e inorgânicos (CASTRO, 2002).

As resinas de troca iônica inorgânicas são divididas em duas grandes categorias: naturais e sintéticas. As resinas naturais se dividem em zeólitas, óxidos e argilominerais, enquanto as sintéticas em zeólitas, óxidos hidratados, sais heteropoliácidos (HPA) e outros compostos (CASTRO, 2002).

O grupo de resinas de troca iônica orgânicas é dividido de acordo com a natureza do grupo funcional presente nas resinas, sendo classificadas como: de troca aniônica, de troca catiônica e quelante (KORKISCH, 1989).

O mecanismo de retenção do íon metálico no sorvente depende da sua natureza, e pode incluir uma simples adsorção, a troca iônica e a quelação (CAMEL, 2003). A resina de troca iônica remove o metal através da troca do íon de

seu ligante, enquanto a resina quelante o remove através da formação de um complexo (SAHNI, 1984; ALEXANDRATOS, 1996).

A remoção de íons metálicos que utilizam resinas quelantes apresenta outras vantagens sobre os métodos convencionais (GARG, 1999). A seletividade das resinas de troca iônica pelos íons metálicos é de grande importância para que a separação seja efetiva. A pequena diferença de energia livre que acompanha muitas reações de troca iônica pode resultar na saturação da resina com outros íons metálicos, antes que o íon de interesse seja totalmente removido. Os íons que podem saturar a resina estão presentes em grandes concentrações nas soluções contaminadas. Assim, o aumento da seletividade é muitas vezes, necessário para que o processo seja eficiente. Dessa forma, é possível aumentar a seletividade com ligantes que pode se coordenar ou formar quelatos com os íons metálicos de interesse. O fenômeno de seleção em um sistema de troca iônica depende, principalmente, da combinação de três fatores: (1) a química do íon em solução e na fase do polímero, (2) a estrutura dos grupos funcionais na fase do polímero e (3) a estrutura macromolecular que se apresenta sob as condições de separação.

A eficiência do processo de remoção depende de alguns parâmetros, tais como: o tipo de íon metálico de interesse, concentração do íon em solução, o pH da solução e de algumas propriedades da resina como o grau de ligações cruzadas, inchamento e o tipo de estrutura do ligante imobilizado. Uma outra aplicação das resinas quelantes é a sua utilização no ramo da Química Analítica para a pré-concentração de íons metálicos (RIVAS, 1996).

1.4. RESINAS QUELANTES

1.4.1. DEFINIÇÕES E CARACTERÍSTICAS

Em geral, resinas quelantes pertencem a um grupo de materiais de sólidos orgânicos, que têm um ou mais grupos quelantes em sua superfície, capazes de

interagir com íons metálicos formando ligações coordenadas (PESAVENTO, 1998; GARG, 1999; LUCA, 2005).

Um grupo é considerado quelante quando apresenta a capacidade de se coordenar com um íon metálico em mais de uma posição (MATELL, 1965). O complexo formado entre o grupo e o metal é chamado de quelato, nome originário do grego, que significa “pinça de caranguejo” (VOGEL, 1981).

Os agentes ligantes devem apresentar características para serem utilizados em uma resina quelante, tais como (MATELL, 1965):

- conter um ou mais átomos de N, O, ou S, os quais apresentam elétrons livres, nitrogênio pode se apresentar nas formas primária, secundária ou terciária, amina, nitro, nitroso, azo, diazo, nitrila, amida, entre outros grupos, oxigênio está usualmente na forma de fenol, carboxila, cetona, aldeído, entre outros. Enxofre está associado a um grupo tiol, tioéster, tiocarbamato (MYASOEDOVA, 1986);
- serem capazes de quando suportados em resinas, formar complexos estáveis com metais e apresentarem seletividade;
- ter estabilidade química para evitar possíveis alterações em processos de síntese;
- possuir uma estrutura espacial adequada para manter a configuração na formação do quelato uma vez incorporado na matriz.

A natureza do grupo funcional pode dar uma idéia da seletividade do ligante pelo íon metálico. De forma prática os cátions inorgânicos podem ser divididos em 3 grupos (CAMEL, 2003),

- grupo 1 – cátions duros - esses interagem preferencialmente por interações eletrostáticas. Esse grupo inclui os metais alcalinos e alcalinos terrosos. Apresentam afinidade por ligantes duros, como, por exemplo, o oxigênio.
- grupo 2 – cátions intermediários – esses metais apresentam características intermediárias, esse grupo contém Fe^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} , Mn^{+2} . Eles possuem afinidade por ligantes duros e moles.
- grupo 3 – cátions moles - esses interagem preferencialmente por ligações covalentes. Em virtude disso, Cd^{+2} e Hg^{+2} possuem forte afinidade por nitrogênio (intermediário) e enxofre (mole).

Para metais moles, a seqüência de afinidade de interação com o grupo funcional é O < N < S. Para resinas quelantes com ligantes bidentados, a afinidade aumenta na seqüência: (O,O) < (O,N) < (N,N) < (N,S). Nesses dois casos, é observado inverso do ocorrido para metais duros.

Dessa forma, para caracterizar as propriedades das resinas quelantes é necessário investigar suas propriedades ácidas e básicas, a capacidade complexante e a seletividade com o íon metálico, as propriedades cinéticas e a regeneração entre outras (MYASOEDOVA, 1986).

1.4.2. SÍNTESE E MORFOLOGIA

A maioria das resinas conhecidas na literatura tem sido preparada de três formas diferentes (CORDEIRO, 1993; GARG, 1999; CAMEL, 2003):

- pela inserção do grupo funcional apropriado (policondensação ou poliadição de monômeros que contenham o agente quelante) na superfície, gerando uma nova matriz;
- modificação química de um grupo já existente na matriz (funcionalização da matriz)
- ligação física do grupo na matriz por impregnação da matriz sólida com a solução que contém o ligante quelante.

Vários polímeros são utilizados como matrizes para a síntese de resinas quelantes: polímeros lineares ou de estrutura tridimensional, polímeros naturais ou sintéticos, fibras, entre outros. Muitas das resinas são baseadas em copolímeros à base de estireno e divinilbenzeno entretanto, celulose e copolímeros baseados em vinipiridina, metacrilatos e acrilonitrila também têm sido utilizados como matrizes poliméricas (MYASOEDOVA, 1986).

Existem várias técnicas de polimerização em meio heterogêneo para a produção de polímeros na forma de partículas. Dentre elas, estão incluídas as polimerizações em emulsão, lama, dispersão e suspensão. A polimerização em

suspensão é particularmente apropriada para a produção de polímeros na forma de pérolas com tamanhos que se encontram na faixa de 5-1000 μm . Os outros processos referidos, em geral, produzem partículas de polímeros bem menores (DOWDING, 2000). A polimerização em suspensão é uma técnica em que os monômeros ficam dispersos em um meio, geralmente água, em que são insolúveis ou pouco solúveis. Nessa técnica, as gotas de monômeros são dispersas na fase líquida por meio de agitação mecânica contínua. Para evitar a coalescência da fase orgânica, que se torna pegajosa à medida que a polimerização avança, agentes estabilizadores de suspensão são dissolvidos na fase dispersante. Sais inorgânicos hidrossolúveis também são utilizados nesse processo como aditivos, para através do efeito “salting-out”, diminuir a solubilidade da fase dispersa, tendo também um efeito sobre a tensão superficial da fase dispersante. A grande vantagem da técnica está, entre outros aspectos, na obtenção de partículas poliméricas na forma de pérolas, cujo tamanho pode ser controlado através da alteração da velocidade de agitação do meio reacional, no início da polimerização, ou da natureza e concentração do agente de suspensão (KUNIN, 1982; LUZ, 1991).

A estrutura morfológica de copolímeros reticulados, sintetizados pelo processo de adição em suspensão, exibe diferentes estruturas e propriedades, de acordo com o teor de agente de reticulação, a característica do agente porogênico, o grau de diluição dos monômeros e a temperatura reacional (OKAY, 2000).

Em torno de 1950, começou-se a estudar a polimerização em suspensão na presença de substâncias inertes para a preparação de polímeros porosos. Em virtude disso, tornou-se necessário distinguir esse novo tipo de material das resinas convencionais sintetizadas sem diluentes. O termo “macroporos” e “macroreticular” foram inseridos, enquanto os materiais convencionais foram chamados de “microporos” ou “microreticular”. Esse termo macroporo, entretanto está em desacordo com a IUPAC, pois o mesmo se refere, a poros com diâmetro maior que 500 Å. Hoje, os termos poros, macroporos, microporos, macroreticular, poros permanentes são usados como sinônimos para descrever esse tipo de material (OKAY, 2000). Nesse trabalho os termos que serão utilizados são poros e porosidade.

Geralmente, bons solventes (solvatantes) para as cadeias do polímero produzem estruturas com poros pequenos, enquanto os maus solventes (não

solvatantes) produzem estruturas com poros grandes. Os poros de tamanho intermediário podem ser obtidos com misturas de bons e maus solventes em proporções apropriadas.

A faixa do tamanho de poros é definida segundo a IUPAC, sendo eles classificados como (OKAY, 2000):

- microporos – diâmetro menor que 20 Å
- mesoporos – diâmetro entre 20 – 500 Å
- macroporos – diâmetro acima de 500 Å

O esqueleto polimérico deve apresentar uma estrutura favorável à reação de complexação, uma vez que a área específica e o diâmetro de poro influenciam na difusão dos íons e, conseqüentemente, na cinética da extração e na capacidade de complexação. Nas resinas do tipo gel, que não apresentam porosidade no estado seco, os íons se difundem devido ao inchamento da estrutura. As resinas porosas permitem, entretanto, que grande parte dos íons possa ser completa e rapidamente removida de soluções. As resinas porosas, geralmente, são mais seletivas do que as resinas do tipo gel, mas a capacidade de remoção das resinas porosas é menor do que as resinas do tipo gel (COUTINHO, 2001).

1.5. RESINAS QUELANTES PARA REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

O potencial e a utilidade das resinas quelantes podem ser avaliados pela quantidade de resinas com diferentes grupos funcionais disponíveis comercialmente e pelo número de sínteses e testes realizados. Dentre os quais destacam-se aquelas com grupos carboxílicos, aminas, piridínico, imidazólico, hidroxâmico, sulfônicos, entre outros (BILBA, 1999). Algumas dessas resinas, suas características e propriedades serão abordadas a seguir.

A resina Kelex-100 é uma resina comercial de troca iônica quelante que apresenta como grupo funcional o ácido iminodiacético suportado em matriz de estireno e divinilbenzeno. As resinas com grupos iminodiacético têm sido utilizadas

para separação de metais desde 1968 (FIG 1.2) (PESAVENTO, 1999; AGRAWAL, 2006).

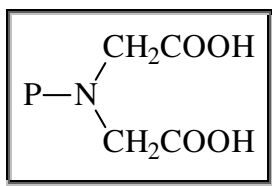


FIG. 1.2 - Grupo ativo na resina Kelex-100

Esse tipo de resina tem alta seletividade para metais de transição, como, por exemplo, Co, Ni, Cu, Zn e Cd. ARROZA (1999) estudou a remoção de Zn(II) e Cd(II) na faixa de pH 1,0-8,0 com a resina Kelex 100, verificando a influência do pH. Foi observado que a forma do grupo funcional e as características de troca dependem fortemente do pH da solução em equilíbrio com a resina. A TAB 1.3 mostra a influência do pH pela quelação.

O pH de extração de Zn(II) e Cd(II) ficou em torno de 4-8, atendendo às expectativas propostas pela forma do grupo funcional em função do pH. É importante ressaltar que a afinidade da resina por íons metálicos depende não somente da capacidade de troca iônica, mas também da habilidade de formar uma forte quelação entre o metal e o átomo doador de elétrons, presente no grupo funcional.

BILBA (1999) estudou a sorção de Cd(II), a partir de soluções aquosas em resinas macroporosas com grupos sulfônicos (resina típica de troca iônica) e iminodiacéticos (resina quelante). Vários parâmetros foram avaliados, tais como pH, concentração inicial de Cd(II), temperatura, tempo de contato, entre outros. Foi observado que a sorção máxima ocorre em pH > 4 para as duas resinas. No entanto, para a resina com grupos iminodiacéticos houve um pequeno aumento na sorção de cádmio em pH,, na faixa de 4 a 10, indicando ligação mais forte entre o cátion e o sorvente, em virtude do processo de quelação, neste último caso (FIG 1.3).

TAB. 1.3 – Influência do pH na forma do grupo funcional da Kelex-100

pH	Forma do Grupo Funcional	Troca Iônica Esperada
2,2	$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{R}-\text{NH}^+ \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	Ânions
3,9	$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COO}^- \\ \\ \text{R}-\text{NH}^+ \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	Ânions e Cátions
7,4	$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COO}^- \\ \\ \text{R}-\text{NH}^+ \\ \\ \text{CH}_2\text{COO}^- \end{array}$	Ânions e Cátions
12,3	$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COO}^- \\ \\ \text{R}-\text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{COO}^- \end{array}$	Cátions

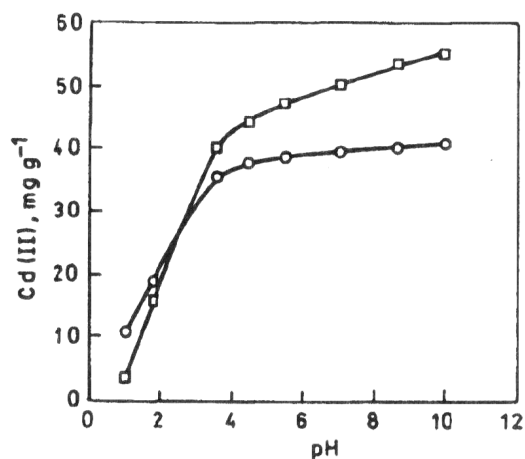


FIG. 1.3 - Sorção de cádmio em função de pH (○) resina sulfônica e (□) resina iminodiacética

RIQUEZA (2002) utilizou pérolas de copolímero à base de acrilonitrila reticulado com 40% de divinilbenzeno modificados quimicamente com hidroxilamina para a remoção de Cd(II). A resina quelante obtida é mostrada na FIG 1.4.

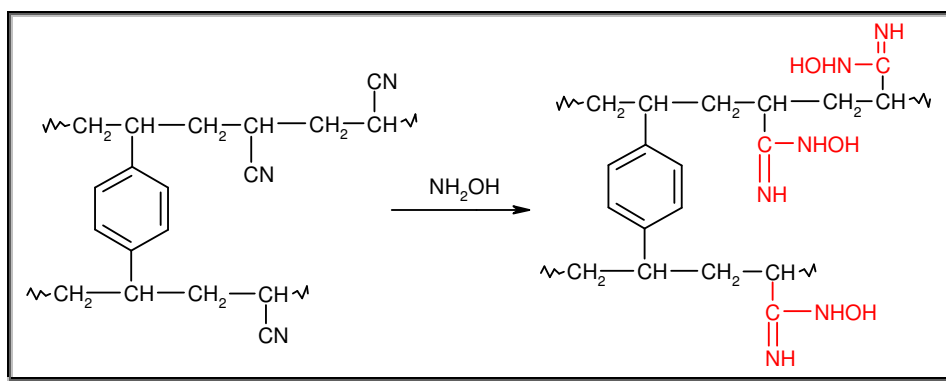


FIG. 1.4 - Obtenção da resina com grupo amidoxima

Os copolímeros não modificados e modificados foram avaliados na extração de Cd^{2+} de solução aquosa com concentração de 2 ppm. A resina não modificada removeu em torno de 45%, enquanto que a resina modificada removeu 95% dos íons, mostrando sua maior eficiência.

Resinas comerciais à base de estireno e divinilbenzeno, como, por exemplo, XAD-4, têm sido modificadas quimicamente para a obtenção de novos materiais (GONZÁLEZ, 2000).

ÇEKIÇ (2004) modificou a XAD-4, funcionalizando-a com ácido o-aminobenzóico seguindo a rota sintética como mostrado na FIG 1.5.

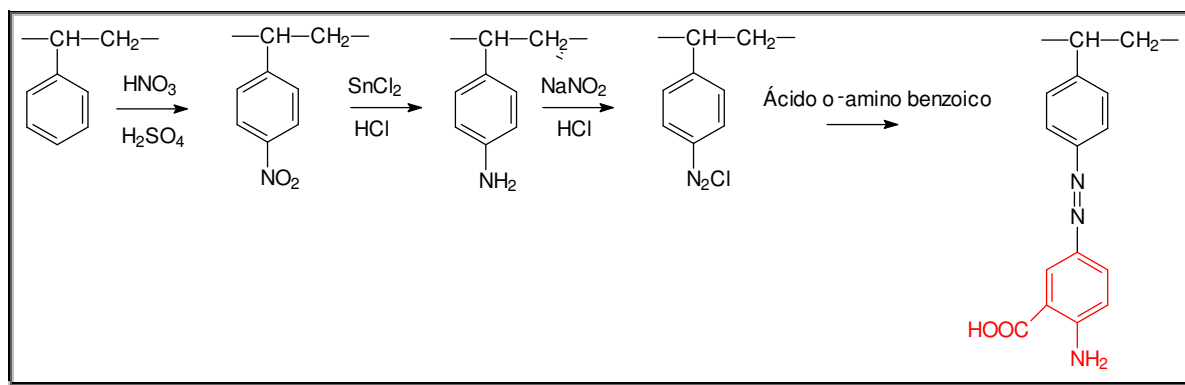


FIG. 1.5 - Rota sintética da modificação química da XAD-4 para a introdução do grupo aminobenzóico

A resina modificada foi utilizada na remoção de $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ e $\text{Zn}(\text{II})$ de uma solução aquosa, que continha esses íons. Os resultados obtidos encontram-se na TAB 1.4.

TAB. 1.4 – Resultados de extração empregando resina XAD-4 funcionalizada

Íon	Concentração real ^a (mgL ⁻¹)	Remoção (%)
Pb (II)	0,49	98
Cd (II)	0,48	97
Co (II)	0,49	99
Ni (II)	0,48	96
Zn (II)	0,48	97

a) teórico esperado – 0,500 mgL⁻¹

PRAMANIK (2004) sintetizou uma nova resina quelante a partir do polímero estireno clorometilado, reticulado com 2% de DVB, contendo o grupo bis (2-benzimidazolilmetil) amina (FIG 1.6).

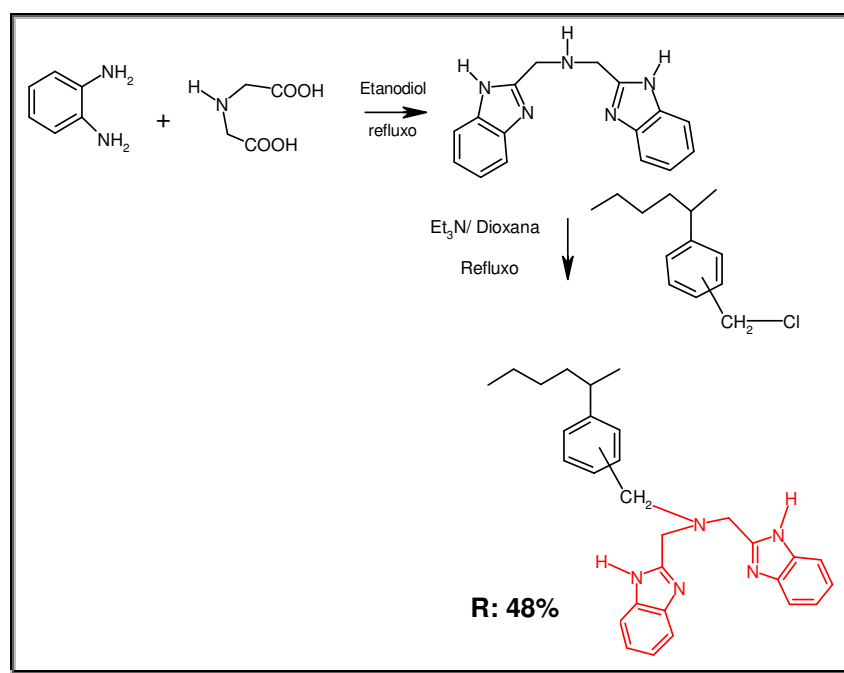


FIG. 1.6 – Rota sintética para a obtenção da resina contendo o grupo bis(2-benzimidazolilmetil)amina

A resina foi avaliada na remoção de Ag(I), Cu(II), Fe(III), Hg(II) e Pb(II) de uma solução de 100mL com concentração de 2µg/ mL cada. A FIG 1.7 mostra que se obtém sorção máxima de Ag(I) na faixa de pH 2-3, enquanto que os outros metais encontram sorção mínima. Já com pH=6 a sorção máxima foi para o Cu(II),

mostrando assim a seletividade em função do pH, característica de uma resina quelante. A TAB 1.5 resume outros grupos quelantes e suas matrizes, bem como a seletividade observada para esses materiais.

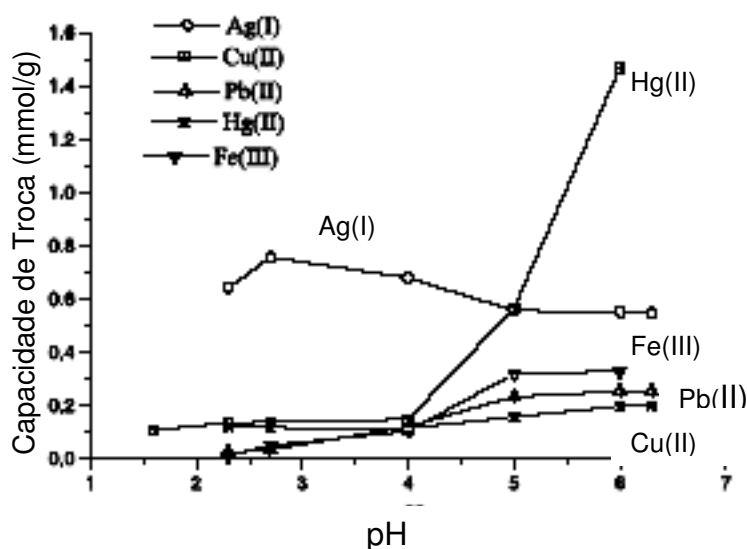


FIG. 1.7 - Capacidade de troca (mmol g^{-1}) da resina para diferentes metais

1.6. COPOLÍMEROS À BASE DE ACRILONITRILA

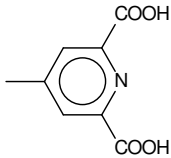
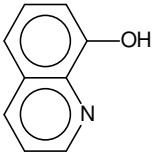
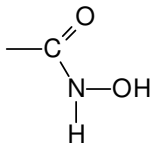
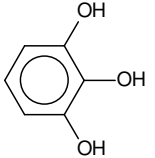
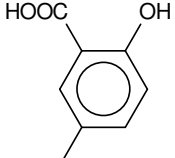
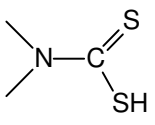
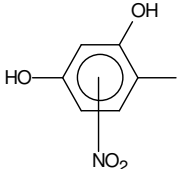
Copolímeros à base de acrilonitrila (ACR) e divinilbenzeno (DVB) têm sido utilizados para preparar trocadores iônicos e quelantes, membranas, suportes cromatográficos e catalíticos (POINESCU, 1997; RIQUEZA, 2005; JAKUBIAK, 2005).

Nos copolímeros de ACR/DVB, o aumento da quantidade de ACR provoca um acréscimo na porosidade do polímero. Esse comportamento é devido às diferentes reatividades dos monômeros.

A ACR é menos reativa que o DVB na copolimerização. Assim, as cadeias formadas no estágio inicial da polimerização contêm mais unidades de DVB do que ACR. Isso pode ser confirmado, observando-se que as taxas de reatividades, para $p(\text{DVB})$ (monômero 1) e ACR (monômero 2), são $r_{12} = 4,52$ e $r_{21} = 0,20$ (WOJACZYŃSKA, 1986). A ACR é um mau solvente para as cadeias de DVB: à medida que a fração de ACR aumenta no sistema, ocorre maior separação de fases.

Dessa forma, o aumento de acrilonitrila em sistemas contendo DVB aumenta a porosidade das redes poliméricas (OKAY, 2000).

TAB. 1.5 – Tipos de grupos funcionais usados no processo de extração de íons metálicos.

Grupo Quelante	Matriz	Íon Metálico	
	2,6 carboxi-piridina	Polietilenoimina (pérolas)	Ca(II) ; Sr(II)
	8-hidroxiquinolina	estireno – divinilbenzeno (pérolas)	Hg(II); Cu(II)
	ácido hidroxâmico	Celulose (fibra)	Fe(III)
	1, 2, 3 benzenotriol	Celulosa	U(VI); Cu(II); Zn(II); Fe(III)
	Ácido salicílico	Celulose (fibra)	Fe(III); Th(IV)
	Ditiocarbaminato	Poliaminas	Ag(I), Hg(II)
	Nitroresorcinol	estireno – divinilbenzeno (pérolas)	Cu(II); Fe(II)

KOLARZ e colaboradores (1994) investigaram copolímeros à base de ACR e DVB, variando o teor de seus monômeros e verificando as alterações na estrutura porosa nos estados seco e inchado. Utilizaram como diluente uma mistura solvatante de ciclohexanol e hexadecano numa proporção de 9:1, obtendo copolímeros com boa incorporação de acrilonitrila.

Apesar de alta incorporação de acrilonitrila, observou-se que os valores reais não correspondiam aos valores de alimentação, o que foi explicado devido à perda de pequenas frações de acrilonitrila para fase aquosa durante a polimerização. O fato observado por KOLARZ, em 1994, foi confirmado por RIQUEZA em 2002. A autora verificou que a utilização de diluentes com valores maiores de constante dielétrica favoreciam a maior incorporação do monômero, e a diferença entre o valor real e teórico se aproximavam significativamente. No entanto, quando ocorre perda do monômero para a fase aquosa, a reticulação real é maior que a teórica, tornando as estruturas ainda mais rígidas.

O estudo termogravimétrico de poliacrilonitrila tem sido objeto de interesse durante décadas, devido ao seu valor comercial para a produção de fibras de carbono (XUE, 1997), e à importância da investigação das possíveis alterações nas propriedades do material, quando comparado com o original após processos térmicos (BUNIA, 2000). A principal diferença no mecanismo de degradação entre homopolímeros e copolímeros está no número de estágios de degradação: enquanto para os homopolímeros geralmente ocorre um único estágio; para os copolímeros verificam-se dois estágios de degradação.

No caso da poliacrilonitrila, são reportadas basicamente quatro categorias de reações de degradação: quebra da cadeia, reticulação, hidrogenação e ciclização, sendo NH_3 e HCN os principais produtos voláteis identificados. Os termogramas mostram extensiva perda de massa por reações de quebra de cadeia, embora a reação predominante seja a formação de anéis heterocíclicos fundidos (JOSEPH, 1993).

Diversos autores (GRASSIE, 1972; COLEMAN, 1978; MAILHOT, 1994; XUE, 1997) sugerem que o principal mecanismo de termodegradação de poliacrilonitrila, em atmosfera inerte, acontece por meio da ciclização de unidades repetidas de nitrilas, dando a estruturas cíclicas tautômeras de poli(iminas)-poli(enamidas) (FIG 1.8).

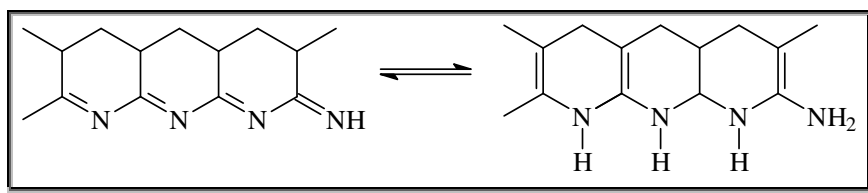


FIG. 1.8 – Equilíbrio tautomérico poli(imina)/poli(enamina)

A iniciação do processo de ciclização ocorre devido ao ataque nucleofílico de uma nitrila a outra adjacente. A etapa inicial do processo pode ser atribuída a vários fatores: presença de impurezas ácidas ou básicas, produtos residuais da polimerização, e ainda também pela ação de iniciadores de polimerização como, por exemplo, o α, α' -azo-bis-isobutironitrila (AIBN).

No estudo de infravermelho, os tautômeros são observados por uma larga banda em 1585 cm^{-1} . Essa banda tem sido previamente assinalada pela convolução de várias bandas, relacionadas às vibrações de diferentes grupos funcionais presentes no equilíbrio imina-enamina (MAILHOT, 1994).

Para os processos termo-oxidativos, além das bandas correspondentes ao equilíbrio imina-enamina, os espectros de infravermelho indicam bandas de adsorção suplementares, que podem ser atribuídas à formação de produtos de oxidação. Na região de vibração das hidroxilas, aparecem três bandas mais significativas no infravermelho $3450, 3360$ e 3250 cm^{-1} , enquanto que, na região de vibração de carbonilas, as absorções máximas são em $1685, 1725$ e 1790 cm^{-1} (MAILHOT, 1994), sugerindo a formação de amidas, ácidos carboxílicos. O esquema apresentado na FIG 1.9 indica, de forma resumida, os possíveis processos de degradação por via térmica.

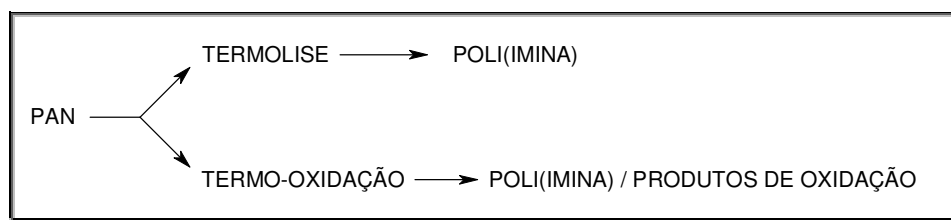


FIG. 1.9 – Esquema resumido dos processos de degradação térmica

Os principais produtos de termooxidação da poliacrilonitrila, relatados pela literatura, são amidas e δ lactonas com um grupo imina (FIG 1.10).

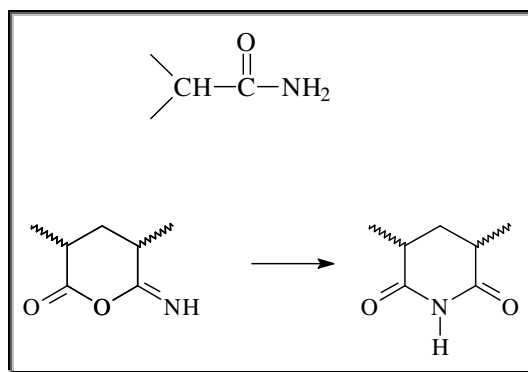


FIG. 1.10 – Principais produtos da degradação térmica

Frente a todas essas observações, pode-se propor um esquema (FIG 1.11) com os processos de termólise e termooxidação que ocorrem na PAN (MAILHOT, 1994).

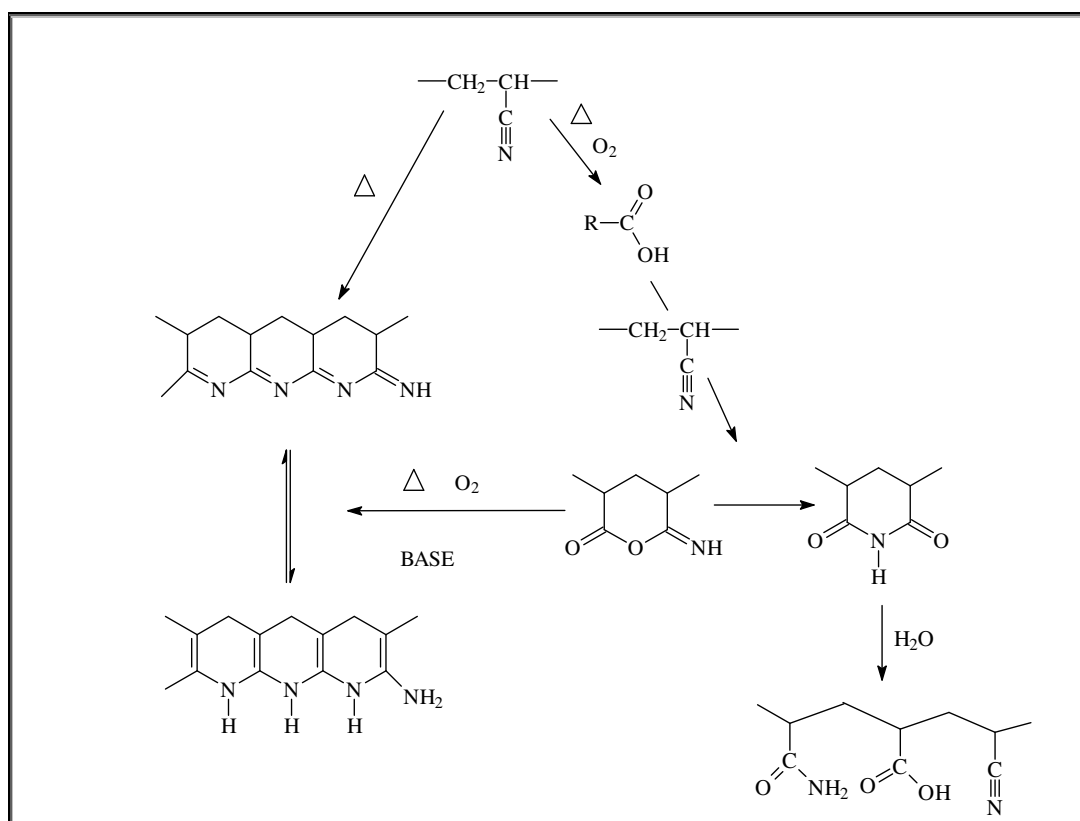


FIG. 1.11 – Mecanismo de termólise e termooxidação

A degradação térmica de copolímeros à base de acrilonitrila e divinilbenzeno, na faixa de 200-600⁰C, se processa em duas etapas. De uma forma geral, a primeira etapa ocorre entre 200-450⁰C com acentuada perda de massa. O próximo estágio da degradação ocorre entre 450-600⁰C (BUNIA, 2000). O estudo termogravimétrico de copolímeros reticulados à base de acrilonitrila tem sido pouco explorado.

1.7. RESINAS MODIFICADAS À BASE DE ACRILONITRILA

O desenvolvimento de polímeros quelantes ainda apresenta grande importância (BARSANESCU, 2004). Uma grande variedade de produtos pode ser obtida por meio de modificações químicas na superfície do material, formando novos trocadores iônicos quelantes (KOLARZ, 1988). Os critérios de seleção para a preparação de um novo material quelante devem ser rigorosos, a fim de chegar a grupamentos que apresentem complexação específica e rápida, e também a possibilidades de reutilização dos mesmos (BARSANESCU, 2004).

Os polímeros à base de ACR são freqüentemente utilizados na síntese de membranas, fibras de carbono e filmes finos adsorventes. No entanto, os polímeros não são muito utilizados para a adsorção de íons metálicos a partir de soluções aquosas, devido às suas propriedades hidrofóbicas, provocadas pelas fortes interações dipolo-dipolo entre os grupos nitrila da matriz polimérica, que atuam como ligações cruzadas físicas, formando uma estrutura ordenada, o que dificulta o acesso aos sítios ativos. A modificação química do grupo nitrila em grupos polares e quelantes, por outro lado, minimiza as ligações cruzadas existentes, tornando as resinas capazes de adsorverem íons metálicos a partir de soluções aquosas. Assim, a modificação química é freqüentemente utilizada para obtenção de resinas quelantes a partir de resinas à base de ACR (KOLARZ, 1994).

CHEN (2003) utilizou copolímero à base de ACR reticulado com 7% de divinilbenzeno na síntese de uma nova resina quelante. O grupo utilizado foi 2 amino-2-tiazolina (ATAL) (FIG 1.12).

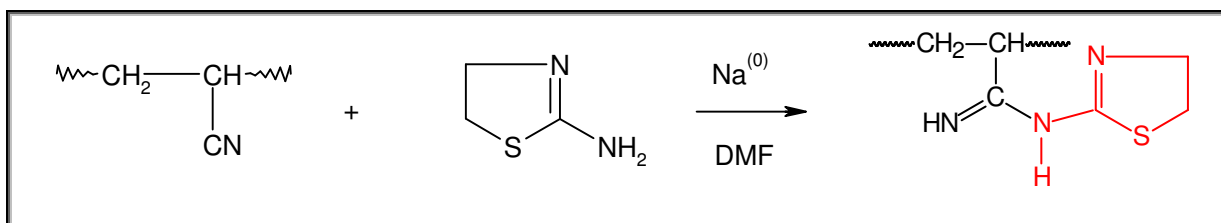


FIG. 1.12 – Rota sintética de obtenção da poliacrilonitrila modificada com 2-amino-tiazolina

A resina modificada foi avaliada na remoção de metais nobres como Rh(III), Ru(IV), Ir(IV) e Pd(II). A TAB 1.6 mostra os resultados obtidos.

TAB. 1.6 – Capacidade de sorção da resina quelante

Íon metálico	Sorção (mg/g)
Rh(III)	72,0
Ru(IV)	137,6
Pd(II)	230,7
Ir(IV)	147,1

Os íons Rh(III), Ru(IV) e Ir(IV) apresentam uma configuração tetraédrica e encontram-se, respectivamente, na forma de RhCl_6^{-3} , RuCl_6^{-2} , IrCl_6^{-2} . O RhCl_6^{-3} apresenta três cargas negativas, mas o RuCl_6^{-2} e IrCl_6^{-2} apresentam duas cargas negativas; as sorções de RuCl_6^{-2} e IrCl_6^{-2} são maiores do que RhCl_6^{-3} . O PdCl_4^{-2} apresenta configuração planar, que é mais facilmente adsorvido pela PAN-ATAL, que apresenta a configuração octaédrica. Dessa forma, o ânion PdCl_4^{-2} apresenta a maior sorção entre os quatro ânions.

A TAB 1.7 apresenta alguns exemplos de resinas quelantes suportadas em material à base de acrilonitrila (MYASOEDOVA, 1986).

1.8. MODIFICAÇÃO QUÍMICA POR MEIO DE AMINÓLISE DE MATERIAIS À BASE DE ACRILONITRILA

A importância de polímeros funcionalizados continua crescendo devido às diversas possibilidades de modificações em suas propriedades químicas e físicas. (BUNIA, 2006). A troca iônica e a quelação têm sido consideradas os mais importantes tipos de adsorção dos metais nos adsorventes. São reportados adsorventes com grupos carboxílicos, sulfônicos, fosfônicos, amino, imidazol entre outros. Em particular, os que apresentam grupos amino, por se mostrarem um dos mais efetivos grupos quelantes para adsorção de metais pesados de soluções aquosas (DENG, 2003).

TAB. 1.7 – Resinas quelantes suportadas em materiais à base de acrilonitrila

MATRIZ POLIMÉRICA	GRUPO QUELANTE	METAIS
Poliacrilonitrila	$\text{HS}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Grupo Cisteína Ag, Hg, Au, Pt
Copolímero acrilonitrila e divinilbenzeno	$\text{---C} \begin{array}{l} \text{=NOH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Amidoxima Fe, Cu, Cd, Zn
Fibra de celulose com acrilonitrila	$\text{---C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{=S} \end{array}$	Tioamida Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Au
Fibra de álcool polivinílico e acrilonitrila	$\text{---C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{=S} \end{array}$	Tioamida Pd, Pt, Ru, Ir, Rd
Fibra de poliacrilonitrila	$\text{---C} \begin{array}{l} \text{=NOH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Amidoxima Cu, Cd, Pb

1.8.1 REAÇÕES UTILIZANDO HIDRAZINA

Membranas (GODJEVARGOVA, 1994), fibras (SELVI, 2004) e pérolas (GODJEVARGOVA, 2001, JAKUBIAK, 2005) à base de acrilonitrila vêm sendo

modificadas com hidrazina na obtenção de novos materiais quelantes. A interação, por meio do ataque nucleofílico, entre a hidrazina e a nitrila (FIG 1.13), forma um produto chamado de amidrazona (NEILSON, 1970). As amidrazonas, em presença de água, podem sofrer o processo de hidrólise (BUNIA, 2006).

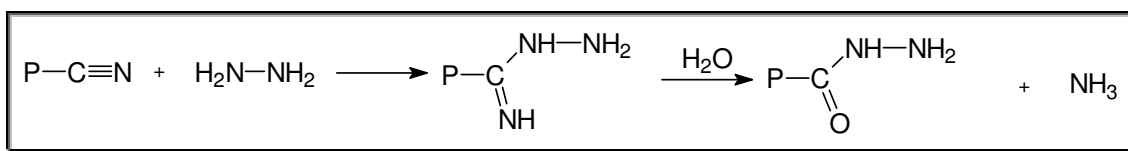


FIG. 1.13 - Formação da amidrazona seguida da hidrólise

SÖNNERSKOG, em 1958, reagiu poliacrilonitrila e hidrazina em dimetilformamida, obtendo um produto de coloração amarelo intenso. O autor ressaltou também a ocorrência de reações paralelas como, por exemplo, a formação de hidrazidinas, por meio da reação de 2 moles de hidrazina com a nitrila (FIG 1.14).

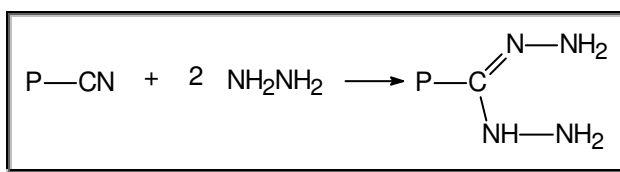


FIG. 1.14 - Formação da hidrazidina

Constatou-se também a presença de reações intermoleculares formando 4-N-amino-1,2,4-triazol (FIG 1.15), proveniente da reação entre duas hidrazidinas.

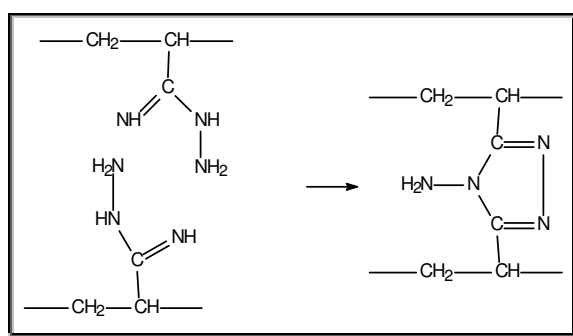


FIG. 1.15 – Formação do 4-N-amino-1,2,4-triazol

Em 1986, KARAINOVA estudou a modificação química de fibras de poliacrilonitrila com hidrazina e hidroxilamina em meio aquoso. Além disso, o autor

propôs a ocorrência de reações paralelas, nas quais eram dependentes das condições reacionais. Em temperaturas de 50-70^oC e com o tempo reacional curto, o produto amidrazona é favorecido. Entretanto, em altas temperaturas, as reações paralelas são favorecidas, levando à reticulação do polímero e até mesmo à formação de uma nova microestrutura.

JAKUBIAK (2005) modificou copolímeros à base de acrilonitrila, acetato de etila e divinilbenzeno com hidrazina, e em seguida reagiu o produto obtido com a mistura de tiouréia e iodeto de etila (FIG 1.16). O produto obtido com aminoguanidina, como ligante, foi utilizado para complexar Cu(II) para fins catalíticos.

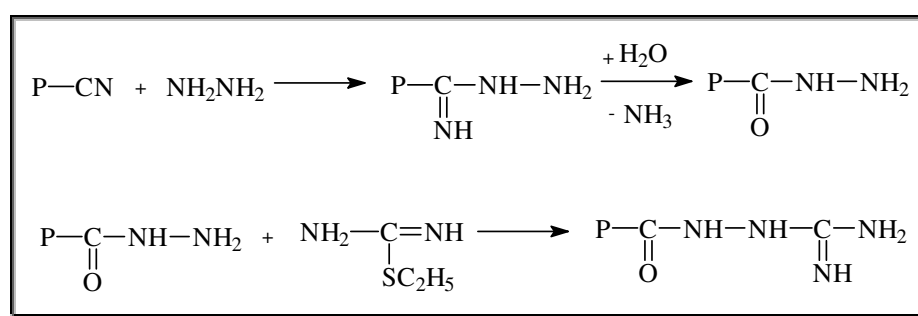


FIG. 1.16 - Aminólise dos grupos nitrilas usando hidrazina/ iodeto de tioureiaetil

Em 2006, BUNIA investigou a influência da reticulação na modificação, com hidrazina hidratada, de copolímeros à base de acrilonitrila, acrilato de etila e divinilbenzeno. Foi verificado que o grau de modificação na reação de aminólise decresceu com o aumento do grau de reticulação (FIG 1.17). O decréscimo é devido ao aumento de rigidez da matriz, o que dificulta o acesso dos grupos aminos nos sítios ativos.

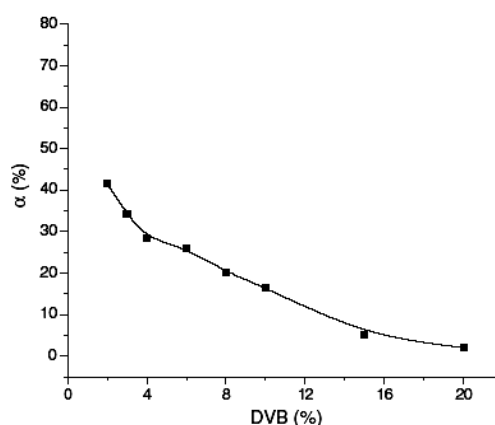


FIG. 1.17 - Influência do grau de reticulação na modificação química com hidrazina

O produto obtido foi caracterizado por infravermelho e verificou-se a diminuição da banda de absorção dos grupos nitrilas (2250 cm^{-1}) e éster (1740 cm^{-1}), quando comparado com o copolímero original. Também é identificada a presença das bandas características de amina primária e secundária em 3000 e 3500 cm^{-1} e das bandas de absorção de amidas monossubstituídas em 1200 e 1475 cm^{-1} (FIG 1.18).

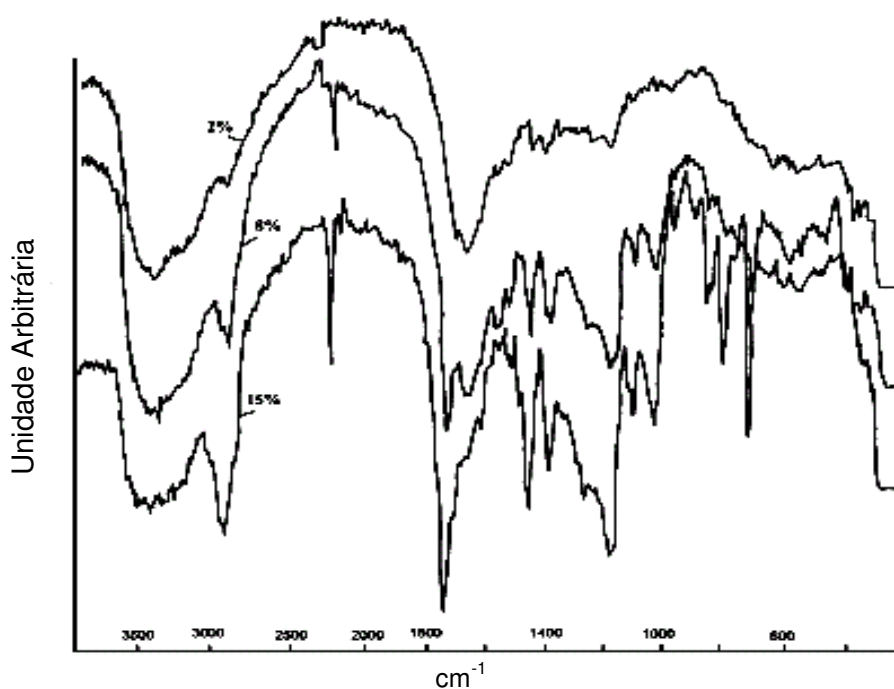


FIG. 1.18 - Influência da reticulação na modificação: copolímeros com 15, 8 e 2% de reticulação modificados com hidrazina hidratada

Além da síntese de materiais contendo apenas grupos amidrazonas, a obtenção de resinas multifuncionalizadas com grupos amidrazonas tem ganhado importância na pré-concentração e separação de metais pesados e de metais nobres (LIU, 1999, GODJEVARGOVA, 2001, CHANG, 2002). A introdução de grupos variados proporciona melhores possibilidades para a pré-concentração simultânea de diversos metais (LIU, 1999).

CHANG, em 1993, utilizou a fibra de poli(acrilonitrila) com hidrazina hidratada, formando a resina poli(acrilamidrazona-hidrazida) (FIG 1.19). A fibra quelante foi utilizada para o enriquecimento e separação de traços de In(II) , Sn(II) , Cr(III) e Ti(IV) a partir de soluções aquosas.

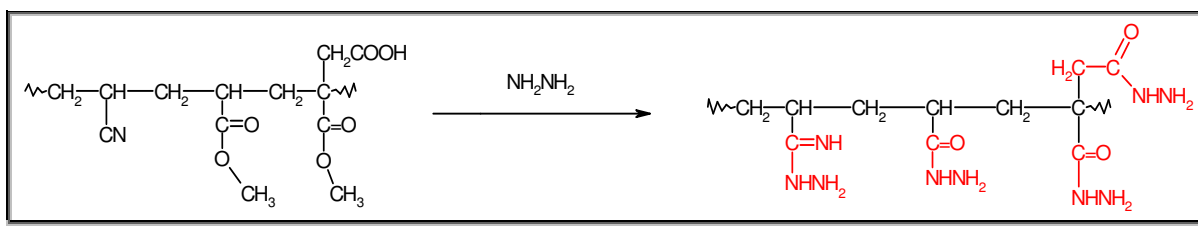


FIG. 1.19 – Rota sintética de obtenção da resina quelante poli(acrilamidrazona-hidrazida)

A recuperação desses íons pela fibra no pH na faixa de 4-7 foi em torno de 96%, como é mostrado na FIG 1.20.

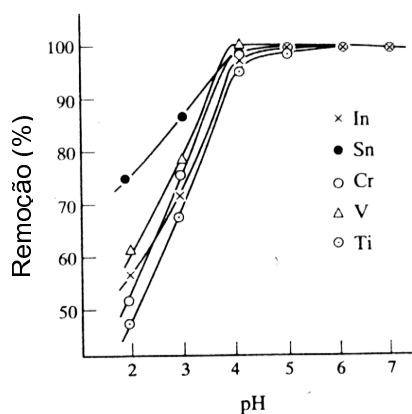


FIG. 1.20 – Influência do pH na remoção de íons metálicos

A análise da estrutura foi feita por espectrometria de infravermelho da fibra modificada e da fibra adsorvida com Cr(III). A TAB 1.8 apresenta as principais absorções do espectro. O deslocamento das bandas para freqüências mais altas caracteriza a quelação da fibra com o íon. Esse fato é justificado devido à coordenação de um par de elétrons livre do átomo de nitrogênio do N-H com Cr(III), resultando no aumento da força da ligação de N-H. O aparecimento de uma nova banda em 468 cm^{-1} , resultado da coordenação do átomo de nitrogênio da fibra com Cr(III), confirma a quelação. A resina obtida apresentou boa estabilidade nos ensaios, resistência ao meio ácido e eficiência ao ser reutilizada.

TAB. 1.8 - Bandas do espectro de IV da resina pura e impregnada com Cr(III)

Absorção	Frequência (cm ⁻¹)	
	Fibra	Fibra-Cr
v(NH ₂)	3319	3327
v(NH)	3180	3207
v(C=N, C=O)	1619	1619
v(N-N, C-C)	1000	1084
δ(=NH)	968	970
δ(N-C=O)	584	590
v (Me-N)	-	468

ZHANG, em 1994, modificou quimicamente a fibra de PAN, na obtenção de uma resina multifuncional, com grupos amidrazonas e carboxílicos. A resina apresentou alta capacidade de sorção, em torno de 99% para os metais Cu²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺, Zn²⁺, e boa cinética na extração.

CHANG (2002) utilizou a fibra à base de acrilonitrila modificada com 2,4-dinitrofenilhidrazina, para obtenção da resina poli(acriladinitrofenilamidrazona-dinitroacrilafenilhidrazina), a amidrazona substituída foi utilizada para pré-concentração e separação de metais nobres de soluções aquosas. A resina quelante foi obtida em uma reação de uma etapa, como mostra a FIG 1.21.

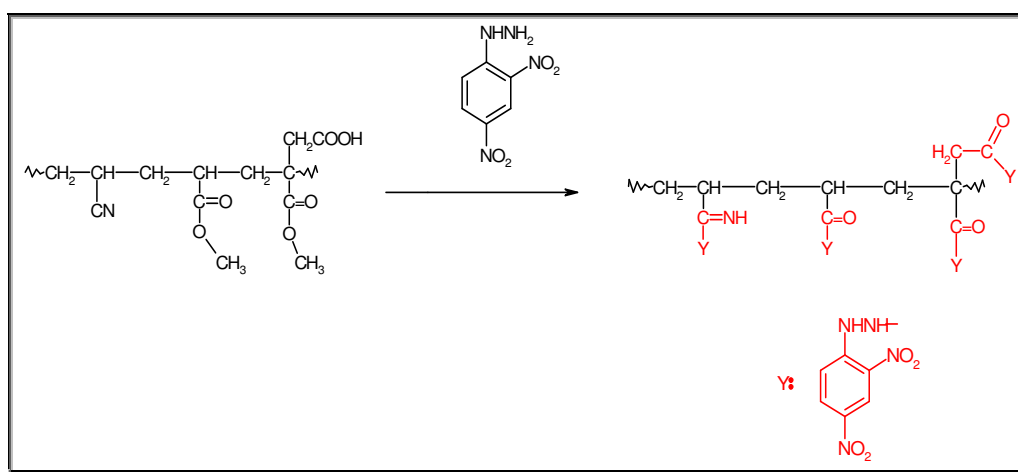


FIG. 1.21 - A rota sintética de obtenção da resina modificada com 2,4-dinitrofenilhidrazina

A resina foi avaliada na pré-concentração de íons de Au, Ru, In, Bi e Ga. Os resultados obtidos são mostrados na TAB 1.9.

TAB. 1.9 - Resultados obtidos na extração Au, Ru, In, Bi e Ga

Concentração do íon (10 ng mL ⁻¹)	Recuperação (%)
Au	98
Ru	92
In	95
Bi	100
Ga	96

1.8.2 REAÇÕES UTILIZANDO AMINAS

Assim como nas reações com hidrazina, fibras (SHIN, 2004), membranas (CHE, 2005) e pérolas (BARSANESCU, 2004, BUNIA, 2006) à base de acrilonitrila vêm sendo modificadas com diferentes diaminas na obtenção de novos materiais quelantes. A reação ocorre também, por meio do ataque nucleofílico, entre a diamina e o grupo nitrila (FIG 1.22). No caso da reação entre nitrilas e diaminas, os produtos obtidos são denominados de derivados N-amido.

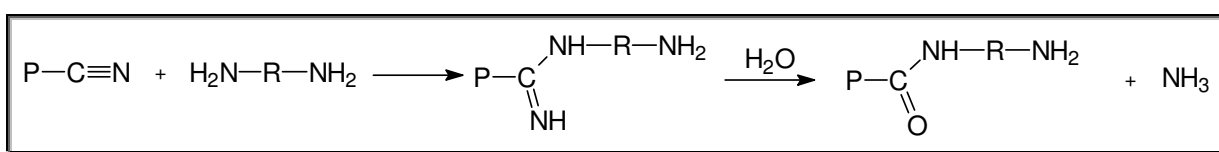


FIG. 1.22 – Formação derivados N-amido a partir de polímeros de acrilonitrila

KOLARZ (1989) modificou copolímeros reticulados com 10% de divinilbenzeno à base de acrilonitrila, utilizando etilenodiamina (FIG 1.23). As modificações químicas nos copolímeros foram observadas por espectroscopia de infravermelho; as principais bandas assinaladas são: estiramento devido a C=O em 1650 cm⁻¹, e deformação em função de N-H em 1540cm⁻¹.

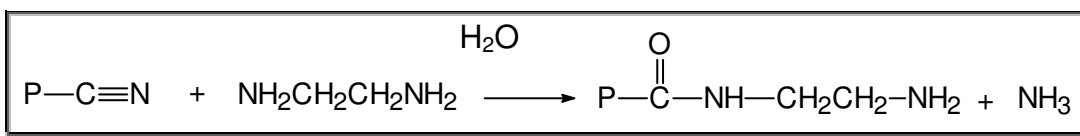


FIG. 1.23 – Modificação do copolímero à base de acrilonitrila com etilenodiamina

Já em 1994, o autor comparou a eficiência da reação de aminólise para os copolímeros reticulados à base de acrilonitrila (ACR) e metacrilonitrila (MAN), modificando-os com etilenodiamina. Para isso, observou os valores de concentração de grupos amina e carboxílicos (TAB 1.10), verificando que os copolímeros de MAN foram menos reativos do que os copolímeros ACR, em condições reacionais semelhantes. O copolímero de MAN apresentou reticulação real superior ao mesmo copolímero à base de ACR, sendo assim menos porosos; além disso, apresentou menor mobilidade nas cadeias, em virtude da presença do grupo metileno na posição α na cadeia.

TAB. 1.10 – Características dos copolímeros sintetizados à base de ACR e MAN

Copolímero	Grau de reticulação (10^3 mol/g)	S	D	Grupos (mmol/g)	
				-NH ₂	-COOH
ACR	0,89	43	137	1,27	0,7
MAN	1,76	65	79	0,40	0,2

S – área específica (m^2/g) / D – Diâmetro médio de poro (Å)

Ainda no mesmo ano, Kolarz utilizou resinas à base de acrilonitrila em reações de aminólise com guanidina. Com os produtos obtidos, foi feito um estudo de complexação de Cu(II). O autor verificou que, nas reações com tempo reacional superior a 10 horas, não havia aumento na concentração de grupos amino (FIG 1.24).

A sorção de Cu(II) foi maior com o aumento da concentração dos grupos funcionais (TAB 1.11). A análise dos valores de sorção de Cu(II) por IV (infravermelho) e EPR (ressonância paramagnética eletrônica) revelam que, na realidade, os dois grupos (carboxil/guanidil) participam na complexação.

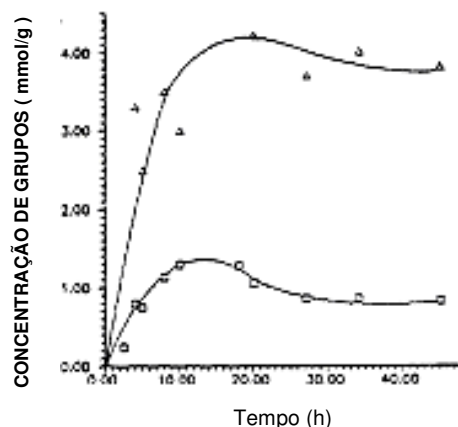


FIG. 1.24 – Influência do tempo reacional na aminólise

TAB. 1.11 – Sorção de Cu(II) em resinas com grupos guanidil (pH=5 / 0,05 M)

RESINA	CONCENTRAÇÃO DE GRUPOS AMINO (mmol/g)	SORÇÃO (mmol/g)
R1	0,5	0,77
R2	0,8	1,25

TODOROV (1996) utilizou etilenodiamina (EDA) para aminólise de poliacrilonitrila comercial, com objetivo de investigar as condições de síntese, para a obtenção de produtos com maiores quantidades de grupos amino, ou seja, maiores valores de conversão. As condições de síntese dos experimentos encontram-se na TAB 1.12; a temperatura do banho se manteve igual a 120⁰C em todos os testes.

TAB. 1.12 – Quantificação dos grupos amino no polímero

Experimento	Mol ET/ mol ACR	Tempo (min) ^a	Grupos Amino mmol NH/g polímero
1	5,0	120	7,1
2	3,0	180	6,9
3	2,0	----- ^b	-----

^a tempo para a transformação da reação em mistura homogênea clara

^b a mistura de PAN e etilenodiamina se manteve heterogênea mesmo após 20h

O autor observou que a completa interação entre a PAN e EDA requer longos tempos reacionais e que o aumento da relação molar de 3,0 para 5,0 não alterou o teor de grupos amino. Nesse estudo, também foi verificada a influência de diferentes

quantidades de água na reação. Os resultados mostraram que o aumento de água na mistura reacional interfere no teor de grupos amino (FIG 1.25).

O fato pode ser explicado devido à alta basicidade do meio, que pode promover a hidrólise dos grupos nitrilas (FIG 1.26). Uma quantidade mínima de água (0,5 mol) não afetou significativamente o caminho da reação. No entanto, ao aumentar esses valores, verificou-se a diminuição do teor de nitrogênio e o teor de grupos amino, confirmando a competição do processo hidrolítico, em meio alcalino, com a reação de aminólise.

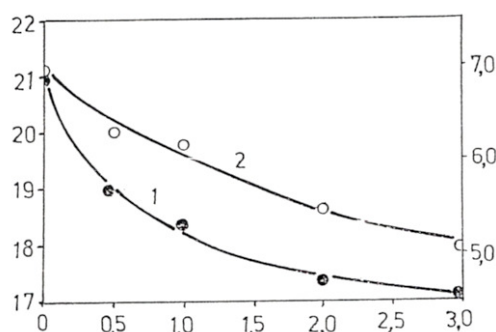


FIG. 1.25 - Efeito da água na mistura reacional no teor de nitrogênio (curva 1) e no teor de grupos amino no polímero (curva 2). Abscissa: Relação molar água/ACR; ordenada esquerda: teor de nitrogênio; ordenada direita: teor de grupo amino (mmol NH₂/g polímero)

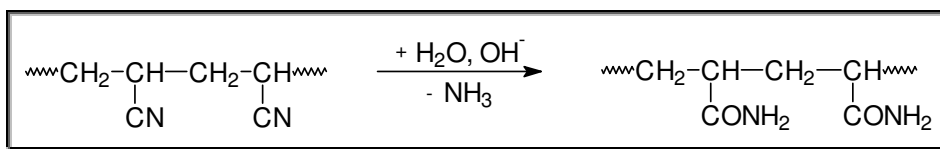


FIG. 1.26 – Processo de hidrólise dos grupos nitrilas

DENG (2003) reagiu a fibra de acrilonitrila (90% acrilonitrila / 10% acetato de vinila) com solução de dietilenotriamina na obtenção de resinas quelantes (FIG 1.27), para remoção de chumbo e cobre.

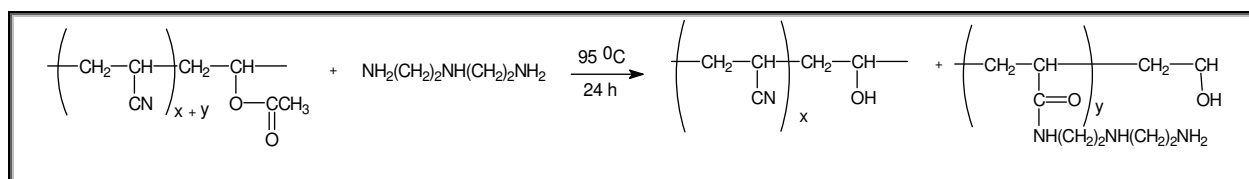


FIG. 1.27 – Aminólise da fibra à base de acrilonitrila com dietilenotriamina

A análise do espectro de infravermelho indica significativas alterações na estrutura da fibra. Foi observada uma larga banda entre $3100 - 3700 \text{ cm}^{-1}$, correspondendo à combinação de vibrações de estiramento de grupos OH e NH. Além disso, o autor também observou a presença de novas bandas em 1666 , 1596 e 1120 cm^{-1} , que correspondem aos assinalamentos de C=O (grupo amida), o N-H (grupo amina) e C-N, respectivamente.

Nos testes de adsorção, verifica-se que a remoção é fortemente influenciada pelo valor de pH (FIG 1.28).

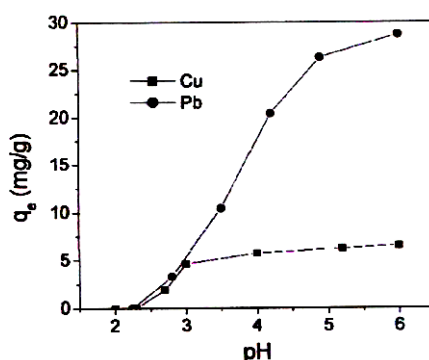


FIG. 1.28 - Efeito da variação de pH da solução na adsorção de íons chumbo e cobre

De forma geral, o aumento de pH leva a um aumento na remoção. Nas condições estudadas, o pH 6 apresentou melhores valores de extração. Com o aumento do pH, a força da repulsão elétrica existente na fibra diminui, e, assim, o metal pode ser transportado através da superfície da PAN modificada e se ligar com a fibra, por meio de interações entre os grupos $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}$, e $-\text{OH}$, resultando na formação de complexos metálicos através de quelação e troca iônica.

A interação entre a fibra e o metal foi observada pelo espectro de infravermelho. A larga banda em 3438 cm^{-1} foi deslocada para 3429 cm^{-1} , além da banda referente aos grupos amino ter sofrido deslocamento de 1596 para 1589 cm^{-1} . A banda referente a C=O não sofre deslocamento, o que pode sugerir o seu não envolvimento no processo de adsorção dos íons metálicos.

SHIN (2004) também reagiu a fibra de PAN com etilenodiamina, mas não obteve o produto hidrolisado (FIG 1.29).

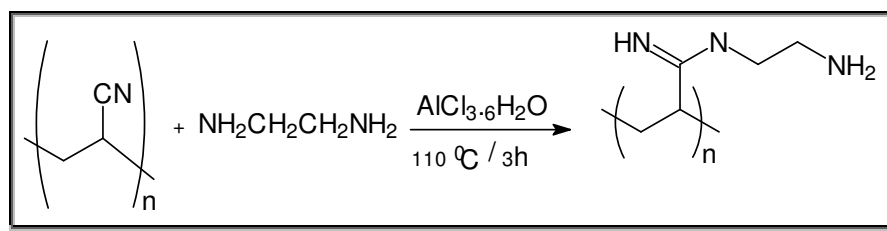


FIG. 1.29 - Modificação química da PAN

Nota-se que o rendimento da reação de aminólise foi fortemente dependente da temperatura e do tempo reacional. Nas condições estudadas, o autor obteve maior rendimento (98%) utilizando 110⁰C e 3 horas de reação.

O produto obtido foi caracterizado por infravermelho, tendo como principais bandas: 1653, larga banda em 3500-2500, e 1627 cm⁻¹ referentes a N-C=N, e as duas últimas a N-H de amina, respectivamente.

Nos testes de remoção, a capacidade máxima de adsorção, dos diversos íons estudados, seguiu a seguinte ordem: Cu²⁺ > Ag¹⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺ > Pb²⁺. A seletividade em sistemas binários também foi investigada. Geralmente, a afinidade entre o adsorvente e cada íon metálico está relacionada com as propriedades dos grupos quelantes, com o raio do metal, com a eletronegatividade e com o número de coordenação. As propriedades de alguns metais são mostradas na TAB 1.13.

TAB. 1.13 - Propriedades de alguns metais

ÍON	ELETRONEGATIVIDADE DE PAULING	RAIO METÁLICO PARA COORDENAÇÃO (Å)	COORDENAÇÃO
Ag ¹⁺	1,93	1,44	2
Cu ²⁺	2,00	1,28	4
Ni ²⁺	1,91	1,25	4-5
Zn ²⁺	1,65	1,37	4
Pb ²⁺	2,33	1,75	6

Como pode ser observado na FIG 1.30, o íon Ni²⁺ não é adsorvido, devido, principalmente, ao seu alto número de coordenação, quando comparado com o íon Ag¹⁺.

