



Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Centro de Tecnologia e Ciências
Instituto de Química
Programa de Pós-graduação em Química
Mestrado em Química

Marcelo Augusto Vieira de Souza

**Síntese, caracterização e avaliação de resinas fosforiladas na
remoção de Pb^{+2} de soluções aquosas.**

Rio de Janeiro

2008

Marcelo Augusto Vieira de Souza

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Síntese, caracterização e avaliação de resinas fosforiladas na remoção de Pb^{+2} de soluções aquosas.

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Claudio de Santa Maria

Rio de Janeiro

2008

Souza, Marcelo Augusto Vieira

Síntese, caracterização e avaliação de resinas fosforiladas na remoção de Pb^{+2} de soluções aquosas / Marcelo Augusto Vieira de Souza – 2008.

xvi, 82p.

Orientador: Luiz Claudio de Santa Maria

Tese (Mestrado) – Universidade do estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-graduação em Química.

1. Polímeros. 2. Resinas. 3. Chumbo – Extração. I. Santa Maria, Luiz Claudio. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em Química. III. Título.

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese.

Assinatura

Data

Marcelo Augusto Vieira de Souza

**Síntese, caracterização e avaliação de resinas fosforiladas na remoção
de Pb^{+2} de soluções aquosas.**

Tese apresentada, como requisito para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-graduação do Instituto de Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Ambiental.

Aprovado em _____

Banca examinadora: _____

Prof. Dr. Luiz Claudio de Santa Maria (Orientador)
Instituto de Química da UERJ

Profa. Dra. Marcia Christina Amorim Moreira Leite
Instituto de Química da UERJ

Profa. Dra. Viviane Gomes Teixeira
DEQUIM-ICE-UFRRJ

Rio de Janeiro

2008

DEDICATÓRIA

À minha mãe Ercia (em memória) por todos os valores morais que me ensinou,
por tudo que representou, representa e nunca deixará de representar em minha
vida.

AGRADECIMENTOS

Esta etapa da minha vida foi completada graças aos ensinamentos, colaboração, apoio e coleguismo das pessoas que, direta ou indiretamente, participaram da elaboração deste trabalho ao longo destes dois anos.

Agradeço assim

À minha mãe **Ercia** (em memória), meu pai **José Alfredo** e à minha irmã **Cristina**, pelo apoio e orientação durante todos os momentos da minha vida.

Ao meu filho **Giuseppe** pelo qual busco forças e incentivo para alcançar os objetivos.

Ao meu orientador **Prof. Luiz Claudio**, pela orientação, amizade, apoio e ensinamentos ao longo do desenvolvimento do trabalho.

À **Profª. Mônica** pelos esclarecimentos, orientação e amizade.

À amiga **Dolores** pela orientação no laboratório, carinho e amizade.

À amiga **Ângela** pela troca de idéias, cooperação e ajuda em diversos momentos.

Aos demais amigos do grupo de laboratório **Simone, Luciana, Adriana, Deborah, Caroline, Alexandre, Luiz, Maria Helena, Cláudio e Bárbara** pelas muitas horas de laboratório, pelo incentivo e compreensão durante todo este tempo.

Ao amigo **Leonardo Mendonça** pela valiosa e grande ajuda durante a elaboração dos gráficos da dissertação.

Aos amigos **Prof. Roberto, Carlos, Lenize, Lúcia, Tânia, Cristiane, Dayane, Pedro, João, Gisele, Rafael, Daniel, Camila, Soraia, Charles e Pedro Antônio** pelo incentivo, apoio e amizade.

Aos professores da pós-graduação pelos ensinamentos e cooperação.

À **Rita** pelas análises de FTIR e pela paciência durante as análises.

À **Lorna** pelas análises de TGA.

Ao **Prof. Sandro Amico** (Departamento de Materiais – UFRGS) pelas análises de TGA e FTIR.

À **Profª. Hui** (USP) pelas análises de MEV.

Ao **Prof. Denilson** (UFG) pelas análises de ASAP.

Ao **Prof. Hiram Araújo** (CEFETEQ-RJ) pela orientação, ensinamentos e amizade durante as análises de absorção atômica.

Aos funcionários do Instituto de Química pela ajuda prestada sempre que solicitado.

E a todos aqueles que, por descuido, não mencionei.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.).

Síntese, caracterização e avaliação de resinas fosforiladas na remoção de Pb^{2+} de soluções aquosas

Marcelo Augusto Vieira de Souza

Abril de 2008

Orientador: Prof. Luiz Claudio de Santa Maria

Neste trabalho, foram preparadas resinas contendo o grupo fosforila a partir de copolímeros de estireno e divinilbenzeno (Sty-DVB). Essas resinas foram preparadas com diferentes tipos de porosidade, aqui designadas como: baixa-, média- e alta porosidade. As resinas foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), área específica de poros, diâmetro e volume médio de poros por adsorção de nitrogênio, densidade aparente, grau de inchamento, termogravimetria, microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. O copolímero sintetizado de alta porosidade foi modificado com PCl_3 e $AlCl_3$ em diferentes condições de tempo, temperatura e razão molar P/Al. Os copolímeros assim fosforilados nas diferentes condições tiveram o teor de fósforo dosado por espectrofotometria para avaliar a extensão da modificação, sendo também caracterizadas por FTIR e termogravimetria. A resina de alta porosidade de maior percentual de fósforo incorporado foi obtida empregando-se o tempo de 15 horas, temperatura de $60^\circ C$ e razão molar P/Al = 1,5. Essas condições otimizadas de modificação foram empregadas para obtenção de resinas fosforiladas de baixa-, média- e alta porosidade em larga escala. Essas resinas foram caracterizadas por FTIR e termogravimetria. As extrações do íon chumbo (II), pelas resinas fosforiladas, foram conduzidas em sistema batelada, a partir de uma solução de nitrato de chumbo. Nesta etapa, parâmetros como tempo de contato, pH da solução e concentração do metal, foram avaliados. A maior capacidade de remoção do metal foi observada no tempo de contato de 30 minutos, pH da solução igual a 6 e concentração inicial do metal de 10 ppm.

Abstract of Dissertation presented to Programa de Pós-graduação em Química of Instituto de Química of Universidade do Estado do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.).

Synthesis, characterization and evaluation of phosphorylated resins on the Pb²⁺ removal from aqueous solutions

Marcelo Augusto Vieira de Souza

April 2008

Dissertation Supervisor: Prof. Luiz Claudio de Santa Maria

In this work, resins containing the phosphoryl group were prepared from synthesized styrene and divinylbenzene (Sty-DVB) copolymers. These copolymers were prepared with different kinds of porosity, designated as: low-, medium- and high porosity. These copolymers were characterized by infra-red spectrometry (FTIR), apparent density, specific area, swelling degree, termogravimetry (TG/DTG), optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). The synthesized high porosity copolymer was modified with PCl₃ and AlCl₃ under different conditions: reaction time, temperature and P/Al molar ratio. The P content of the modified copolymers was determined by spectrophotometry in order to evaluate the extension of the modification. The chemical modification was also analyzed by FTIR and termogravimetry. The high porosity resin modified with the highest content phosphorus was obtained by using the time of 15 hours, temperature of 60°C and P/Al molar ratio = 1,5. These best modification conditions were employed to obtain phosphorylated low-, medium- and high porosity resins in large scale. These resins were characterized by FTIR and termogravimetry. The extractions of lead(II) ion, by phosphorylated resins, were carried out in batch system from a lead nitrate aqueous solution. The efficiency of lead removal was evaluated varying some parameters, such as contact time, pH of the solution and metal concentration. The highest capacity of metal removal was attained under the contact time of 30 minutes, pH of the solution 6 and a 10 ppm metal initial concentration.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Bateria chumbo/óxido de chumbo (chumbo/ácido).....	6
Figura 2.2 - Estruturas de resinas trocadoras de íons.....	9
Figura 2.3 - Reações (1), (2) e (3) de fosforilação de resinas.....	18
Figura 2.4 - Curvas de remoção de U(VI) por resina $PS-DVB-(CH_2-P(O)(OH)_2)_n$ na faixa de pH 1-4.....	20
Figura 2.5 - Curvas de remoção de Th(IV) por resina $PS-DVB-(CH_2-P(O)(OH)_2)_n$ na faixa de pH 1-4.....	21
Figura 4.1 - Curva de calibração de chumbo (II).....	34
Figura 5.1 - Espectros de FTIR dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados de baixa- (RM1), alta- (RM2) e média porosidade (RM3).....	36
Figura 5.2 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do copolímero (Sty-DVB) de baixa porosidade (RM1) com aumento de (a) 500x e (b) 10000x.....	38
Figura 5.3 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do copolímero (Sty-DVB) de alta porosidade (RM2) com aumento de (a) 250x e (b) 10000x.....	38
Figura 5.4 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do copolímero (Sty-DVB) de média porosidade (RM3) com aumento de (a) 250x e (b) 10000x.....	39
Figura 5.5 - Curvas de TG (a) e DTG (b) dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados em atmosfera inerte.....	40
Figura 5.6 - Curvas de TG (a) e DTG (b) dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados em atmosfera oxidante.....	41

Figura 5.7 - Formação do eletrófilo $^+PCl_2$	43
Figura 5.8 - Reação de fosforilação.....	44
Figura 5.9 - Formação de grupos fosforila condensados.....	44
Figura 5.10 - Espectros de infravermelho do copolímero (Sty-DVB) de alta porosidade (RM2) e da resina após a fosforilação (M_2P_3-8).....	48
Figura 5.11 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do copolímero (Sty-DVB) de alta porosidade (a) e resina fosforilada de alta porosidade (b) no aumento de 5000x.....	49
Figura 5.12 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do copolímero (Sty-DVB) de alta porosidade (a) e resina fosforilada de alta porosidade (b) no aumento de 10000x.....	50
Figura 5.13 - Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do copolímero (Sty-DVB) de alta porosidade (a) e resina fosforilada de alta porosidade (b) no aumento de 5000x.....	50
Figura 5.14 - Espectro de EDS da resina fosforilada de alta porosidade (M_2P_3-8).....	51
Figura 5.15 - Curvas de TG (a) e DTG (b) do copolímero (Sty-DVB) de alta porosidade (RM2) e das resinas de alta porosidade com maior extensão de fosforilação (M_2P_3-2 , M_2P_3-6 e M_2P_3-8) em atmosfera de nitrogênio.....	52
Figura 5.16 - Curvas de TG (a) e DTG (b) do copolímero (Sty-DVB) de alta porosidade (RM2) e das resinas de alta porosidade com maior extensão de fosforilação (M_2P_3-2 , M_2P_3-6 e M_2P_3-8) em atmosfera oxidante (Ar).....	53
Figura 5.17 - Espectros de infravermelho do copolímero (Sty-DVB) de baixa porosidade (RM1) e da resina após a fosforilação (M_1P_3-8).....	56
Figura 5.18 - Espectros de infravermelho do copolímero (Sty-DVB) de alta porosidade (RM2) e da resina após a fosforilação (M_2P_3-8).....	56

Figura 5.19 - Espectros de infravermelho do copolímero (Sty-DVB) de média porosidade (RM3) e da resina após a fosforilação (M_3P_3-8).....	57
Figura 5.20 - Curvas de TG em atmosfera inerte dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados de baixa- (RM1), alta- (RM2) e média porosidade (RM3) (a) e das resinas fosforiladas em larga escala de baixa- (M_1P_3-8), alta- (M_2P_3-8) e média porosidade (M_3P_3-8) (b).....	58
Figura 5.21 - Curvas de DTG em atmosfera inerte dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados de baixa- (RM1), alta- (RM2) e média porosidade (RM3) (a) e das resinas fosforiladas em larga escala de baixa- (M_1P_3-8), alta- (M_2P_3-8) e média porosidade (M_3P_3-8) (b).....	58
Figura 5.22 - Curvas de TG em atmosfera oxidante dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados de baixa- (RM1), alta- (RM2) e média porosidade (RM3) (a) e das resinas fosforiladas em larga escala de baixa- (M_1P_3-8), alta- (M_2P_3-8) e média porosidade (M_3P_3-8) (b).....	60
Figura 5.23 - Curvas de DTG em atmosfera oxidante dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados de baixa- (RM1), alta- (RM2) e média porosidade (RM3) (a) e das resinas fosforiladas em larga escala de baixa- (M_1P_3-8), alta- (M_2P_3-8) e média porosidade (M_3P_3-8) (b).....	60
Figura 5.24 - Remoção de chumbo (II) pelas resinas fosforiladas com a variação do pH.....	63
Figura 5.25 - Reação de troca iônica para remoção de chumbo (II).....	64
Figura 5.26 - Quelação de chumbo (II).....	64
Figura 5.27 - Remoção de chumbo (II) pelas resinas fosforiladas com a variação da concentração inicial do metal.....	66
Figura 5.28 - Estudo da remoção de chumbo (II) pelas resinas fosforiladas com o tempo de extração.....	68
Figura 8.1 - Espectro de infravermelho da resina fosforilada de alta porosidade no tempo de 24 horas ($M_2 P_3 -1$).....	77

Figura 8.2 - Espectro de infravermelho da resina fosforilada de alta porosidade no tempo de 15 horas (M ₂ P ₃ -2).....	78
Figura 8.3 - Espectro de infravermelho da resina fosforilada de alta porosidade no tempo de 8 horas (M ₂ P ₃ -3).....	79
Figura 8.4 - Espectro de infravermelho da resina fosforilada de alta porosidade no tempo de 4 horas (M ₂ P ₃ - 4).....	80
Figura 8.5 - Espectro de infravermelho da resina fosforilada de alta porosidade na temperatura de 70°C (M ₂ P ₃ - 5).....	81
Figura 8.6 - Espectro de infravermelho da resina fosforilada de alta porosidade na temperatura de 60°C (M ₂ P ₃ - 6).....	82
Figura 8.7 - Espectro de infravermelho da resina fosforilada de alta porosidade na razão P/Al de 1/1.2 (M ₂ P ₃ - 7).....	83
Figura 8.8 - Espectro de infravermelho da resina fosforilada de alta porosidade na razão P/Al de 1/1.5 (M ₂ P ₃ - 8).....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Principais usos do chumbo e de seus compostos.....	5
Tabela 2.2 - Fórmulas estruturais dos grupos complexantes e valores de pH estudados na retenção de chumbo II.....	17
Tabela 4.1 - Reagentes e solventes utilizados.....	23
Tabela 5.1 - Assinalamento das principais absorções no FTIR dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados.....	36
Tabela 5.2 - Grau de inchamento em 1,2-dicloroetano dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados.....	36
Tabela 5.3 - Densidade aparente dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados.....	37
Tabela 5.4 - Área específica, diâmetro (Dm) e volume médio (Vp) de poros dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados RM1 e RM2.....	39
Tabela 5.5 - Resultados de termogravimetria dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados em atmosfera inerte.....	41
Tabela 5.6 - Resultados de termogravimetria dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados em atmosfera oxidante.....	42
Tabela 5.7 - Códigos das resinas fosforiladas na otimização do tempo de reação.....	45
Tabela 5.8 - Dosagem de P por espectrofotometria para a otimização do tempo de reação.....	45
Tabela 5.9 - Códigos das resinas fosforiladas na otimização da temperatura reacional.....	46

Tabela 5.10 - Dosagem de P por espectrofotometria para a otimização da temperatura reacional.....	46
Tabela 5.11 - Códigos das resinas fosforiladas na otimização da razão molar P/Al.....	47
Tabela 5.12 - Dosagem de P por espectrofotometria para a otimização da razão molar P/Al.....	47
Tabela 5.13 - Resultados de termogravimetria do copolímero (Sty-DVB) sintetizado de alta porosidade (RM2) e das resinas de alta porosidade com maior extensão de fosforilação (M_2P_3-2 , M_2P_3-6 e M_2P_3-8) em atmosfera de nitrogênio.....	52
Tabela 5.14 - Resultados de termogravimetria do copolímero (Sty-DVB) sintetizado de alta porosidade (RM2) e das resinas de alta porosidade com maior extensão de fosforilação (M_2P_3-2 , M_2P_3-6 e M_2P_3-8) em atmosfera oxidante (Ar).....	54
Tabela 5.15 - Dosagem de P por espectrofotometria das resinas fosforiladas de baixa-, média- e alta porosidade em larga escala.....	55
Tabela 5.16 - Resultados de termogravimetria dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados e das resinas fosforiladas em larga escala, em atmosfera inerte.....	59
Tabela 5.17 - Resultados de termogravimetria dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados e das resinas fosforiladas em larga escala, em atmosfera oxidante.....	61
Tabela 5.18 - Resultados da extração de chumbo (II) com a variação do pH.....	62
Tabela 5.19 - Extração de chumbo (II) com a variação da concentração inicial do metal.....	65
Tabela 5.20 - Extração de chumbo (II) com a variação do tempo de contato.....	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASAP	Analisador de área específica dos poros
CEFETEQ	Centro Federal de Educação Tecnológica de Química
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DTG	Termogravimetria diferencial
DVB	Divinilbenzeno
EDS	Espectrometria de energia dispersiva de raios-x
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia óptica
PS	Poliestireno
RM1	Resina microporosa reticulada STY-DVB
RM2	Resina macroporosa reticulada STY-DVB
RM3	Resina mesoporosa reticulada STY-DVB
STY-DVB	Estireno-divinilbenzeno
Td	Temperatura de decomposição
TGA	Termogravimetria
Mod.	Modelo

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1	Poluição	2
2.2	Chumbo	4
2.3	Resinas com aplicação na remoção de metais	7
2.4	Resinas com aplicação na remoção de chumbo	14
3	OBJETIVOS	22
4	MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1	Produtos químicos	23
4.2	Equipamentos utilizados	24
4.3	Síntese do copolímero reticulado de estireno-divinilbenzeno (STY-DVB)	25
4.4	Caracterização das resinas	25
4.4.1	<u>Determinação do grau de inchamento</u>	26
4.4.2	<u>Determinação da densidade aparente</u>	26
4.4.3	<u>Espectrofotometria na região do infravermelho</u>	27
4.4.4	<u>Microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura</u>	27
4.4.5	<u>Termogravimetria (TG)</u>	27
4.5	Otimização das condições reacionais para a reação de modificação das resinas reticuladas STY-DVB por fosforilação	28
4.6	Dosagem de fósforo por espectrofotometria	29
4.6.1	<u>Curva de calibração no espectrofotômetro</u>	29
4.6.2	<u>Determinação do teor de fósforo total (digestão da amostra)</u>	29
4.7	Fosforilação em larga escala dos copolímeros de STY-DVB	30
4.8	Remoção de chumbo(II) de soluções aquosas pelas resinas reticuladas fosforiladas	31
4.8.1	<u>Estudo da influência do pH na remoção de chumbo(II)</u>	31
4.8.2	<u>Estudo da influência da concentração na remoção de chumbo(II)</u>	32
4.8.3	<u>Estudo da influência do tempo de extração na remoção de chumbo(II)</u>	32
4.8.4	<u>Análise por espectrometria de absorção atômica</u>	33
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	34

5.1	Caracterização dos copolímeros sintetizados de STY-DVB.....	34
5.2	Otimização das condições reacionais de fosforilação.....	41
5.3	Caracterização das resinas reticuladas macroporosas fosforiladas.....	46
5.4	Fosforilação em larga escala dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados.....	53
5.5	Caracterização das resinas reticuladas fosforiladas em larga escala.....	53
5.6	Avaliação das resinas reticuladas fosforiladas na remoção de chumbo.....	59
5.6.1	<u>Influência do pH na remoção de chumbo(II).....</u>	60
5.6.2	<u>Influência da concentração na remoção de chumbo(II).....</u>	63
5.6.3	<u>Influência do tempo de extração na remoção de chumbo(II).....</u>	65
6	CONCLUSÃO.....	67
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	68
8	ANEXO.....	74

1. INTRODUÇÃO

O planeta Terra possui mais água do que qualquer outra substância em sua estrutura. Os oceanos compõem cerca de 70% da superfície da Terra e os continentes ocupam o restante, ou seja, quase 2/3 do planeta são cobertos de água. No entanto, da água existente, 97% são salgadas (mares e oceanos), impróprias para beber e para serem usadas em processos industriais; 1,75% está congelada na Antártica, na região do pólo Norte e em outras geleiras; 1,243% está no subsolo. O restante, 0,007%, é de água doce dos rios, lagoas e lagos, boa para ser usada.

A água doce, essencial à sobrevivência humana, está se tornando uma mercadoria cada vez mais escassa e de alto valor. O Brasil, detentor de um terço das reservas de água doce do planeta, necessita, mais do que nunca, conscientizar a sua população da preservação e da administração correta de tais recursos (Semads, 2001a).

O homem utiliza a água para atender suas necessidades domésticas, agrícolas e industriais, assim como meio de transporte e destino de resíduos. A contaminação da água pode ter origem no campo, nas cidades e nas indústrias. No entanto, a principal e mais perigosa fonte de contaminação é composta pelas indústrias que lançam seus resíduos nas águas (MACEDO, 2002).

As indústrias são responsáveis pelo descarte nas águas de vários tipos de efluentes industriais. Entre os despejos mais poluentes estão os elementos e as substâncias tóxicas como chumbo, cromo, selênio, mercúrio, arsênio, cádmio, agrotóxicos, benzeno, tolueno, cianetos, nitratos, óleos e graxas (Semads, 2001a).

Grandes quantidades de lixo e de esgotos, além de vários tipos de efluentes industriais, são lançadas nas águas dos rios das grandes cidades do planeta. Dessa forma, o homem vem promovendo uma das formas de poluição mais preocupantes, que é a poluição das águas dos rios, onde seus efeitos já estão sendo detectados por toda a população (Semads, 2001a).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Poluição

A poluição pode ser definida como uma alteração indesejável nas características físicas, químicas ou biológicas do ambiente natural, causadas ou não pela atividade humana. Nesse caso, a poluição resulta da liberação de poluentes no ambiente. Outra definição para poluição diz que é o resultado da degradação da qualidade ambiental resultante das atividades que, diretamente ou indiretamente, prejudiquem a saúde, a segurança e o bem estar da população; criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; afetem desfavoravelmente a biota, as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente (Daintith, 1996; Bueno, 1999).

A poluição pode interferir em diversos processos naturais, através de modificações na concentração de nutrientes dissolvidos na água, na demanda de oxigênio, na qualidade de matéria orgânica particulada presente na água, na presença de inibidores de reações bioquímicas do metabolismo, de substâncias tóxicas em potencial, do aumento de calor etc.

Nesse contexto, poluente é toda substância ou agente físico que provoca, direta ou indiretamente, qualquer alteração ou efeito adverso no ambiente (ecossistema ou saúde humana). Mesmo que inicialmente uma substância não seja considerada um poluente, mas ao ser lançada em um ambiente que não possua capacidade de assimilá-la, tal substância passará a ser um poluente. Existem poluentes que podem ser convertidos em produtos não perigosos, através de processos naturais, e não provocam prejuízos permanentes se forem dispersos ou tratados, são os chamados poluentes biodegradáveis. Por outro lado, metais pesados, pesticidas como DDT, entre outras substâncias, que eventualmente se acumulam no ambiente e que são passíveis de bioacumulação pela cadeia alimentar, são chamados de poluentes não-biodegradáveis (Daintith, 1996; Bueno, 1999).

Dentre os poluentes não-biodegradáveis, os metais pesados constituem um grupo que deve receber atenção especial, devido ao seu efeito danoso ao ambiente, incluindo a espécie humana. Por não serem biodegradáveis, estes metais retêm seu potencial de dano por períodos de tempo indefinidos. O termo tem sido aplicado a elementos que não são necessariamente metais, mas apresentam estas características. Incluem-se antimônio (Sb), arsênio (As), berílio (Be), bismuto (Bi), chumbo (Pb), cobalto (Co), cobre (Cu), germânio (Ge), mercúrio (Hg), níquel (Ni), prata (Ag), selênio (Se), zinco (Zn) (Bueno, 1999).

A contaminação por metais pesados é um dos problemas ambientais mais preocupantes. Isso se deve à complexidade dos fatores envolvidos, já que o comportamento e a toxicidade de um elemento irão depender do ambiente em que este se encontra. Diferentes espécies do metal podem ser formadas em função do meio e apresentar mobilidade e biodisponibilidade particulares, que dificultarão a previsão do impacto de sua presença naquele ambiente. Alguns organismos, tais como as lagoas e caranguejos, são capazes de absorver e imobilizar os poluentes, fazendo com que os efeitos da contaminação sejam retardados. Conseqüentemente, quando se manifestam, tais efeitos já não são mais associados com a causa em função da defasagem de tempo. Portanto, o conhecimento do sistema ambiental é de fundamental importância para o entendimento do processo de contaminação por metais pesados (Förestner, 1986; Lacerda *et al.*, 1999).

Mesmo em concentrações reduzidas, os cátions de metais pesados, uma vez lançados em um corpo receptor, como por exemplo, em rios, mares e lagoas, ao atingirem as águas de um estuário sofrem o efeito denominado de Amplificação Biológica. Esse efeito ocorre em virtude desses compostos não integrarem o ciclo metabólico dos organismos vivos, sendo neles armazenados e, em conseqüência, sua concentração é extraordinariamente ampliada nos tecidos dos seres vivos que integram a cadeia alimentar do ecossistema (Förestner, 1986; Lacerda *et al.*, 1999).

Os metais pesados ocorrem no ambiente aquático sob diversas formas: em solução na forma iônica ou na forma de complexos solúveis orgânicos ou inorgânicos; formando ou ficando retidos nas partículas coloidais minerais ou orgânicas; ficando retidos no sedimento; ou incorporados à biota (FEEMA, 1992).

A interconversão entre essas diferentes formas é dependente, principalmente, das condições de pH, força iônica, temperatura, da presença de ligantes disponíveis, da velocidade das correntezas e da atividade biológica. Portanto, uma diminuição na velocidade de fluxo favorece a sedimentação, enquanto um pH elevado e uma maior força iônica induzem a precipitação (Meynburg *et al.*, 1995).

Dessa forma, a avaliação real da qualidade da água apresenta algumas dificuldades, pois a quantidade de metal solúvel não corresponde, obrigatoriamente, às verdadeiras proporções de contaminação (Atanassova, 1995).

O meio mais usual de contaminação por metais pesados é através da descarga de efluentes não tratados em rios ou lagos. Assim, fez-se necessário o estabelecimento de normas para o lançamento de efluentes. Os valores máximos permitidos de metais pesados que podem

estar em um determinado efluente foram estabelecidos, em 1986, pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA).

Dentre os principais metais pesados contaminantes, o chumbo é considerado um dos poluentes mais perigosos, mesmo quando a fonte de contaminação não é muito expressiva. Tal perigo se deve à alta toxicidade que pequenas quantidades desse metal oferecem, sendo responsáveis por sérios riscos para o ambiente (FEEMA, 1992).

