

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

DANIELA TEIXEIRA VALENTE

**SÍNTESE DE RESINAS POLIMÉRICAS A BASE DE N-ÓXIDO DE
2-VINIL-PIRIDINA PARA REMOÇÃO DE CRESÓIS**

**Rio de Janeiro
2009**

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

DANIELA TEIXEIRA VALENTE

**SÍNTESE DE RESINAS POLIMÉRICAS A BASE DE N-ÓXIDO DE
2-VINIL-PIRIDINA PARA REMOÇÃO DE CRESÓIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Química do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências em Química.

Orientador: Alcino Palermo de Aguiar

Rio de Janeiro

2009

C2009

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro - RJ CEP 22290-270

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

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

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do autor e dos orientadores.

V154s Valente, Daniela Teixeira
Síntese de resinas poliméricas a base de N-óxido de 2-vinil-
piridina para remoção de cresóis / Daniela Teixeira Valente – Rio
de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2009.
84 p.: Il.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio
de Janeiro, 2009.

1. Resinas poliméricas. 2. N-óxido de 2-vinil-piridina. I.
Título. II. Instituto Militar de Engenharia.

CDD547

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

DANIELA TEIXEIRA VALENTE

**SÍNTESE DE RESINAS POLMÉRICAS A BASE DE N-ÓXIDO DE
2-VINIL-PIRIDINA PARA REMOÇÃO DE CRESÓIS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao curso de Mestrado em Química do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências em Química.

Orientador: Alcino Palermo de Aguiar – D. Sc.

Aprovada em 26 de Maio de 2009 pela seguinte banca examinadora:

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

Prof. Fabio Bicalho Cano – D. Sc.- IME

Profa. Élen Beatriz Acordi Vasques Pacheco – D. Sc.- IMA

Rio de Janeiro
2009

À minha Mãe, que amo muito e proveu todo o meu conhecimento.

AGRADECIMENTOS

Em mais uma etapa de minha vida na busca de conhecimentos, ganhei muitos amigos que contribuíram para o meu sucesso. Agradeço a todos que participaram direta ou indiretamente do desenvolvimento desta Dissertação.

Primeiro, agradeço a Deus que se manteve onipresente, me dando força para superar todos os obstáculos.

Aos colegas de Laboratório que me receberam de braços abertos e sempre dispostos a prestar ajuda quando necessário.

As amigas Alessandra e Gisele, pela amizade e colaboração em todos os momentos.

Ao colega Marcelo que me deu todo o suporte para iniciar minhas atividades dentro do laboratório.

Ao colega Major Barcellos, por transmitir seus conhecimentos e apoio sempre que precisei esclarecer minhas dúvidas.

Principalmente, ao Prof. Alcino, orientador deste trabalho, por compreender todas as minhas falhas, pelas cobranças necessárias e reconhecimento do meu esforço.

Aos demais colegas de Pós-Graduação pela amizade e carinho.

Ao Prof. Major Antônio, pela confiança e pelo empréstimo de seu equipamento, espectrofotômetro UV-vis.

A todos os professores e colaboradores desta e de outras Instituições que disponibilizaram seus laboratórios e equipamentos para a complementação das análises realizadas.

O Prof. Paulo Acioly (UFF), que permitiu o uso de seu microscópio óptico.

À Profa. Judith Felcman (PUC), disponibilizando seu laboratório para a análise elementar.

À técnica Rita (UERJ) por todas as análises de infravermelho.

À funcionária Beatriz (IMA) responsável pelas análises do ASAP.

À minha família, por entender todos os inúmeros momentos de ausência e me encorajar sempre.

Ao meu marido, Alexandre, por ser meu alicerce e espelho de bravura, que caminhou comigo até o fim.

“Na falta de equipamentos utilize a ferramenta em cima do seu pescoço.”

Linus Pauling

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	9
LISTAS DE TABELAS	12
LISTA DE ABREVIATURAS.....	13
1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Recursos Hídricos	17
1.2 Extração De Compostos Orgânicos.....	20
1.3 Resinas Poliméricas	23
1.3.1 Polímeros Hidrofóbicos.....	25
1.3.2 Polímeros Hidrofílicos.....	27
1.3.2.1 Polímeros Quimicamente Modificados	27
1.3.2.2 Polímeros Com Monômeros Polares.....	29
2 OBJETIVO	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 Reagentes e Solventes.....	36
3.2 Equipamentos.....	37
3.3 Síntese do Copolímero	37
3.4 Modificação do Copolímero	38
3.5 Caracterização	39
3.5.1 Microscopia Óptica	39
3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	39
3.5.3 Densidade Aparente.....	40
3.5.4 Porosimetria	40
3.5.5 Grau de Inchamento	40
3.5.6 Espectroscopia de Infravermelho	41
3.5.7 Análise Elementar	41
3.5.8 Ensaios de Extração.....	42

4	DISCUSSÕES E RESULTADOS	43
4.1	Síntese Do Copolímero	43
4.2	Modificação Do Copolímero	44
4.3	Microscopia Óptica	45
4.4	Microscopia Eletrônica De Varredura	46
4.5	Porosimetria	48
4.6	Grau De Inchamento	53
4.7	Espectroscopia De Infravermelho.....	54
4.8	Análise Elementar.....	59
4.9	Ensaio De Extração	60
4.9.1	Tempo De Contato	62
4.9.2.	Influência Do Ph	63
4.9.3	Temperatura	68
4.9.4	Polaridade Do Analito	69
5	CONCLUSÃO	71
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72
7	APÊNDICE	77

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 1.1. Copolimerização do estireno e divinilbenzeno.....	2
FIG. 1.2. Produtos da polimerização em suspensão.....	2
FIG. 1.3. Estrutura química dos monômeros N-vinil-imidazol e Vinil-pirrolidinona.	2
FIG. 1.5. Capacidade da 2-VP em adsorver fenol.....	2
FIG. 1.4. Capacidade da 4-VP em adsorver fenol.....	2
FIG. 1.7. Regeneração dos copolímeros com metanol.	2
FIG. 1.6. Isotermas de adsorção de fenol.....	2
FIG. 1.8. Recuperação do fenol adsorvido pelo copolímero de 4-VP em distintos solventes.	2
FIG. 4.1. Reação de oxidação da 2-vinil-piridina.....	2
FIG. 4.2. Micrografias com amplificação de 27x.....	2
FIG. 4.3. Características morfológicas pelo MEV.....	47
FIG. 4.4. Isotermas de materiais mesoporosos (a) e macroporosos (b).....	2
FIG. 4.5. Isoterma de adsorção da resina R3.....	52
FIG. 4.6. Espectro de infravermelho da resinas R1 e R1_NO.....	2

FIG. 4.7. Espectro de infravermelho da resina R2 e R2_NO.....	2
FIG. 4.8. Espectro de infravermelho da resina R3 e R3_NO.....	2
FIG. 4.9. Espectro de infravermelho da resina R4 e R4_NO.....	2
FIG. 4.10. Varredura do comprimento de onda da solução de p-cresol.	60
FIG. 4.11. Curva de calibração da solução de p-cresol.....	2
FIG. 4.12. Curvas de extração da influência do tempo de contato.....	2
FIG. 4.13. Curvas de extração da influência do pH.	2
FIG. 4.14. Perfil de extração dos copolímeros a base de 2VP.	2
FIG. 4.15. Perfil de extração dos copolímeros a base de N-óxido.....	67
FIG. 4.16. Influência da temperatura nos copolímeros não modificados.	69
FIG. 4.17. Influência da temperatura nos copolímeros modificados.....	2
FIG. 4.18. Adsorção do 2-clorofenol pelas resinas não modificadas.....	2
FIG. 4.19. Adsorção do 2-clorofenol pelas resinas modificadas.....	2
FIG. A.1. Espectro de infravermelho do copolímero de R1.	77
FIG. A.2. Espectro de infravermelho do copolímero R1_NO.....	77
FIG. A.3. Espectro de infravermelho do copolímero R2.	77
FIG. A.4. Espectro de infravermelho do copolímero R2_NO.....	77

FIG. A.5. Espectro de infravermelho do copolímero R3.	77
FIG. A.6. Espectro de infravermelho do copolímero R3_NO.	77
FIG. A.7. Espectro de infravermelho do copolímero R4.	77
FIG. A.8. Espectro de infravermelho do copolímero de R4_NO.	84

LISTAS DE TABELAS

TAB. 1.1. Limites de fenóis presentes na água e efluentes industriais.....	19
TAB. 1.2. Remoção(%) de diferentes compostos por distintos adsorventes.	22
TAB. 1.3. Classificação do poro.	24
TAB. 1.4. Exemplos de resinas poliméricas comerciais hidrofóbicas.	26
TAB. 1.5. Grupos funcionais polares introduzidos aos polímeros.	28
TAB. 1.6. Comparação do teor de remoção entre a resina modificada e outras comerciais hidrofóbicas.	28
TAB. 3.1. Tabela de reagentes.....	36
TAB. 3.2. Composição da fase orgânica.	38
TAB. 4.1. Rendimento reacional da polimerização.....	44
TAB. 4.2. Características das porosidades das resinas.	49
TAB. 4.3. Tabela do grau de inchamento dos copolímeros sintetizados	53
TAB. 4.4. Tabela de rendimento da incorporação de 2VP.	59
TAB. 4.5. Rendimento de oxidação dos copolímeros.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS

ACN	–	acrilonitrila
BFA	–	bisfenol A
Conama		Conselho Nacional do Meio Ambiente
DVB	–	divinilbenzeno
EFS	–	Extração em Fase Sólida
ELL	–	Extração Líquido- Líquido
EPA	–	<i>Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental)
EST	–	estireno
MA	–	metacrilato de metila
MAN	–	metacrilonitrila
MEV	–	Microscopia eletrônica de varredura
MO	–	Microscopia óptica
ONU	–	Organização das Nações Unidas
POPs	–	Poluentes Orgânicos Persistentes
Vim	–	vinilimidazol
VP	–	vinil-piridina

RESUMO

Copolímeros a base de estireno, divinilbenzeno e 2-vinil-piridina foram sintetizados via polimerização em suspensão (resinas não modificadas). A concentração do monômero 2-vinil-piridina foi variada (10, 40, 60 e 70% mol), e o grau de reticulação foi fixo (30% mol de divinilbenzeno). Os copolímeros sintetizados foram submetidos a uma reação de oxidação com ácido peracético (resinas modificadas), com o objetivo de investigar o efeito da polaridade do grupo N-óxido na capacidade de extração de *p*-cresol pelo copolímero. Os copolímeros foram caracterizados por meio de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura que determinaram as características morfológicas. Pela adsorção de N₂ (identificando a porosidade) e análise elementar (quantificando o rendimento de incorporação de 2-vinil-piridina). Os ensaios de extração foram feitos com uma solução de *p*-cresol 100 ppm em sistema de batelada, com as resinas modificadas e não modificadas. Para estes ensaios de extração o tempo de contato foi fixado em 90 min, representando o tempo de equilíbrio. As extrações foram realizadas nas temperaturas de 30 e 50°C, e não houve efeito nenhum no processo de remoção, portanto nestas condições a adsorção pode ser considerada um processo químico. A influência do pH evidenciou uma provável existência de ligações de hidrogênio entre o analito e as resinas. Em todos os ensaios de extração foi observado que as resinas modificadas apresentaram um poder de extração maior que as de origem. Isto porque a difusão da solução aquosa pelo copolímero ocorreu com melhor eficiência em função da maior polaridade do grupo N-óxido e das ligações de hidrogênio presentes entre estas resinas e o *p*-cresol.

ABSTRACT

Copolymers based on styrene, divinylbenzene and 2-vinyl-pyridine were synthesized by polymerization in suspension (unmodified resins). The concentration of the monomer 2-vinyl-pyridine was varied (10, 40, 60 and 70 mol%) and degree of crosslinked fixed (30 mol% of divinylbenzene). The copolymers synthesized were subjected to an oxidation reaction with peracetic acid (modified resins), with the aim of evaluate the effect of the polarity of the N-oxide group in the capacity of extraction of *p*-cresol by the copolymer. The characterization of copolymers was done by means of optical microscopy and scanning electron microscopy which determined the morphological characteristics. By the adsorption of N₂ (identifying the porosity) and elemental analysis (quantifying the yield of 2-vinylpyridine incorporation). The extraction tests were performed with a solution of 100 ppm *p*-cresol in batch system with the modified and unmodified resins. For these tests an extraction time of contact was set at 90min, representing the time of balance. The extractions were performed at temperatures of 30 and 50 °C, and there was no effect on the removal process, proving that the adsorption is a chemical process. The influence of pH showed the likely presence of hydrogen bond between the analyte and the resins. In all results it was observed that the modified resin had a power greater than the extraction of origin. This is because the diffusion of the aqueous copolymer occurred with better efficiency by increased polarity of the N-oxide group and hydrogen bond between this resins and the *p*-cresol.

1 INTRODUÇÃO

No fim do século XVIII, o mundo enfrentou a Revolução Industrial que se tornou o marco de uma evolução tecnológica, econômica e social. Neste período as ferramentas foram substituídas por máquinas, ou seja, o modo de produção artesanal foi substituído pelo sistema fabril.

Com o surgimento das indústrias as populações passaram a ter acesso a bens industrializados e a deslocar-se para os centros urbanos em busca de trabalho, levando a um crescimento populacional desenfreado nas cidades industrializadas e em seus arredores, fato que ocorre até os dias de hoje.

Tanto os processos industriais quanto o aumento concentrado da população causam agressões ao meio ambiente, entre as quais: o desmatamento de vegetações para novas construções, a emissão de gases tóxicos, a geração de efluentes industriais tóxicos e de esgoto sanitário.

As depredações constantes e descontroladas do meio ambiente levaram à contaminação do solo, do ar e dos recursos hídricos, agravados pela falta de uma consciência ambiental e ausência de uma legislação vigente. Somente na década de 1960, com o Clube de Roma, surgiram as primeiras discussões sobre a adoção de políticas envolvendo aspectos ambientais. Onde os critérios de uso dos recursos hídricos superficiais foram avaliados (MACEDO, 2002).

A partir desta, outras conferências foram realizadas, por exemplo, a Conferência de Estocolmo realizada em 1972, que levou a implementação de políticas preventivas dos impactos ambientais (MACEDO, 2002).

No Brasil, a legislação ambiental vigora desde a década de 20, mas a conscientização ambiental se consolidou verdadeiramente com a Conferência Mundial RIO-92, que apresentou planos, programas e organismos elaborados pela ONU (Organização das Nações Unidas) voltados para integração das políticas ambientais. Nesta conferência foi aprovada a “Agenda 21”, um programa que estabelece princípios e ações de gestão ambiental colocados em prática ao longo do século XXI. Também conhecida como ECO-92, é possível considerá-la como um divisor de águas na educação ambiental dos brasileiros (MACEDO, 2002).

Atualmente uma grande preocupação mundial é a escassez de água doce

limpa. E em algumas regiões do Brasil, a água é escassa devido à baixa quantidade e também a sua má qualidade. A disponibilidade de água pode ser reduzida em uma região pelas ações do homem, desde aquelas inerentes à degradação do solo (redução da cobertura vegetal, ocupação excessiva do solo, uso intensivo de agroquímicos, despejos industriais, dentre outras) como também pelo seu uso ineficiente (perdas e desperdícios).

1.1 RECURSOS HÍDRICOS

Água pura, no sentido rigoroso do termo não existe na natureza, por ser um ótimo solvente, estando dissolvido nela diversos minerais, portanto nunca é encontrada em estado de absoluta pureza. São justamente estas impurezas que conferem a água suas características físicas, químicas e biológicas, e portanto sua qualidade.

A poluição é definida como qualquer alteração das propriedades físicas, químicas ou biológica do meio ambiente por qualquer forma de energia ou qualquer substância sólida, líquida ou gasosa, ou combinação de elementos, despejados no meio, em níveis capazes de, direta ou indiretamente:

1. ser prejudicial à saúde, à segurança e ao bem estar da população;
2. criar condições inadequadas para fins domésticos, agropecuários, industriais e outros, prejudicando assim as atividades sociais ou econômicas;
3. ou ocasionar danos relevantes à fauna, à flora e outros recursos naturais (MACÊDO, 2002).

O processo de poluição dos rios deve-se à quantidade despejadas de esgotos domésticos, resíduos industriais, dejetos agrícolas e pecuários. Os dois últimos são constituídos preponderantemente de matéria orgânica, elemento que serve de alimento aos seres aquáticos, sejam peixes, bentos, plânctons, bactérias, etc (FUZÉR, 2008).

O meio aquático precisa de alimento, porém o excesso gera poluição. Esta poluição causada por matéria orgânica provoca um desequilíbrio na população de seres aquáticos aeróbicos (necessitam da presença de oxigênio) e anaeróbicos (não

precisam de oxigênio), aumentando a atividade anaeróbica do meio (FUZÉR, 2008).

Porém nem toda poluição orgânica serve de alimento para os seres aquáticos, existe uma gama de outros compostos orgânicos, que são nocivos por acumular-se no meio já que não são degradados tão facilmente. Estes compostos são denominados de poluentes orgânicos persistentes (POPs).

A poluição originada por tais compostos concentra-se nas regiões onde há grande demografia, especialmente nas margens de cursos d'água, que possui desenvolvimento industrial (FUZÉR, 2008).

Um recurso hídrico localizado em uma região urbana média, com uma variedade de indústrias já implantadas, pode conter uma variada carga de contaminantes orgânicos e inorgânicos. Dentre os diferentes tipos de poluentes de origem orgânica podem ser destacados os microorganismos bacilos coliformes, cianuretos, fenóis, agrotóxicos, organo-fosforados e vários outros (FUZÉR, 2008).

O fenol e seus derivados são classificados pela EPA – *Environmental Protection Agency* – como contaminantes orgânicos, devido à alta toxicidade, persistência e bioacumulação nos organismos aquáticos (SASSANO, 2007).

Os compostos fenólicos são identificados como altamente tóxicos por sua natureza carcinogênica (KAMBLE, 2008). Dos inúmeros poluentes fenólicos, o **p-cresol** está presente tanto na poluição de matéria orgânica quando prevalece a atividade anaeróbica no meio aquático (como metabólito resultante desta atividade). Quanto nos rejeitos industriais, normalmente das indústrias petroquímicas, metalúrgicas, das fábricas de fibras químicas e filmes, de material cerâmico, de aço e de resinas fenólicas (SINGH, 2008).

O cresol é altamente tóxico mesmo em concentrações baixas, podendo causar tumores no estômago. Os efeitos tóxicos crônicos causados nos humanos são vômitos, dificuldade na ingestão, anorexia, danos no fígado e rim, dores de cabeça, desmaios e efeitos adversos no sistema nervoso central (SNC) e no sistema cardiovascular. É corrosivo aos olhos, a pele e ao trato respiratório. A exposição a altos níveis pode resultar na perda de memória e morte (KAMBLE, 2008; SINGH, 2008).

Existem preceitos na Constituição Federal e nas Constituições Estaduais, envolvendo regulamentações federais, estaduais ou mesmo municipais que definem os usos e a proteção dos recursos hídricos de cada região brasileira. Portanto, a

existência de problemas ambientais hoje a cerca dos recursos hídricos não pode ser relacionada pela falta de leis vigentes (FUZÉR, 2008).

A Lei 9.605, Lei dos Crimes Ambientais, dispõe sobre as sanções penais e administrativas derivadas de conduta e atividades lesivas ao meio ambiente. E declara como crime causar poluição em cursos de água de abastecimento público (BRASIL, 1998).

A classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como o estabelecimento das condições e padrões de lançamento de efluentes, e outras providências estão dispostas na Resolução nº 357/2005 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (Conama) (BRASIL, 2005).

A alta toxicidade dos fenóis e sua difícil degradação bioquímica, acarretam um limite rígido para o despejo de efluentes contendo tais compostos. Alguns compostos fenólicos considerados POPs possuem limites estabelecidos pela Resolução Conama nº 357/2005, para os padrões de qualidade das águas e de lançamentos de efluentes, como mostra a TAB 1.1.

TAB. 1.1. Limites de fenóis presentes na água e efluentes industriais.

PADRÃO	COMPOSTO	VALOR MÁXIMO
ÁGUAS DE CONSUMO HUMANO (classe 1)	Fenóis totais	3 µg/L
	2-Clorofenol	0,1 µg/L
	2,4-Diclorofenol	0,3 µg/L
	2,4,6-Triclorofenol	10 µg/L
	Pentaclorofenol	9 µg/L
EFLUENTES	Fenóis totais	0,5 mg/L

Fonte: BRASIL, 2005

Pela alta toxicidade dos compostos fenólicos e sua presença como contaminantes em efluentes industriais, diversos métodos de remoção de tais compostos já foram desenvolvidos ao longo dos últimos anos.