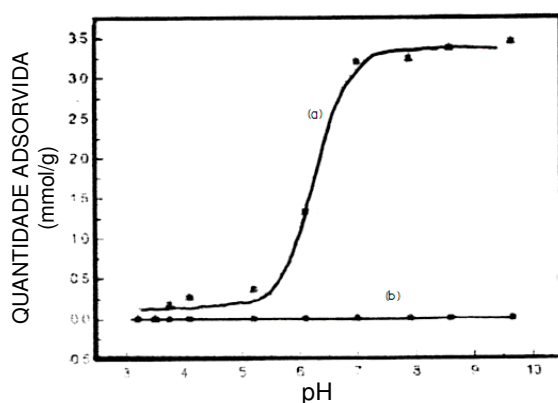


FIG. 1.30 - O efeito do pH na adsorção competitiva de Ag^{1+} (a) e Ni^{2+} (b) na fibra modificada

Na FIG 1.31, a adsorção de Cu^{2+} aumenta gradativamente com o aumento do pH, mas para o Zn^{2+} nenhuma adsorção é observada. Apesar do número de coordenação e dos raios semelhantes, a eletronegatividade afetou bastante a adsorção do metal nesse sistema binário (TAB 1.13).

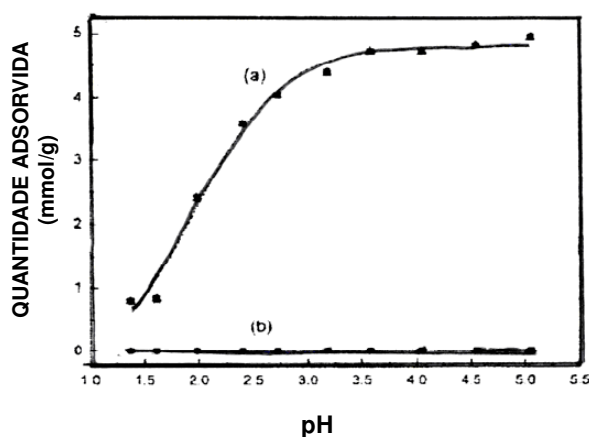


FIG. 1.31 - O efeito do pH na adsorção competitiva de Cu^{2+} (a) e Zn^{2+} (b) na fibra modificada

Em 2004, BARSANESCU funcionalizou copolímeros reticulados à base de acrilonitrila e acrilato de etila com etilenodiamina para a adsorção de Zn(II) . Para seu estudo, utilizou copolímeros com graus de reticulação diferentes (2 e 8%). O copolímero de menor reticulação é mais flexível, apresentando maior capacidade de inchamento. Observou que a remoção é influenciada pelo grau de reticulação, sendo o copolímero com 2% de reticulação, o que apresentou melhor desempenho.

Verificou o efeito do pH e constatou que o aumento de pH de 2-7 favoreceu a adsorção, com valores máximos em pH igual a 6.

A funcionalização dos copolímeros com etilenodiamina promove estruturas mais hidrofílicas que levam a boa interação entre o copolímero e o íon metálico, apresentando, assim, altos valores de remoção. Concluiu que a interação do íon Zn(II) no polímero ocorre por processo de complexação, no qual o primeiro estágio é adsorção física no material, em seguida a difusão dos íons nas pérolas, e finalmente a coordenação com os grupos aminos.

LUCA (2005) investigou a aminólise/hidrólise de copolímeros à base de acrilonitrila com etilenodiamina (EDA), dietilenodiamina (DETA), trietenotetramina (TETA). Os copolímeros modificados foram testados quanto à sua capacidade de troca (mequiv/g) e à retenção de água (g/g). Após a modificação química e caracterização, foram testados na remoção de Ni^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . Os resultados obtidos demonstraram que os copolímeros modificados com DETA e TETA apresentaram maiores valores de capacidade de troca. No entanto, observou-se que o copolímero que apresentou melhores resultados de remoção (Copolímero modificado com TETA) não apresentava o maior valor de capacidade de troca (8,65 mequiv/g); foi observado também o valor retenção de água relativamente alto (0,8456 g/g), quando comparados com os outros. Dessa forma, verificou-se que, para obtenção de bons resultados de remoção de metais, é necessário um equilíbrio nos valores de capacidade de troca e retenção de água, além da influência da conformação do complexo e a acessibilidade do cátion metálico.

Em 2006, BUNIA investigou a influência da reticulação na modificação de copolímeros à base de acrilonitrila, acrilato de etila e divinilbenzeno. Foi verificado que o grau de modificação na reação de aminólise decresceu com o aumento do grau de reticulação (FIG 1.32). O decréscimo é devido ao aumento de rigidez da matriz, o que dificulta ao acesso dos grupos aminos nos sítios ativos.

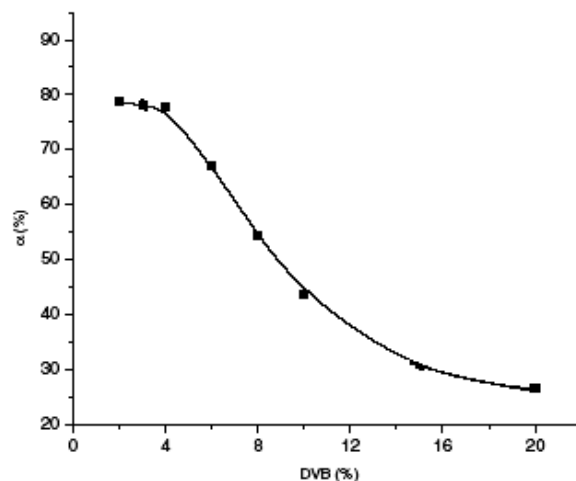


FIG. 1.32 - Influência da reticulação no grau de modificação dos copolímeros com ETD

O produto obtido foi caracterizado por infravermelho e verificou-se a diminuição da banda de absorção dos grupos nitrilas (2250 cm^{-1}) e éster (1740 cm^{-1}), quando comparado com o copolímero original. Também é identificada a presença das bandas características em 1655 e 1550 cm^{-1} (FIG 1.33).

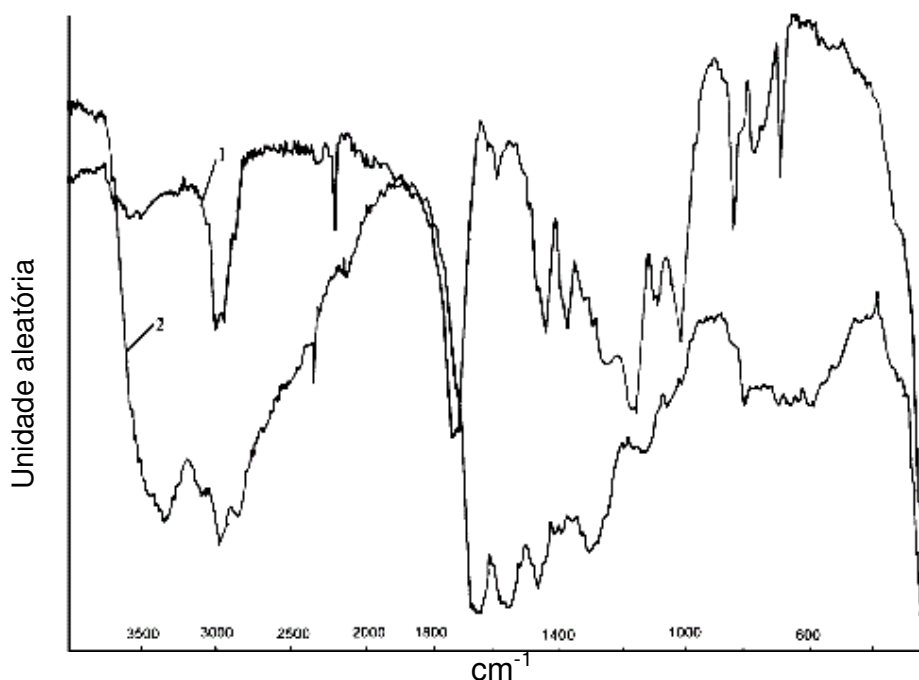


FIG. 1.33 - Espectro de infravermelho (1) copolímero modificado com etilenodiamina; (2) copolímero original

1.9. HIDRÓLISE BÁSICA DE COPOLÍMEROS À BASE ACRILONITRILA

Resinas poliméricas com grupos carboxílicos podem ser obtidas por copolimerização do monômero apropriado ou por modificação da resina que contenha grupos hidroxila, éster e nitrilas (TROCHIMCZUK, 1992). Polímeros à base de acrilonitrila lineares, reticulados e graftizados, na forma de fibra ou pérola, vêm sendo modificados por meio da hidrólise básica (TROCHIMCZUK, 1992; SUGAHARA, 2001; DENG, 2003).

Os grupos nitrilas das resinas poliméricas à base de acrilonitrila, em meio básico, podem sofrer hidrólise básica vindo a formar grupos amida, carboxílico e, ainda, sofrer ciclização, formando polimina (BAJAJ, 1988). Cada produto formado está diretamente ligado ao tipo de resina (homopolímero/copolímero), à presença de reticulação e também às condições reacionais como temperatura, tempo e concentração de agente hidrofílico.

A formação de polimina é favorecida em homopolímeros, ou copolímeros com alto percentual de acrilonitrila. Além disso, outro fator importante é a taticidade do polímero; a configuração isotática apresenta maior reatividade, quando comparada com o sindiotático (BAJAJ, 1988).

SEIDL, em 1985, fez um estudo matemático e estatístico dos fatores que influenciam a hidrólise básica, utilizando copolímeros reticulados. Por meio dos dados experimentais, foi observado que o aumento da temperatura, da concentração do agente hidrolítico, em função do tempo, favorece a reação, enquanto que o aumento do grau de reticulação dificulta o acesso nos sítios ativos, desfavorecendo, conseqüentemente, a modificação.

DENG (2003) utilizou a fibra de acrilonitrila hidrolisada na adsorção de Cu(II). A FIG 1.34 mostra o produto obtido, que foi caracterizado por espectrometria de infravermelho, a partir das bandas 1573, 1406 e 1224 cm^{-1} , que indicam a presença de iminas conjugadas na fibra.

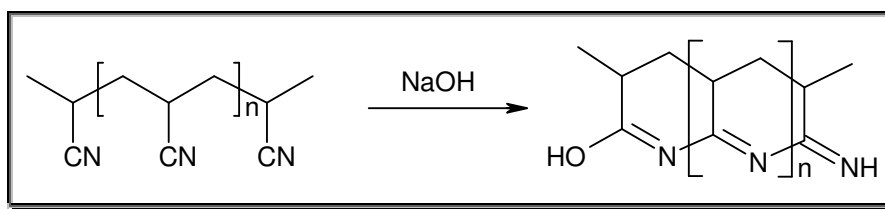


FIG. 1.34 – Formação de polimina

SUGAHARA, em 2001, hidrolisou a poliacrilonitrila com exortia de amido, obtendo, como produtos, os grupamentos amida e carboxílico. A resina modificada foi utilizada na remoção de íons $Cu(II)$. Os resultados mostraram que a reação foi favorecida com o aumento da concentração alcalina, do tempo e da temperatura. A extração do íon foi favorecida com o aumento da concentração de grupos carboxílicos no polímero.

RIVEROS (2004) utilizou resinas carboxílicas comerciais para remoção de íons $Fe(III)$. As resinas foram caracterizadas por infravermelho, apresentando as bandas características de ácido carboxílico, isto é, uma larga banda entre $3500-2400\text{ cm}^{-1}$, região de O-H de ácido, 1760 cm^{-1} referente a $C=O$, entre $1320-1210\text{ cm}^{-1}$ da ligação C-O e entre a região entre $1440-1400$ respectivo a ligação O-H.

Em seu trabalho, o autor investigou a influência da estrutura porosa na remoção dos íons. Ao comparar a influência da remoção de $Fe(III)$ em estruturas porosas (Amberlite IRC-76) e estruturas tipo gel (Amberlite IRC-86), observou o processo de difusão da solução de $Fe(III)$ pela estrutura da pérola, utilizando microscopia eletrônica de varredura, acoplado com raio-X. No caso da resina porosa Amberlite IRC-76, os íons podem ser observados difundindo lentamente através da matriz da resina (FIG. 1.35a) e chegando à uniformidade em toda a partícula após 48 horas de contato (FIG. 1.35b).

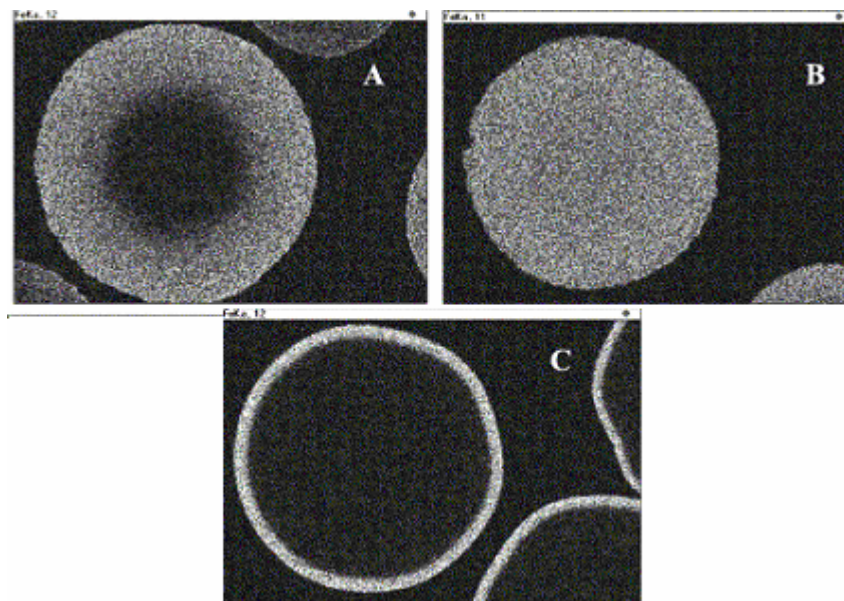


FIG. 1.35 – Microscopia eletrônica associado a raio-x das resinas carboxílicas: (A) Amberlite IRC-76 após contato de 3h com solução de Fe(III), (B) Amberlite IRC-76 após contato de 48h com solução de Fe(III), (C) Amberlite IRC-86 após contato de 48 horas com solução de Fe(III).

No caso da resina tipo gel Amberlite ICR-86, os íons Fe(III) difundem extremamente devagar, não conseguindo penetrar na matriz da resina; mesmo depois de 48 horas de contato, os íons somente foram encontrados na superfície da esfera (FIG. 1.35c). O autor sugere que, nas condições estudadas, são formados íons hidratados de Fe(III), de dimensão significativa, que devido ao estereo impedimento pode encontrar dificuldades durante a difusão, através dos pequenos microporos.

O autor explica as diferenças nos processos de extração, em virtude da distinta forma de difusão dos íons nas partículas de resina tipo gel e nas partículas porosas. Na resina tipo gel, a troca iônica segue três etapas: (a) a difusão de Fe(III) através do filme líquido que circunda as partículas de resina; (b) a difusão de Fe(III) através da matriz da resina (difusão intrapartícula); e (c) a reação química do Fe(III) com os grupos -COOH. No caso das resinas porosas, a difusão intrapartícula pode ser subdividida em dois: (1) difusão de Fe(III) através dos macroporos; e (2) difusão de Fe(III) através das microesferas.

1.10. OBJETIVO

Com base na literatura apresentada, é possível observar que resinas quelantes vêm sendo sistematicamente empregadas no processo de extração de metais pesados. Dentre as diversas resinas funcionalizadas, destacam-se as com grupos amidrazonas e N-derivados, partindo de resinas à base de acrilonitrila reticuladas. No entanto, as reações para alto peso molecular em pérolas ainda não são bem elucidadas, pois sofrem forte influência da estrutura porosa da resina e das condições reacionais. Assim, o presente estudo tem por objetivo:

- 1) sintetizar resinas reticuladas à base de acrilonitrila e modificá-las quimicamente, visando à obtenção de grupos amidrazonas, N-derivados e ácidos carboxílicos;
- 2) caracterizar as resinas desenvolvidas por densidade aparente, fisissorção de nitrogênio (área específica, volume de poro, diâmetro de poro) e aspecto morfológico externo e interno, por Microscopia Ótica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e análise elementar;
- 3) investigar a influência de diferentes parâmetros reacionais, como temperatura, pH, solvente e tempo de reação na modificação química dessas resinas;
- 4) avaliar a eficiência e a influência da estrutura porosa no processo de extração de metais pesados divalentes (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}), empregando as resinas modificadas e não modificadas. Nestes estudos serão variados os parâmetros como tempo de contato, pH, concentração do metal pesado, razão sorvente/metal pesado.

2. MATERIAS E MÉTODOS

2.1. REAGENTES QUÍMICOS

Os reagentes utilizados nesta Tese encontram-se listados na TAB. 2.1.

TAB. 2.1 - Lista de reagentes

Reagente	Procedência	Grau de pureza
acetona	Vetec	P.A.
heptano	Grupo Química	P.A.
anisol	Fluka	P.A.
tolueno	Control Tec	P.A.
metanol	Control Tec	P.A.
acetato de etila	Vetec	P.A.
hidróxido de amônio	Reagen	P.A.
ácido clorídrico	Merck	P.A.
fosfato de sódio	Merck	P.A.
cloreto de sódio	Merck	P.A.
2-hidroxietilcelulose	Union Carbide	P.A.
gelatina	Royal	Comercial
acrilonitrila	Nitriflex (doação)	-
divinilbenzeno	Nitriflex (doação)	-
Vazo 67	Metacril do Brasil (doação)	Recristalizado em Metanol
cloridrato de hidrazina	Merck	P.A.
dicloridrato de hidrazina	Carlo Erba	P.A.
sulfato de hidrazina	Merck	P.A.
hidrazina hidratada	Merck	-
etilenodiamina	Spectrum	P.A.
Acetato de chumbo – $Pb(OOCCH_3)_2 \cdot 3H_2O$	Merck	P.A.
Acetato de cobre – $Cu(OOCCH_3)_2 \cdot 2H_2O$	Merck	P.A.
Acetato de cádmio – $Cd(OOCCH_3)_2 \cdot H_2O$	Merck	P.A.
Brometo de potássio	Merck	P.A.

2.2. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Além dos equipamentos e vidraria comuns de laboratório, foram utilizados nesta Tese os seguintes aparelhos:

- Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, Perkin Elmer modelo 1710;
- Agitador de bancada horizontal – tipo kline, Nova Técnica, Mod. NT 151;
- Medidor de área e diâmetro médio de poro pelo método BET, Micromeritics modelo ASAP 2000;
- Absorção Atômica Varian modelo Spectra Plus; com lâmpada de catodo oco (comprimento de onda de 228,8 nm) e com chama de ar-acetileno, redutora;
- Microscópio Ótico, Olympus, Modelo SZ10, equipado com máquina fotográfica;
- Microscópio eletrônico de varredura, Jeol, Mod. JSM-5800LV;
- Balança analítica – Sartorius, modelo A-200-s e modelo HR-120;
- Análise termogravimétrica, Shimadzu modelo TGA-50;
- Banho termostático - Quimis , Mod. 0214d2;
- Análise elementar, Perkin Elmer, Mod 2400 série II;
- Análises de ressonância magnética nuclear de ^{13}C no estado sólido (RMN 13C), espectrômetro Oxford, modelo AS 400, operando a 400 MHz.

2.3. SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS À BASE DE ACRILONITRILA E DIVINILBENZENO

Os copolímeros foram sintetizados por meio de polimerização em suspensão aquosa utilizando um balão de fundo redondo de 1000 mL de capacidade, provido de um agitador mecânico, condensador de refluxo e termômetro (FIG 2.1). Os parâmetros de síntese encontram-se na TAB. 2.2.

A fase orgânica foi preparada pela adição de 7×10^{-3} mol (1,1 g) de 2, 2' – azobis (2 metil butanonitrila) (Vazo 67) em 0,7 mol de monômeros (acrilonitrila e divinilbenzeno). Em seguida, os diluentes (anisol, tolueno, acetato de etila e heptano) foram adicionados em uma razão de 150 % v/v em relação à quantidade total de monômeros.

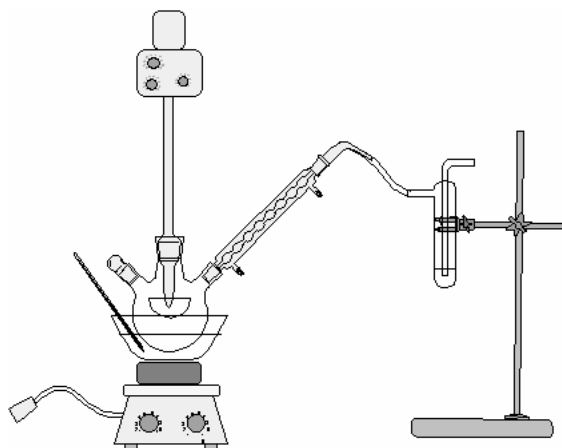


FIG. 2.1 - Sistema de polimerização em suspensão aquosa

TAB. 2.2- Parâmetros de síntese dos copolímeros à base de acrilonitrila

CODIGO	MONÔMEROS (mol %)		DILUENTES (%)			
	ACR	DVB	A	H	T	Ac
E	60	40	100	--	--	--
E1	60	40	70	30	--	--
E2a	80	20	100	--	--	--
E2b	80	20	100	--	--	--
E3	80	20	70	30	--	--
E4	80	20	--	--	30	70

ACR- acrilonitrila/ DVB – divinilbenzeno

A – anisol / H – heptano/ T – tolueno / Ac – acetato de etila

E2a/ E2b – A diferença encontra-se no processo de síntese (fase aquosa)

Simultaneamente, preparou-se a fase aquosa, em uma razão 3/1 (v/v) em relação à fase orgânica, em todas as reações de polimerização. A 2-hidroxietilcelulose (HEC) previamente solubilizada em água à temperatura ambiente, sob agitação magnética por 24 horas foi adicionada a gelatina dissolvida, sob

agitação magnética, no momento da reação. Em seguida, dissolveu-se o sal inorgânico (estabilizador) na mistura de HEC e gelatina e completou-se o volume de água do meio reacional.

Sobre a fase aquosa, homogeneizada à temperatura ambiente, contida em um balão de três bocas, equipado com um agitador mecânico, condensador de refluxo e um bolhometro com óleo de silicone conectado a saída do condensador, foi adicionada lenta e continuamente, a fase orgânica. A suspensão foi mantida à temperatura ambiente durante 10 minutos e agitada com uma velocidade constante de 400 rpm. Decorrido este tempo, a mistura reacional foi então aquecida a 70°C e agitada pelo período de 24 horas. Após resfriamento do meio reacional, as pérolas de copolímeros formadas, foram separadas por filtração em buchner sob pressão reduzida e lavadas exaustivamente com 3 a 5 litros de água destilada fervente. Em seguida, o copolímero foi transferido para um becher de 1 litro e a resina foi lavada com acetona, utilizando um volume correspondente a duas vezes o volume da resina. Esta lavagem foi repetida até que o solvente filtrado fosse completamente transparente. As pérolas foram secas em estufa a 60°C, pelo período de 24 horas. Na TAB 2.3 estão as quantidades utilizadas nas sínteses dos copolímeros desejados.

TAB. 2.3 - Quantidades de reagentes utilizadas nas sínteses dos copolímeros

RESINA	FASE AQUOSA				FASE ORGÂNICA						
	Gelatina (g)	Na ₃ PO ₄ (g)	HEC (g)	água (mL)	Monômeros (mL)		Diluyente (mL)				
					ACR	DVB	T	H	A	Ac	
E	1,5	10,2	1,0	510	20	40				102	
E1	1,5	10,2	1,0	510	28	40	--	30	72	--	
E2a	1,3	8,6	0,9	429	37	20	--	--	51	--	
E2b	1,3	*	0,9	429	37	20	--	--	51	--	
E3	1,3	8,6	0,9	429	37	20	--	26	60	--	
E4	1,7	17	2,6	429	37	20	30	--	--		56

ACR- acrilonitrila/ DVB – divinilbenzeno

A – anisol / H – heptano/ T – tolueno / Ac – acetato de etila

* 4% NaCl – 10,2g

2.4. MODIFICAÇÃO QUÍMICA UTILIZANDO HIDRAZINA

Os copolímeros, à base de acrilonitrila, modificados com hidrazina foram denominados nesta Tese com o prefixo HZ. Os procedimentos experimentais foram classificados em função do tipo de hidrazina utilizada.

2.4.1. REAÇÕES COM SAIS DE HIDRAZINA

A modificação dos copolímeros utilizando sulfato de hidrazina foi dividida em três etapas. A primeira etapa consistiu na preparação da hidrazina livre, por meio da mistura da solução de sulfato de hidrazina com a solução de hidróxido de cálcio. Em seguida, foi necessária a separação da hidrazina livre do sal formado por filtração. Finalmente, 3g de resina na faixa de 50-100 mesh, a hidrazina livre e o solvente foram adicionados em balão de três bocas de 250 mL equipado com agitador mecânico e condensador de refluxo, com o sistema reacional acoplado em banho de silicone. A mistura foi adicionada no balão sob agitação mecânica (aproximadamente 100 rpm) nas condições pré-estabelecidas (TAB 2.4). Após o término da reação, o produto foi lavado com água e acetona e seco em estufa por 24 horas.

A modificação dos copolímeros, com dicloridrato de hidrazina, foi conduzida adicionando a $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ previamente solubilizada em água na solução metanólica quente. Em seguida adicionou-se a massa de NaOH necessária para neutralizar o HCl liberado. O procedimento foi feito em forte agitação magnética para a obtenção do NaCl formado e sua posterior filtração. O ajuste de pH foi feito com adição de NaOH (*pellets*) diretamente a mistura quente. A solução de hidrazina livre foi adicionada a 0,5g de resina na faixa de 50-100 mesh em balão de três bocas (50 mL) equipado com agitador mecânico e condensador de refluxo, com o sistema reacional acoplado em banho de silicone. A mistura foi adicionada no balão sob agitação mecânica (aproximadamente 100 rpm) nas condições pré-estabelecidas

(TAB 2.5). Após o término da reação, o produto foi lavado com água e acetona e seco em estufa por 24 horas.

TAB. 2.4- Condições reacionais das reações com sulfato de hidrazina

CM	CO	Relação HZ/CN	Solução HZ		Base Ca(OH) ₂ M(g)		Temperatura (°C)	pH	Tempo (h)
			m (g)	H ₂ O (ml)	m(g)	v(ml)			
HZ1	E	1/1	4,2	100	2,4	10	95	12	24
HZ2	E	1/1	4,2	100	2,4	10	95	10	24
HZ3	E	1/1	4,2	100	2,4	10	95	10	48
HZ4	E	1/1	4,2	100	2,4	10	95	10	60
HZ5	E	1/2	8,4	120	4,8	20	95	10	72

CO – Copolímero original

CM – Copolímero modificado

HZ – Hidrazina

2.4.2. REAÇÕES COM HIDRAZINA HIDRATADA

As reações foram realizadas adicionando 0,5g de resina (50-100 mesh), a hidrazina hidratada e o metanol em um balão de 10 mL, sob agitação contínua nas condições pré-estabelecidas (TAB 2.6). Após o término da reação, o produto foi lavado com água e acetona e seco em estufa por 24 horas.

TAB. 2.5 - Condições reacionais das reações com hidrazina hidratada

CM	CO	Relação HZ/CN	HZ (63%)		MeOH v(ml)	temperatura	pH	tempo
			n ^o mols	v(ml)				
HZ26	E2a	6/1	0,038	3	2	80	12	24
HZ27								48
HZ28	E3	6/1	0,038	3	2	80	12	48

CO – Copolímero original / CM – Copolímero modificado / HZ - Hidrazina

TAB. 2.6 - Condições reacionais das reações com dicloridrato de hidrazina

CM	CO	Relação HZ/CN	Solução HZ		Base (NaOH)	MeOH v (ml)	Temperatura (°C)	pH	Tempo (h)
			m(g)	H ₂ O (ml)	m(g)				
HZ6	E	1/1	0,6	2,0	0,5	15	25	12	24
HZ7									72
HZ8	E1	1/1	0,6	2,0	0,5	15	60	12	72
HZ9	E2a	1/1	0,6	2,0	0,5	25	25	12	72
HZ10									24
HZ11									24
HZ12	E3	1/1	0,6	2,0	0,5	25	25	12	24
HZ13	E2a	3/1	1,9	5,5	1,4	9	90-95	12	24
HZ14						15			
HZ15	E2a	3/1	1,9	5,5	1,4	9	90-95	12	24
HZ16									48
HZ17									72
HZ18	E2a	3/1	1,9	5,5	1,4	9	25	12	24
HZ19							65		
HZ20							95		
HZ21	E2a	1/1	0,6	2,0	0,5	3	90-95	12	24
HZ22		2/1	1,2	4,0	1,0	6			
HZ23		3/1	1,9	5,5	1,4	9			
HZ24	E2a	3/1	1,9	5,5	1,4	9	90-95	9	24
HZ25								12	

CO – Copolímero original

CM – Copolímero modificado

HZ – Hidrazina

2.5. MODIFICAÇÃO QUÍMICA COM ETILENODIAMINA

Os copolímeros, à base de acrilonitrila, modificados com etilenodiamina foram denominados nesta Tese com o prefixo ET. As reações foram realizadas em um balão de três bocas de 100 mL equipado com agitador mecânico e condensador de refluxo, com o sistema reacional acoplado em banho de silicone. As pérolas (50-100 mesh) e a etilenodiamina foram adicionadas no balão sob agitação mecânica (aproximadamente 100 rpm) nas condições pré-estabelecidas. Após o término da reação, o produto foi lavado com água e acetona e seco em estufa por 24 horas. As condições reacionais encontram-se na TAB 2.7.

2.6. REAÇÕES DE HIDRÓLISE

Os copolímeros, à base de acrilonitrila, modificados por reação de hidrólise básica, foram denominados nesta Tese com o prefixo HD. As reações foram realizadas em um balão de 1000 mL equipado com agitador mecânico. Anteriormente a reação de hidrólise, a solução 4% NaOH foi preparada com somente com água ou mistura de água e metanol. A mistura resultante apresentou pH=14. A reação entre 8g de resina (50-100 mesh) e 400 mL de solução de NaOH foram adicionadas no balão sob agitação mecânica (aproximadamente 100 rpm) nas condições pré-estabelecidas. A temperatura e o tempo reacional permaneceram constantes em todas as reações: ~ 100°C e 24 horas, respectivamente. Após o término da reação, o produto foi lavado com solução de HCl (0,1M) e água até a obtenção da água de lavagem com pH 6,0. Em seguida, as pérolas foram lavadas com acetona e seco em estufa por 24 horas. As condições reacionais encontram-se na TAB 2.8.

TAB. 2.7 - Condições reacionais das reações com etilenodiamina

CM	CO	CO		NH ₂ (CH ₂) ₂ NH ₂		Temperatura (°C)	Tempo (h)
		N ^o mols	m (g)	N ^o mols	v (mL)		
ET_PAN	PAN	0,028	1,5	0,220	15	120	3
ET01				0,420	28	120 ^o C	96
ET02							
ET03	E2a	0,035	3,0	0,600	40	140 ^o C	120
ET04						100 ^o C	
ET05							
ET06	E2b	0,035	3,0	0,600	40	120 ^o C	96
ET07						140 ^o C	
ET08	E3	0,035	3,0	0,600	40	120 ^o C	96
ET09						140 ^o C	
ET10	E4	0,035	3,0	0,600	40	120 ^o C	96
ET11						140 ^o C	

CM – Copolímero modificado

CO – Copolímero original

TAB. 2.8 - Condições reacionais das reações de hidrólise

CM	CO	RELAÇÃO H ₂ O/MeOH	SOLUÇÃO (mL)	
			H ₂ O	MeOH
HD01	E2a	5/0	400	0
HD02		4/1	320	80
HD03	E3	5/0	400	0
HD04		4/1	320	80
HD05	E2b	4/1	320	80
HD06	E4	4/1	320	80
HD07	E1	4/1	320	80
HD08		3/2	240	160
HD09	E	4/1	320	80
HD10		3/2	240	160

CM – Copolímero modificado / CO – Copolímero original

2.7. CARACTERIZAÇÃO DOS COPOLÍMEROS

2.7.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Para a obtenção dos espectros de absorção na região do infravermelho dos polímeros puros ou impregnados com íons metálicos utilizou-se um Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, Perkin Elmer modelo 1720x. As resinas foram secas em estufa a 100°C por 24 horas. Em seguida, cerca de 15 mg de cada amostra foram diluídas em aproximadamente 300mg de KBr, previamente seco em estufa a 150°C por 24 horas, e trituradas, até completa pulverização, em almofariz de ágata. Em seguida a amostra foi prensada em forma de pastilha sob pressão de 8 toneladas durante 5 minutos. Os espectros foram registrados na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 2,0 cm^{-1} .

2.7.2. ANÁLISE ELEMENTAR

Cerca de 10 mg de amostra foi pesada em cápsula de estanho e lançada em um tubo de combustão através do qual flui uma corrente de hélio. Quando a amostra entra no tubo, a corrente de hélio é momentaneamente enriquecida por oxigênio puro e ocorre a combustão instantânea e completa (com a ajuda de catalisadores que são sais de vanádio, prata e tungstênio). A mistura dos gases obtida com a combustão passa por um tubo de redução a fim de remover o oxigênio, em excesso, e reduzir os óxidos de nitrogênio à N_2 . A mistura dos gases passa por uma coluna de cromatografia onde os seus componentes são separados e eluídos até um detector de condutividade térmica.

O teor de nitrogênio teórico dos copolímeros foi calculado por meio da EQ 2.1 e os resultados comparados com os teores de nitrogênio obtidos pela análise elementar.

$$N\% = \frac{m_{ACR} \times 14}{m_{TOTAL} \times mol_{ACR}} \times 100 \quad \text{EQ. 2.1}$$

2.7.3. MICROSCOPIA ÓTICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O aspecto ótico dos copolímeros foi avaliado através de microscópio ótico, onde as amostras, sem nenhum tratamento prévio, eram colocadas em lâminas de vidro.

Através de microscópio eletrônico de varredura foram observadas a superfície externa e a estrutura interna das pérolas dos copolímeros não modificados. As pérolas foram coladas em suporte metálico com fita adesiva dupla face. Em seguida, as superfícies das amostras foram recobertas com uma camada fina de ouro. A voltagem de aceleração foi de 10 kV.

2.7.4. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE

As determinações das densidades dos copolímeros sintetizados foram realizadas em provetas de 10 mL, com precisão de 0,1 mL. Foi empacotado um volume de aproximadamente 10 mL de amostra seca com auxílio de um bastão de borracha. Após o nivelamento do leito da amostra na proveta, fez-se a leitura final. A massa de copolímero empacotada é medida através da diferença de massa da proveta cheia e vazia. O procedimento foi repetido três vezes para a obtenção de valores idênticos. A densidade aparente (d_a) foi calculada de acordo com a EQ 2.2:

$$d_a = m/v \quad \text{EQ. 2.2}$$

Onde:

m = massa da amostra (g)

v = volume do leito da amostra (ml)

2.7.5. DETERMINAÇÃO DE ÁREA ESPECÍFICA, DIÂMETRO MÉDIO DE PORO E VOLUME DE POROS

As medidas de área específica (S), diâmetro médio de poro (\bar{D}) e volume médio de poros (\bar{V}_p) foram determinados por meio de Fisissiorção de Nitrogênio. A medida de adsorção de N₂ pela equação de BET fornece a área específica, enquanto a medida de dessorção de N₂ pela equação BJH fornece o diâmetro de poro.

2.7.6. DETERMINAÇÃO INCHAMENTO EM SOLVENTES

Os inchamentos percentuais em volume dos copolímeros em vários solventes foram determinados em provetas de 10 mL providas de tampa, onde foram colocados cerca de 3 mL de copolímero seco. O leito de amostra foi nivelado com auxílio de um bastão de borracha para se realizar a leitura do volume inicial (V_i). Em seguida, adicionou-se pela parede da proveta, o solvente até a marca de 10 mL. A proveta foi novamente submetida à vibração, para compactação do leito de amostra e a eliminação de bolhas de ar. Após 24 horas verificava-se o volume final. O grau de inchamento (I) foi calculado pela EQ 2.2:

$$I = (V_f - V_i)100 / V_i \quad \text{EQ. 2.3}$$

Onde:

V_i = volume do leito do copolímero seco (mL)

V_f = volume do leito do copolímero em contato com solvente após 24 horas (mL)

2.7.7. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica é realizada pela medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura, fornecendo uma curva de degradação térmica do material. A derivada da curva (DTG) fornece os picos de temperatura em que a velocidade de decomposição é máxima (LUCAS, 2001). Os ensaios de análise termogravimétrica (TGA) dos copolímeros sintetizados e também dos copolímeros modificados foram desenvolvidos com aproximadamente 2 mg de amostra em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30 mL/min, a taxa de aquecimento foi de 5°C/min, num intervalo de temperatura de 25 a 800°C. A derivada termogravimétrica foi obtida por diferenciação eletrônica do sinal de TGA.

2.8. EXTRAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

2.8.1. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE ÍONS METÁLICOS

As soluções de íons metálicos de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em diversas concentrações. As mesmas foram preparadas dissolvendo-se a massa apropriada, pesada em balança analítica (0,0001g) do respectivo sal puro transferindo-o quantitativamente para balão de 1000 mL e avolumado com água deionizada. Todos os ensaios de extração foram feitos à temperatura ambiente (~25°C). A solução foi analisada por espectrometria de absorção atômica para aferir sua concentração.

2.8.2. PROCESSO DE EXTRAÇÃO

A adsorção dos íons metálicos nas resinas foi realizada por meio do processo batelada. As adsorções foram realizadas em tubos plásticos com tampa de 50 mL de capacidade, contendo 0,2g do copolímero e 25,00 mL da solução do íon metálico. A mistura foi agitada em agitador de bancada, na potência média durante o tempo pré-determinado. Após o tempo de contato estabelecido, com auxílio de uma pipeta, alíquotas de 10 mL foram retiradas da solução sobrenadante, sendo posteriormente analisada por espectrometria de absorção atômica. A quantificação da extração do íon metálico pela resina foi calculada através da diferença de concentração da solução padrão e a concentração da solução após o contato com a resina.

2.8.2.1 ESTUDO DA VARIAÇÃO DE TEMPO

Foram preparadas soluções padrões de 10 ppm do íon (Pb^{2+} , Cu^{2+} e Cd^{2+}) com água deionizada. A mistura da solução padrão e a resina foi agitada durante tempo determinado (2, 6, 15, 30, 60 e 1440 minutos).

2.8.2.2 ESTUDO DA VARIAÇÃO DE PH

O estudo para avaliar a dependência do pH na adsorção dos íons metálicos pelos copolímeros modificados foram avaliados nos valores de pH 3, 5,6 e 8. Para as soluções de pH ácido, foram preparadas como citado em 2.8.2 e em seguida o ajuste do pH foi feita empregando o ácido nítrico (65%), para o pH = 8 foi utilizado hidróxido de amônio.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como foi visto anteriormente, resinas quelantes têm sido utilizadas em aplicações analíticas, como pré-concentração de metais em soluções diluídas, remoção de metais poluentes e de metais com valor econômico (KALIYAPPAN, 2000; COUTINHO, 2001; RIVEIROS, 2004, DONIA, 2006). As estruturas física e química dos copolímeros são características que influenciam a complexação do íon metálico. O presente trabalho foi dividido em três etapas: primeira: síntese de copolímeros à base de acrilonitrila (ACR) e divinilbenzeno (DVB); segunda: modificação química do grupo nitrila por meio de hidrólise e aminólise; terceira: avaliação das resinas modificadas na extração de cádmio, cobre e chumbo.

3.1. COPOLÍMEROS NÃO MODIFICADOS

3.1.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO

Com o objetivo de obter copolímeros esféricos à base de acrilonitrila (ACR) reticulados com divinilbenzeno (DVB) (FIG 3.1), os mesmos foram sintetizados pelo processo de poliadição, via radical livre, utilizando o 2, 2' - azobis (2 metil butanonitrila) (vazo 67) como iniciador da reação.

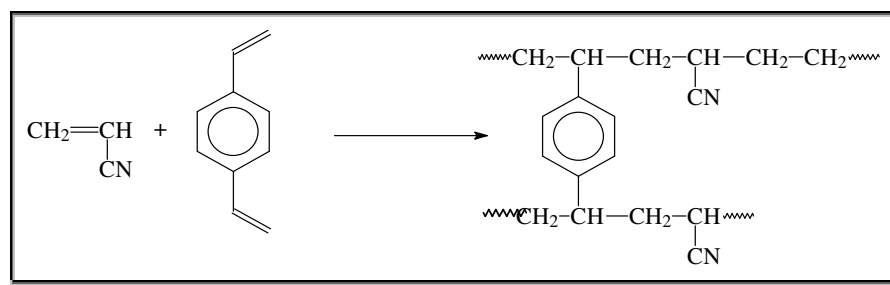


FIG. 3.1 - Esquema da reação de obtenção do copolímero de ACR/DVB

Nesta Tese, foi realizado um total de seis reações, alterando-se principalmente o tipo de agente porogênico (diluyente), o tipo de sal utilizado na suspensão e a concentração dos monômeros. Na TAB 3.1, encontram-se os concentração monomérica, bem como os códigos dos copolímeros não modificados.

TAB. 3.1 - Relação percentual dos diluentes dos copolímeros

CÓDIGO	MONÔMEROS (mol %)	
	ACR	DVB
E	60	40
E1	60	40
E2a	80	20
E2b	80	20
E3	80	20
E4	80	20

ACR- acrilonitrila/ DVB – divinilbenzeno

E2a/ E2b – diferença no processo de síntese (fase aquosa)

Todos os copolímeros não modificados foram caracterizados empregando espectroscopia na região do infravermelho. As principais bandas estão listadas na TAB 3.2 (BRANDRUP, 1975; POINESCU, 1995); os espectros de infravermelho encontram-se na FIG 3.2.

TAB. 3.2 – Principais bandas dos espectros de infravermelho dos copolímeros

λ (cm ⁻¹)	Vibração
3030	ν (C-H aromático)
2237	ν (C \equiv N)
1603 e 1492	ν (C=C) anel
1450	δ (C-H alifático)
831	δ_{fp} (C-H) / para substituído
701	δ_{fp} (C=C) / anel

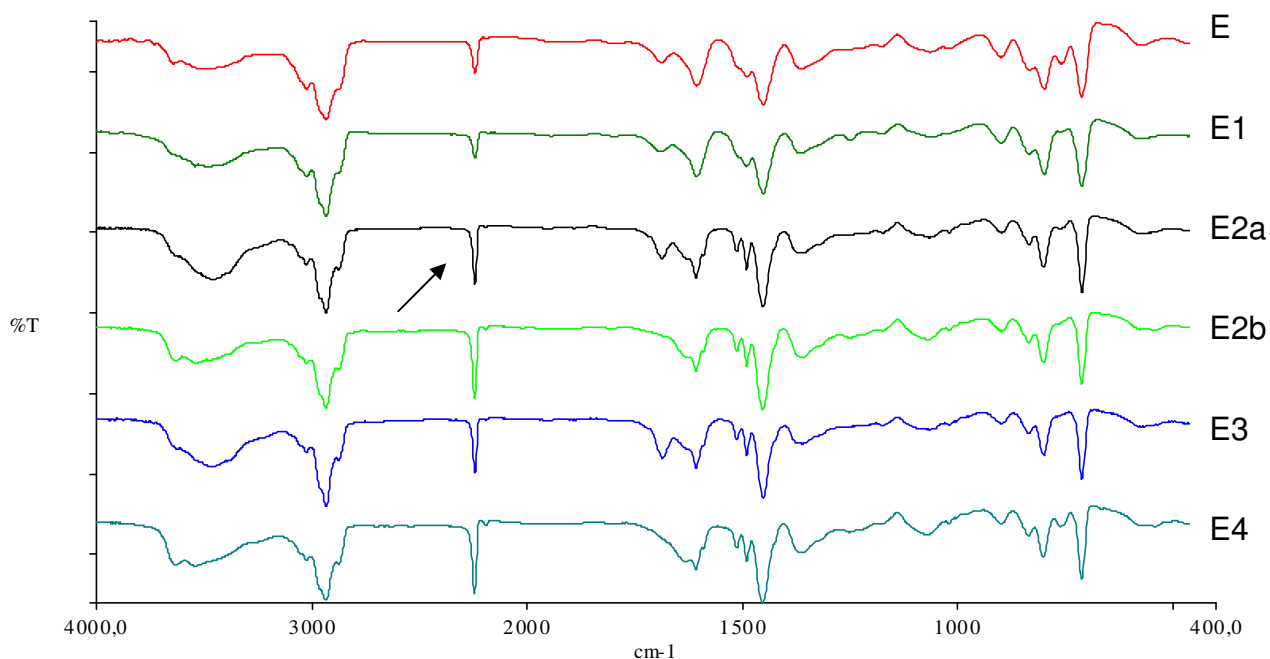


FIG. 3.2 – Espectro de infravermelho dos copolímeros sintetizados

Observando-se os espectros de infravermelho todos os copolímeros sintetizados apresentaram as bandas características do copolímero desejado. A banda de nitrila (2242 cm^{-1}) variou de intensidade de acordo com a incorporação de acrilonitrila em cada copolímero, sendo quantificado por análise elementar (CHN).

3.1.2. INFLUÊNCIA DOS DILUENTES NA INCORPORAÇÃO DE ACRILONITRILA NOS COPOLÍMEROS DE ACR/DVB

Os resultados da análise elementar podem indicar o teor de incorporação da ACR. Assim, a incorporação da acrilonitrila nos copolímeros sintetizados também foi determinada por análise elementar de CHN (TAB 3.3). Por esse método, obtém-se o teor de nitrogênio do copolímero estudado e, conseqüentemente, a percentagem de incorporação da acrilonitrila.

TAB. 3.3 – Teor de nitrogênio dos copolímeros não modificados

RESINA	Teor de N teórico (%)	Teor de N Exp. (%) ^a	Incorporação de acrilonitrila (%)	Rendimento da reação (%)
E	10	7,5	70	65
E1	10	6,7	67	60
E2a	17	12,8	75	75
E3	17	13,0	76	74
E4	17	16,0	93	85

a : obtido através dos resultados de CHN

Analisando os resultados de análise elementar, nota-se que a incorporação de ACR no copolímero depende fortemente do sistema diluente. Em estudos anteriores, foi investigada a relação entre a incorporação de ACR e a porosidade do copolímero com o parâmetro de solubilidade e a constante dielétrica do diluente empregado. Em geral, quando se utilizam diluentes com alto valor de constante dielétrica, a incorporação de ACR é favorecida e a porosidade aumenta (RIQUEZA, 2001). A maior incorporação de ACR foi obtida no copolímero E4, quando comparado com os outros que tiveram a mesma quantidade de ACR na alimentação (E2a, E3). Esses resultados podem ser explicados pela diferença de constantes dielétricas (ϵ) dos diluentes usados na síntese dos copolímeros. De fato, tolueno e n-heptano são moléculas com baixa polaridade ($\epsilon_T = 2,38$ e $\epsilon_H = 1,92$). Dessa forma, tais diluentes não são capazes de separar as associações de ACR e promover uma boa solvatação do monômero. Por outro lado, o anisol e o acetato de etila apresentam maiores constantes dielétricas ($\epsilon_A = 4,30$ e $\epsilon_{Ac} = 6,00$) respectivamente, favorecendo, assim, a maior incorporação de acrilonitrila, devido à melhor capacidade de solvatação, conseqüentemente minimizado sua solubilidade em água (LIDE, 1997).

3.1.3. INFLUÊNCIA DO TIPO DE ELETRÓLITO NA INCORPORAÇÃO DE ACRILONITRILA NOS COPOLÍMEROS DE ACR/DVB

A adição de eletrólitos à fase aquosa do sistema de polimerização em suspensão tem o objetivo de auxiliar os estabilizadores de suspensão, pelo aumento da tensão interfacial e da densidade da fase aquosa, além de reduzir a solubilidade da acrilonitrila em água. A utilização do eletrólito favorece o deslocamento da acrilonitrila, da fase aquosa para a fase orgânica, por meio do efeito *salting out*. A TAB 3.4 mostra a influência do tipo de eletrólito na incorporação de acrilonitrila.

TAB. 3.4 – Teor de nitrogênio dos copolímeros não modificados

RESINA	Teor de N teórico (%)	Teor de N Exp. (%) ^a	Incorporação de acrilonitrila (%)	Rendimento da reação (%)
E2a	17	12,8	75	75
E2b	17	15,5	91	82

a : obtido através dos resultados de análise elementar

Os parâmetros de síntese nos dois copolímeros E2a e E2b foram os mesmos, diferindo somente na utilização do tipo de eletrólito. Para o copolímero E2a, foi utilizado Na_3PO_4 ; para o E2b foi escolhido o NaCl . A diferença verificada foi em relação ao pH obtido na fase aquosa. Na utilização do Na_3PO_4 , o pH obtido na fase aquosa foi de 12, enquanto que, para o NaCl , permaneceu próximo ao neutro.

Durante o processo reacional, ocorre o efeito *salting out*. Em valores elevados de pH, pequenas unidades poliméricas de acrilonitrila podem sofrer a hidrólise básica, vindo a não serem incorporadas no copolímero, devido à sua solubilização na água. Isso já não ocorre com a utilização de NaCl , que mantém o pH da fase aquosa em 7. Dessa forma, o copolímero E2b, sintetizado com NaCl , como eletrólito, apresentará maior incorporação de acrilonitrila (91%), quando comparado com E2a, sintetizado com Na_3PO_4 (75%).

3.1.4. INFLUÊNCIA DOS TIPOS DE DILUENTES NA POROSIDADE DOS COPOLÍMEROS DE ACR/DVB

O efeito da interação polímero-solvente, representada pelo parâmetro de solubilidade de Hildebrand (δ), é um dos fatores que mais influenciam a formação da estrutura porosa dos copolímeros. O sistema é miscível quando a diferença de parâmetro de solubilidade entre o polímero (δ_1) e diluente (δ_2) é igual ou menor que 3. Por outro lado, a solubilização do polímero não ocorre quando a diferença é superior a 3. Assim, de acordo com a teoria dos parâmetros de solubilidade, quanto maior a diferença dos parâmetros de solubilidade ($\Delta\delta$) entre o copolímero e o diluente, menor a afinidade do diluente pelo copolímero (OKAY, 2000).

A previsão das propriedades de polímeros reticulados porosos, sintetizados com diferentes diluentes, pode falhar, especialmente quando as moléculas do diluente e os segmentos de polímeros apresentam grupos polares capazes de sofrer interações do tipo de dipolo-dipolo ou ainda formar ligação hidrogênio. Embora a teoria de Hildebrand se aplique melhor a sistemas apolares, ela pode ser considerada como um bom instrumento para avaliação inicial da solubilidade em um determinado solvente (HANSEN, 1967, OKAY, 2000).

Os parâmetros de solubilidades dos copolímeros sintetizados, nesta Tese, não foram encontrados na literatura. Por isso, foram utilizados, para o nosso estudo, os valores de δ da poliacrilonitrila e do poliDVB, levando em consideração a proporção monomérica para uma avaliação comparativa aproximada.

Na TAB 3.5, encontram-se os valores de parâmetro de solubilidade de Hildebrand e a diferença entre o parâmetro do polímero e o diluente.

A influência desses diluentes na porosidade pode ser verificada pela caracterização física e morfológica das resinas.

3.1.4.1 DETERMINAÇÃO DE ÁREA ESPECÍFICA, DIÂMETRO MÉDIO DE PORO E VOLUME DE POROS

As medidas de área específica, diâmetro médio de poro e volume de poros foram determinados por meio de adsorção de N_2 . Os resultados obtidos nesse estudo encontram-se na TAB 3.6.

TAB. 3.5 – Valores de parâmetros de solubilidade de Hildebrand

Monômero/ polímero (δ_2)	DILUENTES			
	tolueno (18,2)	anisol (19,4)	n-heptano (15,1)	act. de Etila (18,6)
ACR (21,5)	3,3	2,0	6,4	2,9
DVB (19,0)	0,8	0,5	3,9	0,4
PoliACR (25,1)	6,9	5,6	10,0	6,4
PoliDVB (18,0)	0,2	1,4	2,9	0,6
60% ACR e 40% DVB (22,3)	4,1	2,8	7,2	3,7
80% ACR e 20% DVB (23,7)	5,5	4,2	8,6	5,1

TAB. 3.6 – Valores de área específica (S), diâmetro médio de poro (\bar{D}) e volume de poro (\bar{V}_p)

RESINA	S (m ² /g)	\bar{D} (Å)	\bar{V}_p (cm ³ /g)
E	232	70	0,32
E1	184	118	0,36
E2a	95	161	0,43
E2b	75	202	0,46
E3	69	220	0,50
E4	63	242	0,52

Ao comparar resinas sintetizadas com o mesmo tipo de sistema diluente (E e E2a/ E1 /E3), observa-se que a diminuição do teor de DVB (gente de reticulação), e 40% para 20%, produziu estruturas com maiores volumes de poros, maiores diâmetros médio de poros e áreas específicas menores. Isso pode ser atribuído à ocorrência de separação precoce de fases, devido ao maior teor de acrilonitrila e também ao menor grau de reticulação. A diminuição do teor de DVB aumenta o valor da diferença do parâmetro de solubilidade da mistura monomérica e o diluente utilizado (TAB 3.6). A diferença do parâmetro de solubilidade ($|\delta_1 - \delta_2|$), entre o copolímero e o diluente, cresce de 2,8 (copolímeros com 40% de DVB) para 4,2 (copolímeros com 20% de DVB), aumentando a característica não solvente do

diluyente, formando copolímeros de poros maiores. Ao observar os resultados obtidos para copolímeros com a mesma composição monomérica em sistemas diluentes diferentes (E e E1; E2a, E3 e E4), verifica-se que, com o aumento da diferença do parâmetro de solubilidade, a afinidade entre a mistura monomérica e o diluyente é menor. Isso implica maior extensão da separação de fases, maior retração das cadeias poliméricas, maior espaçamento entre os aglomerados de microgéis, maior formação de poros grandes e maior volume de poro (MAGALHÃES, 2001). Dessa forma, entre os copolímeros E e E1 e E2a e E3, a utilização de n-heptano (não solvatante clássico para o sistema em questão) favorece a formação de poros maiores, quando comparados aos copolímeros sintetizados somente com anisol. Ao comparar o copolímero E2a, sintetizado com anisol, e o E4, sintetizado com acetato de etila e tolueno, verifica-se maior porosidade para o copolímero E4, em virtude do acetato de etila ser um diluyente não solvatante para o copolímero ($|\delta_1 - \delta_2| = 5,1$). Assim, o copolímero E4 apresenta maior porosidade, quando comparado com os outros copolímeros sintetizados, devido à maior incorporação de acrilonitrila e à utilização de um diluyente, com características não solvantes, nas condições de síntese utilizadas.

Ao comparar E2a e E2b, percebe-se que a incorporação de acrilonitrila é maior no E2b, que é pior solvatado pelo anisol, gerando estrutura com poros maiores, como pode ser observado pelos maiores valores de diâmetro médio de poro, volume de poro e menor valor de área específica.

3.1.4.2 DENSIDADE APARENTE

A determinação da densidade aparente (d_a) é um método simples e eficaz para verificar a variação de porosidade em copolímeros esféricos. O aumento da porosidade das resinas promove um decréscimo nas densidades aparentes, devido à maior quantidade de espaços vazios entre as microesferas e seus aglomerados (LUZ, 1991). Os resultados das medidas de densidade aparente encontram-se na TAB 3.7.

TAB. 3.7 - Resultados de densidade aparente (d_A)

RESINA	(d_A) g/mL
E	0,4
E1	0,2
E2a	0,4
E2b	0,3
E3	0,2
E4	0,3

Os valores de densidade aparente não apresentaram significativas alterações, nem com a diminuição do teor de DVB, nem com a variação de sistema diluente. Todos os copolímeros apresentaram baixos valores de densidade aparente, o que caracteriza a alta porosidade dos copolímeros sintetizados.

3.1.4.3 MICROSCOPIA ÓTICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia ótica (MO) e a eletrônica de varredura (MEV) são duas análises muito úteis para obtenção de informações sobre a topologia morfológica dos copolímeros.

O aspecto visual da amostra (esfericidade e transparência) geralmente é empregando-se MO, sem tratamento prévio. Na microscopia ótica, os copolímeros que apresentam estrutura porosa mais homogênea facilitam a passagem da luz, mostrando-se transparentes. Os copolímeros de estrutura porosa heterogênea provocam maior dispersão da luz, devido à sua maior porosidade, apresentando-se translúcidas ou opacas (COUTINHO, 2001; RABELO, 2003). Assim, com a microscopia ótica, pode-se obter um indicativo do grau de porosidade por meio de diferentes graus de opacidades: transparência, translúcida e opaca.

As micrografias óticas encontram-se na FIG 3.3, Para efeito de comparação, todas as análises foram feitas com mesmo aumento de 35x.

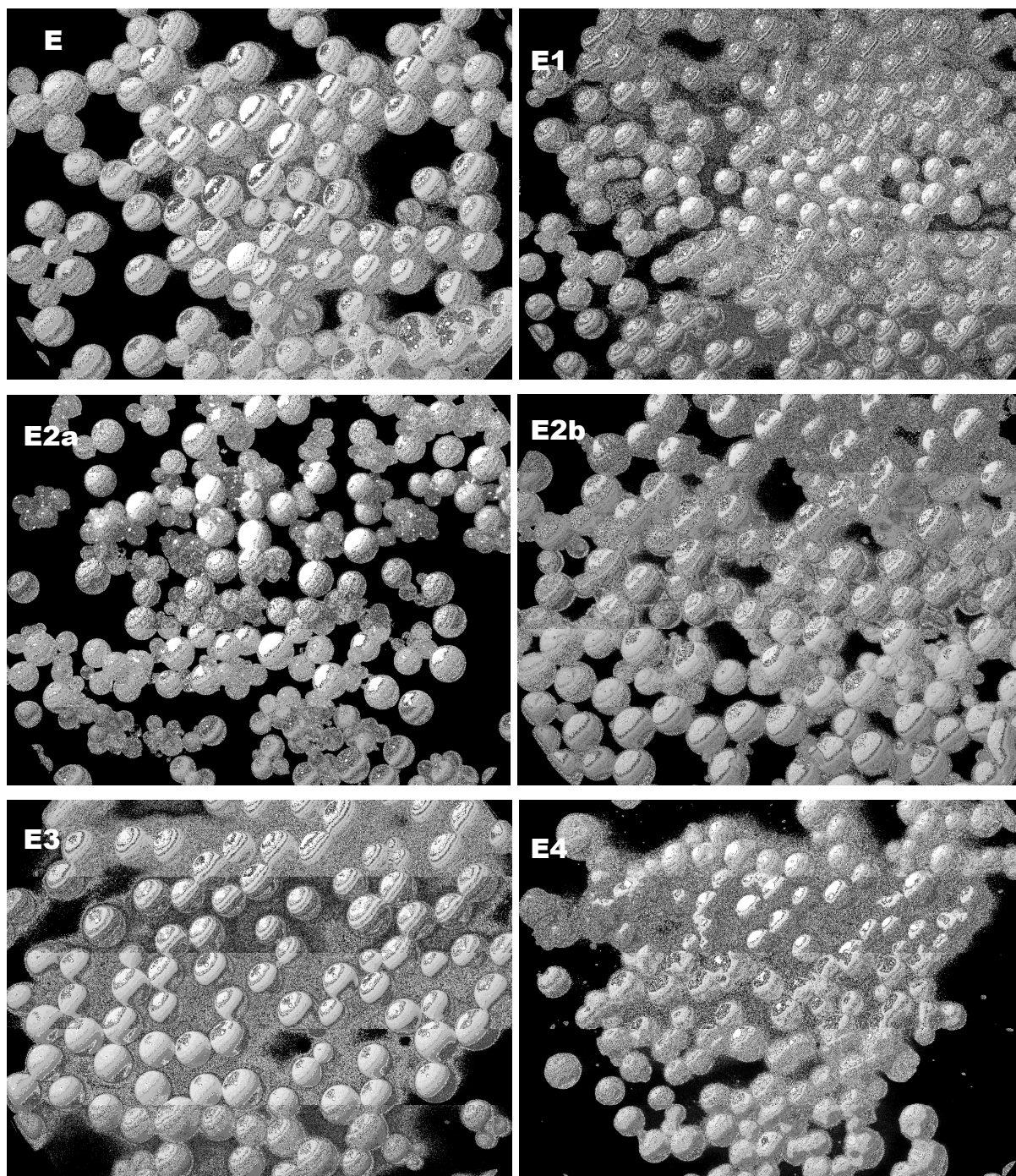


FIG. 3.3 – Micrografias óticas das pérolas de copolímeros à base de acrilonitrila. Aumento:35x

Ao comparar as micrografias de MO das pérolas de E2a e E2b, percebe-se que o sistema diluente é igual, diferindo somente no tipo de eletrólito utilizado. Foi observado também que os copolímeros apresentaram diferentes teores de nitrogênio, respectivamente, 13,0 e 15,5%. Com o aumento na incorporação da acrilonitrila, houve o aumento da opacidade das pérolas. Este fato pode ser

justificado pela diminuição da afinidade entre o copolímero sintetizado e o sistema diluente, haja vista que uma maior incorporação de acrilonitrila poderia levar à formação de segmentos de unidades monoméricas de acrilonitrila mais longos (ou mesmo homopolímero de acrilonitrila) (POINESCU, 1997), formando um material com maior caráter de PAN, o que ocasiona uma diferença mais acentuada entre os valores dos parâmetros de solubilidade entre o copolímero e o diluente.

A opacidade das esferas pode ser um indicativo da porosidade. Dessa forma, os copolímeros sintetizados com n-heptano (E1 e E3) apresentaram maior opacidade, quando comparados com os sintetizados somente com anisol (E e E2a). Ao se utilizar o acetato de etila como solvente, que apresenta maior diferença de parâmetro de solubilidade em relação à acrilonitrila (TAB 3.5), verifica-se também a opacidade das pérolas.

As micrografias de MO das pérolas produzidas com diferentes sistemas diluentes apresentaram-se na forma esférica, embora seja observada também a presença de alguns aglomerados.

Uma avaliação mais detalhada da amostra (superfície externa e interna) pode ser realizada com auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV). Nesse caso, é possível analisar o tamanho dos poros, bem como fazer uma análise da superfície e da estrutura interna da amostra. Normalmente, quanto mais porosa for a estrutura do copolímero, maior é a irregularidade da superfície e a heterogeneidade da estrutura interna da pérola, que se deve à maior ou menor compactação dos aglomerados de microesferas (RIQUEZA, 2005).

As micrografias eletrônicas encontram-se na FIG 3.4. Para efeito de comparação, todas as análises foram feitas com mesmo aumento de 6000x.

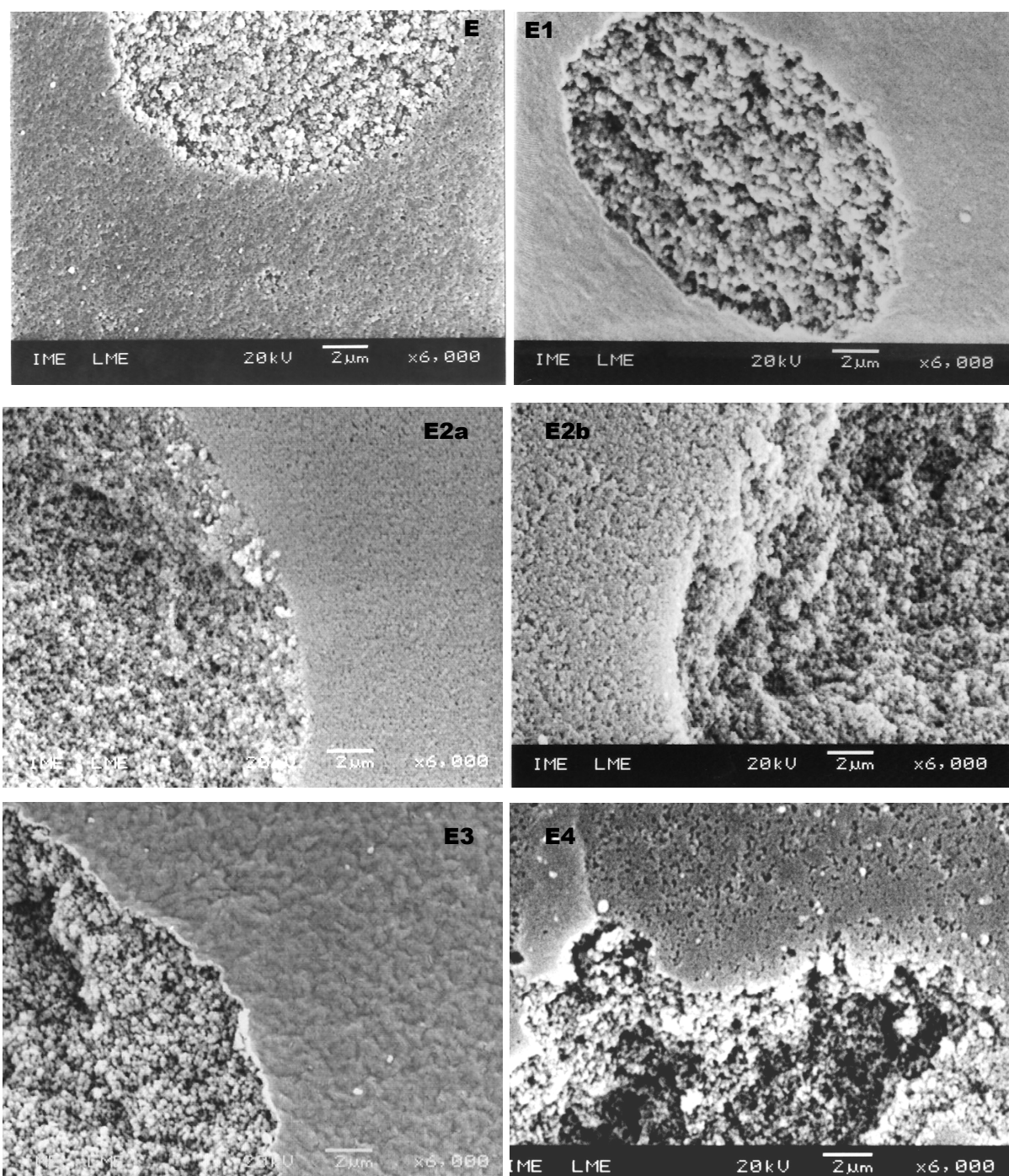


FIG. 3.4 – Micrografias eletrônicas de varredura das pérolas de copolímeros à base de acrilonitrila. Aumento:6000x

Todas as análises feitas anteriormente para as micrografias de MO, para observar a influência dos parâmetros de síntese na porosidade dos copolímeros, são confirmadas pela análise das micrografias de MEV. O aumento da porosidade nos pares de copolímeros E e E1 e E2a e E3 pode ser constatado pelo aumento da

rugosidade na superfície externa da pérola e também pela maior heterogeneidade na área interna. Ao comparar as micrografias de MEV das pérolas de E2a e E2b, constata-se também o aumento da porosidade, principalmente pelo aumento da heterogeneidade da estrutura interna do E2b, em virtude do aumento da incorporação de acrilonitrila.

O copolímero E4 apresenta maior heterogeneidade, observada principalmente na estrutura interna, devido à sua menor afinidade com o diluente (acetato de etila/tolueno). Esses resultados estão de acordo com os valores de volume de poros.

3.1.4.4 DETERMINAÇÃO INCHAMENTO EM SOLVENTES

As pérolas dos copolímeros de ACR/DVB, por possuírem uma estrutura tridimensional com ligações cruzadas, não se dissolvem, mas apresentam certo grau de inchamento, causado pela expansão dos segmentos das cadeias poliméricas. Esse grau de inchamento depende de fatores como: o meio envolvente (soluções inorgânicas ou solventes orgânicos), matriz polimérica (estrutura do copolímero) e teor de ligações cruzadas (TEIXEIRA, 1997).

O tipo de diluente utilizado na síntese exerce uma forte influência no inchamento das resinas produzidas. A interação polímero-solvente, durante a formação da estrutura reticulada, determina o grau de expansão com que as cadeias são formadas nos núcleos e agregados, influenciando a ocorrência da separação de fases. Esses fatores governam a flexibilidade das cadeias poliméricas na estrutura morfológica do copolímero (TEIXEIRA, 1997).

O grau de inchamento de copolímeros reticulados pode ser um indicativo do grau de reticulação e pode indicar ainda o grau de afinidade das moléculas pelo copolímero. Os copolímeros com alto grau de reticulação são pouco influenciados pela natureza do solvente empregado, levando conseqüentemente a baixos valores de grau de inchamento.