Chumbo

O chumbo é um metal tóxico, denso, macio, maleável e mau condutor de eletricidade. Apresenta coloração branco-azulada quando recentemente cortado, porém adquire coloração acinzentada quando exposto ao ar. É usado na construção civil, baterias de ácido, em munição, proteção contra raios-X, e forma parte de ligas metálicas para a produção de soldas, fusíveis, revestimentos de cabos elétricos, materiais antifricção, metais de tipografia etc. Os arseniados de chumbo são empregados em grandes quantidades como inseticidas para a proteção dos cultivos. Apresenta densidade relativa de 11,4 a 16°C. Os estados de oxidação que este metal pode apresentar são 2 e 4.

O chumbo raramente é encontrado no seu estado elementar. O mineral de chumbo mais comum é o sulfeto denominado de galena (com 86,6% deste metal). Outros minerais de importância comercial são o carbonato (cerusita) e o sulfato (anglesita), que são mais raros. Geralmente, é encontrado associado a minerais de zinco, prata e, em maior abundância, de cobre. Também é encontrado chumbo em vários minerais de urânio e de tório, já que é formado diretamente da desintegração radioativa desses radioisótopos.

As espécies aquosas mais comuns são Pb^{2+} , hidróxidos e carbonatos complexos. O chumbo em águas pode ser oriundo de descargas industriais, de minas ou da dissolução do chumbo de instalações constituídas por esse metal.

A contaminação por chumbo é provocada pelos vários usos desse metal e de seus compostos (Tabela 2.1).

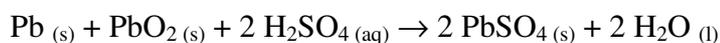
Tabela 2.1 Principais usos do chumbo e de seus compostos (Filho, 1988; Gellert *et al.*, 1993; Pulido *et al.*, 1988).

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

A utilização de chumbo em baterias é bastante relevante. Essas baterias apresentam a característica de envolver em ambos os eletrodos o mesmo elemento químico, o chumbo. Os principais tipos de baterias chumbo/ácido são as automotivas, industriais e seladas, com um predomínio marcante das primeiras. As automotivas são usadas em veículos, em geral, para alimentar os sistemas de partida, iluminação e ignição.

As baterias de chumbo representam sério risco ao meio ambiente. Contudo, a grande maioria dessas baterias já é recolhida pelos fabricantes nacionais para recuperar o chumbo nelas contido, uma vez que o Brasil não dispõe de minas desse metal e o seu preço é relativamente alto no mercado internacional. O maior problema está no método de recuperação empregado pelas empresas, já que é, quase sempre, inadequado. O método mais usado ainda é o pirometalúrgico, em vez do eletroidrometalúrgico, o que leva à contaminação da atmosfera com óxidos de enxofre (SO_x) e com chumbo particulado.

A Figura 2.1 ilustra uma bateria de chumbo/ácido. A reação global ocorrida apresenta somente sulfato de chumbo e água como produtos:



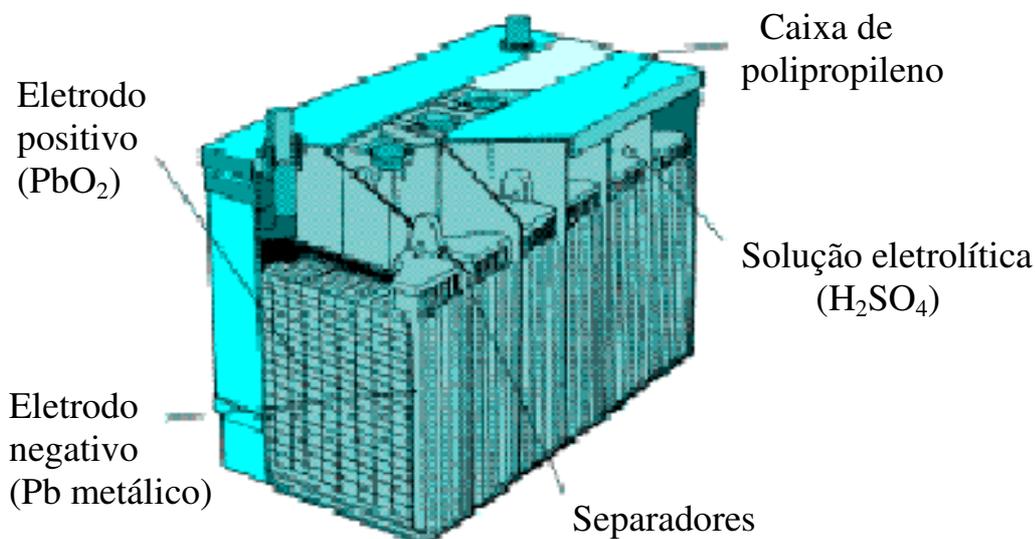


Figura 2.1 Bateria chumbo/óxido de chumbo (chumbo/ácido).

Os efeitos da exposição ao chumbo para o ser humano são diversos e danosos, tais como: perturbação da biossíntese da hemoglobina e anemia, aumento da pressão sanguínea, danos aos rins, abortos, alterações no sistema nervoso, danos ao cérebro, diminuição da fertilidade do homem através de danos na produção de esperma, diminuição da aprendizagem em crianças, modificações no comportamento das crianças, como agressão, impulsividade e hipersensibilidade.

O processo de absorção do chumbo proveniente de fontes ambientais depende da quantidade do metal nas portas de entrada do organismo vivo, do seu estado físico e químico, além de ser influenciado por fatores relacionados ao hospedeiro, como idade, estado fisiológico, condição nutricional e, possivelmente, fatores genéticos.

Uma vez absorvido, a distribuição do chumbo no organismo humano ocorre de maneira similar, independente da via de absorção (ATSDR, 1993; WHO, 1995).

A carga corpórea de um agente químico particular constitui a quantidade total desse agente encontrado no organismo. A distribuição do chumbo no organismo depende inicialmente da taxa de distribuição, através do fluxo sanguíneo, para vários órgãos e tecidos.

O chumbo é distribuído entre os tecidos moles (sangue, fígado, rins, entre outros) e rígidos (ossos e dentes). Os ossos podem ser adversamente afetados pelo chumbo, mas também servem como os maiores reservatórios do elemento no organismo.

A distribuição do chumbo não ocorre de forma homogênea no organismo, apresentando diferentes tempos de meia-vida em alguns compartimentos. O sangue foi considerado o mais lábil, com uma meia-vida de cerca de 36 dias. Os ossos, compartimento bastante estável, apresentam uma meia-vida de aproximadamente 27 anos. O metal nos tecidos moles apresenta uma meia-vida de cerca de 40 dias (ATSDR, 1993; WHO, 1995).

O chumbo é eliminado do organismo pela urina e fezes (excreção biliar). Contudo, sob condições de exposição constante a baixas concentrações, sua excreção urinária é de aproximadamente 70% da dose absorvida. Há relatos de que cerca de 60% do chumbo absorvido é retido pelo organismo e 40% é excretado (WHO, 1995).

2.3 Resinas com aplicação na remoção de metais

Atualmente, um dos problemas mais sérios que afetam o meio ambiente é a poluição química de natureza orgânica ou inorgânica, decorrente dos despejos industriais. Alguns metais pesados são substâncias altamente tóxicas e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes existentes. As formas em que os metais se encontram em solução determinam o tratamento específico a ser escolhido ou a adaptação de um tratamento convencional.

Em 1934, foi descoberto que alguns polímeros sintéticos contendo um grande número de grupos ionogênicos podiam ser empregados como resinas trocadoras de íons que podem ser consideradas como sistemas de gel dispersos. O meio de dispersão é usualmente água e a porção dispersa é o polímero tridimensional da resina trocadora de íons, de origem orgânica. Algumas unidades monoméricas (como divinilbenzeno) formam ligações cruzadas (reticulação) entre as cadeias poliméricas, originando uma matriz tridimensional. Essas unidades tornam as cadeias poliméricas mais rígidas. A matriz somente expande (incha) quando está em contato com um solvente adequado (solvatante). Esta expansão é controlada especialmente pelo caráter, número e comprimento das ligações cruzadas e pela interação polímero-solvente (Alexandratos & Crick, 1996; Rabelo, 1993).

Os trocadores iônicos orgânicos são usados há muitos anos em laboratórios e indústrias para a remoção de íons em água potável ou em águas de caldeira e na purificação de substâncias orgânicas e inorgânicas. Esses materiais consistem de polímeros reticulados contendo grupos funcionais que são responsáveis pelas propriedades de troca-iônica. Esses grupos funcionais são introduzidos na matriz polimérica por meio de reações químicas, ou

presentes originalmente nos monômeros empregados na síntese do polímero (Cortina *et al.*, 1998; Lieser, 1979).

Um importante aspecto na diferenciação de resinas trocadoras de íons de outros tipos de géis é a presença de grupos funcionais (chamados ionogênicos). Os grupos ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{N}^+\text{R}_3$ etc.) são ligados à matriz polimérica. O processo de troca iônica ocorre entre os íons em solução aquosa e os grupos funcionais presentes na matriz.

A troca iônica é regida pelos seguintes princípios:

- ❖ O processo é reversível (com raras exceções);
- ❖ As reações de troca ocorrem baseadas no princípio da eletroneutralidade. O número de milimols de um íon extraído, absorvido por uma resina trocadora, deve ser igual ao número de milimols do íon trocado, liberado pela mesma.

Resinas trocadoras de íons podem ser empregadas em vários campos da química. A principal aplicação é na separação quantitativa de misturas iônicas complexas. No entanto, apresentam relevante aplicabilidade na detecção microquímica de elementos. Adicionalmente, esses materiais podem atuar como catalisadores em diversos tipos de reação, tais como alquilação e esterificação (Morgado, 1999).

Atualmente, os trocadores de íons mais utilizados são polímeros orgânicos sintéticos na forma de resinas derivadas do estireno, divinilbenzeno, ou ácido acrílico e metacrílico (Figura 2.2).

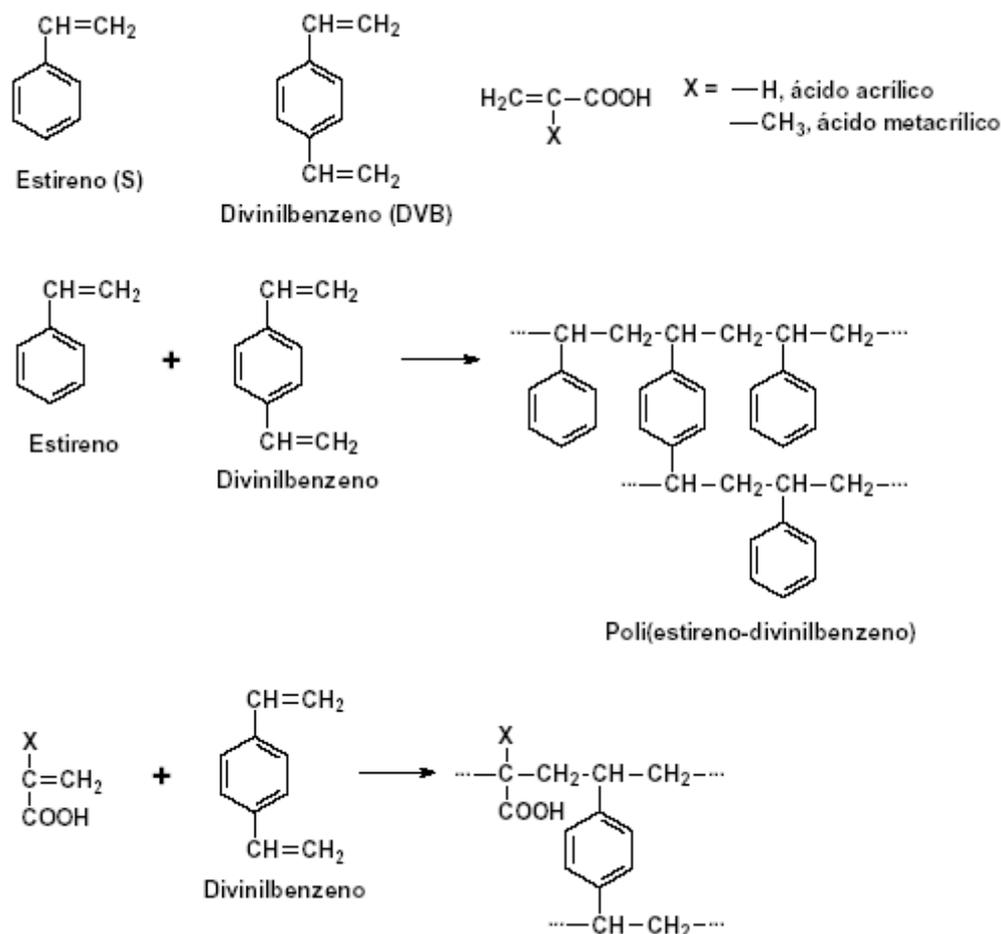


Figura 2.2 Estruturas de resinas trocadoras de íons (Seader, 1998).

A maioria das resinas trocadoras de íons disponíveis comercialmente tem suas matrizes à base de estireno, sendo o divinilbenzeno (DVB) o principal agente formador de ligações cruzadas. O uso do estireno se justifica, pois esse monômero confere ao material as principais características necessárias à sua utilização como matriz que são:

- i) obtenção de resinas comerciais, na forma de pequenas esferas, com elevado grau de pureza, boa estabilidade mecânica e propriedades físicas definidas;
- ii) matriz polimérica cuja estrutura alifática é inerte e, portanto, pouco suscetível à degradação;
- iii) fácil funcionalização devido à elevada reatividade dos anéis aromáticos frente a reações de substituição eletrofílica.

O interesse em polímeros contendo grupos complexantes cresceu muito nas últimas duas décadas, devido aos usos específicos de tais polímeros em separações seletivas de íons metálicos de soluções.

Resinas quelantes são polímeros que incorporam grupos quelantes por ligação covalente. Nas resinas de troca iônica, têm-se grupos trocadores presos em um ponto do polímero. Nos polímeros reticulados, têm-se ligantes presos em duas ou mais posições da rede polimérica. Nos polímeros lineares, os ligantes ficam pendentes formando grupos quelantes intramolecular ou intermolecular (Alexandratos & Crick, 1996). Uma resina quelante é um sólido orgânico contendo grupos ativos, os quais são capazes de interagir com íons metálicos formando ligações coordenadas. A sorção de muitos íons metálicos pelas resinas quelantes é direcionada para a formação de complexos.

A principal característica das resinas quelantes é a sua alta seletividade em relação à separação de determinados íons. A separação seletiva de íons metálicos em nível de traços de matrizes complexas é muito importante no âmbito do monitoramento ambiental, exploração geoquímica e desenvolvimento de materiais de maior pureza.

Uma resina de troca iônica remove o metal pela troca com um íon, tal como H^+ (resina trocadora catiônica) ou Cl^- (resina trocadora aniônica), enquanto uma resina quelante remove o metal através da formação de um complexo. Esse polímero saturado de metal pode ser regenerado pela passagem de uma solução apropriada através do mesmo, obtendo-se uma solução contendo o metal extraído (Alexandratos & Crick, 1996).

A seletividade do polímero quelante refere-se à sua preferência por um íon metálico diante de um outro, sendo que a consideração mais importante é a constante de estabilidade comparativa. Uma pequena diferença na constante de estabilidade do complexo entre o ligante do polímero e íons metálicos diferentes possibilita a adsorção de um íon particular pelo polímero sob condições específicas. A capacidade do ligante para complexar um íon metálico não é somente uma função da interação intrínseca ligante-íon, mas também uma função do pH da solução (Alexandratos & Crick, 1996).

A alta seletividade das resinas quelantes por íons particulares é a principal justificativa pelo emprego desses materiais. Assim sendo, na mineração ou nas situações de poluição, onde um íon precioso ou tóxico encontra-se em pequena proporção em uma mistura de íons, esse íon particular pode ser recuperado por meio de resinas, onde a energia e o material necessário para o processo são de baixo custo (Alexandratos & Crick, 1996; Arshady & Ledwith, 1983).

Partículas esféricas de resinas quelantes podem ser preparadas por copolimerização em suspensão aquosa desses monômeros. Essa é a técnica de polimerização mais eficiente empregada na indústria para a produção de resinas de troca-iônica. Nessa técnica, a fase orgânica (constituída de monômeros, agente de reticulação e iniciador) é dispersa sob a forma

de gotas em uma fase aquosa contendo estabilizadores de suspensão, que evitam a coalescência das gotas monoméricas (Arshady & Ledwith, 1983).

Copolímeros são polímeros que contêm dois ou mais tipos de unidades repetitivas na cadeia polimérica. A copolimerização permite preparar materiais com propriedades diferentes de qualquer dos homopolímeros preparados com os mesmos monômeros em separado, adicionando-se assim outra dimensão à tecnologia.

A copolimerização ocorre por diversos mecanismos, dentre os quais um dos mais importantes é o radicalar, isto é, via radicais livres. Primeiramente, há a geração de radicais oriundos do iniciador e, em seguida, há a formação de radicais livres resultantes da adição à dupla ligação dos monômeros. Trata-se de um exemplo de polimerização em cadeia. A polimerização *via* radical livre é o resultado dos processos cinéticos: iniciação, propagação, terminação e transferência de cadeia (Morrinson & Boyd, 1973).

A presença de pequena quantidade de um iniciador é necessária para a reação de polimerização *via* radicais livres. Entre os iniciadores mais utilizados, destacam-se diversos peróxidos orgânicos, como o peróxido de benzoíla, que, após cisão termolítica, formam radicais livres. Esses radicais se adicionam aos monômeros e originam outros radicais livres. Esses reagem também, por adição, com outras moléculas de monômero produzindo novos radicais ainda maiores e assim sucessivamente (propagação da cadeia polimérica). Em cada passo da propagação, o consumo de um radical é acompanhado pela formação de um novo e maior radical. A cadeia reacional termina pela ocorrência de passos de combinação ou desproporcionamento de dois radicais. A interrupção do crescimento da cadeia polimérica se dá também por meio de reações de transferência (Morrinson & Boyd, 1973).

Copolímeros reticulados esféricos e porosos podem ser utilizados como adsorventes poliméricos para purificar substâncias orgânicas, como catalisadores nas reações de alquilação, na extração em fase sólida, na absorção de vapores orgânicos e no tratamento de água entre outras aplicações. Entre os principais adsorventes poliméricos utilizados estão os copolímeros de estireno-divinilbenzeno (Sty-DVB) que são um dos mais importantes devido à sua estabilidade hidrolítica e à simplicidade de síntese, que permite obter materiais com características físicas adequadas ao processo de adsorção (Morrinson & Boyd, 1973).

A formação da estrutura porosa de copolímeros de Sty-DVB é acentuadamente influenciada pelas condições de síntese: características do agente formador do poro, grau de diluição dos monômeros, teor do agente de reticulação, temperatura etc. As propriedades de inchamento das resinas produzidas dependem do tipo de estrutura porosa formada (Rabelo & Coutinho, 1994).

Os suportes mais empregados são copolímeros reticulados, obtidos por polimerização em suspensão iniciada *via* radicais livres. Essa técnica permite o controle da morfologia e do tamanho de partícula e ainda da porosidade do suporte polimérico. Esses fatores são determinantes para o aumento da velocidade de retenção. No entanto, não só a morfologia é fator determinante para a obtenção de um suporte adequado a uma boa separação. O grupamento funcional deve ser escolhido de forma a apresentar boa seletividade frente à espécie de interesse, o que normalmente é oferecido por grupos complexantes (Takeda *et al.*, 1986; Thakur *et al.*, 1993; Teixeira *et al.*, 2004).

A capacidade de formar complexos, propriedade mais importante de uma resina quelante, é função da natureza e número de grupos funcionais, do grau de reticulação da matriz polimérica e da configuração desses grupos (Coutinho *et al.*, 1999).

As resinas com capacidade complexante podem ser obtidas por impregnação do copolímero com um agente complexante, ou pela imobilização química de um grupo complexante na rede polimérica (Teixeira *et al.*, 2004).

Copolímeros à base de estireno e divinilbenzeno foram utilizados como suportes poliméricos precursores de resinas de troca iônica a partir da década de 40. Devido à facilidade de introdução de diversos grupos iônicos nos anéis aromáticos da estrutura polimérica, as aplicações científicas e tecnológicas avançaram, sendo ainda base para síntese de novas resinas quelantes. Pérolas de poliestireno reticuladas com divinilbenzeno, preparadas por polimerização em suspensão, são muito usadas para imobilizar ligantes devido à sua versatilidade química e à facilidade com que suas propriedades físicas podem ser variadas. O anel aromático das unidades estireno é transformado em uma grande variedade de estruturas químicas e as propriedades físicas da rede podem ser controladas pela quantidade de agente reticulador presente e pela porosidade do material (Rabelo, 1993; Alexandratos & Crick, 1996).

Na polimerização em suspensão para obtenção de pérolas porosas, a fase orgânica (constituída de uma mistura de monômeros, de iniciador e de uma mistura de diluentes orgânicos) é dispersa por meio de agitação mecânica, sob a forma de gotas esféricas em uma fase aquosa. Durante a polimerização, ocorre separação de fases, originando uma fase rica em polímero e outra rica em diluente. No decorrer do processo de polimerização, o polímero precipita na forma de aglomerados de microesferas. Em seguida, ocorre a ligação das microesferas pela polimerização das moléculas de monômero residuais. A estrutura morfológica formada depende da afinidade termodinâmica do diluente pelo copolímero. Se o diluente apresentar afinidade pelo copolímero, na etapa de separação de fases, as cadeias

poliméricas e os núcleos se tornam menos emaranhados e, conseqüentemente, as microesferas mais solvatadas se apresentam menos compactadas, originando um maior número de poros de tamanho pequeno. Com a diminuição do poder solvatante do diluente, nesta etapa de separação de fases, as cadeias se tornam menos inchadas e mais emaranhadas, originando microesferas mais compactas, aumentando o espaço entre os aglomerados de microesferas, o que origina poros grandes (Cardoso *et al.*, 2004).

Duas classes principais de copolímeros reticulados, classificados segundo o tipo de porosidade, destacam-se como suportes poliméricos. São os copolímeros do tipo gel e os macroporosos (Teixeira *et al.*, 2004).

Nos copolímeros do tipo gel, a porosidade deve-se somente à distância entre as cadeias poliméricas, quando o gel é inchado em presença de um solvente. No estado seco, esses materiais praticamente não apresentam porosidade, devido ao colapso da rede polimérica após a retirada do solvente (Teixeira *et al.*, 2004).

Os copolímeros macroporosos constituem uma segunda classe de suportes reticulados onde, em adição à porosidade gel, encontra-se uma porosidade permanente, independente da capacidade de inchamento do copolímero. Ao contrário da resina do tipo gel, que se apresenta como uma fase polimérica contínua, as resinas macroporosas apresentam canais entre aglomerados de microesferas, distribuídos aleatoriamente pela estrutura da resina (Kun & Kunin, 1964; Kunin *et al.*, 1962).

A porosidade, o grau de ligações cruzadas e o tamanho das partículas do suporte influenciam diretamente a velocidade da reação de extração do metal, já que se trata de um processo controlado pela difusão da solução iônica através da matriz polimérica. Esses parâmetros afetarão não somente a velocidade de extração de espécies iônicas, como também as reações de modificação do copolímero, bem como a distribuição dos grupos quelantes na estrutura polimérica (Teixeira *et al.*, 2004).

As principais rotas sintéticas para preparação de copolímeros quelantes são a copolimerização de monômeros funcionalizados, a reação das ligações duplas residuais de um polímero com um monômero funcionalizado e a copolimerização de monômeros inertes, seguidas da reação de modificação química do copolímero (Teixeira *et al.*, 2004).

2.4 Resinas com aplicação na remoção de chumbo

Para a separação e remoção de chumbo de soluções aquosas, vários são os métodos utilizados. Os mais frequentes são a precipitação, a extração líquido-líquido, o uso de membranas, de resinas de troca iônica e de resinas quelantes. Estas últimas podem ser empregadas na remoção de chumbo de sistemas complexos (Teixeira *et al.*, 2004).

Dentre as resinas utilizadas para remoção de chumbo, destacam-se as de troca aniônica, catiônica e resinas quelantes. Estas últimas são empregadas frequentemente para remover e isolar chumbo de elementos de transição (Aguiar & Novaes, 2002).

As resinas trocadoras de íons catiônicas (R-H, ou R-Na) usadas na remoção de chumbo, são compostas por uma matriz orgânica polimérica (R), de caráter forte (ácido sulfônico) ou de caráter fraco (ácido carboxílico), onde -H, ou -Na, é o cátion inorgânico relevante na troca (Morgado, 1999).

As resinas trocadoras de íons aniônicas são resinas sintéticas do tipo fenol-formaldeído e do grupo do poliestireno, as quais são tornadas aniônicas pela introdução na molécula polimérica de grupos amino básicos (aniônicos). A técnica de remoção de chumbo por resinas aniônicas é empregada na determinação desse elemento em materiais geológicos, amostras biológicas e produtos industriais (Morgado, 1999).

Os polímeros quelantes mais frequentemente empregados para o isolamento de chumbo de matrizes complexas como materiais geológicos, biológicos e industriais são resinas contendo o grupo iminodiacetato (Chelex[®] 100, Dovex[®] A-1 e Wofatit[®] MC 50) (Riley & Taylor, 1968).

Chelex[®] 100 é um suporte utilizado desde 1968 para remoção de chumbo, quando Riley e Taylor estudaram seu uso na pré-concentração de metais-traço em água do mar. Trata-se de um copolímero de estireno e divinilbenzeno contendo grupos iminodiacetato. Essa resina, no entanto, apresenta baixa seletividade, adsorvendo parcialmente metais alcalino-terrosos, normalmente, presentes em várias matrizes, em altas concentrações. Um outro comportamento indesejável é a variação de volume das pérolas dessa resina em função do íon a ela associado (Riley & Taylor, 1968).

A resina comercial Chelamina, que contém um grupo pentamino como ligante, também vem sendo usada na separação conjunta de chumbo II e outros elementos, sem apresentar as variações de volume ocorridas com a resina Chelex 100 (Vasconcelos & Leal, 1997).

Não só suportes poliméricos à base de estireno e divinilbenzeno vêm sendo usados para a imobilização de grupos complexantes. Menstasti sintetizou uma resina de poliditiocarbamato por meio da condensação entre polietilenoimina e poli[metileno(polifenil-isocianato)] com posterior funcionalização, usando dissulfeto de carbono em presença de amônia concentrada. Essa resina apresentou uma capacidade de 0,195 mmol de chumbo II g⁻¹ e seu maior inconveniente foi a necessidade de se empregar ácidos concentrados ou agentes oxidantes para a eluição dos cátions retidos (Teixeira *et al.*, 2004).

Várias combinações de ligantes e suportes podem ser feitas com o objetivo de se obter um material com boas características para a remoção de chumbo de soluções aquosas. Tais características são, principalmente, seletividade, alta capacidade de complexação e facilidade de eluição. Para se obter um suporte adequado deve-se, então, considerar certos critérios quanto à escolha do grupo complexante e do suporte.