1.2 EXTRAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS

Várias tecnologias são descritas na literatura para remoção de compostos fenólicos, incluindo processos de biodegradação aeróbica ou anaeróbica e principalmente os processos de tratamento físico-químico (SINGH, 2008; KULEYIN, 2007).

O tratamento biológico secundário não é realizado com sucesso quando a concentração de fenóis é alta (KULEYIN, 2007). Outro inconveniente é o elevado custo com o cultivo das bactérias responsáveis pela degradação.

Por isso, o processo de extração é o mais utilizado para remover os poluentes orgânicos, como os fenóis, contidos em águas residuais industriais antes do seu descarte no meio. Este procedimento pode envolver um processo de extração líquido-líquido ou em fase sólida (KULEYIN, 2007; LEÓN-GONZÁLES, 2000).

A extração líquido-líquido (ELL) apresenta desvantagens frente à extração em fase sólida (EFS). Sendo estas a formação de emulsão e a utilização de elevado volume de solvente. Enquanto que a EFS faz uso do material extrator em volume menor que o do solvente utilizado na ELL (LEÓN-GONZÁLES, 2000).

Outra vantagem da EFS é a sua capacidade de remover apenas traços de poluentes, às vezes componentes interferentes de uma matriz complexa. Esta vantagem torna a resina aplicável como coluna cromatográfica (LEÓN-GONZÁLES, 2000).

Por esses fatores a extração em fase sólida substitui a extração líquido-líquido em termos de aplicação. Sendo uma técnica muito comum na preparação de amostras para análise em áreas ambientais, biológicas e de alimentos (FONTANALS, 2005b).

A EFS é amplamente usada na concentração e purificação de diversos analitos de uma amostra multicomponente. Um interesse especial é a aplicação desta técnica na remoção de contaminantes polares em soluções aquosas (FONTANALS, 2007).

A extração em fase sólida envolve uma interação de adsorção entre as superfícies do material adsorvente e do analito em estudo.

Os adsorventes empregados na extração em fase sólida de contaminantes em

soluções aquosas podem ser à base de sílica, carvão ativado e resinas poliméricas.

Os adsorventes à **base de sílica** são por natureza adsorventes polares. Porém podem se funcionalizadas com grupos apolares, atuando como adsorvente de composto apolares. Sua principal aplicação é na remoção de cátions com base na troca iônica, mas estudos recentes fazem uso deste tipo de material como adsorvedor de compostos fenólicos, usufruindo das funcionalizações adequadas. Contudo apresentam uma pobre superfície de contato, que ocasiona uma baixa retenção do analito, sendo este um fator de grande importância no processo de adsorção (LEÓN-GONZÁLES, 2000).

As zeólitas são exemplos muito conhecido e explorado de adsorvente à base de sílica, amplamente aplicadas para fins catalíticos e ambientais. Sua aplicação na área ambiental é na remoção de contaminantes de águas residuais, tanto para materiais inorgânicos quanto orgânicos. Porém sofrem forte influência do pH, limitando seu uso, principalmente quando $\text{pH} > 7$. Onde a estrutura da sílica é comprometida pela dissolução do alumínio presente (PERGHER, 2005; 2003).

Outro fator desfavorável destes adsorvedores é adsorção de compostos inorgânicos que estão presentes em efluentes, já que também são trocadores iônicos (KAMBLE, 2008; KULEYIN, 2007).

O **carvão ativado** possui uma alta área de superfície e elevado volume poroso, porém é desvantajoso pelo alto custo de regeneração e de produção do pó (finamente dividido) devido sua natureza frágil (Oh, 2003).

Sua aplicação é estudada até hoje por diversos autores, apenas com o objetivo de converter determinados rejeitos agrícolas em carvão ativado, para minimizar o impacto ambiental causado pelo descarte destes rejeitos e diminuir o custo de produção do carvão (SINGH, 2008; DAIFULLAH, 1998).

As **resinas poliméricas** são materiais amplamente empregados como material extrator em fase sólida. São estruturas de moléculas orgânicas normalmente à base de estireno e divinilbenzeno (FIG. 1.1).

Estas resinas são estáveis em intervalos de pH bastante amplo, vantagem que supera o uso de adsorventes à base de sílica (Oh, 2003). Muitas das resinas comerciais apresentam área superficial superior ao carvão ativado (FONTANALS, 2005). São facilmente regeneradas, assim como o poluente orgânico é facilmente recuperado após a regeneração do adsorvente, tornando-as mais atrativas como

1.3 RESINAS POLIMÉRICAS

Os adsorventes poliméricos à base de estireno (EST) e divinilbenzeno (DVB) empregados no processo de extração em fase sólida possuem estrutura porosa. Esta característica favorece ao polímero uma área de superfície específica maior que da resina do tipo gel (FIG. 1.2), aumentando a capacidade de adsorção do analito.

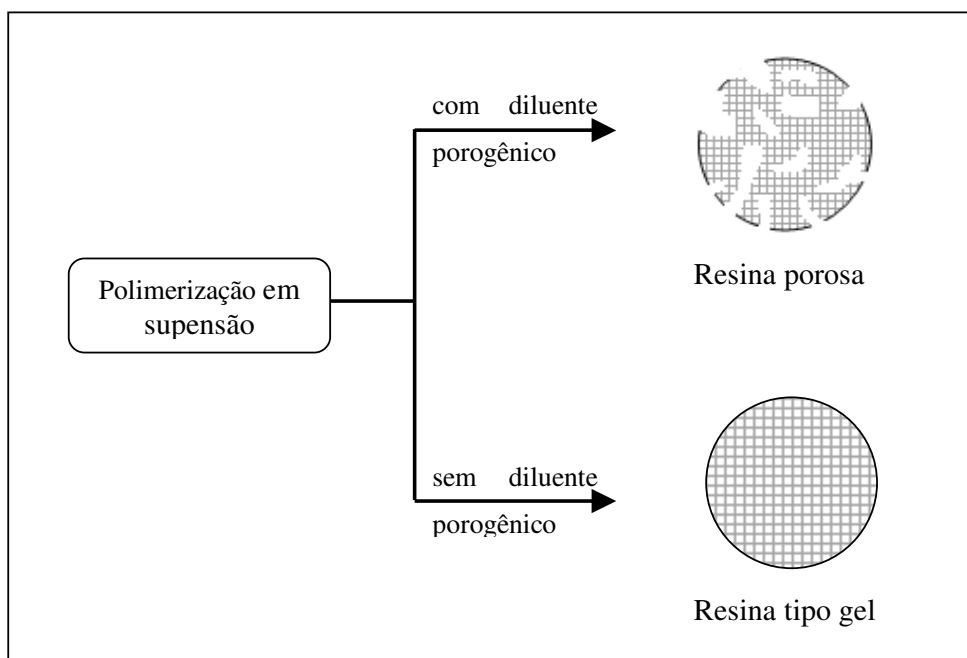


FIG. 1.0. Produtos da polimerização em suspensão.

Diversas técnicas, industriais ou laboratoriais, são empregadas para a obtenção de polímeros, que variam segundo o tipo de estudo realizado ou as qualidades do material (MARINHO, 2005). Dentre estas técnicas a polimerização em suspensão é a mais apropriada com a finalidade de obter adsorventes em forma de microesferas porosas.

A polimerização em suspensão é constituída pelo(s) monômero(s), um iniciador organossolúvel (percomposto, azocomposto, etc.), um espessante para manter a dispersão, um solvente e estabilizadores para evitar a aglomeração de partículas. O sistema faz uso de agitação mecânica contínua, para homogeneização do meio

reacional de maneira a obter “pérolas” (microesferas) (MANO, 2004).

O solvente é na verdade um diluente inerte, que pode ser um bom solvente, um mau solvente ou um polímero linear. O diluente será o agente formador de poro (agente porogênico) e sua escolha é determinante no tipo de estrutura porosa que se deseja obter (ERBAY, 1998).

A influência do tipo de diluente na estrutura porosa, segundo Seredel e De Jong (1973 apud TEIXEIRA, 2001) é:

- um diluente solvatante quando produz estruturas microporosas com área específica considerável (50 - 500 m²/g);
- um diluente não-solvatante quando produz estruturas macroporosas com área específica na faixa de 10 - 100 m²/g.
- um polímero linear quando produz também estruturas macroporosas mas com baixa área específica (0 - 10 m²/g).

Normalmente a mistura de dois diluentes produz uma estrutura porosa intermediária àquela obtida pelos diluentes puros (OKAY, 2000).

A afinidade do polímero com o solvente é um dos parâmetros que influenciam a formação dos poros na estrutura do polímero, sendo os outros a concentração do agente de reticulação e o grau de diluição. É a combinação desses fatores que fornece a porosidade desejada (TEIXEIRA, 2001). Vale lembrar que o tamanho do poro deve ser compatível com o tamanho da molécula do analito, para que o analito permeie pelos poros do polímero.

A classificação dos poros pode ser feita em função do seu diâmetro, conforme a TAB. 1.3:

TAB. 1.3. Classificação do poro.

CLASSIFICAÇÃO	DIÂMETRO (Å)
microporosa	$\phi < 20$
mesoporosa	$20 < \phi < 500$
macroporosa	$\phi > 500$

Fonte: TEIXEIRA, 2001

Muitas resinas ditas macroporosas geralmente referem-se aos diâmetros mesoporosos e macroporosos.

As primeiras resinas poliméricas porosas sintetizadas foram trocadoras iônicas, sendo empregadas na remoção de poluentes polares presentes na água de consumo ou industrial. Resinas de troca aniônicas possuem grupos como aminas quaternária, secundária e primária e de troca catiônica possuem ligantes como ácido sulfônico e carboxílico, na cadeia polimérica. As interações entre o analito e estas resinas são atrações eletrostáticas (MASQUÉ, 1998a).

Estas resinas de troca iônica apresentam desvantagens em relação a resinas à base de estireno (EST) e divinilbenzeno (DVB) sem grupos iônicos ligantes. Quando se trata remoção de fenóis, como adsorver íons inorgânicos presentes em amostras reais, gerando uma competição entre os analitos adsorvidos (KAWABATA, 1979).

Os copolímeros porosos à base de estireno e divinilbenzeno sem grupos trocadores iônicos são divididos em dois grupos: hidrofóbicos e hidrofílicos. E serão discutidos nos próximos subitens.

1.3.1 POLÍMEROS HIDROFÓBICOS

Esta classe de polímeros interage com o analito (aromático) pela força de Van der Waals (características entre compostos apolares) e interações π - π do anel aromático (FONTANALS, 2007).

O poli(estireno-divinilbenzeno) macroporoso é um adsorvente clássico de caráter hidrofóbico (FONTANALS, 2007), tendo o divinilbenzeno uma pequena porcentagem em sua composição.

Desde a década de 70, as resinas poliméricas à base de estireno e divinilbenzeno macroporosas, por exemplo, Amberlite XAD (TAB 1.4), têm sido usadas para extrair uma variedade poluentes orgânicos aromáticos de águas residuais, mas apresentam baixa retenção para compostos muito polares (MASQUÉ, 1998a).

Nesta mesma década um novo método de copolimerização foi desenvolvido visando uma melhoria no teor de retenção destas resinas para compostos

aromáticos polares. Este método consistiu na introdução de uma grande porcentagem de DVB, normalmente mais de 50% em volume, na polimerização do poli(estireno-divinilbenzeno), de maneira a obter uma área de superfície específica elevada. Com isto aumentando o número de sítios $\pi-\pi$ que interagem com o analito contaminante, visto que o processo de adsorção está intimamente ligado a área superficial.

Estes copolímeros com alto teor de divinilbenzeno são denominados de altamente reticulado (FONTANALS, 2005b, 2007). A reticulação do copolímero representa o número de cadeias poliméricas de estireno interligadas pelas ligações cruzadas promovidas pelos dois grupos vinílicos do divinilbenzeno.

Muitas resinas hidrofóbicas estão disponíveis comercialmente, com uma variedade de áreas específicas, entre 100 e 1200 m²/g.

Exemplos da extração de fenol (nas mesmas condições) por algumas resinas comerciais a base de estireno e divinilbenzeno, são mostrados na TAB 1.4.

TAB. 1.4. Exemplos de resinas poliméricas comerciais hidrofóbicas.

Sorbente comercial	Área (m ² /g)	% de remoção de fenol
PLRP-S-30	375	8
EST-DVB ^a	500	33
Envi-Chrom P	800-950	18
Amberchrom GC-161	900	47

^a = resina não comercial.

Fonte: FONTANLS 2005

De acordo com a TAB. 1.4 há um aumento significativo da remoção do fenol com o aumento da área específica. Porém os teores de remoção não podem ser baseados somente neste fato, pois as resinas comerciais Envi-Chrom P e Amberchrom GC-161 com áreas superficiais bem próximas apresentam teores de remoção bem distintos. Portanto outros fatores envolvendo a porosidade devem ser levados em consideração.

A estrutura extremamente hidrofóbica do poli(estireno-divinilbenzeno) exprime a dificuldade destes copolímeros em remover compostos fenólicos com uma taxa de remoção elevada, devido ao pobre contato com a solução aquosa (LI, 2001). Em

virtude disto, outra vertente buscou aumentar a hidrofiliidade do copolímero, que é o desenvolvimento de polímeros polares (polímeros hidrofílicos).

1.3.2 POLÍMEROS HIDROFÍLICOS

Em um polímero polar estão presentes outras interações (dipolo-dipolo e ligação de hidrogênio), além das interações π - π . Interações que favorecem um melhor contato do polímero com a solução aquosa, pois ocorre a diminuição da tensão intrafacial entre o polímero e a solução aquosa. A hidrofiliidade é a capacidade que a solução aquosa tem de permear pelos poros da resina polimérica (POOLE, 2003).


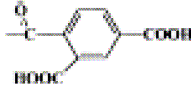

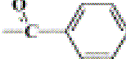
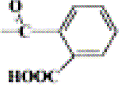
A polaridade pode ser acrescida ao polímero por dois caminhos: pela modificação química do copolímero (funcionalização do estireno com um grupo polar) ou pela introdução de um monômero polar à cadeia polimérica durante a polimeerização (DRECHNY, 2006).

1.3.2.1 POLÍMEROS QUIMICAMENTE MODIFICADOS

A modificação química do polímero consiste na introdução de um grupo funcional polar, principalmente grupos acilas que são adicionados pela reação de Friedel-Crafts (LEÓN-GONZÁLEZ, 2000).

Os grupos acetila, benzoíla, *o*-carbóxi-benzoíla, 2,4-dicarbóxi-benzoíla, 2-carbóxi-3/4-nitrobenzoíla são exemplos de grupos investigados nos últimos anos (TAB. 1.5). Todas as resinas modificadas com estes grupos têm excelente hidrofiliidade e dão melhores resultados que seus análogos não modificados (MASQUÉ, 1998a).

TAB. 1.5. Grupos funcionais polares introduzidos aos polímeros.

Grupo		Grupo	
acetil		2,4 dicarbóxiibenzoil	
hidoximetil	$-\text{CH}_2\text{OH}$	2-carbóxi-3/4-nitrobenzoil	
benzoil		Sulfonato	$-\text{SO}_3^-$
<i>o</i> -carboxibenzoil		Trimetilamônio	$-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$

Fonte: LEÓN-GONZÁLEZ, 2000

A resina comercial Amberlite XAD-7 (450 m²/g) é uma resina quimicamente modificada pelo grupo éster carboxílico, sendo capaz de remover eficientemente o *p*-nitrofenol, 95% de uma amostra de concentração igual a 1248 ppm. Apresenta melhor capacidade de remoção que sua análoga Amberlite XAD-4 (a base de estireno e divinilbenzeno, com área superficial > 750 m²/g) (CROOK, 1975).

O grupo polar *o*-carbóxi-benzoíla foi introduzido na resina comercial Amberchrom GC-16 (900 m²/g) para produzir um copolímero capaz de remover com eficiência compostos orgânicos polares. A remoção da resina modificada com este grupo também forneceu melhores resultados quando comparada com outras resinas comerciais hidrofóbicas (PLRP-S 10, 500 m²/g, e Envichrom P 800 m²/g), principalmente para compostos polares como o fenol, conforme mostrado na TAB. 1.6. Estes resultados comprovam que a introdução de grupos polares aumenta polaridade da resina e permite melhor contato desta com a solução aquosa (MASQUÉ, 1998b).

TAB. 1.6. Comparação do teor de remoção entre a resina modificada e outras comerciais hidrofóbicas.

Resinas	% de remoção do fenol
<i>o</i> -carbóxi-benzoíla	72%
PLRP-S 10	33%
Envichrom P	47%

Fonte: MASQUÉ, 1998b

Os outros derivados do carbóxi-benzoíla citados anteriormente, também apresentaram excelente hidrofiliçidade e eficiência na remoção de compostos polares (LEÓN-GONZÁLEZ, 2000).

A modificação de copolímeros comerciais já foi alvo de estudo de Flores (2005). Onde a resina comercial Amberlite XAD-4 foi modificada através de acilação de Friedel-Crafts com o cloreto de benzoíla (agente acilante) em diferentes condições. Tal estudo teve como objetivo investigar a influência da razão molar dos reagentes, do tempo de reação e da temperatura no processo reacional. Após determinada as melhores condições de modificação, a resina modificada foi testada na remoção de 2-clorofenol e apresentou eficiência de 93% na remoção de uma solução concentrada em 1000ppm (FLORES, 2005).

1.3.2.2 POLÍMEROS COM MONÔMEROS POLARES

A incorporação de um monômero polar na estrutura do polímero tem sido alvo preferencial de estudos para aumentar a polaridade. Dentre os monômeros polares já reportados na literatura é possível citar: acrilonitrila (ACN); metacrilonitrila (MAN); metacrilato de metila (MA); vinil-imidazol (VIm); vinil-piridina (VP); entre outros (FONTANALS, 2007).

Os monômeros como ACN, MA e MAN não são aromáticos, ou seja, não possuem interações π - π com o anel de compostos fenólicos, porem são bastante eficientes na remoção de tais compostos, em função de suas polaridades.

Porém a capacidade de remoção de uma resina polar é bastante particular para cada monômero. Isto é, a remoção não é apenas uma questão da polaridade e também das características desse monômero polar. Exemplos dessas particularidades são descritos a seguir:

Um exemplo é o uso do monômero ACN, seu copolímero apresentou melhores resultados que o poli(estireno-divinilbenzeno) na remoção de vários fenóis, no qual os parâmetros área específica (465 e 490 m²/g, respectivamente) e diâmetro médio do poro (4,6 e 4,5 nm) eram similares (TROCHIMCZUK , 2001).

O copolímero MAN-DVB mesoporoso na remoção de fenóis apresentou

comportamento semelhante da ACN. Onde a área de superfície específica elevada e uma larga proporção de grupo funcional polar foram igualmente importante, segundo TROCHIMCZUK (2001).

Já o copolímero à base de N-vinil-imidazol-divinilbenzeno (FIG. 1.3) apresentou resultado semelhante de retenção (cerca de 80%) ao da resina comercial Oasis[®] HBL (à base de vinilpirrolidina). Era esperado que no N-Vim as retenções fossem maiores, em função de dois nitrogênios estarem presentes na estrutura do monômero. Além do que a vinil-pirrolidina é um composto com anel de 5 membros não aromático, FIG. 1.3. Ao mesmo tempo em que a presença de dois elementos eletronegativos em sua estrutura garante bastante polaridade, também provoca maior distorção da nuvem eletrônica diminuindo assim as interações $\pi-\pi$, o que justifica a similar retenção da Oasis[®] HBL (FONTANALS, 2004a).

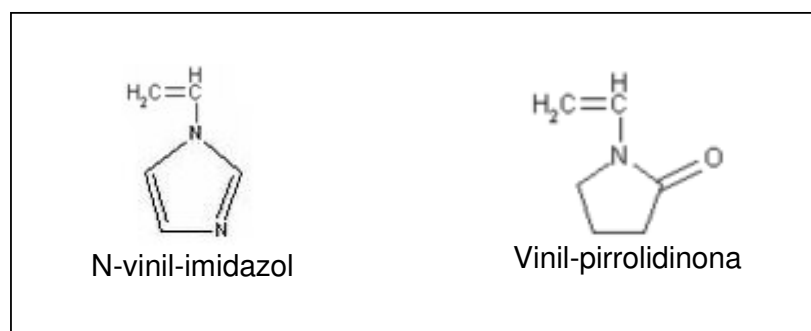


FIG. 1.0. Estrutura química dos monômeros N-vinil-imidazol e Vinil-pirrolidina.