Os solventes foram dispostos, na TAB 3.9, em ordem decrescente da diferença de parâmetro de solubilidade de Hildebrand ($\Delta\delta$) entre poli ACR/DVB e os solventes, como pode ser observado na TAB 3.8.

Dessa forma, para observar o grau de afinidade dos copolímeros pelos solventes, deve-se analisar a TAB 3.9 por linhas. Observa-se um valor decrescente de grau de inchamento de acordo com o aumento do $\Delta\delta$. Quanto menor $\Delta\delta$, maior a afinidade do copolímero pelo solvente, aumentando assim o grau de inchamento.

TAB. 3.8 – Parâmetros de solubilidades de solventes do GI

Diluyente (δ_1)	Monômero/ polímero (δ_2)	$ \delta_1 - \delta_2 $
anisol 19,4	A	2,8
	B	4,2
metanol 29,7	A	7,4
	B	6,0
n-heptano 15,1	A	7,2
	B	8,6
60% ACR e 40% DVB - 22,3 - A		
80% ACR e 20% DVB - 23,7 - B		

Dessa forma, para observar o grau de afinidade dos copolímeros pelos solventes, deve-se analisar a TAB 3.9 por linhas. Observa-se um valor decrescente de grau de inchamento de acordo com o aumento do $\Delta\delta$. Quanto menor $\Delta\delta$, maior a afinidade do copolímero pelo solvente, aumentando assim o grau de inchamento.

TAB. 3.9 - Grau de inchamento (GI)

RESINA	n-heptano	metanol	anisol
E	53	63	73
E1	63	28	40
E2a	15	68	75
E2b	10	23	45
E3	0	20	37
E4	0	17	34

← $\Delta\delta$ entre o solvente e o
copolímero

Ao se correlacionar a porosidade da estrutura polimérica com o grau de inchamento, a TAB 3.9 deve ser analisada por colunas. Copolímeros formados na presença de diluentes solvatantes (copolímeros de menor porosidade) mostram-se em um estado mais expandido e mais homogêneo, apresentando maior capacidade de inchar com bons solventes para a cadeia do polímero. Por outro lado, os copolímeros mais porosos, preparados em presença de diluentes não solvatantes, apresentam uma estrutura mais rígida e, conseqüentemente, um menor grau de inchamento é observado (RABELO, 1993).

Analisando os valores de 73 e 40% de inchamento em anisol, para os copolímeros E e E1, verifica-se que o copolímero E1, sintetizado com anisol e n-heptano, apresentou menor inchamento e, conseqüentemente, pode sugerir sua maior porosidade, de acordo com as caracterizações anteriores. O mesmo ocorre com E2a e E3. O copolímero E4, sintetizado com acetato de etila e tolueno, apresentou menor inchamento, sugerindo sua maior porosidade, pois o acetato de etila apresenta maior diferença de parâmetro de solubilidade (TAB 3.8), sendo este diluente, então, um diluente não solvatante.

Ao comparar os valores de inchamento nos solventes entre os copolímeros E2a e E2b, verifica-se que os mesmos apresentam o mesmo comportamento frente aos solventes investigados. No entanto, com valores de inchamento diferentes, esse fato corrobora a diferença de porosidade dos mesmos, já observada nas caracterizações anteriores. O copolímero E2a apresenta maiores valores de inchamento, o que afirma sua menor porosidade, quando comparado com E2b.

Observando os altos valores de grau de inchamento em n-heptano para os copolímeros E e E1, é importante ressaltar que os mesmos não revelam alta afinidade entre o copolímero e o solvente, e sim um provável desempacotamento da coluna de pérolas de resina na proveta após a adição do n-heptano. Isso se deve à grande porosidade desses materiais. A afirmação foi confirmada pela observação das micrografias óticas antes e depois do inchamento (FIG 3.5), nas quais não foi observada alteração dimensional significativa entre as pérolas dos copolímeros.

Com os resultados obtidos, verifica-se que não houve inchamento das pérolas dos copolímeros, pois se apresentam do mesmo tamanho antes e depois do inchamento, sugerindo que o valor de inchamento em n-heptano retrata apenas o desempacotamento das pérolas e não afinidade entre o copolímero e o solvente.

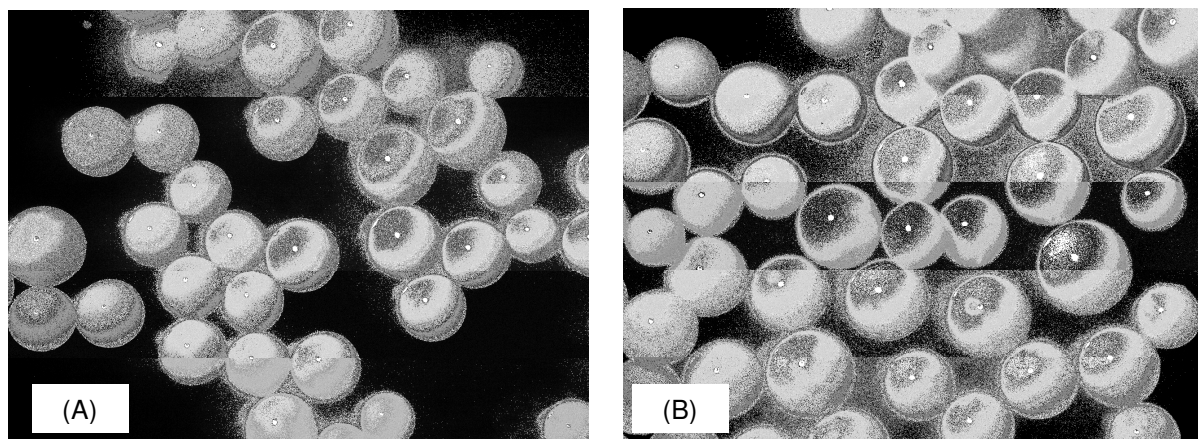


FIG. 3.5 - MO copolímero E antes (A) e depois (B) do inchamento em heptano (aumento 60x)

Os copolímeros E1 e E2 apresentaram baixos valores de GI, que podem ter sido ocasionados pela baixa incorporação da acrilonitrila, produzindo copolímeros com maiores reticulações reais.

3.1.5 ESTABILIDADE TÉRMICA DOS COPOLÍMEROS

O estudo termogravimétrico de copolímeros à base de ACR/DVB é muito pouco explorado na literatura, devido às diversas possibilidades de processos degradativos que envolvem esse tipo de material. A estabilidade térmica dos copolímeros reticulados sintetizados foi avaliada através de análise termogravimétrica (TGA), em atmosfera de nitrogênio. Observa-se que todos os copolímeros são termodegradados em dois estágios: o primeiro inicia-se em torno de 350°C e o segundo em torno de 500°C (BUNIA, 2000). Os perfis obtidos nas curvas de TG e de DTG são bem semelhantes para todos os copolímeros. As principais diferenças encontram-se na temperatura máxima de degradação e nos percentuais de perda de massa, que podem ser observados nas curvas de TG e DTG

Ao se observar os perfis de TGA, verifica-se que os perfis são semelhantes. Entretanto, é possível constatar que a perda de massa, na 1ª fase, sempre é menor para o copolímero, apresentando maior incorporação de acrilonitrila.

A influência do sistema diluente pode ser observada para o conjunto de copolímeros E2a, E3 e E4 (FIG 3.6) e os copolímeros E e E1 (FIG 3.7).

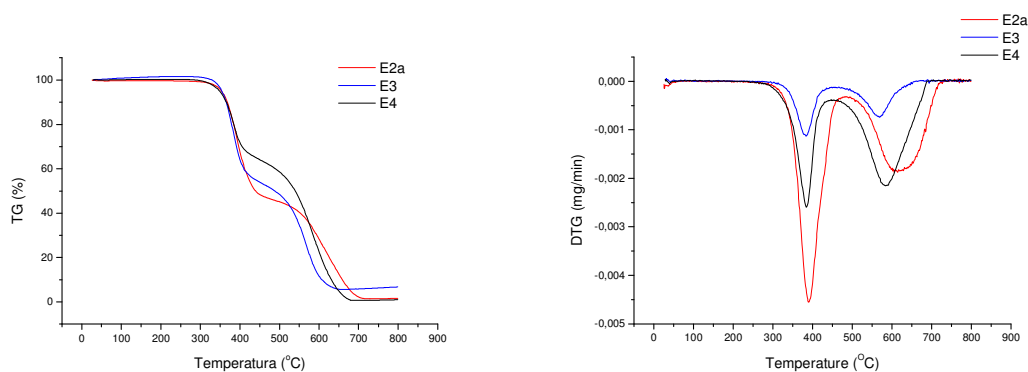


FIG. 3.6 - Curvas de TG e DTG dos copolímeros E2a, E3 e E4

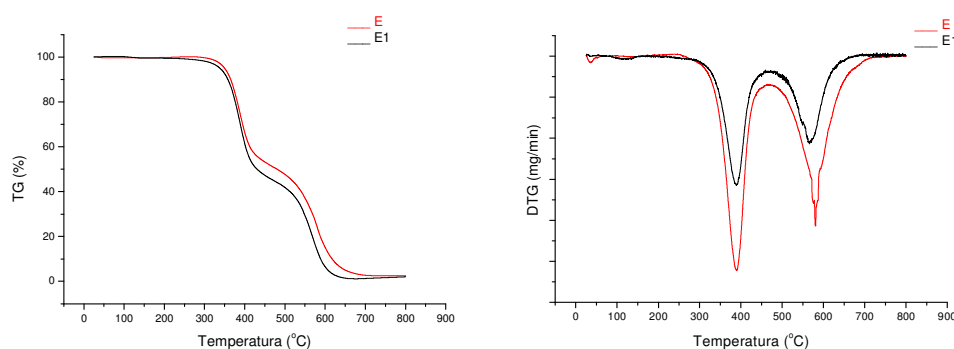


FIG. 3.7 - Curvas de TG e DTG dos copolímeros E e E1

No início da polimerização, o copolímero apresenta certa interação com os solventes e ainda apresenta grande quantidade de monômeros não reagidos. À medida que a polimerização vai se desenvolvendo, a incorporação da acrilonitrila nas cadeias vai aumentando e, conseqüentemente, diminuindo a solubilidade do copolímero no diluente. Se o diluente for não solvatante, o polímero é precipitado logo nos primeiros estágios da polimerização e extrai o monômero da mistura monômero diluente. As cadeias nucleares tornam-se mais emaranhadas e menos expandidas. Devido à forte tendência do polímero precipitado em se aglomerar, ocorre perda do diluente entre os núcleos, já que as cadeias intermoleculares ficam mais curtas e mais emaranhadas. A situação oposta ocorre na presença de um diluente solvatante. Nesse caso, o diluente compete com o monômero no

inchamento dos núcleos, levando as cadeias nucleares a ficarem mais expandidas e menos emaranhadas, pois essas cadeias estão solvatadas durante todo o processo de polimerização até que ocorra a separação de fases. A baixa tendência de aglomeração dos núcleos favorece a formação de cadeias mais longas e menos emaranhadas (RABELO, 1993).

No caso dos sistemas diluentes anisol e anisol/heptano, o primeiro solvata melhor tanto a ACR quanto o DVB. Com isso, as cadeias em crescimento podem ser mais heterogêneas, ou seja, têm a reticulação (unidades de DVB) melhor distribuída, diminuindo assim os domínios de segmentos longos de unidades repetidas de acrilonitrila. Ao se utilizar n-heptano com anisol, o mesmo diminui a afinidade dos monômeros pelo sistema diluente. Com isso, a separação de fases ocorre antecipadamente. No entanto, a menor afinidade entre a acrilonitrila em crescimento com n-heptano, a precipitação de cadeias de ACR é favorecida quando comparada com o DVB (TAB 3.9).

Nos copolímeros com maior quantidade de cadeias com unidades repetidas de ACR, quando submetidos a altas temperaturas durante o processo de termólise, é favorecida a formação do encadeamento das unidades, levando ao sistema cíclico de poli(iminas), que, posteriormente, podem ser tautomerizados em poli(enaminas) (MAILHOT, 1994; DALTON, 1998). Esse tipo de degradação começa a ocorrer em torno de 300⁰C, com liberação de pequenas moléculas, como NH₃ e HCN. No entanto, os copolímeros que apresentam, em suas cadeias, menor quantidade de unidades repetidas e acrilonitrila não apresentam tendência de formação de poli(enamidas) e sua termodegradação, e sim, ocorrer mais facilmente perda de massa, em virtude da quebra aleatória de oligômeros, a partir do copolímero que não podem ser ciclizados (XUE, 1997).

Ao se utilizar o sistema diluente de acetato de etila e tolueno, os dois diluentes são não solventes para a ACR, favorecendo ainda mais a separação de fases, promovendo a formação de um número maior de cadeias com unidades repetidas de ACR. Além disso, o tolueno é bom solvatante do DVB, mantendo-o na fase monômero – diluente durante mais tempo. Pela curva de TGA (FIG), verifica-se que, na 1^a fase, a perda de massa é menor, quando comparada com E2a, de acordo com o previsto. Em relação às temperaturas máximas de degradação, observadas no gráfico de DTG, não se verifica variação de temperatura considerável.

A influência do aumento da concentração de acrilonitrila pode ser observada nos pares de copolímeros E1/E3, E/E2a e E2a/E2b (FIG 3.8 – 3.10). As curvas apresentam perfis semelhantes. Ao considerar o mesmo sistema diluente em cada par, o aumento do teor de ACR, na mistura, diminui a sua afinidade pelos diluentes. Com isso, a separação de fase é favorecida, formando um número maior de cadeias com unidades repetidas de ACR, e, desse modo, há maior facilidade de formar as poli(enamidas).

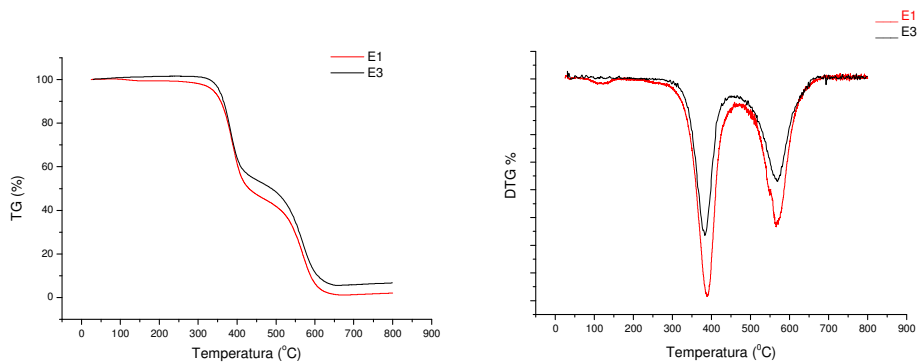


FIG. 3.8 - Curvas de TG e DTG dos copolímeros E1 e E3

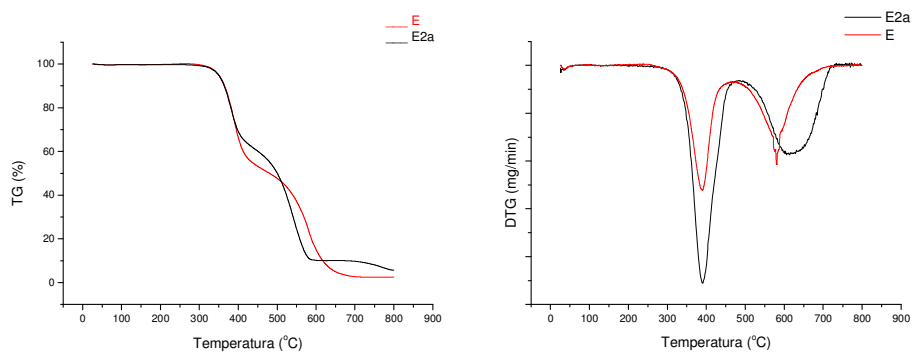


FIG. 3.9 - Curvas de TG e DTG dos copolímeros E e E2a

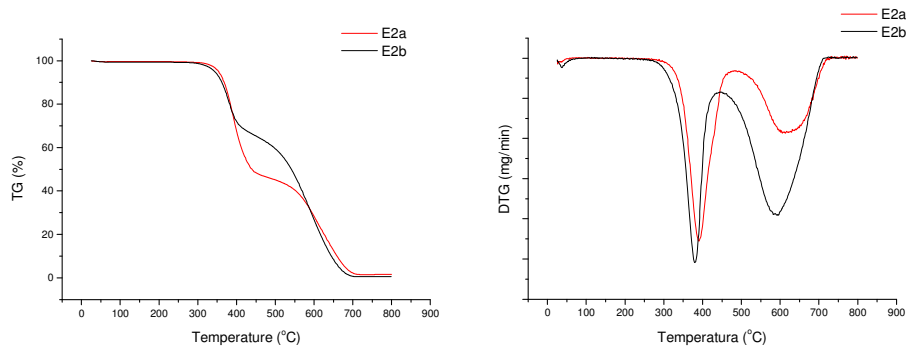


FIG. 3.10 - Curvas de TG e DTG dos copolímeros E2a e E2b

3.2 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DOS COPOLÍMEROS

Os copolímeros à base de acrilonitrila não são freqüentemente utilizados para adsorção de íons metálicos a partir de soluções aquosas, devido às propriedades hidrofóbicas causadas pelas interações entre os grupos nitrila presentes na estrutura polimérica. No entanto, uma modificação prévia dos grupos nitrila, geralmente, através de reações de aminólise produzindo, comumente, grupos amino, amidoxima e amidrazonas, torna essas resinas capazes de adsorverem íons metálicos a partir de soluções aquosas. Assim, a modificação química é, usualmente, utilizada para a obtenção de resinas quelantes mais hidrofílicas, a partir de resinas à base de acrilonitrila.

Neste trabalho serão reportadas reações de modificação utilizando hidrazina e etilenodiamina, além do estudo envolvendo reações de hidrólise.

3.2.1 RESINAS MODIFICADAS POR HIDRAZINA

3.2.1.1 REAÇÕES UTILIZANDO SAIS DE HIDRAZINA

Tendo como objetivo preparar amidrazonas, as quais são conhecidas por sua capacidade de quelação (CHANG, 1993; LUCA, 2005). Foram realizados ensaios baseados na metodologia utilizada por RIQUEZA (2001). Esta metodologia consiste na reação entre a solução metanólica de hidrazina livre com a resina à base de acrilonitrila. A solução de hidrazina livre foi preparada empregando diferentes tipos de sais: sulfato e dicloridrato de hidrazina, sendo NaOH, Ca(OH)₂, BaCl₂ utilizadas como bases para neutralização dos ácidos ligados à hidrazina.

Os compostos obtidos foram analisados por espectrofotometria de infravermelho. As principais absorções referentes às vibrações do grupo amidrazona encontram-se na TAB 3.10 (NEILSON, 1969).

TAB. 3.10 – Principais bandas no espectro de infravermelho dos copolímeros

λ (cm ⁻¹)	Vibração
3500-3100	v (NH ₂)
3500-3100	v (NH)
1700-1600	v (C=N)
1655	δ (NH ₂)
1590	δ (NH)

As primeiras reações de modificação foram conduzidas utilizando o copolímero E. As resinas tratadas com hidrazina, como agente nucleofílico, foram codificadas pela sigla HZ. Inicialmente, foi conduzida reações envolvendo sulfato de hidrazina (NH₂NH₂.H₂SO₄) (**HZ1–HZ5**), o qual foi empregado em uma razão molar de 1/1 em relação à nitrila presente no meio. Nessas reações, a hidrazina livre foi obtida pelo emprego de uma base [NaOH ou Ca(OH)₂], na qual o pH foi ajustado a valores em torno de 10. Adicionalmente, foram investigadas reações variando-se o tempo reacional, a temperatura e a razão molar hidrazina/nitrila (2/1). Entretanto, todas as tentativas não conduziram a qualquer modificação do material, visto que pelo FTIR não foi observada alteração no espectro do material.

Devido à baixa solubilidade da NH₂NH₂.H₂SO₄ em água (3,4 g/cm³), foi necessário empregar um volume excessivo de água, levando a uma conseqüente diluição da hidrazina livre. Assim sendo, o agente nucleofílico foi substituído por dicloridrato de hidrazina (NH₂NH₂.2HCl), que apresenta maior solubilidade em água

(27,2 g/cm³). Nesta etapa, foram realizadas duas reações utilizando o copolímero E, onde a hidrazina livre foi obtida por meio de tratamento com NaOH. As reações foram conduzidas à temperatura ambiente por um período de 24h (**HZ6**) e a 60°C por 72h (**HZ7**). O espectro de FTIR da reação conduzida à temperatura ambiente não apresentou nenhuma alteração, no entanto, o espectro de FTIR da HZ7, (FIG. 3.11) apresentou uma banda na área 1700 – 1600 cm⁻¹ (1678 cm⁻¹) sugerindo a presença do grupo C=N.

Em virtude dos resultados inexpressivos, utilizou-se o copolímero E1 (TAB 3.3), com teor de nitrogênio similar, porém com maior porosidade. As condições reacionais para a modificação (**HZ8**) foram às mesmas empregadas em HZ7 (**HZ8**). No entanto, a análise do espectro, também não indicou resultado positivo. Nas condições estudadas (HZ27 e HZ28) não foi observada a influência da porosidade na modificação.

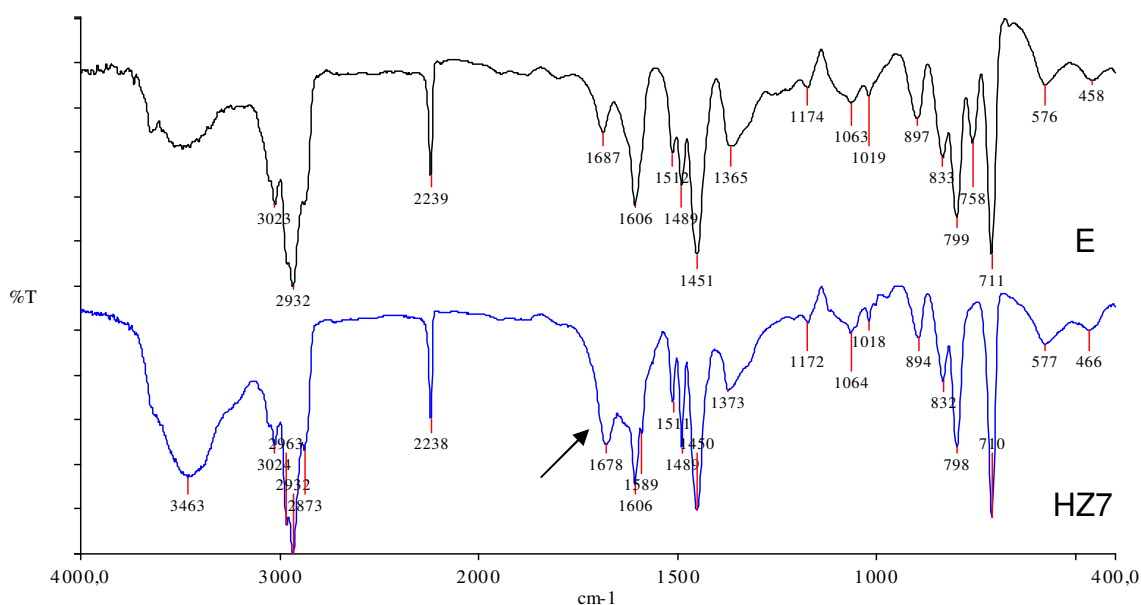


FIG. 3.11 - Espectro de infravermelho: E e HZ7 (60°C/72h)

A ausência de formação de produtos pode ser justificada através de duas causas: o baixo teor de nitrogênio e a reticulação dos copolímeros E e E1. A alta reticulação do material dificulta o acesso do agente nucleofílico aos poucos sítios ativos, inviabilizando a modificação química.

Tendo em vista os resultados anteriores, foram desenvolvidas duas novas resinas E2a e E3 com maior teor de nitrogênio e conseqüentemente menor grau de

reticulação (TAB 3.1). Com o objetivo de facilitar o processo de difusão foi conduzida uma reação utilizando o copolímero E2a, devido ao seu maior grau de inchamento (GI) em metanol, solvente empregado na reação (TAB 3.11).

TAB. 3.11 – Percentual de nitrogênio e grau de inchamento dos copolímeros originais E2a e E3

CO	% N	GI (metanol)
E2a	12,8	68
E3	13,0	20

CO - Copolímero Original
% N – obtido por análise elementar

A nova reação foi conduzida, utilizando o copolímero E2a com a $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$. A reação de modificação **HZ9** foi feita seguindo as mesmas condições citadas para a reação HZ7 ($60^\circ\text{C}/72\text{h}$). A análise do espectro de FTIR apresentou banda intensa em 1670 cm^{-1} , além da redução da intensidade na banda referente à nitrila (2242 cm^{-1}) sugerindo uma grande extensão de modificação (FIG. 3.12).

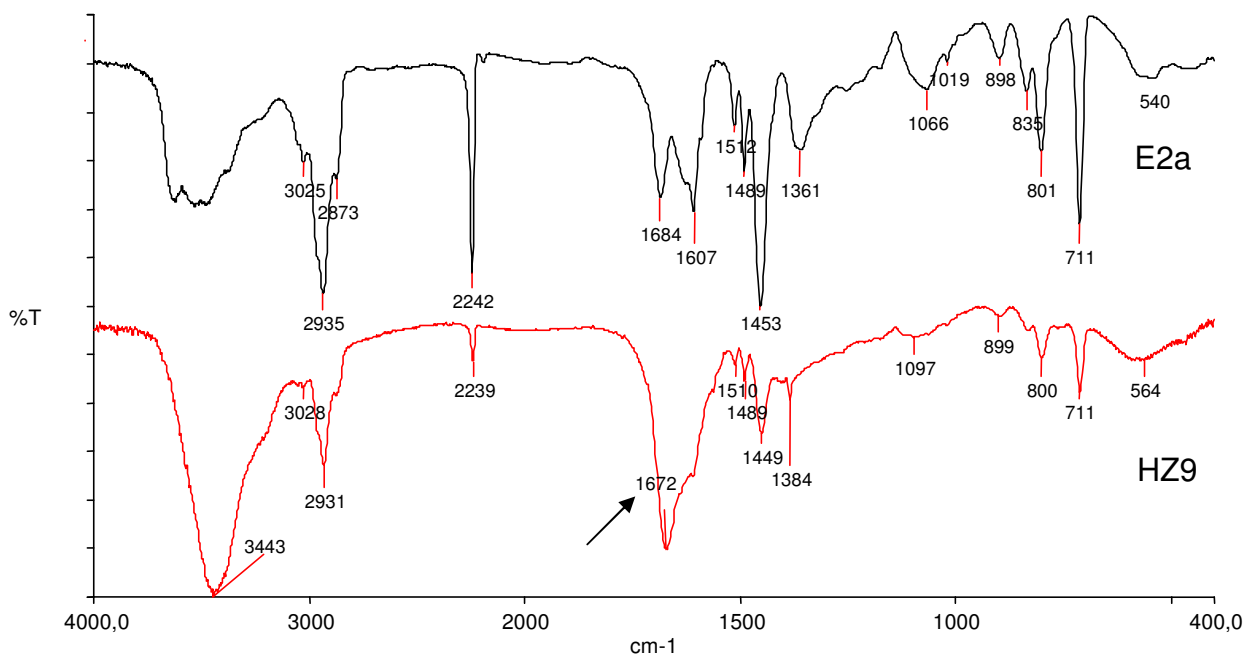


FIG. 3.12 - Espectro de infravermelho: E2a e HZ9 ($60^\circ\text{C}/72\text{h}$)

A presença da banda em 1672 cm^{-1} sugere a modificação química do copolímero, porém essa frequência dessa banda poderia caracterizar inicialmente

dois grupos: as amidrazonas, pelo ataque da hidrazina nas unidades de nitrila, ou ainda amidas pela reação hidrólise das nitrilas. Com o objetivo de obter mais informações sobre os caminhos reacionais, outras reações foram realizadas.

Para as seguintes reações (**HZ10 e HZ11**), verificou-se a influência a temperatura reacional, no entanto aumentou-se o volume de solvente (metanol) de 15mL para 25mL para evitar a secura do meio reacional. Na reação de obtenção de HZ10, a temperatura reacional foi ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), enquanto que na HZ11 foi de 50°C . Observou-se uma mudança na coloração durante a reação, as pérolas amarelas foram ao alaranjado e posteriormente voltaram para a coloração original. Na modificação com aquecimento, a coloração alaranjada foi mais intensa. As modificações foram acompanhadas por FTIR nos tempos de 24h e 72h (FIG. 3.13 e 3.14).

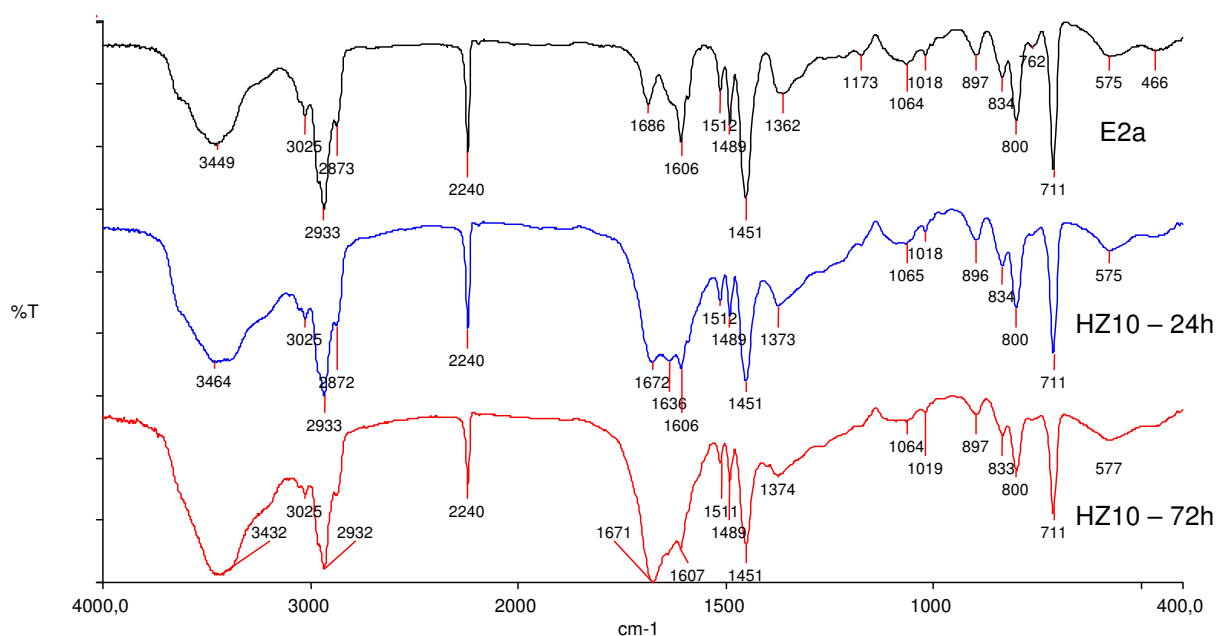


FIG. 3.13 – Espectros de infravermelho: E2a, HZ10 – 24h e HZ10– 72h (25°C)

Observando os espectros de infravermelho das modificações **HZ11**, **HZ12** verifica-se a presença de uma outra banda, além da verificada em de 1672 cm^{-1} , a banda em 1635 cm^{-1} . Observando as intensidades das bandas, nota-se maior conversão quando se utiliza aquecimento. Em virtude dos resultados obtidos, foi sugerida a ocorrência de reações paralelas, como por exemplo, as reações de hidrólise.

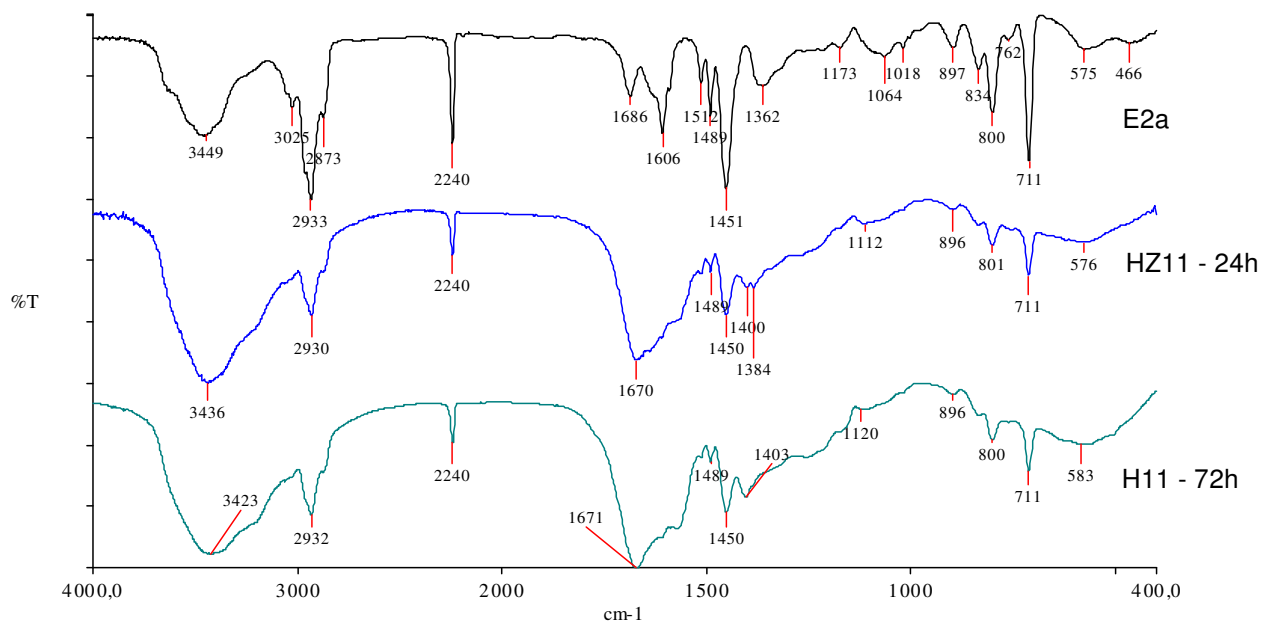


FIG. 3.14 – Espectros de infravermelho: E2a, HZ11 – 24h e HZ11– 72h (50⁰C)

Após os resultados obtidos com o copolímero E2a, o copolímero de maior porosidade E3 foi submetido às mesmas condições reacionais que a HZ10 (temperatura ambiente) obtendo-se o copolímero **HZ12** (FIG. 3.15).

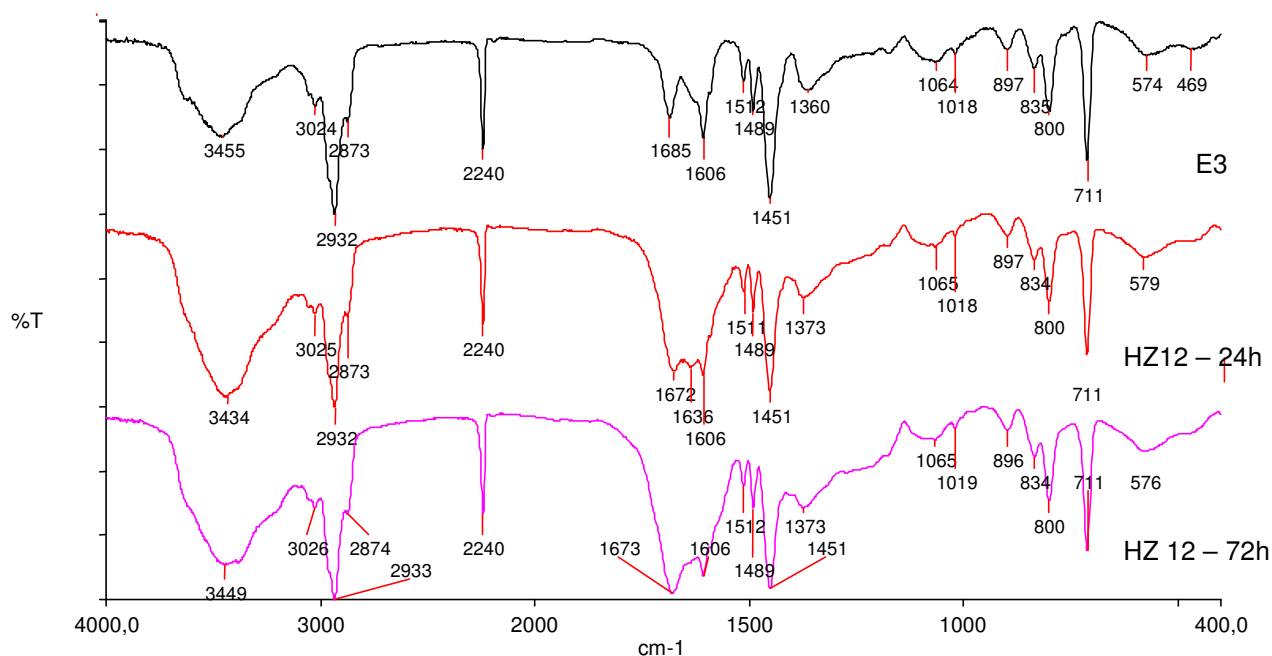


FIG. 3.15 – Espectros de infravermelho: E3, HZ12 – 24h, HZ12 – 72h

Os mesmos resultados observados nas reações com o copolímero E2a foram constatados com o E3, não foi verificada a influencia da porosidade na modificação química, nas condições estudadas.

De acordo com os resultados até agora reportados, sugere-se a presença da reação de hidrólise ocorrendo paralelamente com a reação de formação de amidrazonas. Assim, uma série de reações foi realizada com objetivo de otimizar a formação de amidrazonas. Todas as reações foram feitas utilizando o copolímero E2a e $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$.

Tendo em vista que o emprego de solução de hidrazina poderia fornecer produtos provenientes de eventual hidrólise. Foram desenvolvidas algumas reações de controle sem a presença de hidrazina. As temperaturas de 25, 65 e 95°C por 24h, os quais foram codificados como **B1**, **B2** e **B3** (FIG. 3.16).

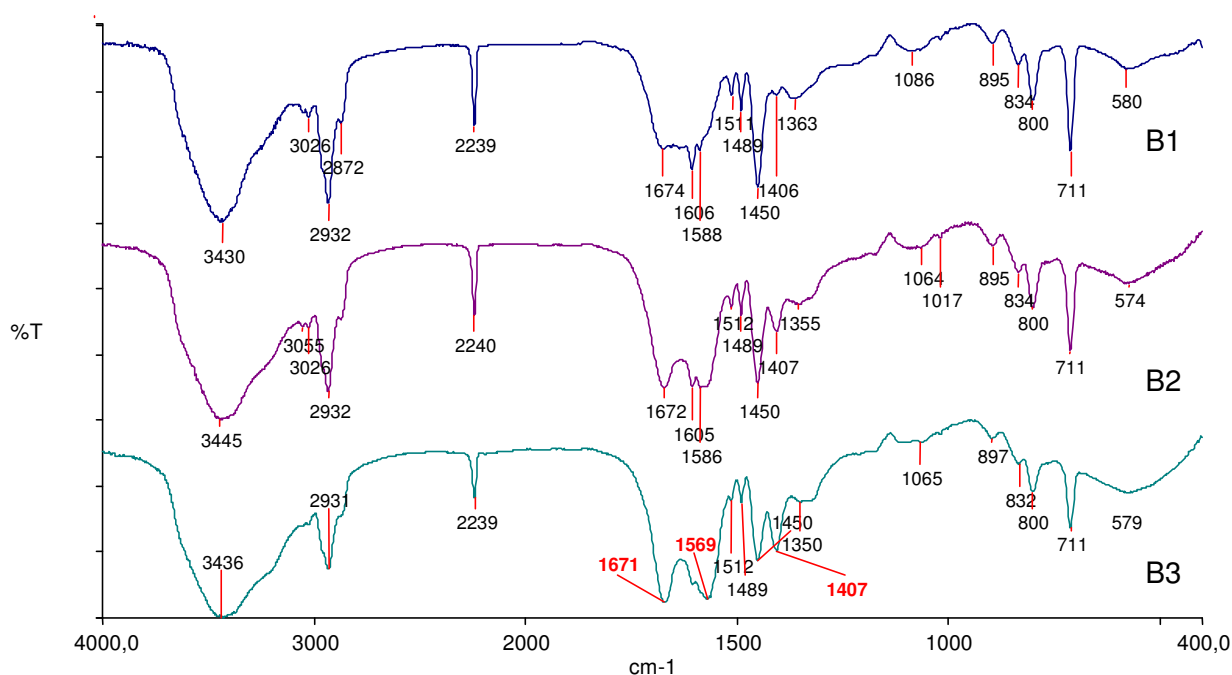


FIG. 3.16 – Espectros de infravermelho: B1– 25°C, B2 – 65°C, B3 - 95°C

A análise destes materiais por FTIR apresentou por volta de 1570 cm^{-1} e que 1407 cm^{-1} que poderiam estar associadas com a presença do grupo carboxilato (ACCION, 1990). Tal constatação está de acordo com a literatura onde materiais com grupo nitrila de alto peso molecular ao sofrerem hidrólise básica formam dois produtos: carboxilato e amida. Assim sendo, a da banda em 1670 cm^{-1} nos

tempo, relação nitrila/hidrazina tendo como objetivo minimizar o processo de hidrólise e favorecer a formação de amidrazonas.

Inicialmente foram desenvolvidas duas reações tendo como foco investigar a influência da diluição. Nesse estudo, após o preparo da solução de hidrazina livre, adicionou-se mais solvente, com objetivo de observar a influência da variação da concentração de hidrazina na reação. Nas reações **HZ13** (6,6M) e **HZ14** (3,4M), foram adicionados 9 e 15 mL, respectivamente (TAB 3.12). Os resultados obtidos encontram-se na FIG. 3.19.

TAB. 3.12– Condições reacionais das reações HZ13 e HZ14

Reação	pH	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Volume MeOH (mL)	Relação NH ₂ NH ₂ / CN
HZ13	12	90 –95	24	9	3/1
HZ14				15	

Os dois copolímeros HZ13 e HZ14 foram analisados por FTIR, observou-se a maior intensidade da banda em 1635 cm⁻¹ na reação de maior concentração. A menor diluição favoreceu a reação de obtenção de amidrazonas.

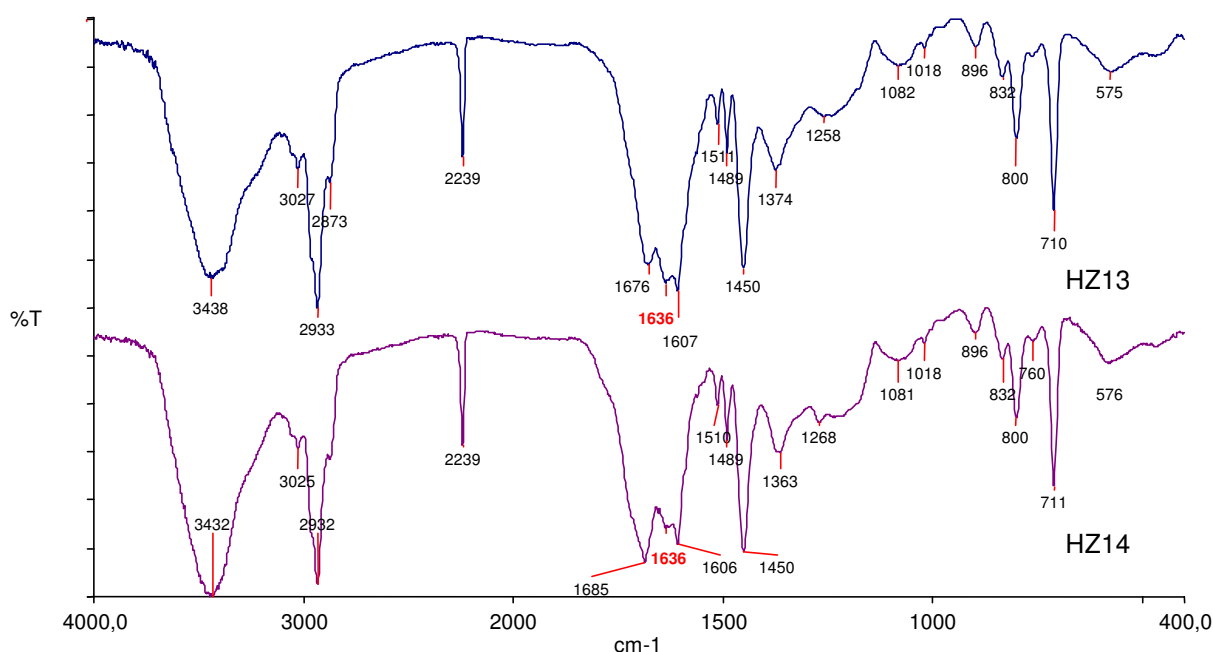


FIG. 3.19 – Espectro de infravermelho: HZ13– 5mL e HZ14 – 10 mL

Em continuidade a estas reações investigativas foram conduzidos novos experimentos de modo a investigar a influência do tempo reacional. Três novas reações (HZ15, HZ16 e HZ17) foram feitas empregando diferentes tempos. Este conjunto de reações empregou uma concentração de 4,0M TAB. 3.13.

TAB. 3-13 – Condições reacionais das reações HZ15, HZ16 e HZ17

Reação	pH	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Relação NH ₂ NH ₂ /CN
HZ15			24	
HZ16	12	90 –95	48	3/1
HZ17			72	

A FIG 3.20 apresenta os espectros de FTIR dos copolímeros modificados. A banda de 1635 cm⁻¹ é observada em todos os tempos estudados, no entanto com o aumento do tempo reacional a reação de hidrólise é favorecida e as bandas referentes aos grupos amidas e os grupos carboxilatos aumentam de intensidade.

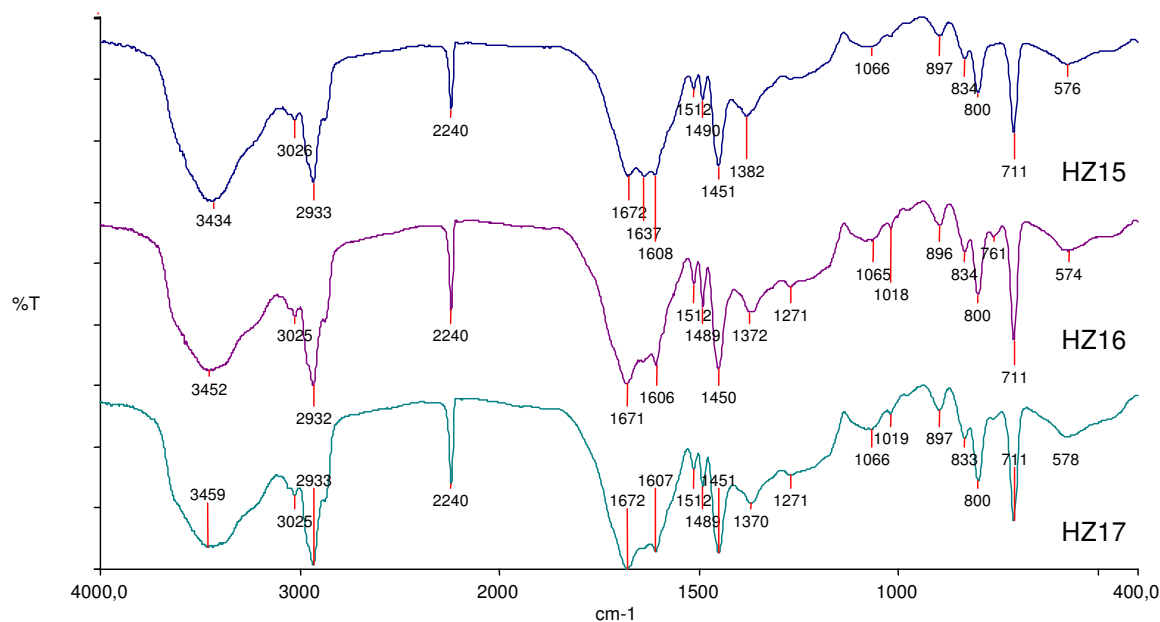


FIG. 3.20 – Espectro de infravermelho: HZ15 –24h, HZ16 – 48h e HZ17 – 72h

Em continuidade três novas reações foram feitas (**HZ18**, **HZ19** e **HZ20**) empregando diferentes temperaturas, utilizando a concentração de 4,0M de hidrazina conforme apresentado na TAB 3.14. Estas reações foram realizadas em um tempo de 24 horas, visto que em tempos prolongados a hidrólise é favorecida.

TAB. 3.14 – Condições reacionais das reações HZ18, HZ19 e HZ20

Reação	pH	Tempo (h)	Temperatura (°C)	Relação NH ₂ NH ₂ /CN
HZ18			25	
HZ19	12	90 –95	65	3/1
HZ20			95	

Os espectros de FTIR são apresentados na FIG 3.21, observa-se que o aumento da temperatura favorece maiores conversões na formação das amidrazonas e também dos produtos de hidrólise, principalmente quando se utiliza a temperatura de 95^oC. O fato pode ser verificado pela presença de bandas com maiores intensidades referentes aos grupos amidas, carboxilatos e amidrazonas conforme o aumento da temperatura.

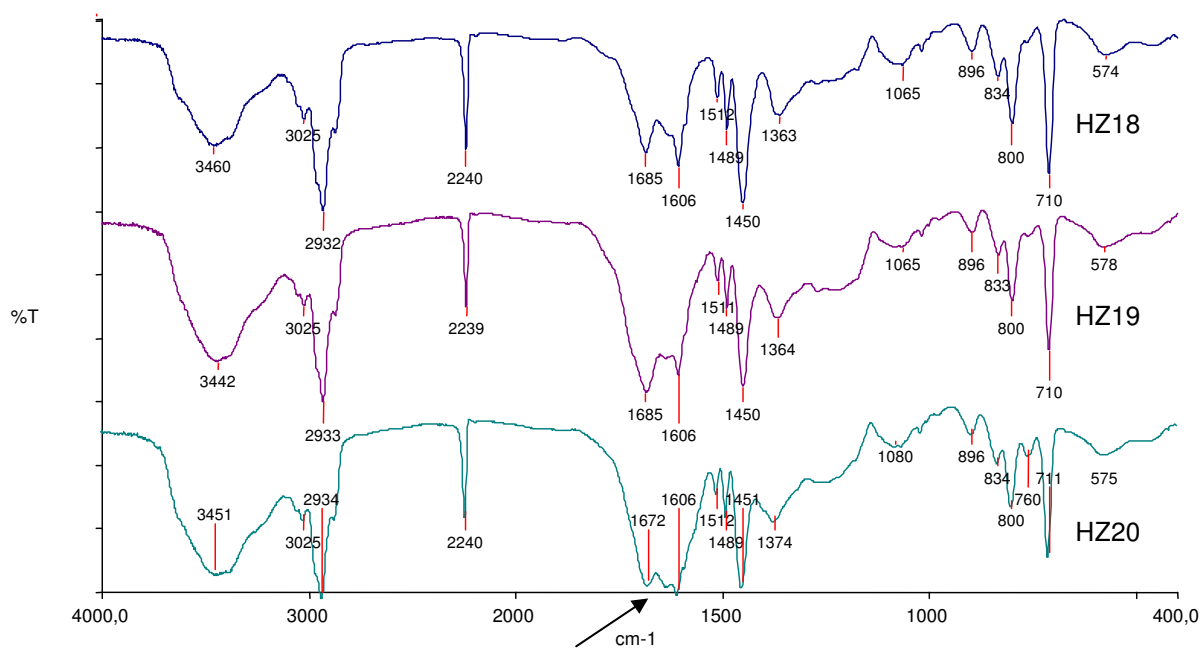


FIG. 3.21 – Espectros de infravermelho: HZ18 –25^oC, HZ19 – 65^oC e HZ20 – 95^oC

Continuando com as reações de controle foi investigada a influência da razão molar entre os grupos nitrilas e hidrazina livre. Foram desenvolvidas três reações com razões de 1/1, 2/1 e 3/1 correspondendo **HZ21**, **HZ22** e **HZ23**, respectivamente TAB.3.15.

TAB. 3.15 – Condições reacionais das reações HZ21, HZ22 e HZ23

Reação	pH	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Relação NH ₂ NH ₂ /CN
HZ21				1/1
HZ22	12	90 –95	24	2/1
HZ23				3/1

Analisando os espectros de FTIR (FIG. 3.23) dos produtos oriundos destas reações foi observado que o aumento na relação hidrazina/nitrila favoreceu a formação do grupo desejado. O aumento da intensidade da banda referente a C=N (1636 cm⁻¹) sugere maior conversão com a relação 3/1 de hidrazina/nitrila ao grupo amidrazona.

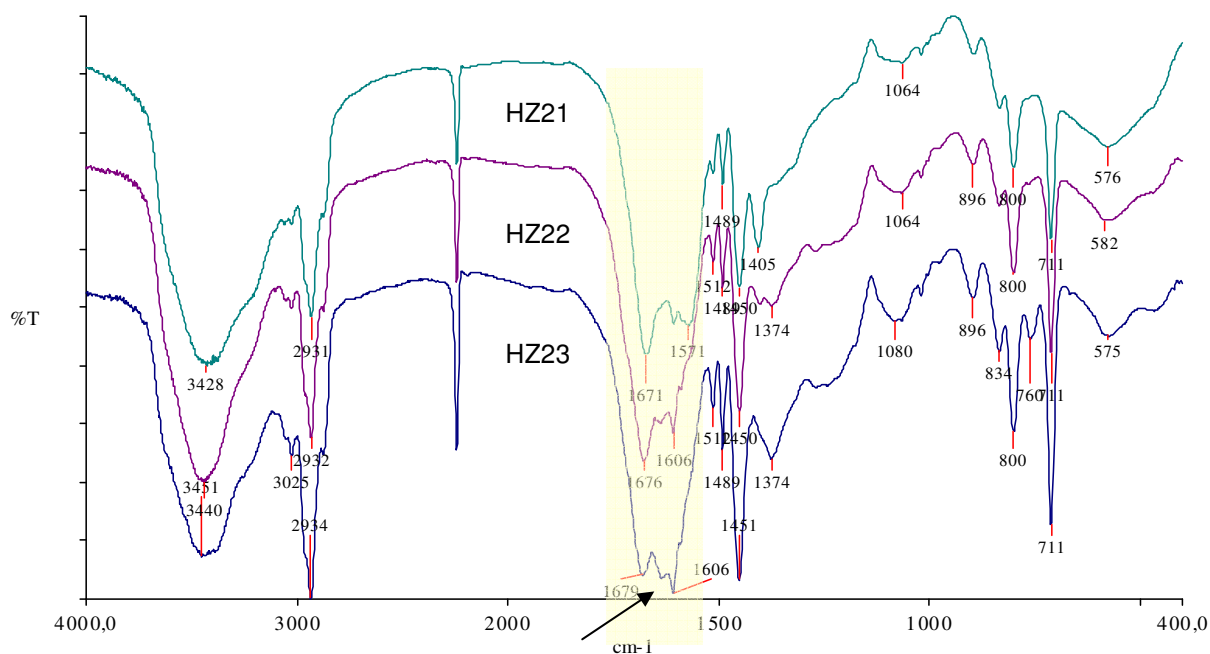


FIG. 3.22 – Espectros de infravermelho: HZ21 – 1/1, HZ22 – 1/2 e HZ23 – 1/3

Visando obter uma melhor caracterização do material modificado foi feita uma análise empregando a técnica de RMN de ¹³C no estado sólido. Nesta análise foi empregado o copolímero HZ23, o qual apresentou relevante extensão de modificação (FIG. 3.23). O espectro do copolímero apresentou quatro grupos de sinais: 20-50ppm (-CH₂- e -CHPh-); 120-150ppm (CN e átomos de carbonos aromáticos); 180ppm (C=O de grupo carboxila). O quarto grupo na região entre 200-240ppm foram atribuídas as bandas laterais, já que estas se deslocam em função da mudança de velocidade de rotação (5 e 7 KHz)(FIG. 3.24).

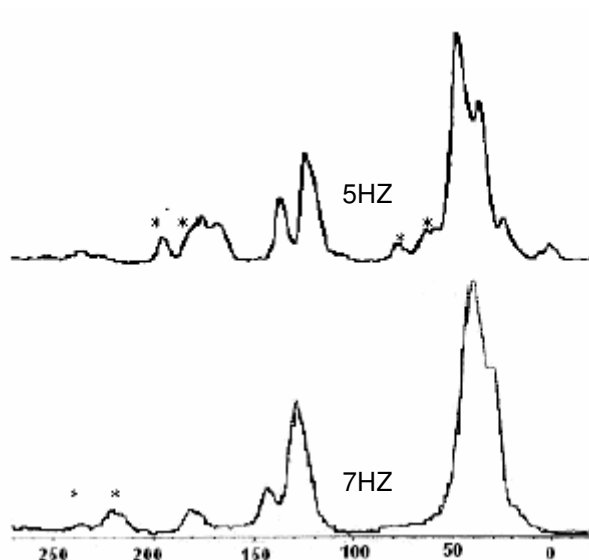


FIG. 3.23 – RMN ^{13}C do copolímero HZ23 modificado com hidrazina (*: bandas laterais)

Finalizando as reações de controle, com o objetivo de investigar a influência do pH nas modificações, mais uma reação foi realizada. O copolímero foi denominado de **HZ24** e comparado com **HZ23**. As condições reacionais encontram-se na TAB. 3.16.

TAB. 3.16 – Condições reacionais das reações HZ24 e HZ25

Reação	pH	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (h)	Relação $\text{NH}_2\text{NH}_2/\text{CN}$
HZ23	12	90 –95	24	3/1
HZ24	9			

A análise dos espectros de FTIR (FIG 3.24) mostrou que o pH elevado favorece a hidrólise básica observando bandas mais intensas no copolímero modificado em pH 12. Dessa forma, as reações de síntese do grupo amidrazona devem ser conduzidas em valores de pH em torno de 9, com o objetivo de minimizar a hidrólise.

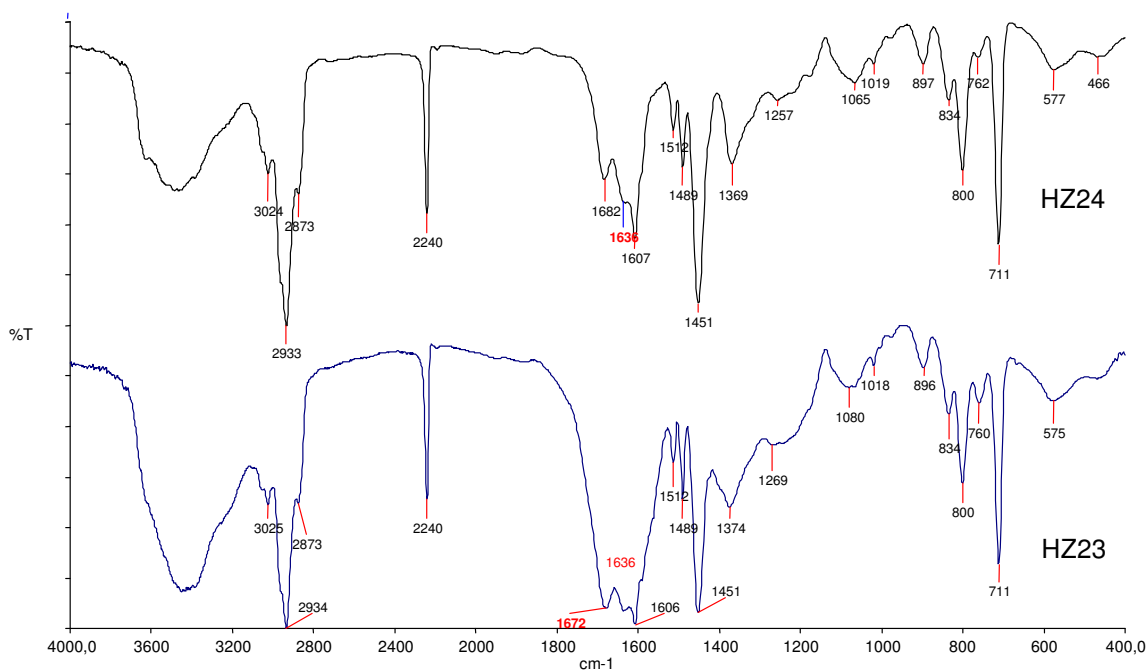


FIG. 3.24 – Espectros de infravermelho: HZ24 – pH = 12 e HZ25 – pH=9

Entretanto, mesmo variando diversas condições reacionais, a modificação química utilizando dicloridrato de hidrazina, em todas as condições estudadas, favorece a formação de um copolímero multifuncionalizado com a presença de grupos amidas, ácidos carboxílicos e amidrazonas (FIG. 3.25).

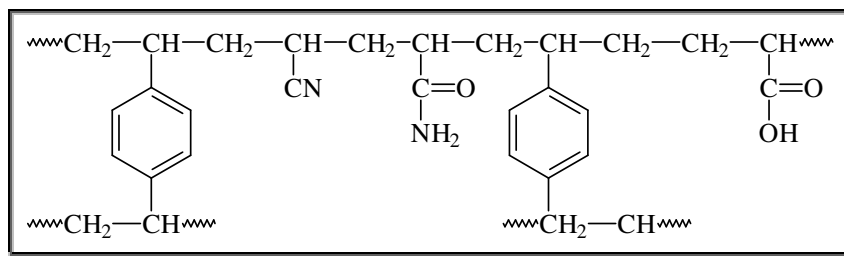


FIG. 3.25 – Produto multifuncionalizado obtido nas reações com dicloridrato de hidrazina

Considerando os resultados obtidos nas reações de controle constatou-se que as melhores condições para facilitar a reação com hidrazina envolveriam o pH 9, tempo reacional de 24 horas, relação 3/1 de hidrazina/nitrila, temperatura de 95⁰C.

Visto que o uso de dicloridrato de hidrazina possibilitou a ocorrência de hidrólise básica, foram desenvolvidas algumas reações empregando a hidrazina hidratada (63%) em uma tentativa de otimizar a reação de obtenção do grupo amidrazona.

3.2.1.2 REAÇÕES UTILIZANDO HIDRAZINA HIDRATADA

Em uma primeira etapa optou-se em usar um material que tivesse um alto teor de grupos nitrilas de modo a viabilizar uma maior concentração de grupos modificados. Paralelamente delineou-se que este material deveria possuir uma baixa ou nenhuma reticulação de modo a minimizar o efeito de difusão da solução nas pérolas do copolímero. Considerando tais parâmetros foi escolhido o homopolímero de poliacrilonitrila (PAN) como substrato.

A reação com a PAN, codificada como HZ25_PAN, empregou-se hidrazina hidratada e foi conduzida a 80°C por 24 horas. Uma relação molar de $\text{NH}_2\text{NH}_2/\text{CN}$ igual a 6/1 foi utilizada, sendo o pH do meio 12.

Após a reação o material foi analisado por FTIR (FIG 3.26), onde foi observado quase total desaparecimento da absorção em 2240 cm^{-1} referente a nitrila e o aparecimento de uma absorção intensa em 1635 cm^{-1} atribuída a C=N (SONNERSKOG, 1958; SILVERSTEIN, 1998)

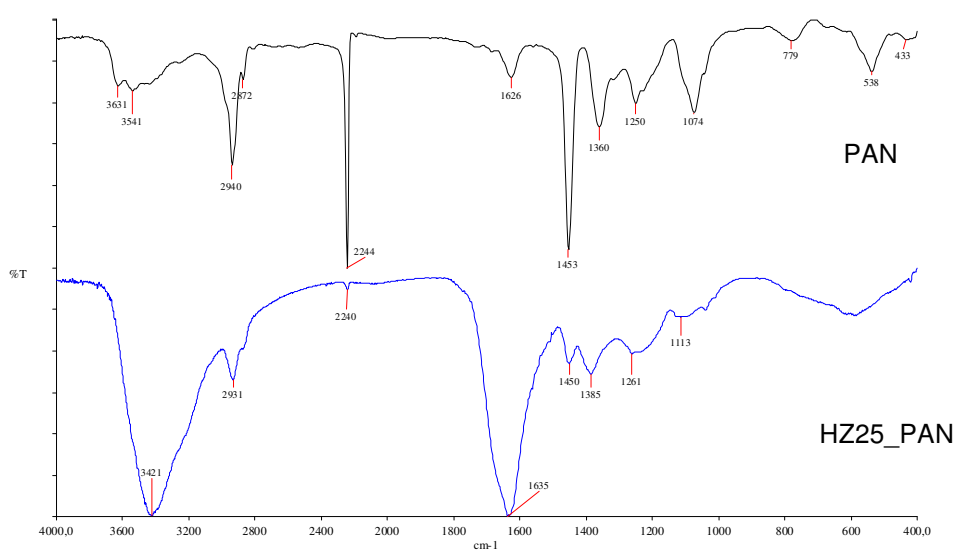


FIG. 3.26 – Espectro de infravermelho: PAN e HZ_PAN

Após a reação de controle empregando a PAN, prosseguiu-se com os testes com os copolímeros reticulados. O produto HZ25_PAN apresentou extensa modificação, sendo um produto muito hidrocópio. O fato foi contatado com o teor de oxigênio de 24,4% obtido por análise elementar. O teor de nitrogênio manteve-se em 22%, enquanto que na PAN é de 26%.

As reações de modificação nesta etapa foram realizadas com o copolímero E2a. Foram desenvolvidas duas reações **HZ26** e **HZ27** nas mesmas condições utilizadas na reação com a PAN. Estas reações empregaram o tempo reacional de 24 e 48 horas, conforme a TAB. 3.17.

TAB. 3.17 – Condições reacionais das reações HZ26 e HZ27

Reação	pH	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Relação NH ₂ NH ₂ /CN
HZ26	12	80	24	6/1
HZ27			48	

Na análise de FTIR das reações constatou-se a presença de bandas em 1636 cm⁻¹ e 1672 cm⁻¹ referentes a C=N da amidrazona e C=O de amida. Adicionalmente foi observada a diminuição da banda de nitrila (2240 cm⁻¹) (FIG. 3.27).

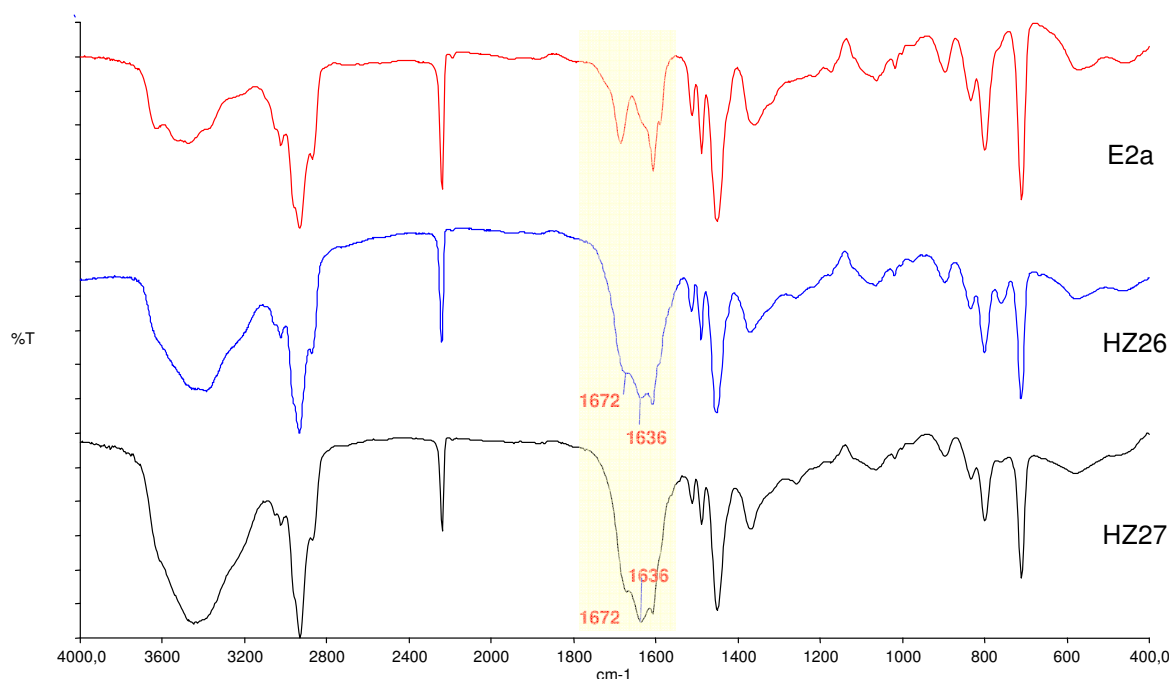


FIG. 3.27 – Espectro de infravermelho: E3, HZ26 e HZ27

Tendo como objetivo quantificar a eficiência da modificação, foi feita a análise elementar dos materiais oriundos das reações HZ26 e HZ27, bem como do polímero de partida. Estes resultados são apresentados na TAB. 3.18.