Quanto ao grupo complexante, há uma tendência em se optar por ligantes que apresentem grupos doadores de elétrons fracos, ou seja, bases moles. Esse tipo de base sofre reações mais seletivas que as bases duras, que possuem átomos com forte tendência a doar seus elétrons, como é o caso dos ligantes contendo oxigênio. Os ligantes moles que mais se destacam são aqueles que contêm átomos de enxofre como doadores de elétrons. Esses ligantes apresentam boa seletividade em relação aos metais pesados, principalmente no que se refere aos cátions de maior tamanho e mais facilmente polarizáveis, como é o caso dos metais nobres, mercúrio e chumbo (último elemento do grupo IVA) (Greenwood & Earnshaw, 1994; Tronchimczuk *et al.*, 2001).

Suportes poliméricos como copolímeros à base de estireno e divinilbenzeno contendo grupos fosforados em sua estrutura podem ser empregados para remoção de chumbo de soluções aquosas.

Vale ressaltar que a modificação química de suportes poliméricos é uma técnica bastante utilizada para adequar a resina a uma finalidade específica. Os grupos inseridos na modificação conferem aos suportes propriedades específicas diferentes das originais (Teixeira *et al.*, 2004).

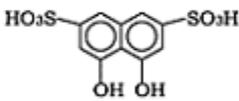
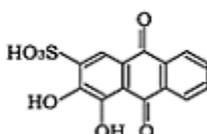
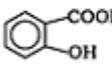
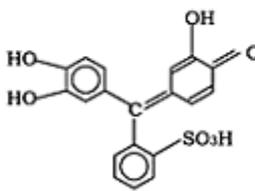
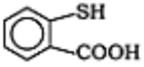
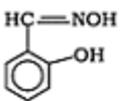
A escolha de um grupo complexante adequado determinará, principalmente, a seletividade do suporte e as condições de retenção do chumbo em soluções aquosas. Entretanto, a capacidade total, assim como a cinética de extração, serão extremamente dependentes das características porosas do suporte.

A Tabela 2.2 apresenta as fórmulas estruturais dos principais grupos complexantes, assim como as condições de pH ótimas para a retenção de chumbo II para cada um dos mesmos (Teixeira *et al.*, 2004).

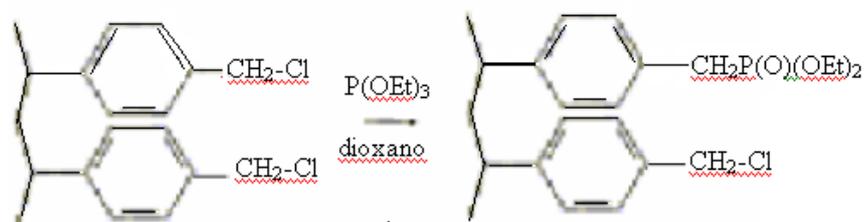
No contexto das resinas poliméricas contendo grupos funcionais à base de fósforo, destacam-se as derivadas do ácido fosfônico, tais como: $PS-DVB-(CH_2-P(O)(OEt)_2)_n$, $PS-DVB-(CH_2-P(O)(OBu)_2)_n$, $PS-DVB-(CH_2-P(O)(OCH_2CH(Et)C_4H_9)_2)_n$, $PS-DVB-(CH_2-P(O)(OH)_2)_n$ e $PS-DVB-(CH_2-PH(O)(OH))_n$. Também são importantes as resinas contendo os grupos aminotiofosfonato, sulfeto de diisobutilfosfina etc. (Merdivan *et al.*, 1999; Tronchimczuk & Jezierska, 2000).

As resinas poliméricas fosforiladas são obtidas através de reações entre os copolímeros e reagentes fosforilantes, tais como PCl_3 , trietilfosfito $[P(OEt)_3]$, dietilfosfito $[PH(OEt)_2]$ etc. Esses reagentes à base de fósforo são adicionados juntamente com um solvente, como dioxano e tetra hidrofurano (THF), ao copolímero. As reações de fosforilação ocorrem sob refluxo com longos períodos de duração (Kolodiazhnyi *et al.*, 1999; Merdivan *et al.*, 1999; Tronchimczuk & Jezierska, 2000).

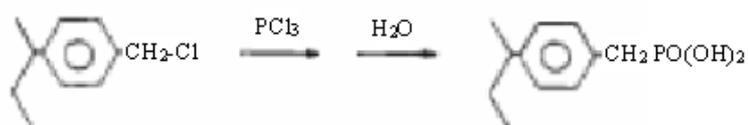
Tabela 2.2 Fórmulas estruturais dos grupos complexantes e valores de pH estudados na retenção de chumbo II .

Grupo	Fórmula Estrutural	pH de Retenção
Iminodiacetato	$R-N \begin{cases} CH_2COOH \\ CH_2COOH \end{cases}$	5 - 6
Ditiocarbamato	$R_2-N-C \begin{cases} S \\ SH \end{cases}$	5 - 10
Bicina		5 - 9
Ácido cromotrópico		Não testado
Vermelho de alizarina S		6
Ácido salicílico		4 - 6
Violeta de pirocatecol		4
Ácido tiosalicílico		Não testado
Salicilaldoxima		2,86
Tiocarboidrazona	$R=N-NH-C(=S)-NH-N=R$	4 - 7
Tiossemicarbazida	$-NH-C(=S)-NHNH_2$	Não testado
Sulfeto de diisobutilfosfina	$-P(=S)(iBut)_2$	Não retém
Aminotiofosfonato	$-HN-P(=S)(OEt)_2$	Não testado
Tiol	$-SH$	Neutro a alcalino

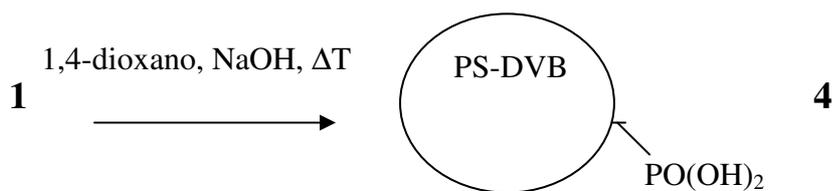
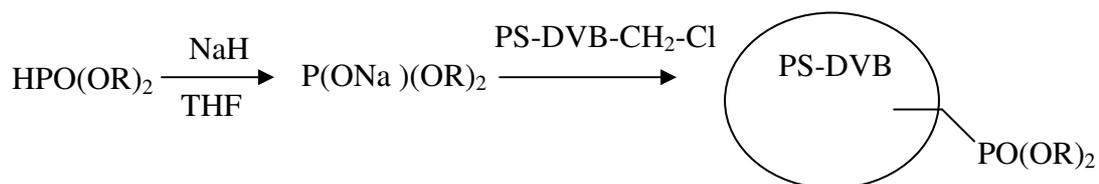
Na Figura 2.3, são mostradas algumas reações típicas de fosforilação.



(1)



(2)



(3)

1...R=etila; 2...R=butila; 3...R=2-etilahexila

Figura 2.3 Reações (1), (2) e (3) de fosforilação de resinas (Trochimczuk & Jeziarska, 2000; Merdivan *et al.*, 1999; Alexandratos & Bates, 1988).

As resinas fosforiladas apresentam grande seletividade na remoção de metais de transição e transição interna de soluções aquosas, logo removem metais como Zn(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Fe(III), Cu(II), Th(IV), U(VI) (Merdivan *et al.*, 1999; Tronchimczuk & Jeziarska, 2000). A remoção desses metais pelas resinas é dependente do pH do meio.

As Figuras 2.4 e 2.5 representam as curvas de remoção de U(VI) e Th(IV), respectivamente, por resina $PS-DVB-(CH_2-P(O)(OH)_2)_n$ na faixa de pH 1-4.

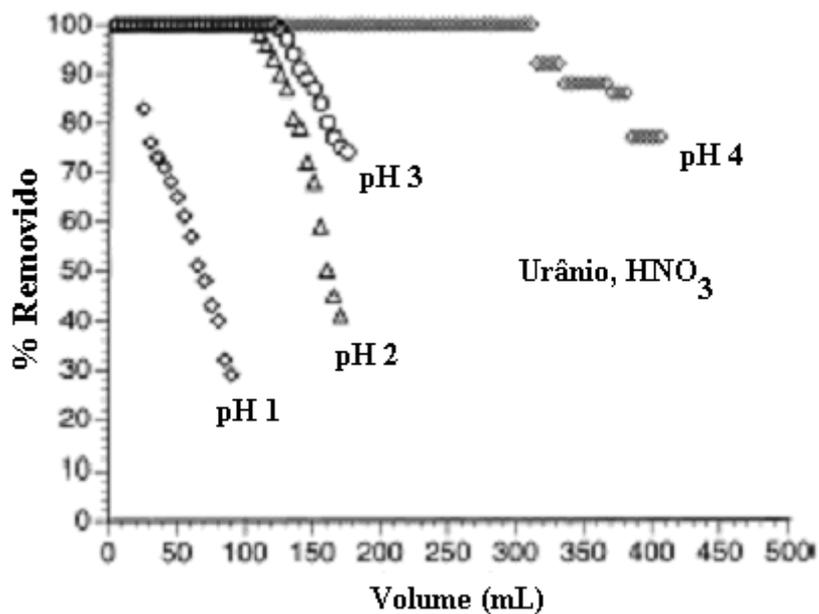


Figura 2.4 Curvas de remoção de U(VI) por resina $PS-DVB-(CH_2-P(O)(OH)_2)_n$ na faixa de pH 1-4 (Merdivan *et al.*, 1999).

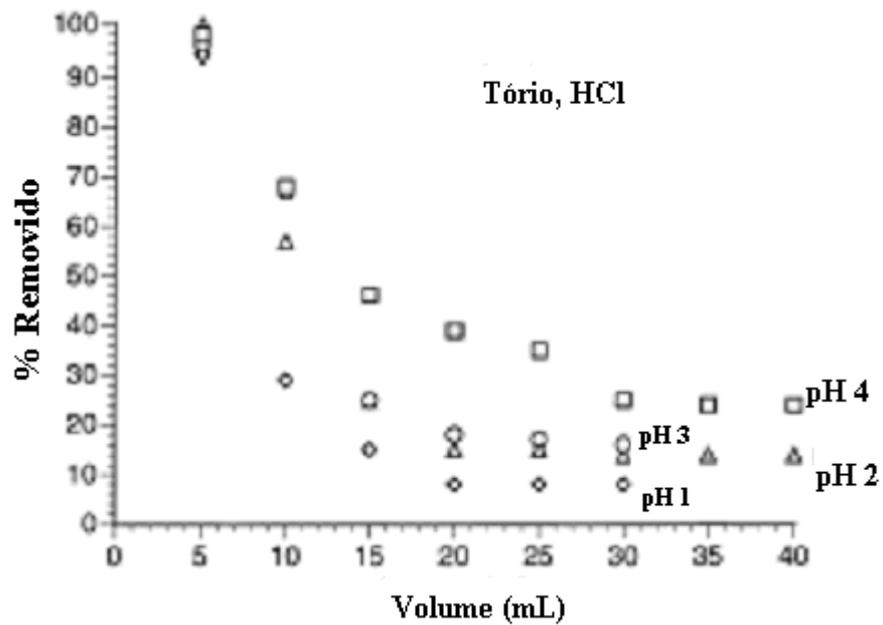


Figura 2.5 Curvas de remoção de Th(IV) por resina $PS-DVB-(CH_2-P(O)(OH)_2)_n$ na faixa de pH 1-4 (Merdivan *et al.*, 1999).

Através da avaliação dos gráficos mostrados nas Figuras 2.4 e 2.5, comprova-se que o pH influencia diretamente na retenção dos metais pelas resinas poliméricas em soluções aquosas. Nos casos observados, o pH ótimo é 4, onde se verifica a maior seletividade da resina $PS-DVB-(CH_2-P(O)(OH)_2)_n$ pelos metais Th(IV) e U(VI).

3. OBJETIVOS

O presente trabalho visa sintetizar o copolímero reticulado de estireno-divinilbenzeno (Sty-DVB) e modificá-lo quimicamente através da incorporação de grupos fosforila a fim de, em uma segunda etapa, avaliar a capacidade de remoção de chumbo (II) pelo mesmo a partir de soluções aquosas.

O trabalho foi dividido em 5 etapas, as quais são destacadas a seguir:

1. Síntese dos copolímeros de Sty-DVB com diferentes porosidades.
2. Otimização das condições reacionais para a reação de modificação dos copolímeros de Sty-DVB por fosforilação.
3. Modificação dos copolímeros de Sty-DVB por fosforilação nas condições otimizadas.
4. Caracterização química e física dos copolímeros e das resinas. Foram realizadas as seguintes análises: determinação do grau de inchamento, área específica, volume e distribuição de tamanhos de poros, densidade aparente, espectrometria na região do infravermelho, determinação do teor de fósforo por espectrofotometria, microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e termogravimetria.
5. Avaliação da capacidade extrativa de chumbo(II) pelas resinas fosforiladas empregando sistema em batelada. Nestes ensaios, foram avaliados os parâmetros: tempo de contato, pH e concentração de chumbo na solução.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Produtos químicos

Os principais reagentes e solventes utilizados nesta Dissertação estão relacionados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 Reagentes e solventes utilizados.

Substância	Procedência	Pureza
Acetona	Merck	P.A.
Ácido clorídrico	Vetec	P.A.
Ácido nítrico 65%	Vetec	P.A.
Ácido sulfúrico	Vetec	P.A.
Brometo de potássio	Merck	P.A.
Cloreto de alumínio	Proquimios	P.A.
Cloreto de sódio	Merck	P.A.
1,2-Dicloroetano	Vetec	P.A.
Diidrogenofosfato de potássio	Proquimios	P.A.
Divinilbenzeno	Nitriflex	Comercial
Estireno	Petroflex	Comercial
Gelatina	Royal	Comercial
Heptano	Vetec	P.A.
2-Hidroxietilcelulose	Union Carbide	Comercial
Hidróxido de sódio	Merck	P.A.
Molibdato de sódio dihidratado	Merck	P.A.
Nitrato de chumbo	Merck	P.A.
Peróxido de benzoíla	Vetec	P.A.
Selênio	Riedel-de-Haen	P.A.
Sulfato de hidrazina	Merck	P.A.

Sulfato de potássio	Vetec	P.A.
Tetrahidrofurano	Tedia	P.A.
Tolueno	Merck	P.A.
Tricloreto de fósforo	Merck	P.A.

4.2 Equipamentos utilizados

No desenvolvimento da Dissertação foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Agitador Mecânico Kline Nova Técnica, Mod. NT 150
- Analisador Termogravimétrico TA Instruments modelo 2050
- Balança Analítica Marte AL 500 C
- Digestor Quimis Q-308-16B
- Espectrofotômetro Visível 600 S Femto
- Espectrofotômetro de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier Perkin Elmer, Mod. Spectrun One
- Espectrômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer Analyst 100 – utilizado no CEFETEQ-RJ
- Microscópio Eletrônico de Varredura Philips XL-30 – utilizado no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo
- Microscópio Estéreo Óptico Olympus, Mod. MIC-D
- Medidor de pH Analyser, Mod. pH 300
- Agitador de Peneiras Magnético Berfel
- Tubo de Kjeldahl
- Transformador Variador de Voltagem Sociedade Técnica Paulista STP-ATV-215-M
- Placa de Aquecimento IKA RM-KT/C
- Estufa Icamo, Mod.3

4.3 Síntese do copolímero reticulado de estireno-divinilbenzeno (STY-DVB)

A preparação do copolímero de estireno-divinilbenzeno (STY-DVB) foi realizada através do preparo de duas fases distintas, a fase orgânica e a aquosa. A fase orgânica foi preparada misturando-se 0,4 mol de estireno e 0,1 mol de divinilbenzeno. Separadamente, preparou-se a fase aquosa através da adição de gelatina 0,2% p/v e 50 mL de água deionizada e aqueceu-se a 50°C por 30 minutos. Adicionou-se 2-hidroxietilcelulose 0,1% p/v e 200 mL de água deionizada e deixou-se pernoitar a solução para solubilização completa do agente de suspensão. Enfim, acrescentou-se cloreto de sódio 4% p/v à fase aquosa.

A fase orgânica foi diluída em 70% de tolueno e 30% de n-heptano a fim de preparar o copolímero (Sty-DVB) de baixa porosidade (RM1). Para o preparo do copolímero (Sty-DVB) de média porosidade (RM3) diluiu-se a fase orgânica em 60% de n-heptano e 40% de tolueno. Finalmente, para o preparo do copolímero (Sty-DVB) de alta porosidade (RM2), diluiu-se a fase orgânica em 90% de n-heptano e 10% de tolueno.

A fase aquosa preparada foi transferida para um balão (500 mL) de 3 bocas, ao qual foi acoplado um condensador de refluxo, um agitador mecânico e um termômetro. No topo do condensador foi adaptado um selo de óleo. Em seguida, a fase orgânica foi adicionada ao balão, junto com peróxido de benzoíla 1% molar. O sistema foi mantido sob refluxo a 85°C, em banho de óleo, por 24 horas e sob agitação constante. Após as 24 horas de copolimerização, transferiu-se a solução para Becker de 2L e adicionou-se 1L de água deionizada. Lavou-se o copolímero com 3L de água deionizada a 70°C. Em seguida, lavou-se com acetona sob refluxo, utilizando pérolas de vidro, por 8 horas. Os procedimentos de copolimerização e lavagem foram realizados para cada fase orgânica distinta preparada, a fim de obter os copolímeros (Sty-DVB) reticulados de baixa-, média- e alta porosidade.

4.4 Caracterização dos copolímeros (Sty-DVB) e das resinas fosforiladas

As resinas poliméricas podem ser diferenciadas em vários aspectos. Muitos são os métodos utilizados para caracterizar tais diferenças. Alguns deles foram usados para diferenciar copolímeros (Sty-DVB) sintetizados de baixa-, alta- e média porosidade e resinas modificadas por fosforilação.

4.4.1 Determinação do grau de inchamento

Os percentuais volumétricos de inchamento dos copolímeros (Sty-DVB) em 1,2-dicloroetano foram determinados em proveta graduada de 10 mL, com precisão de 0,1 mL, onde foram empacotados cerca de 3 mL do copolímero seco (Rabelo, 1993). O leito de amostra foi nivelado com auxílio de um bastão de vidro emborrachado para se realizar a leitura do volume inicial (V_i). Após, adicionou-se pela parede da proveta graduada 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. Ao final de 24 horas, verificou-se o volume final (V_f). O grau de inchamento (I) foi calculado pela EQ. 4.1:

$$I = (V_f - V_i) 100 / V_i \quad \text{EQ. 4.1}$$

Onde:

I = inchamento (%)

V_i = volume do leito do copolímero seco (mL)

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

4.4.2 Determinação da densidade aparente

A metodologia utilizada na determinação da densidade aparente é uma adaptação do método ASTM D1895 (Rabelo, 1993; Riqueza, 2001). A determinação das densidades dos copolímeros (Sty-DVB) foi realizada em provetas de 10 mL, com precisão de 0,1 mL. Um volume de aproximadamente 10 mL de amostra seca foi empacotado com auxílio de um bastão de borracha. Após o nivelamento do leito da amostra na proveta, fez-se a leitura final. A massa do copolímero empacotado é medida através da diferença de massa da proveta cheia e vazia. O procedimento foi repetido três vezes para a obtenção de valores convergentes. A densidade aparente (d_a) foi calculada de acordo com a EQ. 4.2:

$$d_a = m/v \quad \text{EQ. 4.2}$$

Onde:

d_a = densidade aparente

m = massa da amostra (g)

v = volume do leito da amostra (mL)

4.4.3 Espectrometria na região do infravermelho

Os copolímeros (Sty-DVB) e as resinas fosforiladas foram macerados em gral de ágata e secos em estufa a 100°C por 24 horas. Em seguida, cerca de 10 mg de cada amostra foram adicionadas a aproximadamente 200 mg de KBr, previamente macerado e seco em estufa a 120°C durante 24 horas. A amostra e o KBr foram misturados em gral de ágata e a mistura foi prensada em forma de pastilha.

Os espectros de FTIR dos copolímeros e das resinas fosforiladas foram registrados no intervalo de 4000 a 450 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

4.4.4 Microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura

O aspecto ótico dos copolímeros e das resinas fosforiladas foi avaliado através de microscópio ótico com câmara fotográfica acoplada. As amostras foram colocadas em lâmina de vidro, sem nenhum tratamento prévio, para serem analisadas. Contudo, as microscopias não foram micrografadas.

Os copolímeros (Sty-DVB) e as resinas fosforiladas foram observados em microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30 com EDS acoplado a fim de visualizar suas superfícies externas e internas. As pérolas foram coladas em suporte metálico com fita adesiva dupla face e sua superfície foi recoberta com ouro. As amostras foram avaliadas com voltagem de aceleração de 20 kV em diferentes ampliações.

4.4.5 Termogravimetria (TG)

Os ensaios de termogravimetria (TG) dos copolímeros sintetizados e também dos copolímeros modificados foram desenvolvidos com aproximadamente 20 mg de amostra em atmosfera de nitrogênio e em atmosfera de ar oxidante com fluxo de 90 mL/min, a taxa de aquecimento foi de 20°C/min, num intervalo de temperatura de 25 a 750°C. A derivada de toda curva termogravimétrica (DTG) foi obtida por diferenciação eletrônica do sinal de TG.

4.5 Otimização das condições reacionais para a reação de modificação das resinas reticuladas Sty-DVB por fosforilação

A reação de modificação química para incorporação de grupos fosforila foi realizada empregando-se os reagentes PCl_3 e AlCl_3 . Inicialmente, foram otimizadas as condições reacionais de tempo, temperatura e razão molar dos reagentes para a reação de fosforilação do copolímero Sty-DVB de alta porosidade. Para otimização do parâmetro tempo, foram realizadas fosforilações nos tempos de 24, 15, 8 e 4 horas, mantendo-se a temperatura a 85°C e a razão molar P/Al = 1/1. Para tanto, foram pesados 0,5 g do copolímero de alta porosidade em balão (100 mL) de 2 bocas, ao qual foram adicionados 10 mL de 1,2-dicloroetano e o sistema foi deixado por 30 minutos para inchamento do copolímero. Separadamente, foram pesados em frasco com tampa 3,04 g de catalisador AlCl_3 a fim de que o mesmo não absorvesse umidade. O balão contendo o copolímero com solvente foi acoplado a um condensador de refluxo contendo um selo de óleo. O sistema foi imerso em banho de óleo e sua temperatura mantida a 85°C através da utilização de um variador de tensão. A temperatura foi monitorada por um termômetro. Após estabilização da temperatura de refluxo, foram adicionados ao balão 2 mL do agente fosforilador PCl_3 e o catalisador AlCl_3 pesado previamente. A reação foi conduzida por 24 horas. Após o término da reação, foram adicionados 10 mL de tetrahidrofurano ao balão reacional para diluir a solução. Em seguida, foram adicionados lentamente, utilizando banho de gelo, 34,2 mL de solução gelada de NaOH 3M. A solução foi filtrada e o material retido no papel de filtro foi lavado com água destilada quente abundantemente. O material foi então transferido para Becker, ao qual foram adicionados 34,2 mL de HCl 3M para neutralização. Posteriormente, realizou-se lavagem com água destilada quente abundante e, finalmente, lavagem do material com 20 mL de acetona. A

resina fosforilada foi colocada para secar em estufa a 80°C. Todo este procedimento foi reproduzido para o copolímero de alta porosidade nos tempos de 15, 8 e 4 horas. As resinas fosforiladas obtidas nos 4 tempos de reação foram submetidas à dosagem de fósforo por espectrofotometria para otimização do tempo de reação.

Ao otimizar o tempo de reação, passou-se para a otimização da temperatura. Foi realizado todo o procedimento descrito acima para a otimização do tempo, apenas mantendo constante o tempo ajustado e variando a temperatura em 85, 70 e 60°C. As resinas fosforiladas obtidas nas 3 temperaturas de reação foram submetidas à dosagem de fósforo por colorimetria para otimização da temperatura de reação.

Ao otimizar a temperatura e o tempo de reação, passou-se para a otimização da razão molar P/Al. Foi realizado todo o procedimento descrito para a otimização do tempo e temperatura, apenas variando a razão dos reagentes P/Al em 1/1, 1/1,2 e 1/1,5, mantendo constante o tempo e a temperatura ajustados anteriormente. As resinas fosforiladas obtidas das três razões dos reagentes foram submetidas à dosagem de fósforo por espectrofotometria para otimização da razão dos reagentes da reação.

4.6 Dosagem de fósforo por espectrofotometria

A análise de fósforo por espectrofotometria permite concluir qual resina modificada apresenta maior teor de fósforo total incorporado empregando o método do azul de molibdênio.

4.6.1 Curva de calibração no espectrofotômetro

Transferiram-se para balões volumétricos de 100,00 mL, a partir da solução estoque de fosfato (0,2197 g de diidrogenofosfato de potássio / 1L de água deionizada em balão volumétrico), os seguintes volumes: 0,3; 0,5; 0,7; 1,0; 1,2; e 1,5 mL e completou-se o volume com água deionizada. Pipetaram-se 25,00 mL de cada uma destas soluções em tubos de 50 mL com tampa, adicionaram-se 5 mL da solução de molibdato de sódio (12,5 g de molibdato de sódio dihidratado / 500 mL solução ácido sulfúrico 5 M) seguidos por 2 mL de solução de hidrazina (1,5 g de sulfato de hidrazina / 1L de água deionizada), misturou-se bem e mergulharam-se os frascos em um banho-maria fervente durante 30 minutos (com agitação ocasional). Resfriou-se e removeu-se rapidamente para balão de 50,00 mL, ajustou-se o volume e mediu-se a absorbância em 830 nm contra branco do reagente.

Para verificar a validade da curva de calibração, fez-se uma leitura de uma das diluições que originou a curva toda vez que o método era empregado.

4.6.2 Determinação do teor de fósforo total (digestão da amostra)

Pesaram-se em balança analítica 50 mg de resina polimérica seca em um tubo de Kjeldahl, adicionaram-se 1,5 g do catalisador (14,35 g de K_2SO_4 e 2,5 g de Se) e 4 mL de ácido sulfúrico concentrado e procedeu-se à digestão sobre placa de aquecimento (digestor) por cerca de 1:30h após ebulição. O procedimento foi conduzido em capela devido à liberação de fumos brancos. A solução tornou-se límpida após a digestão.

Ao desligar o digestor, levantou-se o tubo imediatamente para que o mesmo não ficasse preso ao resfriar (colocou-se sob o frasco um pequeno pedaço de cerâmica). Ao resfriar o tubo, passou-se quantitativamente a amostra digerida para um balão de 250,00 mL. Lavou-se várias vezes o tubo de digestão e na metade do balão neutralizando-se com solução aquosa de NaOH 2 M até próximo de pH 7. Avolumou-se o balão até o menisco com água deionizada. Pipetaram-se 10,00 mL desta solução para balão de 100,00 mL e completou-se o volume com água deionizada. Pipetaram-se 25,00 mL desta solução em tubos com tampa, adicionaram-se 5 mL da solução aquosa de molibdato de sódio seguidos de 2 mL da solução aquosa de sulfato de hidrazina. Homogeneizou-se bem e mergulharam-se os frascos em banho-maria fervente por 30 minutos (com agitação ocasional). Resfriou-se e removeu-se rapidamente para balão volumétrico de 50,00 mL, ajustou-se o volume e mediu-se a absorvância em 830 nm contra branco do reagente.