O amplo uso de resinas poliméricas em matrizes complexas, com excelente eficiência, tornou a resina MAM-DVB uma marca registrada. Esta resina tem aplicações em matrizes como o sangue, a urina (para extração de drogas), o plasma (extração de isoflavonas) e o tecido animal (extração de ácidos graxos) (FONTANALS, 2007).

Entre os diversos monômeros polares, a 2-vinil-piridina é muito atrativa, porque fornece polaridade ao copolímero e possui estrutura aromática podendo fazer interações $\pi-\pi$ com o analito. Mesmo que estas interações sejam fracas, ainda assim são consideráveis em comparação aos monômeros ACN, MAN e MAM, por exemplo.

O primeiro estudo de um monômero polar foi a copolimerização da vinilpiridina com divinilbenzeno, tanto com a 2-vinil-piridina (2-VP) quanto com a 4-vinil-piridina (4-VP). Partindo do princípio que o fenol fosse melhor adsorvido pela 2- e 4-VP, que com resinas à base de estireno e divinilbenzeno. A polaridade deveria promover no polímero uma melhor difusão da solução aquosa (KAWABATA, 1979).

Na primeira análise da remoção com 2- e 4-VP foi observado, conforme as FIG. 1.4 e 1.5, que a capacidade total de adsorção aumenta com o aumento de VP até 70% mol no copolímero, concluindo que ocorre uma interação molecular entre o fenol e o grupo piridila, uma provável ligação de hidrogênio. Acima dessa concentração de VP a diminuição da remoção do fenol é devido a diminuição de interações π - π , pois as concentrações de divinilbenzeno estão diminuindo (KAWABATA, 1979).

As figuras abaixo (FIG. 1.4 e 1.5) representam a concentração máxima que as resinas naquela razão molar foram capazes de reduzir a concentração inicial de fenol para uma concentração final de 1ppm.

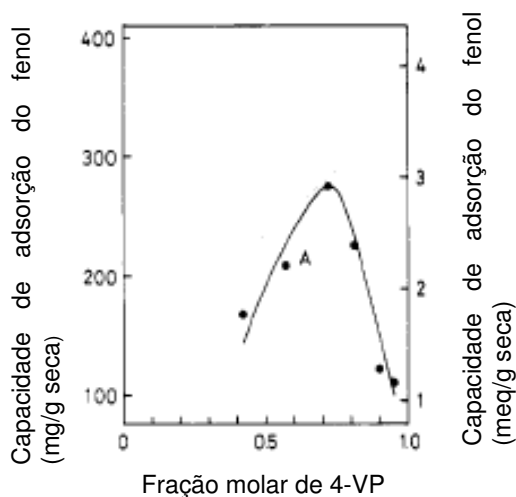


FIG. 1.0. Capacidade da 4-VP em adsorver fenol.

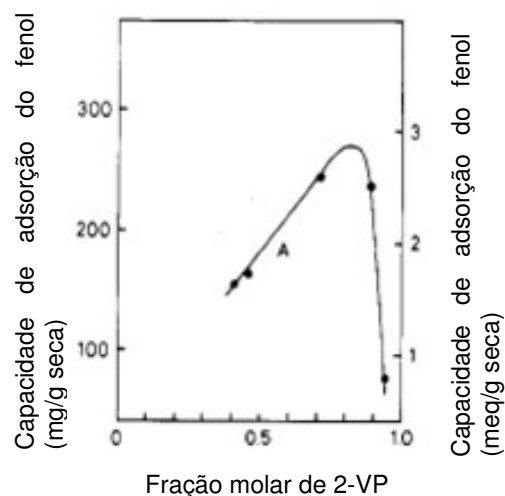


FIG. 1.0. Capacidade da 2-VP em adsorver fenol.

Fonte: KAWABATA, 1979

Em comparação as resinas comerciais Amberlite XAD-4 e XAD-2 (a base de estireno e divinilbenzeno), a 2-VP e 4-VP apresentaram resultados semelhantes a XAD-4. Provavelmente porque a área específica da XAD-4 é bastante elevada

(>750m²/g) e talvez maior que as da resinas 2-VP E 4-VP, já que não foram reportadas as áreas específicas destes copolímeros. Enquanto que foram muito melhores que a XAD-2 (300m²/g), conforme o gráfico (FIG 1.6) (KAWABATA,1979). A FIG. 1.7 ilustra a fácil regeneração de resinas poliméricas a base de estireno e divinilbenzeno, principalmente do copolímero 4-VP.

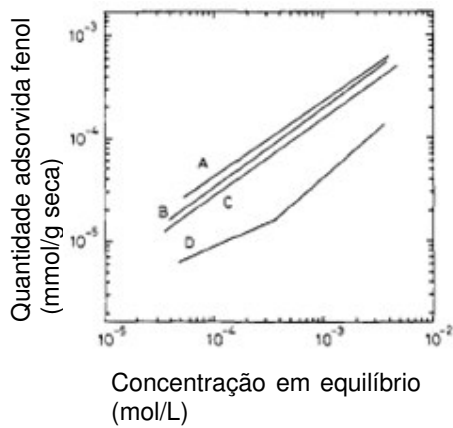


FIG. 1.0. Isotermas de adsorção de fenol.

(A) copolímero 4-VP; (B) copolímero 2-VP; (C) Amberlite XAD-4; (D) Amberlite XAD-2.

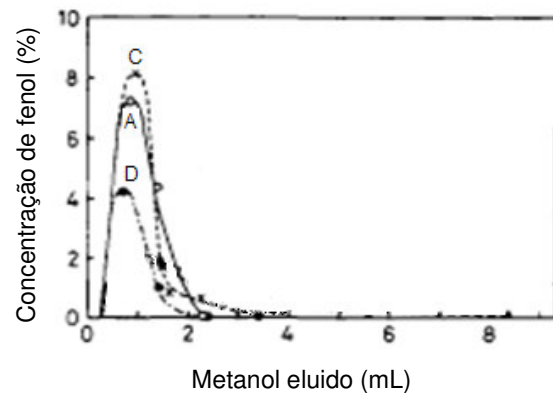


FIG. 1.0. Regeneração dos copolímeros com metanol.

(A) copolímero 4-VP; (C) Amberlite XAD-4 ; (D) Amberlite XAD-2.

Fonte: KAWABATA, 1979

Outro ensaio realizado envolveu o uso de diferentes solventes orgânicos – metanol (A), acetona (B), 2-propanol (C) e acetato de etila (D) - para recuperação do fenol, todos tendo um baixo ponto de ebulição para uma posterior separação através de destilação. Todos se mostraram muito eficientes (KAWABATA, 1979). Significando a fácil regeneração do copolímero por solventes polares, assim como indica uma fácil recuperação do fenol por destilação.

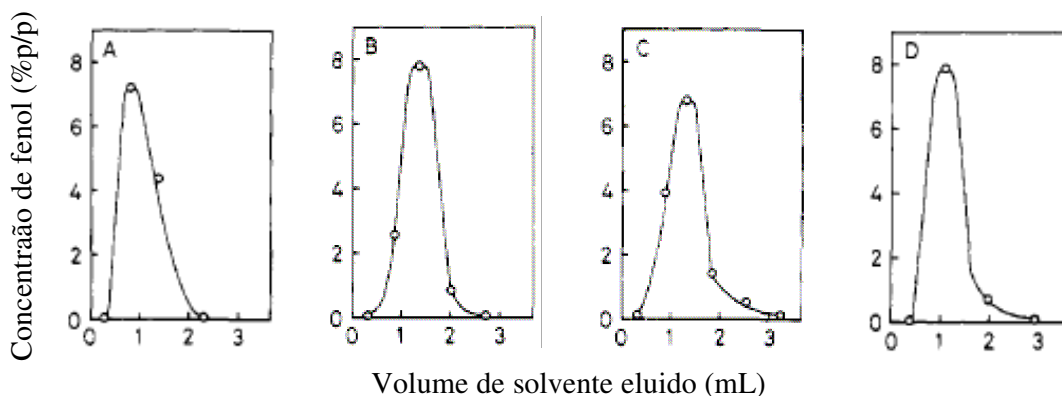


FIG. 1.0. Recuperação do fenol adsorvido pelo copolímero de 4-VP em distintos solventes.

Fonte: KAWABATA, 1979

Lima Luz (2001) desenvolveu intensa pesquisa com a 2-vinil-piridina, investigando o efeito do sistema diluente, com distintos solventes e composições. Com isso definiu as melhores condições para cada tipo de porosidade (tipo gel ou macroporosa) no copolímero. Em seus trabalhos avaliou o diluente heptano como não-solvante e os diluentes dietil-ftalato e tolueno como solvantes.

Comparando os resultados das resinas a base de 2-vinil-piridina as maiores porosidades foram obtidas no sistema diluente de heptano puro. Quando foram empregados o solvente aromático puro as pérolas formadas foram do tipo gel. A mistura de heptano com dietil-ftalato apresentaram porosidades maiores que a mistura com tolueno. Isto é atribuído a alta polaridade do dietil-ftalato, porque a mistura tem maior caráter não-solvante, sendo assim capaz de formar poros maiores. A quantificação desta porosidade foi limitada, as resinas eram macroporosas, não possuíam dimensões apropriadas para o método de análise realizado (LIMA LUZ, 2000; 2001).

A vinil-piridina também investigada por Fontanals (2004b), no qual foi realizada a copolimerização do monômero 4-VP com o DVB. A resina sintetizada (área específica igual a $710 \text{ m}^2/\text{g}$) teve melhores resultados na retenção de compostos polares que resinas comerciais altamente reticuladas, como Amberchrom GC-61m ($900 \text{ m}^2/\text{g}$), Envi-Chrom ($800 \text{ m}^2/\text{g}$), nas quais inúmeras interações π - π são esperadas. O fato da resina (4-VP-DVB) ser hidrofílica explica sua maior retenção de

tais compostos. A remoção destes compostos foi menor quando grupos funcionais foram introduzidos ao adsorvente comercial reticulado (Amberchrom GC-61m). Os adsorventes utilizados por Fontanals (2004b) pela introdução de um monômero polar foram mais eficientes que polímeros a base de estireno e divinilbenzeno quimicamente modificados.

A utilização do monômero 2VP como N-óxido já foi reportado por diversos autores. Porém sua aplicação como adsorvente foi para remoção de metais pesados presentes na água (JANDREY, 2003).

A única aplicação conhecida deste copolímero como adsorvente de composto fenólico foi realizada por Tsukui (2006).

Em seu estudo recente o N-óxido de 2-vinil-piridina foi empregado na remoção de 2-clorofenol e seus parâmetros de remoção foram avaliados, sendo estes a concentração do 2-clorofenol e o pH.

Sobre a influência do pH, a resina sintetizada N-óxido de 2-VP apresentou o mesmo perfil que a resina 2-VP. Para uma concentração de 1000 ppm não foi observado nenhuma influencia do pH. Já para uma concentração igual a 500 ppm abaixo de pH 6 ocorreu uma diminuição da remoção devido à protonação dos sítios básicos do copolímero. O mesmo foi observado quando para o pH maior que 6, provavelmente porque o poluente encontrava-se na forma de fenóxido. Desta maneira as interações por ligação de hidrogênio são prejudicadas (TSUKUI, 2006).

Nos ensaios realizados por Tsukui (2006), os copolímeros a base de N-óxido apresentaram os melhores resultados de remoção, em função da alta polaridade do copolímero adquirida com o grupamento N-óxido.

2 OBJETIVO

Com base no problema ambiental que cerca os compostos fenólicos e nos seus processos de extração discutidos até aqui, este trabalho teve por objetivo sintetizar e avaliar um copolímero como material extrator de *p*-cresol.

Os copolímeros constituídos pelos monômeros estireno, divinilbenzeno e 2-vinilpiridina foram sintetizados por polimerização em suspensão (não modificados).

Numa etapa posterior, aos copolímeros sintetizados procedeu-se a oxidação do grupo 2-vinilpiridina com ácido peracético, para obtenção dos copolímeros a base de N-óxido de 2-vinilpiridina (modificados).

Obtidos ambos copolímeros, modificados e não modificados, foram feitas as caracterizações necessárias: microscopia eletrônica de varredura, microscopia óptica e adsorção de N₂ para dimensionar e quantificar a estrutura porosa do copolímero; análise elementar para quantificar a incorporação do monômero 2-vinilpiridina e espectroscopia de Infravermelho para identificar a modificação do copolímero.

A remoção do *p*-cresol fez-se por extração em fase sólida em sistema batelada. Os parâmetros tempo de contato, temperatura e pH foram avaliados para definir suas respectivas influência no processo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES E SOLVENTES

Todos os reagentes utilizados para o desenvolvimento dos copolímeros encontram-se na TAB. 3.1.

TAB. 3.1. Tabela de reagentes.

Reagente	Fabricante	Pureza
Acetato de etila	Vetec	P.A.
Acetona	Vetec	P.A.
Ácido acético glacial	Merck	P.A.
Ácido nítrico	Merck	65%
2,2'-Azobis(2-metilbutironitrila) (VAZO 67)	doação	P.A.
<i>n</i> -Butanol	Carlo Erba	P.A.
Cloreto de sódio	J.T.Baker	P.A.
<i>p</i> -Cresol	Vetec	P.A.
Divinilbenzeno	Nitriflex (doação)	45%
Estireno	Petroflex (doação)	comercial
Gelatina	Oetker	comercial
<i>n</i> -Heptano	Vetec	P.A.
Hidróxido de amônio	Merck	25%
2-hidróxi-etil-celulose	Union Carbide	comercial
Metanol	Vetec	P.A.
Peróxido de hidrogênio	Isofar	P.A.
Tolueno	Vetec	P.A.
2-vinil-piridina	Nitriflex (doação)	comercial

3.2 EQUIPAMENTOS

A seguir são descritos os equipamentos utilizados para síntese e caracterização dos copolímeros:

- Agitador mecânico IKA
- Agitador de bancada horizontal (tipo shaker)
- Agitador de bancada CIENTEC CT-712
- Análise elementar, Perkin Elmer / Mod 2400série II
- Espectrofotômetro de ultravioleta-visível VARIAN / Cary 50
- Espectrômetro de infravermelho (FTRIR) Perkin Elmer / Spectrum One FTIR
- Espectrômetro de infravermelho (FTRIR) Shimadzu / IR-Prestige 21
- Microscópio óptico ZEISS / Stemi 2000C
- Microscópio eletrônico de varredura JEOL / JSM-5800LV SCANNING MICROPORE
- Medidor de área e dimensões do poro Micrometrics / ASAP 2000

3.3 SÍNTESE DO COPOLÍMERO

A síntese do copolímero ocorreu em meio de suspensão composta por duas fases aquosa e orgânica.

A fase orgânica (FO) foi preparada em um erlenmeyer adicionando-se 5×10^{-3} mol do iniciador VAZO 67 (2,2'-azobis(2-metilbutironitrila)), 0,5 mol de monômeros totais, divinilbenzeno (DVB), estireno (EST) e 2-vinil-piridina (2-VP), o sistema diluente, heptano:tolueno 70:30, numa razão de 150% v/v em relação aos monômeros (TAB. 3.2) (JANDREY, 2003).

A preparação da fase aquosa (FA) iniciou-se com a solubilização de 0,3% p/v de hidróxi-etil-celulose em água destilada em um becher, sob agitação magnética por 24 horas a temperatura ambiente. Ao término a solução foi transferida para um balão de três bocas de 1000mL, acoplado a um agitador mecânico, a um condensador de refluxo e um bolhometro com óleo de silicone conectado a saída do condensador e

um termômetro. Então, adicionou-se 0,3% p/v de gelatina incolor comercial (previamente dissolvida em água quente) e 2% p/v de NaCl, para completa homogeneização da fase aquosa (FLORES, 2005; JANDREY, 2003; SANTA MARIA, 2007).

A razão de fase aquosa e fase orgânica utilizada foi de 3:1, respectivamente.

Concluída a solubilização dos componentes da fase aquosa, acrescentou-se a fase orgânica lentamente no balão. O sistema em suspensão manteve-se com agitação mecânica de 300rpm por 24h e aquecido a 70°C em banho de silicone.

Ao fim do tempo reacional cessou-se o aquecimento e a agitação foi mantida até o resfriamento (JANDREY, 2003; SANTA MARIA, 2007).

As pérolas obtidas foram lavadas com água para remover os constituintes da fase aquosa, filtradas em Büchner a vácuo e lavadas com acetona para remover resíduos do iniciador e dos monômeros. Após a lavagem foram secas em estufa por 24h a temperatura de 80°C (JANDREY, 2003; OKAY, 1998).

A resina foi peneirada e a fração de mesh 35 foi utilizada para as etapas seguintes.

TAB. 3.2. Composição da fase orgânica.

Resina	% (mol) de Monômeros	% de Diluente	Diluição
R1	10VP/60EST/30DVB	70HEP/30TOL	150
R2	40VP/30EST/30DVB		
R3	60VP/10EST/30DVB		
R4	70VP/30DVB		

3.4 MODIFICAÇÃO DO COPOLÍMERO

A modificação dos copolímeros foi realizada com todas as resinas sintetizadas (TAB. 3.2).

Primeiramente, 5g do copolímero foram inchadas em 30 mL de n-butanol. Em um balão de 3 bocas de 100mL, foi adicionado uma razão molar 0,1:1:0,5 de 2VP, ácido acético glacial e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 30%, respectivamente. O meio reacional foi mantido em agitação mecânica de 120 rpm constante a temperatura de 75°C por 24h. A reação de oxidação foi realizada em aparelhagem idêntica a descrita para a síntese do copolímero.

O copolímero modificado por sua vez foi lavado com água até pH neutro, depois lavado com acetona e finalmente seco em estufa sob temperatura de 80°C por 24h (JANDREY, 2003).

3.5 CARACTERIZAÇÃO

3.5.1 MICROSCOPIA ÓPTICA

As resinas poliméricas foram colocadas em um suporte de fundo preto posicionado no microscópio óptico, para que assim fossem tiradas as micrografias.

A amplificação utilizada foi o ajuste no equipamento de 1.0, equivalente a 27 vezes de aumento, já considerando a superfície do suporte.

3.5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O copolímero foi aderido em um suporte cilíndrico com uma fita dupla face, e posteriormente recoberto com uma fina camada de ouro (Au) sob vácuo, para torná-lo condutor. Então o suporte foi introduzido em um compartimento do equipamento também sob vácuo, no qual sofreu incidência de um feixe de elétrons. Parte dos elétrons interage com a amostra e outros são refletidos, e estes processos são convertidos em imagens por detectores.

Os aumentos realizados foram de 150, 350 e 3000 vezes.

3.5.3 DENSIDADE APARENTE

Em uma proveta graduada de capacidade 10 mL foi empacotada uma massa de copolímero em toda capacidade da proveta, em triplicata. A densidade foi calculada pela razão da massa de copolímero medida por volume ocupado (10 mL) (RIQUEZA, 2001).

3.5.4 POROSIMETRIA

As medidas de área específica, diâmetro médio de poro e o volume médio e poros foram determinados por meio de Analisador Automático de Adsorção Física Micrometrics, ASAP. Para a determinação de área específica foi empregada a equação de BET. O volume poroso e o diâmetro foram obtidos pela dessorção de N₂ através da equação de BJH (MAILLARD-TERRIER, 1984)

As amostras utilizadas foram de aproximadamente 0,5 g de copolímero, sendo pré-tratadas no equipamento a 80 °C por 2 h.

3.5.5 GRAU DE INCHAMENTO

Uma determinada massa de resina polimérica foi empacotada em uma proveta graduada de capacidade 10 mL, com o auxílio de um bastão de vidro, até o volume de 3 mL. O solvente foi adicionado pela parede da proveta completando o volume de 10 mL, em seguida eliminou-se as bolhas de ar formadas com um bastão de vidro. O ensaio foi concluído medindo o nível atingido pela resina após 24 h em contato com o solvente (COUTINHO, 1993).

Para o cálculo do grau de inchamento foi utilizada a equação (EQ. 1):

$$\text{GI (\%)} = \frac{|V_i - V_f|}{V_i} \times 100 \quad (\text{EQ. 1})$$

Onde:

GI (%) = grau de inchamento do copolímero em porcentagem

V_i = volume inicial do copolímero empacotado em mL

V_f = volume final do copolímero empacotado em mL

3.5.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Cerca de 10 mg de resina polimérica foi macerada em gral de ágata até a textura de um pó finamente dividido. Numa proporção de 100:1 de KBr:anlito, o KBr previamente macerado foi misturado a amostra de forma homogênea, a mistura foi prensada a vácuo com pressão de 8 kgf/cm², para formar uma pastilha cristalina. Esta foi colocada no equipamento para realização da análise.

3.5.7 ANÁLISE ELEMENTAR

A análise foi realizada conforme a norma ASTM 5291.