TAB. 3.18. - Resultados de análise elementar para os copolímeros HZ26 e HZ27

Copolímero	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
E2a	79,3	7,0	12,8	0,9
HZ26	73,8	8,6	14,2	3,4
HZ27	71,9	6,6	13,3	8,2

De acordo com os resultados obtidos pela análise elementar, o tempo reacional de 24h favoreceu a obtenção dos dois produtos. O aumento percentual de nitrogênio de 12,8 para 14,2% confirma a presença da amidrazona. O aumento percentual de oxigênio de 3,4 para 8,3% pode ser consequência da presença da amida. Vale ressaltar que todos os copolímeros foram deixados no vácuo (5 mmHg) visando eliminar a possível presença de água.

Após testes iniciais com o copolímero E2a, o copolímero E3, de maior porosidade, foi submetido às mesmas condições reacionais que no produto HZ27. O espectro de infravermelho da reação de modificação **HZ28** encontra-se na FIG. 3.28.

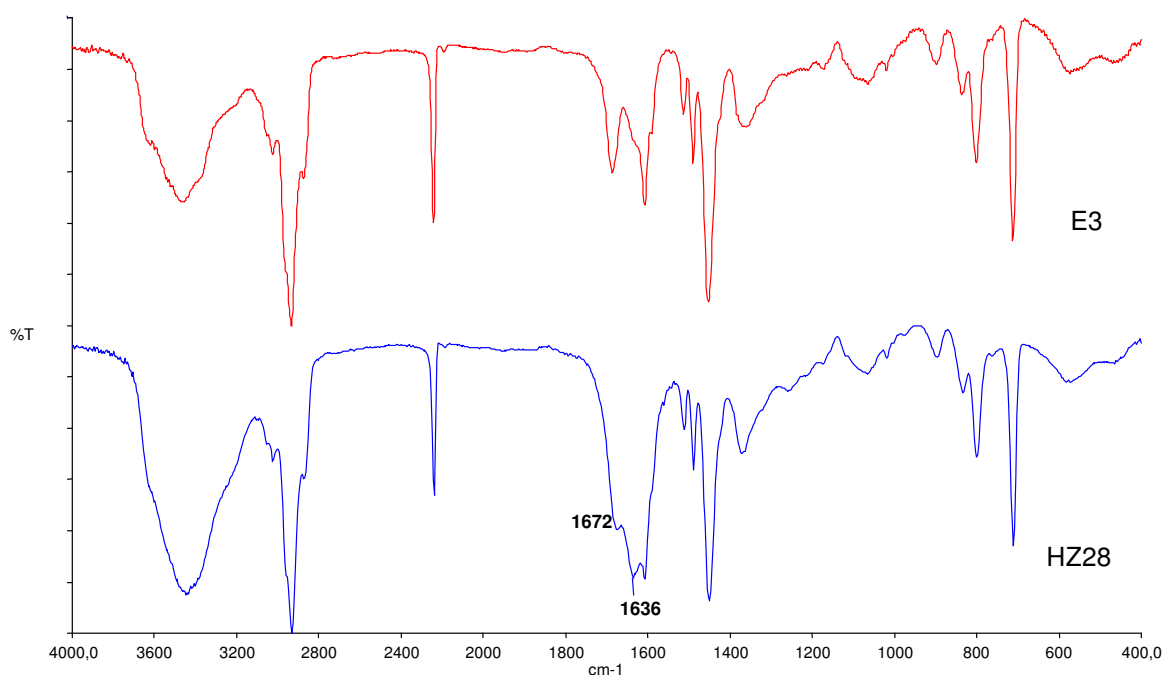


FIG. 3.28 – Espectro de infravermelho: E3 e HZ28

As observações feitas para a modificação **HZ28** são similares às feitas para HZ27, observando a presença das bandas referentes a C=N e C=O. Os resultados da análise elementar são mostrados na TAB. 3.17.

TAB. 3.19 - Resultados de análise elementar para o copolímero HZ28

Copolímero	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
E3	78,8	13,0	7,3	0,9
HZ28	74,3	6,8	13,6	5,3

O aumento do teor de oxigênio no copolímero modificado caracteriza a ocorrência da hidrólise parcial das unidades de nitrilas, enquanto o aumento do teor de nitrogênio caracteriza a formação de amidrazonas.

Os copolímeros originais E2a e E3 apresentam teores de nitrogênio muito semelhantes, apesar de suas porosidades serem diferentes. Na FIG 3.30, encontram-se os espectros das modificações HZ27 e HZ28.

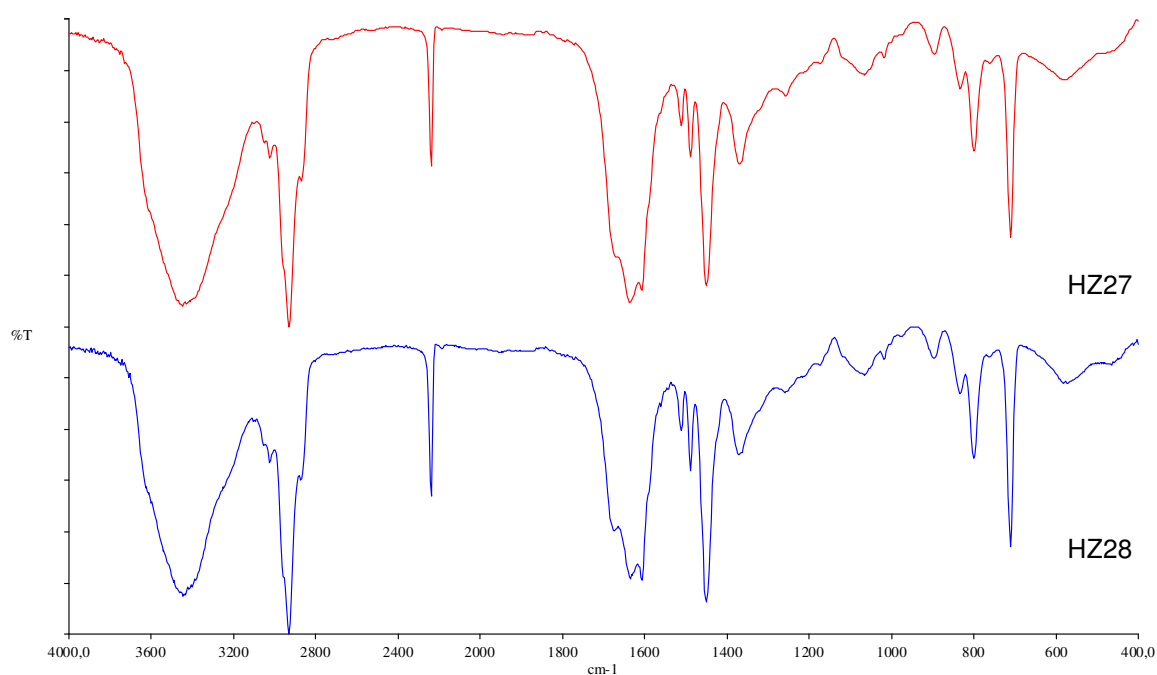


FIG. 3.29 - Espectro de infravermelho: E3 e HZ28

Comparando os espectros dos produtos obtidos nas reações de hidrólise básica, e as reações realizadas com $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$ e $\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, foi possível

observar que a utilização da $\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ (63%) favoreceu a formação do grupo amidrazona (FIG. 3.30). Tal fato foi constatado através do aumento da intensidade da banda de $\text{C}=\text{N}$ em 1636 cm^{-1} , e a diminuição da banda $\text{C}=\text{O}$ de amida em 1670 cm^{-1} . A análise elementar dos produtos confirma a afirmação (TAB. 3.20).

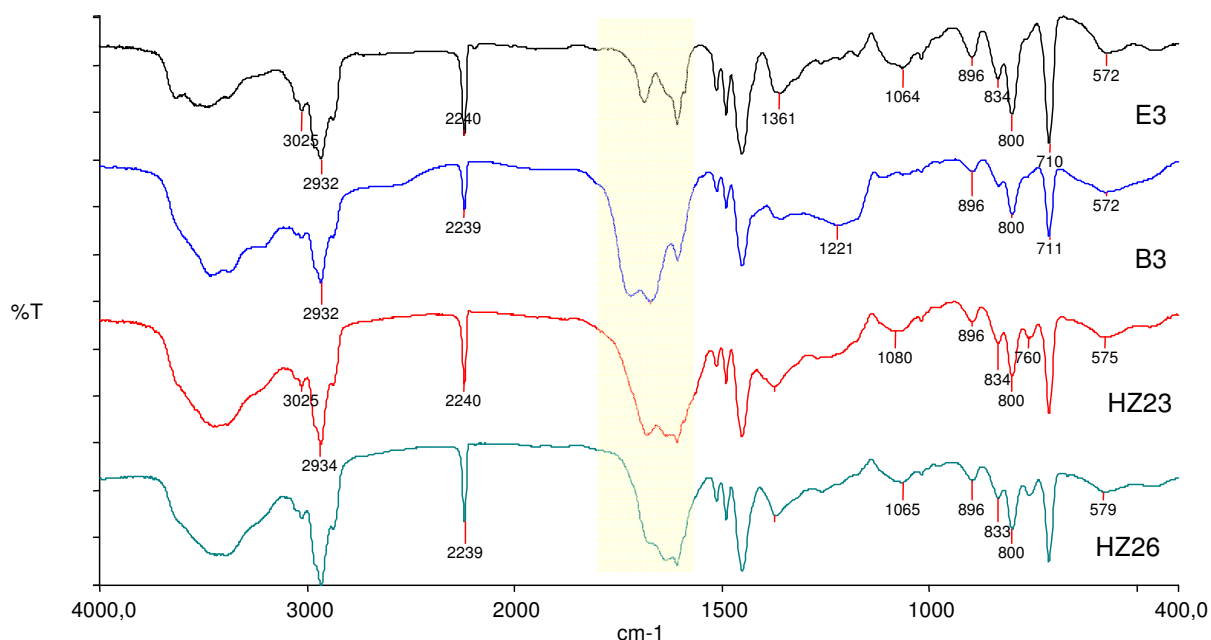


FIG. 3.30 - Espectro de infravermelho: E2a, B3 (hidrólise básica), HZ23 ($\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot 2\text{HCl}$) e HZ26 ($\text{NH}_2\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$)

TAB. 3.20 – Análise de CHN dos produtos formados (valores aproximados)

Resina	Teor C%	Teor H%	Teor N%	Teor O%
E2a	79	8	13	0
B3	73	8	9	10
HZ23	73	9	12	6
HZ26	74	9	14	3

Analisando os resultados obtidos por análise elementar, observa-se que a reação B3 apresentou maior teor de oxigênio (10%) e diminuição do teor de nitrogênio (9%), sugerindo assim somente a hidrólise das unidades de nitrilas. O copolímero modificado com dicloridrato de hidrazina (HZ23) apresentou maior teor de oxigênio (6%) quando comparado com o copolímero sintetizado com hidrazina

hidratada (HZ26 – 3%). Esses valores indicam que a reação utilizando hidrazina hidratada facilitou a formação do produto desejado, dificultando a reação de hidrólise, no entanto, a mesma ocorreu em todas as condições estudadas, caracterizando a síntese de um produto multifuncionalizado com grupos amidas e amidrazonas (FIG. 3.32).

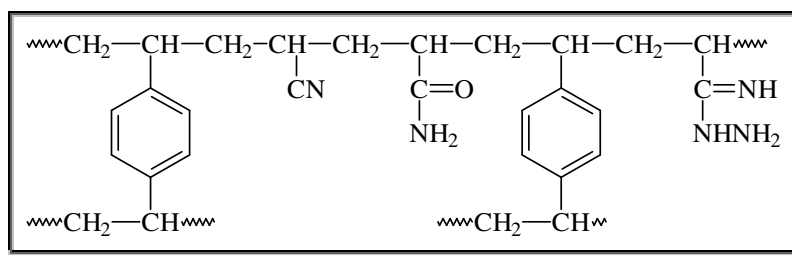


FIG. 3.31 – Estrutura provável do produto obtido pela reação com hidrazina hidratada

Além da modificação dos copolímeros E2a e E3, os copolímeros E e E1 que apresentam 60% de ACR e 40% de DVB foram modificados com NH₂NH₂.2HCl e NH₂NH₂.H₂O. No entanto, assim como na modificação utilizando NH₂NH₂.H₂SO₄, não se obteve resultados positivos na modificação desses copolímeros. Dessa forma, esses resultados corroboram a influência da reticulação na modificação química, com o aumento do grau de reticulação, ocorre o aumento da rigidez da matriz, o que dificulta ao acesso dos agentes nucleofílicos aos sítios ativos (BUNIA, 2006).

Dando prosseguimento as reações de modificação do copolímero à base de acrilonitrila e divinilbenzeno foram conduzidas um conjunto de reações empregando 1,2 – etilenodiamina (ET) como nucleófilo. Esta opção foi fundamentada na possibilidade de formar um grupo quelante, além de minimizar a presença de água no meio reacional.

3.2.2 REAÇÕES DE AMINÓLISE DE COPOLÍMEROS À BASE DE ACRILONITRILA

Os adsorventes com grupos aminos têm sido contemplados como um dos mais efetivos grupos quelantes para adsorção de íons de metais pesados a partir de soluções aquosas (DENG, 2003). Dessa forma, para a obtenção de resinas quelantes partindo de acrilonitrila, as reações de aminólise foram utilizadas.

Esta etapa teve início com uma reação empregando o homopolímero de poliacrilonitrila (PAN) em virtude de seu maior número de sítios, além de não apresentar reticulação, facilitando a reação entre a nitrila e a 1,2 etilenodiamina. Após a reação entre PAN e ET foi feita a análise de FTIR do material sendo constatado a formação de bandas bem alargadas no espectro ocasionando em algumas faixas perda de resolução (FIG. 3.32). Entretanto foi constatado o aparecimento de uma absorção forte em 1640cm^{-1} a qual era compatível com o grupo funcional amida secundária (KOLARZ, 1989; SILVERSTEIN, 2000). A presença de bandas, no espectro de FTIR, em 1640cm^{-1} e 1560cm^{-1} (C-N), pode sugerir a formação do produto de aminólise com posterior hidrólise (FIG. 3.33) (DENG ^b, 2003; BUNIA, 2006). As principais bandas no FTIR encontram-se na TAB. 3.21.

TAB. 3.21 - Principais bandas referentes à ET_PAN

λ (cm^{-1})	Vibração
1640	C=O
1560	C-N
1399	N-H
1280	C-N

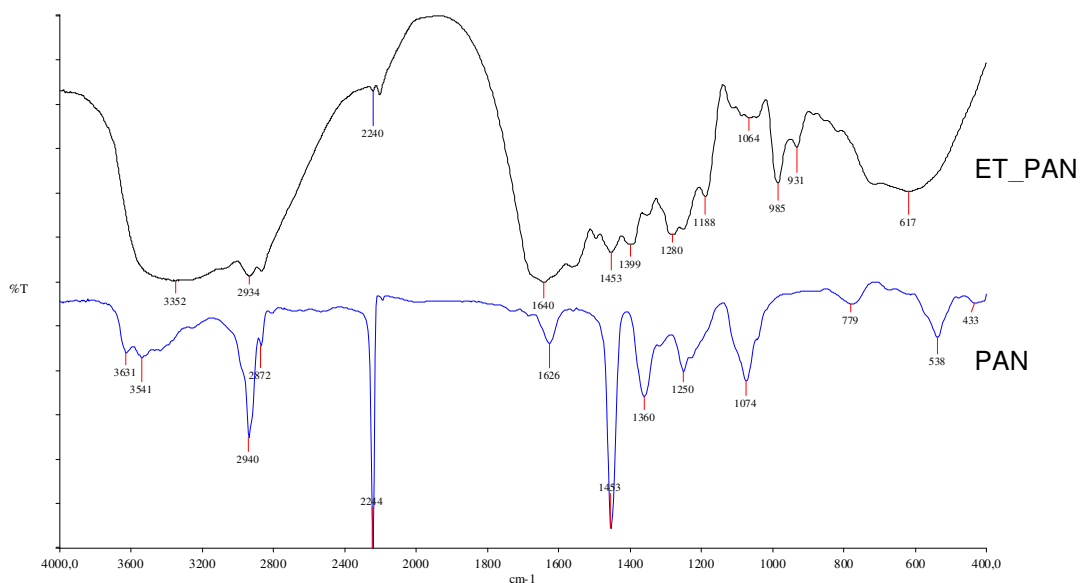


FIG. 3.32 - Espectro de infravermelho da PAN e ET_PAN

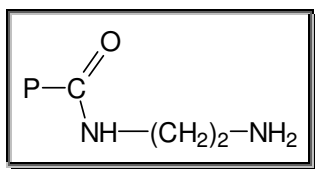


FIG. 3.33 - Produto obtido por aminólise-hidrólise

Ambos os polímeros (PAN e ET_PAN) foram submetidas à análise elementar, os resultados obtidos encontram-se na TAB. 3.22.

TAB. 3.22 – Teores de CHN, obtidos por análise elementar

Copolímero	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
PAN	67,5	6,3	26,2	0,0
ET_PAN	48,5	8,0	19,0	24,5

De acordo com os valores obtidos na análise elementar e analisando-os em conjunto com o espectro de infravermelho (FIG 3.32), verifica-se que o aumento no teor de oxigênio confirma a presença de grupos (C=O) em 1640 cm^{-1} sugerida no espectro de infravermelho.

Após este estudo prévio da modificação química com a PAN, os copolímeros reticulados foram modificados com 1,2-etilenodiamina. Os copolímeros com maiores teores de nitrogênio (E2a, E2b, E3 e E4) foram selecionados para modificação com

ET. Levando-se em consideração que a capacidade de inchamento em um determinado solvente favorece a difusão do agente nucleofílico até os sítios ativos, o grau de inchamento em ET dos copolímeros foi investigado, sendo os resultados obtidos apresentados na TAB. 3.23.

TAB. 3.23 - Grau de inchamento em etilenodiamina

COPOLÍMERO	GRAU DE INCHAMENTO (%)
E2a	127
E2b	100
E3	53
E4	33

Estes resultados mostram que o copolímero E2a apresentou maior capacidade de inchamento de suas cadeias neste solvente, dessa forma um conjunto de reações foi feito empregando o copolímero E2a, prioritariamente e em seguida os outros copolímeros. As condições reacionais encontram-se na TAB. 3.24.

TAB. 3.24 - Condições reacionais de modificação com etilenodiamina

CM	CO	RELAÇÃO MOLAR ACR/ET	TEMPERATURA (°C) (banho de silicone)
ET01	E2a	1/12	120
ET02		1/17	120
ET03		1/17	140
ET04		1/17	100
ET05		1/17	100
ET06	E2b	1/17	120
ET07			140
ET08	E3	1/17	120
ET09			140
ET10	E4	1/17	120
ET11			140

CM – Copolímero modificado, CO – Copolímero original

*tempo = 96h (exceto na ET05; tempo= 120h)

Os produtos obtidos foram analisados por infravermelho, os espectros apresentaram perfis bastante semelhantes, diferindo principalmente na intensidade das bandas. Os resultados obtidos nos produtos de modificação com

1,2-etilenodiamina foram análogos aos resultados reportados para o produto ET_PAN.

A análise dos espectros de FTIR mostrou que o aumento da relação de 1/12 (ET01) para 1/17 (ET02) de ACR/ET produziu um discreto aumento nas intensidades das bandas referentes ao grupo amino (FIG. 3.34).

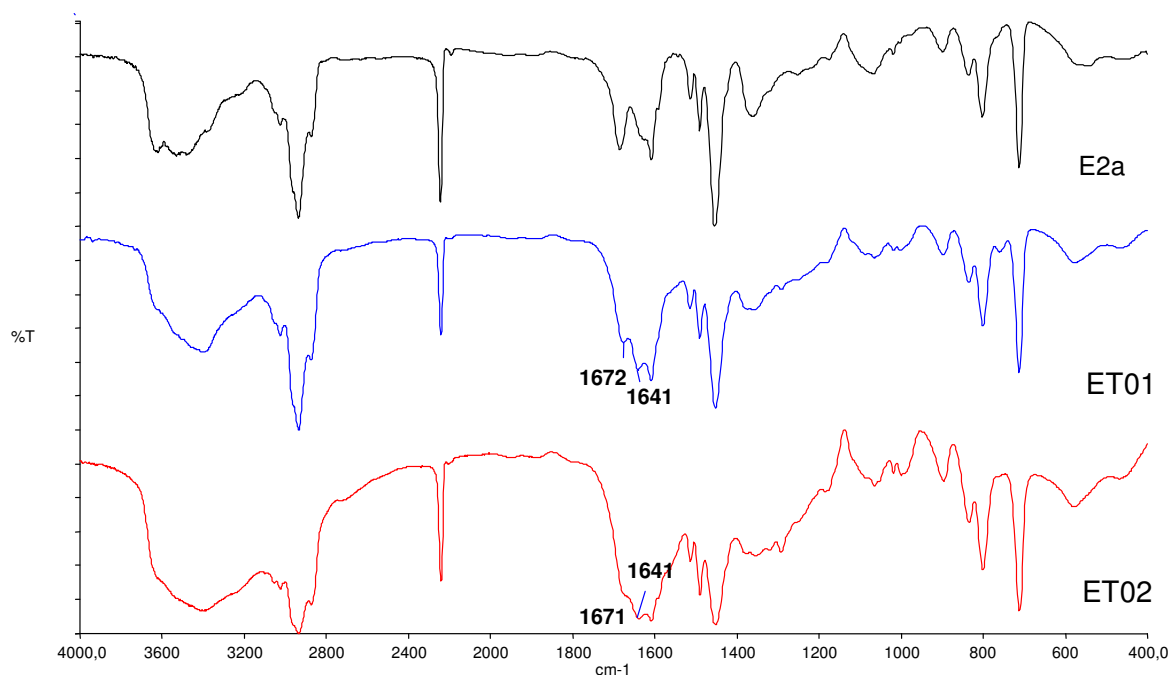


FIG. 3.34 - Espectro de infravermelho: E2a, ET01 e ET02

Considerando que as investigações realizadas nas reações de controle evidenciaram uma influência da quantidade de nucleófilo presente no meio, dessa forma um conjunto de reações com razão molar ACR/ET=1/17 foi desenvolvido (TAB. 3.24). Tal razão foi baseada no fato da reação conduzida com menor relação molar (ACR/ET= 1/12) não ter apresentado alteração significativa.

Nestas duas modificações (ET01 e ET02), a principal banda que caracteriza o produto foi observada em 1640 cm^{-1} (C=O). No entanto, em virtude da alta basicidade da etilenodiamina (pH=12) e do longo tempo reacional, observa-se também a presença da banda em 1675 cm^{-1} referente a C=O de amida primária, constatando a possibilidade de hidrólise parcial das unidades de nitrila (TODOROV, 1996).

Posteriormente aos primeiros resultados, e com o objetivo de aumentar a conversão, o tempo reacional foi investigado (SHIN, 2004). Duas novas

modificações foram realizadas, a relação molar ACR/ET foi de 1/17 e a temperatura foi mantida em 100°C. O espectro de infravermelho encontra-se na FIG 3.35.

A partir dos espectros de FTIR (FIG 3.35) foi constatado que reação ET05, com maior tempo reacional (120h) apresentou uma leve redução na intensidade na banda de nitrila (~2240cm⁻¹) quando comparada com ET04 (100h). Paralelamente foi observado que em ET05 as intensidades das bandas, na região de 1600-1650cm⁻¹, aumentaram de intensidade. Estes resultados podem indicar uma maior extensão na modificação em ET05.

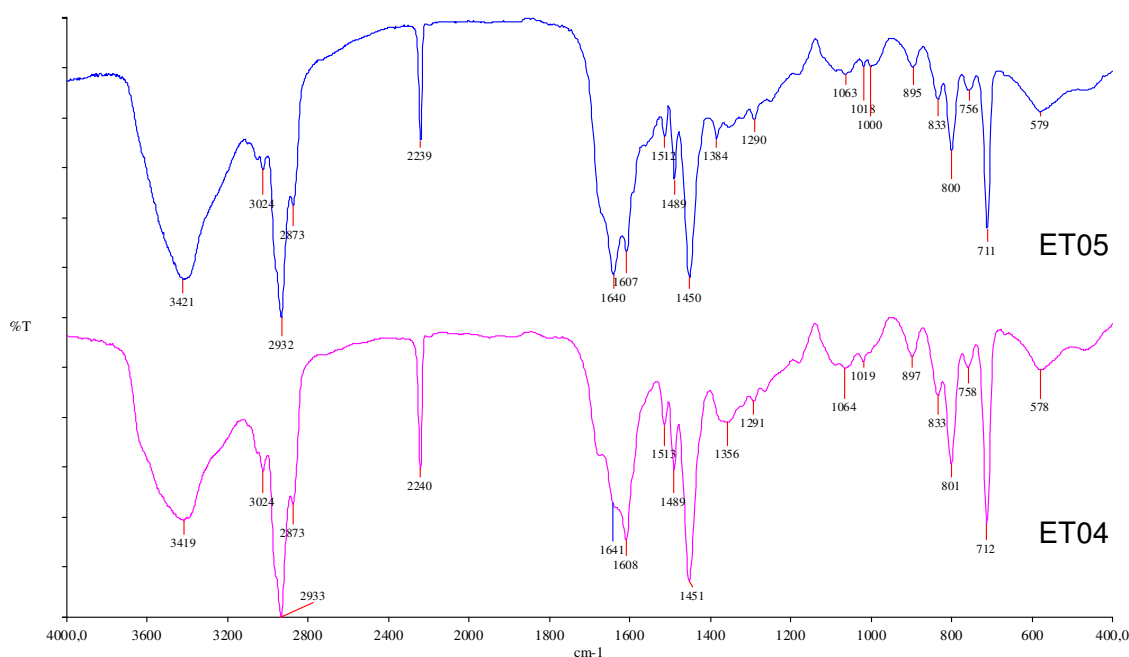


FIG. 3.35 Espectros de infravermelho: ET05 e ET04

Como na literatura existem relatos que esse tipo de reação é influenciado pela temperatura (SHIN, 2004), um novo conjunto de reações foi desenvolvido em diferentes temperaturas (100, 120 e 140°C). Estas reações foram codificadas de ET04, ET02 e ET03, respectivamente. Este conjunto de reações foi desenvolvido com um tempo reacional de 96 horas, já que a influência de maior tempo foi pouco significativa (120h). No entanto, tempos menores a reação de hidrólise é menos significativa. Os demais parâmetros foram mantidos constantes. O espectro de FTIR encontra-se na FIG. 3.36.



FIG. 3.36 Espectros de infravermelho dos copolímeros: E2a, ET04, ET02, ET03

O aumento da temperatura favorece a reação de modificação, sendo isso constatado principalmente pela maior intensidade da banda em 1640 cm^{-1} . Entretanto, verifica-se que o aumento da temperatura também favorece a hidrólise básica das unidades de nitrilas, sendo evidenciado pelo aumento da intensidade da banda referente a C=O de amida ($\sim 1670\text{ cm}^{-1}$). Os resultados da análise elementar dos copolímeros modificados encontram-se na TAB. 3.25.

TAB. 3.25 – Resultados de análise elementar para os copolímeros modificados a partir de E2a

Copolímero	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
E2a	79,3	7,0	12,8	0,9
ET04	77,6	7,4	11,6	3,7
ET02	76,1	7,3	11,4	5,2
ET03	73,7	7,1	11,2	8,0

Os valores observados na TAB. 3.25 indicam um aumento significativo e gradativo no teor de oxigênio com o aumento da temperatura. Entretanto não se observa diminuição no teor de nitrogênio, sugerindo assim a incorporação de

nitrogênio proveniente da modificação química com 1,2-etilenodiamina. Esses valores corroboram as observações feitas a partir dos espectros de infravermelho. Segundo KOLARZ (1994), a presença de oxigênio nos grupos modificados (carbonila presente em amidas primárias e secundárias) interferem no teor de nitrogênio. Assim, a modificação dos grupos nitrilas com 1,2-etilenodiamina não causam significantes alterações nos valores dos teores de nitrogênio quando comparado com o copolímero de partida.

O mesmo comportamento é verificado nos copolímeros ET06/ET07 (FIG. 3.37), ET08/ET09 (FIG. 3.38) e ET10/ET11 (FIG. 3.39), sendo seus copolímeros de origem, E2b, E3 e E4, respectivamente.

Na reação de modificação partindo do copolímero E2b (ET07), conduzida com temperatura em 140^oC, observa-se maior intensidade das bandas em 1664 e 1569 cm⁻¹, bem como a diminuição da banda referente à nitrila em 2234 cm⁻¹ (FIG. 3.37).

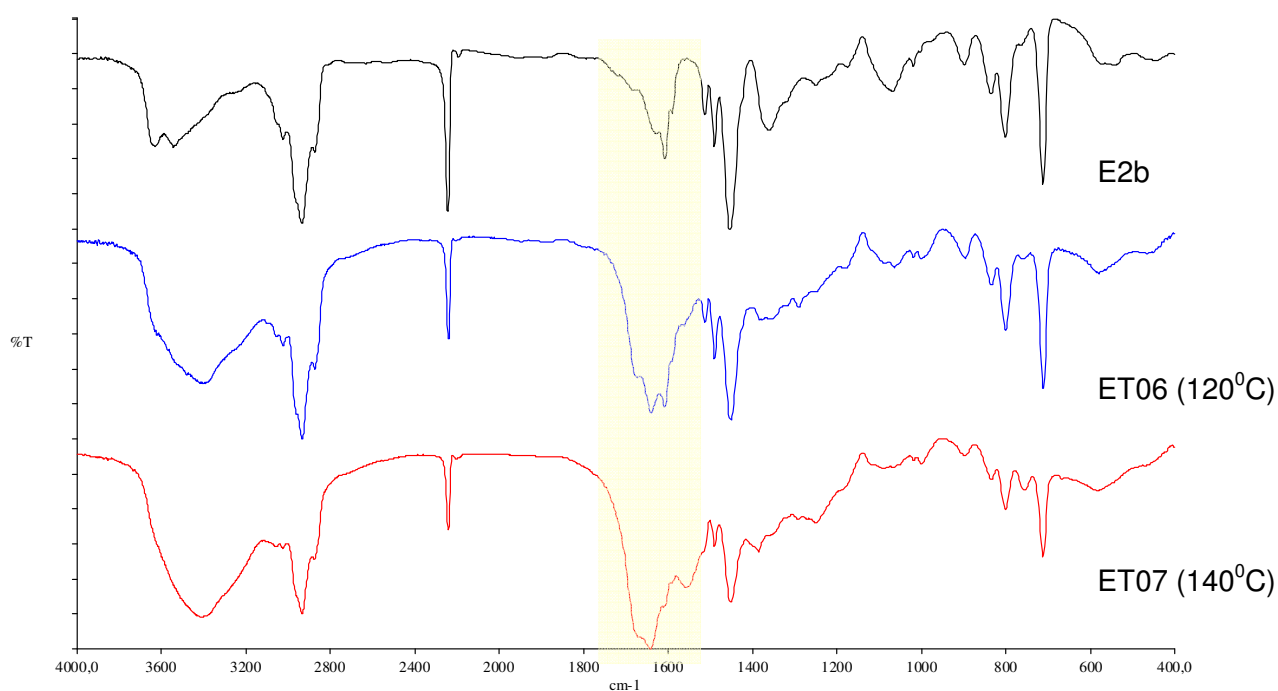


FIG. 3.37 - Espectros de infravermelho dos copolímeros: E2b, ET06 (120^oC) e ET07 (140^oC)

Os resultados obtidos pela análise elementar encontram-se nas TAB. 3.26. De uma forma geral, o aumento da temperatura favorece tanto a reação de aminólise

quanto a reação de hidrólise das unidades de nitrilas. O aumento significativo no teor de oxigênio sugere conversão eficiente mesmo utilizando a temperatura em 120°C.

TAB. 3.26 – Resultados de análise elementar E2b, ET06 e ET07

Copolímero	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
E2b	75,8	6,8	15,6	1,8
ET06	72,2	7,2	13,5	7,1
ET07	71,5	7,1	13,2	8,4

A influência da temperatura na modificação química do copolímero E3 e E4 foi evidenciada pelos espectros de FTIR mostrados na FIG. 3.38 – 3.39 e pelos resultados de análise elementar na TAB. 3.27 – 3.28.

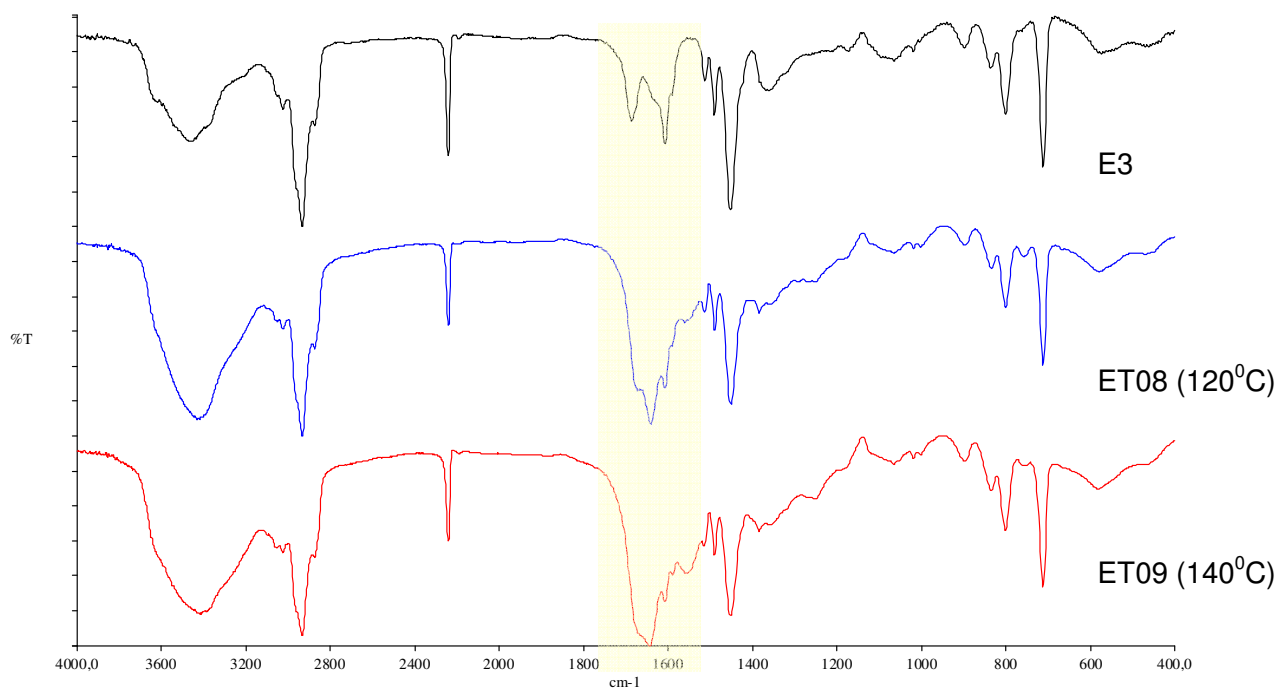


FIG. 3.38 - Espectros de infravermelho dos copolímeros: E3, ET08 e ET09

TAB. 3.27 – Resultados de análise elementar de E3, ET08 e ET09

Copolímero	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
E3	78,7	7,3	13,0	0,1
ET08	76,5	7,3	11,8	3,9
ET09	75,8	7,3	11,9	5,0

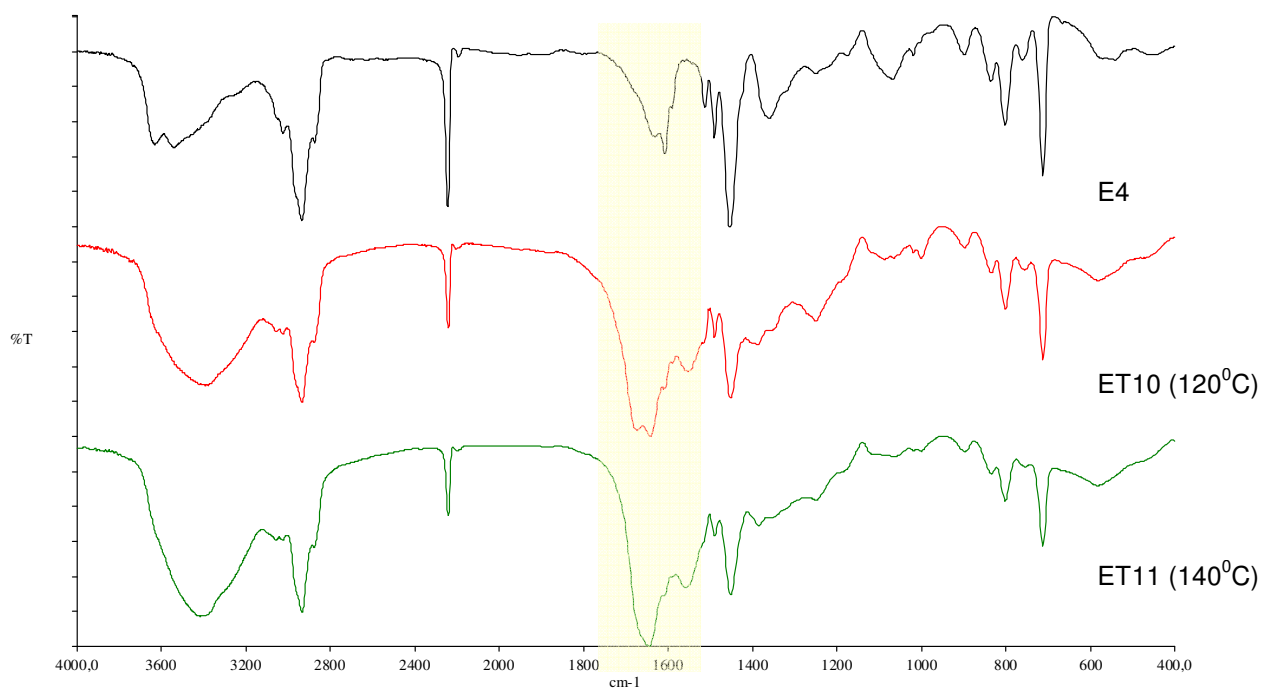


FIG. 3.39 - Espectros de infravermelho dos copolímeros: E4, ET10 e ET11

TAB. 3.28 – Resultados de análise elementar para os copolímeros modificados a partir de E4

Copolímero	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
E4	75,0	6,6	16,0	2,4
ET10	72,6	7,3	13,3	6,8
ET11	70,6	7,2	13,2	9,0

Observam-se pelos espectros de infravermelho e nos valores de análise elementar que as modificações nesse copolímero E4 (ET10 e ET11), assim como, nos copolímeros ET06 e ET07 apresentaram melhores conversões do grupo nitrila, em torno e 13%.

Considerando as mesmas condições reacionais (96h, 140⁰C e relação 1/17 de ACR/ET) podem-se observar na FIG. 3.40 os espectros de forma comparativa, e seus valores de análise elementar (TAB 3.29).

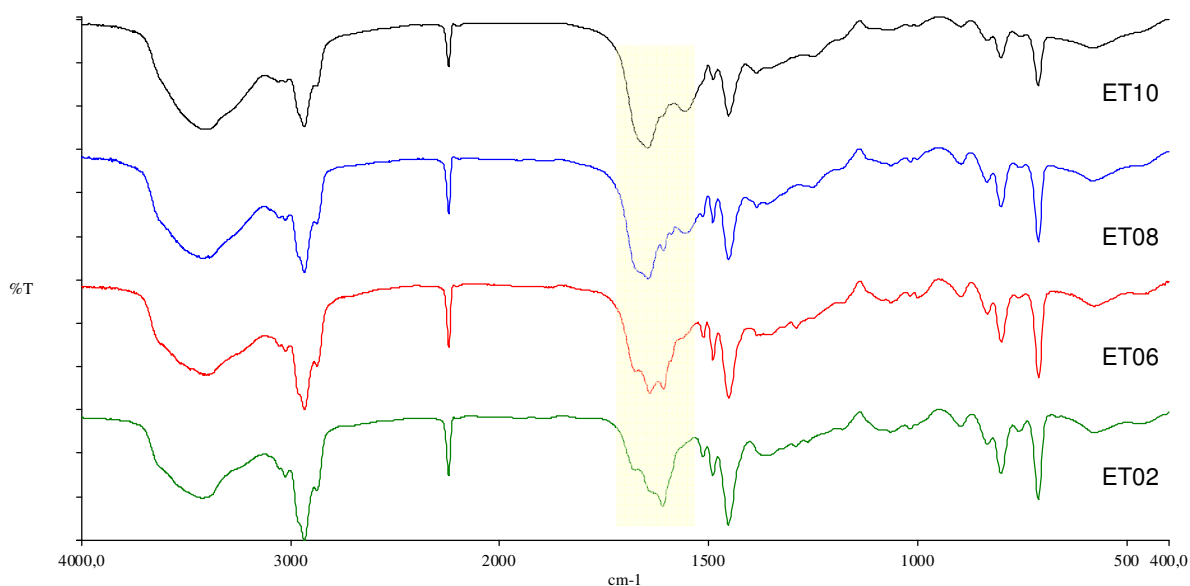


FIG. 3.40 - Espectros de infravermelho dos copolímeros: ET10, ET08, ET06 e ET02

TAB. 3.29 - Resultados de análise elementar de ET10, ET08, ET06 e ET02

Copolímero	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
ET10	72,6	7,3	13,3	6,8
ET08	76,5	7,3	11,8	3,9
ET06	72,2	7,2	13,5	7,1
ET02	76,1	7,3	11,4	5,2

Na discussão do capítulo de copolímeros não modificados, observa-se que o aumento da incorporação da acrilonitrila e conseqüentemente a diminuição da reticulação real do copolímero aumentam a porosidade do material. Apesar de todos os copolímeros apresentarem no início à mesma quantidade de ACR e DVB, no final da polimerização a relação não é igual nos copolímeros. Isso ocorre devido à perda de ACR para a água, com isso a relação ACR/DVB é diferenciada, podendo dizer então que a reticulação real é maior, quanto menor a incorporação de ACR. Assim temos que a seqüência de teor de ACR $E2a < E3 < E2b < E4$, sendo o copolímero E2a, o que apresenta menor incorporação e maior reticulação real dos copolímeros testados.

Segundo BUNIA (2006), o aumento da reticulação desfavorece a reação de modificação. Como observado nos espectros de infravermelho (FIG. 3.40) tem-se

que a ET02 proveniente do copolímero E2a apresentou a conversão menos significativa enquanto que a ET10 proveniente do copolímero E4 apresentou melhor conversão.

Analisando os resultados das modificações químicas nas mesmas condições reacionais, observa-se que os parâmetros determinantes para melhor conversão foram: a quantidade de acrilonitrila no copolímero original e a reticulação real, a afirmação pode ser evidenciada pela comparação entre ET06 (E2b) com a ET08 (E3). A porosidade do copolímero E3 é superior ao do E2b, entretanto a quantidade de acrilonitrila é superior no copolímero E2b, com isso a melhor conversão pode ser verificada pelos sinais mais intensos no espectro de infravermelho do copolímero ET06 quando comparado com ET08, assim como seus maiores teores de oxigênio (TAB. 3.30).

TAB. 3.30 – Resultados de análise elementar de ET06 e ET08

Copolímero	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
ET06	72,2	7,2	13,5	7,1
ET08	76,5	7,3	11,8	3,9

De acordo com os espectros de FTIR, a estrutura química obtida para todos os copolímeros, após a modificação química com 1,2-etilenodimina, apresenta nitrilas não reagidas, amidas primárias e N-derivados (FIG. 3.41). A reação de obtenção dos grupos N-derivados foi influenciada pelo aumento da relação de ACR/ET, além da temperatura e do tempo reacional. Dessa forma, os copolímeros selecionados para a etapa de extração foram ET02, ET03, ET06, ET07, ET09 e ET11 sintetizados com relação molar ACR/ET de 1/17, temperatura de 120 e 140⁰C e tempo reacional de 96h.

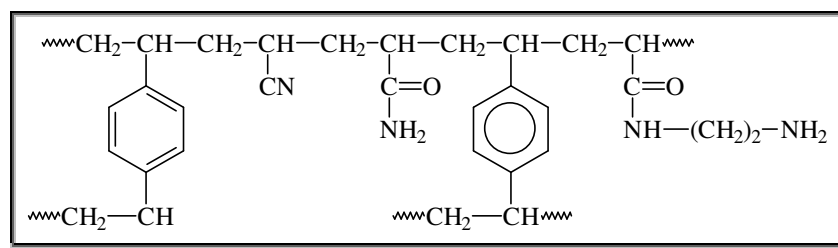


FIG. 3.41 – Provável produto obtido pela modificação dos copolímeros com 1,2-etilenodiamina

3.2.3 REAÇÕES DE HIDRÓLISE DE COPOLÍMEROS À BASE DE ACRILONITRILA

Os grupos nitrilas das resinas poliméricas à base de acrilonitrila, em meio básico, podem sofrer hidrólise básica podendo formar grupos amida, carboxílico e ainda, sofrer ciclização formando polimina (BAJAJ, 1988). A formação de cada produto está diretamente ligada ao tipo de resina (homopolímero/copolímero), à presença de reticulação, e também, às condições reacionais: temperatura, tempo e concentração de agente hidrolítico.

Um conjunto de reações de modificação foi conduzido utilizando solução aquosa de hidróxido de sódio (4%). As condições reacionais encontram-se na TAB. 3.31. Em todas as reações, o tempo reacional foi mantido em 24 horas, temperatura em 100°C e pH = 14.

O espectro de infravermelho do copolímero modificado HD01 encontra-se na FIG. 3.42. De acordo como reportado na literatura, materiais com grupo nitrila de alto peso molecular ao sofrerem hidrólise básica formam dois produtos: carboxilato e amida. A presença da banda em 1670 cm^{-1} , no espectro de infravermelho do copolímero modificado, sugere a presença da vibração C=O do produto amida, enquanto as bandas em 1569 e 1407 cm^{-1} sugerem a presença de grupos carboxilatos (SEIDL, 1985; ACCION, 1990).

TAB. 3.31 – Condições reacionais das reações de hidrólise básica dos copolímeros

CM	CO	Relação H ₂ O/MeOH
HD01	E2a	5/0
HD02		4/1
HD03	E3	5/0
HD04		4/1
HD05	E2b	4/1
HD06	E4	4/1
HD07	E1	4/1
HD08		3/2
HD09	E	4/1
HD10		3/2

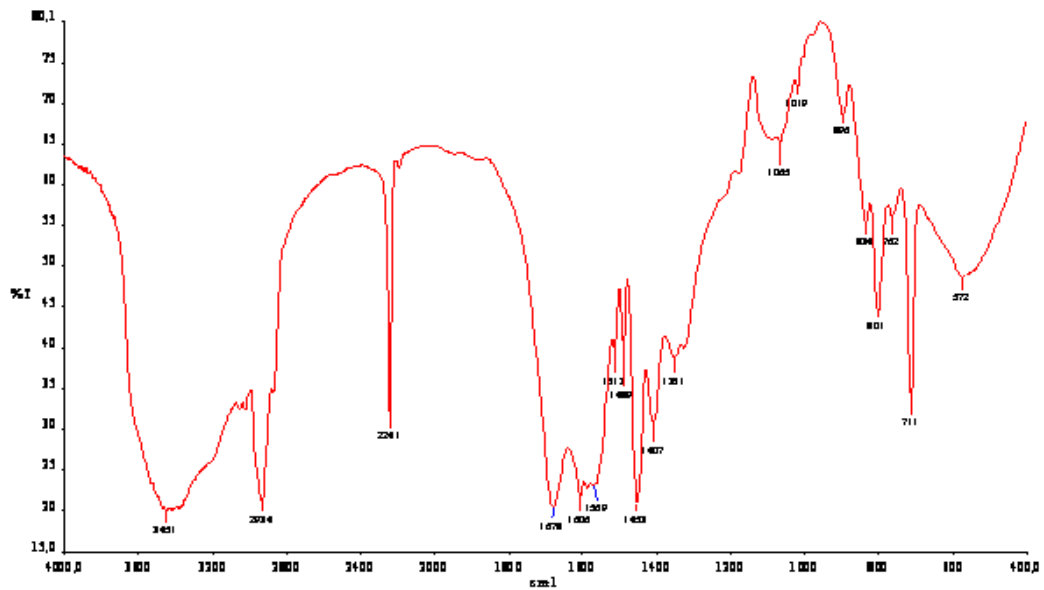


FIG. 3.42 – Espectro de infravermelho: HD01

As quais foram confirmadas pela análise de FTIR (FIG 3.43) do copolímero tratado com HCl. O fato foi constatado pela ausência das bandas 1569 e 1407 cm^{-1} (bandas relativas ao grupo carboxilato, $-\text{COO}^-$), em contrapartida, as bandas em 1720 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), 1320 e 1240 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$) (bandas relativas ao grupo ácido carboxílico) foram evidenciadas (SUGAHARA, 2001).

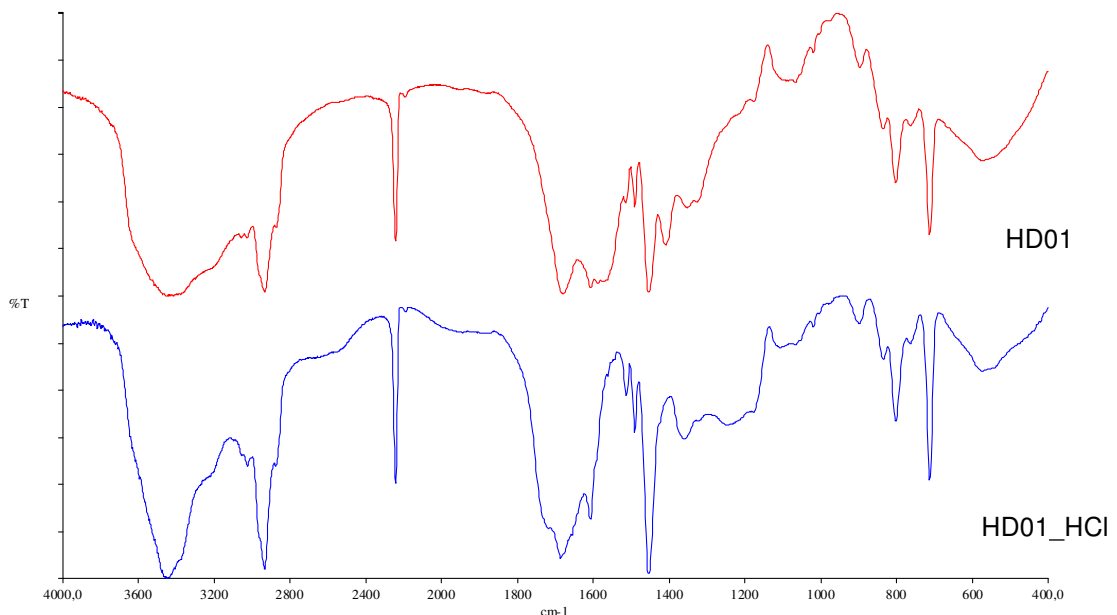


FIG. 3.43 – Espectros de infravermelho: HD01 e HD01_HCl

A funcionalização dos copolímeros porosos ocorre, principalmente, na superfície dos poros, já que nas regiões reticuladas não são tão prontamente acessíveis. A funcionalização dessas regiões pode ser alcançada pelo uso de um bom solvente (TEIXEIRA, 2004). Dessa forma, pode-se esperar que os meios contendo metanol e água sejam mais favoráveis à reação de modificação do que somente com água, favorecendo a penetração da solução com agente hidrolítico. Na TAB. 3.32 encontram-se os valores de grau de inchamento dos copolímeros em metanol. Em todos os copolímeros o grau de inchamento é superior em metanol quando comparado com água.

TAB. 3.32 – Grau de inchamento dos copolímeros nos solventes

RESINA	Metanol
E	63
E1	28
E2a	68
E2b	23
E3	20
E4	17

*Inchamento em água para todos os copolímeros é igual a zero

Segundo a literatura, as maiores conversões podem ser observadas pelas maiores intensidades das absorções das bandas referentes à obtenção dos grupos CONH₂ e COOH (SUGAHARA, 2001). No espectro de infravermelho (FIG. 3.44) do copolímero HD02 bandas referentes aos grupos carboxílicos e amidas são mais intensas quando comparado com HD01, além da diminuição da banda da nitrila, indicando a melhor conversão da nitrila. Isso se deve ao fato principalmente ao uso do solvente metanol.

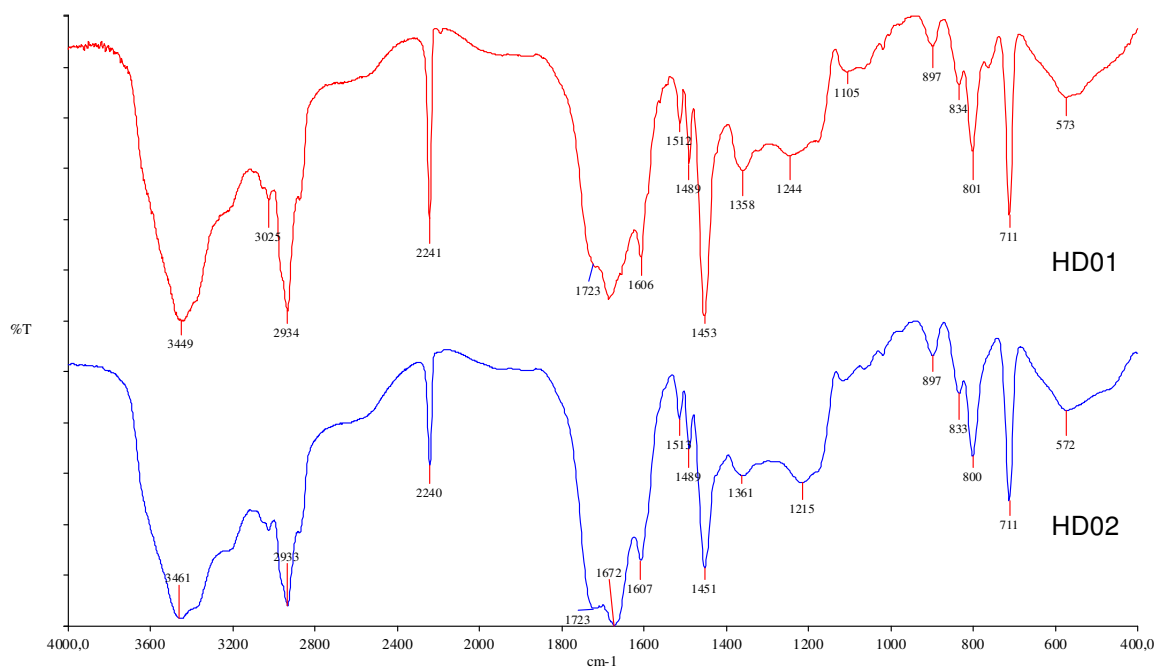


FIG. 3.44 – Espectros de infravermelho: HD01 (5 H₂O/0 MeOH) e HD02 (5 H₂O/0 MeOH)

Com o objetivo de observar a influência da porosidade na modificação foi utilizado o copolímero E3, que apresenta maior porosidade que E3, mas apresenta o mesmo teor de nitrogênio. O espectro de FTIR encontra-se na FIG. 3.45.

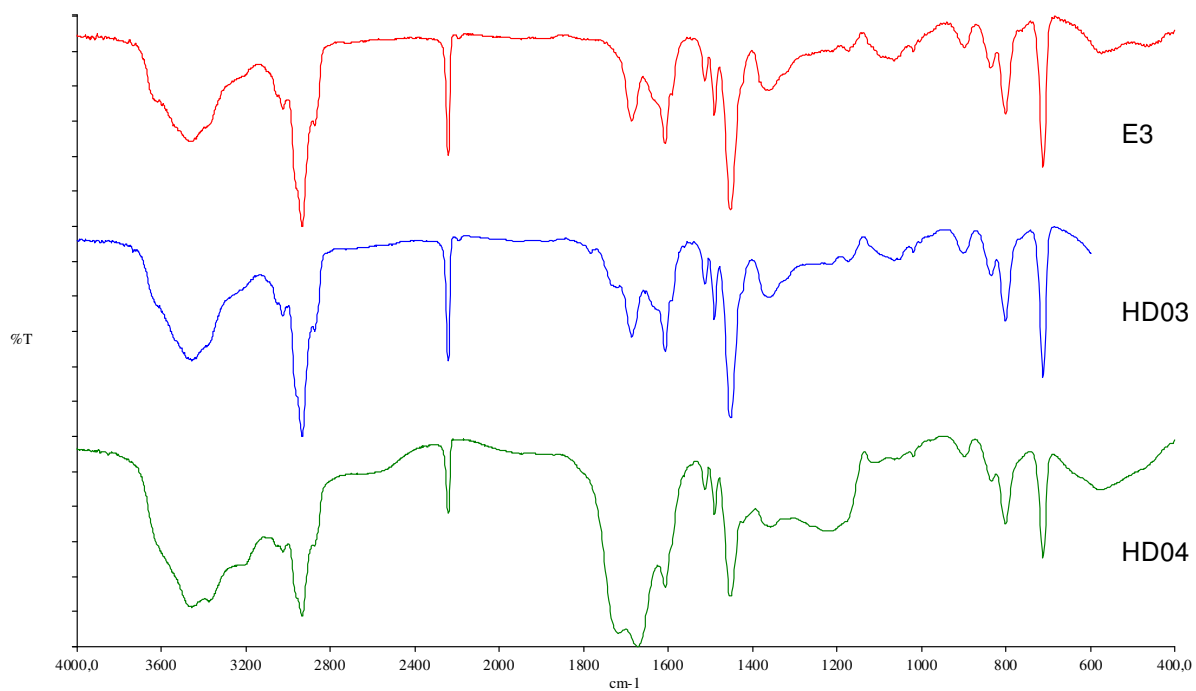


FIG. 3.45 – Espectros de infravermelho: E3, HD03 (5 H₂O/0 MeOH) e HD04 (4 H₂O /1 MeOH)

Observando o espectro de FTIR, verifica-se o mesmo comportamento para o copolímero E3. O aumento da quantidade de metanol favoreceu a reação de hidrólise (FIG. 3.45). Comparando os valores de teor de oxigênio (TAB 3.33) obtido por análise elementar dos copolímeros modificados HD02 (E2a) e HD04 (E3), observam-se conversões semelhantes, de acordo com valores aproximados dos valores dos teores de oxigênio (12,1 e 11,7). Dessa forma, a porosidade não foi determinante na modificação química.

TAB. 3.33 – Resultados de análise elementar para os copolímeros:HD02 e HD04

Copolímero	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
HD02	72,3	7,0	8,6	12,1
HD04	72,0	6,9	9,4	11,7

Além disso, apesar do copolímero E2a apresentar um grau de inchamento superior (68%) comparado ao E3 (20%), o maior inchamento das cadeias não foi determinante na modificação química, nas condições estudadas. Dessa forma, observando os resultados, verifica-se que a presença de metanol favorece a reação principalmente por diminuir a polaridade do meio reacional, favorecendo a difusão do agente hidrolítico.

Dando seqüência as modificações químicas, os copolímeros HD05 (FIG. 3.46) e HD06 (FIG. 3.47) utilizando a relação de 4/1 (água/metanol), nas mesmas condições reacionais, apresentaram valores de conversão significativa.

Pelos resultados obtidos pelos espectros de infravermelho, observam-se as maiores intensidades das bandas referentes aos produtos de hidrólise além da significativa diminuição da banda referente à nitrila. O fato pode ser justificado, principalmente, pela presença de maior quantidade de grupos nitrilas, e conseqüentemente, menor grau de reticulação, quando comparados com HD02 e HD04, favorecendo a modificação química.

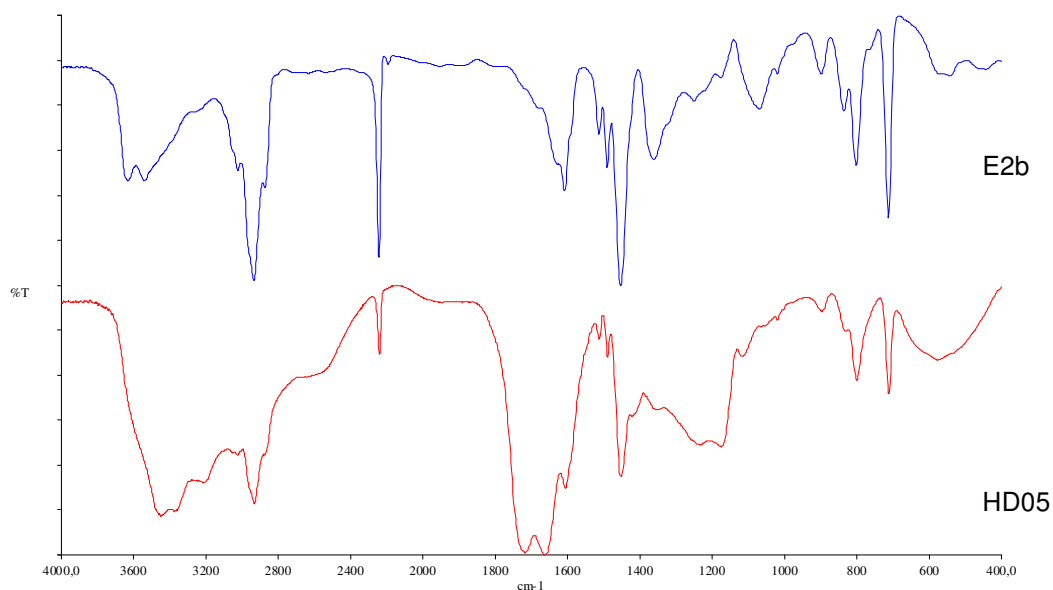


FIG. 3.46 - Espectro de infravermelho: E2b e HD05

O alto teor de oxigênio, obtido pela análise elementar, confirma a boa conversão do copolímero HD06 (TAB 3.34). Dessa forma, o fator determinante para boas conversões é o teor de nitrila presente no copolímero de partida.

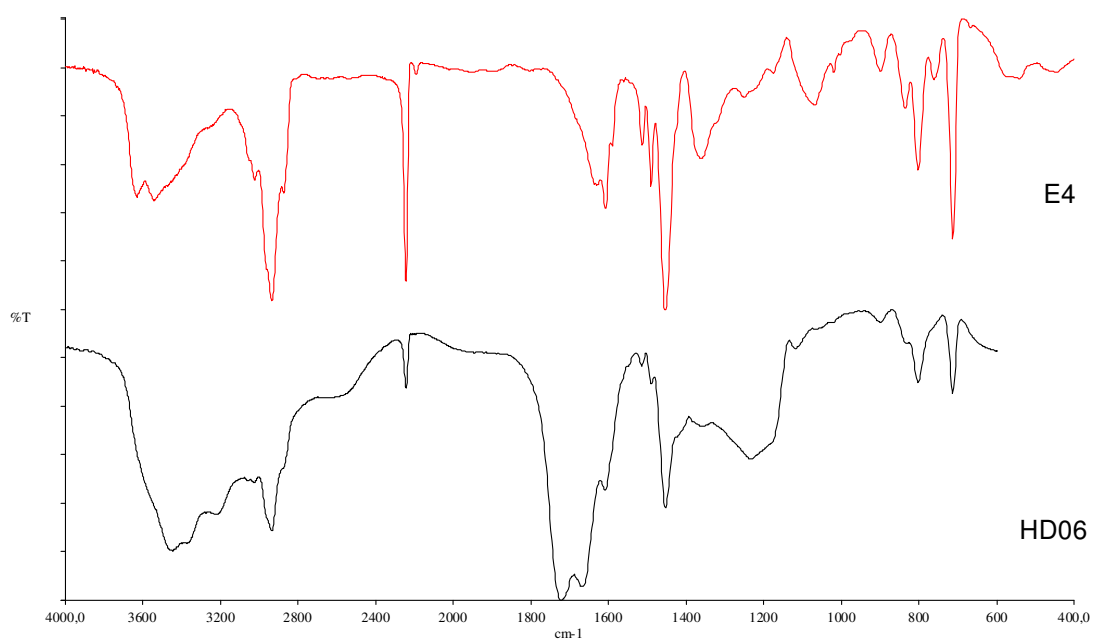


FIG. 3.47 – Espectros de infravermelho: E4 e HD06

TAB. 3.34 - Resultados de análise elementar: HD06 e HD07

Copolímero	C (%)	H (%)	N (%)	O (%)
HD05	64,8	7,4	8,3	19,7
HD06	64,2	7,0	8,0	20,8

Os copolímeros com maior reticulação E e E1 (40%) também foram submetidos às reações de hidrólise, no entanto as reações não ocorreram, mesmo utilizando relação de MeOH/H₂O (3/2) maior. Nos espectros de FTIR (FIG. 3.48 e FIG. 3.49) não foi observada nenhuma alteração das bandas. Os resultados negativos podem ser explicados em virtudes de dois fatores: a alta reticulação e o baixo teor de acrilonitrila, dificultando o acesso do agente hidrolítico nos sítios ativos.

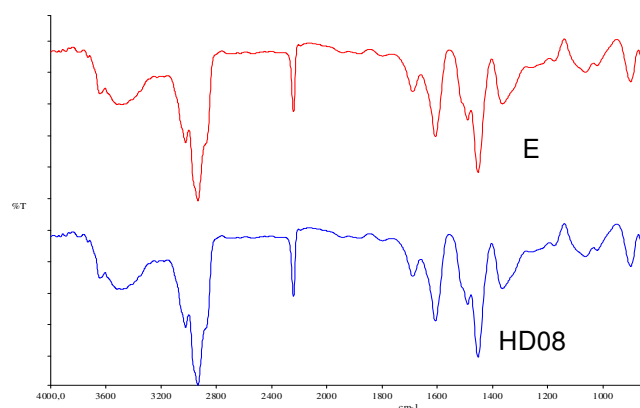


FIG. 3.48 – Espectros de infravermelho: E e HD08

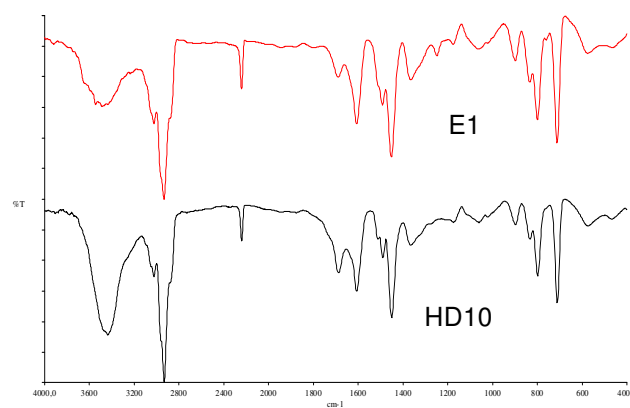


FIG. 3.49 – Espectros de infravermelho: E1 e HD10

3.3 INFLUÊNCIA DA REAÇÃO DE MODIFICAÇÃO NAS CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS DOS COPOLÍMEROS MODIFICADOS

A microscopia ótica (MO) e a eletrônica de varredura (MEV) são duas análises muito úteis para obtenção de informações sobre a topologia morfológica dos copolímeros. Os copolímeros obtidos pela reação com etilenodiamina e hidrólise foram caracterizados por MO e MEV. Tendo como principal objetivo, observar possíveis alterações morfológicas, em virtude da modificação química.