4.7 Fosforilação em larga escala das resinas reticuladas STY-DVB

A otimização dos parâmetros reacionais tempo, temperatura e razão dos reagentes foi reproduzida em larga escala para a modificação química dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados de baixa-, alta- e média porosidade. A fosforilação em larga escala dos copolímeros de baixa-, alta- e média porosidade, foi conduzida mediante o mesmo sistema reacional empregado na otimização das condições reacionais. Contudo, a modificação foi realizada com os parâmetros otimizados anteriormente, e empregando quantidades de reagentes maiores. Foram utilizados 4,5 g do copolímero reticulado, 90 mL de solvente 1,2-dicloroetano, 41,04 g de catalisador $AlCl_3$ e 18 mL de PCl_3 . Esse procedimento foi adotado para a modificação em larga escala dos 3 copolímeros (Sty-DVB) sintetizados.

4.8 Remoção de chumbo(II) de soluções aquosas pelas resinas reticuladas fosforiladas

O chumbo, eventual contaminante de soluções aquosas, pode ser removido por resinas poliméricas de STY-DVB fosforiladas.

Alguns parâmetros determinam a remoção de chumbo(II). Dentre eles, destacamos o pH do meio, a concentração do metal pesado contaminante e o tempo de extração empregado. Para tanto, torna-se necessário estudar a influência destes parâmetros na remoção de chumbo, a fim de se otimizar as condições ideais para tal procedimento.

4.8.1 Estudo da influência do pH na remoção de chumbo(II)

Uma solução padrão de chumbo de 1000 ppm foi preparada com água deionizada. Esta solução foi armazenada sob refrigeração. Para o seu preparo foi pesado 1,5990 g de nitrato de chumbo, transferido para balão volumétrico de 1000 mL e avolumado com água deionizada. Soluções de 100, 50, 20 e 10 ppm de chumbo foram preparadas por diluição a partir da solução padrão inicial. Essas soluções tiveram suas concentrações determinadas por absorção atômica. Para o estudo do pH foram fixados o tempo de remoção do metal em 10 minutos, a concentração da solução de 50 ppm de chumbo, a massa de resina em 0,2 g (pesada ao décimo de mg em balança analítica) e o volume de solução de chumbo em 10 mL. Variou-se o pH na extração em 3, 5 e 6. Para isso, foram pesados em frascos com tampa, em duplicata, 0,2 g de resina reticulada micro, meso e macroporosa. Em seguida, foi adicionado aos frascos 10 mL de solução 50 ppm de chumbo a pH 3 (ajustado em medidor de pH com HNO₃ 0,1 M). Ao adicionar as soluções de chumbo aos frascos, os mesmos foram colocados para agitar em agitador mecânico em potência média por 10 minutos. Após agitação, o sobrenadante das soluções foi separado, com auxílio de pipeta, para dosagem de chumbo em espectrômetro de absorção atômica. Os ensaios em branco das respectivas resinas micro, meso e macroporosa seguiram o mesmo procedimento, apresentando apenas uma variação, ao invés de usar solução 50 ppm de chumbo, usou-se água deionizada em igual volume. Foi transferido também, para frasco com tampa, 10 mL de solução padrão 50 ppm de chumbo a pH 3 e levado para dosagem do metal em absorção atômica.

Os procedimentos realizados em pH 3 para as resinas micro, meso e macroporosa foram reproduzidos para o pH 5 e 6. Todas soluções, após extração do chumbo, foram analisadas por espectrometria de absorção atômica.

4.8.2 Estudo da influência da concentração na remoção de chumbo(II)

Visando estudar a concentração ótima de extração de chumbo de soluções aquosas, foi utilizado 0,2 g de resina, tempo de extração de 10 minutos, volume de solução das concentrações estudadas de 10 mL e pH 6 (otimizado no estudo de pH). Variou-se a concentração na extração em 10, 20, 50 e 100 ppm. Para isso, foram pesados em frascos com tampa, em duplicata, 0,2 g de resina reticulada micro, meso e macroporosa. Em seguida, foi adicionado aos frascos 10 mL de solução 50 ppm de chumbo a pH 6. Ao adicionar as soluções de chumbo aos frascos, os mesmos foram colocados para agitar em agitador mecânico em potência média por 10 minutos. Após agitação, o sobrenadante das soluções foi separado para dosagem de chumbo em espectrômetro de absorção atômica. Os ensaios em branco foram realizados, substituindo os 10 mL de solução 50 ppm de chumbo por igual volume de água deionizada. De igual forma ao estudo de pH, foi transferido também, para frasco com tampa, 10 mL de solução padrão 50 ppm de chumbo em pH 6 e levado para dosagem do metal em absorção atômica.

Os procedimentos realizados na concentração de 50 ppm de chumbo em pH 6 para as resinas micro, meso e macroporosa foram reproduzidos para as concentrações de 10, 20 e 100 ppm. Todas as soluções, após extração do chumbo, foram enviadas para análise em espectrometria de absorção atômica.

4.8.3 Estudo da influência do tempo de extração na remoção de chumbo(II)

Uma vez determinado o pH e a concentração que melhor extraem chumbo de soluções aquosas, passou-se para otimização do tempo de extração. Para tanto, foram pesados em frascos com tampa, em duplicata, 0,2 g do copolímero (Sty-DVB) de baixa, média e alta porosidade. Em seguida, foram adicionados aos frascos 10 mL de solução 10 ppm (concentração otimizada) de chumbo com pH 6 (pH otimizado). Ao adicionar as soluções de chumbo aos frascos, os mesmos foram colocados para agitar em agitador mecânico em potência média durante 1 minuto. Os ensaios em branco foram realizados, substituindo os 10

mL de solução 10 ppm de chumbo por igual volume de água deionizada. De igual forma ao estudo de pH e concentração, foi transferido também, para frasco com tampa, 10 mL de solução padrão 10 ppm de chumbo a pH 6 e levado para dosagem do metal em absorção atômica.

Os procedimentos realizados no tempo de extração de 1 minuto para as resinas micro, meso e macroporosa foram reproduzidos para os tempos de 5, 15 e 30 minutos. Todas as soluções, após extração do chumbo, foram enviadas para análise por espectrometria de absorção atômica.

4.8.4 Análise por espectrometria de absorção atômica

A quantificação do metal nas soluções foi feita utilizando um espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer Analyst 100. A mistura gasosa usada na chama foi Ar-Acetileno. A curva analítica de chumbo(II) foi obtida com as concentrações de 1, 5, 10, 15 e 20 ppm, obtendo-se a equação da reta e o coeficiente de regressão linear apresentados na Figura 4.1.

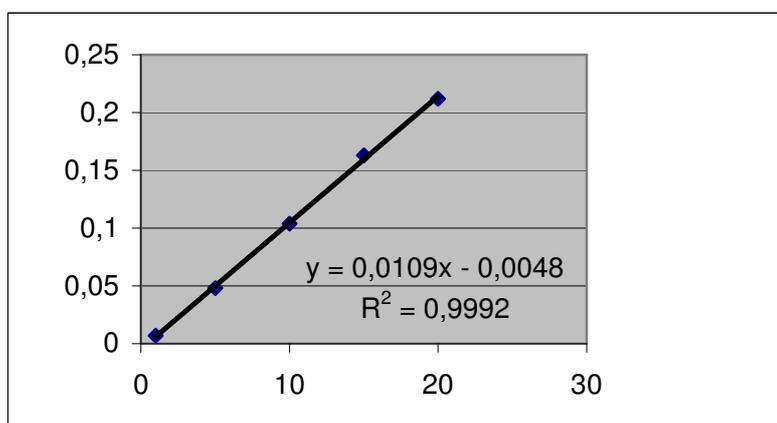


Figura 4.1 Curva de calibração de chumbo(II).

As condições de análise foram:

- $\lambda = 283,3 \text{ nm}$
- slit = 0,7 nm
- concentração característica = 0,45 mg/mL
- limite de detecção de 0,01 ppm

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo compreende as seguintes etapas do trabalho experimental: síntese e caracterização dos copolímeros estirênicos de porosidades diferentes, modificação química por meio de reação de fosforilação dos copolímeros e sua caracterização, avaliação das resinas fosforiladas na remoção de Pb^{2+} de soluções aquosas. Os resultados dessas etapas e a sua discussão serão apresentados a seguir.

5.1 Caracterização dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados

A caracterização dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados foi realizada qualitativamente empregando a espectrometria de infravermelho (FTIR), visando identificar absorções características de compostos aromáticos monossustituído (estireno) e dissustituído (divinilbenzeno) de acordo com os assinalamentos apresentados na Tabela 5.1. A Figura 5.1 apresenta os espectros de FTIR com as principais bandas assinaladas, correspondentes aos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados de baixa- (RM1), alta- (RM2) e média porosidade (RM3), respectivamente. Verifica-se que os espectros são similares, evidenciando que os polímeros apresentam a mesma composição química.

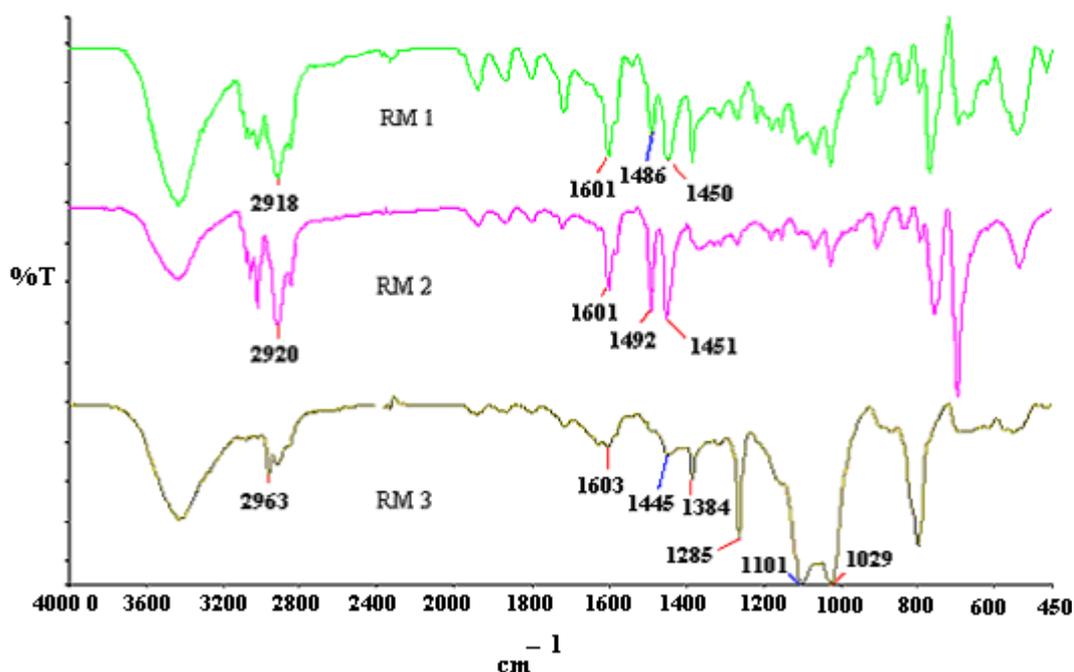


Figura 5.1 Espectros de FTIR dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados de baixa- (RM1), alta- (RM2) e média porosidade (RM3).

Tabela 5.1 Assinalamento das principais absorções no FTIR dos copolímeros sintetizados.

Absorções (cm ⁻¹)	Vibração
1600-1605; 1400-1500	v (C=C) de anel aromático
2918 (RM1), 2920 (RM2), 2963 (RM3)	v (C-H) de grupo metileno CH ₂

A determinação do grau de inchamento dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados foi realizada utilizando o solvente 1,2-dicloroetano e os resultados são mostrados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 Grau de inchamento em 1,2-dicloroetano dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados.

Copolímero (Sty-DVB)	% inchamento do copolímero
Baixa Porosidade	166,67
Média Porosidade	133,33
Alta Porosidade	93,33

O 1,2-dicloroetano foi utilizado para inchamento dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados devido à sua grande afinidade termodinâmica soluto-solvente, o que aumenta a eficácia da reação de fosforilação devido à melhor acessibilidade ao interior do copolímero pelos reagentes durante a reação de modificação.

Os resultados obtidos condizem com o esperado, uma vez que o copolímero de alta porosidade por apresentar poros maiores não colapsados e fração gel menor, teve menor capacidade de inchamento. Já o copolímero de baixa porosidade, por apresentar poros colapsados, devido à saída dos diluentes dos poros, e fração gel maior, apresentou um inchamento maior.

Os valores das densidades aparentes dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados estão sumarizados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 Densidade aparente dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados.

Copolímero (Sty-DVB)	Densidade aparente (g/cm ³)
Baixa Porosidade	0,64
Média Porosidade	0,58
Alta Porosidade	0,46

Os resultados de densidade aparente foram condizentes com a literatura, uma vez que o copolímero (Sty-DVB) de baixa porosidade por apresentar poros menores deve possuir maior massa por unidade de volume que os demais copolímeros. Por conseguinte, o copolímero (Sty-DVB) de alta porosidade por apresentar poros maiores deve possuir menor massa por unidade de volume que os demais copolímeros.

A morfologia das pérolas foi investigada empregando a técnica de microscopia ótica (MO). Foi observada a forma esférica das pérolas. Um pequeno grau de coalescência foi observado no material. O brilho e a transparência das pérolas frente à luz transmitida pelo MO é característica de materiais de baixa porosidade ou copolímeros gel (ausência de poros) em virtude da estrutura homogênea do material que não provoca dispersão da luz incidente na MO (Okay, 2000; Riqueza, 2001; Oliveira, 2004).

Com a finalidade de avaliar aspectos de textura, rugosidade e integridade física das pérolas, foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) em aumentos de 250, 500 e 10000 vezes para os copolímeros (Sty-DVB) sintetizados de baixa- (RM1), alta- (RM2) e média porosidade (RM3). Pelas micrografias mostradas na Figura 5.2, pode-se observar que as pérolas do copolímero (Sty-DVB) de baixa porosidade (RM1) apresentam uma superfície externa lisa (baixa rugosidade), sendo esta característica indicativa de materiais de baixa porosidade (copolímeros gel). Em contrapartida, observando a Figura 5.3, pode-se verificar que as pérolas do copolímero (Sty-DVB) de alta porosidade (RM2) apresentam uma superfície externa rugosa, sendo esta característica indicativa de materiais de mais alta porosidade. Nas micrografias do copolímero (Sty-DVB) de média porosidade (RM3) mostradas na Figura 5.4, observa-se que as pérolas apresentam uma superfície externa com rugosidade intermediária.

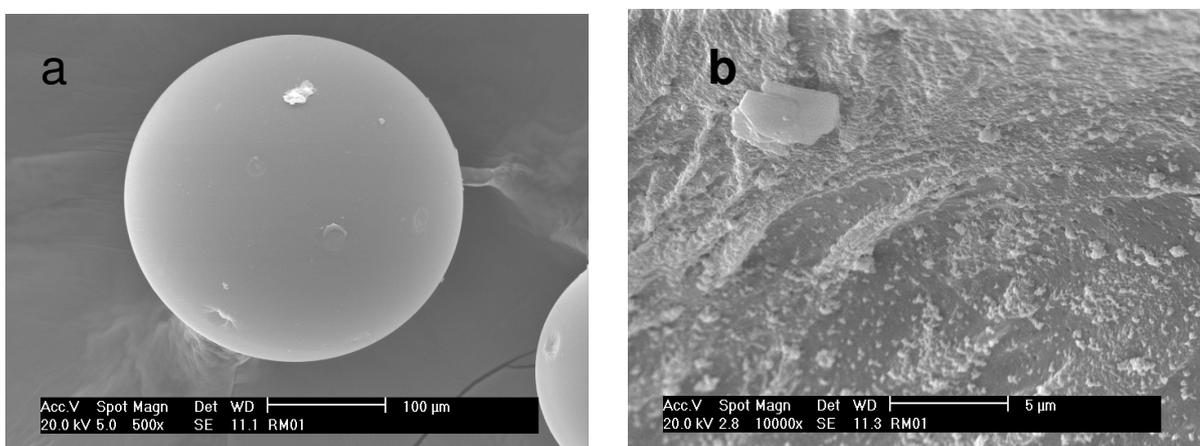


Figura 5.2 Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do copolímero (Sty-DVB) de baixa porosidade (RM1) com aumento de (a) 500x e (b) 10000x.

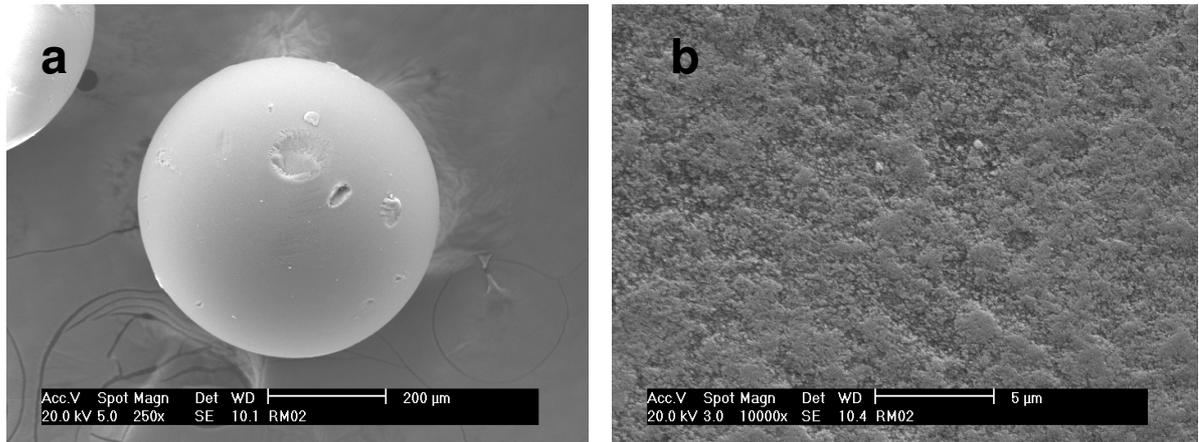


Figura 5.3 Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do copolímero (Sty-DVB) de alta porosidade (RM2) com aumento de (a) 250x e (b) 10000x.

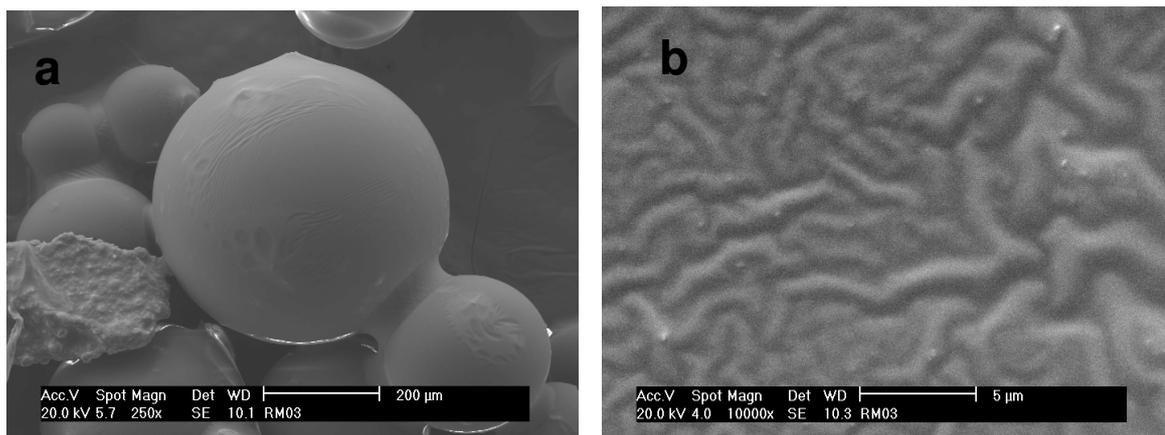


Figura 5.4 Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do copolímero (Sty-DVB) de média porosidade (RM3) com aumento de (a) 250x e (b) 10000x.

Com a finalidade de determinar a área específica, diâmetro e volume médio de poros, foram conduzidas análises com o analisador de área ASAP por adsorção de nitrogênio para os copolímeros (Sty-DVB) sintetizados de baixa porosidade (RM1) e alta porosidade (RM2). Os resultados estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 Área específica, diâmetro (Dm) e volume médio (Vp) de poros dos copolímeros sintetizados RM1 e RM2.

Amostras	Área (m ² /g)	Vp (g/cm ³)	Dm (nm)
RM 1	0,33*	0,0074	7,22
RM 2	58	0,2842	7,73

*todos valores foram obtidos pelo método BET, exceto essa amostra que foi pelo *single point* porque BET obtido foi menor que zero.

Observa-se que os valores de diâmetro e volume médio de poros para o copolímero (Sty-DVB) de baixa porosidade (RM1) são menores em relação ao copolímero de alta porosidade, o que era esperado, visto os poros do copolímero de alta porosidade serem maiores quando comparados aos do copolímero de baixa porosidade. Esses resultados estão de acordo com os valores de inchamento, densidade aparente e análise micrográfica já discutidos anteriormente. Em relação à área específica, o valor obtido para RM1 não é confiável, pois o aparelho de ASAP detecta apenas área específica de mesoporos, não detectando de microporos. Contudo, sabemos da literatura que a área específica para materiais de baixa porosidade é maior que a de materiais de alta porosidade.

O valor de volume médio de poros da amostra RM1 foi muito baixo, indicando colapso de poros.

A estabilidade térmica dos copolímeros sintetizados foi avaliada através de termogravimetria (TG) em atmosfera inerte (N_2) e oxidante (Ar).

A termogravimetria avalia a variação de massa de uma amostra em função da temperatura, fornecendo uma curva de degradação térmica do material. A derivada dessa curva (DTG) fornece a temperatura na qual a velocidade de decomposição é máxima (LUCAS, 2001). A Figura 5.5 apresenta as curvas de termogravimetria (TG) e da derivada (DTG) dos copolímeros sintetizados de baixa- (RM1), alta- (RM2) e média porosidade (RM3) em atmosfera inerte. A Tabela 5.5 sumariza os resultados obtidos na termogravimetria dos copolímeros sintetizados (Sty-DVB) em atmosfera inerte.

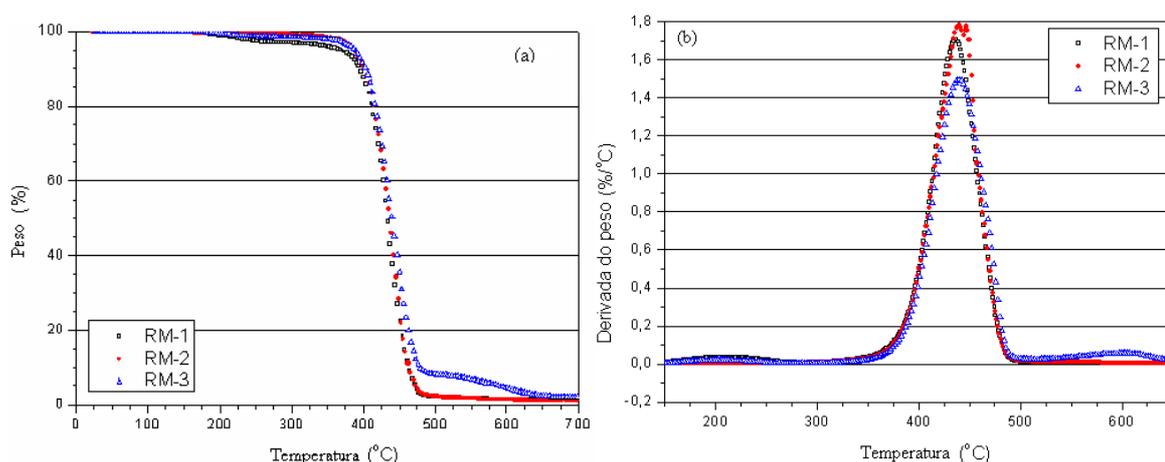


Figura 5.5 Curvas de TG (a) e DTG (b) dos copolímeros sintetizados (Sty-DVB) em atmosfera inerte.

Tabela 5.5 Resultados de termogravimetria dos copolímeros sintetizados (Sty-DVB) em atmosfera inerte.

Copolímero	Td ₁ (°C)	Perda de massa (%)	Td ₂ (°C)	Perda de massa (%)	Td ₃ (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
RM1	212,7	3,03	436,5	95,53	-	-	1,44
RM2	439,5	64,75	446,9	34,07	-	-	1,18
RM3	207,3	1,51	439,8	90,54	602,6	5,84	2,11

Observa-se que a variação de massa em função da temperatura dos copolímeros sintetizados fornece curvas de degradação térmica similares. De igual forma, as curvas de DTG também foram similares para os três copolímeros, apresentando temperatura de decomposição térmica em torno de 439°C. Isso comprova que os copolímeros sintetizados apresentam a mesma composição química, apenas com variação na porosidade do material, que justifica as pequenas diferenças observadas nas curvas analisadas.

O estudo termogravimétrico também foi realizado em atmosfera oxidante (Ar). A Figura 5.6 apresenta as curvas de termogravimetria (TG) e da derivada da massa (DTG) dos copolímeros sintetizados de baixa- (RM1), alta- (RM2) e média porosidade (RM3) em atmosfera oxidante. A Tabela 5.6 sumariza os resultados obtidos na termogravimetria dos copolímeros sintetizados (Sty-DVB) em atmosfera oxidante.

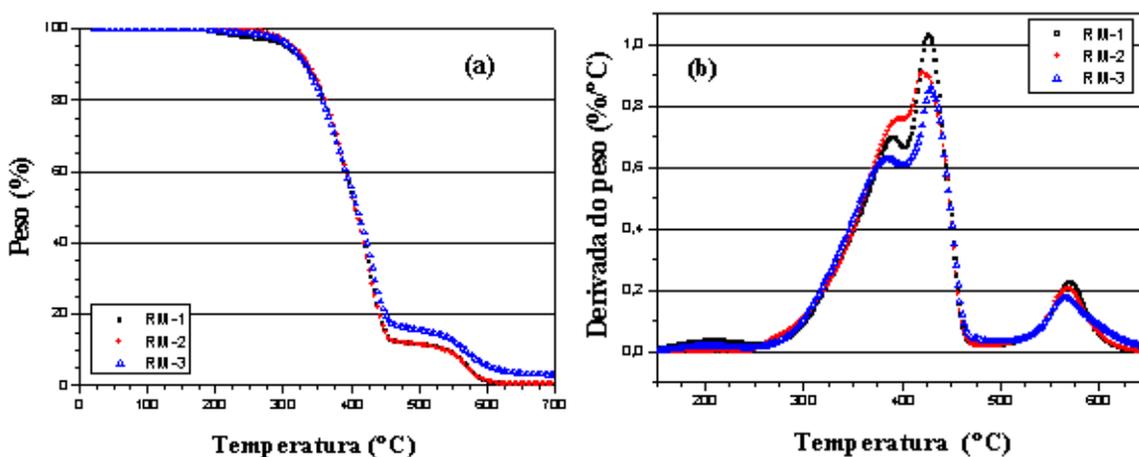


Figura 5.6 Curvas de TG (a) e DTG (b) dos copolímeros sintetizados (Sty-DVB) em atmosfera oxidante.