Amostras de 3 mg foram pesadas em cápsula de estanho e lançada em um tubo de combustão através do qual flui uma corrente de hélio. Quando a amostra entra no tubo, o hélio é momentaneamente enriquecido com oxigênio puro e a combustão é instantânea e completa na presença de catalisadores de vanádio, prata e tungstênio. A mistura de gases obtida com a combustão passa por um tubo de redução a fim de remover o oxigênio em excesso e reduzir os óxidos de nitrogênio a N₂. A mistura dos gases reduzidos passa por uma coluna cromatográfica onde seus componentes são separados e eluidos até um detector de condutividade térmica.

3.5.8 ENSAIOS DE EXTRAÇÃO

As soluções padrão de *p*-cresol 100 ppm foram preparadas com água destilada e deionizada. O ensaio foi conduzido utilizando 0,3 g de copolímero para 30 mL de solução de *p*-cresol em um tubo Falcon de capacidade 50 mL, o qual foi agitado em agitador de bancada horizontal. Todos os ensaios foram realizados em duplicata. Para o ajuste de pH foram utilizadas soluções de HNO₃ 65% e NH₄OH 25%. A quantificação das concentrações de *p*-cresol foi feita em espectrofotômetro de UV-vis, em comprimento de onda igual a 277 nm.

Para a realização das leituras no espectrofotômetro foi inicialmente construída uma curva de calibração. Que consistiu no preparo de uma solução de *p*-cresol 120 ppm (solução mãe), a partir desta foram preparadas soluções de concentrações: 100, 90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20 e 10 ppm. Estas soluções preparadas pela diluição da solução mãe foram consideradas como Padrão 1.

A fim de verificar a confiabilidade dos resultados, soluções de mesmas concentrações foram preparadas diretamente com a solubilização do *p*-cresol em água. Estas soluções foram consideradas como Padrão 2, e foram avaliadas juntamente com as amostras do Padrão 1. O ensaio foi realizado em triplicata.

4 DISCUSSÕES E RESULTADOS

4.1 SÍNTESE DO COPOLÍMERO

O método de síntese em suspensão aquosa foi baseado em estudos anteriores, inclusive do grupo por Jandrey (2003). Onde foram avaliadas as condições reacionais como diluição, composição da mistura diluente, entre outras (LIMA LUZ, 2000; 2001; SANTA MARIA, 2004).

Como a técnica de polimerização já é bastante difundida na literatura para resinas deste tipo, segundo as referências nas quais este trabalho é baseado, não se fez necessário a investigação dessa etapa.

Portanto, neste trabalho foi reproduzida a melhor condição de polimerização no que diz respeito ao sistema diluente. Como a escolha dos diluentes n-heptano e tolueno, a proporção destes e a diluição (JANDREY, 2003; LIMA LUZ, 2000, 2001), para a obtenção de pérolas com a porosidade desejada (resinas mesoporosas,). A discussão da porosidade será abordada posteriormente no item 4.5.

O mesmo foi adotado para a razão entre as fases aquosa e orgânica, assim como a composição da fase aquosa. Visto que o principal objetivo desta dissertação é avaliar a polaridade do copolímero nos ensaios de extração de *p*-cresol.

Os copolímeros foram obtidos conforme reportado na literatura (JANDREY, 2003; LIMA LUZ, 2000), atendendo as expectativas de porosidade e rendimento de reação.

O rendimento reacional foi em torno de 90% (TAB. 4.1). Porém deve ser avaliado como o rendimento real a quantidade de resina após a peneiração. Este rendimento expressa o valor da fração a ser utilizada nos ensaios de extração, por isso esse resultado reflete melhor o rendimento. Mesmo sendo razoável, pode-se dizer que a agitação não foi constante, conduzindo a formação de pérolas de distintos tamanhos.

TAB. 4.1. Rendimento reacional da polimerização

Resina	Rendimento de reação (%)	Rendimento real (%)
R1	89	57
R2	92	53
R3	88	71
R4	94	67

4.2 MODIFICAÇÃO DO COPOLÍMERO

Assim como a síntese, a modificação do copolímero foi conduzida conforme estudos já realizados anteriormente.

Os copolímeros sintetizados foram modificados por uma reação de oxidação clássica, com ácido peracético produzido in situ a partir do ácido acético glacial e peróxido de hidrogênio. Esta metodologia é adotada por diversos autores seja para a modificação de moléculas de baixo peso molecular (OCHAI, 1953) ou para copolímeros a base de 2-vinil-piridina (LEE, 1996).

Outra via sintética para oxidação da vinil-piridina é a utilização do Oxone®. Tsukui (2006) realizou a oxidação de um copolímero a base de 2-vinil-piridina tanto com ácido peracético quanto com o Oxone®. Dentre os dois métodos reacionais o que apresentou melhor resultado no rendimento de oxidação foi o método que utiliza o ácido acético glacial e peróxido de hidrogênio (TSUKUI, 2006). Direcionando e confirmando a escolha do ácido peracético como agente oxidante (FIG. 4.1).

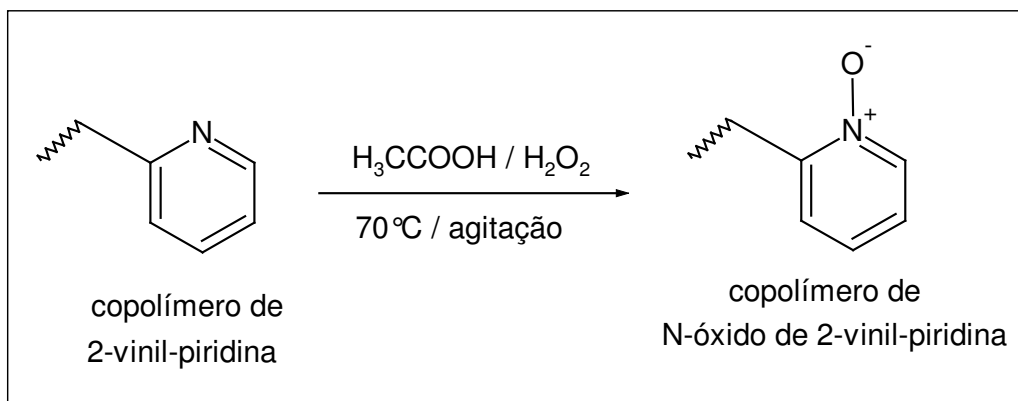


FIG. 4.1. Reação de oxidação da 2-vinil-piridina.

4.3 MICROSCOPIA ÓPTICA

A microscopia óptica é uma análise preliminar para verificar a cristalinidade da resina obtida. A característica de uma resina quanto a sua cristalinidade define se ela é porosa ou não. Resinas que apresentam aparência cristalina (que transmitem toda a intensidade luminosa) são do tipo gel (não-porosa), as de aparência translúcidas podem ser microporosas e as opacas são porosas (OKAY, 2000).

A aparência visual das pérolas também é uma indicação sobre o tamanho dos aglomerados internos. Para polímeros que tem aglomerados internos com diâmetro maior ou igual a 200 nm, as pérolas são brancas ou opacas. Se o tamanho dos aglomerados é menor que 200 nm são translúcidas. As partículas sem estrutura porosa são transparentes (OKAY, 200).

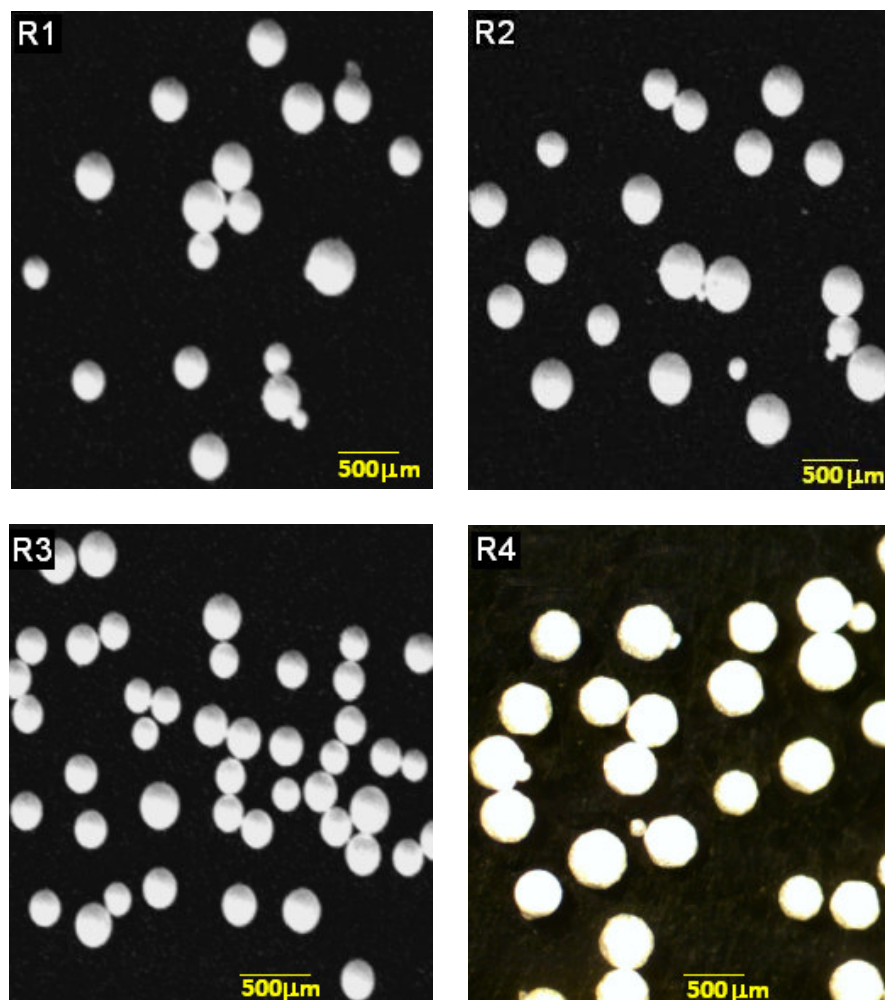


FIG. 4.2. Micrografias com amplificação de 27x.

Esta análise é o primeiro indício de porosidade no copolímero. As micrografias ilustradas na **Erro! A origem da referência não foi encontrada.** caracterizam todas as resinas como opacas, logo são porosas.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Esta técnica permite visualizar com alta resolução a superfície externa da pérola, tornando possível distinguir o grau de heterogeneidade na superfície (diferentes graus de porosidade) (SANTA MARIA, 2004).

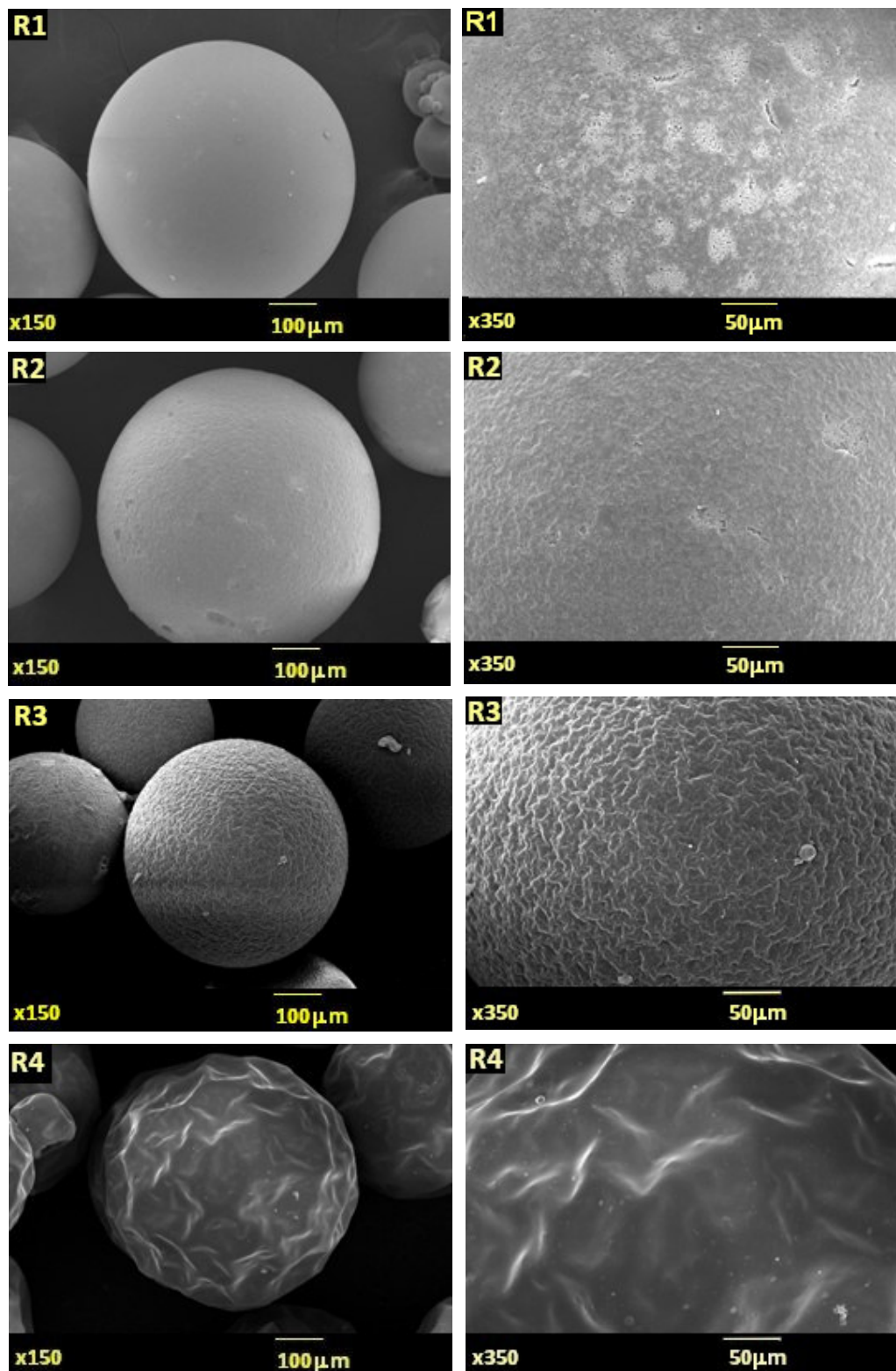


FIG. 4.3. Características morfológicas pelo MEV.

Na **Erro! A origem da referência não foi encontrada.** está evidenciado o aumento da rugosidade da superfície externa com o aumento da concentração de 2VP no copolímero, indicando uma variação da porosidade em função do teor de 2VP. A ratificação da variação da porosidade será feita pela análise porosimétrica.

A micrografia das resinas R1, R2 e R3, são mais características de estruturas mesoporosas. Enquanto que a morfologia da resina R4 é bem característica de uma resina macroporosa (LIMA LUZ, 2001).

4.5 POROSIMETRIA

A estrutura porosa do copolímero é determinada pela separação de fases entre o copolímero e o sistema diluente durante o processo de polimerização (TEIXEIRA, 2001). A separação das fases está diretamente relacionada com a solubilidade entre o copolímero e o diluente, que pode ser prevista pela diferença entre os parâmetros de solubilidade de Hildebrand de tais componentes. Esta diferença define o tipo de interação que ocorrerá entre o polímero e o solvente, quando a diferença de afinidade entre os dois é grande (>3), a solubilidade não ocorre espontaneamente e o diluente separa-se da fase polimérica gerando poros grandes. No contrário, quando a diferença é pequena, maior é a afinidade do copolímero pelo diluente e menor a porosidade (JANDREY, 2003).

O principal interesse nas resinas meso e macroporosas é por sua melhor performance que as resinas do tipo gel, principalmente no que diz respeito a estabilidade térmica e a cinética de extração (COUTINHO, 1993).

De acordo com a

TAB. 4.2, a porosidade (D_p) do copolímero aumentou quando a concentração de 2-vinil-piridina aumentou de 10% mol (R1) para 40 % mol (R2). Afirmando, o aumento da porosidade (D_p) com o aumento da rugosidade segundo as micrografias do MEV. A porosidade foi baseada no diâmetro de poro, neste caso, visto que o volume de poro das resinas R1 e R2 foram muito próximos.

De qualquer forma, a porosidade é uma avaliação que de e ser feita em número

de poros, ou seja, quanto mais poros presentes na estrutura da resina mais porosa será. E a dimensão deste número de poros é justamente dada pelo volume de poros quantificados. Esta é a avaliação de porosidade para a análise ente R2 e R3.

TAB. 4.2. Características das porosidades das resinas.

Resina	D_a (g/mL)	D_p (Å)	V_p (cm ³ /g)	S_a (m ² /g)
R1	0,45	161	0,506	111,8
R2	0,44	335	0,461	65,1
R3	0,26	146	0,058	19,2
R4	0,24	nd	nd	nd

D_a = densidade aparente; D_p = diâmetro médio do poro; V_p = volume médio do poro; S_a = área superficial específica; nd = não determinado.

A variação da rugosidade também foi observada no MEV de R2 para R3, portanto predizendo que a área superficial também teria diminuído, assim como de R1 para R2. A análise de adsorção de N₂ confirmou esta previsão. Porém não é observada variação proporcional no diâmetro de poro que deveria aumentar. Este fato pode ser explicado pelo pequeno volume de poros (0,058 cm³/g) quantificado com dimensões reconhecidas pelo equipamento.

A isoterma de adsorção revela muitos detalhes sobre as características do material. O formato da isoterma é uma função do tipo de porosidade do sólido. Várias são as formas de isotermas conhecidas, sendo todas variações de seis tipos principais (FIG. 4.4). Cinco tipos de foram sugeridos por Brunauer em 1938, e um tipo foi proposto mais tarde (TEIXEIRA, 2001).

A isoterma do tipo I é característica de sólidos microporosos, poros com diâmetro menor que 20 Å. As isotermas do tipo II e IV são típicas de material não poroso e de poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isotermas dos tipos III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns (TEIXEIRA, 2001).

As isotermas dos tipos IV e V são dois dos tipos de isotermas que caracterizam

o sólido como mesoporoso e macroporoso. No fenômeno de adsorção estes materiais apresentam o processo de evaporação diferente do processo de condensação, por isso é observado dois caminhos nas isotermas. Essa diferença dos caminhos de adsorção e dessorção caracterizam uma histerese entre tais. O ramo inferior representa a quantidade de gás adsorvida com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade gás dessorvida no processo inverso. A isoterma do tipo IV nada mais é do que a isoterma do tipo II com o fenômeno de histerese, que será mais pronunciado quanto maior for a dispersão de tamanhos de poro (TEIXEIRA, 2001).

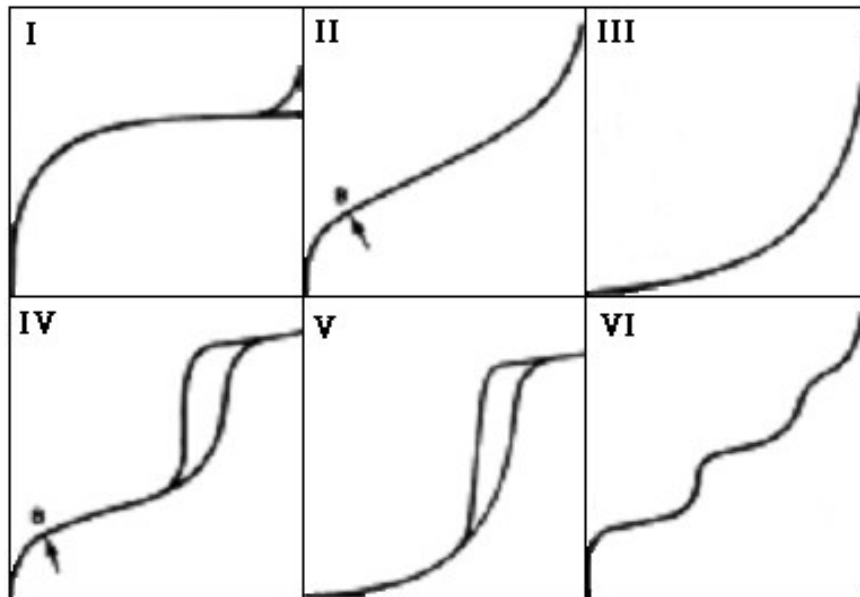


FIG. 4.4. Isotermas de materiais mesoporosos (a) e macroporosos (b).

Teixeira, 2001

A FIG 4.5 representa a isoterma da resina R3 que apresentou baixo volume poroso. Comparando-a com a FIG. 4.4, observa-se que a isoterma de R3 assemelha-se à do tipo V, característica de material macroporoso. Então, com base nos resultados da TAB. 4.2 e na isoterma da FIG 4.5 pode-se afirmar que a resina R3 tende a macroporosidade, justificando a área superficial pequena quantificada pela metodologia adotada em função do pequeno volume mesoporoso.