Os copolímeros modificados foram analisados por MO e MEV para posterior comparação com seus copolímeros precursores. O mesmo comportamento foi observado em todas as análises. Verificou-se que as pérolas mantiveram suas integridades, bem como a topologia esférica. A estrutura da pérola não foi alterada mesmo considerando tempos reacionais longos, como nas reações com 1,2-etilenodiamina (96 horas). Com isso, de forma geral, os copolímeros apresentaram boa resistência a fragmentação nas condições estudadas. Assim foram dois copolímeros modificados (ET02/HD02) provenientes do E2a para análise da estrutura porosa depois da modificação. As micrografias óticas, com o aumento de 60x, encontram-se na FIG. 3.50.

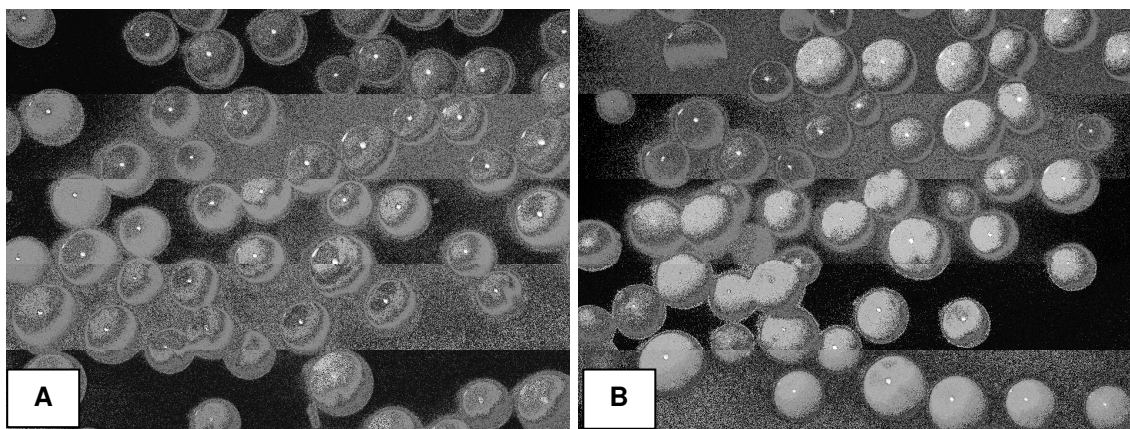


FIG. 3.50 – Micrografias óticas dos copolímeros modificados: (A) ET02 e (B) HD02

Uma avaliação mais detalhada da amostra (superfície externa e interna) pode se realizada com auxílio do microscópio eletrônico de varredura (MEV). As micrografias eletrônicas encontram-se FIG 3.51. Para efeito de comparação todas as análises foram feitas com mesmo aumento de 6000x.

As micrografias de microscopia eletrônica de varredura dos copolímeros modificados se apresentaram semelhantes aos copolímeros precursores. Desta forma, constatou-se que as reações de modificação não afetaram a morfologia das superfícies externa e interna das pérolas dos copolímeros modificados pelas reações de hidrólise e com 1,2- etilenodiamina.

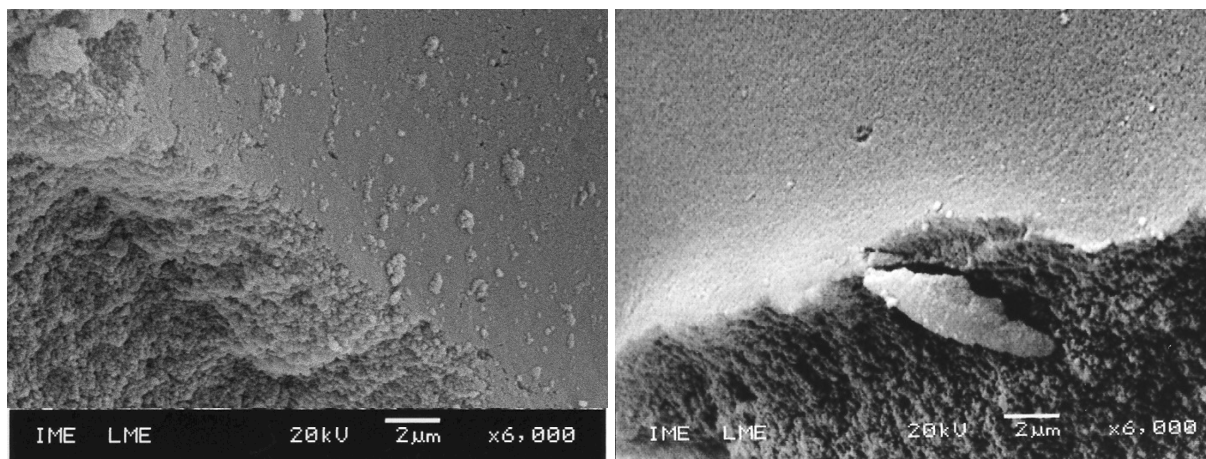


FIG. 3.51 – Micrografias eletrônicas de varredura dos copolímeros modificados: (A) ET02 e (B) HD02

Após os a síntese dos copolímeros e modificação química, os copolímeros selecionados foram testados na extração de metais pesados.

3.4 EXTRAÇÃO DE METAIS PESADOS

Em virtude de sua ampla utilização nas indústrias e sua alta toxicidade, mesmo em baixas concentrações, metais pesados como cobre (Cu), chumbo (Pb) e cádmio (Cd) vem sendo motivo de preocupação por parte de toda a sociedade. Assim, um conjunto de extrações destes analítos foi desenvolvido, empregado o processo batelada. A resolução CONAMA nº 357/2005 estabelece os parâmetros nacionais aplicados aos lançamentos diretos ou indiretos de efluentes líquidos, provenientes de atividades poluidoras, em águas interiores ou costeiras, superficiais ou subterrâneas. Para o cádmio, chumbo e cobre e as concentrações máximas permitida são de 0,2, 0,5, 1,0 e mg/L, respectivamente, justificando a necessidade de tratamento prévio dos efluentes contendo esses metais pesados, com a finalidade de enquadrá-los nos padrões exigidos pela legislação vigente.

3.4.1 PROCESSO EXTRATIVO DE CHUMBO

A capacidade de extração, dos copolímeros modificados selecionados para os testes iniciais de extração de chumbo, foi avaliada por processo batelada. O desempenho da resina modificada na remoção de chumbo foi observado, empregando 25,00 mL da solução de acetato de chumbo tri-hidratado, nas diversas concentração de estudo, nos valores de pH (3; 5,6; 8), todas as extrações foram conduzidas utilizando 0,2g de resina em diferentes tempos de contato. O sobrenadante foi analisado por espectrometria de absorção atômica.

3.4.1.1 PROCESSO EXTRATIVO UTILIZANDO COPOLÍMEROS MODIFICADOS COM HIDRAZINA HIDRATADA

O copolímero modificado HZ27, que apresentou melhor conversão, foi selecionado para os testes iniciais de extração de chumbo. O desempenho da resina modificada na remoção de chumbo foi investigado, empregando solução de chumbo em duas concentrações iniciais de 2 e 10 ppm. Inicialmente o pH foi mantido em 5,6 (pH da solução) nos tempos de contato 2, 6, 15, 30 e 60 minutos. Os resultados de extração de chumbo pela resina encontram-se na TAB 3.35, sendo o gráfico resultante apresentado na FIG. 3.52.

TAB. 3.35 – Extração de Pb(II) com variação de concentração e tempo de contato

Tempo de contato (min)	2 ppm		10 ppm	
	mmol Pb retido/g resina (10^{-3})	% de Pb retido/ g resina	mmol Pb retido/g resina (10^{-3})	% de Pb retido/ g resina
2	0,0	0	0,3	1
6	0,0	0	2,7	9
15	1,2	20	4,2	14
30	1,8	30	10,9	36
60	6,0	100	12,1	40

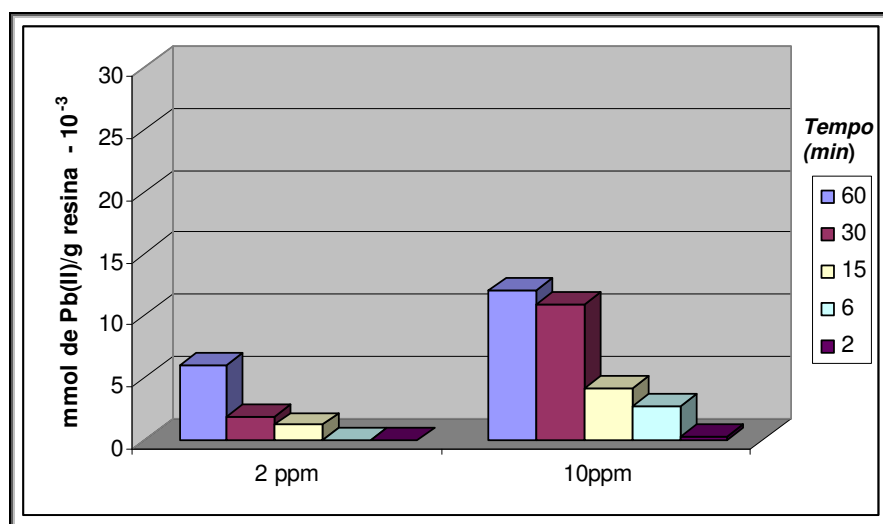


FIG. 3.52 - Influência do tempo na remoção de Pb²⁺

Pelos resultados obtidos, o aumento do tempo favorece a remoção do íon metálico. Com maiores tempos de contato os íons podem se difundir através das pérolas e se ligar com os grupos aminos (BARSANESCU, 2004). Para a solução de 2 ppm, o copolímero apresentou bons valores de remoção do íon, obtendo 100% de extração em 60 minutos de contato. Com aumento da concentração de 2 para 10 ppm, a remoção foi superior, passando de $6,0 \times 10^{-3}$ para $12,1 \times 10^{-3}$ mmol Pb retido/g resina. No entanto, a extração representou somente 40% da solução de 10 ppm. Nas condições estudadas, não foi possível verificar o equilíbrio na remoção dos íons metálicos. Para tal conclusão, deveriam se utilizar tempos de contatos superiores ao tempo máximo de 60 minutos utilizado, a fim de atingir o equilíbrio.

Como é conhecido que o pH do meio influencia o processo extrativo (CHANG, 1993), já que tal parâmetro pode afetar a estrutura do grupo funcional e estado do íon metálico. A dependência da estrutura do grupo funcional com o valor do pH é devido a protonação e desprotonação dos grupos funcionais. Enquanto que, os metais podem se apresentar de diversas formas em valores de pH diferentes (LIU, 1999). Nessa etapa, foram utilizados 25,00 mL da solução padrão de 10 ppm em 30 minutos de contato. Os resultados de extração de chumbo pela resina encontram-se na TAB 3.36, sendo o gráfico resultante apresentado na FIG. 3.53.

TAB. 3.36 – Influência do pH na extração de Pb(II)

pH	10 ppm	
	mmol Pb retido/g resina(10^{-3})	% de Pb retido/ g resina
3,0	1,8	6
5,6	0,9	36
8,0	5,4	18

Condições: 25,00 mL de solução/ 0,2 g de resina

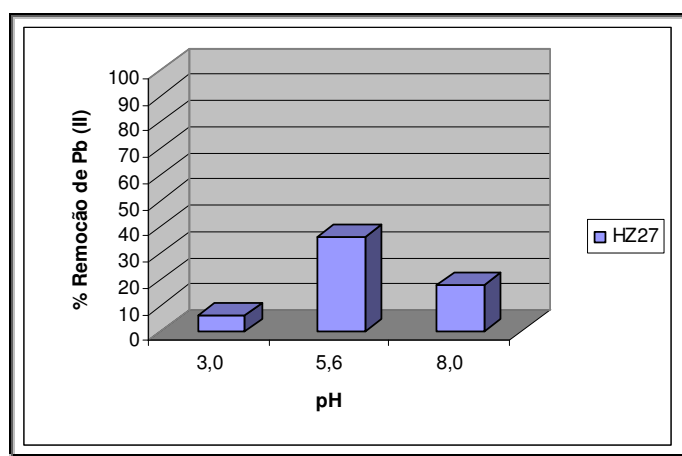


FIG. 3.53 – Influência do pH na remoção de Pb^{2+}

Pelos resultados obtidos, observa-se que a maior remoção de Pb(II) foi em pH 5,6, de acordo com a literatura, onde se recomenda o pH=6 sendo ótimo (LIU, 1999). O maior valor de extração pode ser atribuído a parcial desprotonação dos átomos de nitrogênio, e a disponibilidade de pares de elétrons livres para a coordenação, favorecendo a remoção dos íons metálicos. No pH 3,0 onde o meio é fortemente ácido, é possível correlacionar a menor eficiência com uma provável protonação dos sítios com disponibilidades eletrônicas (COSKUN, 2006). A protonação torna a superfície da estrutura carregada positivamente, e a adsorção das espécies Pb^{2+} e $Pb(OH)^+$ não são favorecidas. A adsorção observada em meio básico pode ser explicada com a presença da espécie $Pb(OH)^+$, por meio da quelação dos pares de elétrons livres do nitrogênio e o cátion (DENG, 2004; RAMAZAN, 2006).

3.4.1.2 PROCESSO EXTRATIVO UTILIZANDO COPOLÍMEROS MODIFICADOS COM 1,2-ETILENODIAMINA

Os copolímeros modificados com 1,2-etilenodiamina, que apresentaram melhores valores de conversão, foram selecionados para os testes iniciais de extração de chumbo (TAB. 3.37).

TAB. 3.37 - Copolímeros selecionados para o processo de extração

CM	CO	(%) de O
ET02	E2a	5,2
ET03		8,0
ET06	E2b	7,1
ET07		8,4
ET08	E3	3,9
ET09		5,0
ET10	E4	6,8
ET11		9,0

Observando a influência do tempo de contato na extração de metais pesados, foi primeiramente investigado o comportamento da resina no processo extrativo em diversos tempos de contato. Os ensaios de remoção de chumbo foram realizados empregando solução de chumbo de 10 ppm em pH=5,6 (pH da solução) com 0,2 g de resina nos tempos de contato de 30, 60 minutos e 24h. Tempos de contatos inferiores a 30 minutos não foram testados, visto que nesses tempos a remoção dos íons metálicos não foi eficiente nos testes com as resinas modificadas com hidrazina. Os resultados de extração de chumbo pela resina encontram-se na TAB 3.38, sendo o gráfico resultante apresentado na FIG. 3.54.

TAB. 3.38 - Influência do tempo de contato na extração de Pb(II)

CM	Tempo de Contato (h)					
	1/2		1		24	
	mmol Pb retido/g resina (10 ⁻³)	% de Pb retido/g resina	Mmol Pb retido/g resina (10 ⁻³)	% de Pb retido/g resina	mmol Pb retido/g resina (10 ⁻³)	% de Pb retido/g resina
ET02	6,0	20	16,6	55	21,1	70
ET06	7,2	24	17,5	58	23,8	79
ET08	5,4	18	9,0	30	12,4	41
ET10	7,8	26	19,3	64	24,1	80

Condições: 25,00 mL de solução/ 0,2 g de resina, concentração Pb=10ppm

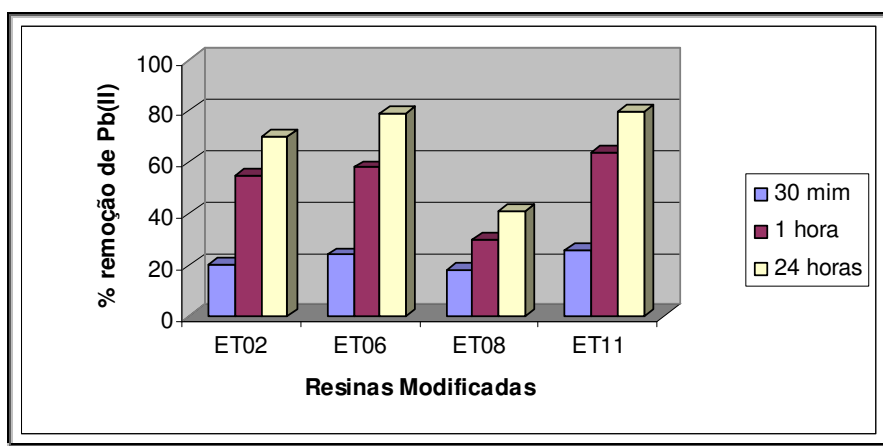


FIG. 3.54 – Influência do tempo na extração de Pb(II)

Pelos resultados obtidos, verifica-se que em todos os copolímeros modificados o aumento do tempo de contato favorece a extração de Pb(II). Nos minutos iniciais, a remoção do íon metálico ocorre principalmente na superfície do copolímero modificado. Com o aumento do tempo de contato, os íons podem difundir através das pérolas e coordenar com os grupos ativos do copolímero modificado (BARSANESCU, 2004). Dessa forma, a extração é favorecida, e os valores de remoção aumentam.

Além da influência do tempo de contato, observa-se que os copolímeros ET06 (O=7,1%) e ET10 (O=6,8%) apresentaram melhores valores de remoção de Pb(II) em todos os tempos estudados, enquanto que para o copolímero ET03 (O=3,9%) foi verificado menores valores de extração. Sabendo-se que o teor de oxigênio é um indicativo de conversão das unidades nitrilas nos grupos aminos, pode-se

correlacionar a eficiência na extração com o teor de oxigênio. Dessa forma, os copolímeros com maiores teores de oxigênio apresentaram melhores conversões, e como consequência, resultados mais eficientes de remoção.

Os copolímeros originais E2a, E2b, E3 e E4 foram modificados com 1,2- etilenodiamina utilizando duas temperaturas reacionais 120 e 140⁰C. Os copolímeros modificados ET02, ET03, ET06, ET07, ET08, ET09, ET10 e ET11 foram selecionados para os testes extrativos. Os ensaios foram conduzidos, empregando solução de chumbo de 10 ppm, em pH=5,6 (pH da solução) com 0,2 g de copolímero, no tempo de contato de 24h. Os resultados de extração de chumbo pela resina encontram-se na TAB 3.39, sendo o gráfico resultante apresentado na FIG. 3.55.

Os copolímeros modificados por reações conduzidas em temperatura de 140⁰C apresentaram conversões superiores (confirmados por espectros de FTIR e análise elementar) que os de 120⁰C. A formação de maior número de grupos ativos favorece a remoção, dessa forma, observa-se maiores valores de extração de Pb(II) para os copolímeros ET03, ET07, ET09 E ET11.

TAB. 3.39 - Influência da temperatura reacional dos copolímeros modificados na extração de Pb(II)

CM	CO	mmol Pb retido/g resina (10 ⁻³)	% de Pb retido/ g resina
ET02	E2a	21,1	70
ET03		24,1	80
ET06	E2b	23,8	79
ET07		25,9	86
ET08	E3	12,4	41
ET09		16,6	55
ET10	E4	24,1	80
ET11		27,1	90

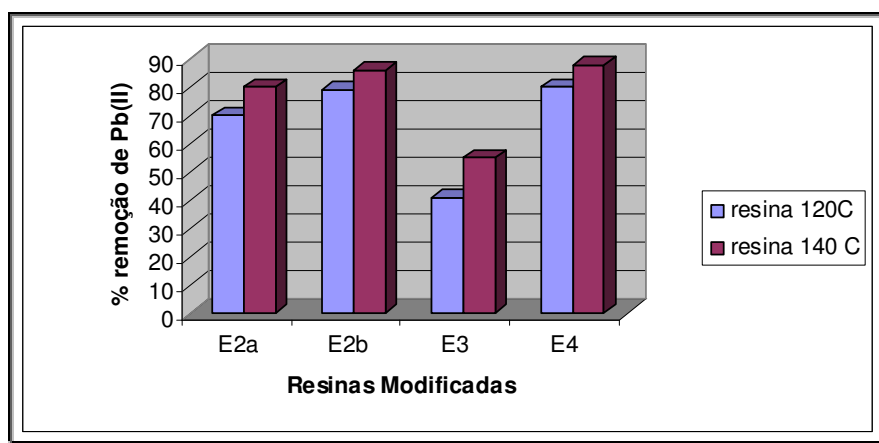


FIG. 3.55 – Influência da temperatura reacional dos copolímeros modificados na extração de Pb(II)

Dando continuidade aos testes de extração foram conduzidos ensaios observando a influência do pH. Nos testes a solução de chumbo de 10 ppm foi empregada em pH (3,0 e 5,6) com 0,2 g de copolímero sintetizado e no tempo de contato de 24h. Os resultados de extração de chumbo pela resina encontram-se na TAB 3.40, sendo o gráfico resultante apresentado na FIG. 3.56.

TAB. 3.40 - Influência do pH na extração de Pb(II)

CM	pH			
	3,0		5,6	
	mmol Pb retido/g resina (10^{-3})	% de Pb retido/ g resina	mmol Pb retido/g resina (10^{-3})	% de Pb retido/ g resina
ET03	19,0	63	24,1	75
ET07	21,1	70	25,9	86
ET09	11,5	38	16,6	55
ET11	21,4	71	26,5	88

Condições: 25,00 mL de solução/ 0,2 g de resina

Segundo os resultados obtidos, observa a maior remoção de Pb(II) em pH 5,6. O maior valor de extração pode ser atribuída maior disponibilidade de pares de elétrons livres para a quelação com as espécies Pb^{2+} e $Pb(OH)^+$. No pH 3,0 onde o meio é fortemente ácido, é possível correlacionar a menor eficiência com uma provável protonação dos sítios com disponibilidades eletrônicas.

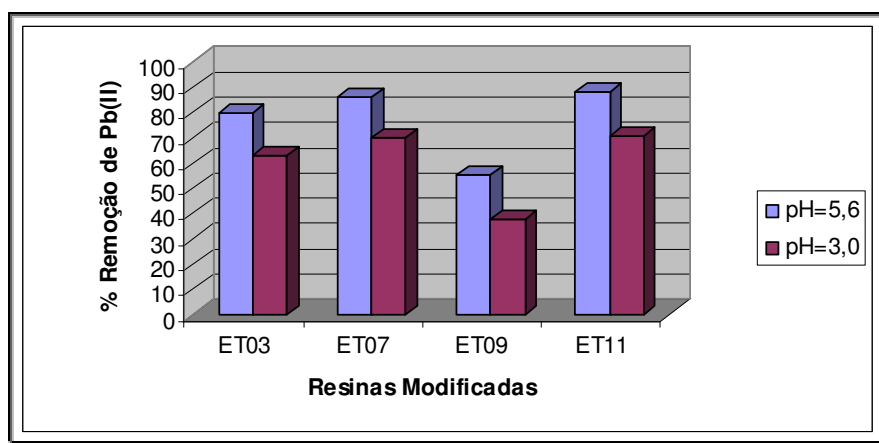


FIG. 3.56 - Influência do pH na extração de Pb(II)

Levando em consideração todos os ensaios, os copolímeros precursores com maiores teores de nitrogênio (E2b e E4) foram os que apresentaram melhores conversões. De acordo com esses resultados, os valores de remoção também foram favorecidos para esses copolímeros modificados. Nas condições estudadas não foi observada a influência da porosidade. Os copolímeros ET08 e ET09 modificados a partir do copolímero original E3, não apresentaram valores de remoção superiores a 55%, apesar da sua alta porosidade.

3.4.1.3 PROCESSO EXTRATIVO UTILIZANDO COPOLÍMEROS HIDROLISADOS

Os copolímeros com maiores conversões foram selecionados para os testes iniciais de extração de chumbo (TAB. 3.41), pois segundo SUGAHARA (2001) a extração de íon metálico é favorecida com o aumento da conversão dos grupos CN em COOH.

TAB. 3.41 – Teor de oxigênio nos copolímeros modificados

CM	CO	Teor de O (%)
HD02	E2a	12
HD04	E3	12
HD05	E2b	20
HD06	E4	21

Dando início aos testes de extração com os copolímeros hidrolisados, o primeiro parâmetro a ser analisado foi à influência do tempo de contato. Investigado empregando solução de chumbo em concentração de 10 ppm. Em todos os experimentos o pH foi mantido em 5,6 (pH da solução) nos tempos de contato 2, 6, 15, 30 e 60 minutos. Os resultados de extração de chumbo pela resina encontram-se na TAB 3.42.

TAB. 3.42 - Influência do tempo de contato na extração de Pb(II)

TEMPO DE CONTATO (MIN)	HD02		HD04		HD05		HD06	
	mmol Pb retido/g resina (10^{-3})	% de Pb retido/g resina	mmol Pb retido/g resina (10^{-3})	% de Pb retido/g resina	mmol Pb retido/g resina (10^{-3})	% de Pb retido/g resina	mmol Pb retido/g resina (10^{-3})	% de Pb retido/g resina
60								
30								
15	30,2	100	30,2	100	30,2	100	30,2	100
6								
2								

Condições: 25,00 mL de solução/ 0,2 g de resina

Nos ensaios utilizando soluções de concentração 10ppm, os resultados obtidos foram bastante eficientes. Todos os copolímeros apresentaram a remoção de 100% dos íons metálicos. Observa-se pelos resultados que a remoção de Pb(II) sendo atingido o equilíbrio em 2 minutos. Desta forma, o tempo selecionado para os outros ensaios foi de 2 minutos.

Visto que todos os copolímeros removeram 100% dos íons da solução, foram realizados novos ensaios aumentando a concentração de chumbo com objetivo de investigar a capacidade de remoção dos copolímeros hidrolisados (TAB. 3.43/FIG 3.58).

TAB. 3.43 - Influência da concentração na extração de Pb(II)

CM	CO	mmol Pb retido/g resina (10 ⁻³)			% de Pb retido/ g resina		
		10 ppm	50 ppm	100 ppm	10 ppm	50 ppm	100 ppm
HD02	E2a	30,2	94,4	276	100	96	91,3
HD04	E3	30,2	93,4	276	100	95	91,5
HD05	E2b	30,2	98,3	278	100	100	91,9
HD06	E4	30,2	96,3	278	100	98	92,1

Condições: 25,00 mL de solução/ 0,2 g de resina

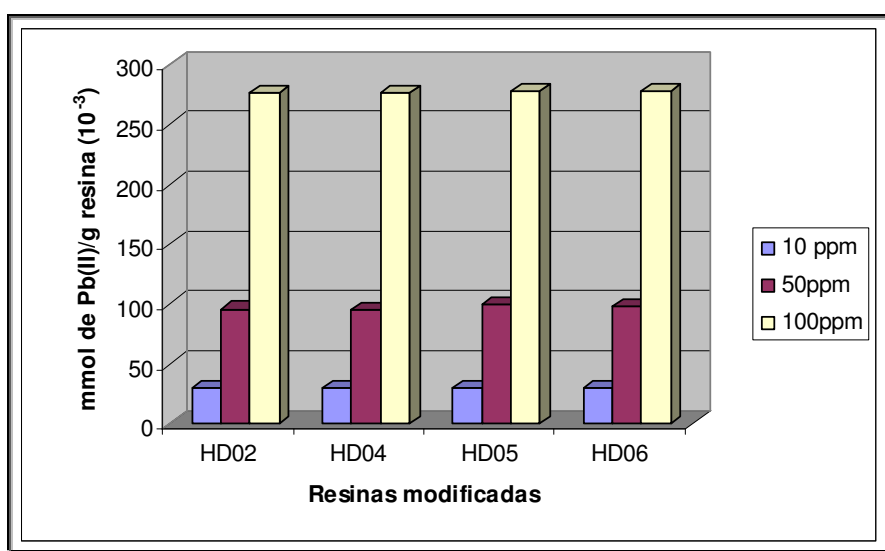


FIG. 3.57 - Influência da concentração na extração de Pb(II)

Pelos resultados obtidos verifica-se que todos os copolímeros apresentaram uma eficiência excelente na remoção de chumbo, mesmo nas concentrações de 100 ppm. O fato pode ser explicado, observando a capacidade de troca do copolímero HD06 de 2,5 mmol/g, valor bem superior aos valores de extrações de Pb(II) nas concentrações estudadas (0,302 mmol/g). Nas condições estudadas, não foi possível observar a influência da estrutura porosa, pois todos os copolímeros apresentaram valores de remoção muito semelhantes, independentemente da estrutura porosa.

Dando continuidade aos ensaios de remoção, a influência do pH foi investigada, por meio de ensaios de extração que foram conduzidos empregando solução de chumbo de 100 ppm, em dois valores de pH (3,0 e 5,6) com 0,2 g de copolímero sintetizado e no tempo de contato de 2 minutos. Os resultados de extração de chumbo pela resina encontram-se na TAB 3.44, sendo o gráfico resultante apresentado na FIG. 3.58.

TAB. 3.44 - Influência do pH na extração de Pb(II)

CM	pH			
	3,0		5,6	
	mmol Pb retido/g resina (10^{-3})	% de Pb retido/ g resina	mmol Pb retido/g resina (10^{-3})	% de Pb retido/ g resina
HD02	272,4	90,2	276,0	91,3
HD04	274,8	91,0	276,0	91,5
HD05	271,5	89,9	278,0	91,9
HD06	273,0	90,4	278,0	92,1

Condições: 25,00 mL de solução/ 0,2 g de resina Concentração: 100ppm

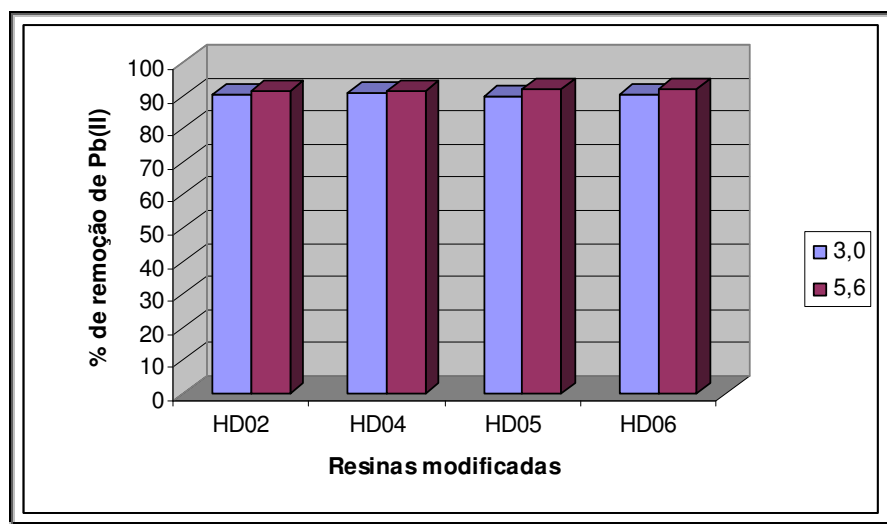


FIG. 3.58 - Influência do pH na extração de Pb(II)

Pelos resultados obtidos, verifica-se que a variação nos valores de pH não influenciou na extração de íons Pb(II). O ácido carboxílico encontra-se dissociado, na forma de carboxilato, nos valores de pH investigados (KOLARZ,1994). As espécies catiônicas Pb^{2+} e $Pb(OH)^+$ encontram o mesmo ambiente ligante, não favorecendo variações na extração. Com o objetivo de investigar a interação entre o

copolímero e o íon metálico, o copolímero HD02 impregnado com íons chumbo foi analisado por FTIR (FIG 3.59).

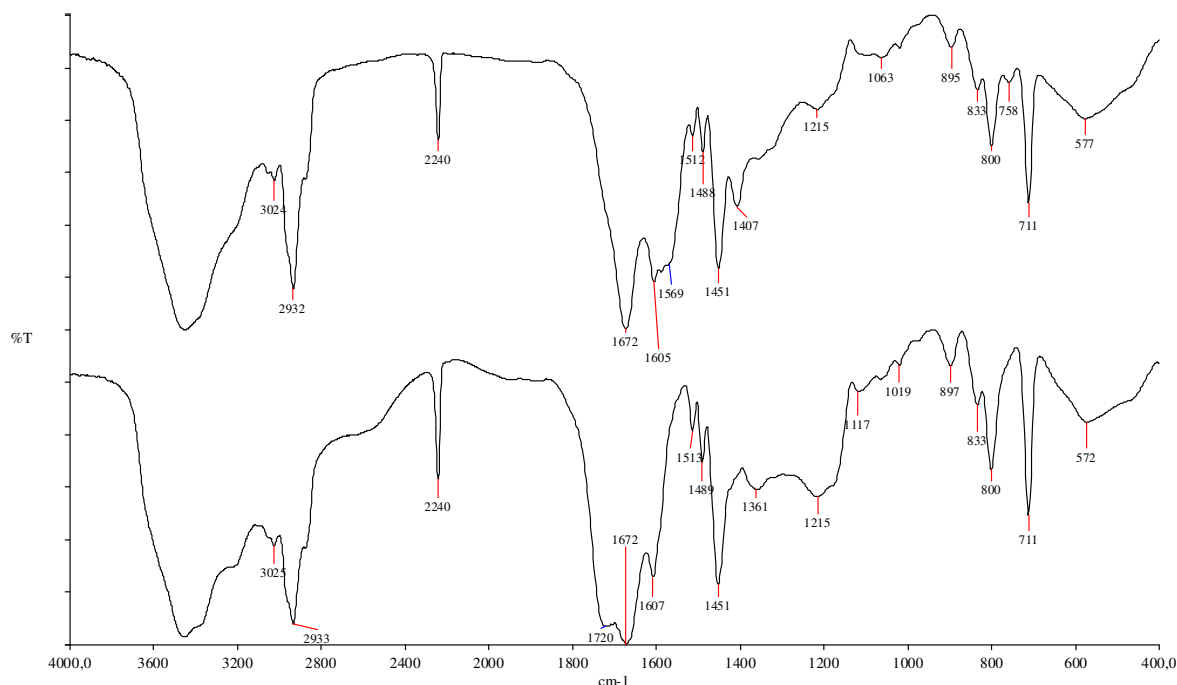


FIG. 3.59 – Espectro de infravermelho: HD02_Pb e HD02

Os resultados indicam que a absorção referente a C=O em 1672 cm⁻¹, não sofreu alteração na frequência, sugerindo assim que o grupo amida não participa na extração (RAMAZAN, 2006). As bandas referentes ao ácido carboxílico em 1720 e 1215 cm⁻¹ presentes no copolímero hidrolisado são substituídas pela presença das bandas referente ao grupo carboxilato observadas em 1569 e 1407cm⁻¹ no copolímero hidrolisado impregnado com chumbo. Assim, no processo de extração de Pb(II), nas condições estudadas, o grupo carboxilato foi o responsável pela extração do íon Pb(II). A grande eficiência na extração pode ser explicada pelo aumento da hidrofiliabilidade das cadeias, em virtude da presença dos grupos COOH, favorecendo a difusão dos íons através das pérolas (KOLARZ, 1994).

3.4.2 PROCESSO EXTRATIVO DE COBRE

3.4.2.1 PROCESSO EXTRATIVO UTILIZANDO COPOLÍMEROS MODIFICADOS COM ETILENODIAMINA

A capacidade de extração, dos copolímeros modificados selecionados para os ensaios de extração de cobre, foi avaliada por processo batelada. O desempenho da resina modificada na remoção de Cu(II) foi observado, empregando 25,00 mL da solução de acetato de cobre mono-hidratado, na concentração de 10 ppm, com 0,2 g de resina com 24 horas de contato. O sobrenadante foi analisado por espectrometria de absorção atômica.

Os copolímeros modificados foram selecionados para os testes iniciais de extração de chumbo encontram-se na TAB. 3.45.

TAB. 3.45 - Copolímeros selecionados para o processo de extração

CM	CO	Temperatura (°C)	(%) de O
ET02	E2a	120	5,2
ET03		140	8,0
ET06	E2b	120	7,1
ET07		140	8,4
ET08	E3	120	3,9
ET09		140	5,0
ET10	E4	120	6,8
ET11		140	9,0

A influência do pH foi verificada, por meio de ensaios de extração, empregando solução de chumbo de 10 ppm, em pH (3,0 e 5,6). O cobre é um cátion ácido que necessita de soluções ácidas para ser encontrado como cátion livre. Ao aumentar o pH do meio, aumenta-se a concentração do cátion básico CuOH^+ e pode ocorrer a precipitação de sais básicos de cor azul pálido antes que o hidróxido Cu(OH)_2 precipite em pH próximo de 5,5. O hidróxido se dissolve em meios muito básicos,

originando a espécie solúvel CuO_2^{2-} , de cor azul, coexistindo com o ânion HCuO_2 (BURRIEL, 2001).

Os resultados de extração de chumbo pela resina encontram-se na TAB 3.46, sendo o gráfico resultante apresentado na FIG. 3.60.

TAB. 3.46 - Influência do pH na extração de Cu(II)

CM	pH			
	3,0		5,6	
	mmol Cu retido/g resina (10^{-3})	% de Cu retido/ g resina	mmol Cu retido/g resina (10^{-3})	% de Cu retido/ g resina
ET03	77,7	79	86,5	88
ET07	87,5	89	94,4	96
ET09	58,0	59	68,8	70
ET11	87,5	89	96,3	98

Condições: 25,00 mL de solução/ 0,2 g de resina

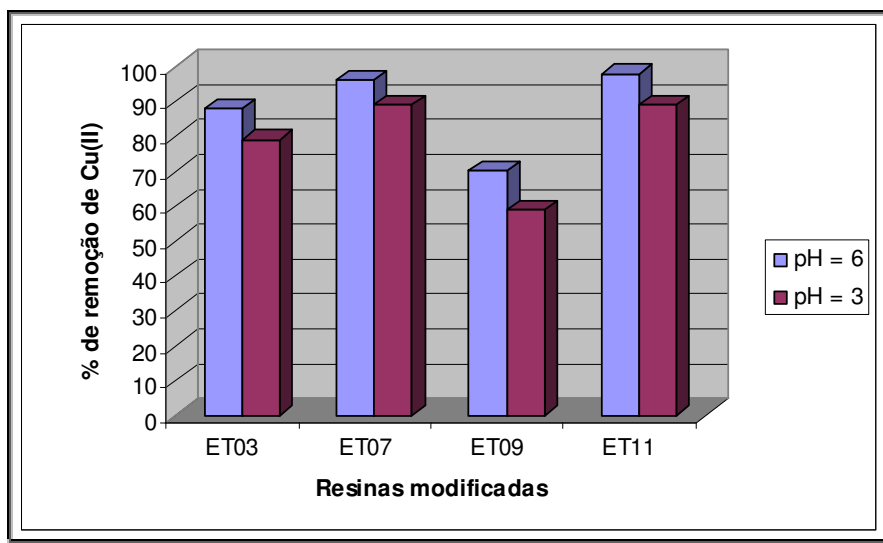


FIG. 3.60 - Influência do pH na extração de Cu(II)

Segundo os resultados obtidos, observa a maior remoção de Cu(II) em pH 5,6. O maior valor de extração pode ser atribuída maior disponibilidade de pares de elétrons livres para a quelação com as espécies Cu^{2+} e $\text{Cu}(\text{OH})^+$. No pH 3,0 onde o meio é fortemente ácido, é possível correlacionar a menor eficiência com uma provável protonação dos sítios com disponibilidades eletrônicas.

Os copolímeros precursores com maiores teores de nitrogênio (E2b e E4) foram os que apresentaram melhores conversões. De acordo com esses resultados, os valores de remoção também foram favorecidos para esses copolímeros modificados. Verificando que, nas condições estudadas, a porosidade não influenciou na remoção, pois os copolímeros modificados a partir do copolímero original E3, não apresentaram valores intermediários de remoção (~68%), apesar da sua alta porosidade.

Na próxima etapa, foi investigada a influência da temperatura reacional na síntese dos copolímeros na remoção de Cu(II). Os ensaios foram conduzidos, empregando solução de chumbo de 10 ppm, em pH=5,6 (pH da solução) com 0,2 g de copolímero sintetizado em 120 e 140⁰C, no tempo de contato de 24h. Os resultados de extração de chumbo pela resina encontram-se na TAB 3.47.

TAB. 3.47 - Influência da temperatura reacional dos copolímeros modificados na extração de Pb(II)

CM	CO	% de Cu retido/ g resina
ET02	E2a	75
ET03		88
ET06	E2b	80
ET07		96
ET08	E3	41
ET09		70
ET10	E4	85
ET11		98

Os copolímeros modificados por reações conduzidas em temperatura de 140⁰C apresentaram conversões superiores (confirmados por espectros de FTIR e análise elemental) que os de 120⁰C. A formação de maior número de grupos ativos favorece a remoção, dessa forma, observa-se maiores valores de extração de Cu(II) para os copolímeros ET03, ET07, ET09 E ET11.

3.4.2.2 PROCESSO EXTRATIVO UTILIZANDO RESINAS HIDROLISADAS

De acordo com os resultados obtidos na extração de chumbo (II) e para efeito de comparação, foi feito primeiramente uma solução de Cu(II) de concentração 100 ppm. No entanto, foi observado a formação de precipitado, provavelmente devido a formação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Além disso, a concentração obtida foi aferida por absorção atômica, obtendo-se a concentração de 58 ppm, bem inferior a concentração da solução inicialmente preparada de 100 ppm. Assim, optou-se pela solução de 50 ppm para a posterior comparação dos estudos de extração.

A influência do pH foi verificada, por meio de ensaios de extração, empregando solução de cobre de 50 ppm, em pH (3,0 e 5,6) com 0,2 g de copolímero sintetizado e no tempo de contato de 2 minutos. Os resultados de extração de cobre pela resina encontram-se na TAB 3.48, sendo o gráfico resultante apresentado na FIG. 3.61.

TAB. 3.48 - Influência do pH na extração de Cu(II)

CM	pH			
	3,0		5,6	
	mmol Cu retido/g resina (10^{-3})	% de Cu retido/ g resina	mmol Cu retido/g resina (10^{-3})	% de Cu retido/ g resina
HD02	96,3	98	97,3	99
HD04	90,4	92	93,4	95
HD05	88,5	90	89,5	91
HD06	95,4	97	97,3	99

Condições: 25,00 mL de solução/ 0,2 g de resina

Pelos resultados obtidos, a variação nos valores de pH não foi determinante no processo extrativo de Cu(II), assim como observado na extração de Pb(II). A eficiência na extração pode ser explicada pelo aumento da hidrofiliabilidade das cadeias, em virtude da incorporação dos grupos COOH, favorecendo a difusão dos íons através das pérolas.

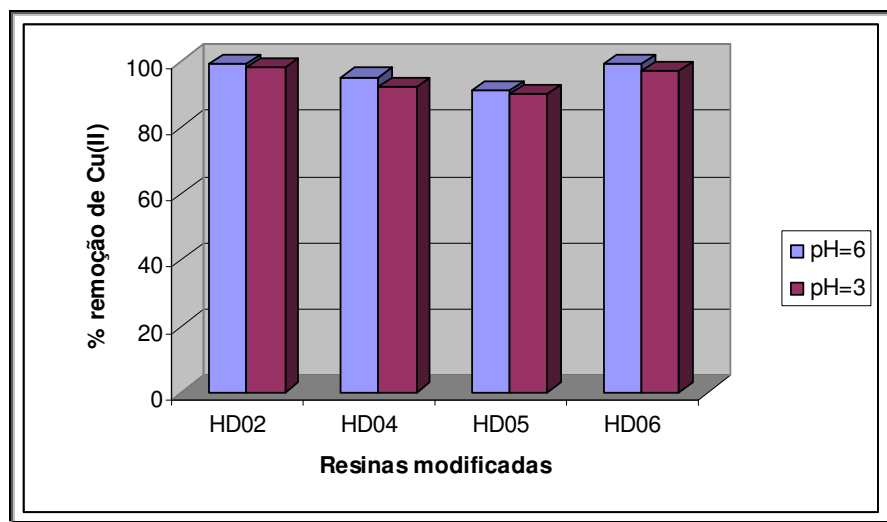


FIG. 3.61 - Influência do pH na extração de Cu(II)

3.4.3 PROCESSO EXTRATIVO DE CÁDMIO

3.4.3.1 PROCESSO EXTRATIVO UTILIZANDO COPOLÍMEROS MODIFICADOS COM ETILENODIAMINA

A capacidade de extração, dos copolímeros modificados selecionados para os ensaios de extração de cádmio, foi avaliada por processo batelada. O desempenho da resina modificada na remoção de Cd(II) foi observado, empregando 25,00 ml da solução de acetato de cádmio bi-hidratado, na concentração de 10 ppm, com 0,2 g de resina com 24 horas de contato. O sobrenadante foi analisado por espectrometria de absorção atômica.

A influência do pH foi verificada, por meio de ensaios de extração, empregando solução de chumbo de 10 ppm, em pH (3,0 e 5,6). O Cd^{2+} é um cátion ácido, de acidez parecida com a do Cu^{2+} , o hidróxido precipita a um pH próximo de 8. São conhecidos os cátions básicos CdOH^+ , $\text{Cd}_2\text{OH}^{3+}$, a espécie neutra $\text{Cd}(\text{OH})_2$ e o ânion HCdO^{2-} (BURRIEL, 2001).

Os resultados de extração de cádmio pela resina encontram-se na TAB 3.49, sendo o gráfico resultante apresentado na FIG. 3.624.

Segundo os resultados obtidos, observa-se que assim como Pb(II) e Cu(II) a maior remoção de Cd(II) ocorre em pH 5,6. O maior valor de extração pode ser atribuída maior disponibilidade de pares de elétrons livres para a quelação com as espécies catiônicas do meio. No pH 3, é possível correlacionar a menor eficiência com uma provável protonação dos sítios com disponibilidades eletrônicas.

TAB. 3.49 - Influência do pH na extração de Cd(II)

CM	pH			
	3,0		5,6	
	mmol Cd retido/g resina (10^{-3})	% de Cd retido/ g resina	mmol Cd retido/g resina (10^{-3})	% de Cd retido/ g resina
ET03	13,3	24	18,3	33
ET07	8,3	15	19,5	35
ET09	5,6	10	10,0	18
ET11	10,0	18	16,1	29

Condições: 25,00 mL de solução/ 0,2 g de resina

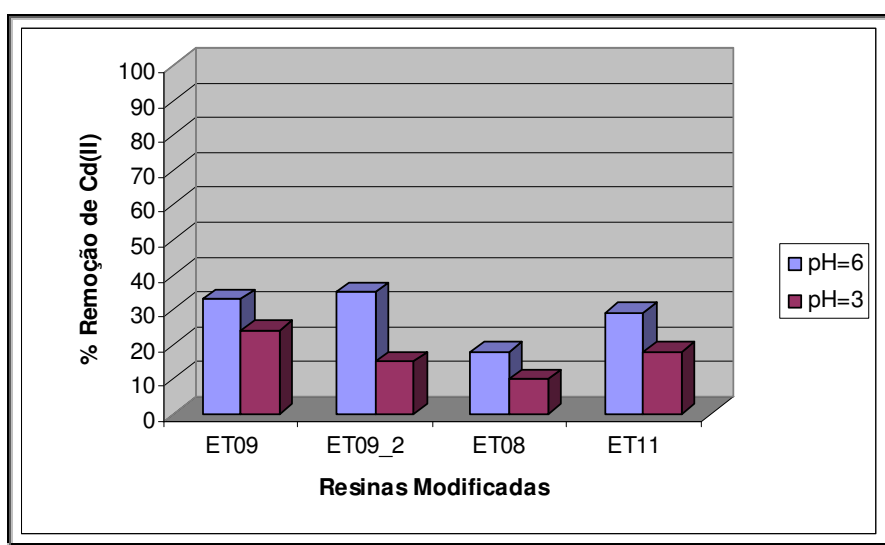


FIG. 3.62 - Influência do pH na extração de Cd(II)

3.4.3.2 PROCESSO EXTRATIVO UTILIZANDO RESINAS HIDROLISADAS

De acordo com os resultados obtidos na extração de Pb(II) e Cu(II) e para efeito de comparação, os ensaios de extração foram feitos empregando solução de cobre de 50 ppm, em pH = 5,6 com 0,2 g de copolímero sintetizado e no tempo de contato de 2 minutos. Os resultados de extração de cobre pela resina encontram-se na TAB 3.50, sendo o gráfico resultante apresentado na FIG. 3.63.

TAB. 3.50 - Influência da concentração na extração de Cd(II)

CM	CO	mmol Cd retido/g resina (10^{-3})	% de Cd retido /g de resina
HD02	E2a	54,5	98
HD04	E3	53,4	96
HD05	E2b	52,3	94
HD06	E4	54,5	98

Condições: 25,00 mL de solução/ 0,2 g de resina

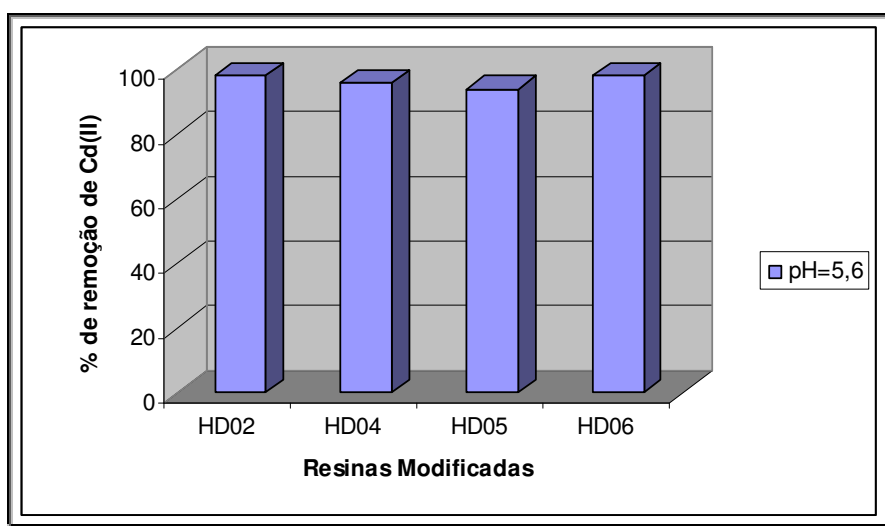


FIG. 3.63 - Extração de Cd(II) em pH=5,6

Pelos resultados obtidos, a extração de Cd^{+2} foi eficiente nas condições estudadas, sua eficiência se deve principalmente ao aumento de hidrofiliabilidade do copolímero modificado após a incorporação dos grupos carboxílicos.

3.4.4 INVESTIGAÇÃO DO PERFIL EXTRATIVO DOS COPOLÍMEROS MODIFICADOS COM ETILENODIAMINA FRENTE AOS CÁTIOS Pb^{+2} , Cu^{+2} , Cd^{+2}

O estudo comparativo foi realizado utilizando as mesmas condições de extração para os metais $Pb(II)$, $Cu(II)$ e $Cd(II)$. Os ensaios foram conduzidos utilizando 0,2 g do copolímero selecionado, 25,00 mL de solução do íon metálico (10 ppm), tempo de contato de 24 horas e o pH 5,6. Os copolímeros modificados empregados no processo extrativo e seus respectivos percentuais de remoção encontram-se na TAB. 3.51, sendo o gráfico resultante apresentado na FIG. 3.64.

TAB. 3.51 - Comparação entre os processos extrativos de $Pb(II)$, $Cu(II)$ e $Pb(II)$

CM	CO	Íon metálico		
		$Pb(II)$	$Cu(II)$	$Cd(II)$
ET03	E2a	80	88	33
ET07	E2b	86	96	35
ET09	E3	55	70	18
ET11	E4	88	98	29

Condições: 25,00 mL de solução/ 0,2 g de resina

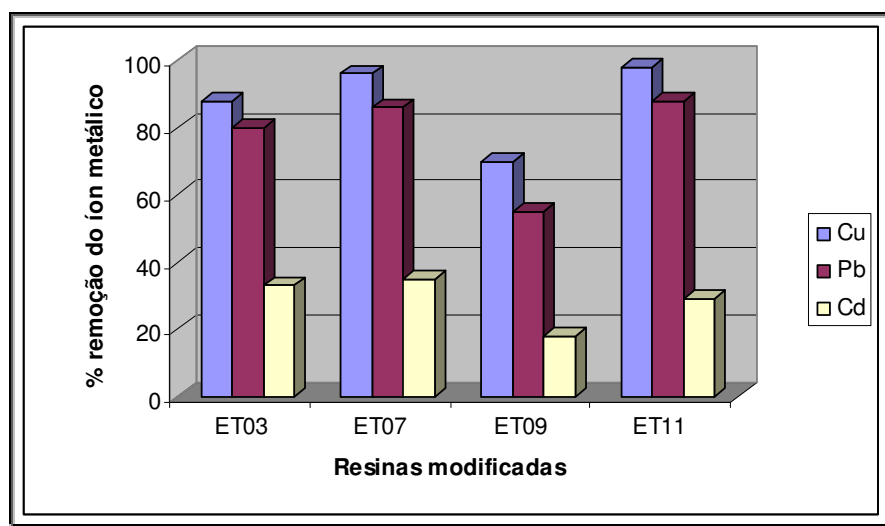


FIG. 3.64 – Comparação entre os processos extrativos de $Pb(II)$, $Cu(II)$ e $Pb(II)$

A influência no processo extrativo observado foi : $\text{Cu(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Cd(II)}$. De uma forma geral, a afinidade entre o adsorvente com íon metálico está relacionada à natureza do grupo quelato, raio metálico, eletronegatividade e número de coordenação (SHIN, 2004). O Cu(II) apresenta menor número de coordenação (4) quando comparado com Cd(II) e Pb(II) (6), favorecendo sua quelação no sítio ativo. Embora Pb(II) e Cd(II) apresentem número de coordenação igual e raio metálico para a coordenação bem semelhantes (1,7 e de 1,5, respectivamente), o diferencial determinante é a eletronegatividade de 2,3 para o Pb(II) comparado com 1,7 do Cd(II) . A maior eletronegatividade do Pb(II) o torna menos polarizável, ou seja, mais duro, quando comparado com Cd(II) .

De acordo com a literatura que considera o Cd(II) um cátion mole, enquanto que o Cu(II) e Pb(II) de caráter intermediário entre o duro e mole (COSTA,2005). Quanto ao comportamento do grupo quelante os grupos aminos são considerados duros (TEIXEIRA, 2004). Dessa forma tal comportamento se deve a afinidade dos grupos aminos e pelos íons Cu(II) e Pb(II) . A interação base dura com cátion mole, no caso o Cd(II) , não é favorecida, justificando os baixos valores de remoção.

3.4.5 ENSAIOS PRELIMINARES DE EFLUENTE INDUSTRIAL

Após os ensaios extrativos preliminares com os íons metálicos e identificar as melhores condições, foram conseguidos 500 mL de um efluente industrial, obtido junto a uma unidade de fabricação de azida de chumbo. Esta solução foi armazenada em um frasco plástico sob refrigeração. A solução foi analisada por espectrometria de emissão atômica para aferir a concentração dos diversos íons presentes na solução. O resultado está apresentado na TAB. 3.52.

TAB. 3.52 - Resultados da análise por espectrometria de emissão atômica do efluente industrial

Elemento	Al	Ca	Pb	Cr	Fe	Mg	Ni	Na	Zn
Efluente (ppm)	0,3	6,0	5,4	0,3	4,3	1,1	0,3	3900	0,4

O efluente industrial foi tratado pela resina hidrolisada HD06 para avaliar o seu desempenho em relação à remoção de chumbo na presença de outros íons. O ensaio com o efluente industrial (25,00 mL) foi conduzido em pH 5,6 com 0,2g de resina, e com tempo de contato de 5 minutos.

Após 5 minutos, o sobrenadante foi analisado por espectrometria de emissão atômica. A quantificação dos íons extraídos pela resina foi avaliada pela diferença entre a concentração no efluente e na solução após o contato com a resina. As concentrações de cada um dos íons removidos encontram-se na TAB. 3.53.

TAB. 3.53 - Remoção dos íons pelas resinas modificadas

ELEMENTO	EFLUENTE (ppm)	RESINA (ppm)	REMOÇÃO(%)
Al	0,3	0,3	100
Ca	6,0	5,7	95
Pb	5,4	5,2	96
Cr	0,3	0,3	100
Fe	4,3	4,3	100
Mg	1,1	0,5	50
Ni	0,3	0,3	100
Na	3900	700	18
Zn	0,4	0,0	0

Os resultados apresentados na TAB. 3.53 mostraram que a resina foi bastante eficiente para remoção diversos metais. Não é possível constatar evidências de seletividade nas condições estudadas. Dentre os cátions presentes na solução, encontram-se cátions duros, como por exemplo, Na e o Ca e cátions intermediários, como por exemplo, Pb e Ni. Levando-se em consideração que grupo carboxilato é

considerado duro, a interação entre bases duras e ácidos duros e intermediários é favorecida. A remoção de 700 ppm devido à interação entre a base e o cátion sódio, pode exemplificar a boa interação. Dessa forma, a resina modificada apresentou excelentes resultados na remoção de chumbo, mesmo na presença de outros metais. A concentração de chumbo na solução (0,2 ppm) após a extração foi inferior ao valor máximo exigido pelo CONAMA de 0,5 ppm.

4 CONCLUSÕES

- O aumento da polaridade do diluente utilizado na síntese dos copolímeros induziu uma maior afinidade da acrilonitrila pela fase orgânica do sistema de dispersão, favorecendo a maior incorporação deste monômero (85%). Assim, os copolímeros sintetizados com anisol (E2b) e acetato de etila (E4) apresentaram a melhores teores de incorporação de acrilonitrila dentre todos os seis copolímeros sintetizados.
- As reações envolvendo hidrazina hidratada apresentaram melhores resultados na formação da amidrazona (Teor de O = 3%). Os melhores resultados das modificações químicas foram obtidos em metanol devido à maior afinidade desse solvente com o copolímero, favorecendo maior inchamento e conseqüentemente maior acesso do agente nucleofílico nos grupos nitrila.
- Não foi possível modificar os copolímeros E e E1, principalmente em virtude de seus baixos teores de nitrogênio (65 e 60%) e alta reticulação. Os copolímeros não modificados com maiores teores de nitrogênio apresentaram melhores conversões aos produtos das reações com etilenodiamina e de hidrólise. Não observando a influência da estrutura porosa na eficiência da modificação química.
- A ocorrência da reação paralela de hidrólise parcial da nitrila em amidas foi presente em todas as modificações químicas
- Em nenhum tipo de modificação química nos copolímeros, a estrutura porosa foi alterada, indicando uma boa estabilidade física desses copolímeros.
- Os copolímeros modificados com hidrazina hidratada apresentaram valores de extração de Pb(II) em torno de 40%. Sua eficiência foi influenciada pelo baixo teor de incorporação do grupo amidrazona.

- Os copolímeros modificados com etilenodiamina apresentaram bons resultados de extração. Verifica-se a maior capacidade de remoção dos íons metálicos: $\text{Cu(II)} > \text{Pb(II)} > \text{Cd(II)}$. De uma forma geral, a afinidade entre o adsorvente e cada íon metálico estão relacionados às suas propriedades tais como, raio metálico, eletronegatividade e número de coordenação.
- Os copolímeros hidrolisados (HD) apresentaram resultados bem significativos no processo de extração para os três metais estudados. A remoção manteve-se em torno de 90% mesmo para concentrações maiores (100 ppm).
- De uma forma geral, os copolímeros com maiores conversões apresentaram melhores resultados de extração, não se observando a influência da estrutura porosa no processo extrativo, nas condições estudadas.
- No estudo preliminar de remoção de Pb(II) de um efluente industrial, a resina hidrolisada foi eficiente, removendo 96% do íon presente. Após o tratamento de 5 minutos, o efluente apresentou o valor de Pb(II) dentro das normas vigentes.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACCION, F., GOBANTES, J., BLANCO, M.T., "Cements reinforced by acrylic fibers. Infrared studies. I. Hydradation and hydrolysis processes in the fibers", **Cemente and Concrete Research**, v.20, p. 702-710, 1990.

AGRAWAL, A., SAHU, K.K., "Separation and recovery of lead from a mixture of some heavy metals using amberlity ICR 718 chelating resin", **Journal of Hazardous Materials**, v. B133, p. 299-303, 2006.

ALEXANDRATOS, S. D. & CRICK, D. W., Polymer-supported reagents: application to separation science, **Industrial Engineering Chemistry Research**, 35 (3) p.635-644, 1996.

ARROZA, E., RENGAN K., Sorption characteristics of chelating resins II- Sorption of Zn(II) and Cd(II) by Chelex-100, **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, 42, 2, p.379, 1999.

BAIRD, C., **Química Ambiental**. 2^a ed., Porto Alegre: Bookman, 2002.

BAJAJ, P., KUMARI, M. S., Structural investigations on hydrolyzed acrylonitrile terpolymers, **European Polymer Journal**, 24, 3, p. 275 – 279, 1988.

BARSANESCU R.; BUHACEANU R.; DULMAN V., Adsorption of Zn(II) by crosslinked acrylic copolymers with amine functional groups. **Journal Of Applied Polymer Science**, 93, p.803-808, 2004.

BILBA, D., BILBA, N., ALBU, M., Kinetics of cadmium ion exchange and chelating resins, **Solvent Extration and Ion Exchange**, 17, 6, p.1557, 1999.

BRAGA, B. *et al.*, **Introdução à Engenharia Ambiental**, São Paulo, Editora Prentice Hall, 2002.

BRANDRUP, J., IMMERGUT, E.J., **POLYMERS HANDBOOK**, 2^o ED., John Wiley & Sons, New York, 1975.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA, Art 21 da Resolução N. 020 de 18 de junho de 1996, Diário Oficial da União, Brasília, p. 11352 – 11361, 30 de junho de 1986 (<http://www.lei.adv.br/020-86.htm>).

BUNIA I.; NEAGU V.; LUCA C., Chemical transformations of different acrylic crosslinked polymers with primary amines and some applications of the synthesized compounds. **Reactive & Functional Polymers**, 66, p.871-883, 2006.

BUNIA, I., CASCAVAL, A.N., ROSU, D., CIOBANU, C. POPA,M., Thermal degradation of some crosslinked acrylic copolymers functionalized as ion exchangers, *Polymer Degradation and Stability*, 70, p. 205-215, 2000.

BURRIEL, F. M.; CONDE, F. L.; JIMENO, S. A.; MÉNDEZ, J. H. **Química Analítica Cualitativa**. 4 ed., Madrid: Paraninfo S.A.; 2001.

CAMEL V., Solid phase extraction of trace metals, **Spectrochimica Acta Part B**, 58, p 1177-1233, 2003.

CASTRO, A. V. S., Utilização de resinas de troca iônica para remoção de chumbo, Monografia de Especialização de Curso de Química Ambiental, IQ/UERJ, 2002.

ÇEKIÇ, S. D., FILIK, H., APAK, R., Use of an o-aminobenzoic acid-functionalized XAD-4 copolymer resin for separation and preconcentration of heavy metal (II) ions, **Analytica Chimica Acta**, 505, 2004.

CHANG, X.; SU, Q.; LIANG, D.; WEI, X.; WANG, B., Efficiency and application of poly(acryldinitrophenylamidrazone-dinitroacrylphenylhydrazine) chelating fiber for pre-concentrating and separating trace Au(III), Ru(III), In(III), Bi(III), Zr(IV), V(V), Ga(III) and Ti(IV) from solution samples, **Talanta**, 57, p. 253-261, 2002.

- CHANG, X; SU, Z., LUO, X., ZHAN, G., Synthesis of poly(acrylamidrazone-hydrazide) chelating fiber and application of enrichment–separation for trace of indium, tin, chromium, vanadium and titanium from solution samples, **Talanta**, 40, 4, p. 527-532, 1993.
- CHE, A.F., NIE, F.Q., HUANG, X.D., XU, Z.K., YAO. K., “Acrylonitrile-based copolymer membranes containing reactives groups: Surface modification by immobilization of biomacromolecules” *Polymer*, v. 46, p. 11060-11065, 2005.
- CHEN, Y.; ZHAO, Y; Synthesis and characterization of polyacrylonitrile -2-amido-2-thiazoline resin and its sorption behaviors for noble metal ions, **Reactive & Functional Polymers**, 55, p. 89-98, 2003.
- CLARISSE, M. D.; AMORIM, M. C. V.; LUCAS, E. F., Despoluição Ambiental: uso de polímeros na remoção de metais pesados, **Revista de Química Industrial**, 715, p.16, 1999.
- CLARK, R. B., **Marine pollution**. 3^a ed., New York: Oxford, 1996.
- COLEMAN, M.M., PETCAVICH, R.J., *Journal Polymer Science. Polymer Phys. Edn.*, v.16, p.821, 1978.
- CORDEIRO, C., BARRERA, M., ROSAS, J., “Resinas Quelantes en Química Analítica”, **Anales de Química**, 89, p.230, 1993.
- COSKUN, R., SOYKAN, C., “Lead (II) adsorption from aqueous solution by poly (etheleneterephthalate)-gacrylamida fibers”, **Journal of Polymer Research**, v.13, p. 1-8, 2006
- COUTINHO, FMB, REZENDE, SM, BARBOSA, CCR, “Influence of the morphological structure of macroreticular amidoxime resins on their complexation capacity”, **Reactive & Functional Polymers**, 49, p. 235-248, 2001.

- CUNHA, F. G.; MACHADO, G. J.; CAVALCANTI, E. M.; RAMOS, A. J. A., **Levantamento geoquímico do Estado do Rio de Janeiro**, Brasília: CPRM – Serviço Geológico do Brasil, 2000.
- DALTON, S., HEATLEY, F., BUDD, P.M., “Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibers”, **Polymer**, v.40, p. 5531-5543, 1999.
- DENG S., BAI R., J.P., Behaviors and mechanisms of copper adsorption on hydrolyzed polyacrylonitrile fibers, **Journal of Colloid and Interface Science**, 260, p. 265-272, 2003.
- DENG S.; BAI R.; CHEN P., Aminated polyacrylonitrile fibers for lead and copper removal”. **Langmuir**, 19, p.5058-5064, 2003.
- DONIA, A.M., ATIA, A.A., EL-BORAEY, H.A., MABROUK, A.H., Adsorption of Ag(I) on glycidyl methacrylate/N, N'- methylene bis-acrylamide chelating resins with embedded iron oxide, **Separation and Purification Technology**, 48, p. 281-287, 2006.
- DOWDING, P. J., VICENTE, S., Suspension polymerization to form polymer beads, **Colloids and Surfaces A: Physical and Engineering Aspects**, 161, p 259-269, 2000.
- DRAGAN, S., GRIGORIU, G., Ion exchanger resins I, **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, 200, p. 27-36, 1996.
- FELLENBERG, G., **Introdução aos Problemas da Poluição Ambiental**, São Paulo, Editora Pedagógica e Universitária Ltda., 1980.
- GARG, B.S.; SHARMAN R.K., BHOJOK, N.; MITTAL, S., Chelating resins and their applications in analysis of the trace metal ions, **Microchemical Journal**, 61, 94-114, 1999.

- GODJEVARGOVA T.; DIMOV A.; VASILEVA N., Immobilization of glucose oxidase using acrylonitrile copolymer membranes, **Journal of Membrane Science**, 88, p. 279-283, 1994.
- GODJEVARGOVA, T., SIMEONOVA A., DIMOV A., Adsorption of lead and copper on modified polyacrylonitrile bead, **Journal of Applied Polymer Science**, 79, p. 283-288, 2001.
- GONZÁLEZ, M.E.L., ARRIBAS, L.V.P., Chemically modified polymeric sorbents for sample preconcentration, **Journal of Chromatography A**, 902, p. 3-16, 2000.
- GRASSIE, N., MCGUCHAN, R., **European Polymer Journal**, v.8, p.865-878, 1972.
- HAEKEL, W.; SCHROEDER, F.; FELSEN, V.; LUCA REBELLO, A. DE; MOREIRA, I.; SANTELLI, R., Cd, Pb, Cu, Cr and Hg in waters and sediments of the Guanabara Bay estuary. **GKSS- Forschungszentrum Geesthacht GmbH** 85/E/21, 1985.
- HANSEN, C.M., **J. Paint Technol.** 39, p. 104, 1967.
- JAKUBIAK, A., OWSIK, I.A., KOLARZ, B.N., "The oxidations of hydroquinone catalysed by Cu(II) ions immobilized on acrylic resins. The influence of ionic liquid", **Reactive & Functional Polymers**, v. 65, p. 161-167, 2005
- JOSEPH, R., DEVI, S., RAKSHIT, A.K., Synthesis and characterization of homopolymers e copolymers of various acrylates and acrylonitrile, **Journal of Applied Polymer Science**, 50, p. 173-180, 1993.
- KALIYAPPAN, T., KANNAN, P., Co-ordination polymers, **Progress in Polymer Science**, 25, p. 343, 2000.