Tabela 5.6 Resultados de termogravimetria dos copolímeros sintetizados (Sty-DVB) em atmosfera oxidante.

Copolímero	Td ₁ (°C)	Perda de massa (%)	Td ₂ (°C)	Perda de massa (%)	Td ₃ (°C)	Perda de massa (%)	Td ₄ (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
RM1	208,6	2,85	391,3	43,52	426,7	41,78	570,2	11,47	0,38
RM2	115,5	0,32	394,3	48,12	421,7	39,73	568,9	11,41	0,42
RM3	204,3	1,23	385,8	43,80	428,1	39,42	565,5	12,63	2,93

Ao se compararem os resíduos dos copolímeros sintetizados nas análises termogravimétricas em atmosfera inerte e oxidante, conclui-se que a melhor condição de análise se dá em atmosfera oxidante (Ar), uma vez que nessa condição se elimina o coque formado da decomposição. Isso é comprovado através dos valores de resíduo em atmosfera oxidante, que são em média menores que os mesmos em atmosfera inerte.

Após a caracterização dos copolímeros sintetizados, iniciou-se a etapa de modificações químicas dos mesmos pela incorporação dos grupos fosforila nos anéis estirênicos dos copolímeros.

5.2 Otimização das condições reacionais de fosforilação

A otimização das condições reacionais de fosforilação foi realizada com o copolímero (Sty-DVB) de alta porosidade e foi conduzida de modo a determinar os melhores tempo, temperatura e razão molar P/Al.

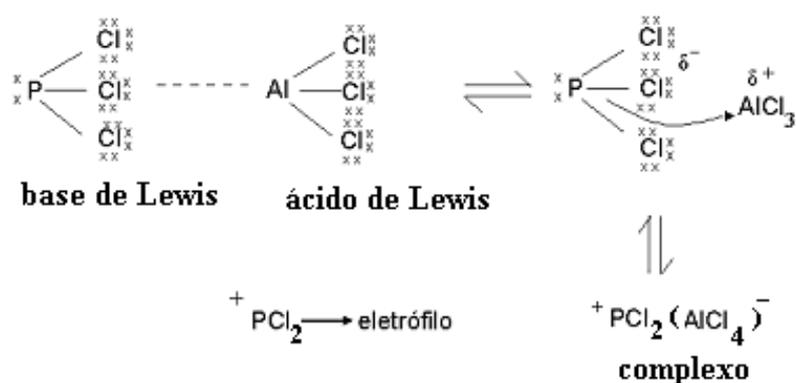
Inicialmente, procedeu-se a otimização do tempo de modificação, variando-se o mesmo em 4, 8, 15 e 24 horas, fixando-se a temperatura em 85°C e a razão molar P/Al em 1/1. As amostras foram codificadas segundo a Tabela 5.7. Após as fosforilações, a extensão da modificação foi determinada por meio da dosagem de fósforo total por espectrofotometria após a total digestão das amostras. Os conteúdos de fósforo estão na Tabela 5.8. Para tal, obteve-se a curva de calibração para este método espectrofotométrico, através da leitura de padrões de concentração conhecida. A curva obtida segue a Equação 5.1.

$$Y = 841,97X - 0,0014 \quad \text{EQ 5.1}$$

$$\text{Coeficiente de correlação} = R^2 = 0,9969$$

Onde: Y = absorvância e X = concentração de fósforo (mg/mL)

A reação de fosforilação baseia-se na inserção do grupo fosforila, - **PO(OH)H**, através das reações mostradas nas Figuras 5.7 e 5.8. Inicialmente, forma-se o eletrófilo $^+PCl_2$, que depois sofre ataque dos anéis benzênicos existentes na cadeia reticulada da molécula de estireno divinilbenzeno.



onde: x = elétron

Figura 5.7 Formação do eletrófilo $^+\text{PCl}_2$.

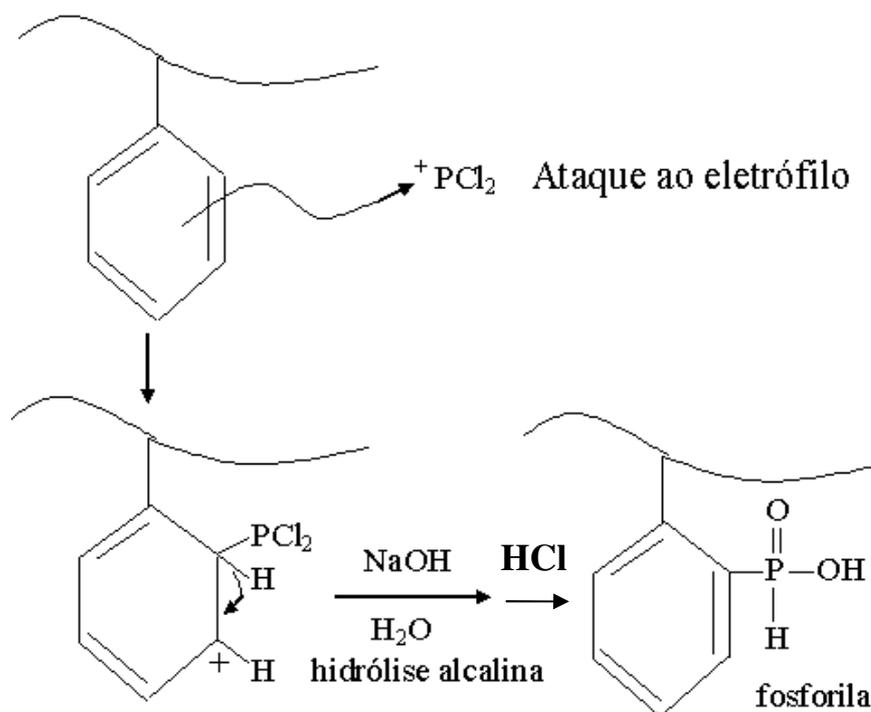


Figura 5.8 Reação de fosforilação.

Vale ressaltar que pode haver conjugação de grupos $-\text{PCl}_2$ (vizinhança de dois grupos), que podem sofrer reação de hidrólise diferenciada, com formação de grupos fosforila condensados (Figura 5.9). Esta reação compete com a reação de fosforilação apresentada na Figura 5.8.

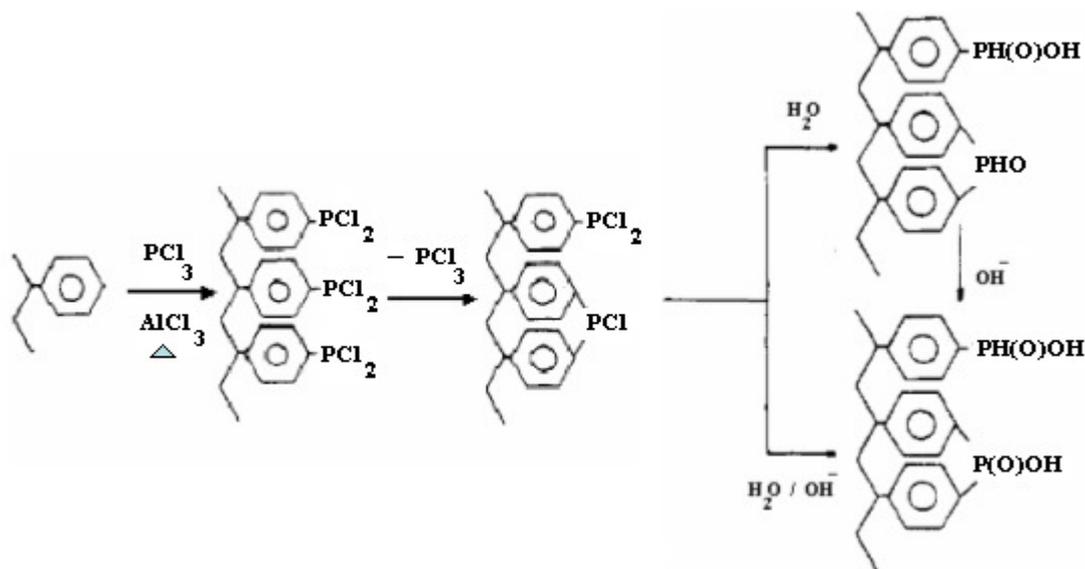


Figura 5.9 Formação de grupos fosforila condensados (Alexandratos *et al.*, 1985).

Tabela 5.7 Códigos das resinas fosforiladas na otimização do tempo de reação.

Códigos das resinas	Condições da fosforilação
M ₂ P ₃ -1	Temperatura = 85°C, razão molar P/Al = 1/1 e tempo reação de 24 h
M ₂ P ₃ -2	Temperatura = 85°C, razão molar P/Al = 1/1 e tempo reação de 15 h
M ₂ P ₃ -3	Temperatura = 85°C, razão molar P/Al = 1/1 e tempo reação de 8 h
M ₂ P ₃ -4	Temperatura = 85°C, razão molar P/Al = 1/1 e tempo reação de 4 h

A análise dos resultados mostrados na Tabela 5.8 evidencia que a maior extensão de modificação foi alcançada no tempo de 24 horas (8,00 %P), por este apresentar maior teor de fósforo incorporado à resina. Por motivos práticos e por apresentar teor de P próximo, o tempo de 15 horas (7,75 %P) foi adotado para realizar as modificações posteriores.

Tabela 5.8 Dosagem de P por espectrofotometria para a otimização do tempo de reação.

Códigos das resinas - Tempos de reação (h)	%P
M ₂ P ₃ -1-24	8,00
M ₂ P ₃ -2-15	7,75
M ₂ P ₃ -3-8	6,53
M ₂ P ₃ -4-4	5,57

Uma vez determinado o tempo de reação, passou-se para a otimização da temperatura reacional, variando-se a mesma em 85, 70 e 60°C, fixando-se o tempo otimizado de 15 horas e a razão molar P/Al em 1/1. As amostras foram codificadas segundo a Tabela 5.9. Após as fosforilações, o teor de fósforo incorporado foi determinado por colorimetria para se verificar a extensão das modificações. Os resultados estão na Tabela 5.10.

Tabela 5.9 Códigos das resinas fosforiladas na otimização da temperatura reacional.

Códigos das resinas	Condições da fosforilação
M ₂ P ₃ -2	Temperatura = 85°C, razão molar P/Al = 1/1 e tempo reação de 15 h
M ₂ P ₃ -5	Temperatura = 70°C, razão molar P/Al = 1/1 e tempo reação de 15 h
M ₂ P ₃ -6	Temperatura = 60°C, razão molar P/Al = 1/1 e tempo reação de 15 h

Os resultados mostrados na Tabela 5.10 indicam que a maior extensão de modificação se verificou na temperatura de 60°C, por esta condição levar ao maior teor de fósforo incorporado na resina. Assim sendo, esta foi a temperatura adotada para as modificações posteriores.

Tabela 5.10 Dosagem de P por espectrofotometria para a otimização da temperatura reacional.

Códigos das resinas – Temperatura de reação (°C)	%P
M ₂ P ₃ -2-85	7,75
M ₂ P ₃ -5-70	10,77
M ₂ P ₃ -6-60	11,72

Após a otimização do tempo e da temperatura de fosforilação, procedeu-se a determinação da razão molar ótima de reação, variando-se a mesma em 1/1, 1/1,2 e 1/1,5, fixando-se o tempo e temperatura otimizados, respectivamente, em 15 horas e 60°C. As amostras foram codificadas conforme mostrado na Tabela 5.11. Após as fosforilações, o teor de fósforo incorporado foi determinado por colorimetria para se verificar a extensão das modificações. Os resultados estão na Tabela 5.12.

Tabela 5.11 Códigos das resinas fosforiladas na otimização da razão molar P/Al.

Códigos das resinas	Condições da fosforilação
M ₂ P ₃ -6	Temperatura = 60°C, razão molar P/Al = 1/1 e tempo reação de 15 h
M ₂ P ₃ -7	Temperatura = 60°C, razão molar P/Al = 1/1.2 e tempo reação de 15 h
M ₂ P ₃ -8	Temperatura = 60°C, razão molar P/Al = 1/1.5 e tempo reação de 15 h

Os resultados mostrados na Tabela 5.12 indicam que a maior extensão de modificação se deu na razão molar P/Al de 1/1,5, por esta condição levar ao maior teor de fósforo incorporado na resina. Esse resultado pode ser explicado devido à alta capacidade de hidrólise do PCl₃, o que levaria a um consumo do mesmo pela umidade presente no sistema reacional. Assim, os resultados de % P não foram tão elevados, como se esperaria, devido à umidade existente.

Tabela 5.12 Dosagem de P por espectrofotometria para a otimização da razão molar P/Al.

Códigos das resinas – Razão molar P/Al	%P
M ₂ P ₃ -6-1/1	11,72
M ₂ P ₃ -7-1/1,2	11,90
M ₂ P ₃ -8-1/1,5	12,23

Terminada a etapa de otimização das condições reacionais, conclui-se que as melhores condições de modificação são: tempo de 15 horas, temperatura de 60°C e razão molar P/Al de 1/1,5 (resina M₂P₃-8).

5.3 Caracterização das resinas reticuladas de alta porosidade fosforiladas

A caracterização das resinas de alta porosidade fosforiladas foi realizada qualitativamente empregando-se a espectrometria de infravermelho (FTIR), visando identificar absorções características de grupamentos fosforila, tais como: [3500-2500 cm⁻¹, ν (OH); 1040-910 cm⁻¹, ν (P-OH); ~ 1150 cm⁻¹, ν (P=O); ~ 2350 cm⁻¹, ν (P-H)] (Silverstein, 2000). Os espectros de todas as resinas modificadas apresentaram essas absorções características do grupo fosforila, o que confirma a introdução do grupamento funcional desejado. Os espectros de FTIR das resinas fosforiladas são mostrados no *Anexo*, nos quais as principais bandas de absorção foram assinaladas. A Figura 5.10 mostra um espectro típico da resina fosforilada comparado ao espectro do copolímero (Sty-DVB) original de alta porosidade (RM2). As bandas provenientes da incorporação do grupo fosforila estão assinaladas no espectro da resina otimizada M₂P₃-8 (temperatura 60°C, razão molar P/Al = 1/1,5 e tempo reação de 15 h).

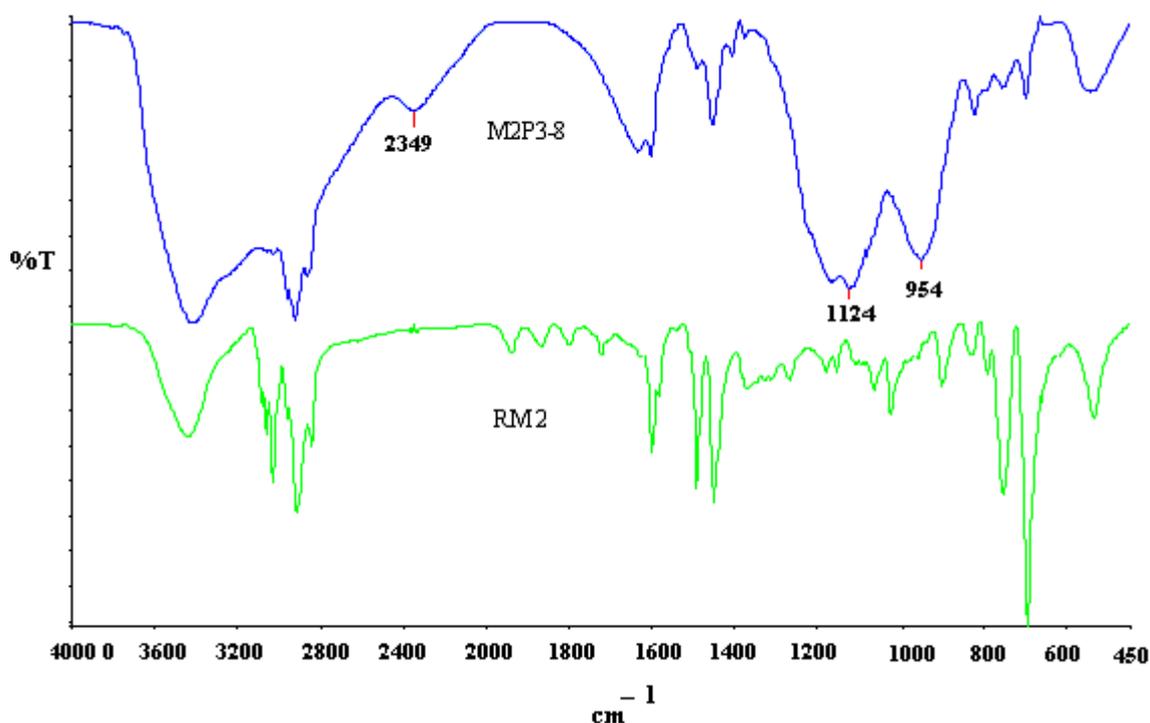


Figura 5.10 Espectros de infravermelho do copolímero (Sty-DVB) original de alta porosidade (RM2) e da resina após a fosforilação (M₂P₃-8).

A morfologia das pérolas de alta porosidade foi investigada empregando a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), visando avaliar aspectos de textura, rugosidade e integridade física das mesmas. Devido à natureza da cadeia hidrocarbônica, o copolímero de alta porosidade de estireno-divinilbenzeno (RM2) sintetizado inicialmente apresentava caráter hidrofóbico. Com a incorporação do grupo fosforila hidrofílico ao copolímero, o mesmo apresentou uma boa interação com o meio aquoso, ocorrendo inchamento do copolímero modificado (resina). Na etapa de lavagem/secagem da resina em estufa houve desidratação, com conseqüente mudança na morfologia. Após a fosforilação e secagem do material, a superfície da resina apresentou um aspecto similar a uma “uva passa”, desidratada, com visualização de escamas e alvéolos na superfície das pérolas. No entanto, a esfericidade do material não sofreu alterações significativas. Essa mudança na morfologia (Figuras 5.11, 5.12 e 5.13) também caracteriza uma modificação química do material polimérico.

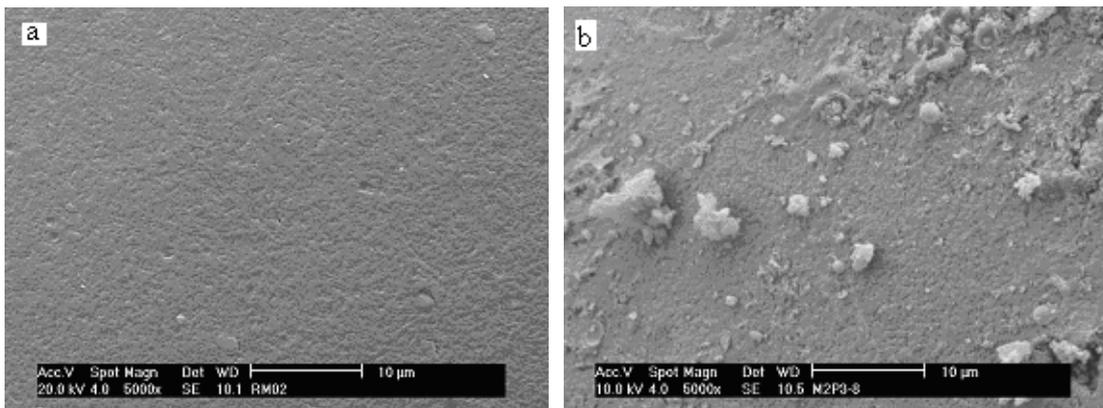


Figura 5.11 Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do copolímero (Sty-DVB) original de alta porosidade (a) e resina de alta porosidade fosforilada (b) no aumento de 5000x.

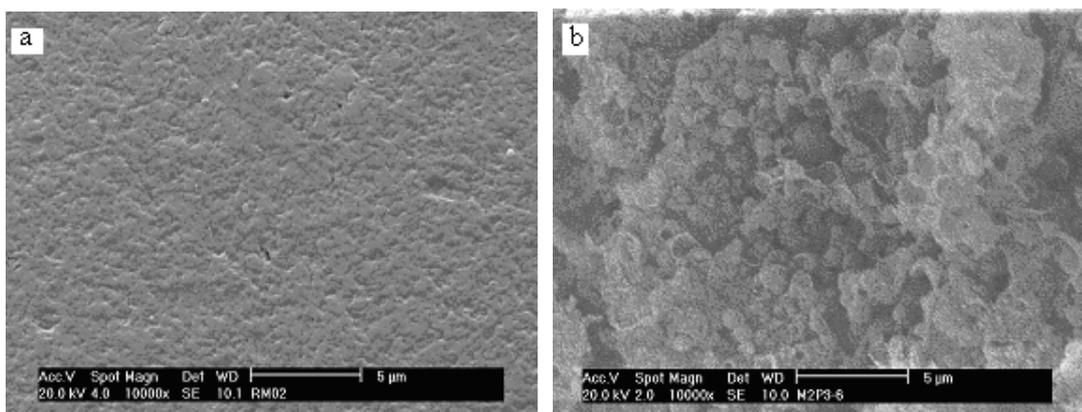


Figura 5.12 Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do copolímero (Sty-DVB) original de alta porosidade (a) e resina de alta porosidade fosforilada (b) no aumento de 10000x.

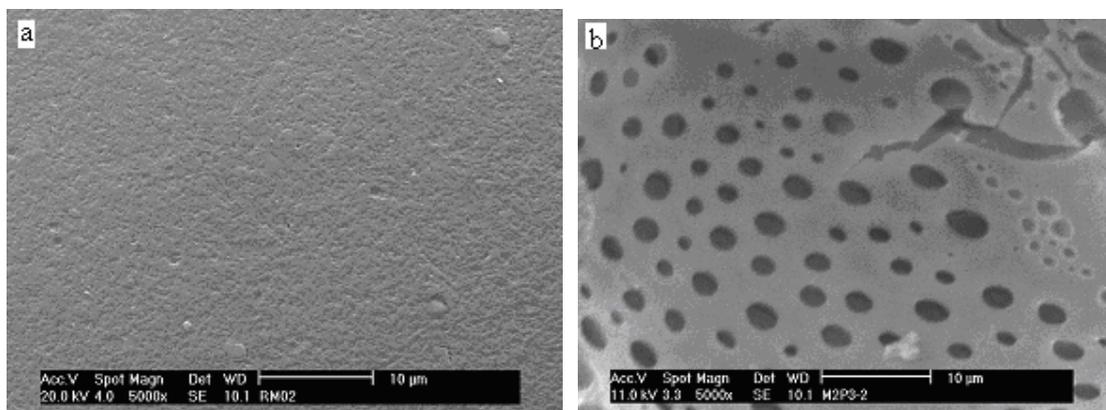


Figura 5.13 Micrografia de microscopia eletrônica de varredura do copolímero (Sty-DVB) original de alta porosidade (a) e resina de alta porosidade fosforilada (b) no aumento de 5000x.

Foi realizada também espectrometria de raios X (EDS) para caracterizar a fosforilação tanto na superfície externa quanto no interior das pérolas macroporosas modificadas. A Figura 5.14 mostra o espectro de EDS de uma região interna da resina fosforilada em maior extensão (M_2P_3-8). Este espectro evidencia nitidamente a presença do elemento fósforo presente na estrutura interna da resina, comprovando assim a modificação química do material.

Label A: M2P3-8 FRATURA

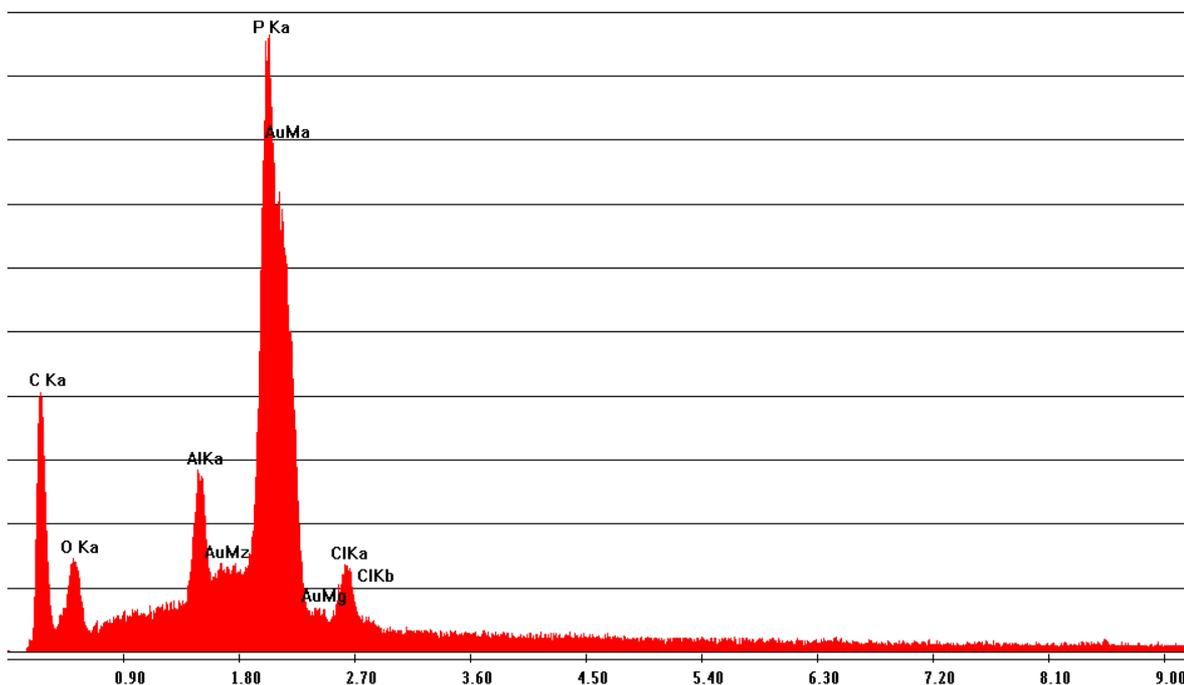


Figura 5.14 Espectro de EDS da resina de alta porosidade fosforilada (M_2P_3-8).

A estabilidade térmica das resinas de alta porosidade reticuladas fosforiladas foi avaliada através de termogravimetria (TG), em atmosfera de nitrogênio e em atmosfera oxidante (Ar). A Figura 5.15 apresenta as curvas de TG (a) e DTG (b) do copolímero (Sty-DVB) original de alta porosidade (RM2) e das resinas de alta porosidade com maior extensão de fosforilação (M_2P_3-2 , M_2P_3-6 e M_2P_3-8) em atmosfera de nitrogênio. A Tabela 5.13 sumariza os resultados obtidos na termogravimetria do copolímero original de alta porosidade e das resinas de alta porosidade com maior extensão de fosforilação em atmosfera de nitrogênio.