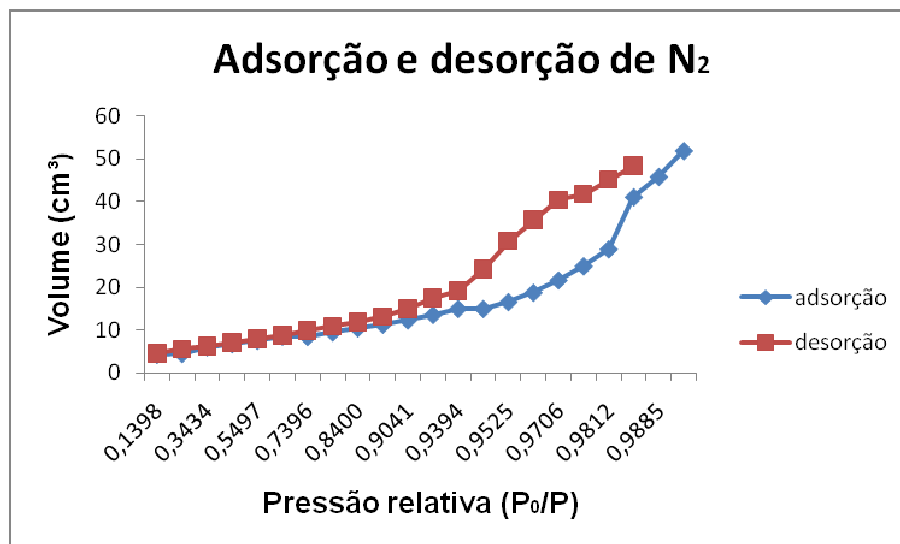


FIG. 4.5. Isoterma de adsorção da resina R3.

Em R4 as dimensões da porosidade não puderam ser quantificadas, pela metodologia de adsorção de nitrogênio, pois trata-se de uma resina macroporosa.

Pelos resultados é verificado que a mistura assumiu um poder não-solvante mais pronunciado a medida que a polaridade do copolímero aumentou.

O *n*-heptano é o diluente não-solvante da mistura de diluentes, que governa a porosidade e está em maior proporção, assim a mistura de diluente tem um caráter não-solvante. O *n*-heptano tem natureza apolar e a 2-vinil-piridina é relativamente polar, a afinidade entre eles é pequena, por isso quanto maior a concentração deste monômero polar, menor é a afinidade do sistema diluente pelo copolímero, acarretando na separação das fases mais rapidamente, com isso formam estruturas macroporosas. Justificando o aumento do diâmetro de poro com o aumento da polaridade do copolímero.

Quando o diluente é não-solvante, o polímero precipitado tende a se aglomerar formando microesferas grandes, e o diluente distribui-se entre as microesferas e seus aglomerados produzindo poros de dimensões elevadas (JANDREY, 2003).

4.6 GRAU DE INCHAMENTO

O grau de inchamento determina a capacidade de a cadeia polimérica expandir em um determinado solvente, ou seja, o quanto o copolímero incha em contato com o solvente.

Este ensaio é realizado para investigar qual o solvente tem maior grau de inchamento, para utilizá-lo no pré-tratamento da resina para posterior reação de oxidação, com a finalidade de disponibilizar ao máximo os sítios que sofrem a oxidação.

O solvente também deve ser inerte aos reagentes de oxidação e ter ponto de ebulição superior a faixa de temperatura reacional, já que também será usado como solvente da reação.

TAB. 4.3. Tabela do grau de inchamento dos copolímeros sintetizados

	Metanol	<i>n</i> -Butanol	Acetato de etila	Tolueno	Acetona
R1	47	58	100	106	93
R2	23	27	19	100	83
R3	23	20	16	20	13
R4	30	33	0	0	0

No teste do grau de inchamento utilizando água como solvente, todas as resinas sofreram desempacotamento. O metanol e o *n*-butanol foram os únicos solventes capazes de inchar todos os copolímeros sintetizados, portanto a escolha se deu entre eles (TAB. 4.3).

O *n*-butanol foi o solvente escolhido para o pré-tratamento da resina porque apresentou, em geral, maior grau de inchamento que o metanol. E também como solvente na reação de oxidação por apresentar maior ponto de ebulição (117°C), superior a faixa de temperatura do meio reacional, 70-75°C.

Um dado muito importante pode ser previsto pelo teste do grau de inchamento, o grau de reticulação. Se analisarmos as resinas dentro de um único solvente, o grau de inchamento diminui de R1 para R4. Isto pode significar um aumento das ligações cruzadas. Porém a hidrofiliabilidade do copolímero também está aumentando, logo a afinidade do copolímero por solventes apolares ou moderadamente polares diminui a medida que a polaridade do copolímero aumenta.

4.7 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Para averiguar as modificações químicas dos copolímeros a análise por espectroscopia de infravermelho, com transformador de Fourier (FTIR), foi uma ferramenta fundamental. Através desta análise pode-se identificar a banda em 1230 cm^{-1} , característica de grupamento N-O (LEE, 1996), que é ausente nos copolímeros de origem. Deste modo, a comparação entre os espectros dos copolímeros não modificados (R1, R2, R3 e R4) e modificados (R1_NO, R2_NO, R3_NO e R4_NO) deixa evidente a transformação da 2-vinil-piridina no N-óxido.

Os espectros representados nas FIG. 4.6 a FIG. 4.9 mostram que a modificação ocorreu em todas as resinas sintetizadas. Onde o espectro superior corresponde ao da resina não modificada e o inferior corresponde ao da resina modificada, em cada figura.

Nos espectros dos copolímeros não-modificados observa-se a banda em 747 cm^{-1} característica da vibração da ligação C-H de anel piridínico 2 substituído. E o aumento da intensidade desta banda em relação à banda em 700 cm^{-1} , com o aumento de 2-vinil-piridina no copolímero (SILVERSTEIN, 1991). Porque a banda de 700 cm^{-1} é característica de anel aromático monossustituído (estireno), pois o teor de estireno diminui como consequência do aumento da concentração da 2-vinil-piridina no copolímero.

O mesmo é observado para a banda do N-óxido em 1230 cm^{-1} , com o aumento de 2-VP maior é sua intensidade, porque mais sítios convertidos estão presentes na resina.

As bandas entre 1600 e 1400 cm^{-1} estão presentes em todos os espectros, são referentes a vibração das ligações C=C de anéis aromáticos e a ligação C=N do anel piridínico (SILVERSTEIN, 1991).

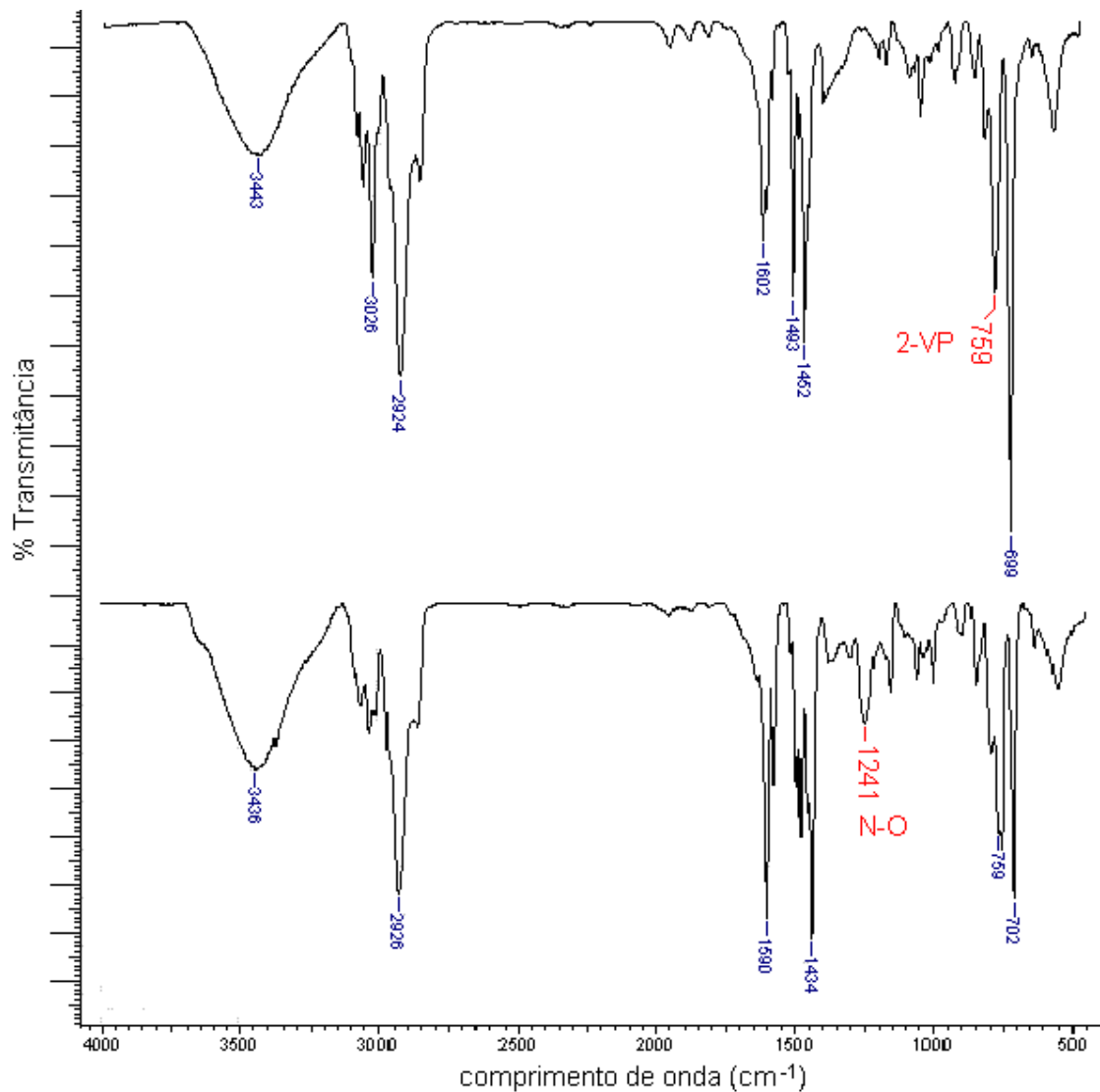


FIG. 4.6. Espectro de infravermelho da resinas R1 e R1_NO.

A banda em 2930 cm^{-1} é típica da deformação axial de ligação C-H de carbono sp^3 . A banda em torno de 3030 cm^{-1} caracteriza as ligações C-H de carbono sp^2 de anéis aromáticos (SILVERSTEIN, 1991).

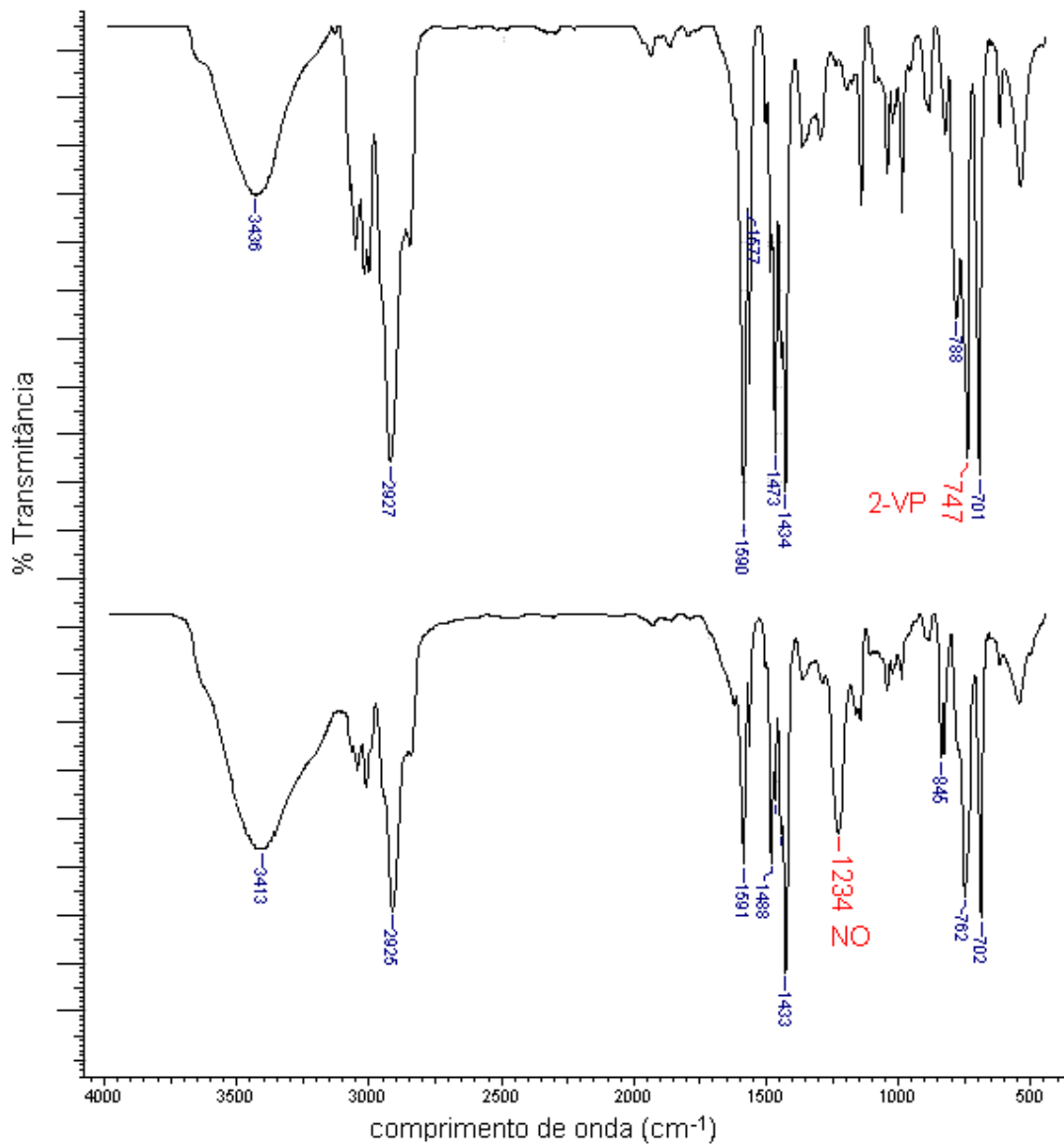


FIG. 4.7. Espectro de infravermelho da resina R2 e R2_NO

Observa-se também uma banda larga em torno de 3400 cm^{-1} que corresponde a ligação O-H (SILVERSTEIN, 1991), proveniente da água adsorvida no copolímero. Esta banda é mais intensa nos copolímeros modificados que em seus respectivos copolímeros de origem. Devido a maior hidrofiliçidade fornecida pelo grupo N-óxido, assim estes copolímeros tornam-se mais higroscópicos.

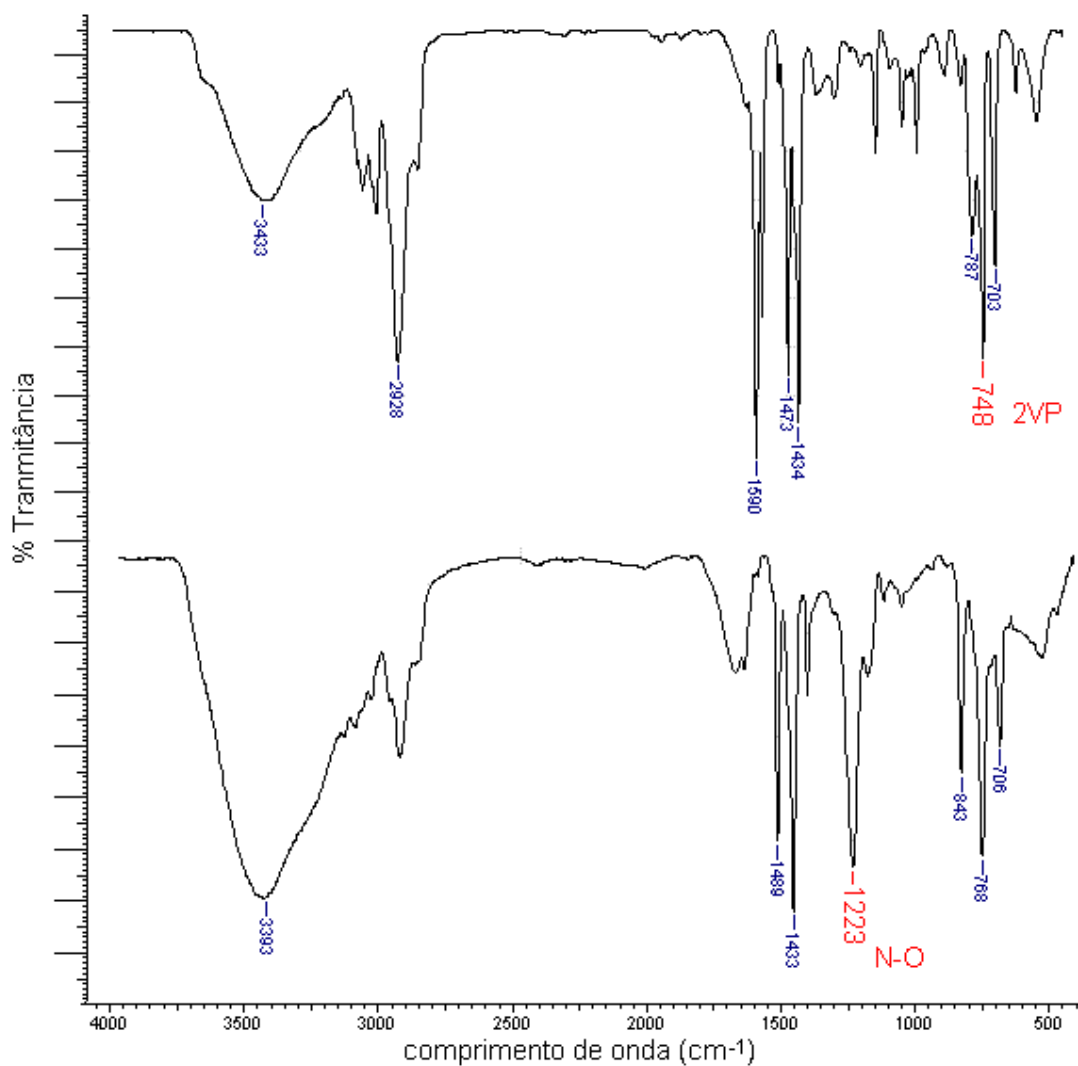


FIG. 4.8. Espectro de infravermelho da resina R3 e R3_NO.

Na FIG. 4.9, a banda de 700 cm^{-1} não é observada em ambos espectros, R4 e R4_NO, porque os copolímeros não possuem estireno em sua estrutura. Pois são compostos unicamente de 2-vinil-piridina e divinilbenzeno.

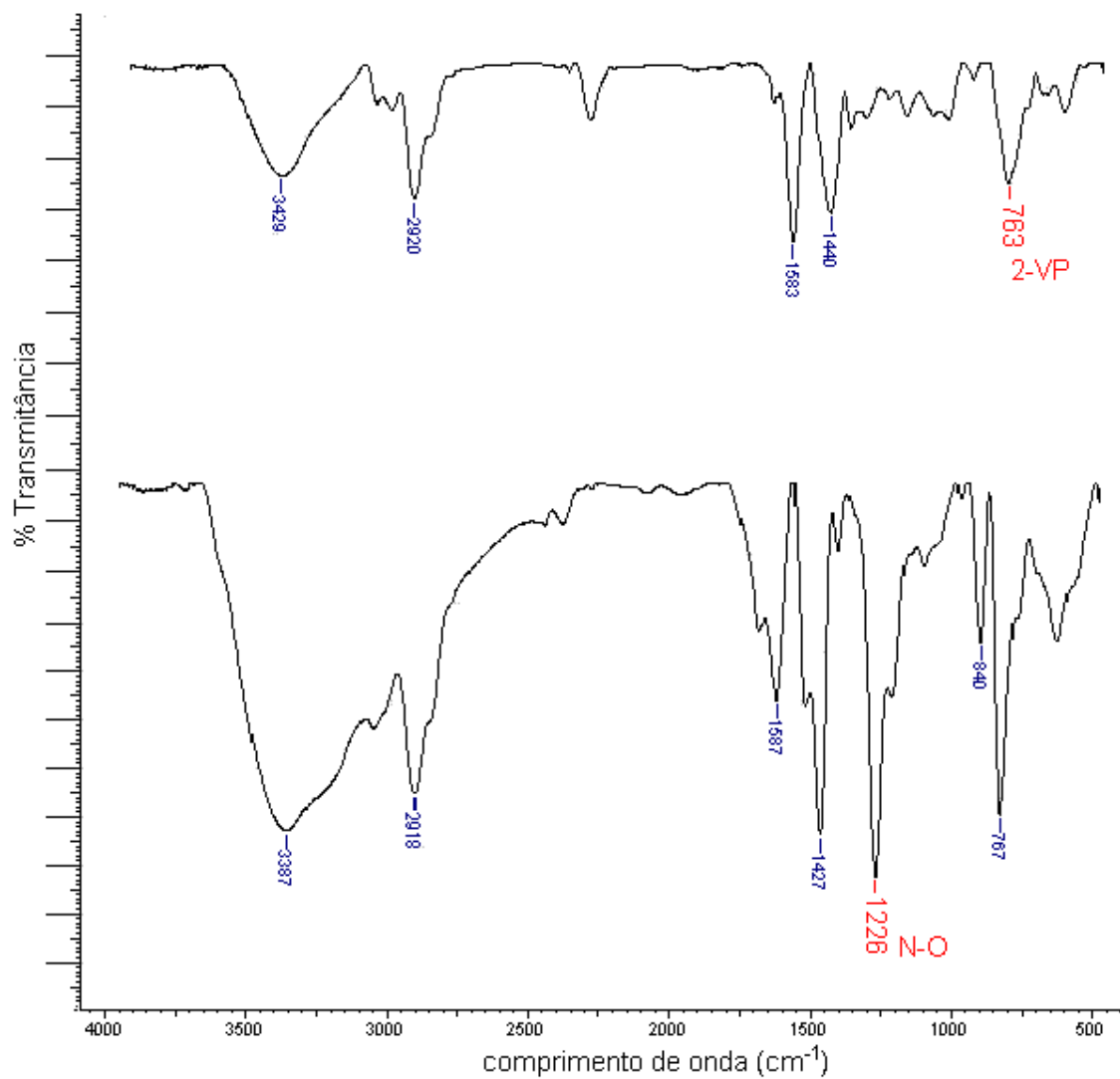


FIG. 4.9. Espectro de infravermelho da resina R4 e R4_NO.