- KARAINOVA S., BADAV A., Modification of polyacrylonitrile fibers with hydrazine and hydroxylamine in aqueous medium, **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, 140, p. 1-32, 1986.
- KOLARZ B. N., WOJACZYNSKA M., BRYJAK J., PAWLÓW B., Comparison between structure and some properties of methacrylonitrile and acrylonitrile macroporous copolymers, **Reactive polymers**, 23, p. 123-130, 1994.
- KOLARZ B.N.; JEZIEWSKA J.; BARTKOWIAK D., Acrylic resins with complexes of guanidyl groups and copper (II). **Reactive Polymers**, 23, p.53-61, 1994.
- KOLARZ B.N.; WOJACZYNSKA M.; HERMAN B., Polyacrylamide sorbents: synthesis and sorption properties. **Reactive Polymers**, 11, p.29-35, 1988.
- KORKISCH, J., **Handbook of ion exchange resins**. CRC Press Inc, Florida, 1989.
- KUNIN, R, **Ion Exchange**, Malabar, Florida, Robert E. K. Publishing Company, 1982.
- LAWS, E. A. **Aquatic pollution: an introductory text**. 2^a ed., New York: John Wiley & Sons, 1993.
- LETHO & HARJULA R., Experimentation in ion exchange studies – The problem of getting reliable and comparable results, **Reactive & Functional Polymer**, 27, p. 121-146, 1995.
- LIDE, D.R., **Handbook of Chemistry and Physics**, 78th edn., CRC, New York, 1997.
- LIU, R., LI, Y., TANG H., Application of the modified polyacrylonitrile fiber with Amino-carboxil-tetrazine groups for the preconcentração of the trace heavy metal ions, **Journal of applied Polymer Science**, 74, p. 2631-2636, 1999.

LUCA, C.; MARUTA, C.; BUNIA, I.; URMENYI, A.M.; SANDU, M., "Acrylic weak-base anion exchangers and their behaviors in the retention process of some heavy metal cations", **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, p. 930-938, 2005

LUZ, C.T. L. "Estudo da influência dos diluentes dos monômeros na formação da estrutura porosa de resinas de troca iônica à base de 2-vinilpiridina e divinilbenzeno", **Dissertação de Mestrado**, IMA/ UFRJ, Rio de Janeiro, 1991.

MAGALHÃES, D. da S. e S. T., Desenvolvimento de resinas quelantes para recuperação de gálio. **Tese de Doutorado**, IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, 2001.

MAGALHÃES, D.S.S.N.T., Desenvolvimento de resinas quelantes para aplicação na recuperação de gálio, Tese de Doutorado, IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, 2001.

MAILHOT, B., GARDETTE, J.L., Mechanism of thermolysis, thermooxidation and photooxidation of polyacrylonitrile, **Polymer Degradation and Stability**, 44, p.223-235, 1994.

MALAVOLTA, E., Metais Pesados, Mitos, Mistificação e Fatos, **Produquímica Indústria e Comércio Ltda.**, 1994.

MATELL, A. E., Complexing Agents, H.F. Kirk-Othmer, **Encyclopedia of Chemical Technology**, John Wiley e Sons, New York, v. 6, p.1, 1965

MOTA, S., **Introdução à engenharia ambiental**, Rio de Janeiro: ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997.

MYASOEDOVA, G.V., SAVVIN, S.B., Chelating sorbents in analytical chemistry, **CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry**, 17, 1, P1-63, 1986.

NEILSON D. G., ROGER R., HEATLIE, NEWLANDS L.R., The Chemistry of Amidrazones, **Chemical Reviews**, 70, (1), p. 151-170, 1970.

NUNES, J. A., **Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais**, Aracaju: J. Andrade, 1996.

O DIA ONLINE, 2004 Disponível: www.odia.com.br [capturado em 20 de agosto de 2004].

OKAY, O., Macroporous copolymer networks, **Progress in Polymer Science**, 25, p.711-779, 2000.

PESAVENTO, M., BIESUZ, R., Characterization and applications of chelating resins as chemical reagents for metal ions based on Gibbs - Downom Model, **Reactive & Functional Polymers**, 36, p.135, 1998.

POINESCU, IG. C., BARBU, M., VLAD, C. DRĂGAN, S., Crosslinked copolymers with nitrilic groups, **European Polymer Journal**, 33, (2), p. 153-156, 1997.

PRAMANIK, S., DHARA, P. K., CHATTOPADH, P., A chelating resin containing bis(2-benzimidazolylmethyl)amine: synthesis and metal-ion uptake properties suitable for analytical application, **Talanta**, 63, p. 485-490, 2004.

QUADRADO, A. & VERGARA, R., Vai faltar água?, **Superinteressante**, Edição 189, junho, p. 42-46, 2003.

RABELO, D., Formação da estrutura porosa em copolímeros à base de estireno e divinilbenzeno, **Tese de Doutorado**, IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, 1993.

RABELO, D.; SILVA, V. J., ALCANTARA, E. F. C., FARIA L. C., MARTINS, G. A. V., GARG, V. K., OLIVEIRA A.C., MORAIS, P.C., Fe²⁺ and Fe³⁺ adsorption on 2-vinylpyridine-divinylbenzene copolymers and acrylonitrile-methyl methacrylate-divinilbenzene terpolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 89 (14), p. 3905-3912, 2003.

- RIQUEZA, E. DE AGUIAR, A.P., SANTA MARIA, L.C.D., DE AGUIAR M.R.M.P., Modification of porous copolymers network based on acrylonitrile, **Polymer Bulletin**, 48, (4-5), p. 407-414, 2002.
- RIQUEZA, E.C., AGUIAR, A.P., SANTA MARIA, L.C., AGUIAR, M.R.M.P., Synthesis of Crosslinked Copolymers based on Acrylonitrile Containing Carboxyl and Amidrazone Groups, **Polymer Bulletin**, 55, 31, 2005.
- RIVAS, B.L., SEGUEL, G.V., Synthesis, characterization of poly(allyamne) chelates with Cu(II), Co(II) and Ni(II), **Polymer Bulletin**, 37, p. 463-468, 1996.
- RIVEIROS, P.A. The extraction of the Fe(III) using cation- exchange carboxylic resins, **Hydrometallurgy**, 72, p. 279-290, 2004.
- RUPP, M. T.C., Utilização de zeólitas no tratamento de efluentes inorgânicos **Tese de Doutorado**, PEQ / COPPE / UFRJ, 1996.
- SAHNI S. H.; REEDIJK, J., Coordination chemistry of chelating resins and ion exchangers, **Coordination Chemistry Reviews**, 59, p 1-139, 1984.
- SANTA MARIA, L.C., AMORIM, M.C.V., AGUIAR, M.R.M.P., *et. al.*, "Chemical modification of cross-linked resin base don acrylonitrile for anchoring metal ions", **Reactive & Functional Polymers**", 49, p. 133-143, 2001.
- SEIDL, J., MATEJICEK, A., KREJCAR, E., HORKÝ, J., Alkaline hidrolisis of ethyl acrylate- acrylonitrile-divinylbenzene copolymer beads, **Journal of Applied Polymer Science**, 30, p. 1741-1752, 1985.
- SELVI P., RAMASAMI M., SAMUEL M. H. P., SRIPRIYA R., Gallium Recovery from Bayer's liquor using hydroxamic acid resin, **Journal of Applied Polymer Science**, 92, p 847-855, 2004.

SHIN D.H.; KO Y.G.; CHOI U.S.; KIM W.N., Design of high efficiency chelate fibers with an amine group to remove heavy metal ions and pH-related FT-IR analysis. **Materials And Interfaces**, v. 43, p.2060-2066, 2004.

SHIN D.H.; KO Y.G.; CHOI U.S.; KIM W.N., Synthesis and characteristics of novel chelate fiber containing amine and amidine groups. **Polymers For Advanced Technologies**, 15, p.459-466, 2004.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., “**Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**” 6ª Edição, 1998.

SÖNNERSKOG S., On the reaction between Polyacrylonitrile and Hydrazine, **Acta Chemica Scandinavica**, 12 p. 1241-1246, 1958.

SUGAHARA, Y., OHTA, T., Synthesis of starch-graft- polyacrylonitrile hidrolizate and its characterization, **Journal of Applied Polymer Science**, 82, p. 1437-1443, 2001.

TEIXEIRA V. G., Síntese e caracterização de copolímeros de estireno-divinilbenzeno para a separação de terras raras, **Dissertação de Mestrado**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 1997.

TODOROV N.G.; VALKOV E.N.; STOYANOVA M.G., Chemical modification of poly(acrylonitrile) with amines. **Journal Of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, 34, p.863-868, 1996.

TROCHIMCZUC A. W., KOLARZ B.N., The influence of phase-transfer catalysts on alkaline hydrolysis of acrylonitrile-divinylbenzene copolymers”, **European Polymer Science**, 28, 12, p. 1593-1595, 1992

VOGEL, A. I., **Química Analítica**, Editora Mestre Jou, 5ª Edição, 1981.

WOJACZYŃSKA, M., KOLARZ, B.N., Structure and sorption properties of porous copolymers of acrylonitrile and divinylbenzene, **Journal of Chromatography**, 358, p.129-136, 1986.

XUE, T.J., MCKINNEY, M.A., WILKIE, C.A., **Polymer Degradation Stability**, v.58, p.193-202, 1997.

XUE, T.J., MCKINNEY, M.A., WILKIE, C.A., The thermal degradation of polyacrylonitrile, **Polymer Degradation and Stability**, 58, p.193-202, 1997.

ZHANG, B.W., FISCHER, K., BIENIEK, D., KETTRUP, A., "Synthesis of carboxyl group containing hydrazine-modified polyacrylonitrile fibers and application for removal of heavy metals, **Reactive Polymers**, 24, p. 49-58, 1994.

6. ANEXO

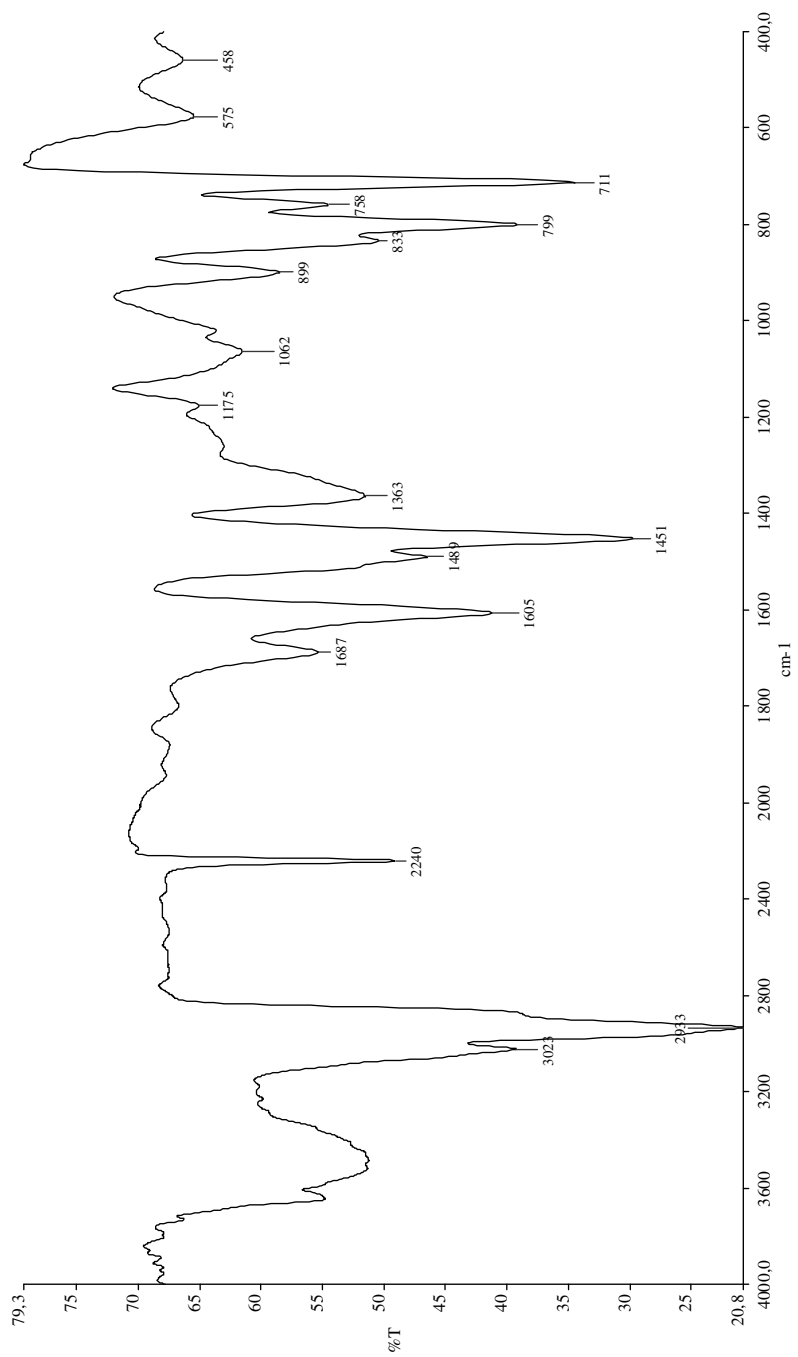


FIG. 6.1 – Espectro de infravermelho do copolímero E (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

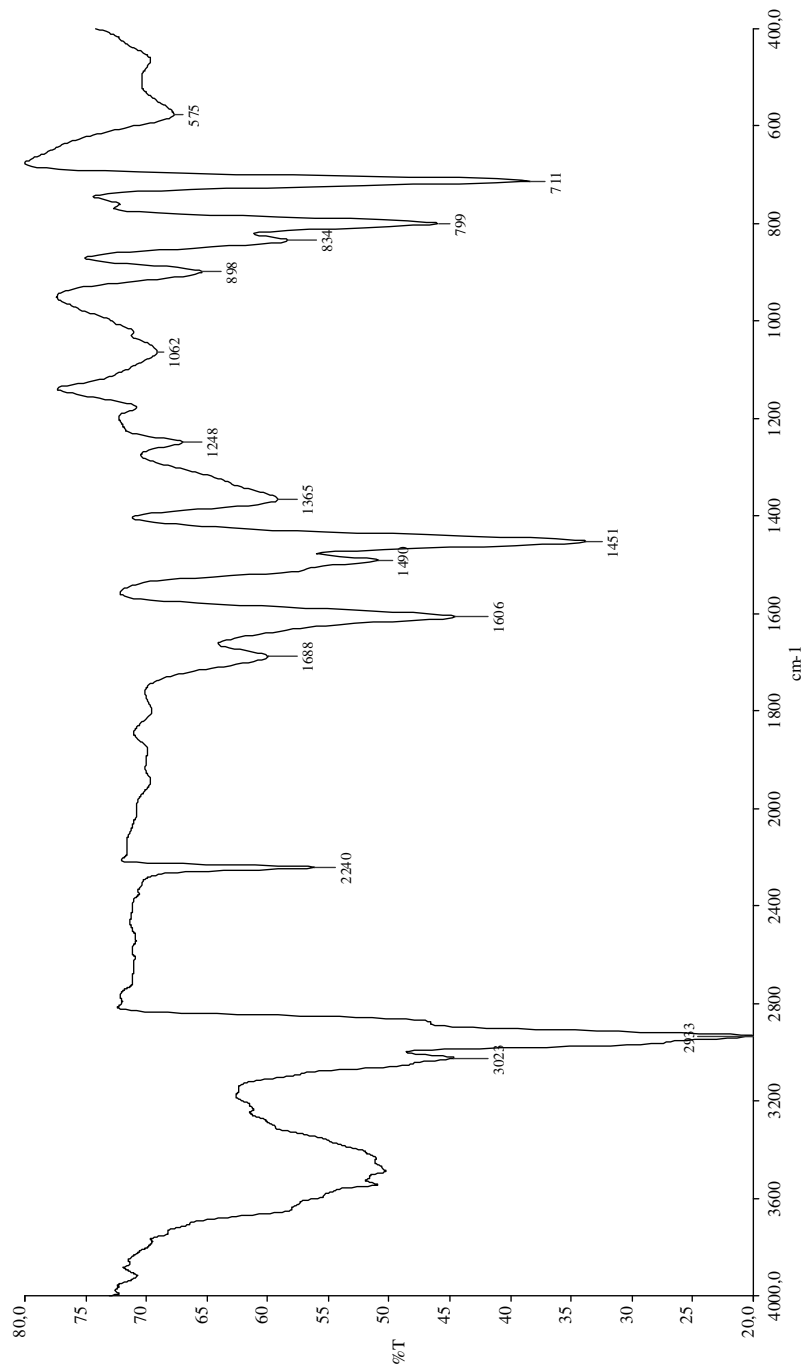


FIG. 6.2 – Espectro de infravermelho do copolímero E1 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

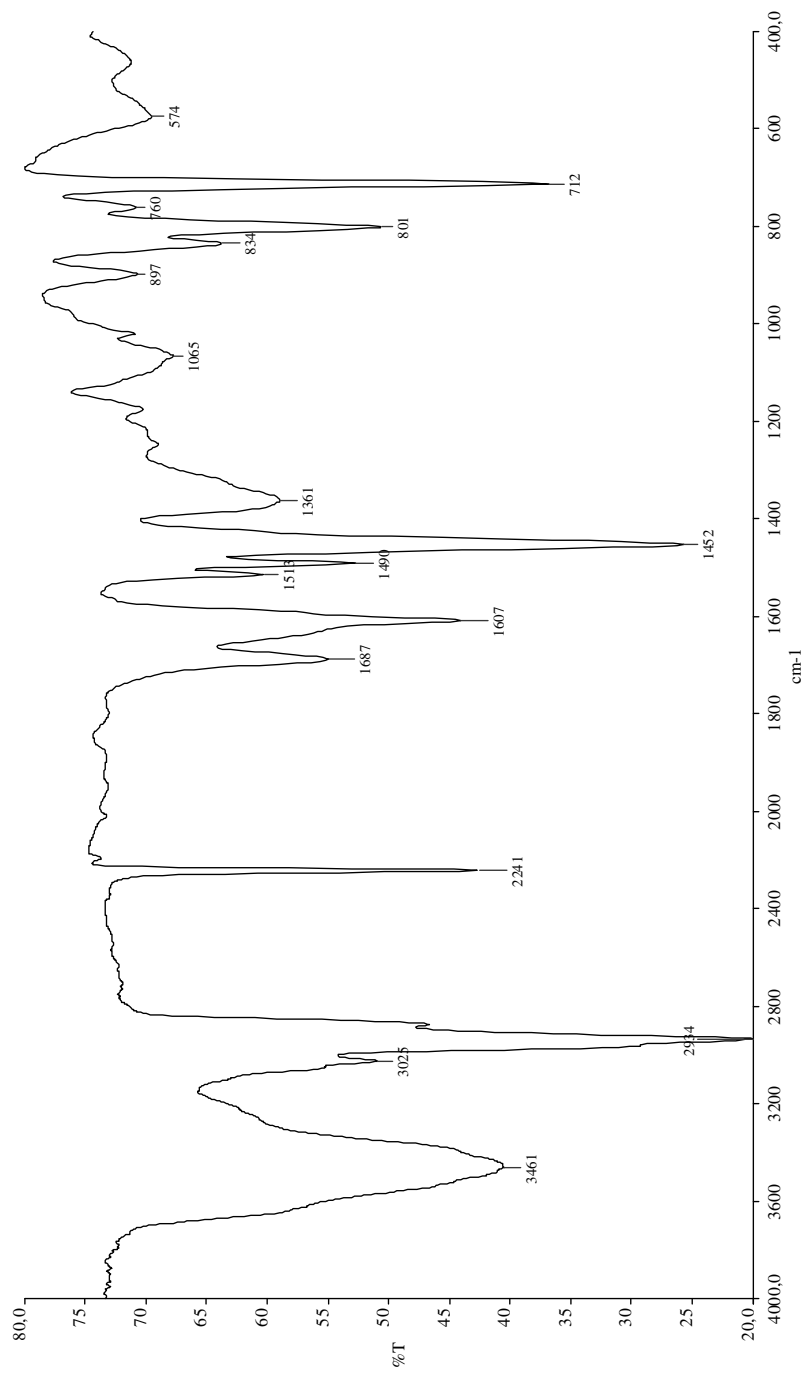


FIG. 6.3 – Espectro de infravermelho do copolímero E2a (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

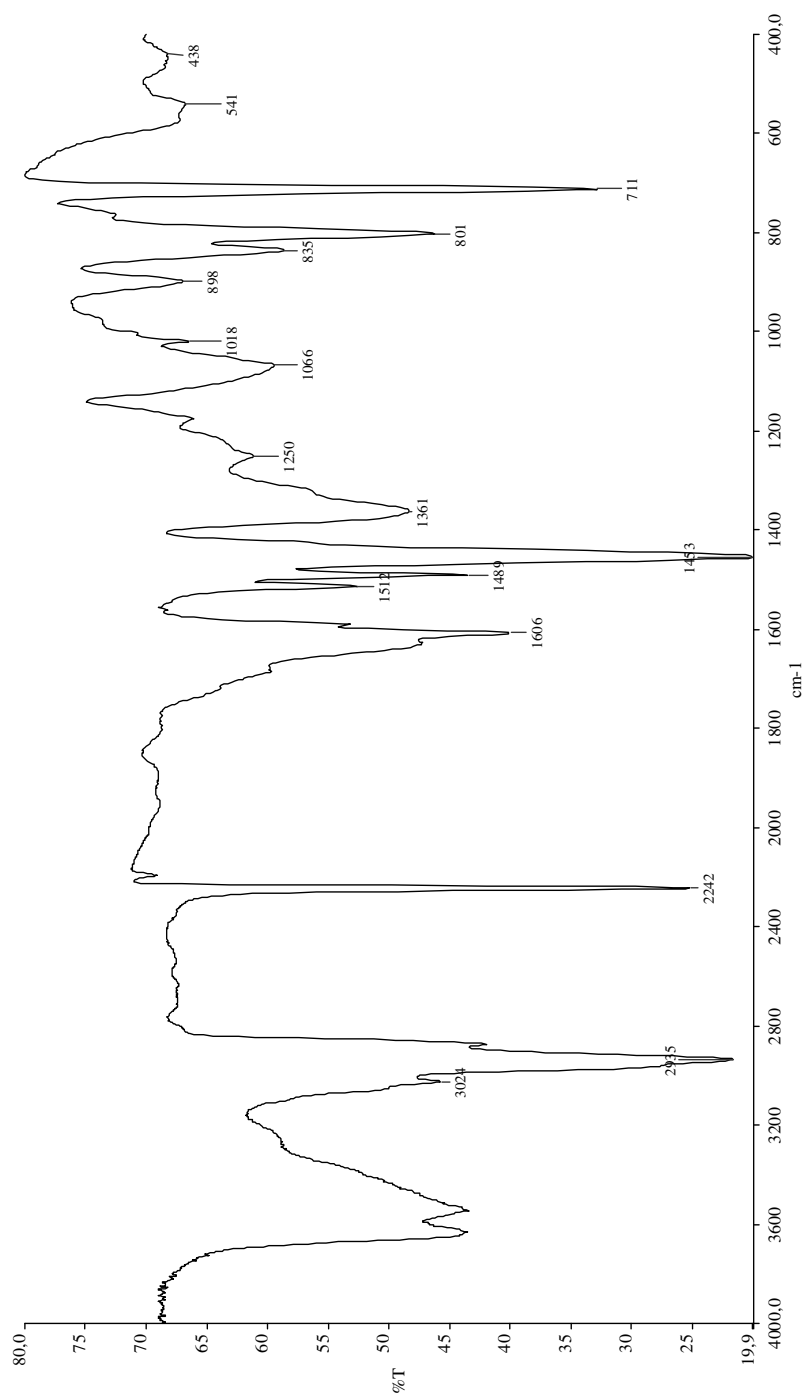


FIG. 6.4 – Espectro de infravermelho do copolímero E2b (pastilha de KBr, resolução de 4cm⁻¹)

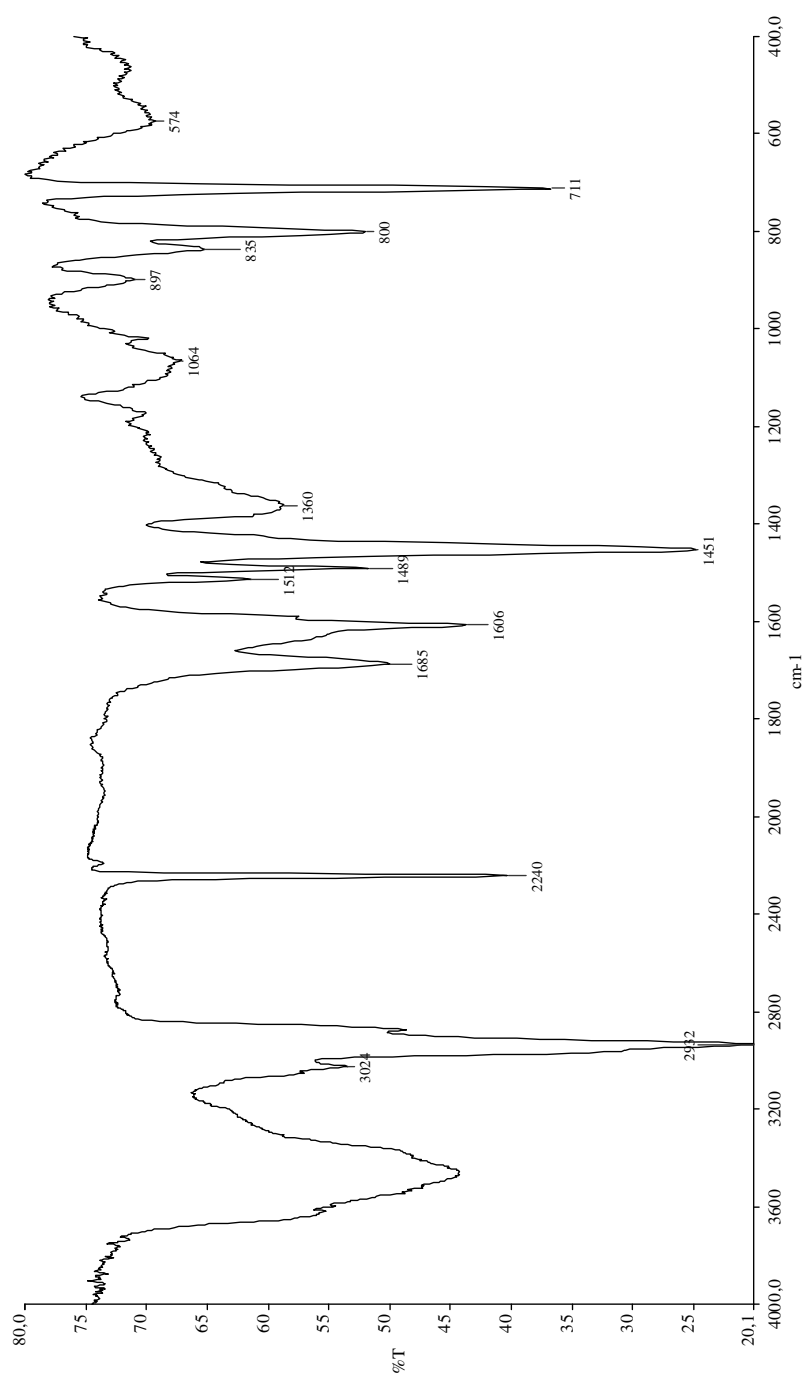


FIG. 6.5 – Espectro de infravermelho do copolímero E3 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

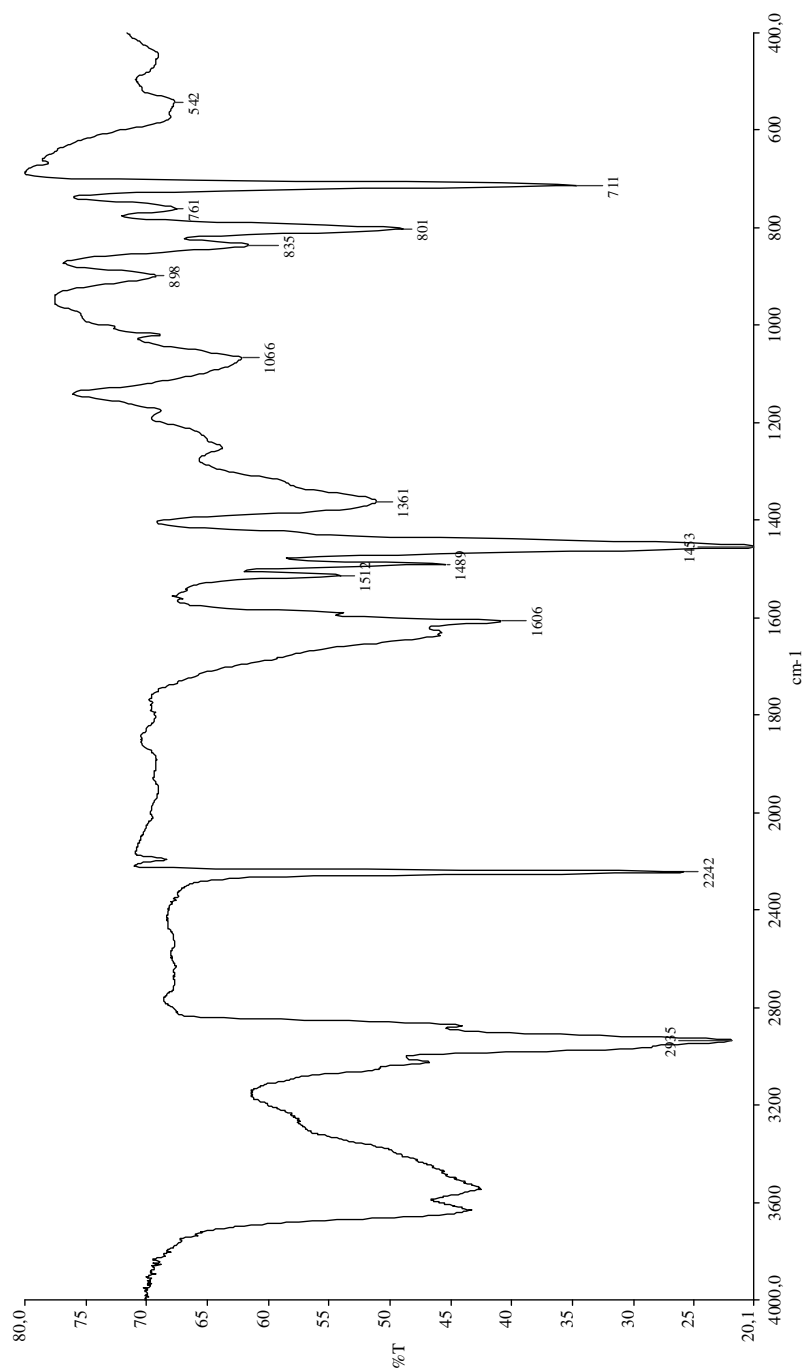


FIG. 6.6 – Espectro de infravermelho do copolímero E4 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

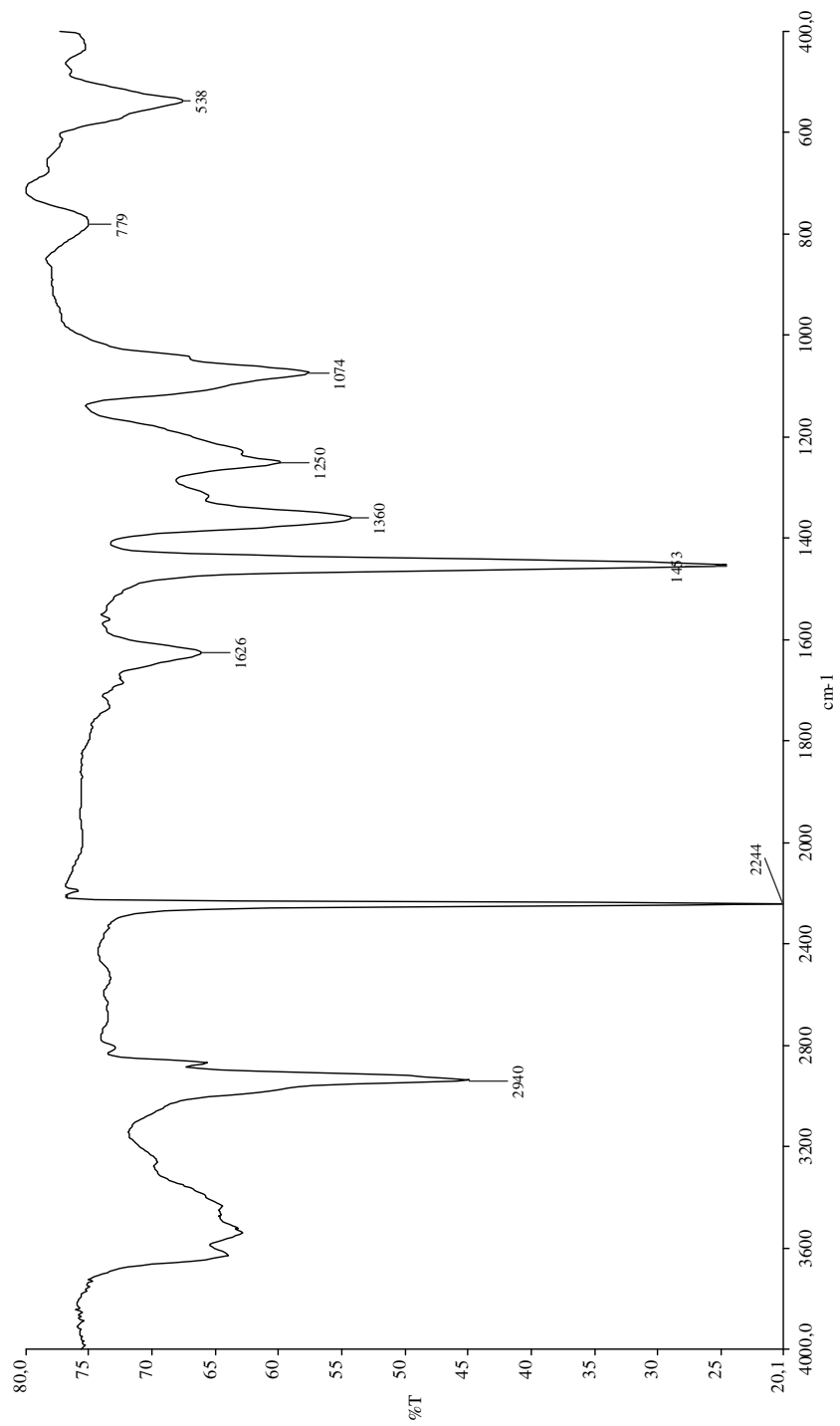


FIG. 6.7 – Espectro de infravermelho do homopolímero PAN (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

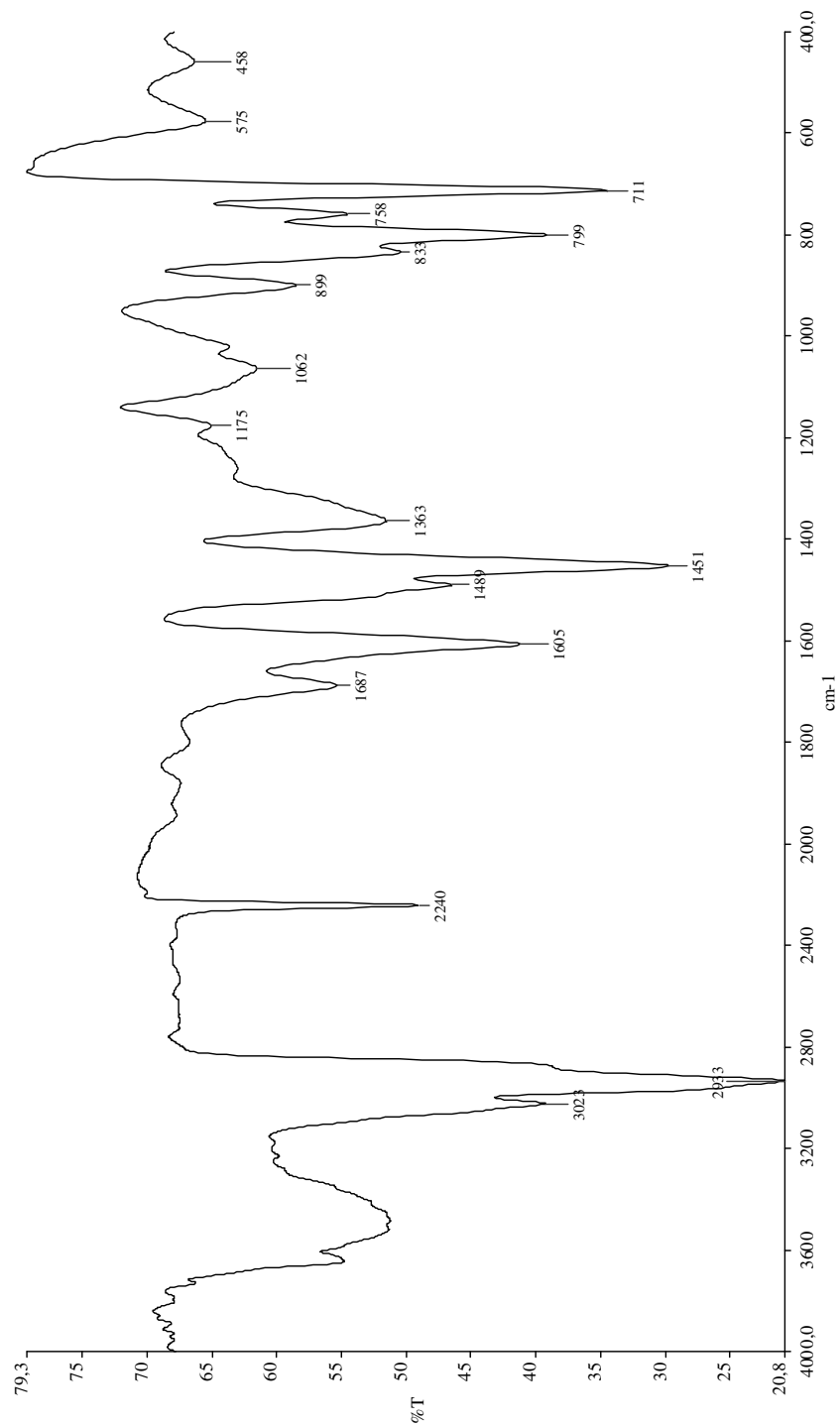


FIG. 6.8 – Espectro de infravermelho do HZ1 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

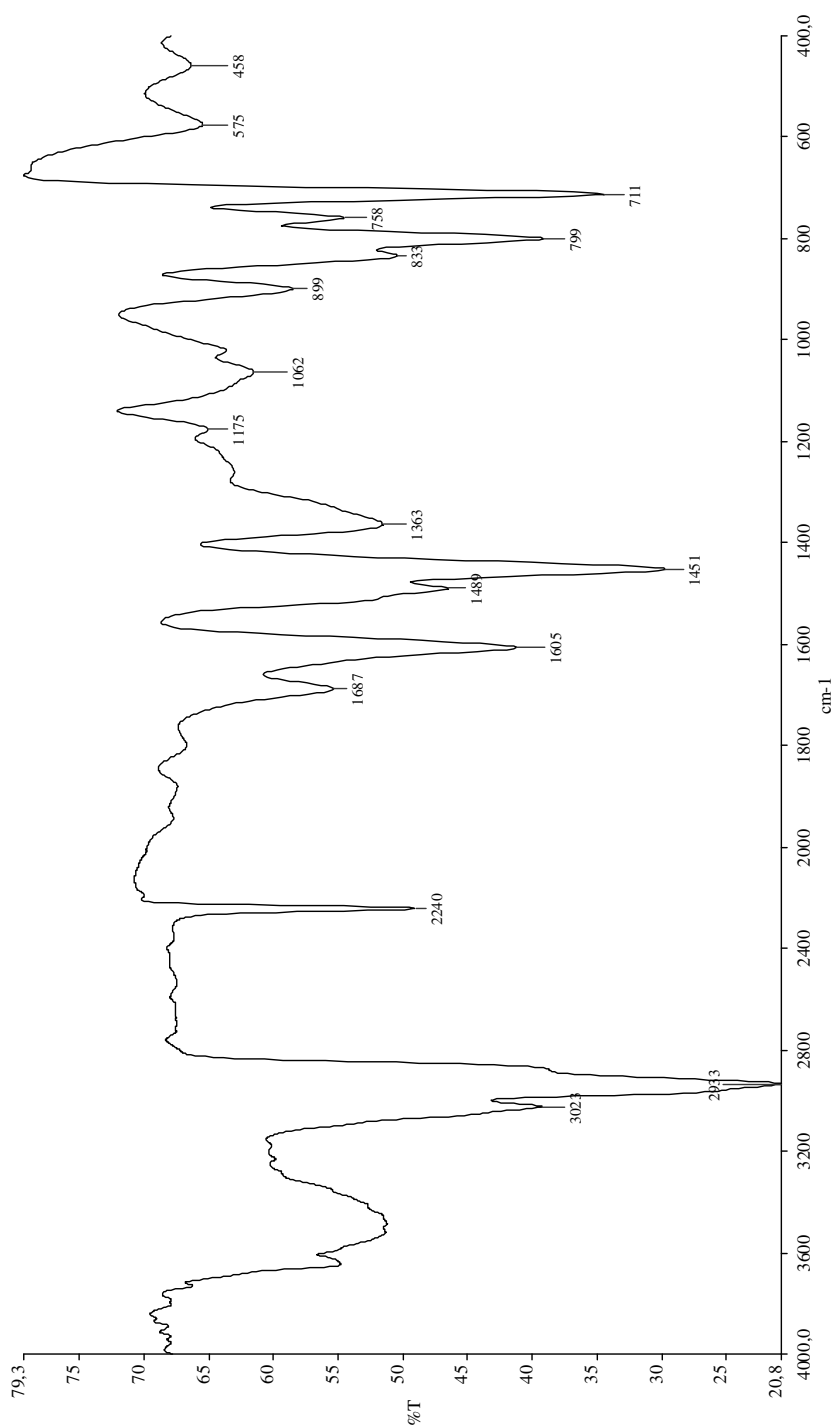


FIG. 6.9 – Espectro de infravermelho do HZ2 (pastilha de KBr, resolução de 4cm⁻¹)

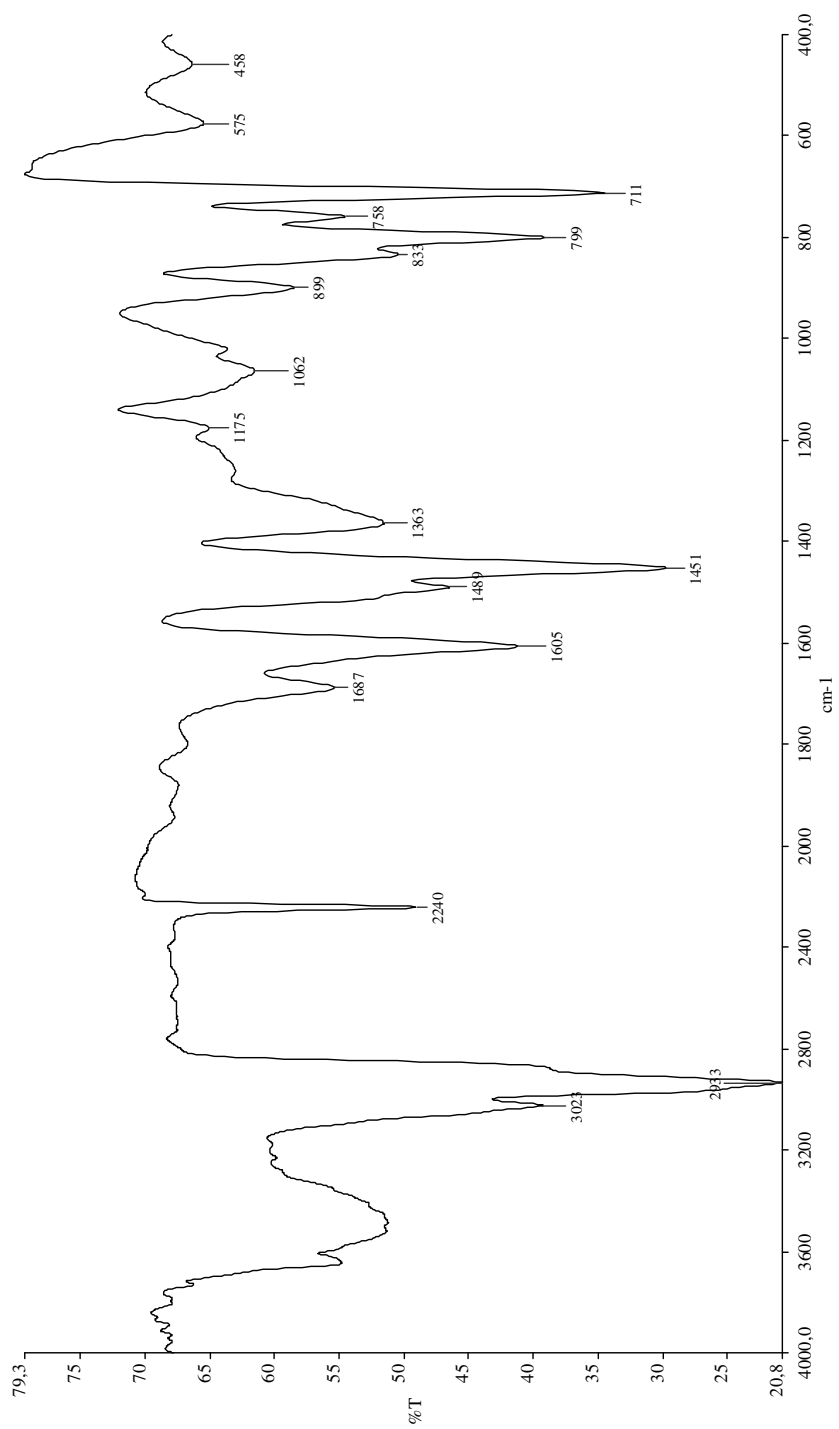


FIG. 6.10 – Espectro de infravermelho do HZ3 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

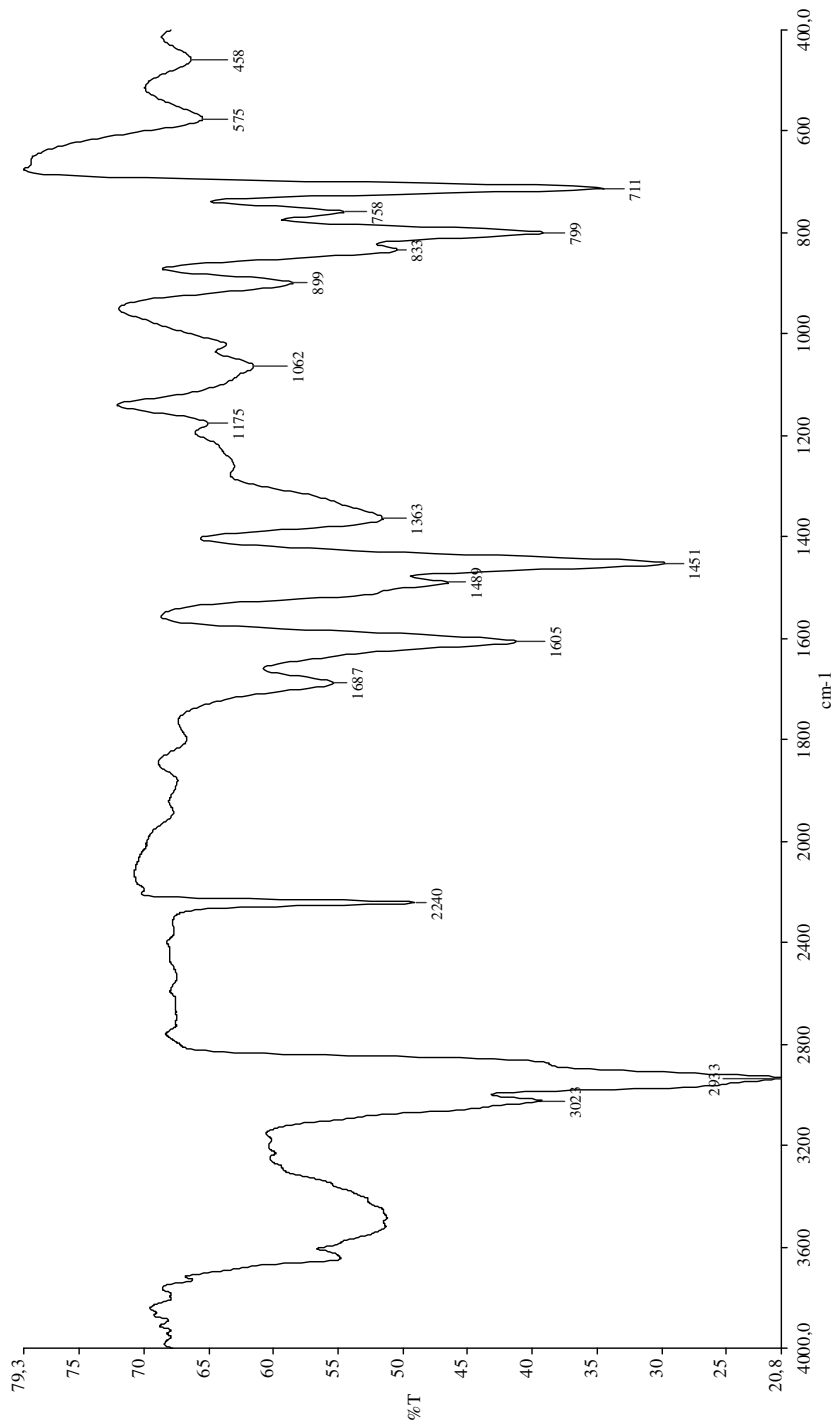


FIG. 6.11 – Espectro de infravermelho do HZ4 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

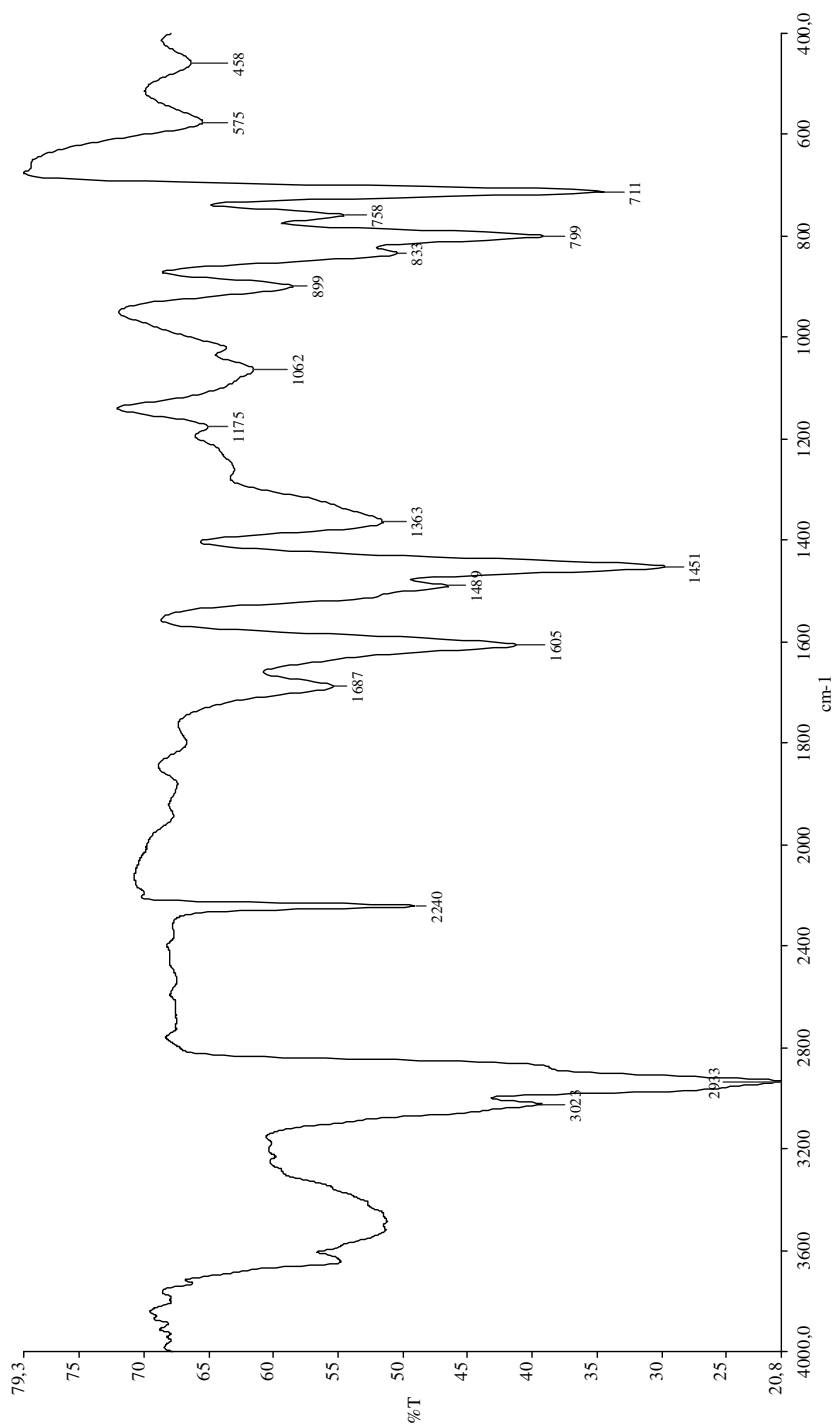


FIG. 6.12 – Espectro de infravermelho do HZ5 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

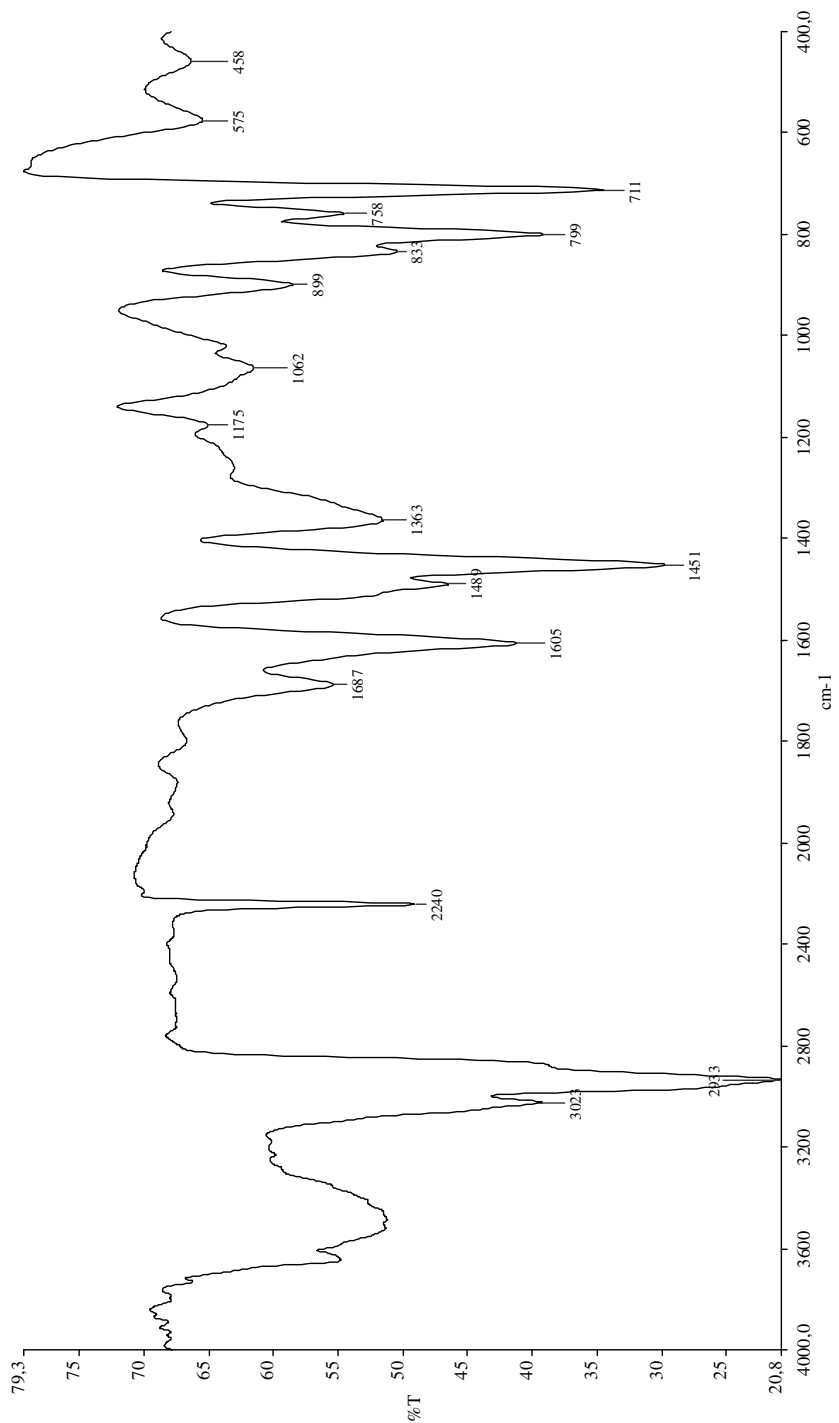


FIG. 6.13 – Espectro de infravermelho do HZ6 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

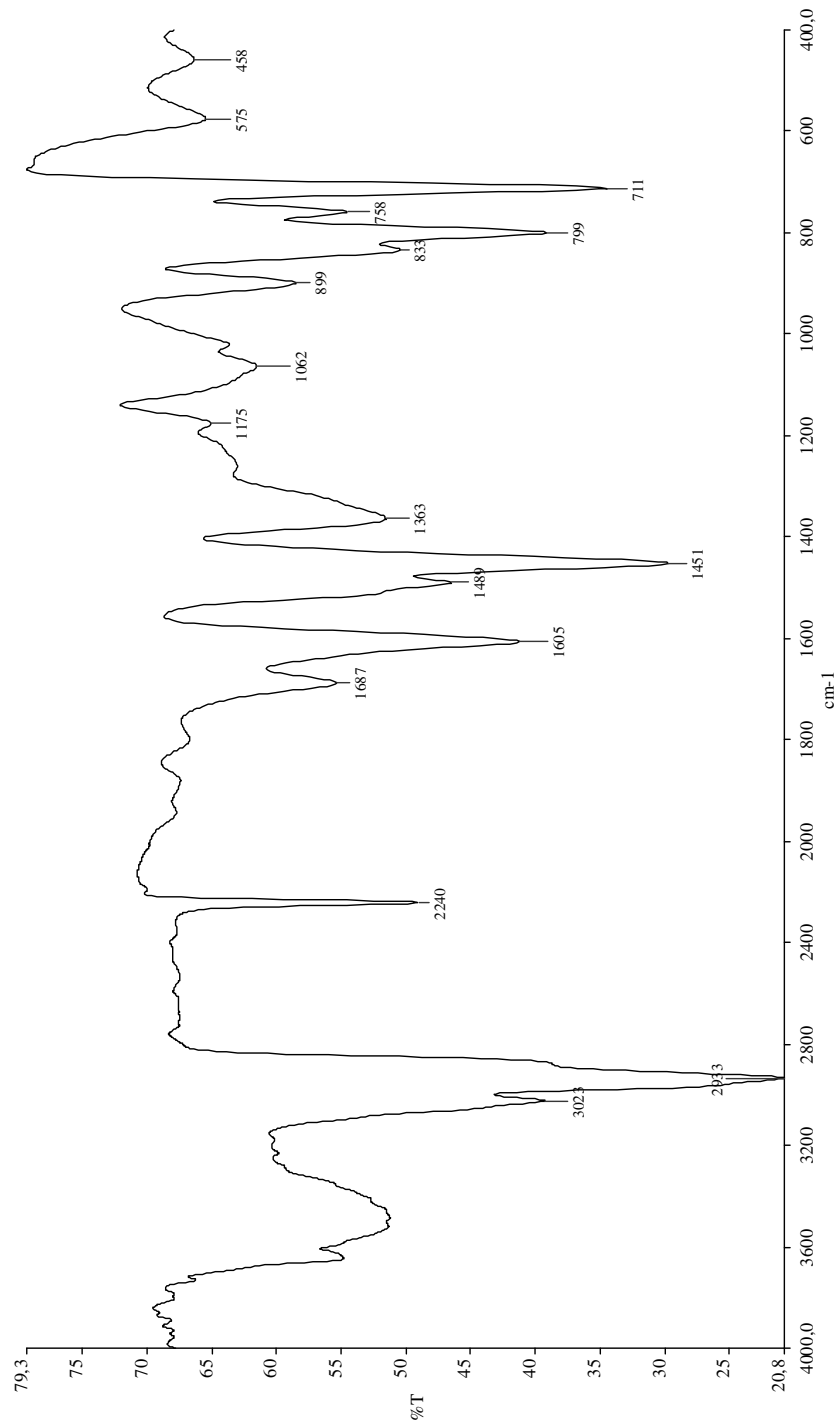


FIG. 6.14 – Espectro de infravermelho do HZ7 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

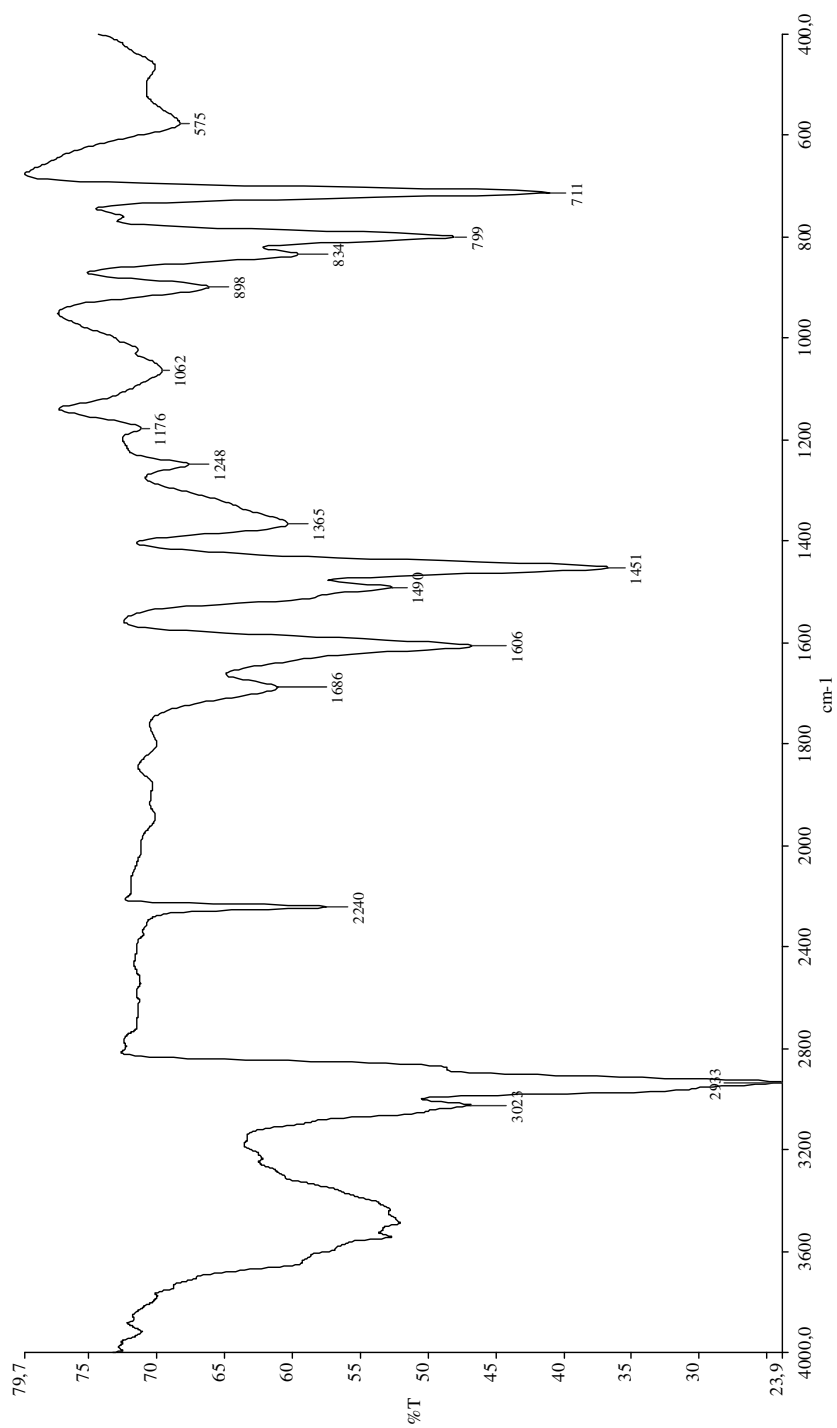


FIG. 6.15 – Espectro de infravermelho do HZ8 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

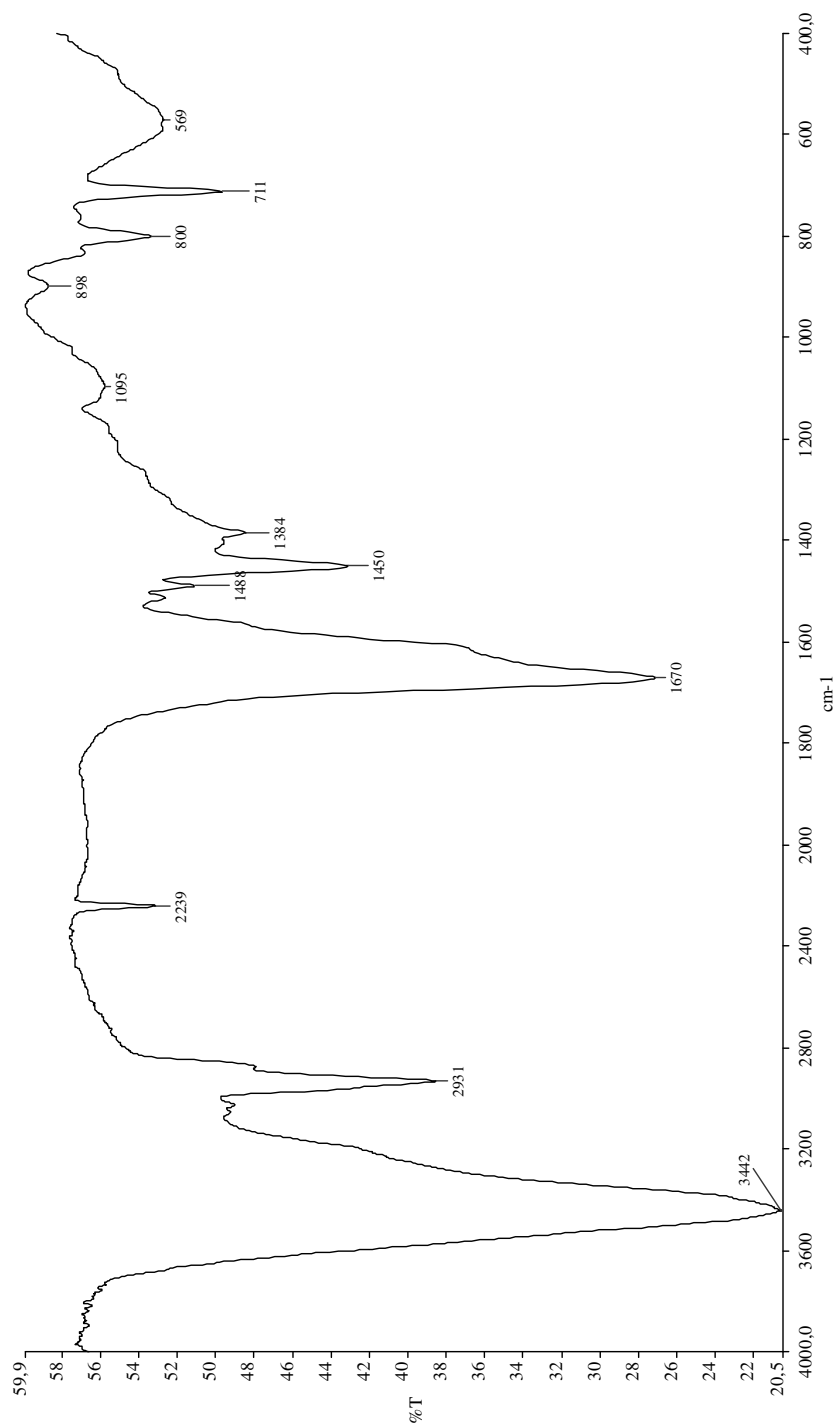


FIG. 6.16 – Espectro de infravermelho do HZ9 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