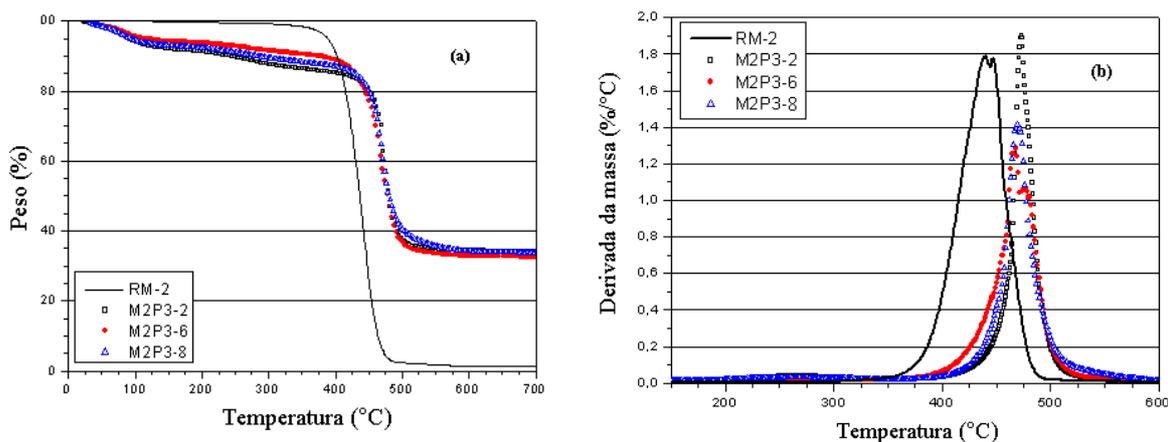


Figura 5.15 Curvas de TG (a) e DTG (b) do copolímero original de alta porosidade (RM2) e das resinas de alta porosidade com maior extensão de fosforilação (M₂P₃-2, M₂P₃-6 e M₂P₃-8) em atmosfera de nitrogênio.

Tabela 5.13 Resultados de termogravimetria do copolímero original de alta porosidade (RM2) e das resinas de alta porosidade com maior extensão de fosforilação (M₂P₃-2, M₂P₃-6 e M₂P₃-8) em atmosfera de nitrogênio.

Resina	Td ₁ (°C)	Perda de massa (%)	Td ₂ (°C)	Perda de massa (%)	Td ₃ (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
RM2	439,5	64,75	446,9	34,07	-	-	1,18
M ₂ P ₃ -2	86,7	7,07	272,4	5,00	469,7	54,37	33,56
M ₂ P ₃ -6	86,2	7,06	272,8	4,99	469,0	54,36	33,59
M ₂ P ₃ -8	86,6	7,08	272,3	5,01	469,2	54,38	33,53

Ao se analisarem a Figura 5.15 e a Tabela 5.13, em atmosfera inerte de N₂, observa-se que houve uma perda de massa significativa, em torno de 7%, nas resinas modificadas. Essa primeira perda ocorreu em torno de 86°C e pode ser atribuída à perda de água devido ao grupo fosforila acrescentar um caráter hidrofílico a resina estirênica. Uma segunda perda de massa ocorreu em torno de 272°C, portanto as resinas fosforiladas começam a se decompor

antes de 439,5°C, o que indica profunda modificação química do copolímero RM2 original sintetizado.

No que tange à comparação das perdas de massa, observa-se que no copolímero original de alta porosidade RM2 houve quase total degradação do material (resíduo de 1,18%), enquanto que, nas resinas de alta porosidade modificadas, M₂P₃-2, M₂P₃-6 e M₂P₃-8, o resíduo foi em torno de 33,5%. Essas diferenças residuais de massa, após degradação térmica, comprovam a modificação ocorrida no material polimérico.

O estudo termogravimétrico também foi realizado em atmosfera oxidante (Ar). A Figura 5.16 apresenta as curvas de TG (a) e DTG (b) do copolímero (Sty-DVB) original de alta porosidade (RM2) e das resinas de alta porosidade com maior extensão de fosforilação (M₂P₃-2, M₂P₃-6 e M₂P₃-8) em atmosfera oxidante (Ar). A Tabela 5.14 sumariza os resultados obtidos na termogravimetria do copolímero (Sty-DVB) original de alta porosidade e das resinas de alta porosidade com maior extensão de fosforilação em atmosfera oxidante (Ar).

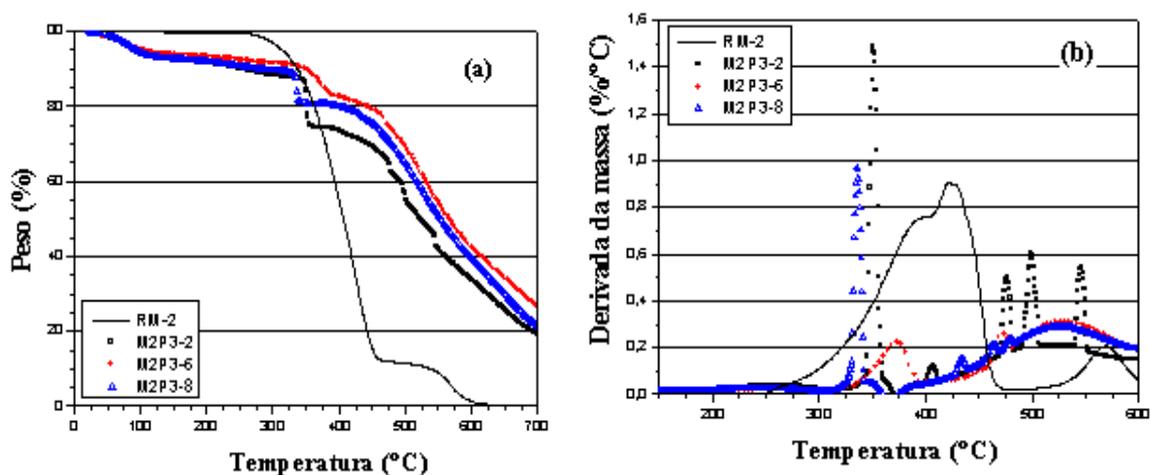


Figura 5.16 Curvas de TG (a) e DTG (b) do copolímero (Sty-DVB) de alta porosidade (RM2) e das resinas de alta porosidade com maior extensão de fosforilação (M₂P₃-2, M₂P₃-6 e M₂P₃-8) em atmosfera oxidante (Ar).

Tabela 5.14 Resultados de termogravimetria do copolímero (Sty-DVB) sintetizado de alta porosidade (RM2) e das resinas de alta porosidade com maior extensão de fosforilação (M₂P₃-2, M₂P₃-6 e M₂P₃-8) em atmosfera oxidante (Ar).

Resina	Td ₁ (°C)	Perda de massa (%)	Td ₂ (°C)	Perda de massa (%)	Td ₃ (°C)	Perda de massa (%)	Td ₄ (°C)	Perda de massa (%)	Td ₅ (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
RM2	383,2	48,12	423,9	39,72	571,2	11,41	-	-	-	-	0,75
M ₂ P ₃ -2	350,1	5,00	410,8	5,00	475,6	15,00	500,3	15,00	550,2	40,00	20,0
M ₂ P ₃ -6	375,2	5,00	475,6	15,00	530,6	55,00	-	-	-	-	25,0
M ₂ P ₃ -8	327,9	5,00	425,1	10,00	453,2	5,00	525,3	50,00	-	-	30,0

Ao se analisarem a Figura 5.16 e a Tabela 5.14, em atmosfera oxidante (Ar), observa-se que as temperaturas de decomposição térmica (Td) do copolímero sintetizado de alta porosidade (RM2) e das resinas de alta porosidade fosforiladas M₂P₃-2, M₂P₃-6 e M₂P₃-8 apresentaram valores bem distintos, o que indica a modificação química do material original.

Ao se comparam os resíduos obtidos nas análises termogravimétricas em atmosfera inerte e oxidante, conclui-se que a melhor condição de análise se dá em atmosfera oxidante (Ar), uma vez que nessa condição se elimina o coque formado da decomposição da resina estirênica reticulada. O resíduo obtido na análise em atmosfera oxidante é então atribuído principalmente aos compostos não voláteis de fósforo. Isso é comprovado nas Tabelas 5.13 e 5.14, onde os valores de resíduo nas resinas fosforiladas em atmosfera inerte são maiores que os em atmosfera oxidante.

A análise térmica se mostrou uma ótima ferramenta para se avaliar qualitativamente a extensão da reação de modificação química sofrida pela resina estirênica.

Ao compararmos os resultados obtidos de resíduo das resinas fosforiladas e os resultados obtidos pela análise de fósforo por espectrofotometria das mesmas resinas, constatamos que os valores obtidos na análise termogravimétrica em atmosfera oxidante foram maiores que os obtidos na espectrofotometria. Isto é compreensível, uma vez que o que se pesa na TG em atmosfera oxidante é o óxido de fósforo residual, enquanto na colorimetria dosa-se apenas fósforo (P).

5.4 Fosforilação em larga escala dos copolímeros sintetizados

Os copolímeros originais sintetizados de baixa- (RM1), alta- (RM2) e média porosidade (RM3) foram fosforilados em larga escala. Após modificação química, os mesmos foram dosados por espectrofotometria para verificar as extensões de incorporação de fósforo às resinas, obtendo-se os resultados contidos na Tabela 5.15.

Tabela 5.15 Dosagem de P por espectrofotometria das resinas fosforiladas de baixa-, alta- e média porosidade em larga escala.

Resinas fosforiladas em larga escala	%P
Baixa Porosidade (M ₁ P ₃ -8)	9,13
Média Porosidade (M ₃ P ₃ -8)	10,01
Alta Porosidade (M ₂ P ₃ -8)	12,23

Os resultados da Tabela 5.15 mostram que o copolímero (Sty-DVB) de alta porosidade é mais susceptível à incorporação de fósforo (12,23 %P incorporado). Este resultado deve-se ao fato dos poros deste copolímero serem maiores, facilitando a difusão dos reagentes fosforilantes ao interior das pérolas do copolímero. Já os copolímeros de poros menores conferem uma maior dificuldade de difusão dos reagentes, tendo como resultado uma menor extensão de reação.

5.5 Caracterização das resinas reticuladas fosforiladas em larga escala

A caracterização das resinas de baixa-, alta- e média porosidade fosforiladas em grande escala foi realizada qualitativamente empregando a espectrometria de infravermelho (FTIR), visando identificar absorções características do grupo fosforila, tais como: [3500-2500 cm⁻¹, v (OH); 1040-910 cm⁻¹, v (P-OH); ~ 1150 cm⁻¹, v (P=O); ~ 2350 cm⁻¹, v (P-H)] (SILVERSTEIN, 2000). As Figuras 5.17, 5.18 e 5.19 mostram os espectros de absorção das resinas sintetizadas antes e após a modificação química por fosforilação. As bandas referentes a P-OH (1040-910 cm⁻¹), a P=O (~ 1150 cm⁻¹) e a P-H (~ 2350 cm⁻¹) comprovam a

fosforilação ocorrida. Não foram observadas diferenças espectrais significativas entre as três resinas modificadas.

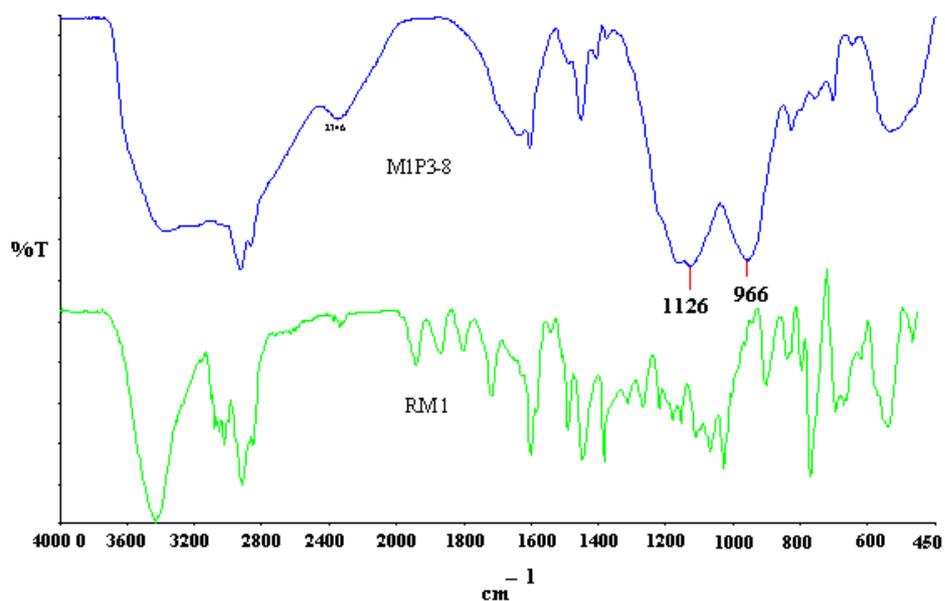


Figura 5.17 Espectros de infravermelho do copolímero (Sty-DVB) de baixa porosidade (RM1) e da resina após a fosforilação (M₁P₃-8).

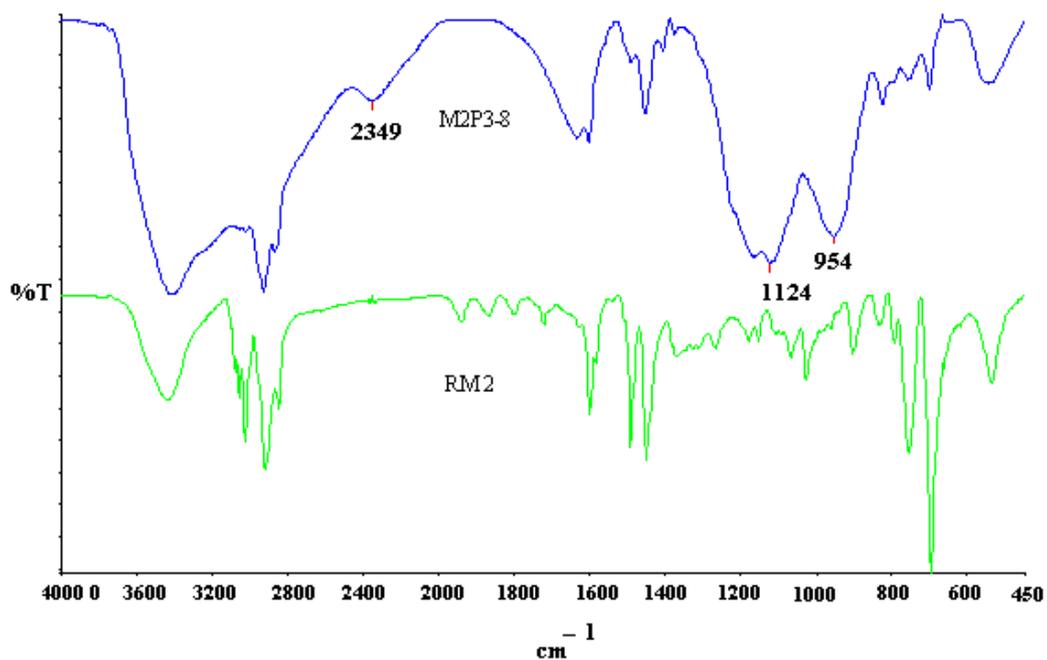


Figura 5.18 Espectros de infravermelho do copolímero (Sty-DVB) de alta porosidade (RM2) e da resina após a fosforilação (M₂P₃-8).

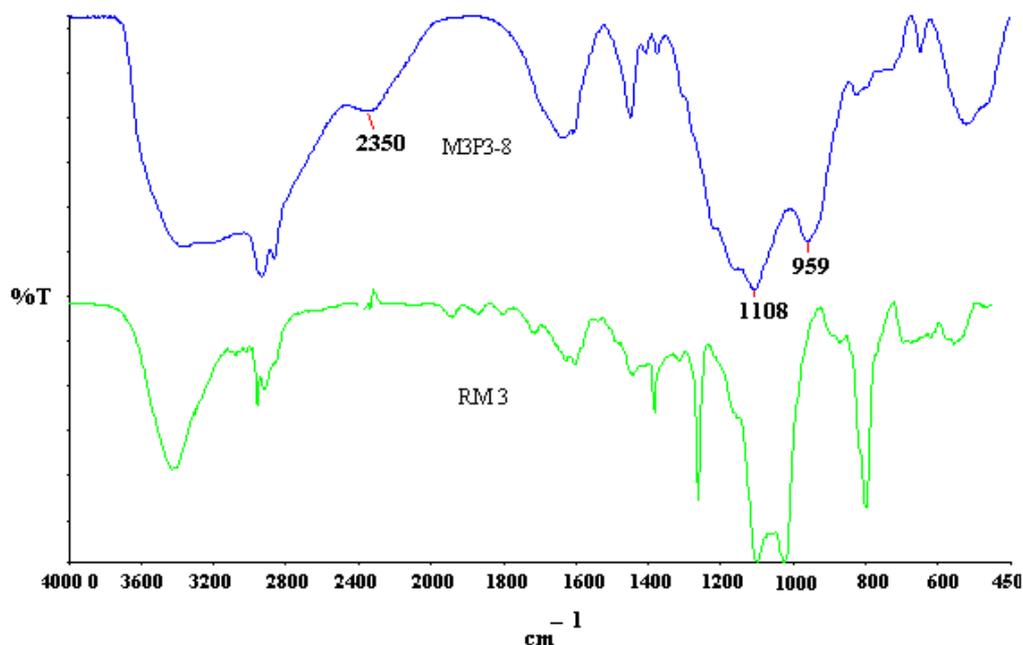


Figura 5.19 Espectros de infravermelho do copolímero (Sty-DVB) de média porosidade (RM3) e da resina após a fosforilação (M₃P₃-8).

A estabilidade térmica das resinas reticuladas fosforiladas em larga escala foi avaliada através de termogravimetria (TG), em atmosfera de nitrogênio e em atmosfera oxidante (Ar). As Figuras 5.20 e 5.21 apresentam, respectivamente, as curvas de termogravimetria (TG) e derivada da massa (DTG) dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados de baixa- (RM1), alta- (RM2) e média porosidade (RM3) comparadas com as das resinas fosforiladas em larga escala de baixa- (M₁P₃-8), alta- (M₂P₃-8) e média porosidade (M₃P₃-8) em atmosfera inerte de N₂. A Tabela 5.16 sumariza os resultados obtidos na termogravimetria dos copolímeros sintetizados originais e das resinas fosforiladas em larga escala, em atmosfera inerte.

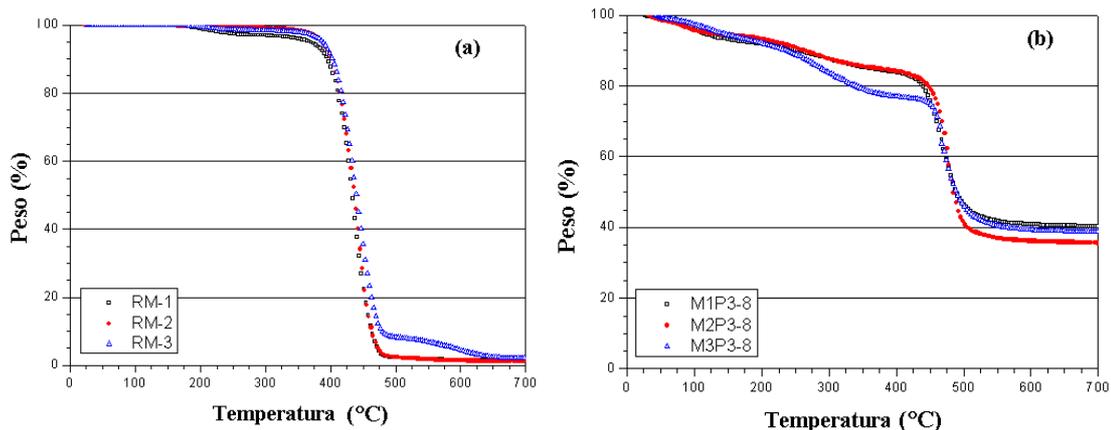


Figura 5.20 Curvas de TG em atmosfera inerte dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados de baixa- (RM1), alta- (RM2) e média porosidade (RM3) (a) e das resinas fosforiladas em larga escala de baixa- (M_1P_3-8), alta- (M_2P_3-8) e média porosidade (M_3P_3-8) (b).

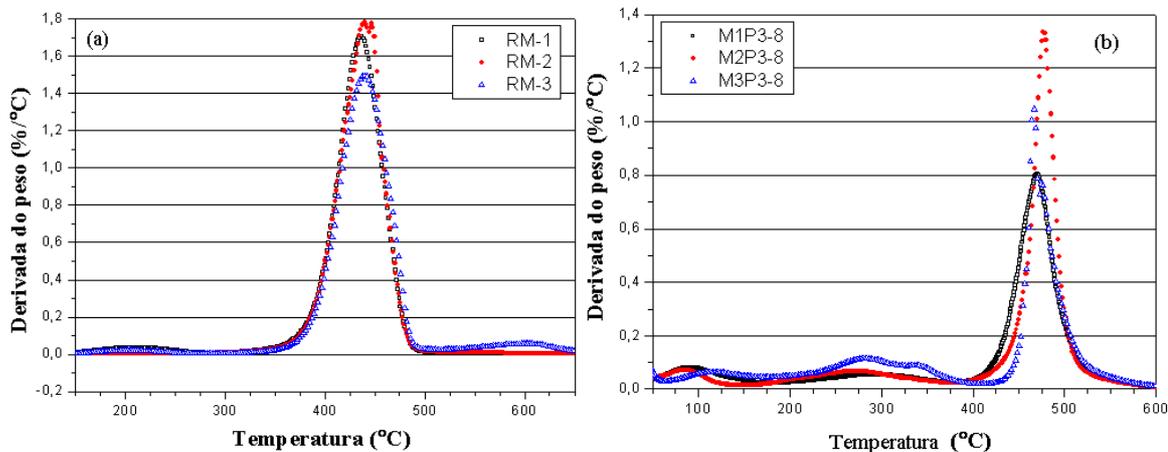


Figura 5.21 Curvas de DTG em atmosfera inerte dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados de baixa- (RM1), alta- (RM2) e média porosidade (RM3) (a) e das resinas fosforiladas em larga escala de baixa- (M_1P_3-8), alta- (M_2P_3-8) e média porosidade (M_3P_3-8) (b).

Tabela 5.16 Resultados de termogravimetria dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados originais e das resinas fosforiladas em larga escala, em atmosfera inerte.

Resina	Td ₁ (°C)	Perda de massa (%)	Td ₂ (°C)	Perda de massa (%)	Td ₃ (°C)	Perda de massa (%)	Td ₄ (°C)	Perda de massa (%)	Td ₅ (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
RM1	212,7	3,03	436,5	95,53	-	-	-	-	-	-	1,44
RM2	439,5	64,75	446,9	34,07	-	-	-	-	-	-	1,18
RM3	207,3	1,51	439,8	90,54	602,6	5,84	-	-	-	-	2,11
M ₁ P ₃ -8	91,4	6,97	287,4	7,79	470,1	44,37	-	-	-	-	40,13
M ₂ P ₃ -8	86,0	4,24	272,6	9,50	477,7	49,38	-	-	-	-	35,47
M ₃ P ₃ -8	113,8	5,50	281,9	12,30	336,4	4,28	466,5	16,21	475,3	21,99	38,62

Analisando as Figuras 5.20 (a) e (b), constata-se que a perda de massa por decomposição térmica dos copolímeros sintetizados não modificados foi quase de 100%, praticamente não deixando resíduo, enquanto que nas resinas fosforiladas em larga escala a degradação do material ficou em torno de 60%, com 35-40% de resíduo. Isso evidencia uma modificação química do material, uma vez que a estabilidade térmica do mesmo foi bastante alterada. Os copolímeros sintetizados originais, por apresentar apenas material orgânico degradável termicamente, apresentaram pequeno resíduo. As resinas fosforiladas, por apresentar fósforo incorporado não degradável termicamente, apresentando em sua estrutura também um caráter inorgânico, apresentaram um resíduo maior.

Ao se compararem as Figuras 5.21 (a) e (b), vê-se que a temperatura de decomposição térmica mais significativa dos copolímeros sintetizados não modificados (a) foi em torno de 439°C, enquanto que a temperatura de decomposição térmica mais significativa para as resinas fosforiladas em larga escala (b) foi em torno de 470°C. Isso comprova que houve modificação química do material nos três graus de porosidade. Os resultados termogravimétricos, em atmosfera inerte, obtidos em larga escala são semelhantes aos anteriores em pequena escala, logo o aumento da escala de reação não trouxe alteração significativa na modificação química do copolímero.

O estudo termogravimétrico das resinas reticuladas fosforiladas em larga escala também foi realizado em atmosfera oxidante (ar). As Figuras 5.22 e 5.23 apresentam, respectivamente, as curvas de termogravimetria (TG) e derivada da massa (DTG) dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados de baixa- (RM1), alta- (RM2) e média porosidade (RM3) comparadas com as das resinas fosforiladas em larga escala de baixa- (M₁P₃-8), alta- (M₂P₃-8)

e média porosidade (M_3P_3-8) em atmosfera oxidante (ar). A Tabela 5.17 sumariza os resultados obtidos na termogravimetria dos copolímeros originais sintetizados e das resinas fosforiladas em larga escala, em atmosfera oxidante.

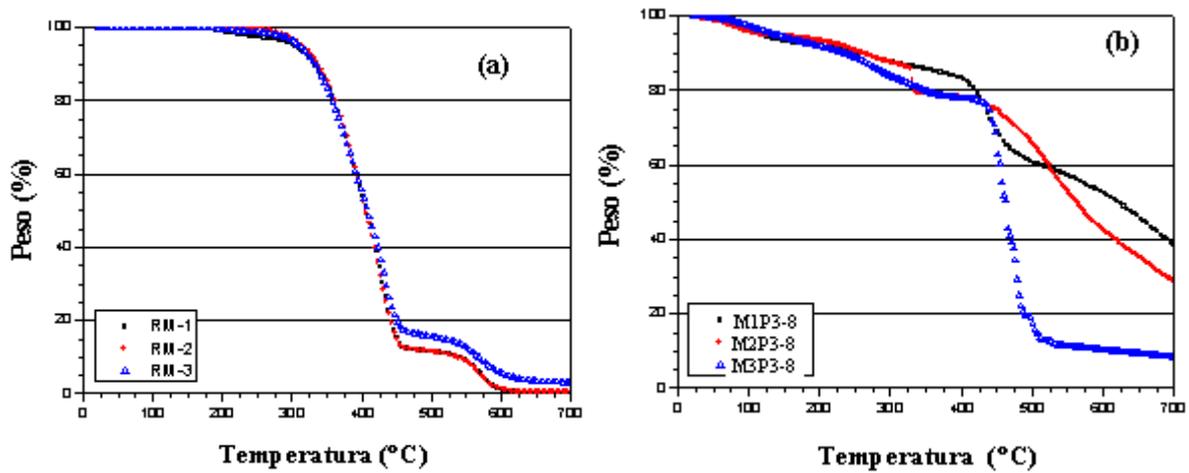


Figura 5.22 Curvas de TG em atmosfera oxidante dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados de baixa- (RM1), alta- (RM2) e média porosidade (RM3) (a) e das resinas fosforiladas em larga escala de baixa- (M_1P_3-8), alta- (M_2P_3-8) e média porosidade (M_3P_3-8) (b).