4.8 ANÁLISE ELEMENTAR

Esta análise permite determinar o rendimento da reação no que diz respeito à incorporação da 2-VP no copolímero e pode-se estimar a eficiência de oxidação do monômero 2-VP, calculando-se por diferença o teor de oxigênio na amostra.

Com os valores obtidos pela análise elementar, verifica-se que a incorporação do monômero 2-vinil-piridina foi obtida com bons rendimentos (TAB. 4.4), significando que há pouca perda do monômero polar para a fase aquosa. Visto que, o monômero polar apresenta certa solubilidade em água em relação aos outros monômeros que são totalmente apolares.

TAB. 4.4. Tabela de rendimento da incorporação de 2VP.

Resina	% de Nitrogênio	% de Nitrogênio experimental	Rendimento (%)
R1	1,2	0,9	75
R2	5,0	5,3	106
R3	7,5	7,0	93
R4	8,7	8,6	99

Os copolímeros modificados foram submetidos a análise elementar para estimar o rendimento de modificação da 2VP, através da relação entre o teor de nitrogênio experimental e o teor de oxigênio calculado por diferença nas porcentagens obtidas.

A TAB. 4.5 ilustra os valores de oxigênio calculados por diferença e a análise dos resultados não permite estimar o rendimento de oxidação. Visto que o teor de oxigênio foi muito elevado, devido a elevada adsorção de água nos copolímeros.

Excetuando pela R1 que possui um caráter mais hidrofóbico em relação as demais, a adsorção de água pelos cálculos foi nula, então o rendimento calculado pode ser da reação de oxidação. Mas não é possível afirmar a veracidade do valor encontrado.

TAB. 4.5. Rendimento de oxidação dos copolímeros.

Resina	% de Necessidade	% de Oxidação	Rendimento (%)
R1_NO	5,8	4	69
R2_NO	5,4	5,6	104*
R3_NO	6,4	11	172*
R4_NO	7,9	9,7	123*

*Valores maiores que 100% de rendimento significam uma grande adsorção de água pelo copolímero.

4.9 ENSAIOS DE EXTRAÇÃO

O comprimento de onda de 277 nm foi fixado com base na varredura em todos os comprimentos de onda de uma solução de 40 ppm (FIG. 4.10).

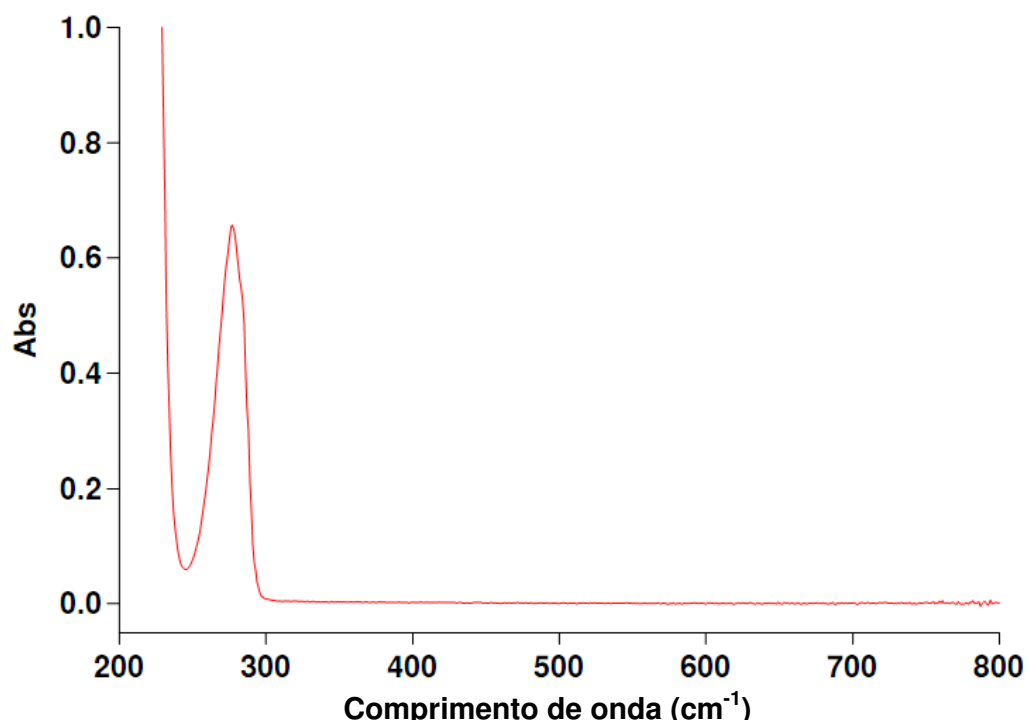


FIG. 4.10. Varredura do comprimento de onda da solução de p-cresol.

Uma curva de calibração foi construída para verificar a linearidade da absorbância, de maneira a validar o método e determinar a faixa de concentração a ser trabalhada. De início foram preparadas soluções de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 e 120 ppm, abrangendo as possibilidades viáveis de concentrações da solução após a extração. Ou seja, não ocorrer remoção e ocorrer remoção próxima de 100%. Por isso um número grande soluções em um intervalo extenso de concentração foi utilizado.

Nesta análise preliminar constatou-se que para toda a faixa de concentrações a curva é linear, o coeficiente de correlação obtido foi de 0,9999 (FIG. 4.11). A validação do método foi realizada sempre com a análise de dois padrões, e repetida 3 vezes para verificar o comportamento uniforme da amostra e o coeficiente de correlação foi maior que 0,999 em todas as curvas.

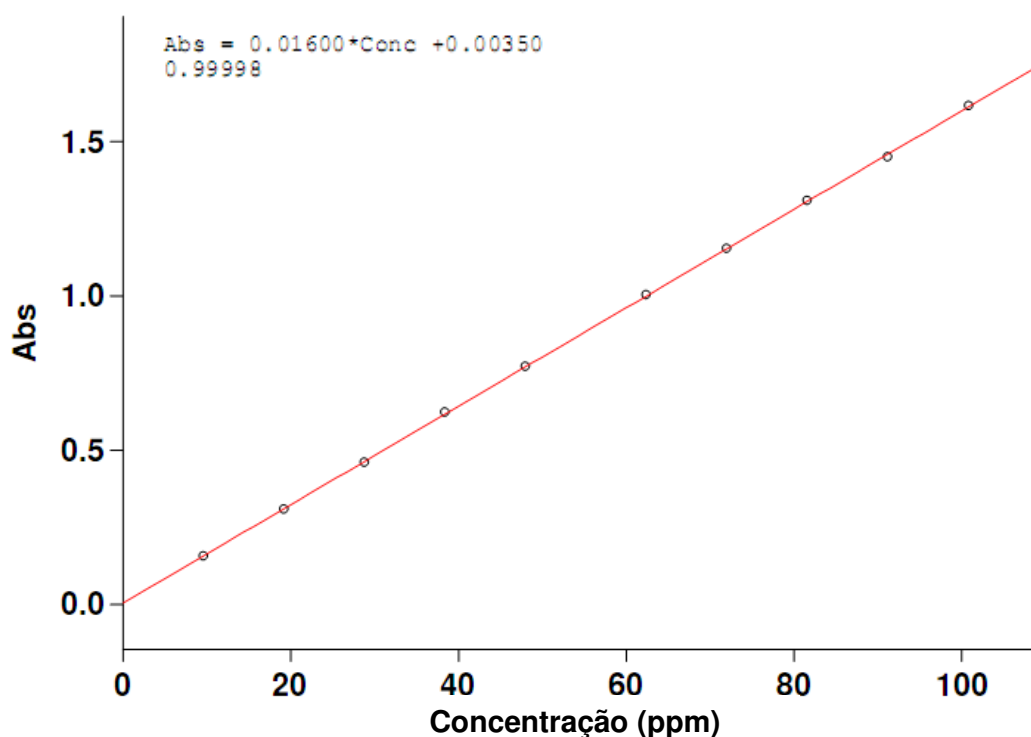


FIG. 4.11. Curva de calibração da solução de p-cresol.

Portanto as soluções de p-cresol usadas na extração foram submetidas diretamente a leitura no espectrofotômetro, sem sofrerem diluição. Para cada vez que realizou-se um conjunto de análises fez-se uma curva de calibração para a

solução mãe (100 ppm) utilizada.

4.9.1 TEMPO DE CONTATO

O primeiro ensaio realizado foi a avaliação do tempo de contato, para 15, 30, 60, 90, 120, 150 e 180min, a fim de estabelecer o ponto ótimo para as conseguintes análises. Os ensaios foram realizadas em pH 6 a 30°C.

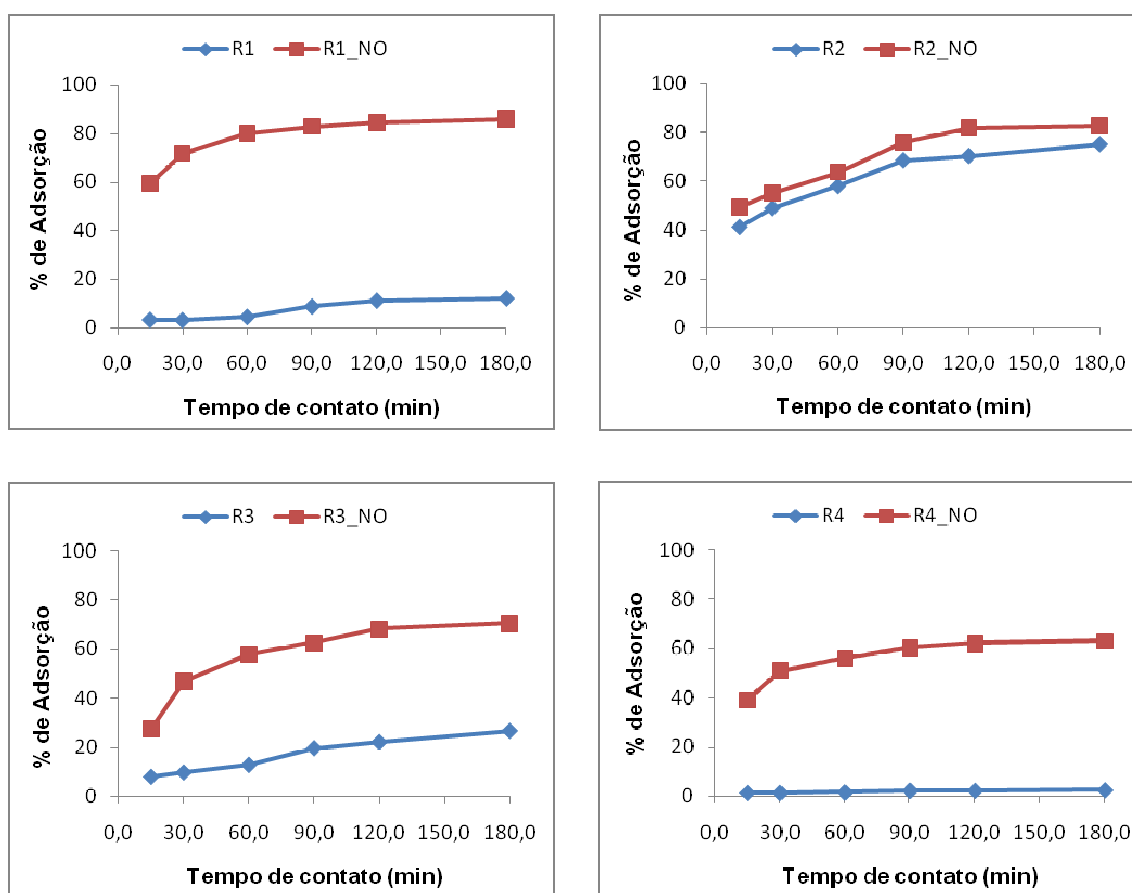


FIG. 4.11. Curvas de extração da influência do tempo de contato.

O perfil das curvas de extração foi o mesmo para todas as resinas investigadas, encontrando o equilíbrio com um tempo de contato de 90 min. Excetuando pelas resinas R2_NO e R3_NO, o gráfico (FIG. 4.11) indica um equilíbrio no tempo de

contato em 120 min, porém este valor diferencia-se em cerca de 4 ppm. Essa variação é bem pequena, portanto adotou-se o tempo de 90 min como de equilíbrio igualmente para as demais resinas, de maneira a otimizar ao máximo o tempo de análise.

É observado na FIG. 4.11 que as resinas a base de N-óxido apresentam melhores resultados de remoção, isto comprova que a conversão do monômero 2-VP a N-óxido aumenta a polaridade do copolímero, assim aumentando a difusão da solução aquosa pelos poros do copolímero. Mais detalhes a respeito da variação do teor de extração com a concentração de 2-VP e N-óxido de 2-VP no copolímero serão abordados posteriormente.

4.9.2. INFLUÊNCIA DO pH

A influência do pH na capacidade de remoção foi investigada para todas as resinas num intervalo de pH de 2 a 10, sob temperatura de 30°C. Uma curva de calibração foi construída para cada valor de pH avaliado.

O copolímero é composto por um monômero de caráter básico, a 2-vinil-piridina, que possui um átomo de nitrogênio com pares de elétrons disponíveis a receber o próton, segundo a definição de ácido-base de Bronsted-Lowry. Visto que este par de elétrons do nitrogênio não faz ressonância com o anel aromático porque o orbital desse par de elétrons não está alinhado com os orbitais p do anel, é válida, então, a ocorrência da protonação deste nitrogênio.

No copolímero oxidado, quem está passível de protonação é o oxigênio do grupo N-óxido, porém sua densidade está sendo distribuída com o nitrogênio, que está carregado positivamente. Portanto, a protonação deste sítio deve ser mais restrita.

A adição de base no meio faz com que ocorra a perda de próton de uma substância de caráter ácido. Neste caso, o *p*-cresol ($pK_a = 10.2$) é ligeiramente ácido e com a adição da amônia ($pK_b 4,75$) ocorre a formação de fenolato.

Assim a protonação do copolímero ou a desprotonação do *p*-cresol, pode afetar a capacidade de extração se presente uma interação por ligação de hidrogênio entre

o anallito e o copolímero. Desse modo, a influência do pH pode indicar a possibilidade deste tipo de interação.

Observando os gráficos a seguir (FIG. 4.11), que ilustram o perfil de cada copolínmero modificado e não modificado para todos os valores de pH analisados, pode-se dizer que:

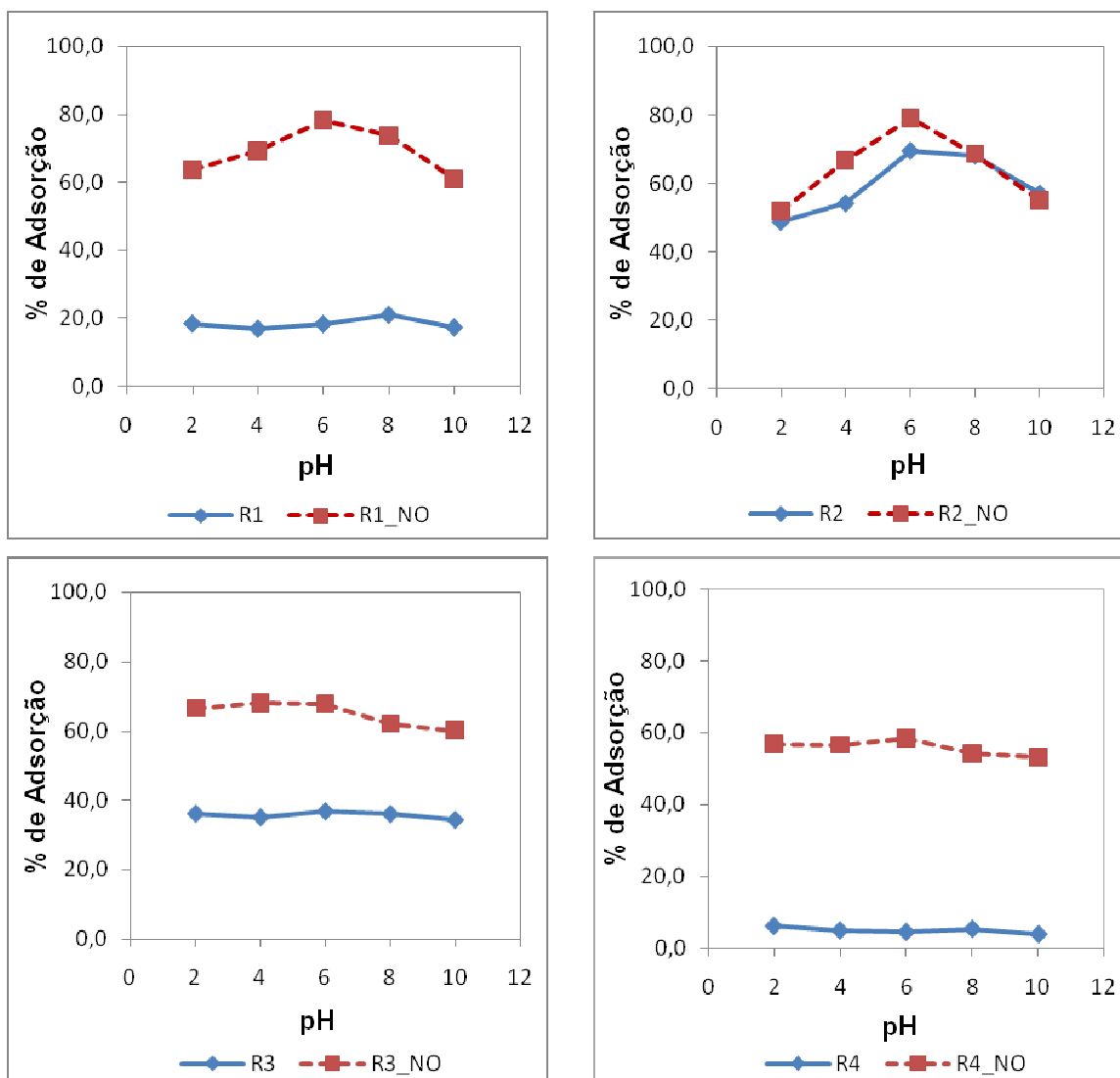


FIG. 4.11. Curvas de extração da influência do pH.

Em R1, a variação do pH não influenciou a capacidade extrativa da resina. Isso porque a concentração de 2VP (10%mol) no copolímero é pequena em relação aos demais monômeros, se ocorreu a protonação do nitrogênio, esta teve pouca

influência, assim a extração é comandada pelas interações π - π entre o anel aromático do *p*-cresol e dos monômeros.

Para o copolímero R1_NO ocorre uma ligeira variação quando o pH diferencia-se de 6, indicando uma provável ligação de hidrogênio, neste caso as ligações feitas pelo grupo N-óxido são mais fortes, tendo assim uma importância mais significativa que com a 2-VP unicamente. Além de sua capacidade de extração ter aumentado em relação a R1.