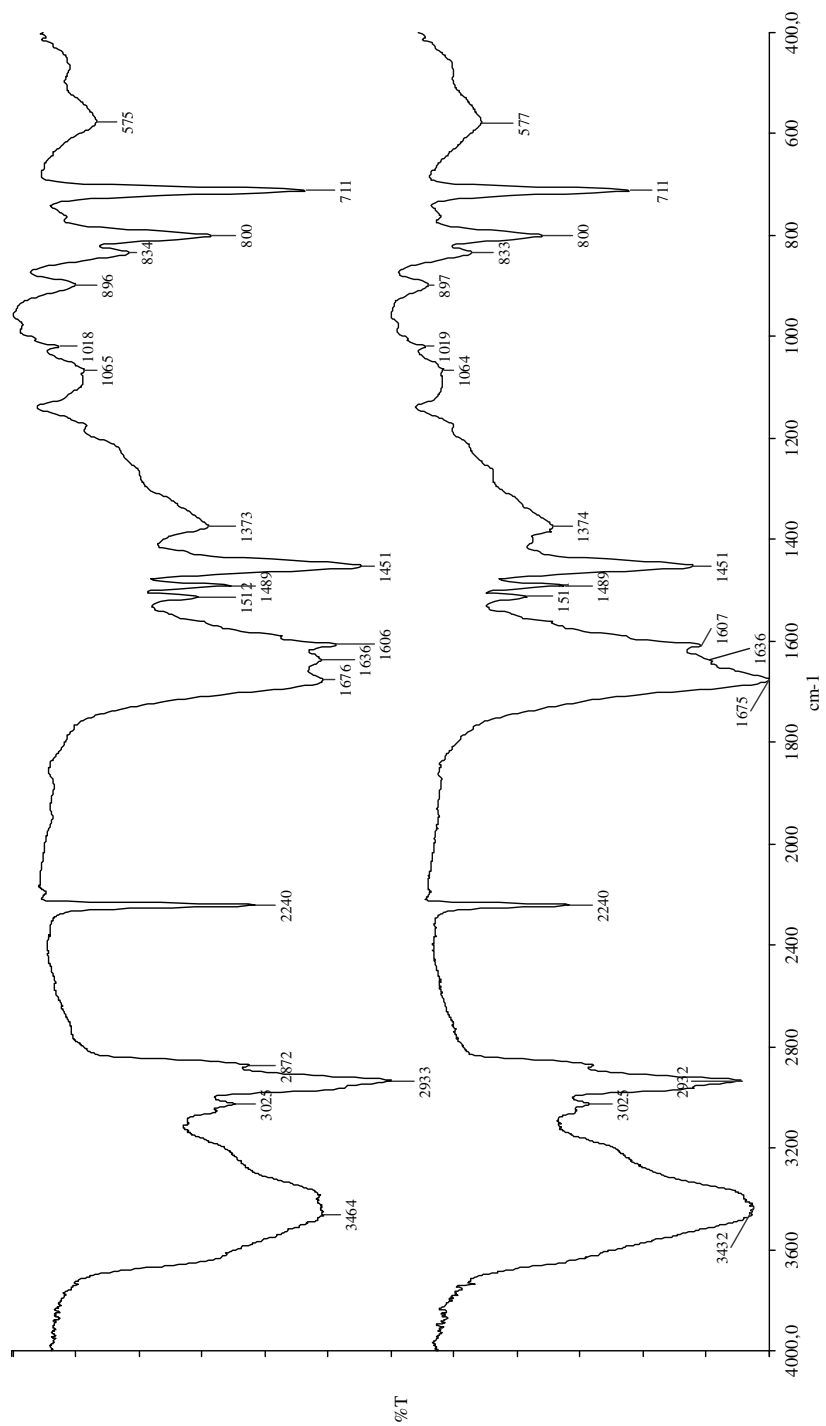


FIG. 6.17 – Espectro de infravermelho do HZ10_24h e HZ10_72 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

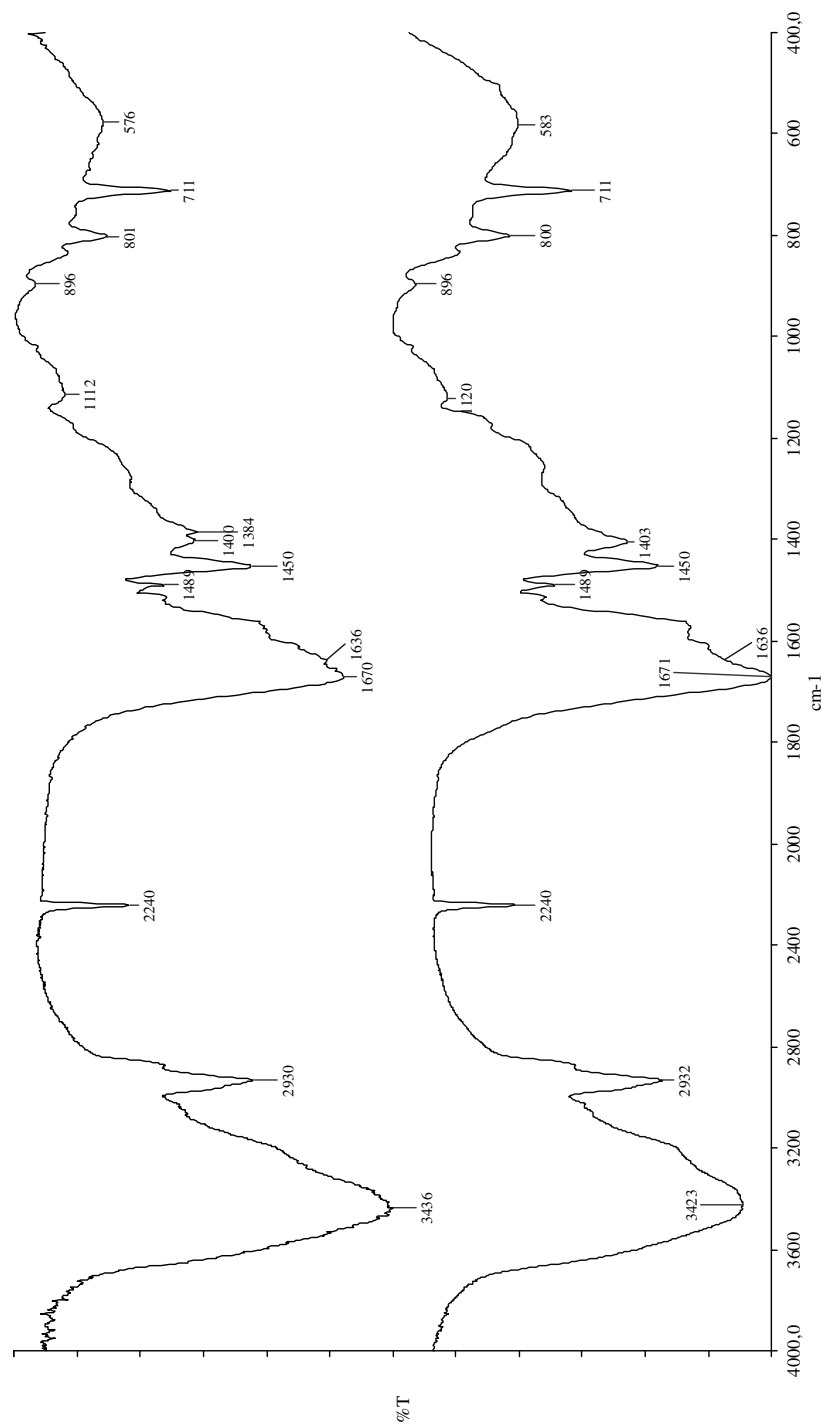


FIG. 6.18 – Espectro de infravermelho do HZ11_24h e HZ11_72h (pastilha de KBr, resolução de 4cm⁻¹)

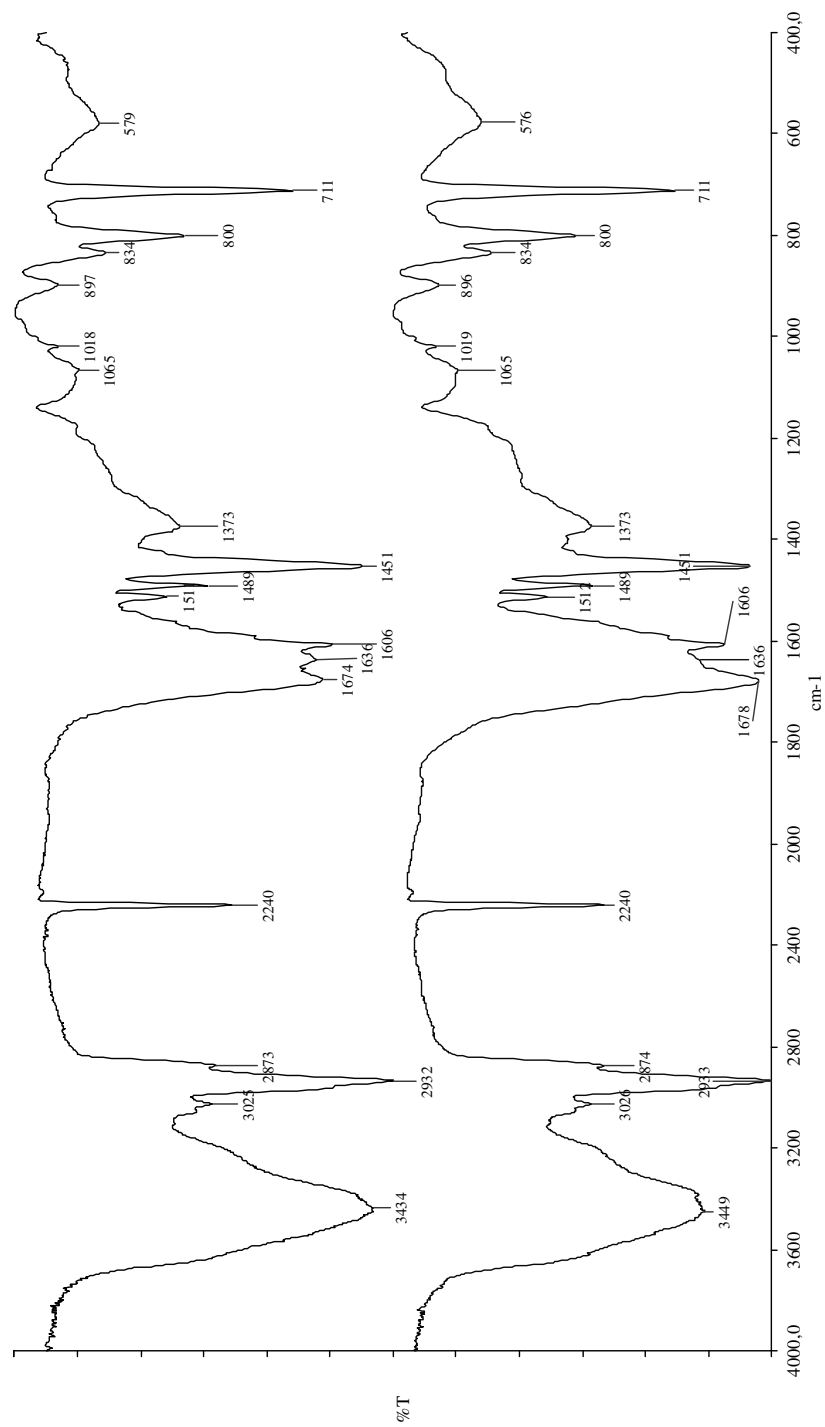


FIG. 6.19 – Espectro de infravermelho do HZ12_24h e HZ12_72h (pastilha de KBr, resolução de 4cm⁻¹)

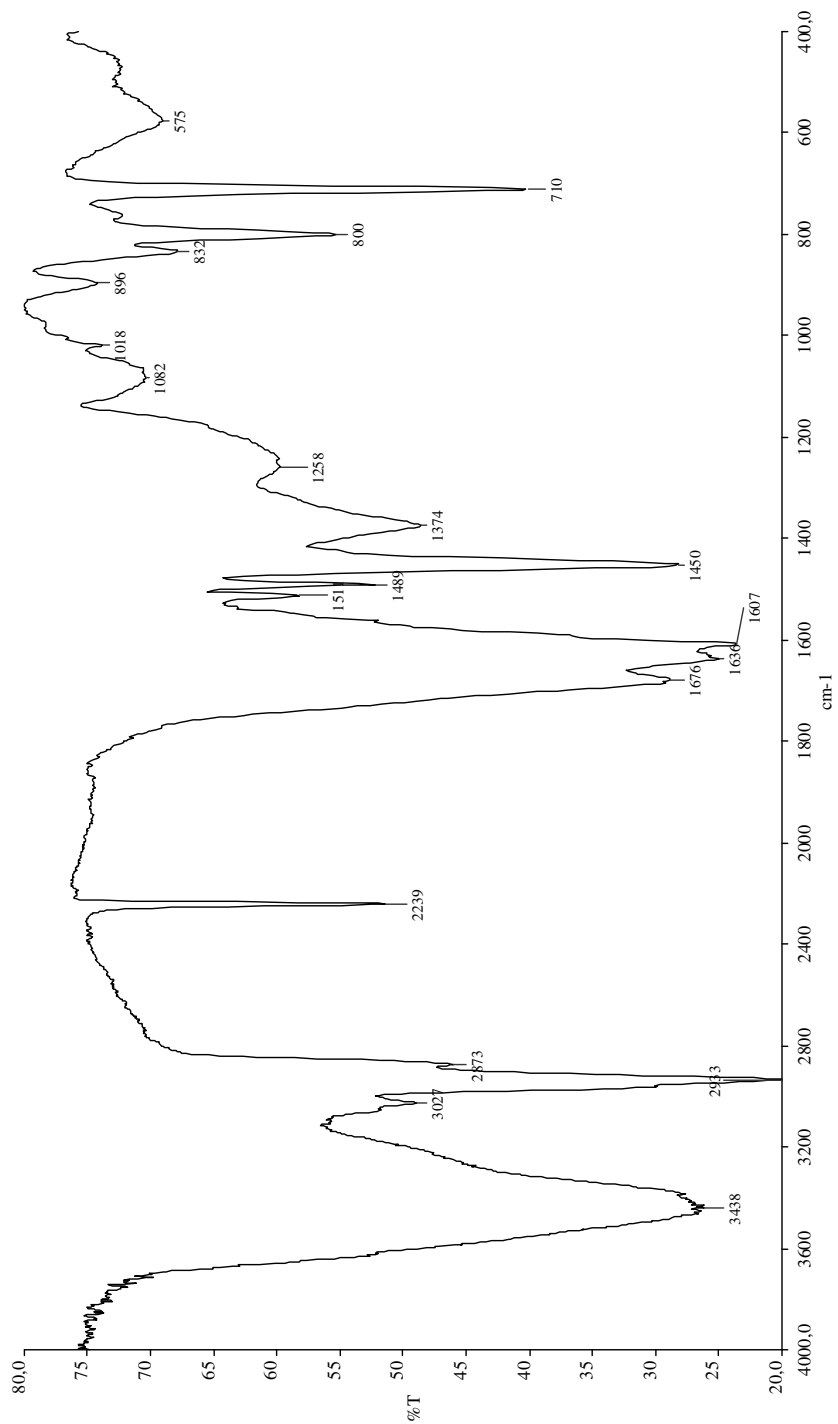


FIG. 6.19 – Espectro de infravermelho do HZ13 (pastilha de KBr, resolução de 4cm⁻¹)

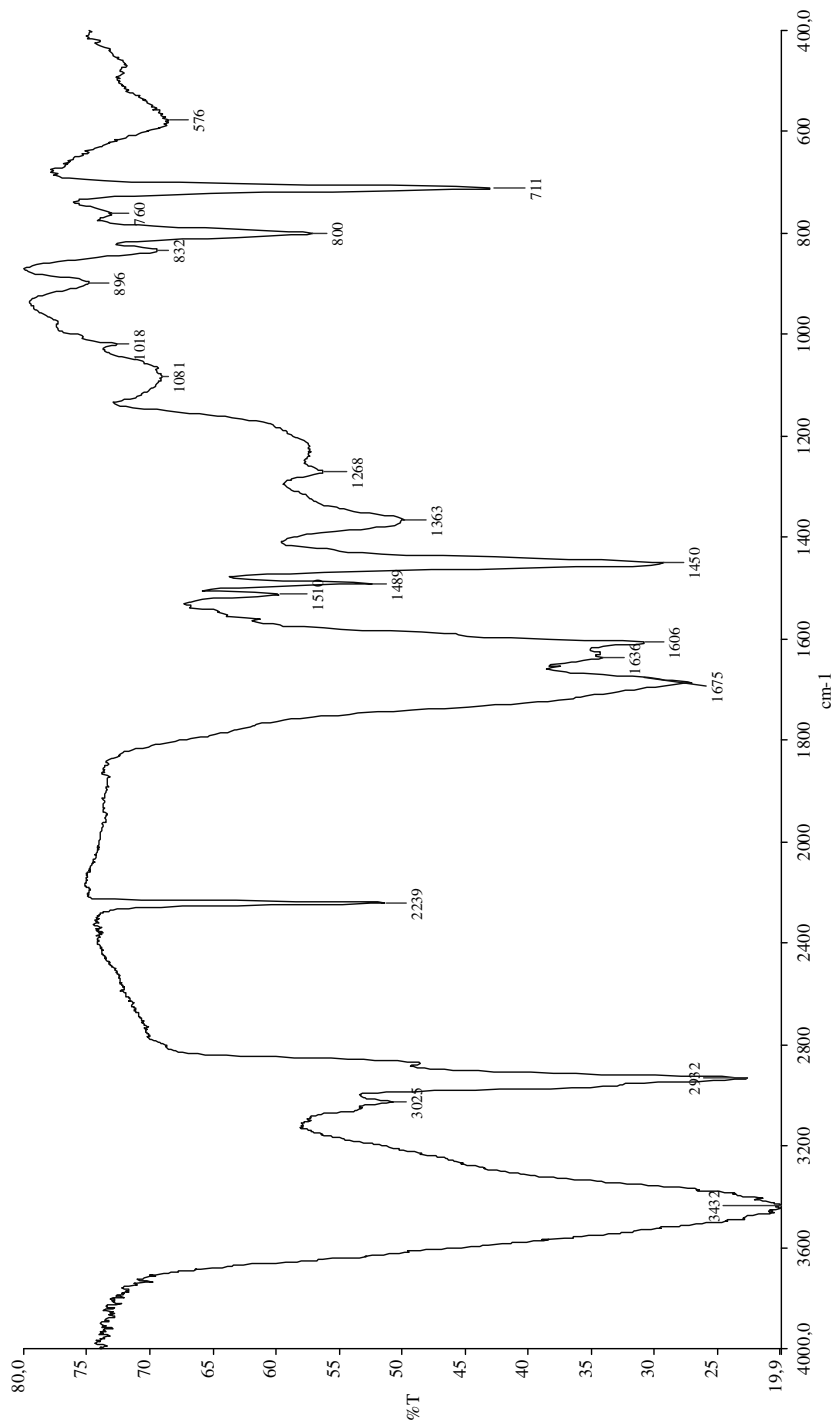


FIG. 6.20 – Espectro de infravermelho do HZ14 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

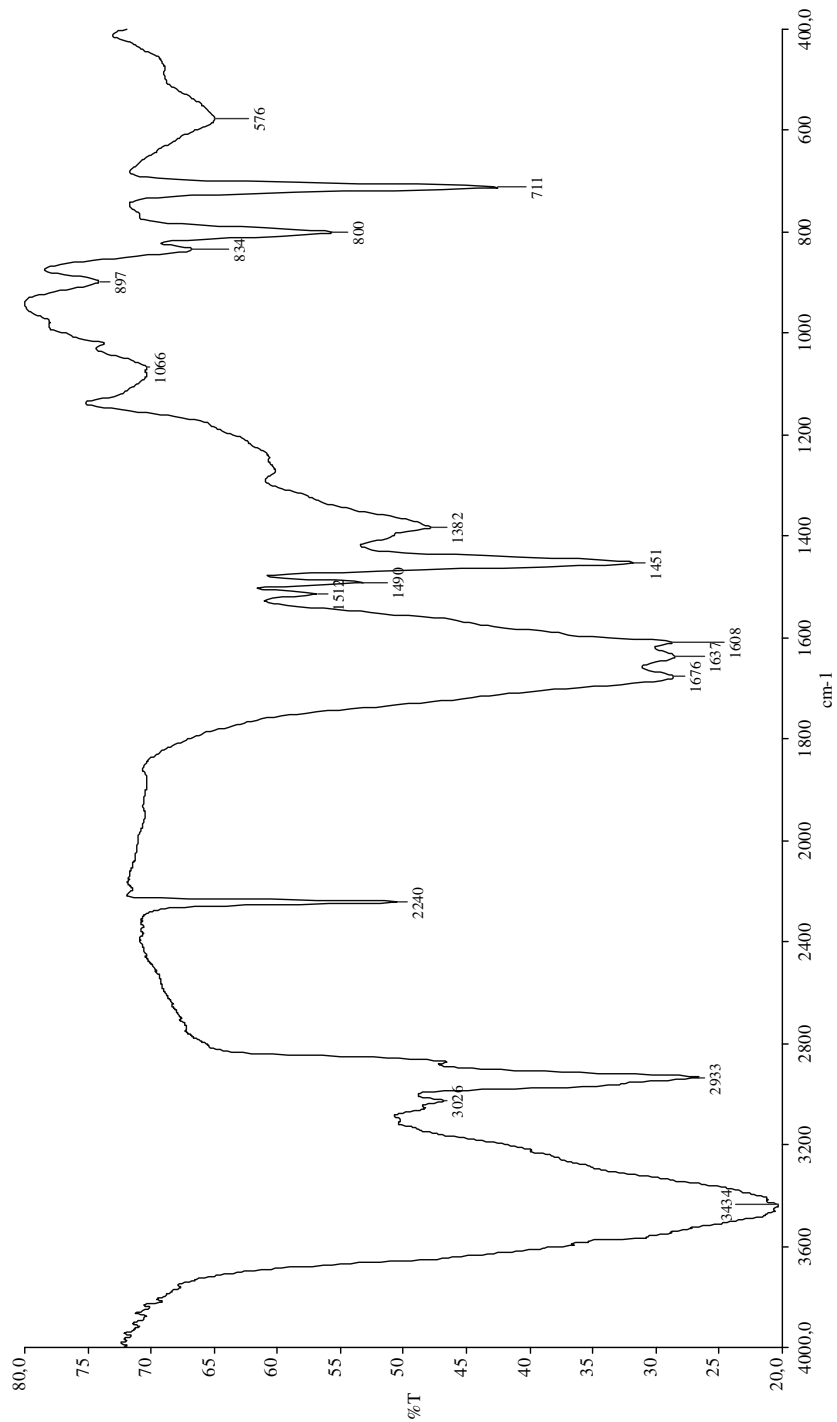


FIG. 6.21 – Espectro de infravermelho do HZ15 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

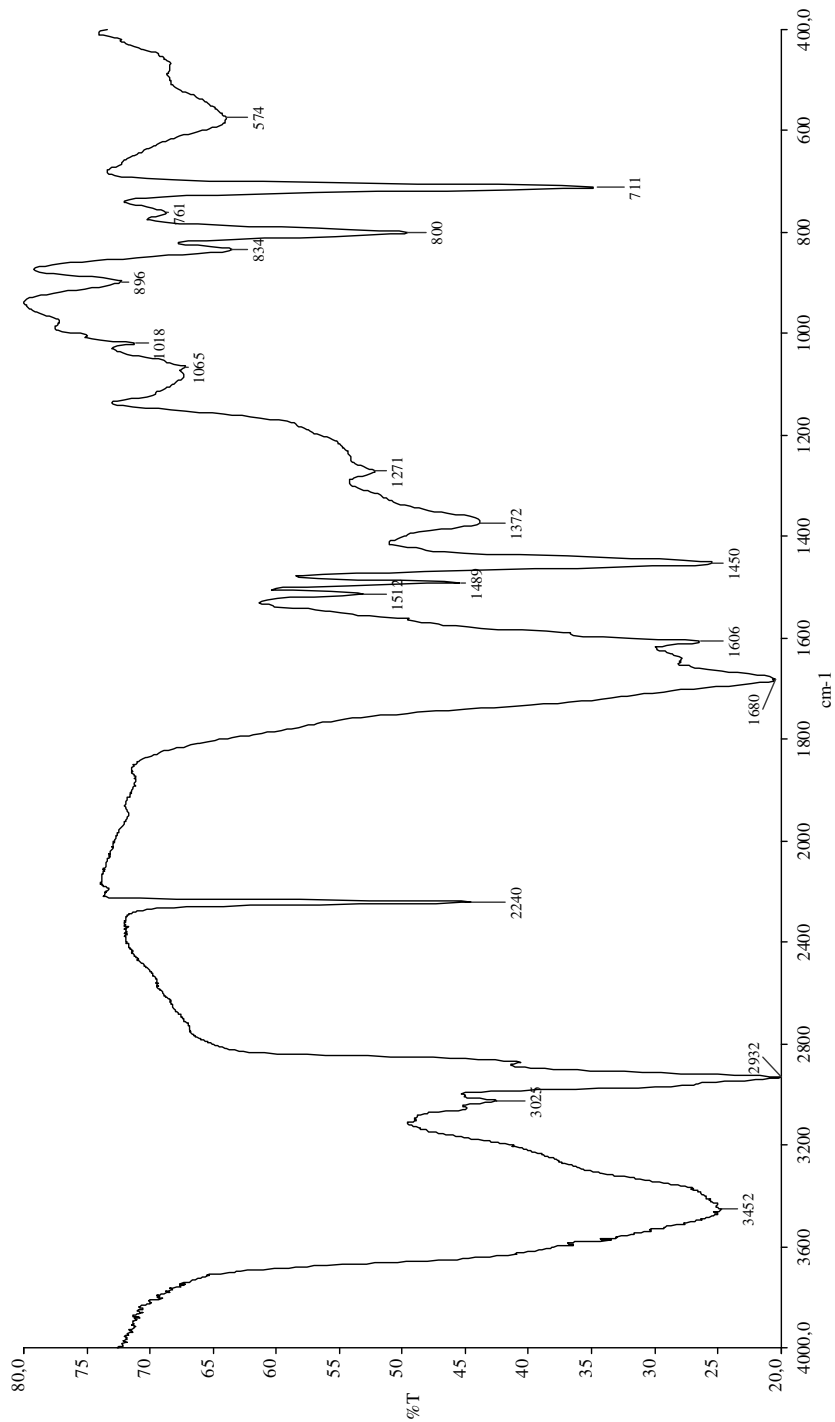


FIG. 6.22 – Espectro de infravermelho do HZ16 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

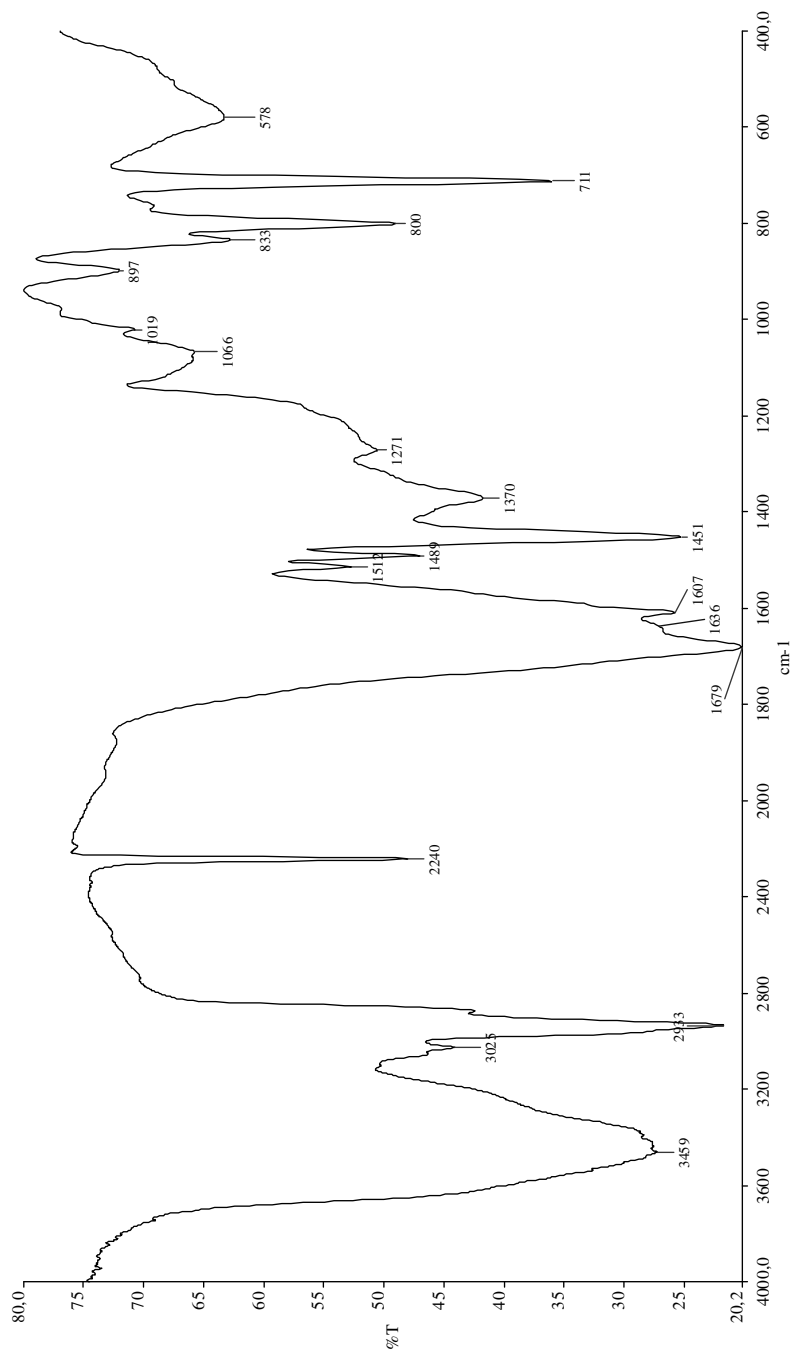


FIG. 6.23 – Espectro de infravermelho do HZ17 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

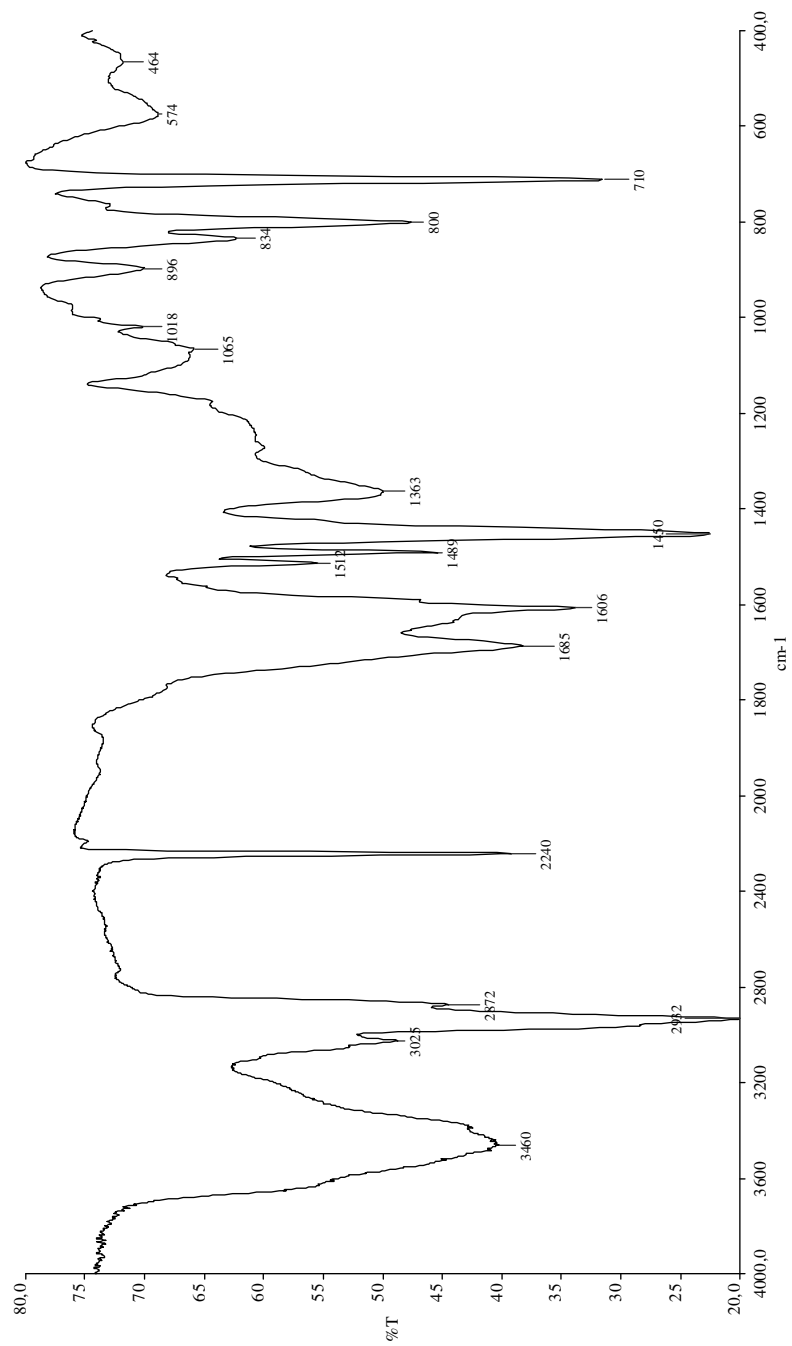


FIG. 6.24 – Espectro de infravermelho do HZ18 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

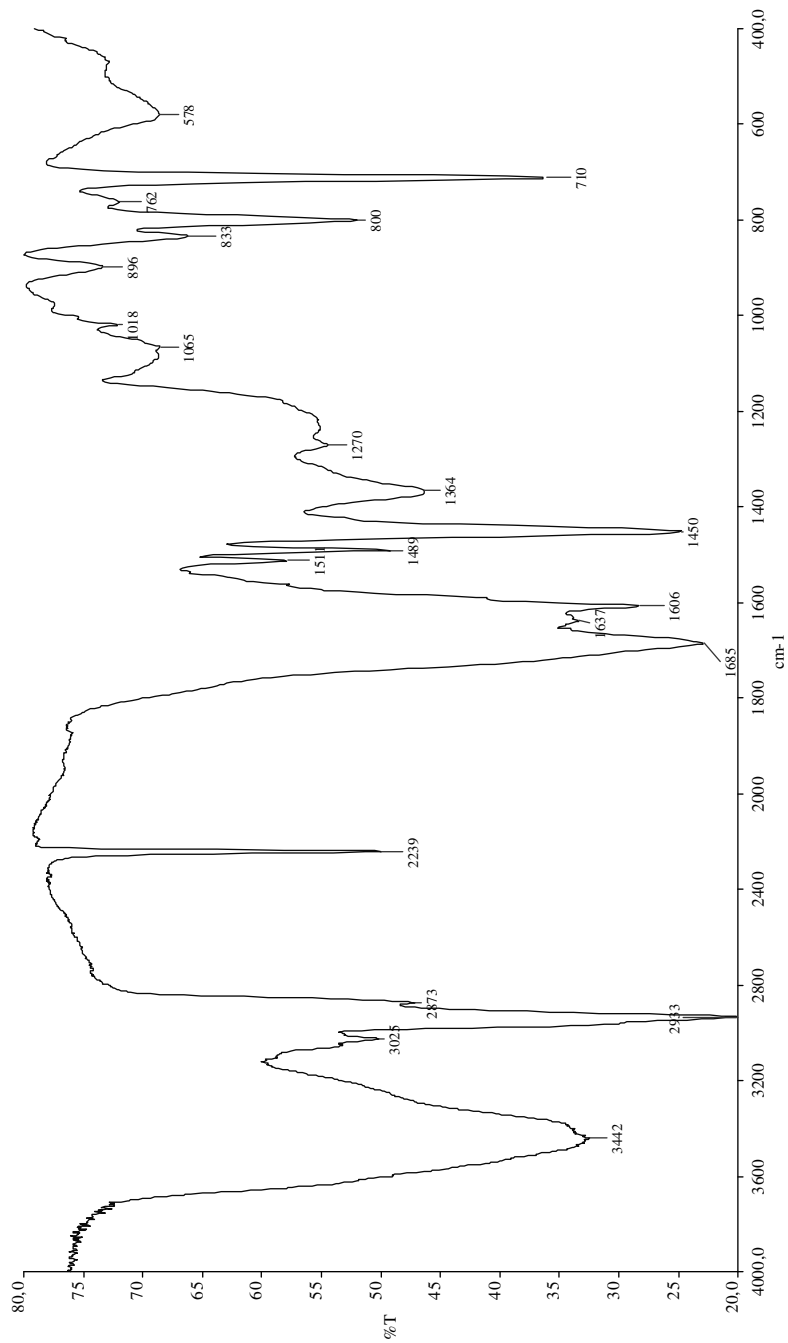


FIG. 6.25 – Espectro de infravermelho do HZ19 (pastilha de KBr, resolução de 4cm⁻¹)

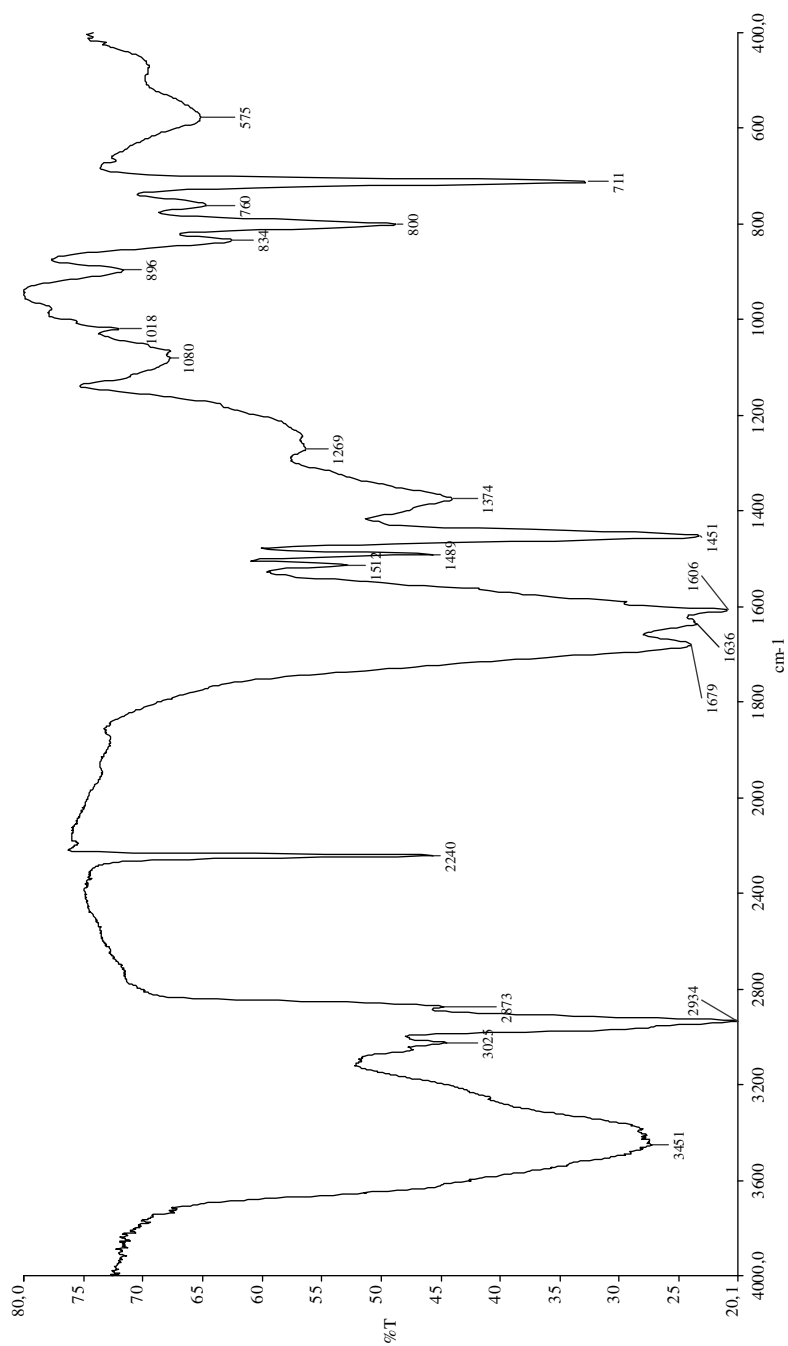


FIG. 6.26 – Espectro de infravermelho do HZ20 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

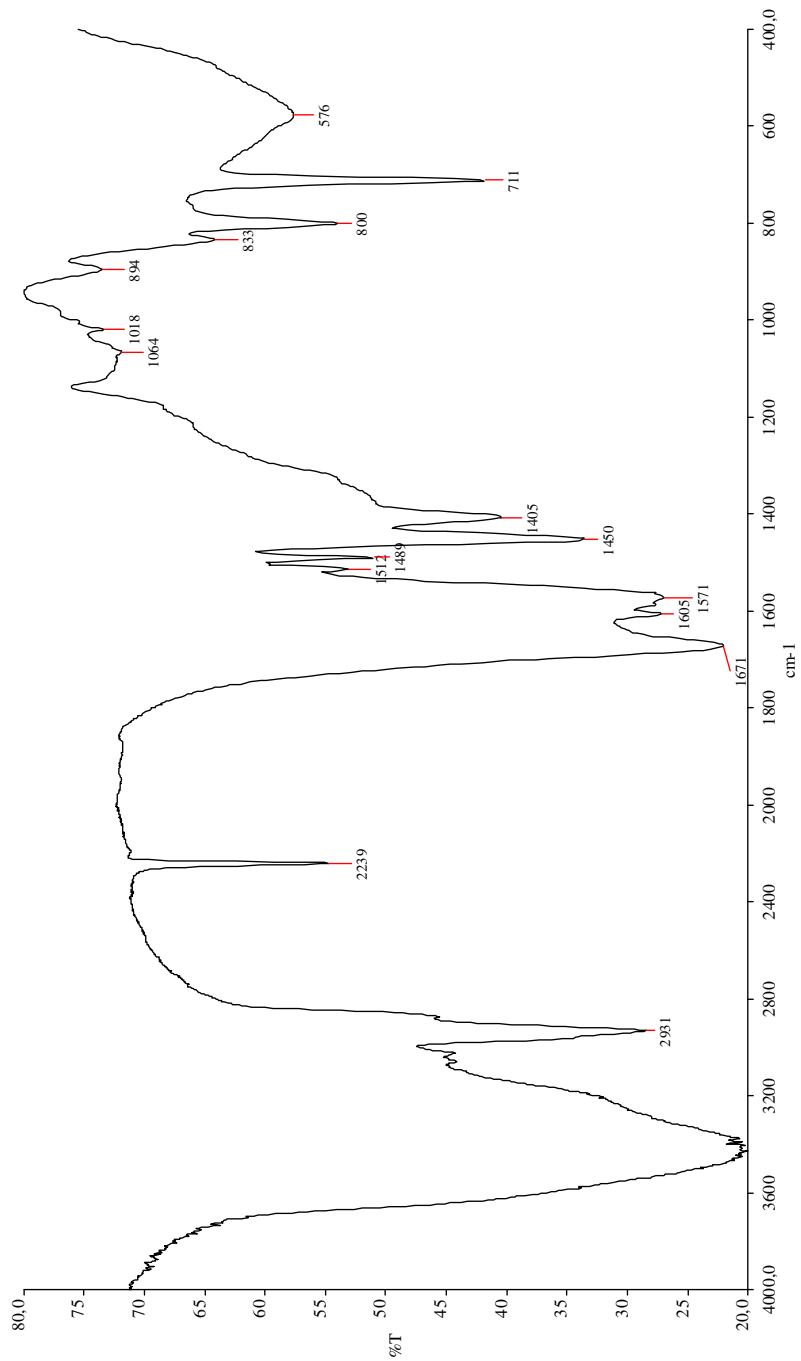


FIG. 6.27– Espectro de infravermelho do HZ21 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

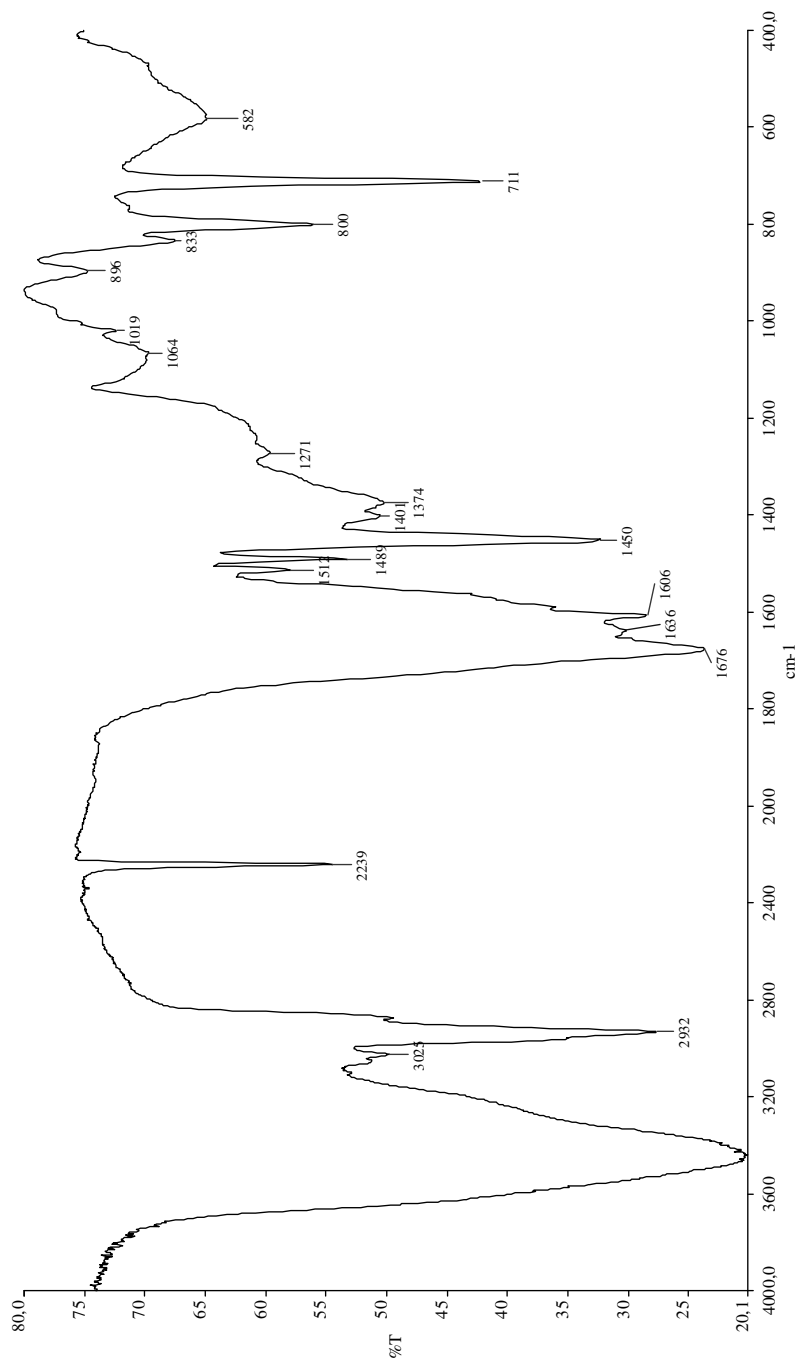


FIG. 6.28– Espectro de infravermelho do HZ22 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

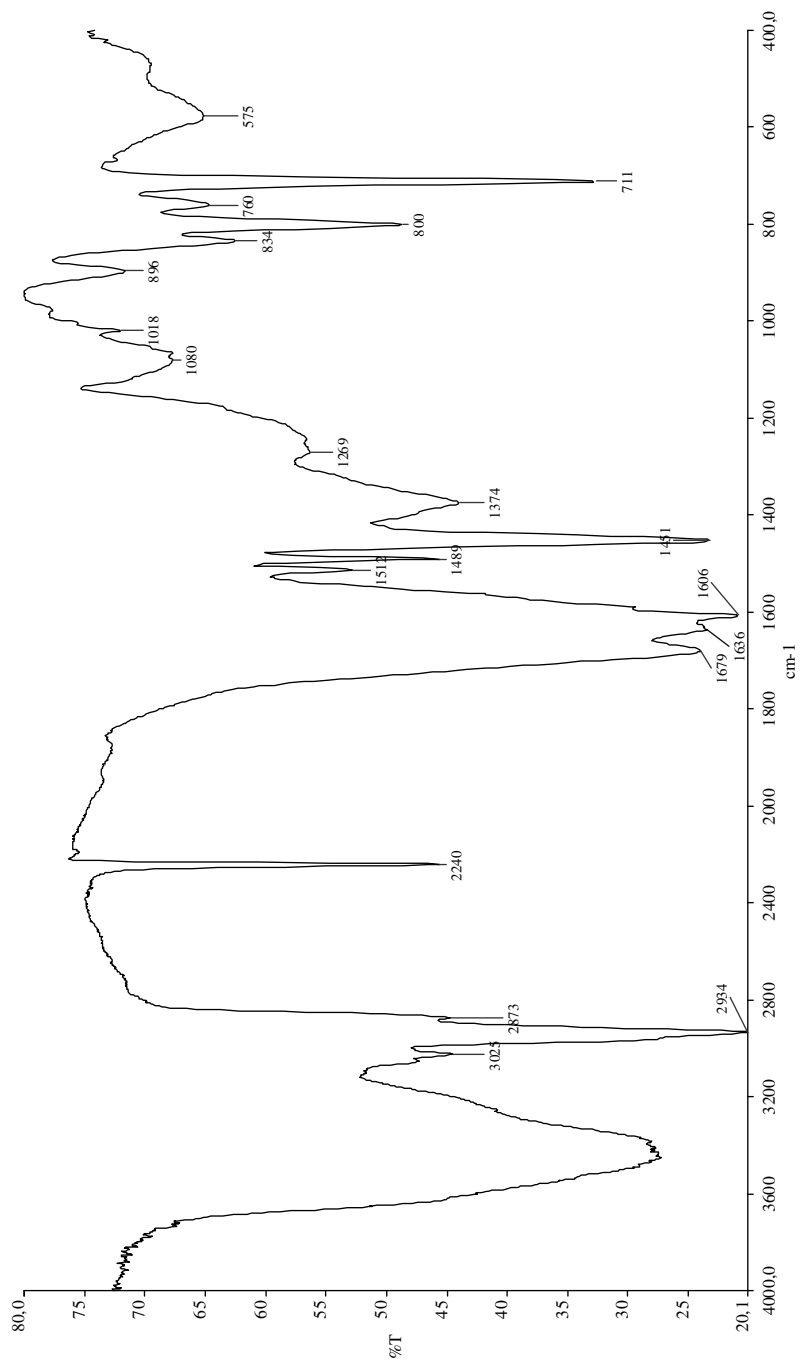


FIG. 6.29– Espectro de infravermelho do HZ23 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

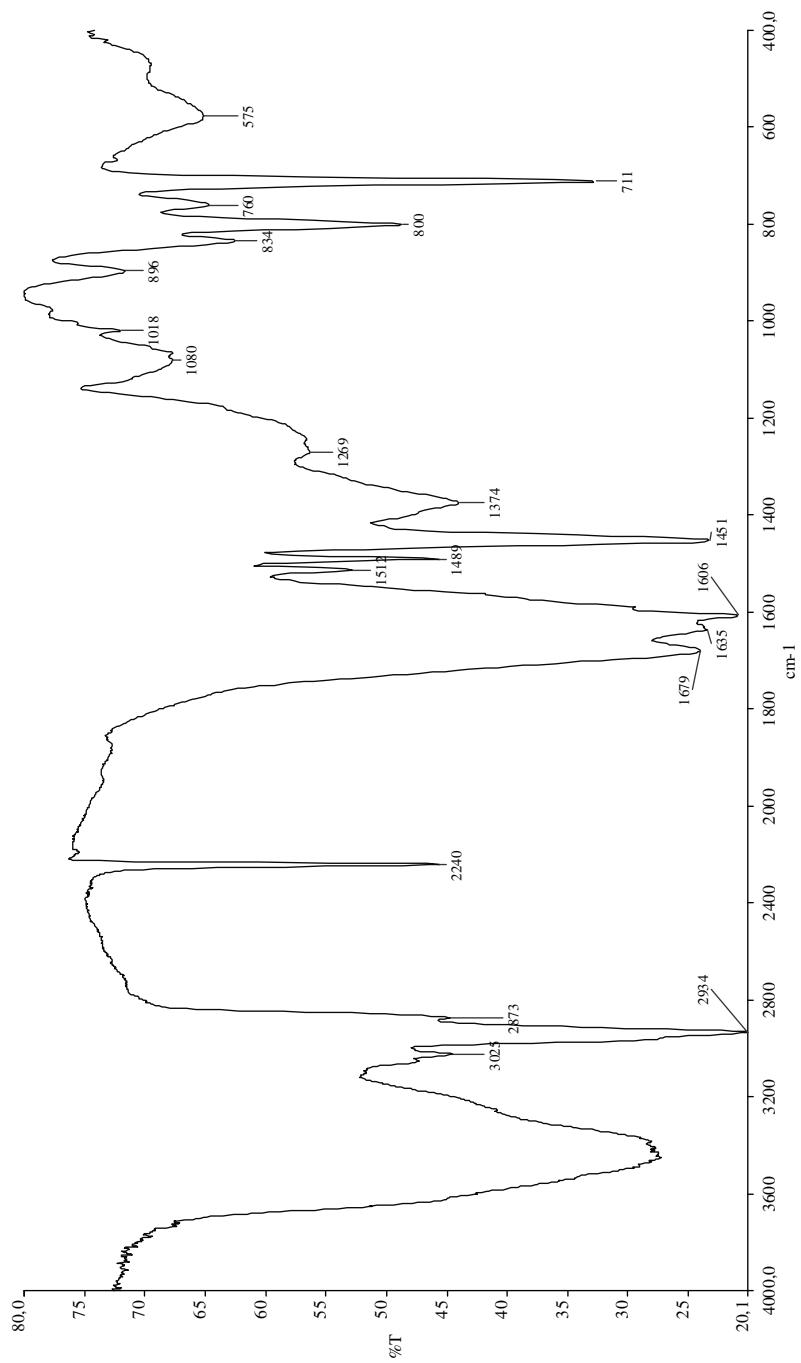


FIG. 6.30 – Espectro de infravermelho do HZ24 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

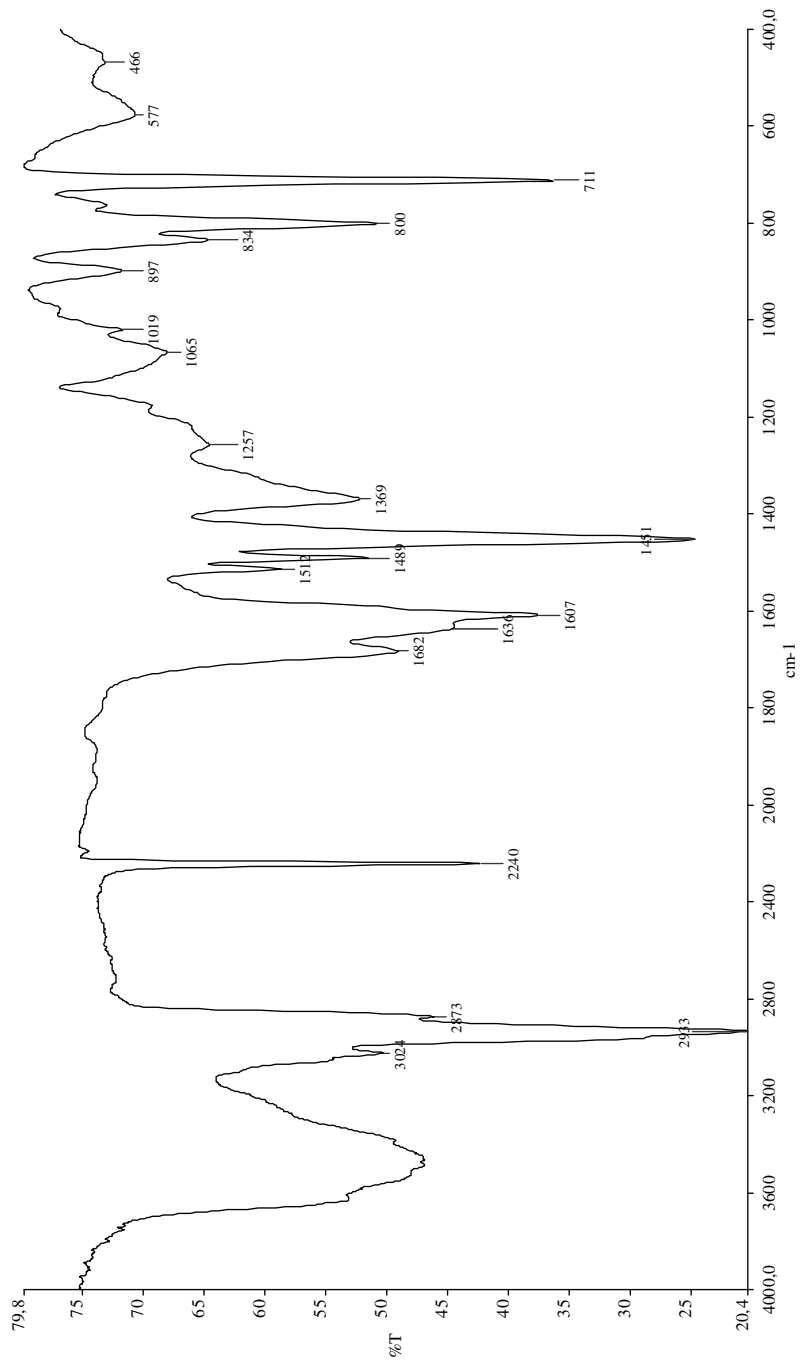


FIG. 6.31 – Espectro de infravermelho do HZ25 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

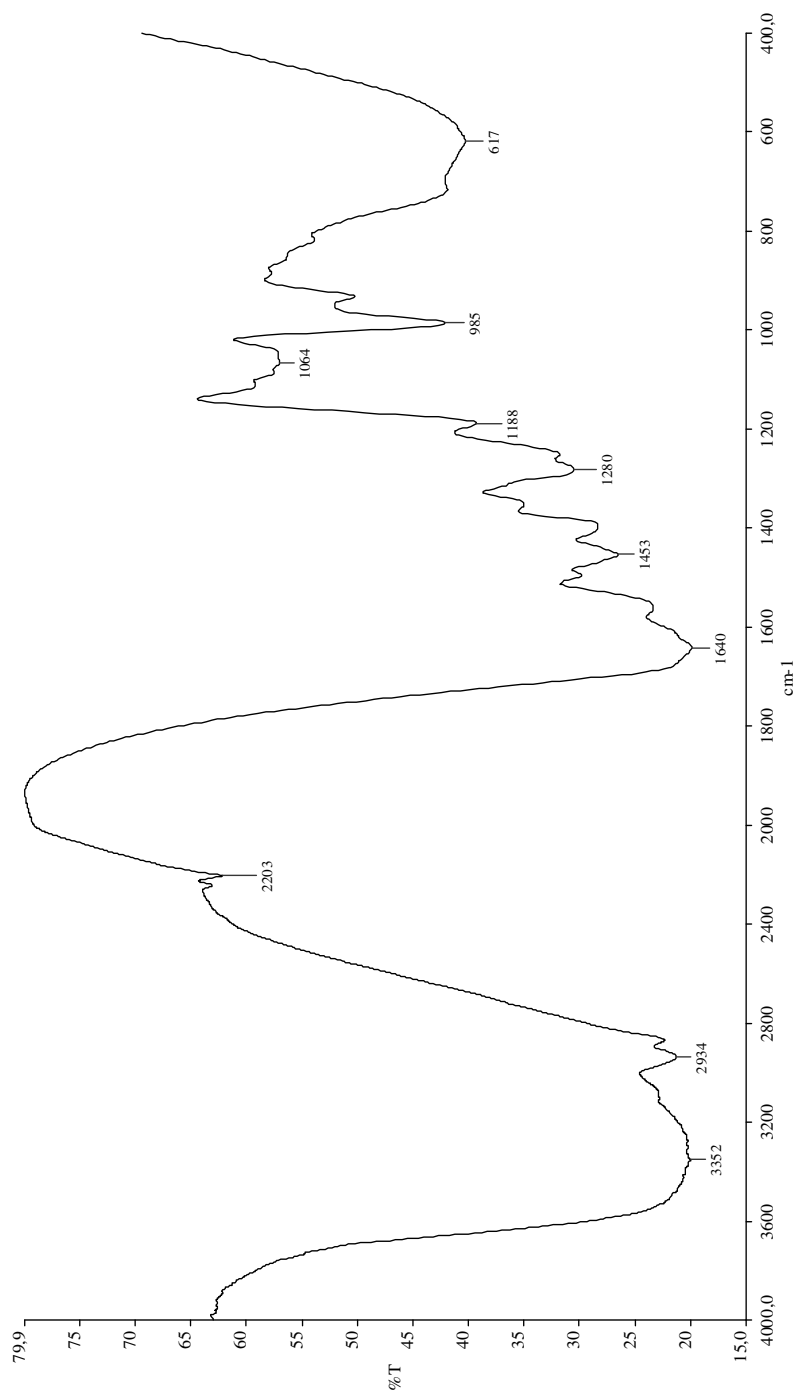


FIG. 6.32 – Espectro de infravermelho do ET_PAN (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

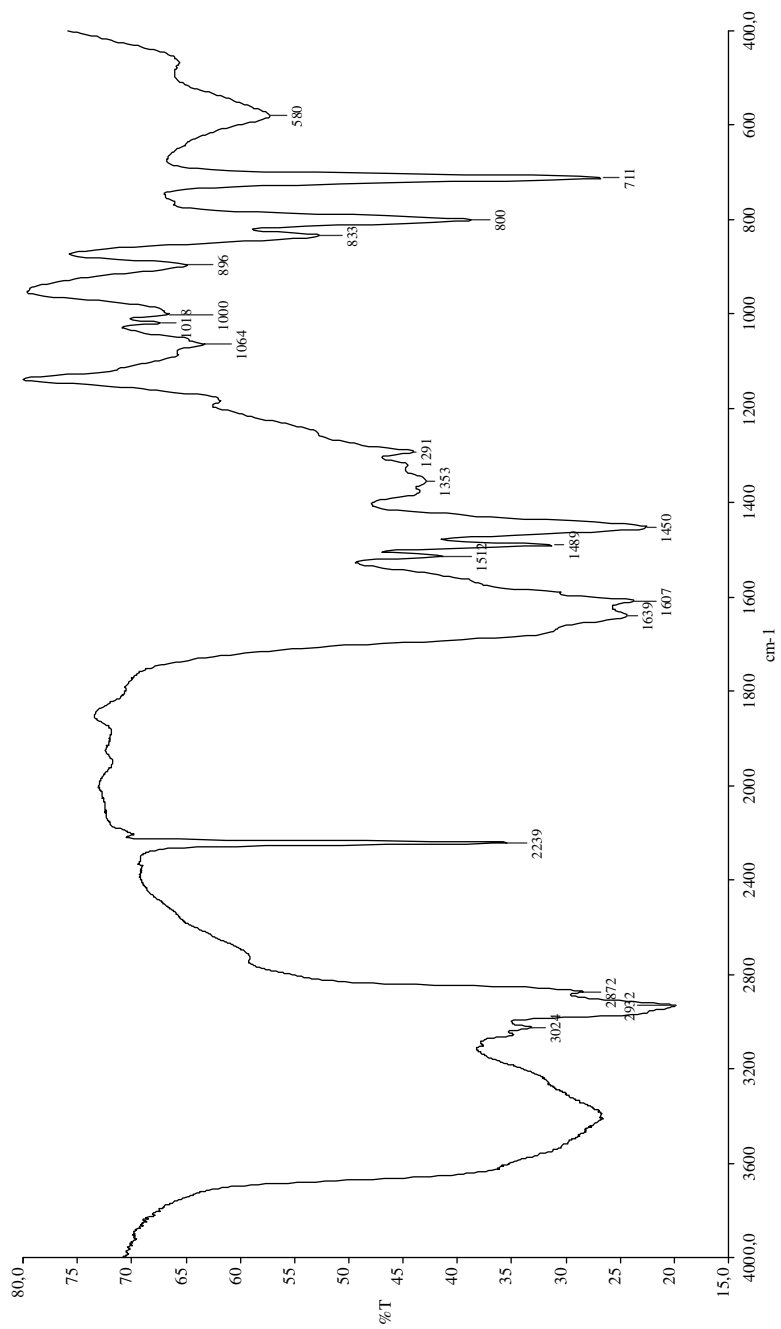


FIG. 6. 33– Espectro de infravermelho do copolímero ET01 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

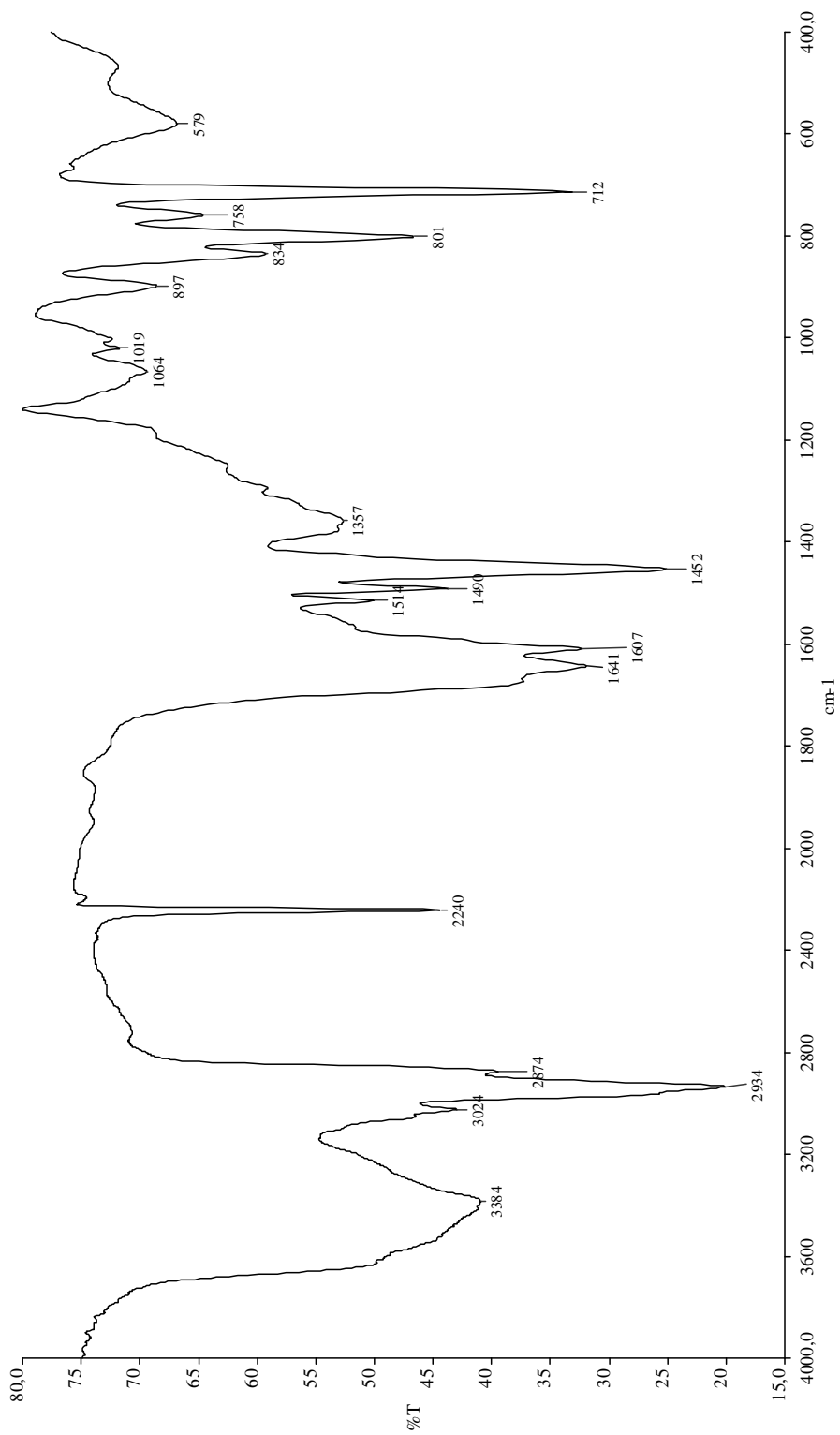


FIG. 6. 34– Espectro de infravermelho do copolímero ET02 (pastilha de KBr, resolução de 4cm⁻¹)