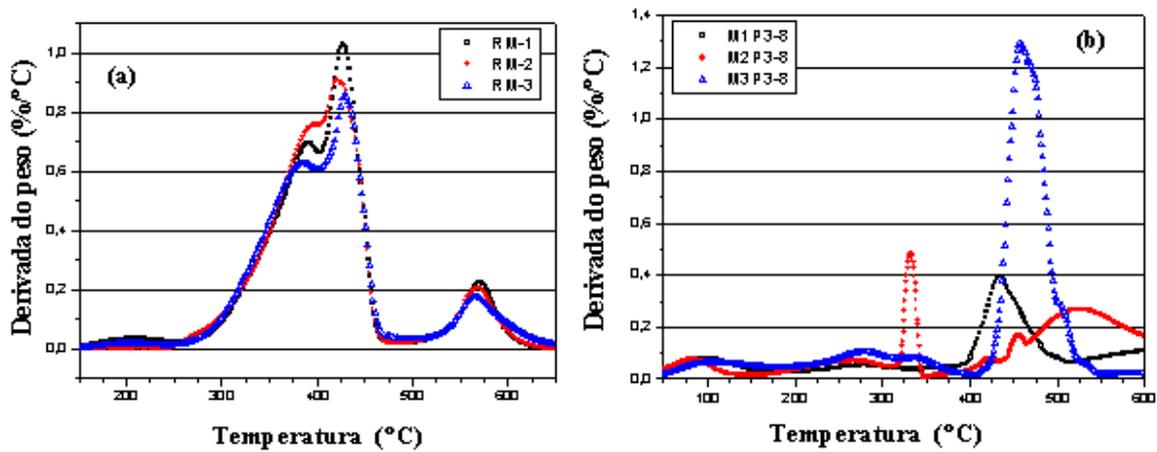


Figura 5.23 Curvas de DTG em atmosfera oxidante dos copolímeros (Sty-DVB) sintetizados de baixa- (RM1), alta- (RM2) e média porosidade (RM3) (a) e das resinas fosforiladas em larga escala de baixa- (M_1P_3-8), alta- (M_2P_3-8) e média porosidade (M_3P_3-8) (b).

Tabela 5.17 Resultados de termogravimetria dos copolímeros originais sintetizados e das resinas fosforiladas em larga escala, em atmosfera oxidante.

Resina	Td ₁ (°C)	Perda de massa (%)	Td ₂ (°C)	Perda de massa (%)	Td ₃ (°C)	Perda de massa (%)	Td ₄ (°C)	Perda de massa (%)	Td ₅ (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
RM1	208,6	2,85	391,3	43,52	426,7	41,78	570,2	11,47	-	-	0,38
RM2	115,5	0,32	394,3	48,12	421,7	39,73	568,9	11,41	-	-	0,42
RM3	204,3	1,23	385,8	43,80	428,1	39,42	565,5	12,63	-	-	2,93
M ₁ P ₃ -8	98,7	6,78	278,9	6,12	373,6	2,35	434,6	24,06	693,4	25,16	34,64
M ₂ P ₃ -8	83,9	0,92	268,4	12,04	333,0	7,89	456,6	6,78	528,1	46,33	26,02
M ₃ P ₃ -8	105,1	7,21	279,0	10,08	340,6	4,83	457,0	70,00	-	-	7,83

Ao se compararem os resíduos das resinas fosforiladas em larga escala nas condições de análise de atmosfera inerte e oxidante, vê-se que os mesmos na condição de atmosfera oxidante são menores. Na condição de análise em atmosfera oxidante, o coque formado da decomposição da resina estirênica reticulada é eliminado. Nesse caso, o resíduo é então atribuído principalmente aos compostos não voláteis de fósforo (óxidos).

5.6 Avaliação das resinas reticuladas fosforiladas na remoção de chumbo

As resinas reticuladas STY-DVB fosforiladas foram avaliadas quanto à eficiência de remoção de Pb²⁺ através da influência de parâmetros como pH, concentração inicial do metal e tempo de extração. Para tal, as resinas foram colocadas em contato com soluções de concentração conhecida do metal, onde o parâmetro em estudo sofria variações, enquanto os outros dois eram mantidos constantes. Dessa forma, dentre as variações no parâmetro em estudo, verificava-se a de melhor remoção de chumbo. De igual maneira, os outros dois parâmetros foram estudados para avaliar o melhor pH, concentração inicial do metal e tempo de extração. A influência destes parâmetros na remoção de Pb²⁺ foi avaliada para as resinas de baixa-, alta- e média porosidade fosforiladas.

5.6.1 Influência do pH na remoção de chumbo(II)

Nesta etapa, foram realizados ensaios de extração de chumbo(II) de soluções aquosas em concentração de 50 ppm do metal em pH 3, 5 e 6, através do contato das mesmas com 0,2 g (pesado ao décimo de mg) das resinas de baixa-, alta- e média porosidade fosforiladas, por um tempo de contato de 10 minutos. Para tal, foram empregados 10 mL de solução padrão de chumbo. Após o contato com as resinas, dosou-se o chumbo no sobrenadante das soluções por espectrometria de absorção atômica (EAA), a fim de avaliar o percentual do metal extraído. Os resultados de extração são apresentados na Tabela 5.18 e as curvas resultantes são apresentadas na Figura 5.24.

Tabela 5.18 Resultados da extração de chumbo(II) com a variação do pH.

pH	Alta Porosidade (% remoção de chumbo)	Média Porosidade (% remoção de chumbo)	Baixa Porosidade (% remoção de chumbo)
3	4,83	3,98	3,23
5	2,70	9,68	16,32
6	61,70	73,04	82,70

Condições: 0,2 g de resina e tempo de contato de 10 minutos

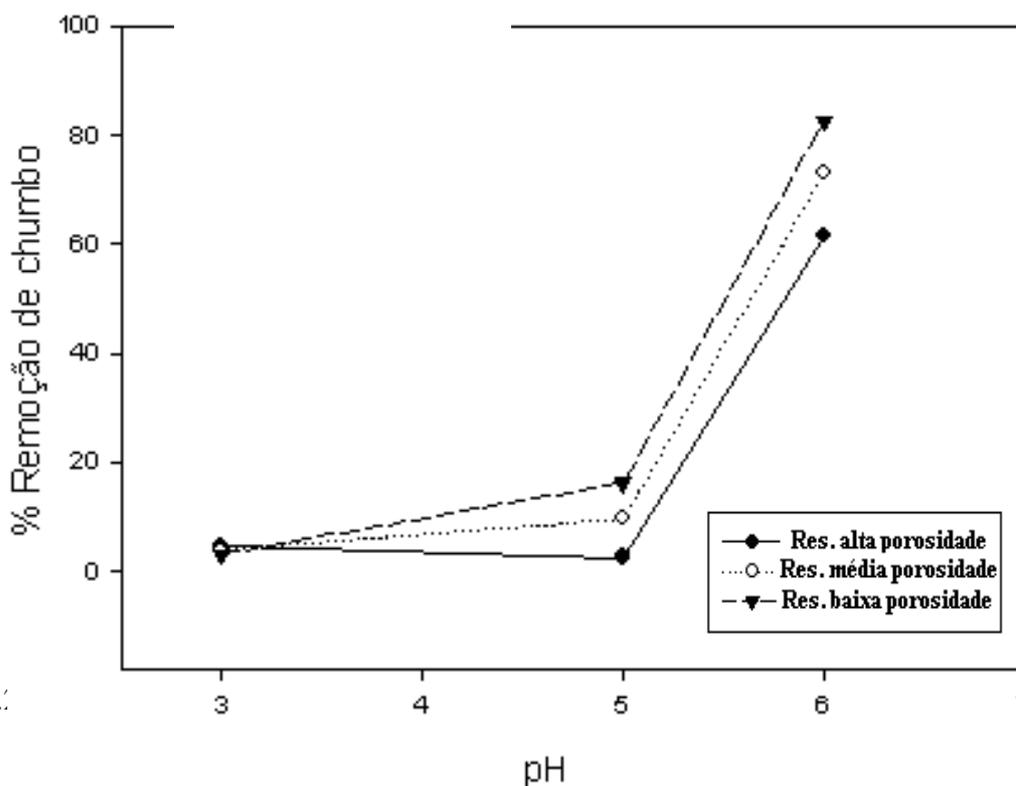


Figura 5.24

Através da análise dos resultados da Tabela 5.18 e da Figura 5.24, conclui-se que a maior capacidade de remoção do metal se deu em pH 6, onde o meio se encontra menos ácido. O grupamento fosforila confere um caráter de ácido fraco à resina, devido à existência do grupo P-OH (ácido moderado/fraco). Ao se elevar o pH para 6, diminuindo-se, portanto, a acidez do meio, o grupo P-OH se ioniza mais facilmente formando a espécie P-O⁻, produzindo assim um aumento da densidade eletrônica no átomo de oxigênio, o que contribui para a coordenação mais eficiente com os íons chumbo.

O chumbo(II) pode ser removido por troca iônica e por quelação. Ao elevarmos o pH, o grupo P-OH se ioniza e ocorre favorecimento da quelação do Pb²⁺, segundo a Figura 5.26. A quelação pode ocorrer quando temos grupos fosforila vicinais ligados ao anel benzênico da cadeia reticulada do copolímero de estireno divinilbenzeno. Na quelação, temos uma interação resina-metal por coordenação. Em pH mais baixo, a remoção por troca iônica é favorecida (Figura 5.25). Entretanto, como o grupo fosforila confere um caráter de ácido fraco à resina fosforilada, a troca iônica é bem menos relevante do que a remoção por quelação.

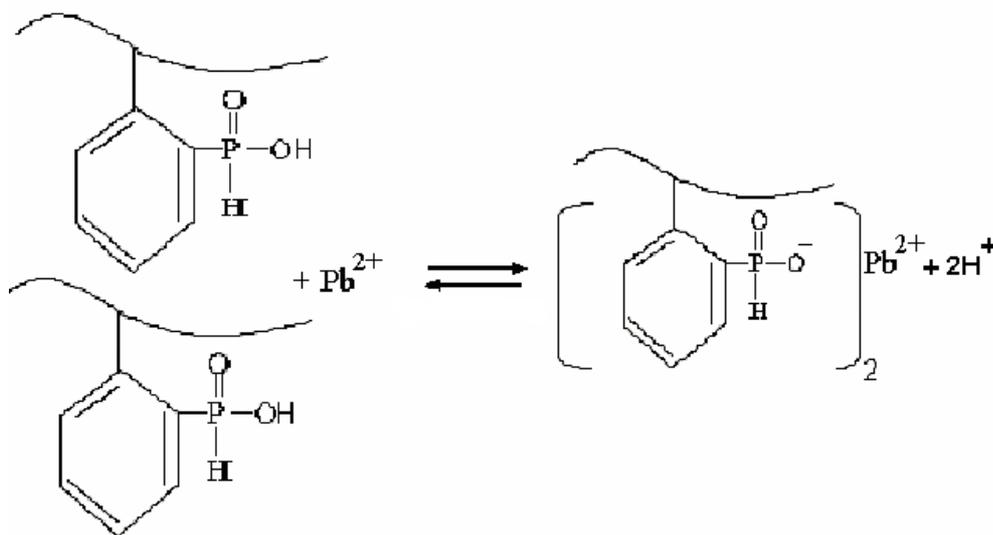


Figura 5.25 Reação de troca iônica para remoção de chumbo(II).

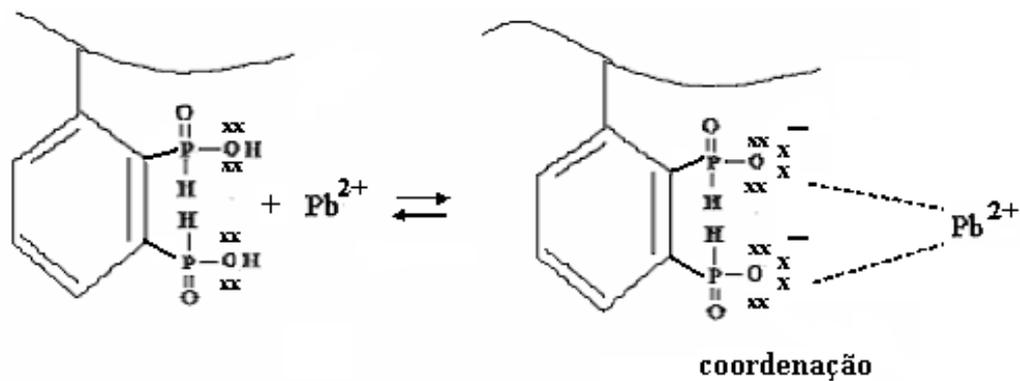


Figura 5.26 Quelação de chumbo(II).

5.6.2 Influência da concentração na remoção de chumbo(II)

Neste estudo, foram realizados ensaios de extração de chumbo(II) de soluções aquosas de concentração 10, 20, 50 e 100 ppm do metal em pH 6 (determinado no estudo anterior), através do contato das mesmas com 0,2 g (pesado ao décimo de mg) das resinas de baixa-, alta- e média porosidade por um tempo de contato de 10 minutos. Para tal, foram empregados 10 mL das soluções padrão de chumbo. Após o contato com as resinas, dosou-se o chumbo no sobrenadante das soluções por espectrometria de absorção atômica (EAA), a fim de avaliar o percentual do metal extraído. Os resultados de extração são apresentados na Tabela 5.19 e as curvas resultantes são apresentadas na Figura 5.27.

Tabela 5.19 Extração de chumbo(II) com a variação da concentração inicial do metal.

Concentração inicial	Alta Porosidade	Média Porosidade	Baixa Porosidade
----------------------	-----------------	------------------	------------------

(ppm)	(% remoção de chumbo)	(% remoção de chumbo)	(% remoção de chumbo)
10	85,78	65,41	54,65
20	74,76	61,61	60,17
50	58,92	56,03	50,26
100	55,25	48,84	44,54

Condições: 0,2 g de resina, pH 6 e tempo de contato de 10 minutos

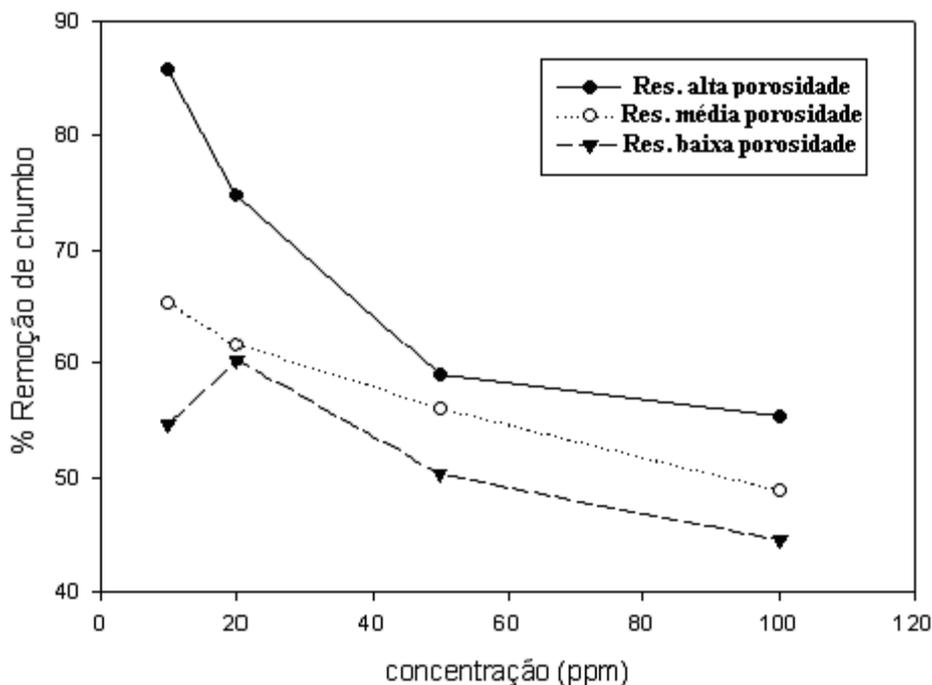


Figura 5.27 Remoção de chumbo(II) pelas resinas fosforiladas com a variação da concentração inicial do metal.

Através da análise dos resultados da Tabela 5.19 e da Figura 5.27, conclui-se que a maior capacidade de remoção do metal, nestas condições de análise, foi observada quando a concentração inicial do mesmo é de 10 ppm, uma vez que a população de sítios para troca iônica em relação à dos íons chumbo é maior e a remoção do chumbo ocorre de modo mais efetivo. Quando se eleva a concentração do metal na solução, ocorre uma saturação mais rápida dos sítios de troca iônica (o equilíbrio é atingido mais rapidamente), resultando em uma diminuição da remoção do metal pela resina modificada.

A resina reticulada fosforilada que apresentou maior eficiência de remoção de íons chumbo(II) foi a de alta porosidade. Esta, por apresentar poros maiores, tem maior capacidade de remoção devido à difusão do metal ser mais facilitada no material polimérico. Na resina de

alta porosidade, a cinética de difusão é favorecida pelos poros maiores do material. Por outro lado, a resina de baixa porosidade apresentou pior eficiência de remoção, uma vez que apresenta poros menores, que conferem uma dificuldade de difusão (cinética) do íon chumbo(II) pelo material polimérico, com conseqüente redução de extração do metal, no tempo de extração estudado.

5.6.3 Influência do tempo de extração na remoção de chumbo(II)

Nesta etapa, foram realizados ensaios de extração de chumbo(II) de soluções aquosas de concentração inicial 10 ppm (determinado no estudo anterior), através do contato das mesmas com 0,2 g (pesado ao décimo de mg) das resinas de baixa-, alta- e média porosidade por um tempo de contato de 1, 5, 15 e 30 minutos. Para tal, foram empregados 10 mL da solução padrão de chumbo (procedimento descrito em Materiais e Métodos). Após o contato com as resinas, dosou-se o chumbo no sobrenadante das soluções por espectrometria de absorção atômica (AA), a fim de avaliar o percentual do metal extraído. Os resultados de extração são apresentados na Tabela 5.20 e as curvas resultantes são apresentadas na Figura 5.28.

Tabela 5.20 Extração de chumbo(II) com a variação do tempo de contato.

tempo (min)	Alta Porosidade (% remoção de chumbo)	Média Porosidade (% remoção de chumbo)	Baixa Porosidade (% remoção de chumbo)
1	47,11	46,08	68,86
5	63,68	37,79*	84,39
15	67,83	49,19	99,93
30	97,38	99,19	99,01

Condições: 0,2 g de resina, pH 6 e concentração inicial de chumbo (II) de 10 ppm. * – erro experimental

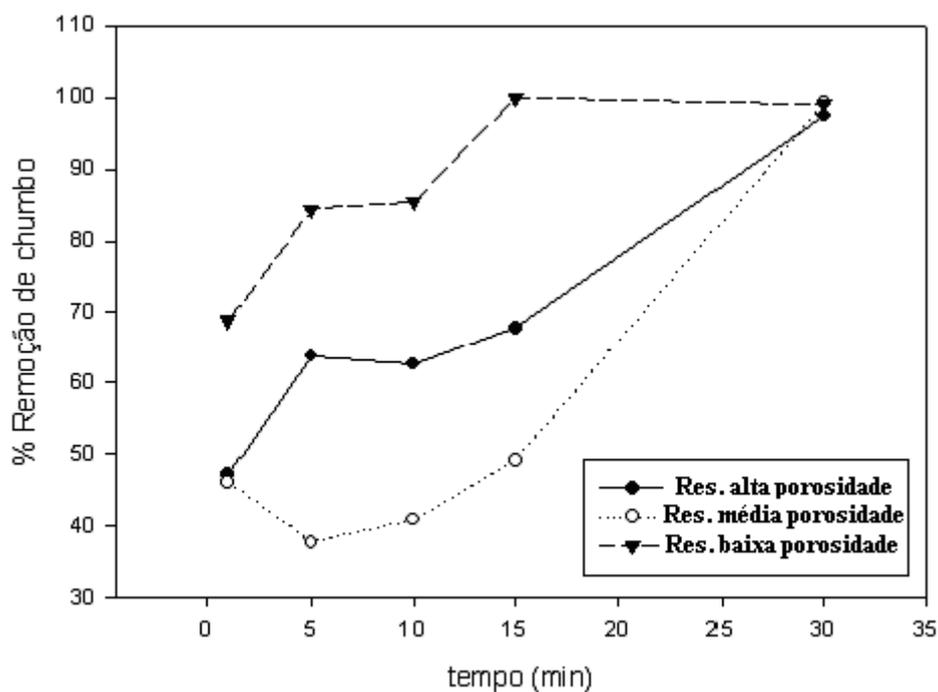


Figura 5.28 Estudo da remoção de chumbo (II) pelas resinas fosforiladas com o tempo de extração.

Através da análise dos resultados da Tabela 5.20 e da Figura 5.28, conclui-se que a maior capacidade de remoção do metal foi observada no tempo de contato de 30 minutos. À medida que se aumenta o tempo de contato na extração do metal, eleva-se o % de remoção. Isso se deve ao fato de quanto maior o tempo de extração, maior ocorrerá difusão do íon metálico na rede polimérica. Contudo, ao se atingir 30 minutos de contato, o % de remoção já atinge quase sua totalidade, onde se conclui que acima deste tempo não haverá remoção significativa, uma vez que já não há mais disponibilidade de Pb^{2+} para realizar a troca iônica.

6. CONCLUSÃO

A fosforilação do copolímero (Sty-DVB) reticulado sintetizado proporcionou uma modificação química do material polimérico, comprovada pelas análises de FTIR e termogravimetria.

A fosforilação do copolímero (Sty-DVB) reticulado sintetizado de alta porosidade teve uma maior extensão de P incorporado nas seguintes condições: tempo de 15 horas, temperatura de 60°C e razão molar P/Al = 1,5, comprovados pela análise espectrofotométrica.

A modificação química do copolímero sintetizado proporcionou alteração morfológica das pérolas do material polimérico, comprovados pela microscopia eletrônica de varredura.

A melhor condição de análise termogravimétrica se dá em atmosfera oxidante (ar), uma vez que nessa condição se elimina o coque formado da decomposição da resina estirênica reticulada.

A remoção de chumbo (II) pelas resinas fosforiladas, a partir de uma solução de nitrato de chumbo, teve melhor eficiência nas seguintes condições estudadas: pH da solução = 6, tempo de contato de 30 minutos e concentração inicial do metal de 10 ppm.

Verificou-se um comportamento antagônico no que tange à escolha da melhor porosidade da resina fosforilada para remoção de chumbo(II), uma vez que não foi obtido uniformidade nos resultados da influência dos parâmetros estudados. Um estudo mais apurado posterior poderá concluir qual porosidade da resina é melhor para extração de chumbo(II).

As resinas fosforiladas mostraram-se eficientes na remoção de chumbo (II) de soluções aquosas contendo o metal.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, M.R.M.P.; NOVAES, A.C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Quím. Nova**, v.25, n.6b, 2002.

ALEXANDRATOS, S.D.; STRAND, M.A.; QUILLEN, D.R.; WALDER, A.J. Synthesis and Characterization of Bifunctional Phosphinic Acid Resins. **Macromolecules**, v.18, n.5, 1985.

ALEXANDRATOS, S.D.; CRICK, D.W. Polymer-supported reagents: application to separation science. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.35, p.635-644, 1996.

ALEXANDRATOS, S.D.; BATES, M.E. Enhanced Ionic Recognition by Polymer-Supported Reagents: Synthesis and Characterization of Ion-Exchange/Precipitation Resins. **Macromolecules**, v. 21, n. 10, 1988.

ATANASSOVA, I.D. Heavy Metals in the Environment. **Environ. Pollut.** Oxford, 1995. 87, 17.

ATSDR-AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for lead.** Atlanta, 1993. 307 p.

_____. Annual report – 1995. Lead. Disponível em: HYPERLINK “<http://www.atsdr.cdc.gov>”. Acesso em: 5 de julho 2006.

BUENO, C.; LIMA E SILVA, P.P.; GUERRA, A.J.T.; MOUSINHO, P.; ALMEIDA, F.; MALHEIROS, T.; SOUZA Jr, A.B. **Dicionário Brasileiro de Ciências Ambientais.** Rio de Janeiro: Thex Editora, 1999.

CARDOSO, A.M.; LUCAS, E.F.; BARBOSA, C.C.R. Influência das condições reacionais nas características de copolímeros de metacrilato de metila e divinilbenzeno obtidos por polimerização em suspensão. **Polímeros**, v.14, n .3, jul/set. 2004.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Artigo 20**, 1986.

CORTINA, J.L.; MEINHARDT, E.; ROIJALS, O.; MARTI, V. Modification and preparation of polymeric adsorbents for precious-metal extraction in hydrometallurgical processes. **Reactive and Functional Polymers**, 36, 149, 1998.

COUTINHO, F.M.B.; REZENDE, S.M.; BARBOSA, C.C.R. Resinas Quelantes Amidoxímicas. **Polímeros**, v.9, n.4, out./dez. 1999.

DAINTITH, J. **Dicionário Breve de Química**. Lisboa: Editorial Presença, 1996.

ERNST, W.H.O. **Appl. Geochem.**, 1996. 11, 163.

FUNDAÇÃO ESTADUAL DE ENGENHARIA DO MEIO AMBIENTE. **Poluição hídrica da Baía de Guanabara por metais pesados cromo e zinco**. Rio de Janeiro, 1992.

FILHO, D.B. **Toxicologia Humana e Geral**. 2^a ed. Rio de Janeiro: Livraria Atheneu, 1988.

FÖRSTNER, U. **Lecture Notes in Earth Sciences**, 1986. 11, 13.

GELLERT, G.A.; MEYERS, H. B.; YEUNG, A. **Am. J. Dis. Child.**, 1993. 147, 720.

GONG, C.; DONAHOE, R.J. **Appl. Geochem.**, 1997. 12, 243.

GREENWOOD, N.N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. Oxford: Pergamon Press, 1994.

KOLODIAZHNYI, O.I.; DEMCHUK, O.M.; GERSCHKOVICH, A.A. Application of the dimethyl chlorophosphite for the chiral analysis of amines, amino acids and peptides. **Tetrahedron: Asymmetry**, 10, 1999.

KORKISCH, J. **Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorganic Analytical Chemistry**. Florida: CRC Press, 2000. v. VI.

KUN, K.A.; KUNIN, R. J. Polym. Sci. **Polym. Lett.**, 1964. 2, 587.

KUNIN, R.; MEITZNER, E.; BORTNICK, N. Solid Phase and Soluble Polymers for Combinatorial Synthesis. **J. Chem Soc.**, 1962. 84, 305.

LACERDA, L.D.; SILVA FILHO, E.V.; PEDLOWSKI, M.A.; PAIVA, R.P.; WASSERMAN, J.C. **Environmental Geochemistry of Coastal Lagoon System of Rio de Janeiro**. Universidade Federal Fluminense: Niterói, 1999, section 3, cap. 4.

LIESER, K.H. New ion exchangers, preparation, properties and application. **Pure and Appl. Chem.**, n. 51, p.1503, 1979.

LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**, Rio de Janeiro: e-papers, 2001.