Nas resinas R2 e R2_NO, a diferença do pH (para pH = 6 como padrão) causou a diminuição do poder de extração em ambas, e com o mesmo perfil. No caso de R2 ter sofrido a influência não apresentada por R1, deve-se ao fato do número de interações π - π em R2 serem menores. Logo qualquer variação do pH que afete uma provável ligação de hidrogênio começa a ser mais significativa. Então em R2 e R2_NO esta variação evidencia que está ocorrendo a ligação de hidrogênio.

Em R3, R3_NO, R4 e R4_NO, as variações sob influência do pH não foram significativas, portanto considera-se que o processo de extração nestas resinas não é afetado pelo pH. Duas possibilidades podem ocorrer:

- I. O número de sítios bloqueados a fazer ligação de hidrogênio foram muito pequenos em relação a infinidade de outros sítios disponíveis a fazê-la.
- II. Ou não está ocorrendo nenhuma interação por ligação de hidrogênio e as interações são inteiramente π - π , e o monômero está apenas melhorando a difusão da solução aquosa no copolímero.

A segunda explicação é mais plausível quando o comportamento de extração dos copolímeros a base de 2-vinil-piridina (não-modificados) é abordado, observa-se uma irregularidade na capacidade de extração, pH6 a 30°C (**FIG. 4.12. Perfil de extração dos copolímeros a base de 2VP.FIG. 4.12**). Esperando que com o aumento do teor de 2VP maior seria a contribuição das interações por ligação de hidrogênio, assim maior a capacidade da resina extrair o *p*-cresol.

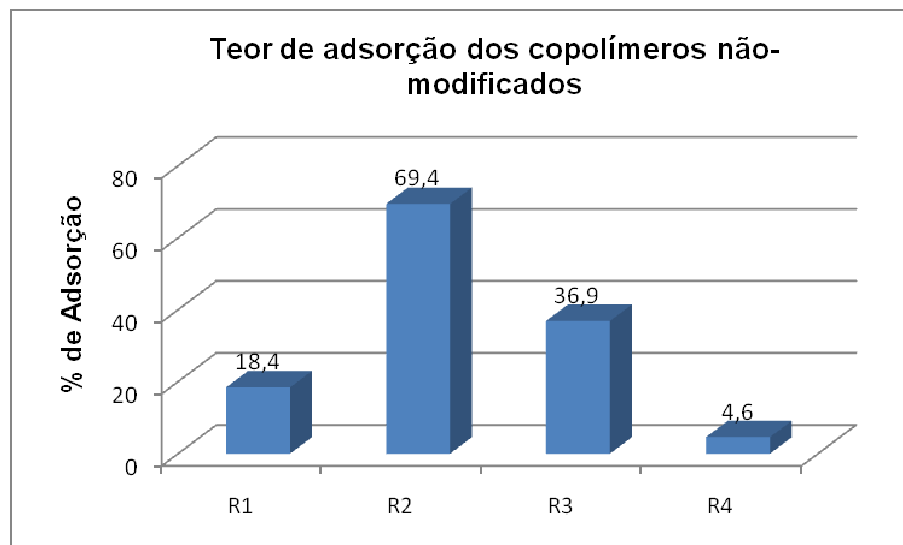


FIG. 4.12. Perfil de extração dos copolímeros a base de 2VP.

Pelo gráfico (FIG. 4.12), ocorre um aumento considerável de R1 para R2 e depois começa um decréscimo na extração. Quando aumenta o teor de 2VP, de R1 para R2, a capacidade de adsorção da resina aumenta porque aumenta a difusão do *p*-cresol pelos poros, conjuntamente teria aumentado o número de ligações de hidrogênio.

Contudo o decréscimo observado para as resinas R3 e R4, não justifica a remoção por ligações de hidrogênio, mas sim pelas interações π - π . Com o aumento da 2-VP no copolímero, o teor de estireno diminui que é responsável pelo maior número de interações π - π . Sendo essas, então, as principais responsáveis pela extração para os copolímeros não modificados.

Pois, a difusão do *p*-cresol nas resinas R3 e R4 é maior que em R1 e R2. Este decréscimo não pode ser unicamente associado a diminuição da área superficial, e sim somado. Porque o efeito da área seria o mesmo nas resinas modificadas. Ocorreria sim um decréscimo, mas tão significativo como apresentado.

Logo para os copolímeros a base de 2VP, ambas as interações tem papel fundamental e de igual importância. Já que a resina R2 apresentou o melhor teor de remoção e possui as concentrações equilibradas dos monômeros 2-VP e EST.

Os copolímeros a base de N-óxido apresentam um comportamento regular entre si, porém inverso ao esperado (FIG. 4.13, pH6 a 30°C). A medida que o grupamento

N-óxido tem seu teor aumentado no copolímero, a remoção de *p*-cresol é ligeiramente diminuída.

Para estes copolímeros a explicação I (p. 64) dada na análise do pH é a mais adequada.

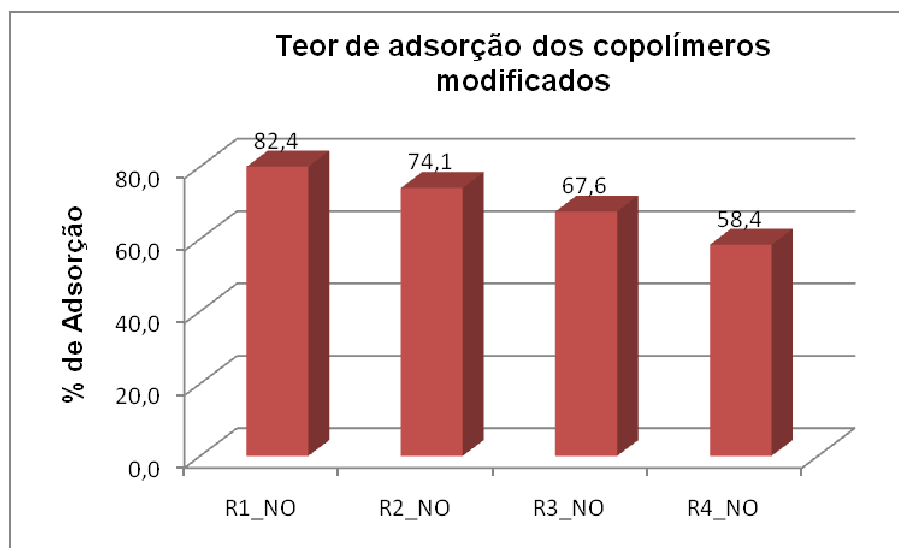


FIG. 4.13. Perfil de extração dos copolímeros a base de N-óxido.

Com base no aumento mais perceptível do teor de remoção que foi para a resina R4 (com 4,6% de remoção) e a resina R4_NO (com 58,4% de remoção), é possível dizer que as ligações de hidrogênio estão presentes nos copolímeros a base de N-óxido. Pois se as interações π - π fossem de igual ou maior importância, a porcentagem de extração tenderia a diminuir proporcionalmente ao decréscimo de estireno. **FIG. 4.12. Perfil de extração dos copolímeros a base de 2VP.** Principalmente para a resina R4_NO que está isenta de estireno em sua composição, estando as interações π - π bem reduzidas.

Partindo desta conclusão pode-se dizer que as ligações de hidrogênio promovidas pelo N-óxido são bem mais fortes, porque mesmo com o decréscimo da interações π - π , as extrações são bastantes significativas. Não podendo o aumento de remoção ser associado apenas a melhor difusão do *p*-cresol pelo copolímero. A diminuição da extração está diretamente relacionada a diminuição da área superficial.

De qualquer forma a comparação entre os copolímeros, para todos os gráficos já apresentados, as resinas a base de N-óxido se mostraram muito mais eficientes em extrair o *p*-cresol. Isto prova que a polaridade introduzida por este grupo no copolímero foi fundamental e predominante para a remoção do composto fenólico. Assim como as ligações de hidrogênio promovidas por estes. Sendo a presença das interações por ligações de hidrogênio é um diferencial para a melhoria no processo de extração de tais compostos.

4.9.3 TEMPERATURA

Um parâmetro muito importante para analisar se o processo é físico ou químico é a temperatura de trabalho de reação, ou extração como é o caso.

A velocidade de uma reação está interligada a faixa de temperatura em que ela ocorre. Assim, este parâmetro foi avaliado a fim de estabelecer qual o processo de adsorção.

Os gráficos que expressam a influência da temperatura (FIG. 4.14 e FIG. 4.15) permitem dizer que nas condições avaliadas a adsorção se faz por um processo químico. Pois se fosse físico o aumento da temperatura influenciaria na difusão do analito aumentando a adsorção do *p*-resol.

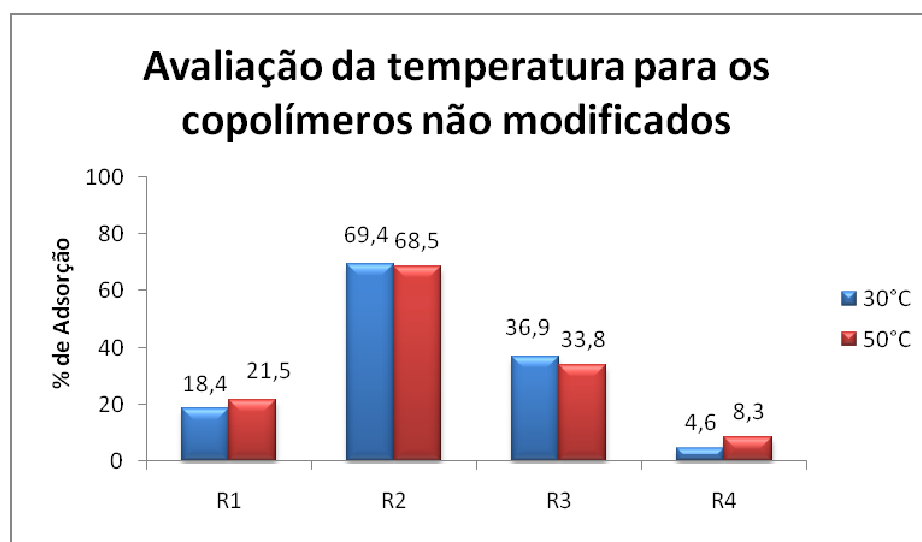


FIG. 4.14. Influência da temperatura nos copolímeros não modificados.

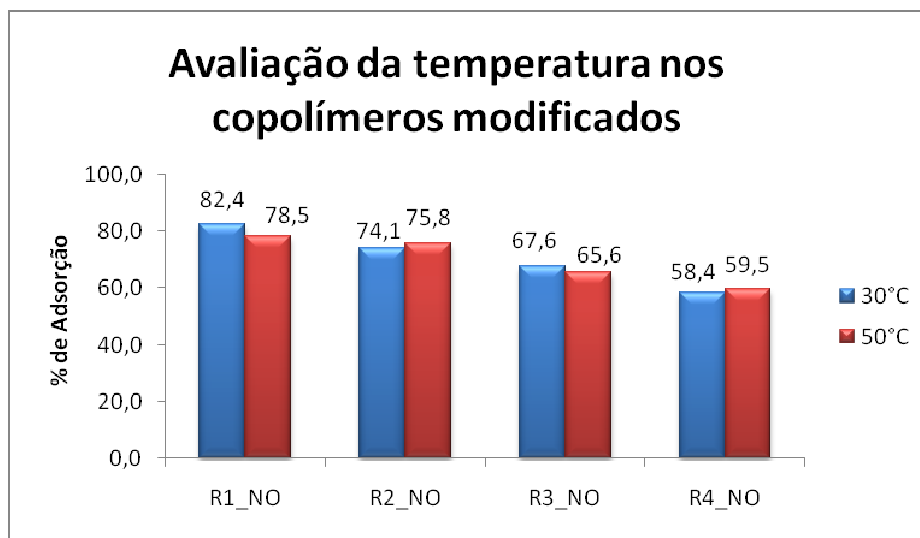


FIG. 4.15. Influência da temperatura nos copolímeros modificados.

4.9.4 POLARIDADE DO ANALITO

A tendência de remoção de resinas polares é extrair principalmente compostos polares. Para verificar se o aumento da polaridade da resina teria melhores remoções com um composto mais polar que o *p*-cresol, um ensaio de extração foi realizado com o 2-clorofenol.

A partir dos gráficos apresentados (FIG. 4.16. Adsorção do 2-clorofenol pelas resinas não modificadas.FIG. 4.16 e FIG. 4.17), este efeito da polaridade do analito não é percebido. O teor de extração é igual para ambos compostos fenólicos, a polaridade destes compostos fenólicos não exerce nenhum efeito nas interações envolvidas, logo não melhora a eficiência de extração.

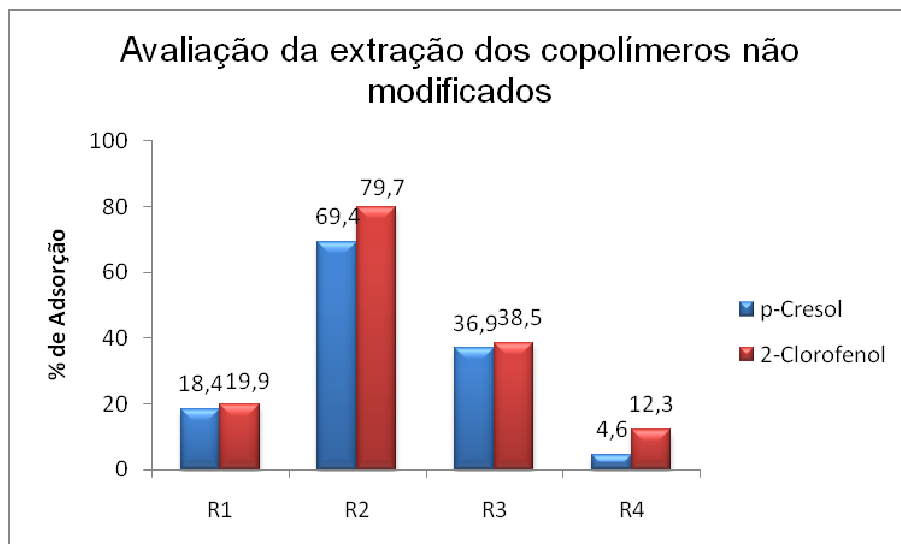


FIG. 4.16. Adsorção do 2-clorofenol pelas resinas não modificadas.

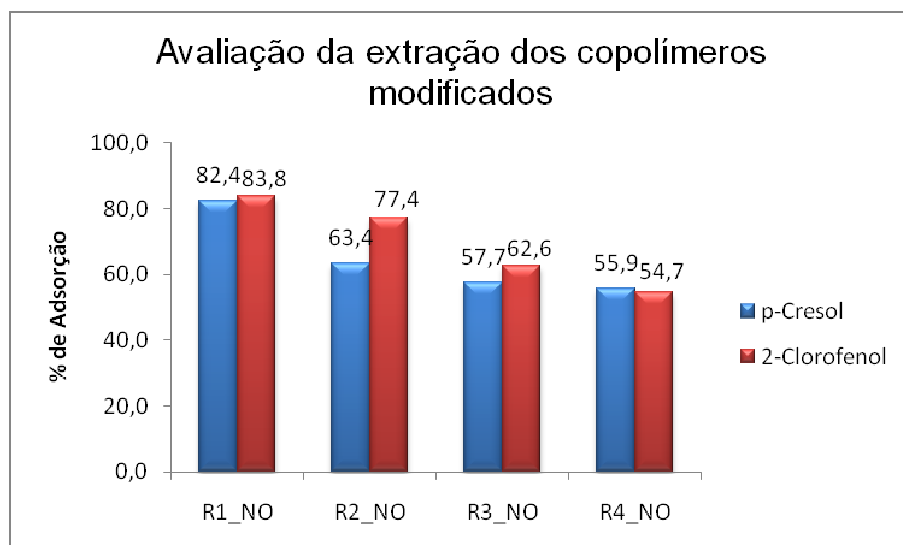


FIG. 4.17. Adsorção do 2-clorofenol pelas resinas modificadas.

5 CONCLUSÃO

A síntese dos copolímeros apresentaram bons rendimentos de incorporação da 2- vinil-piridina, mostrando igual reatividade dos demais monômeros. Sua variação na composição do copolímero levou ao aumento proporcional da porosidade, sob a influência dos parâmetros de solubilidade das espécies envolvidas na reação.

As resinas a base de 2-vinilpiridina mostraram-se menos capazes de fazer ligação de hidrogênio com o *p*-cresol, acarretando diretamente na diminuição da extração quando o teor de 2-vinil-piridina é alto na composição do copolímero.

Nestes copolímeros a 2-vinil-piridina teve o papel apenas de acrescentar polaridade ao copolímero de maneira a aumentar a difusão da solução aquosa pelos poros.

Os copolímeros a base de N-óxido foram muito mais eficientes na extração que seus respectivos copolímeros de origem. Devido ao aumento da polaridade da resina com a introdução do grupo N-óxido.

Justamente porque aumentam mais ainda a difusão do *p*-cresol, já que o grupo é mais polar, e em conjunto são capazes de fazer ligação de hidrogênio.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005. Classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 17 mar. 2005. Seção1.

BRASIL. Lei 9.605, de 12 de fevereiro de 1998. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Poder Executivo, Brasília, DF, 12 fev.1998. Seção1.

COUTINHO, F. M. B.; LIMA LUZ, C. T. The influence of diluents on the formation of porous structure in ion exchanger resins based on 2-vinylpyridine and divinylbenzene. **European Polymer Journal**. v. 29, n. 8, p. 1119-1123, 1993.

CROOK, E. H.; McDONNELL, R. P.; McNULTY, T. Removal and recovery of phenols from industrial waste effluents with Amberlite XAD polymeric adsorbents. **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 14, n. 2, p. 113-118, 1975.

DAIFULLAH, A. A. M.; GIRGIS, B. S. Removal of some substituted phenols by activated carbon obtained from agricultural waste. **Water Research**. v. 32, n. 4, p. 1169-1177, 1998.

DRECHNY, D.; TROCHIMCZUK, A. W. Synthesis and some sorptive properties of highly crosslinked cyanomethyl styrene/divinylbenzene copolymers. **Reactive & Funcional Polymers**, 66, p. 323-333, 2006.

ERBAY, E.; OKAY, O., Macroporous styrene-divinylbenzene copolymers: Formation of stable porous structures during the copolymerization, **Polymer Bulletin**, 41, p. 379-385, 1998.

FLORES, K. O. V. Modificação da resina comercial através de acilação de Friedel-Crafts para a extração de 2-clorfenol. 2004. p. 118 Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto Militar de Engenharia, 2004.

FONTANALS, N.; GALIÀ, M.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F. Solid-phase extraction

- of polar compounds with a hydrophilic copolymeric sorbent. **Journal of Chromatography A**, v. 1030, p. 63-68, 2004a.
- FONTANALS, N.; PUIG, P.; GALIÀ, M.; MARCÉ, R.M.; BORRUL, F. New hydrophilic polymeric resin based on 4-vinylpyridine-divinylbenzene for solid-phase extraction of polar compounds from water. **Journal of Chromatography A**, v. 1035, p. 281-284, 2004b.
- FONTANALS, N. et al. Evaluation of a new hypercrosslinked polymer as a sorbent for solid-phase extraction of polar compounds. **Journal of Chromatography A**, v. 1075, p. 51-56, 2005a.
- FONTANALS, N.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F. New hydrophilic materials for solid-phase extraction. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 5, p. 394-406, 2005b.
- FONTANALS, N.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F. New materials in sorptive extraction techniques for polar compounds. **Journal of Chromatography A**, v. 1152, p. 14-31, 2007.
- FUZÉR, L. 22 de Março: Dia Mundial da Água. Informativo CRQ-III, 2008. p.6.
- JANDREY, A. C. Preparação de resinas porosas à base de N-óxido de 2-vinilpiridina para a fixação de cádmio. 2003. p. 113 Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto Militar de Engenharia, 2003.
- KAMBLE, S. P.; MANGRULKAR, P. A.; BANSIWA, A. K.; RAYALU, S. S. Adsorption of phenol and *o*-chlorophenol on surface altered fly ash based molecular sieves. **Chemical Engineering Journal**. 138, p. 73–83, 2008.
- KAWABATA, N.; OHIRA, K. Removal and recovery of organic pollutants from aquatic environment. 1. Vinylpyridine-divinylbenzene copolymer as a polymeric adsorbent for removal and recovery of phenol from aqueous solution. **Environmental Science & Technology**, p. 1396-1402, 1979.
- KULEYIN, A. Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite. **Journal of Hazardous Materials**. 144, p. 307–315, 2007.
- LEE, C.-M.; PEARCE, E. M.; KWEI, T. K. Viscosity and light scattering studies of poly(4-vinylpyridine N-oxide) in solution. **Polymer**. v. 37, n. 19, p. 4283-4288,

1996.