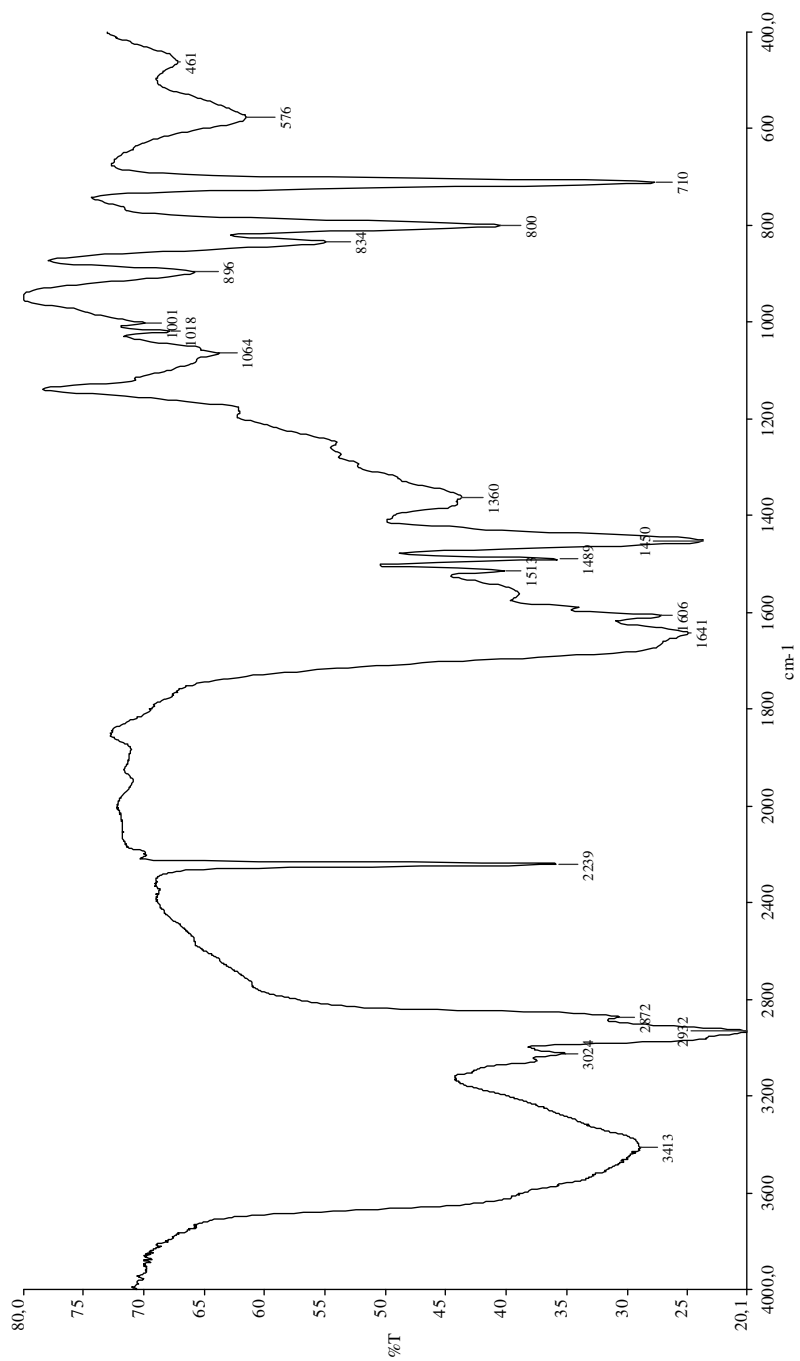


FIG. 6.35 – Espectro de infravermelho do copolímero ET03 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

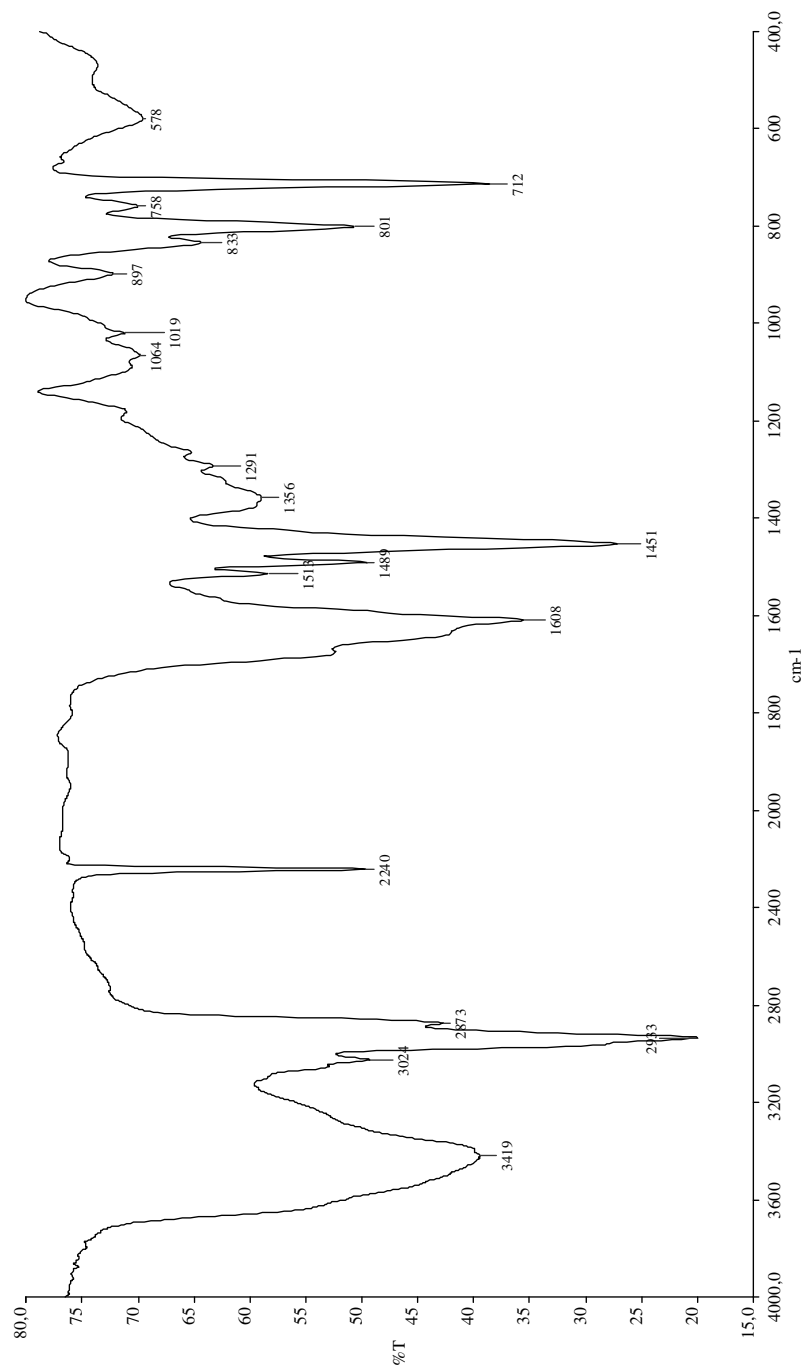


FIG. 6.36– Espectro de infravermelho do copolímero ET04 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

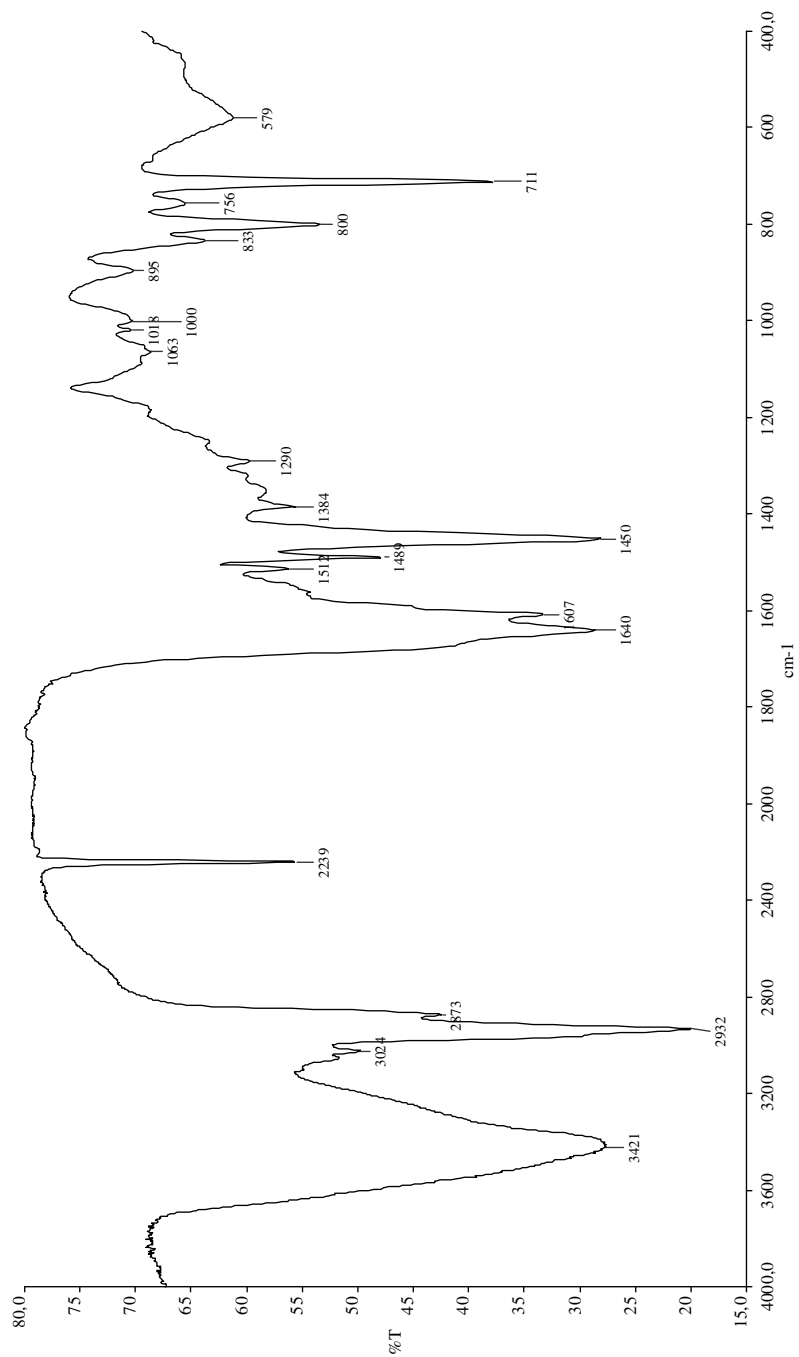


FIG. 6. 37 – Espectro de infravermelho do copolímero ET05 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

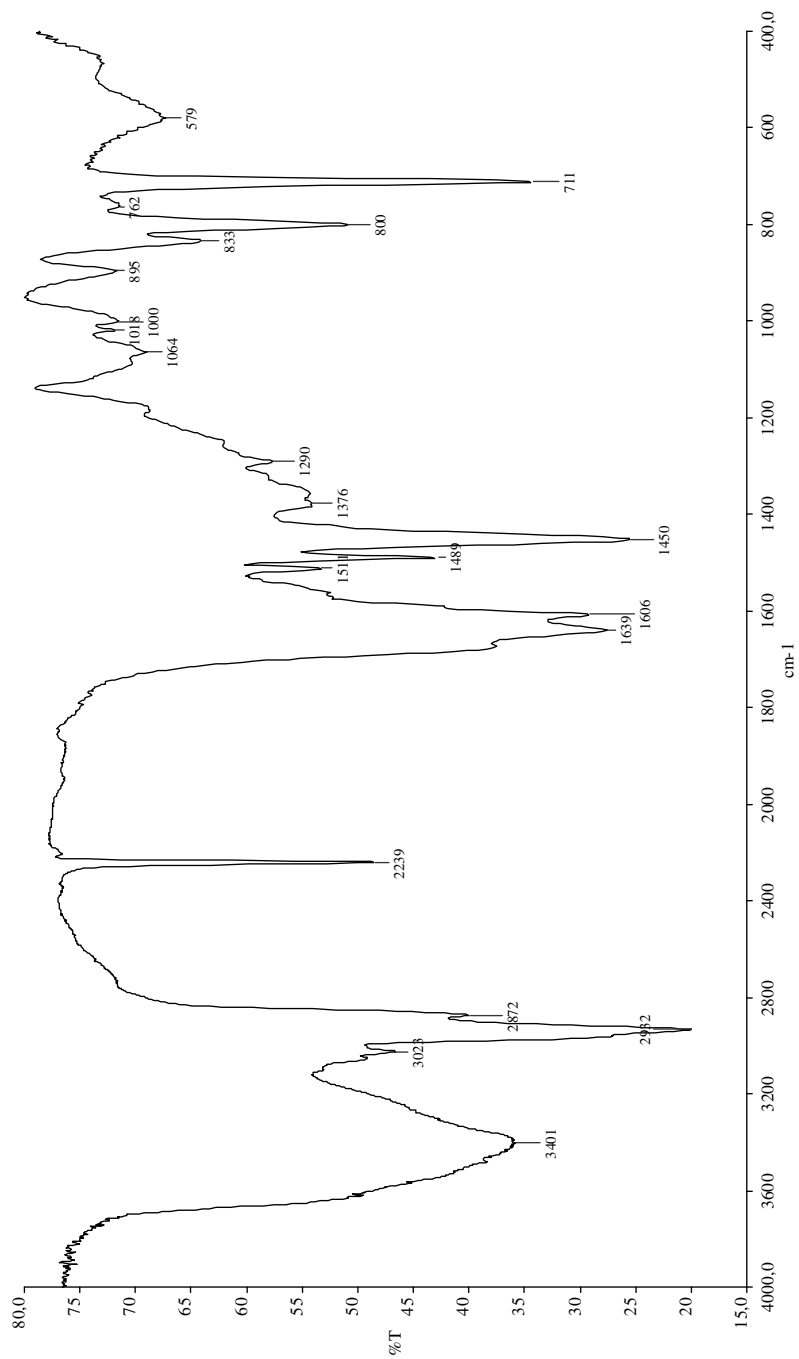


FIG. 6.38 – Espectro de infravermelho do copolímero ET06 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

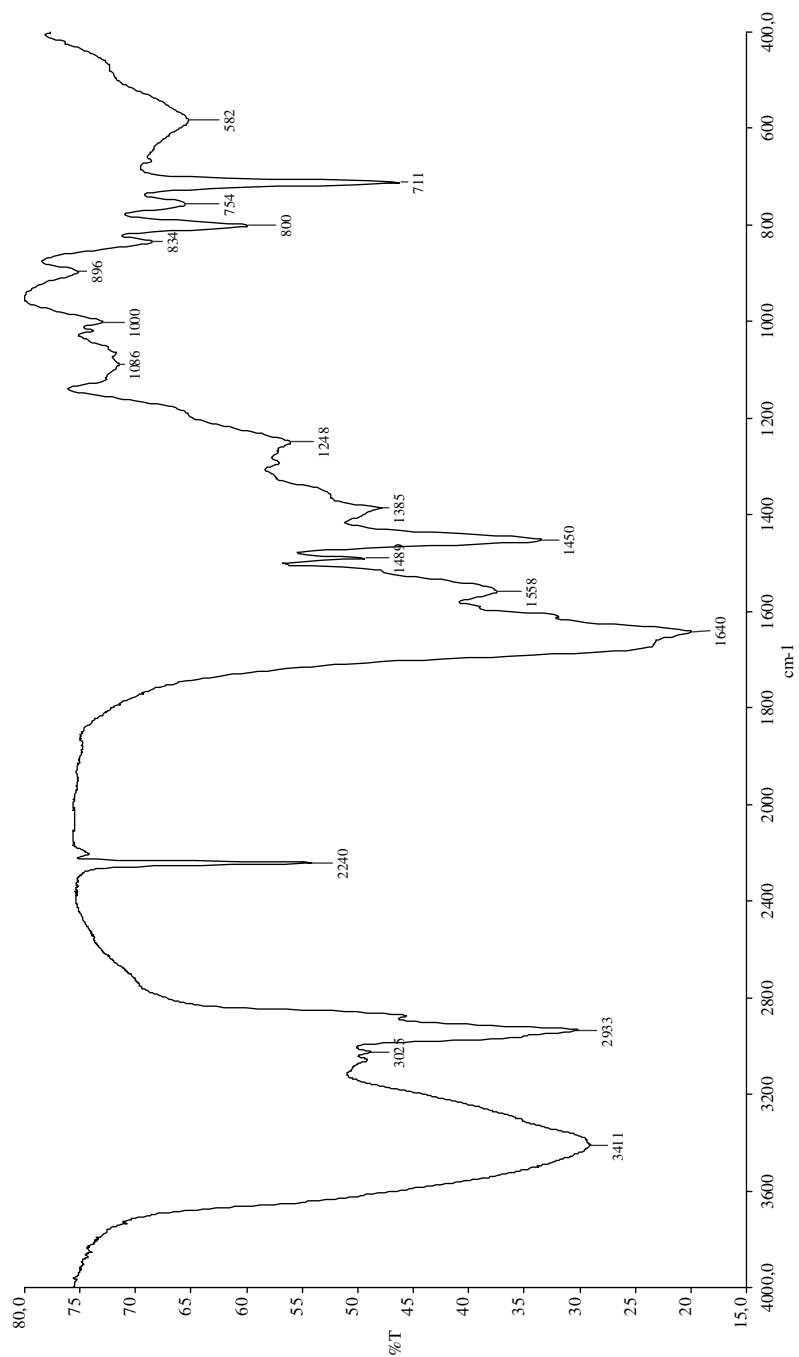


FIG. 6.39 – Espectro de infravermelho do copolímero ET07 (pastilha de KBr, resolução de 4cm⁻¹)

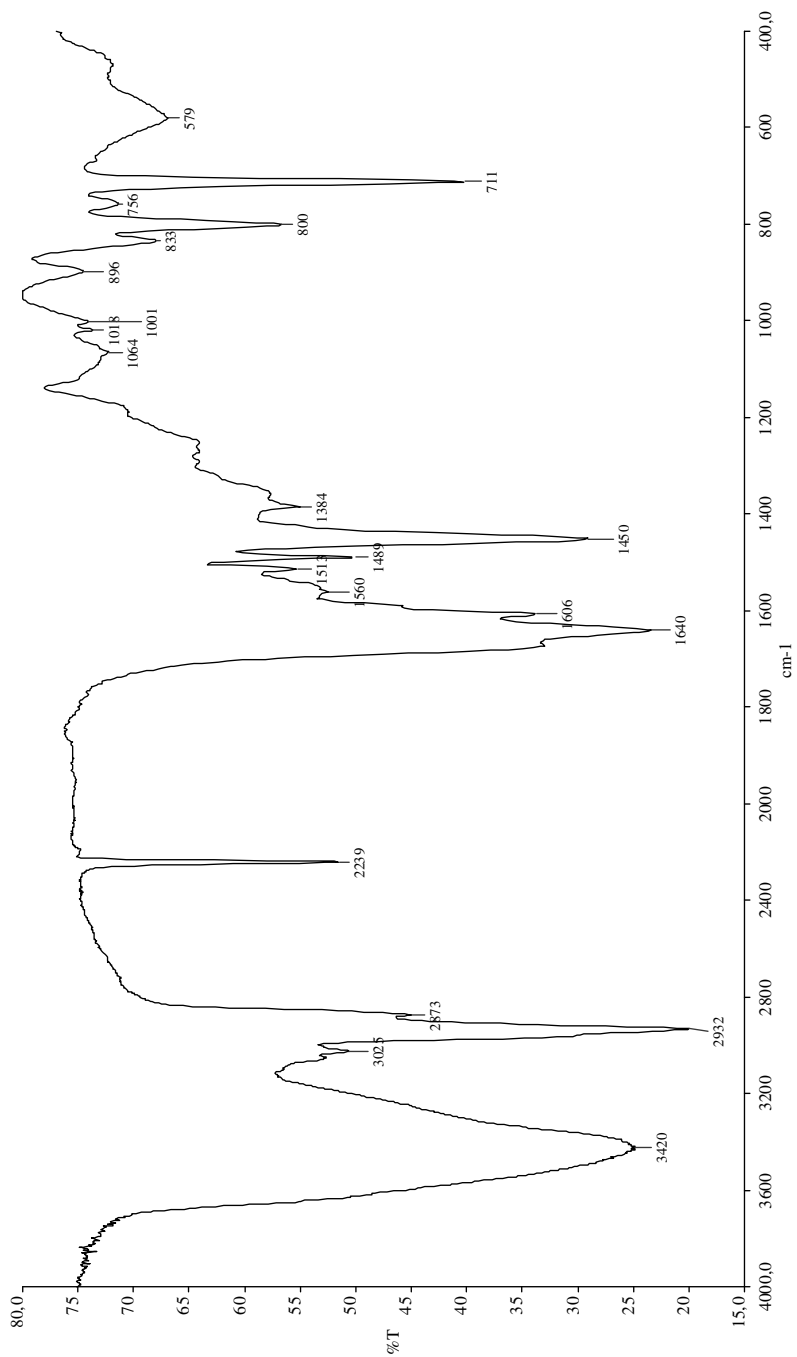


FIG. 6.40 – Espectro de infravermelho do copolímero ET08 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

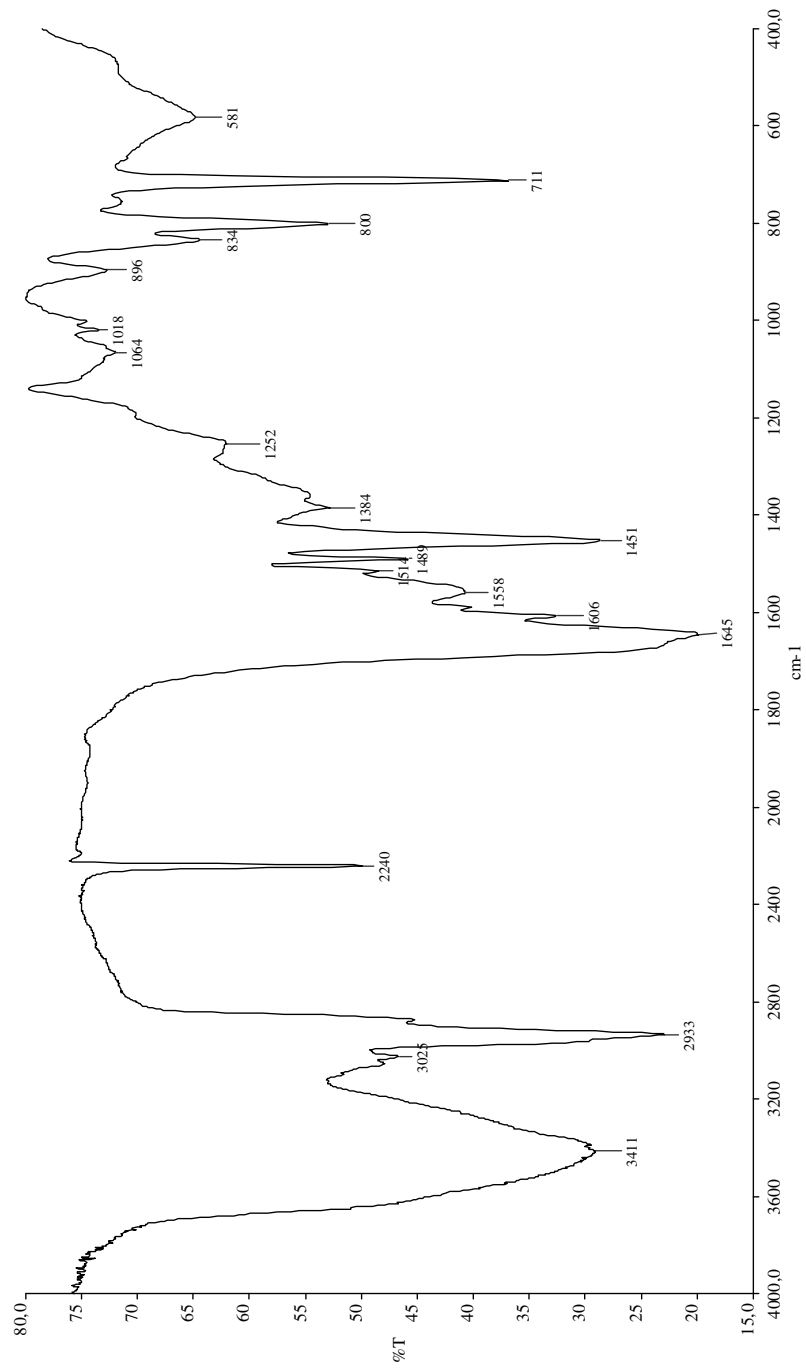


FIG. 6.41 – Espectro de infravermelho do copolímero ET09 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

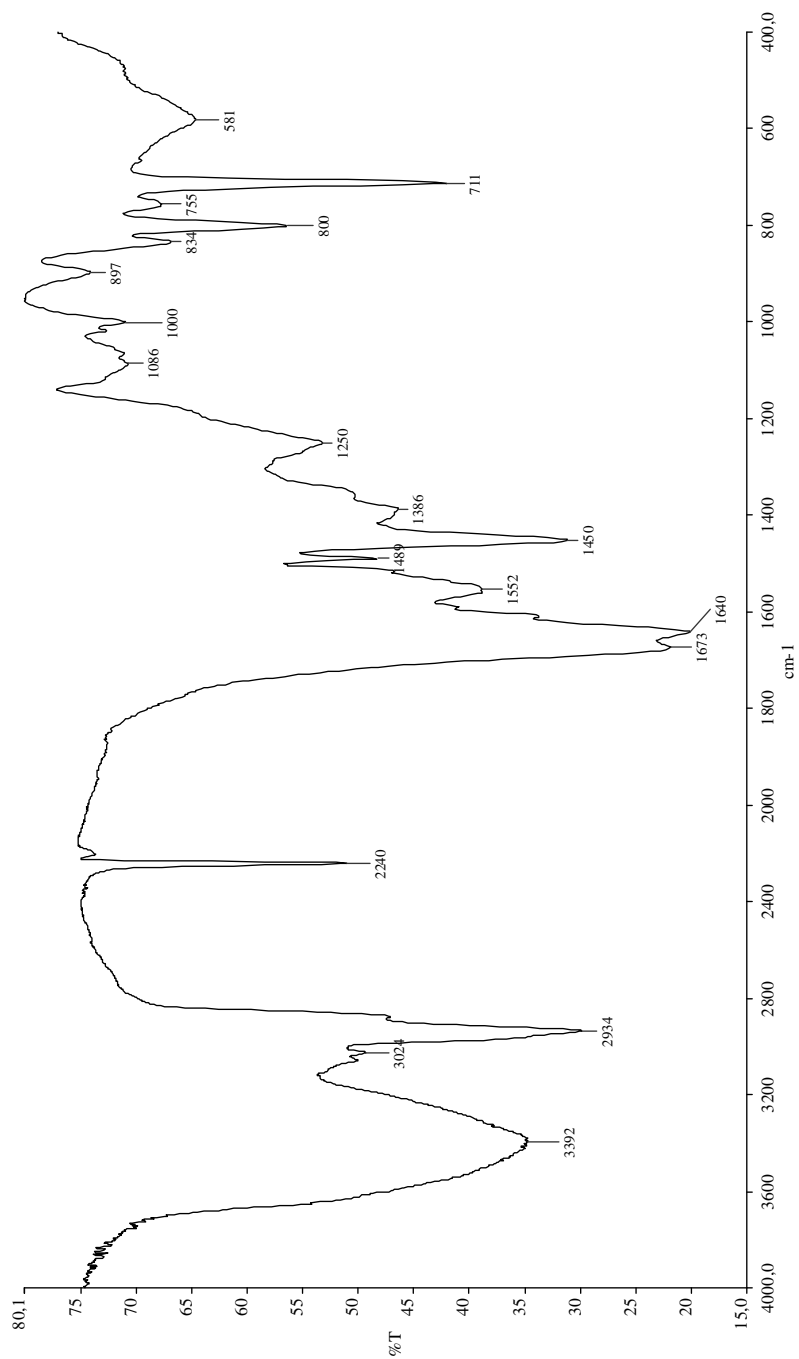


FIG. 6.42 – Espectro de infravermelho do copolímero ET10 (pastilha de KBr, resolução de 4cm⁻¹)

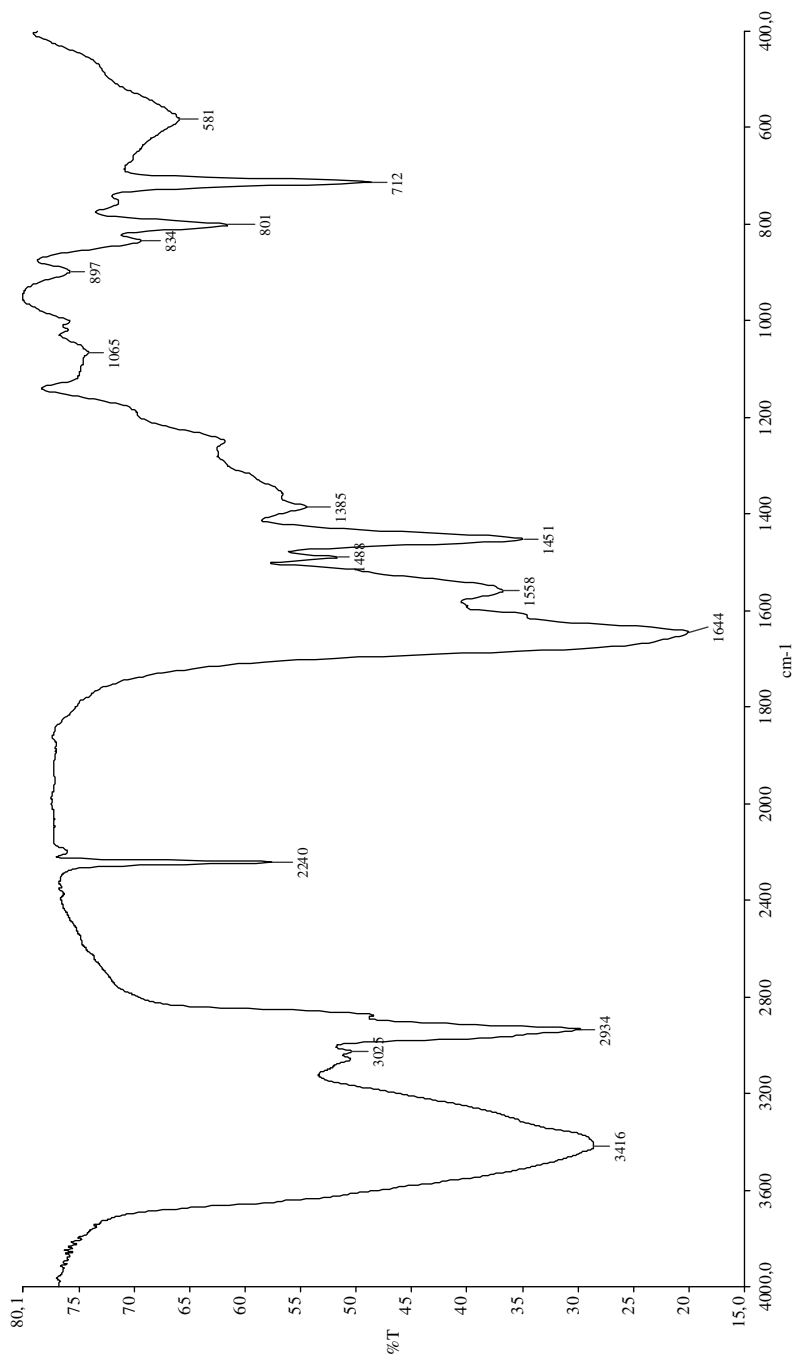


FIG. 6.43 – Espectro de infravermelho do copolímero ET11 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

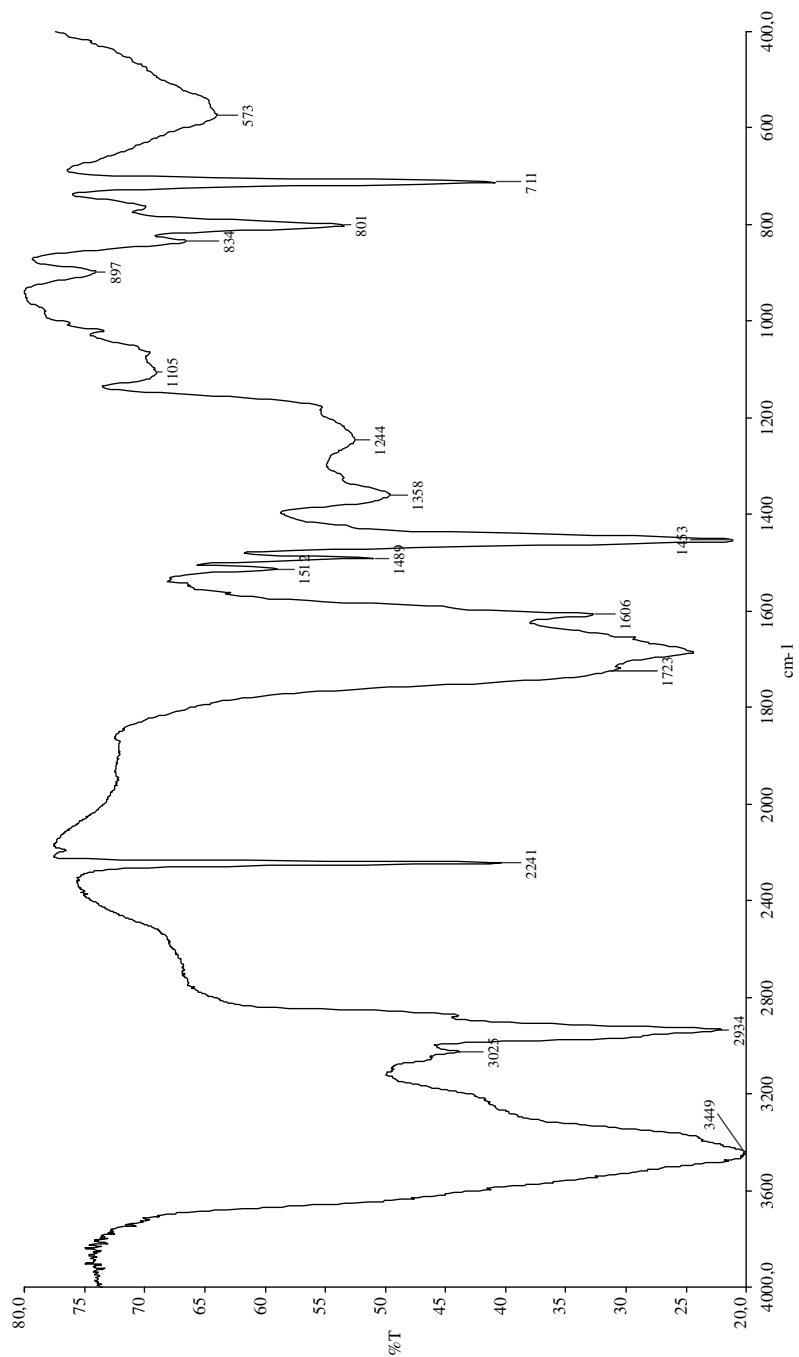


FIG. 6.44 – Espectro de infravermelho do copolímero HD01 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

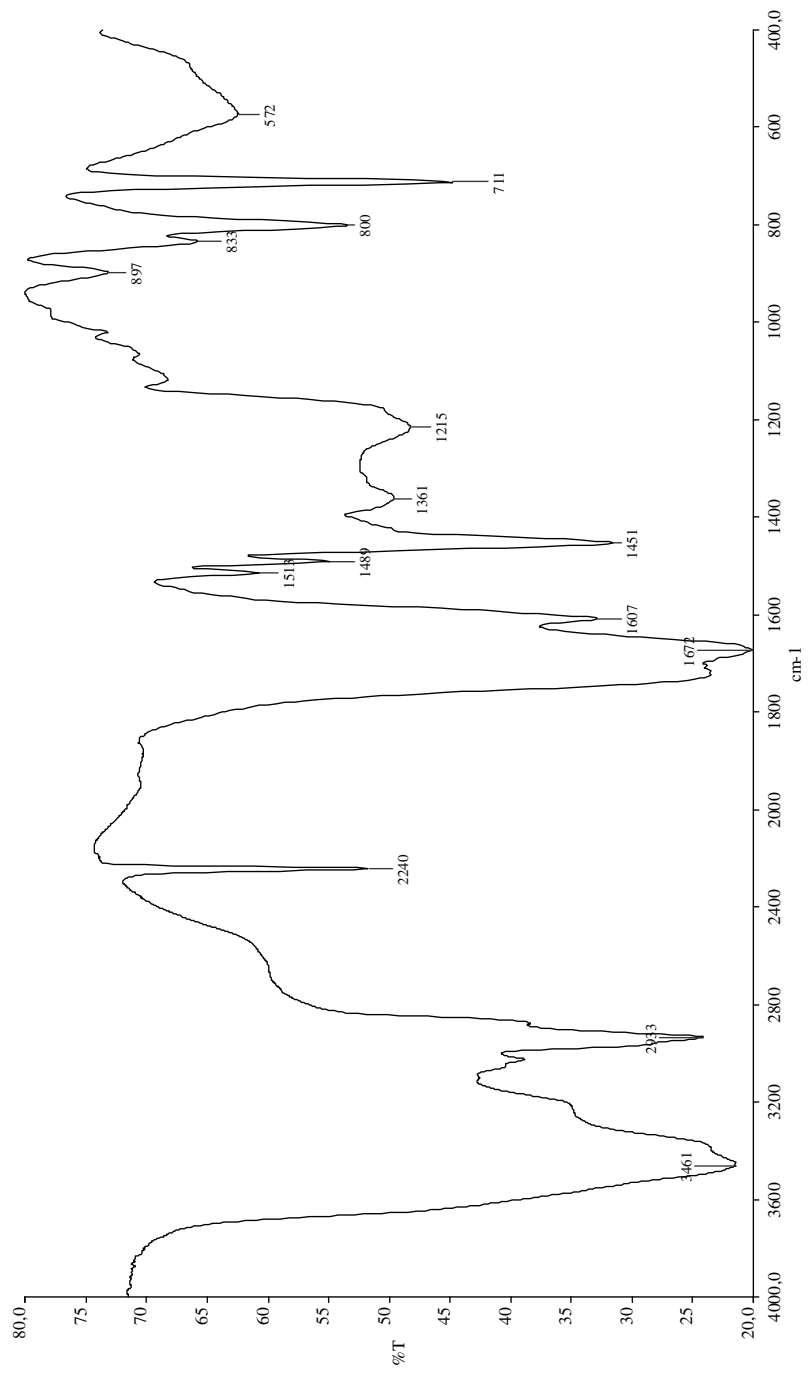


FIG. 6.45 – Espectro de infravermelho do copolímero HD02 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

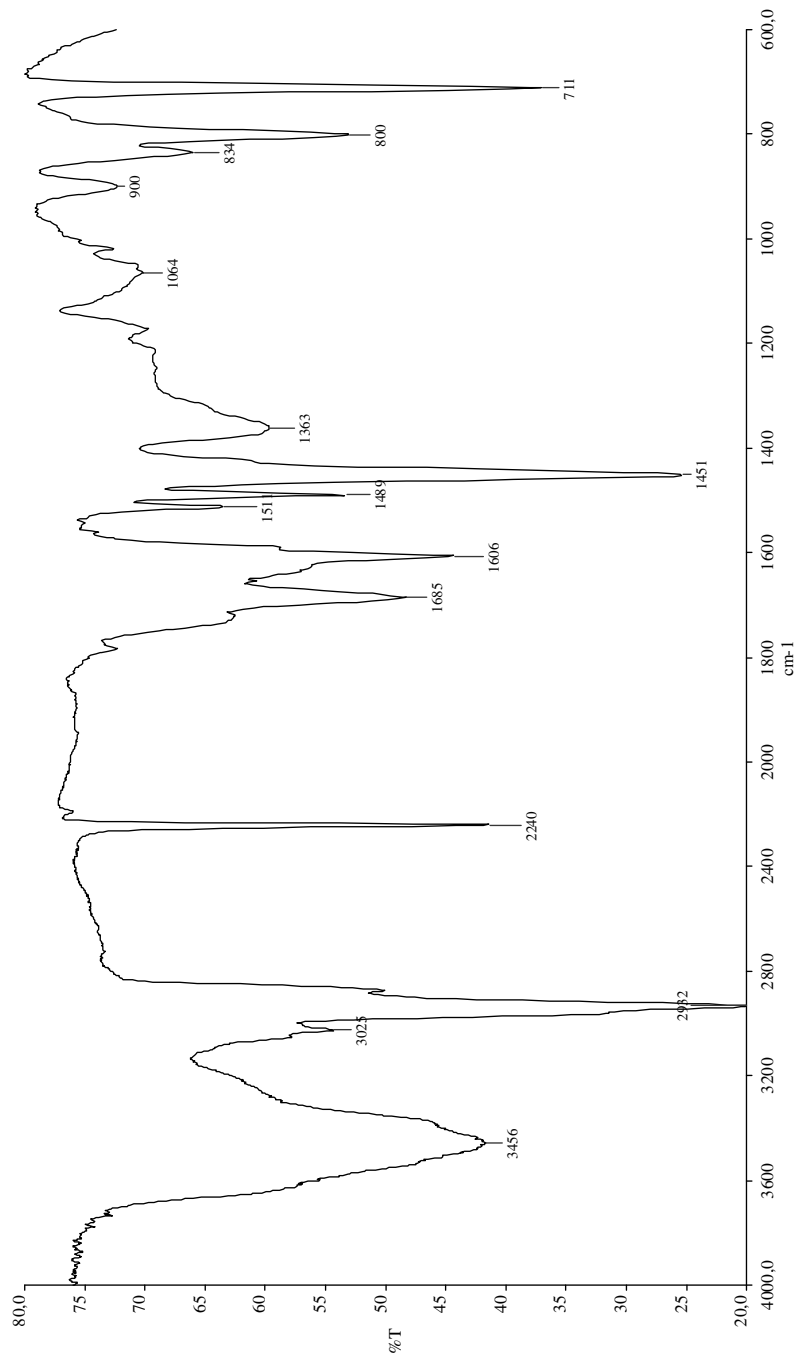


FIG. 6.46 – Espectro de infravermelho do copolímero HD03 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

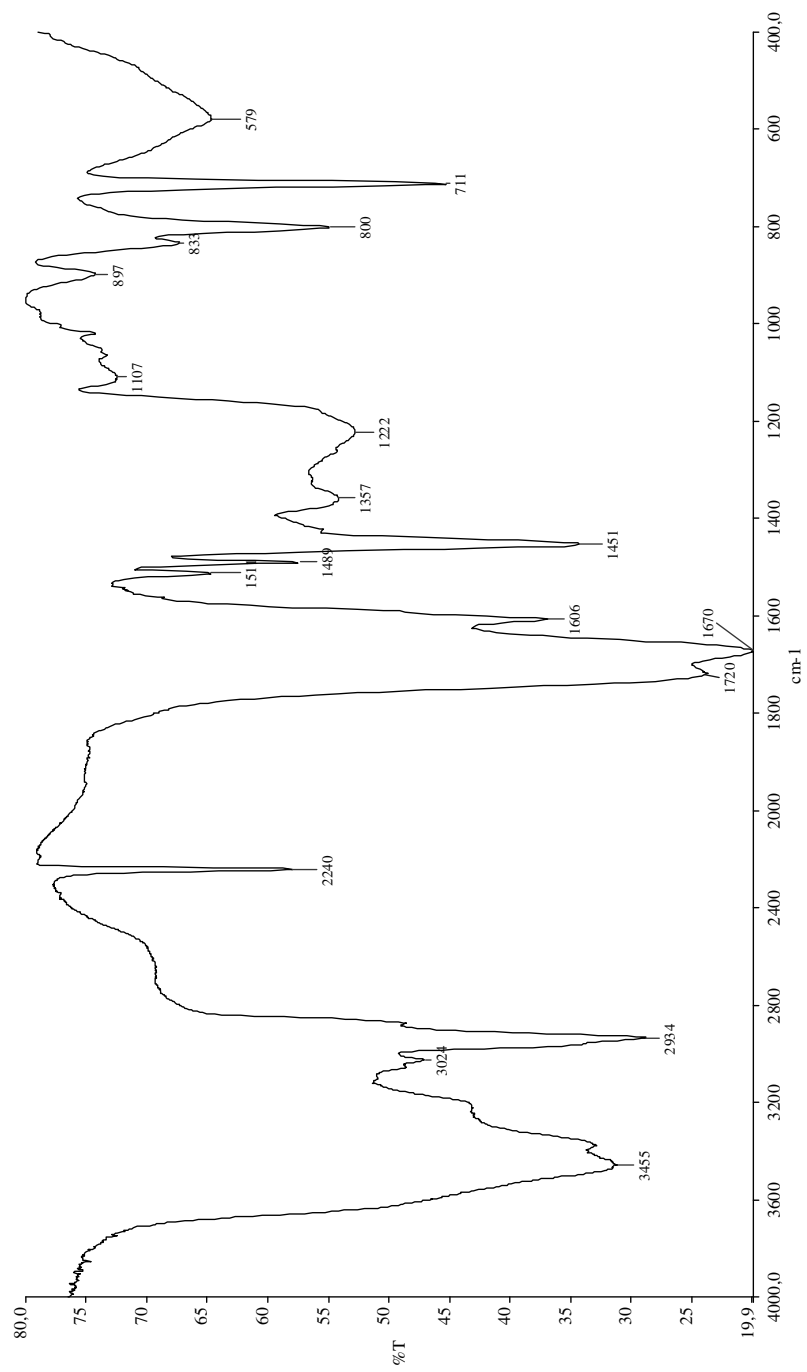


FIG. 6.47 – Espectro de infravermelho do copolímero HD04 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

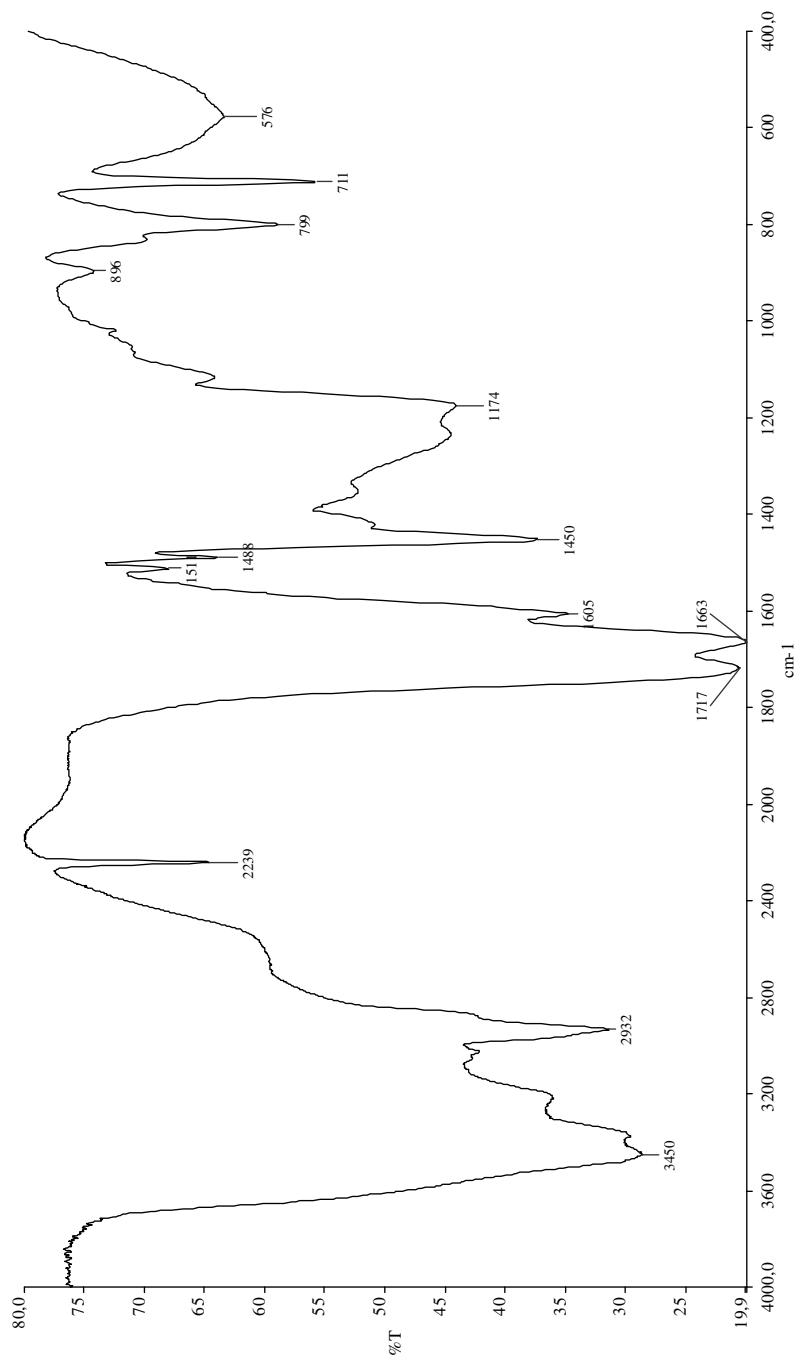


FIG. 6.48 – Espectro de infravermelho do copolímero HD05 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

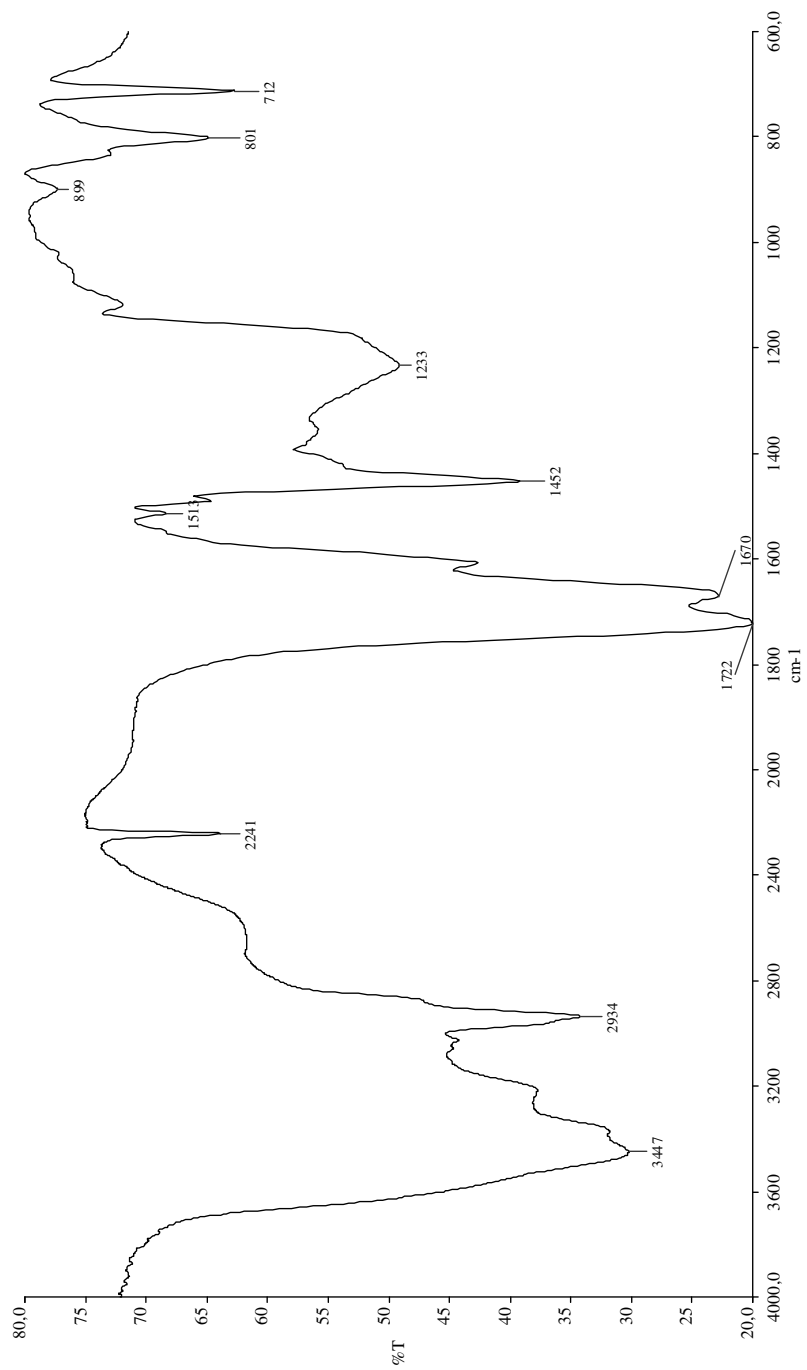


FIG. 6.49 – Espectro de infravermelho do copolímero HD06 (pastilha de KBr, resolução de 4cm⁻¹)

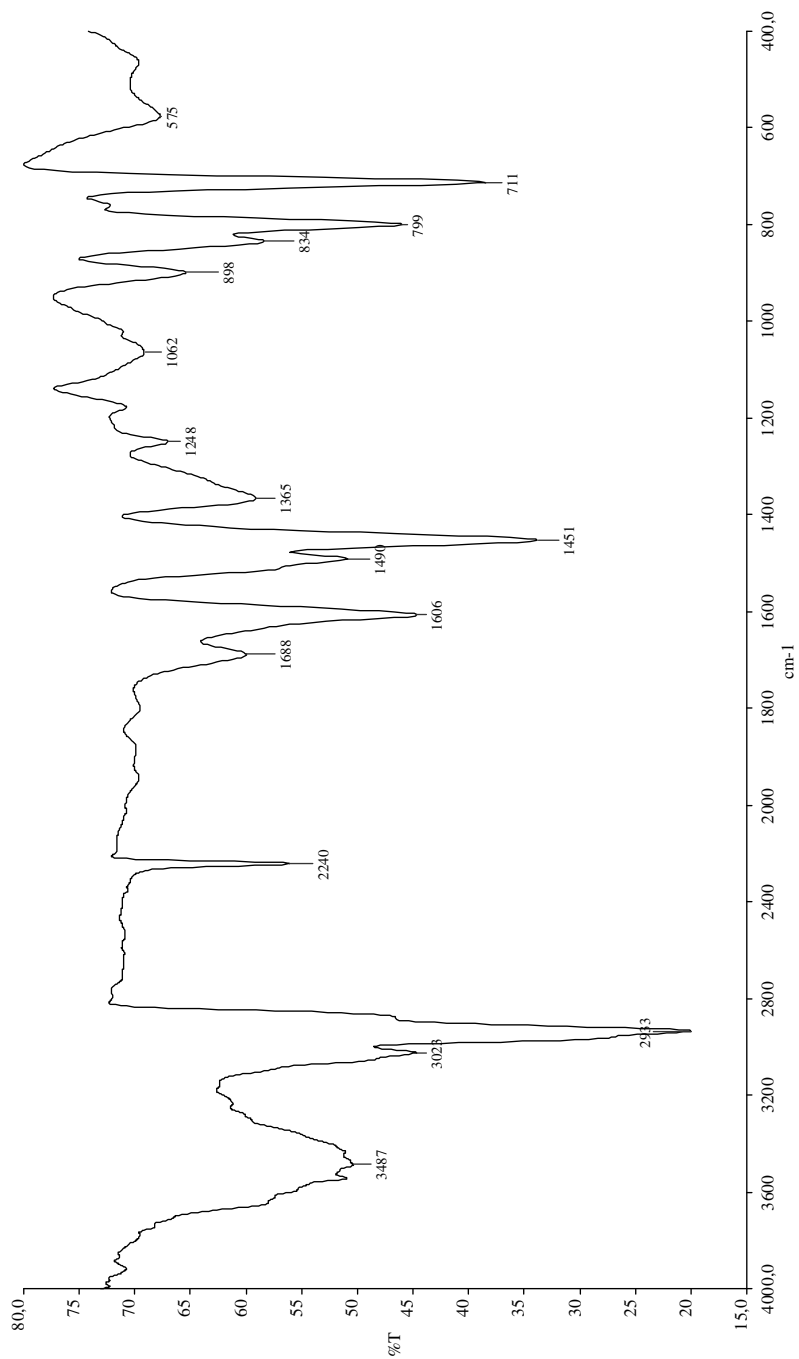


FIG. 6.50 – Espectro de infravermelho do copolímero HD07 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

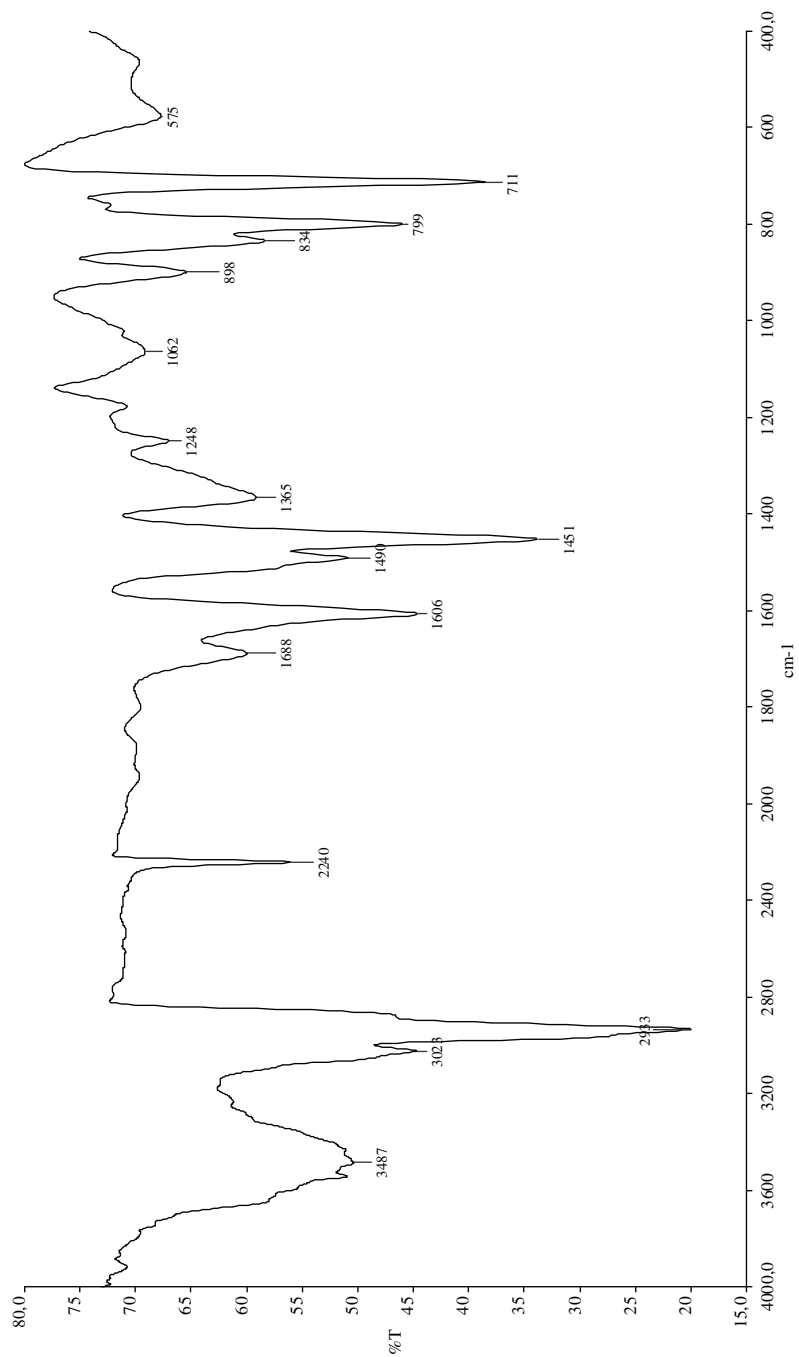


FIG. 6.51 – Espectro de infravermelho do copolímero HD08 (pastilha de KBr, resolução de 4cm⁻¹)

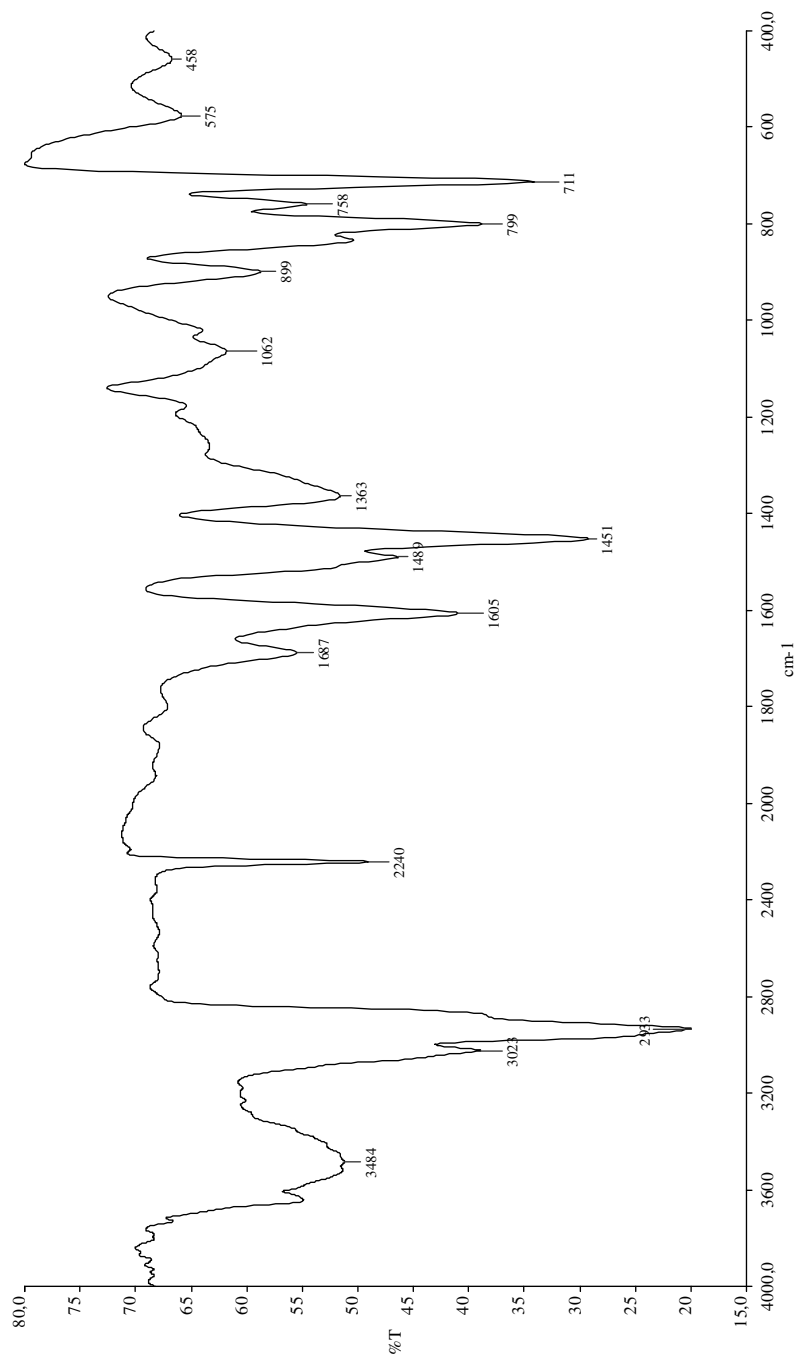


FIG. 6.52 – Espectro de infravermelho do copolímero HD09 (pastilha de KBr, resolução de 4cm^{-1})

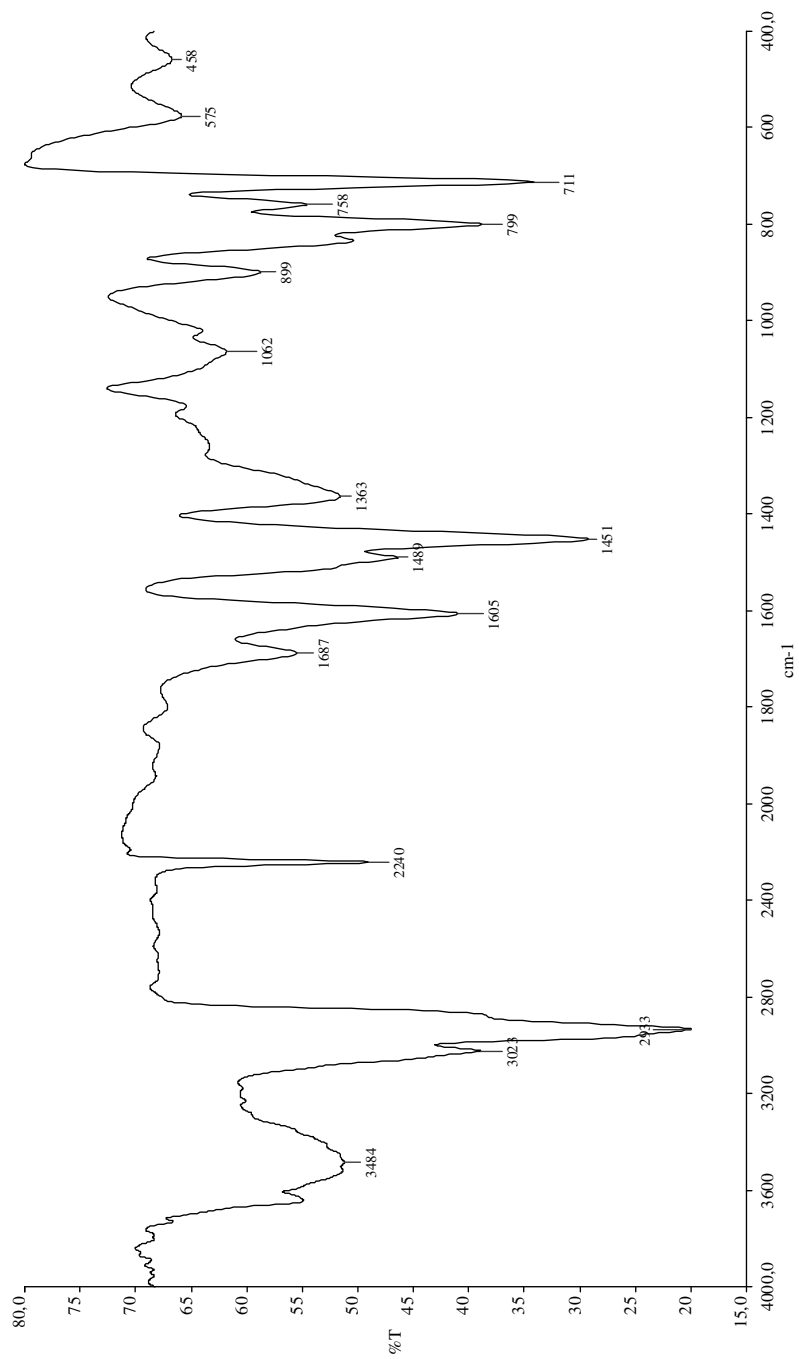


FIG. 6.53 – Espectro de infravermelho do copolímero HD10 (pastilha de KBr, resolução de 4cm⁻¹)

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)