MCNAB, N.J.; HUGHES, J.C.; HOWARD, J.R. **Appl. Geochem.**, 1997. 12, 321.

MENTASTI, E.; NICOLOTTI, A.; PORTA, V.; SARZANINI, C. **Analyst**, 1989. 114, 1113.

MERDIVAN, M.; BUCHMEISER, M.R.; BONN, G. Phosphonate-based resins for the selective enrichment of uranium (VI). **Analytica Chimica Acta**, 402, 1999.

MEYNBURG, G.; HOLTZ, C.; GOETZ, D. **Internat. Conf. - Heavy Metals in the Environment**. Hamburgo, 1995.

MORGADO, A.F. **Apostila de Águas Naturais**. Departamento de Química Inorgânica. Instituto de Química. Universidade de Santa Catarina, 1999.

MORRISON, R.; BOYD, R. **Química Orgânica**. 7. ed. Rio de Janeiro: Fundação Calouste Gulbenkian, 1973.

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

OLIVEIRA, A.J.B.; AGUIAR, A.P.; AGUIAR, M.R.M.P. How to maintain the morphology of styrene-divinylbenzene copolymer beads during the sulfonation reaction, **Materials letters**, 2004. *Article in press*.

PULIDO, H.T.; COMPANIONI, D.R.; CRISTIA, R.P. **Manual prático de toxicologia**. Havana: Editorial Ciências Médicas, 1988.

RABELO, D. **Formação da estrutura porosa em copolímeros à base de estireno e divinilbenzeno**. 1993. 151f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

RABELO, D.; COUTINHO, F.M.B. Porous structure formation and swelling properties of estyrene-divinylnenzene copolymers. **Eur. Polym.**, v. 30, n. 6, p.675, 1994.

RILEY, J.P.; TAYLOR, D. **Anal. Chim. Acta**, v.40, p. 479, 1968.

RIQUEZA, E.C. **Síntese, modificação e avaliação de resinas à base de acrilonitrila, estireno e divinilbenzeno para remoção de cádmio**. Dissertação de Mestrado (Química) – Instituto Militar de Engenharia, 2001.

SANTOS, F.B. **Estudo cinético da auto-esterificação do álcool benzílico catalisada pela resina Lewatit SPC-112**. 1991. 92f. Dissertação de Mestrado - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

SEADER, J.D.; HENLEY, E.J. **Separation Process Principles**. New York: John Wiley and Sons, 1998. p. 789-791.

SILVERSTEIN, R.M., WEBSTER, F., Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 6ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000.

TAKEDA, K.; AKIYAMA, M.; KAWAKAMI, F. React. Funct. Polym. **Bull. Chem. Soc. Jpn.**, v.59, p.2225, 1986.

TEIXEIRA, V.G.; COUTINHO, F.M.B.; GOMES, A.S. Resinas poliméricas para separação e pré-concentração de chumbo. **Quím. Nova**, v. 27, n. 5, set./out. 2004.

THAKUR, D.V. **Hydrometallurgy**, v.34, p.99, 1993.

TRONCHIMCZUK, A.W.; KOLARZ, B.N.; JERMAKOWICZ.B.D. **Eur. Polym. J.**, v.37, p.559, 2001.

TRONCHIMCZUK, A.W.; JEZIERSKA, J. New amphoteric chelating/ion exchange resins with substituted carbamylethylenephosphonates: synthesis and EPR studies of their Cu(II) complexes. **Polymer**, v. 41, 2000.

VASCONCELOS, M.T. S.D.; LEAL, M.F.C. **Anal. Chim. Acta**, 353, 189, 1997.

WHO-WORLD HEALTH ORGANIZATION. IPCS. **Environmental health criteria 85** – lead – environmental aspects. Geneva, 1989. 106 p. Publish under the joint sponsorship of the United Nations Environment Program, the International Labour Organization, and the World Health Organization.

_____. **Environmental health criteria 165** – inorganic lead. Geneva, 1995.300 p. Publish under the joint sponsorship of the United Nations Environment Program, the International Labour Organization, and the World Health Organization.

8. ANEXO

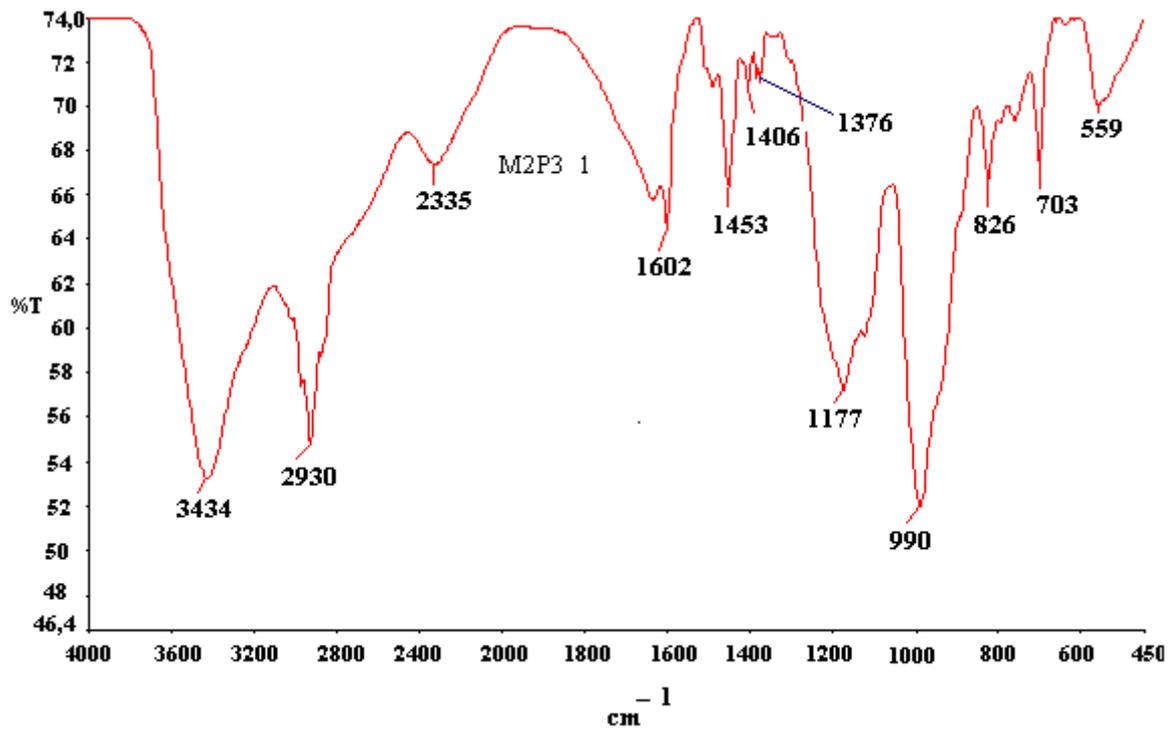


Figura 8.1 Espectro de infravermelho da resina de alta porosidade fosforilada no tempo de 24 horas ($M_2 P_3 -1$).

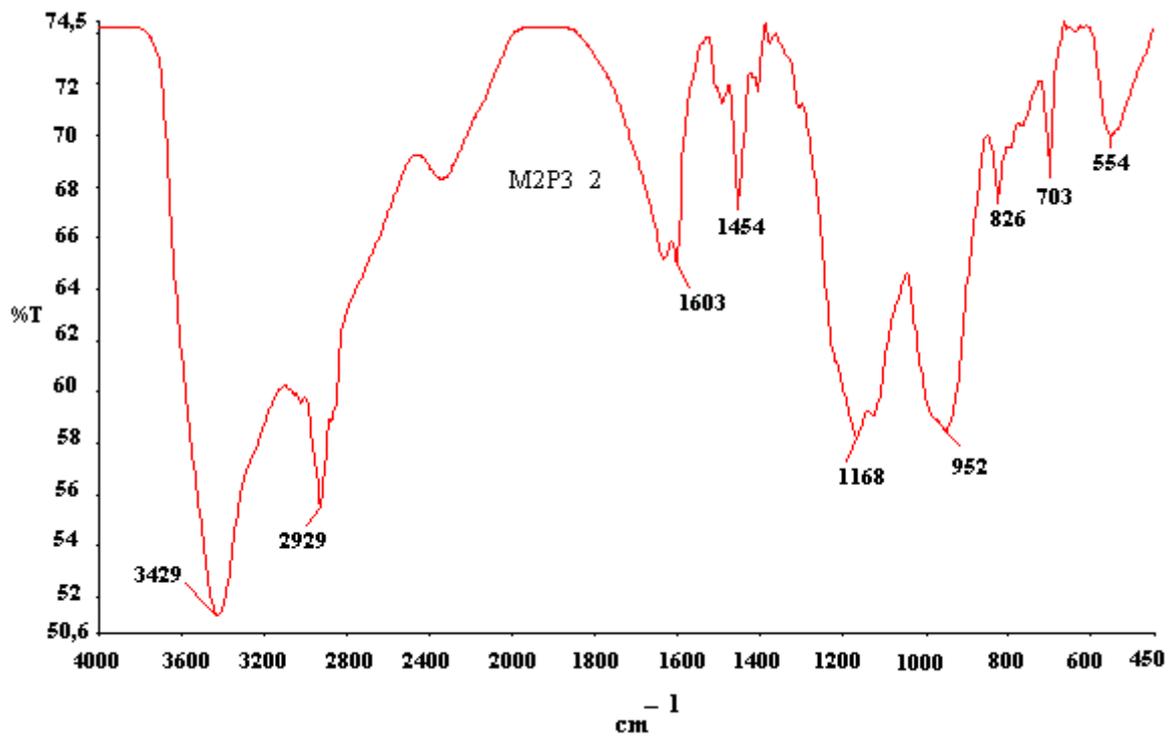


Figura 8.2 Espectro de infravermelho da resina de alta porosidade fosforilada no tempo de 15 horas ($M_2 P_3 -2$).

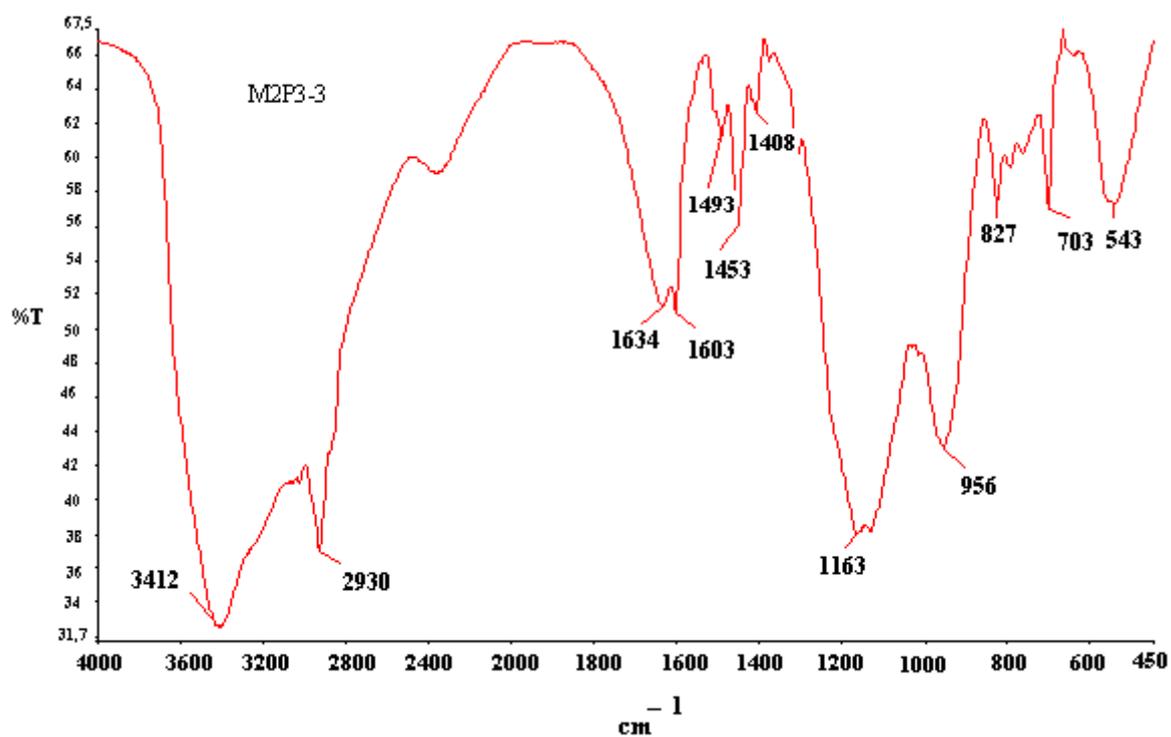


Figura 8.3 Espectro de infravermelho da resina de alta porosidade fosforilada no tempo de 8 horas ($M_2 P_3 -3$).

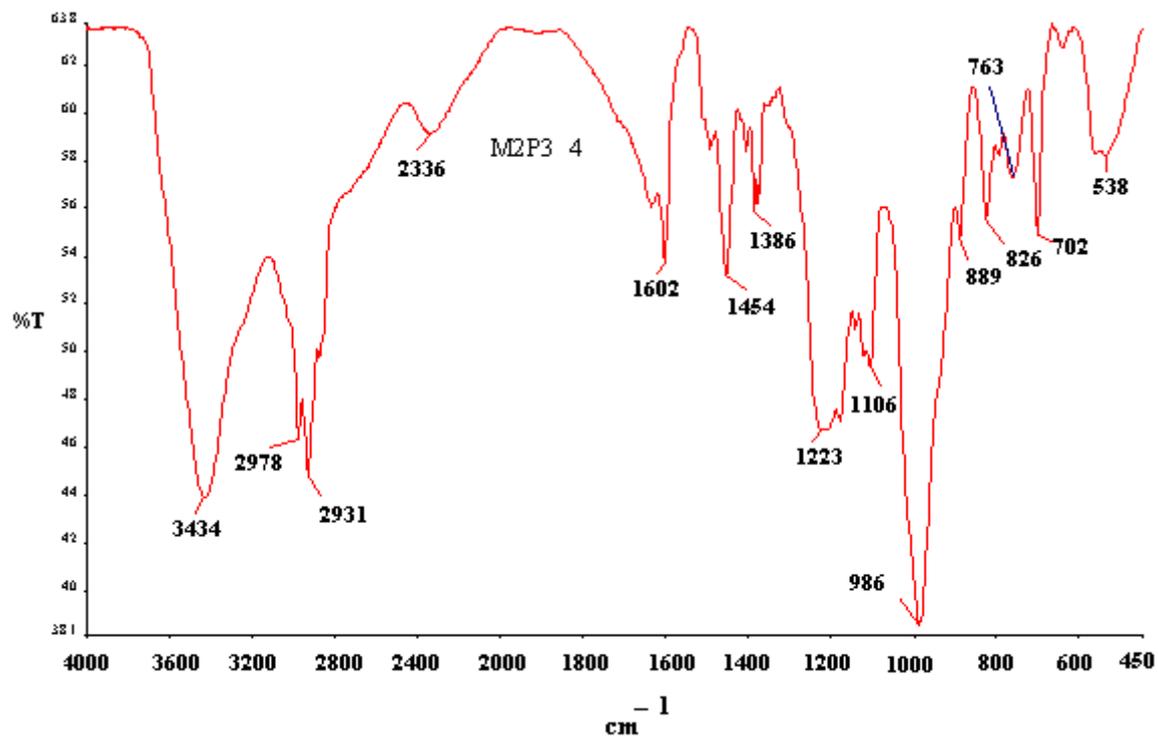


Figura 8.4 Espectro de infravermelho da resina de alta porosidade fosforilada no tempo de 4 horas ($M_2 P_3 -4$).

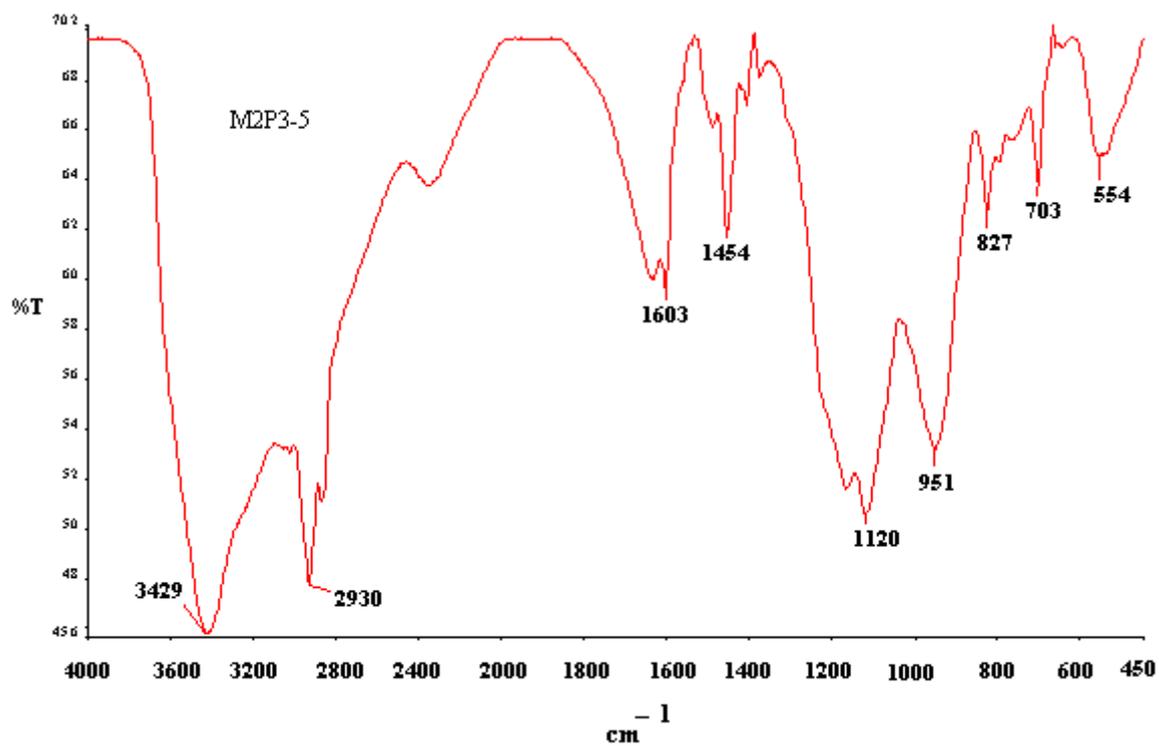


Figura 8.5 Espectro de infravermelho da resina de alta porosidade fosforilada na temperatura de 70°C (M₂ P₃ -5).

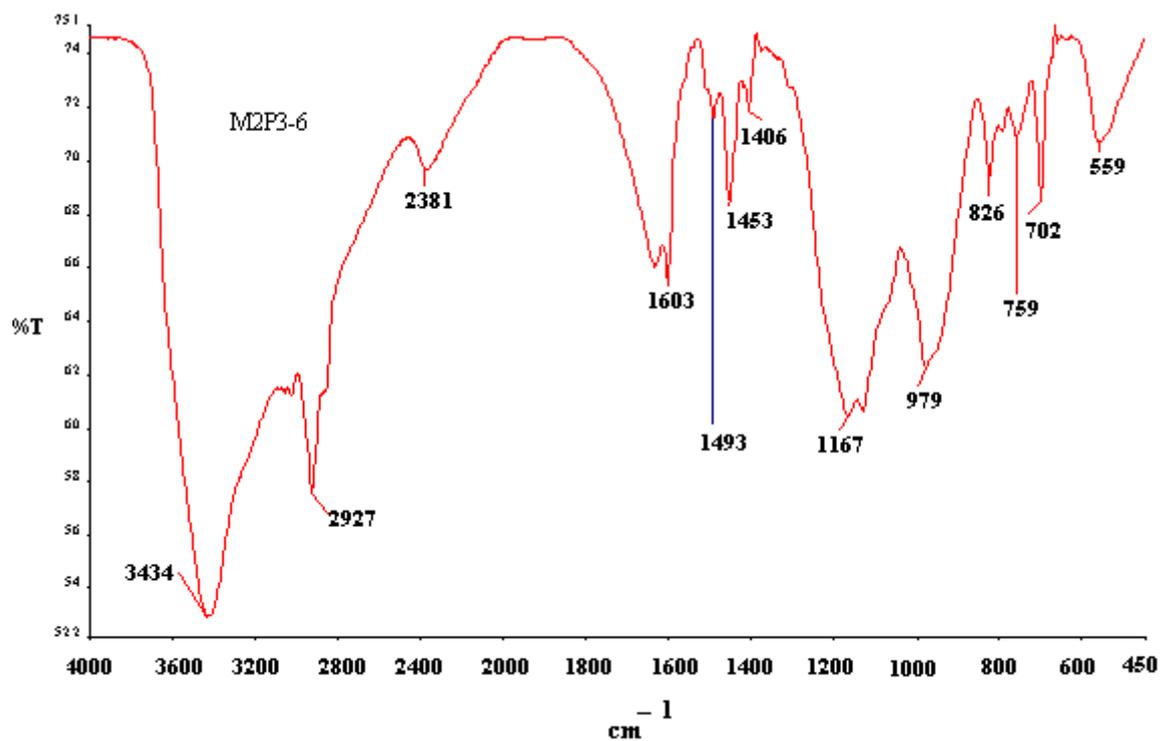


Figura 8.6 Espectro de infravermelho da resina de alta porosidade fosforilada na temperatura de 60°C (M₂ P₃ -6).

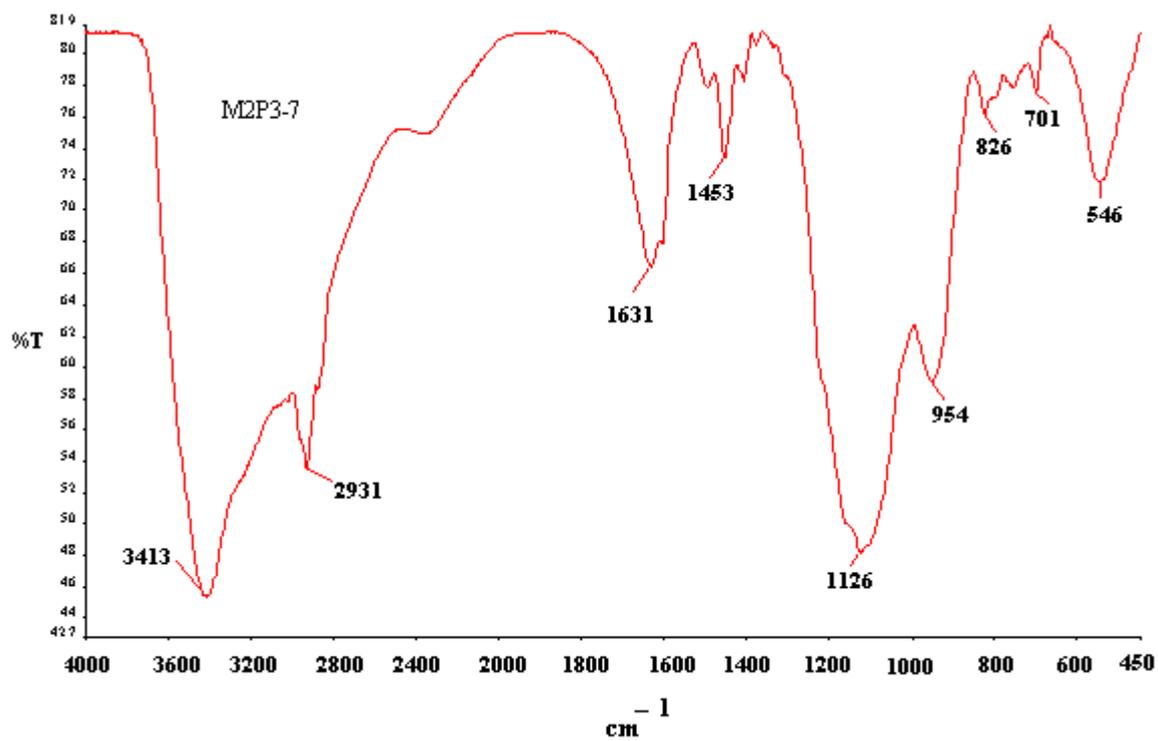


Figura 8.7 Espectro de infravermelho da resina de alta porosidade fosforilada na razão P/Al de 1/1,2 (M₂ P₃ -7).

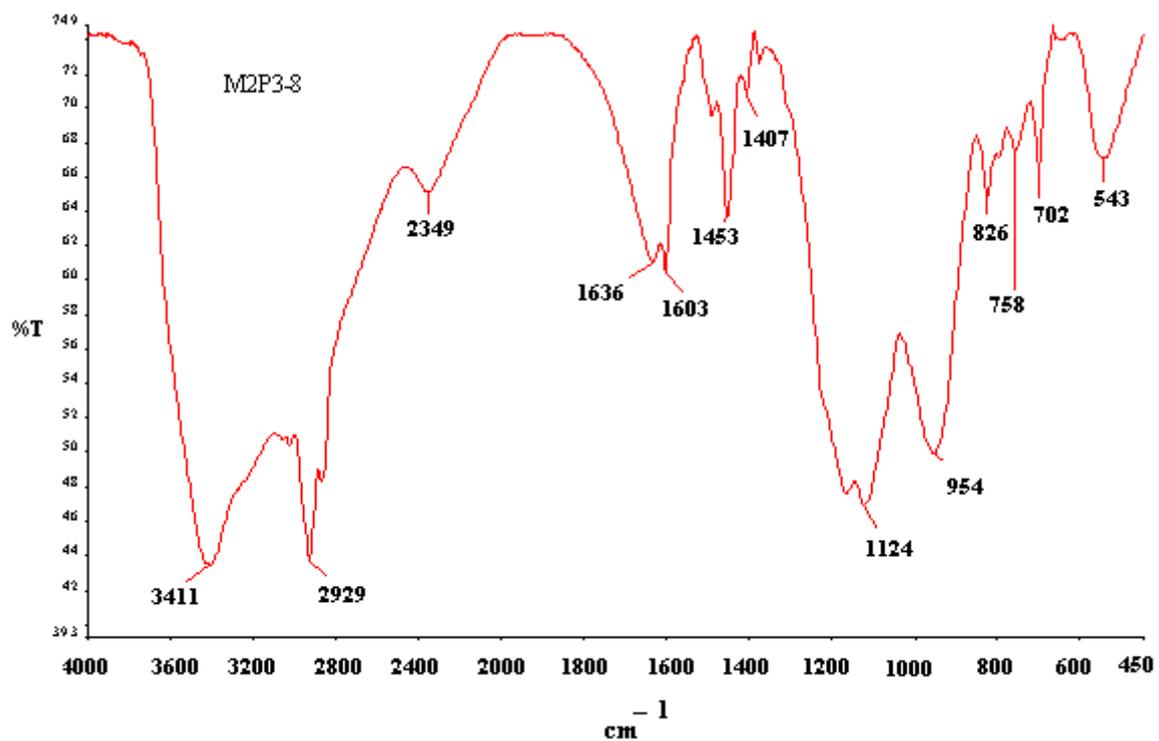


Figura 8.8 Espectro de infravermelho da resina de alta porosidade fosforilada na razão P/Al de 1/1,5 ($M_2 P_3 - 8$).

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](#)