LEÓN-GONZÁLEZ, M. E.; PÉREZ-ARRIBAS, L. V. Chemically modified polymeric sorbents for sample preconcentration. **Journal of Chromatography A**, v. 902, p. 3-16, 2000.

LI, A.; ZHANG, Q.; CHEN, J.; FEI, Z.; LONG, C.; LI, W. Adsorption of phenolic compounds on Amberlite XAD-4 and its acetylated derivative MX-4. **Reactive & Functional Polymers**. 49, p. 225-233, 2001.

LIMA LUZ, C.T.; COUTINHO, F.M.B. The influence of the diluent system on the porous structure formation of copolymers based on 2-vinylpyridine and divinylbenzene-diluent system I. n-heptane/diethylphtalate. **European Polymer Journal**. 36, p. 547-553, 2000.

LIMA LUZ, C.T.; COUTINHO, F.M.B. The influence of the diluent system on the porous structure formation of copolymers based on 2-vinylpyridine and divinylbenzene Diluent system: II. n-heptane/toluene. **European Polymer Journal**. 36, p. 547-553, 2000.

LIU, F.-O.; XIA, M.-F.; YAO, S.-L.; LI, A.-M.; WU, H.-S.; CHEN, J.-L. Adsorption equilibria and kinetics for phenol and cresol onto polymeric adsorbents: Effects of adsorbents/adsorbates structure and interface. **Journal of Hazardous Materials**. 152, p. 715–720, 2008.

MACEDO, J.A.B. **Introdução a Química Ambiental – Química, Meio Ambiente e Sociedade**, 1. ed, Juiz de Fora - MG, Editora Jorge Macêdo, 2002.

MAILLARD-TERRIER, M. C.; CAZÉ, C. Texture poreuse de copolymers 4-vinylpyridine divinylbenzène. **European Polymer Journal**. V. 20, n. 2, p. 113-118, 1984.

MANO, E. B. e Mendes, L. C. **Introdução a Polímeros**. 2. ed. São Paulo, Edgard Blücher, 2004.

MARINHO, J.R.D. **Macromoléculas e Polímeros**, Barueri - SP, Manole, 2005.

MASQUÉ, N.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F. New polymeric and other types of sorbents for solid-phase extraction of polar organic micropollutants from environmental water. **Trends in Analytical Chemistry**. v. 17, n. 6, p. 384-394, 1998a.

- MASQUÉ, N.; GALIÀ, M.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F. New chemically modified polymeric resin for solid-phase extraction of pesticides e compostos fenólicos from water. **Journal of Chromatography A**. v. 803, p. 147-155, 1998b.
- OH, C.-G.; AHN, J.-H.; IHM, S.-K. Adsorptive removal of phenolic compounds by using hypercrosslinked polystyrenic beads with bimodal pore size distribution. **Reactive & Functional Polymer**. v. 57, p. 103-111, 2003.
- OKAY, O. Macroporous copolymer networks. **Progress in Polymer Science**. v. 25, p. 711-779, 2000.
- RIQUEZA, E. C. Síntese, modificação e avaliação de resinas à base de acrilonitrila, estireno e divinilbenzeno para remoção de cádmio. 2001. p. 113. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Militar de Engenharia, 2001.
- RUPP, M. T. C. Química Ambiental: aplicação de material poroso em tratamento terciário de efluente industrial. Rio de Janeiro, IME, Mar. 2008. Anotações de aula.
- SANTA MARIA, L. C. *et al.* Microscopic analysis of porosity of 2-vinylpyridine copolymer networks. 1. Influence of diluent. **Materials Letters**. 58, p. 563-568, 2004.
- SANTA MARIA, L. C. *et al.* The incorporation of monomers in copolymers based styrene and divinylbenzene obtained from glycerol suspension polymerization. **Materials Letters**. 61, p. 160-164, 2007.
- SASSANO, F.C.N.; MORAES, J.E.F. e NASCIMENTO, C.A.O., Integração entre os processos fotoquímico e biológico no tratamento de efluentes industriais contendo fenóis. **Revista Petro & Química**. ed 292, São Paulo, Valette Editora Comercial Ltda, 2007.
- SILBERSTEIN, R. M.; BASSEER, G. C.; MORRIL. T. C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, 5 ed., Rio de Janeiro, Guanabara-Koogan, 1991.
- SINGH, R. K.; KUMAR, Shashi; KUMAR, Surendra; KUMAR, Arinjay. Development of parthenium based activated carbon and its utilization for adsorptive removal of

p-cresol from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**. Artigo in Press, 2008.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**. v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

TROCHIMCZUK, A. W.; STREAT, M.; KOLARZ, B. N. Highly polar polymeric sorbents – Characterization and sorptive properties towards phenol and its derivatives. **Reactive & Functional Polymers**. 46, p. 259-271, 2001.

TSUKUI, L. Resinas poliméricas à base de N-óxido de 2-vinil-piridina como adsorbente para 2-cloro-fenol. In: Encontro de Iniciação Científica, 7., 2006, Rio de Janeiro, **Livro de Resumos**. Rio de Janeiro: IME, 2006.

ZHANG, X. et al. Adsorption of dyes and phenol from water on resin adsorbents: Effect of adsorbate size and pore size distribution. **Journal of Hazardous Materials B**. 137, p. 1115-1122, 2006.

7 APÊNDICE

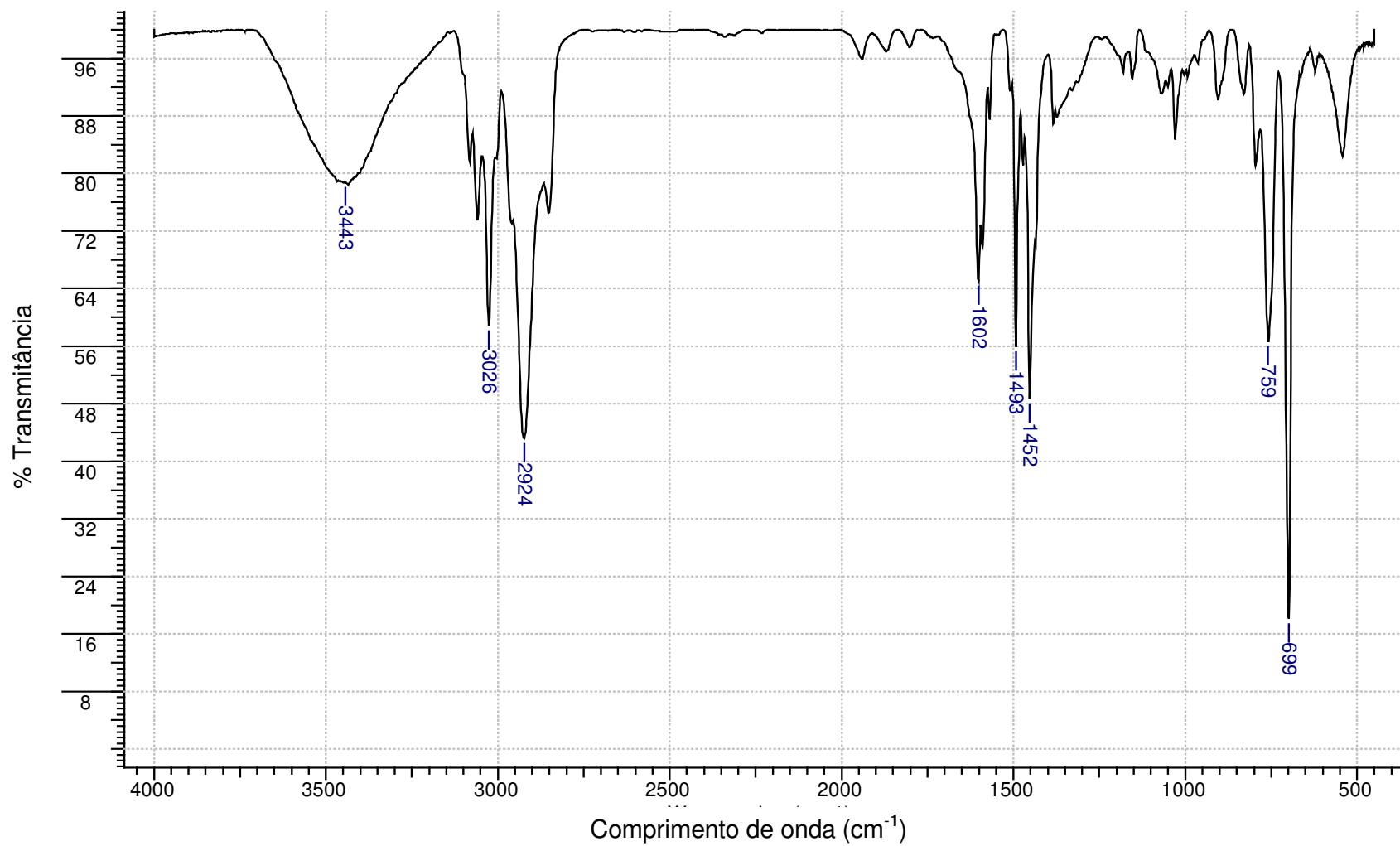


FIG. A.1. Espectro de infravermelho do copolímero de R1.

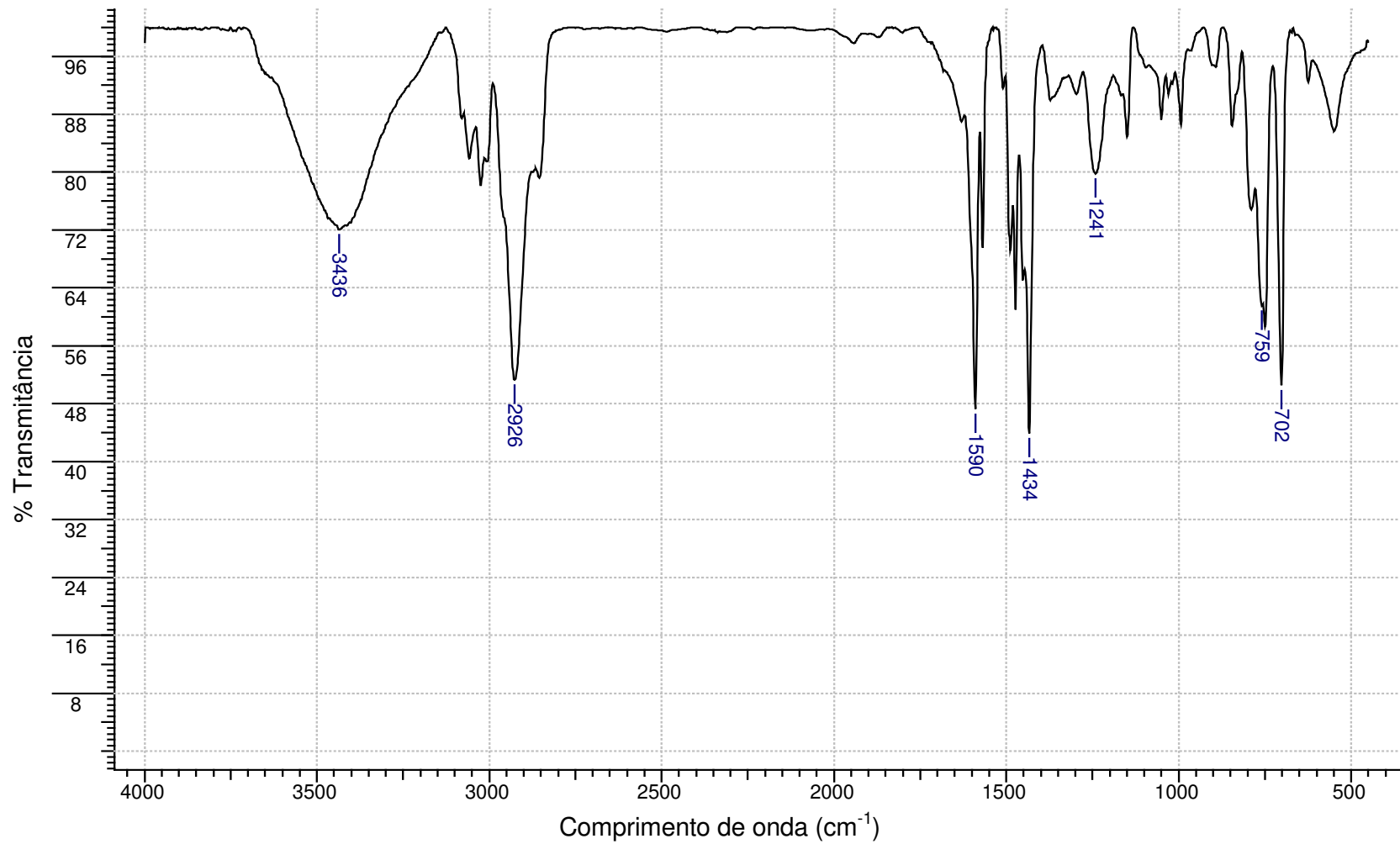


FIG. A.2. Espectro de infravermelho do copolímero R1_NO.

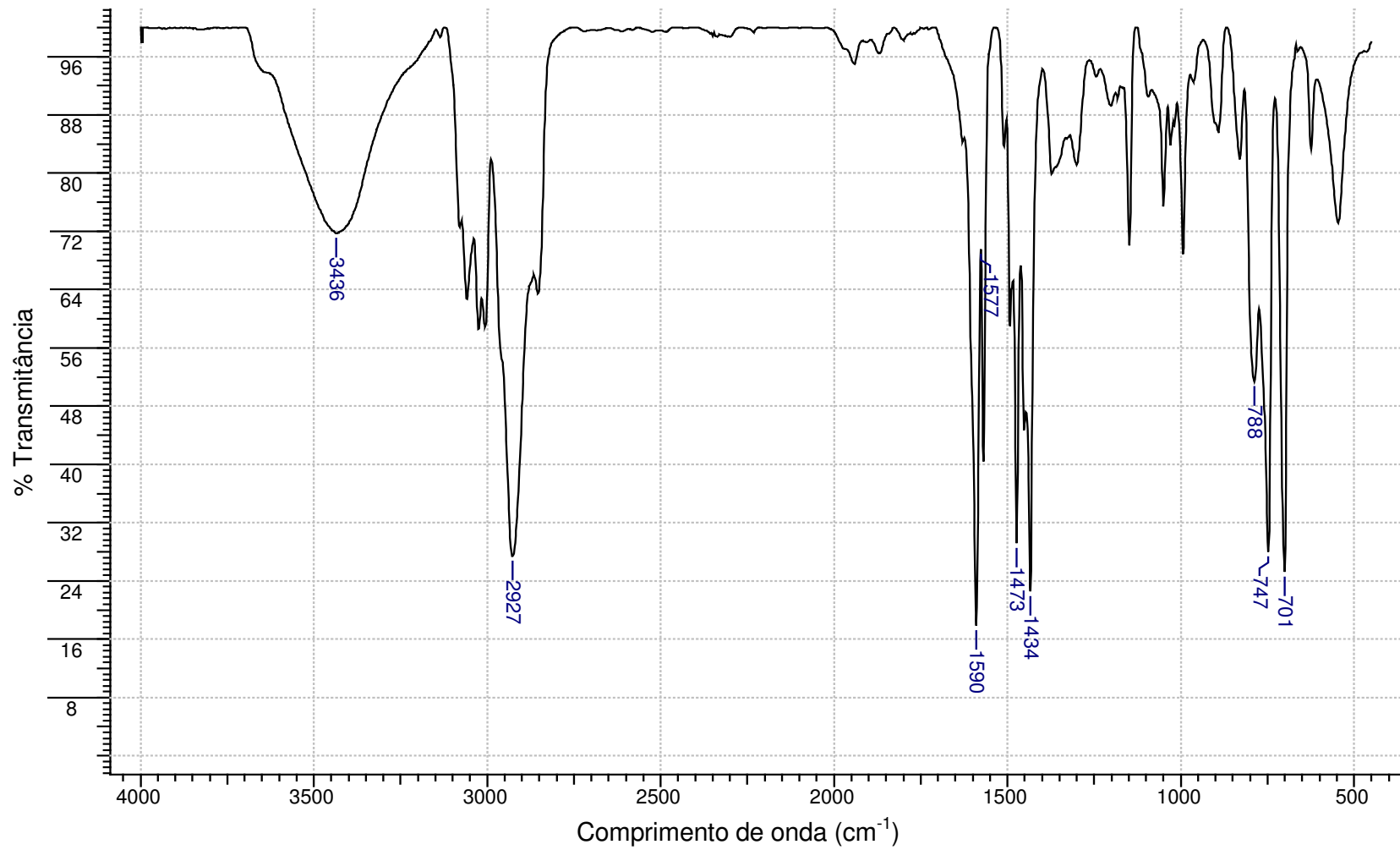


FIG. A.3. Espectro de infravermelho do copolímero R2.

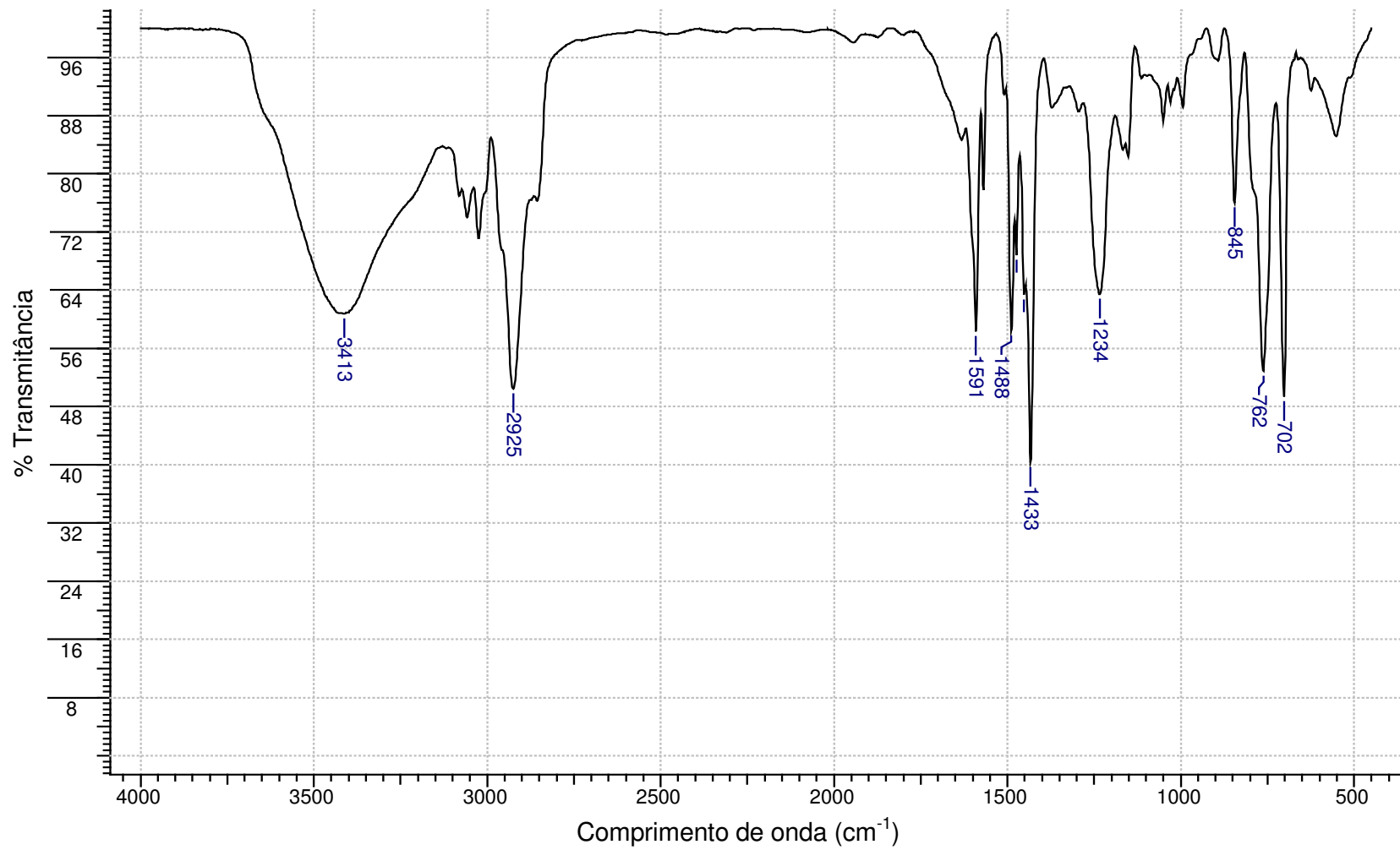


FIG. A.4. Espectro de infravermelho do copolímero R2_NO.

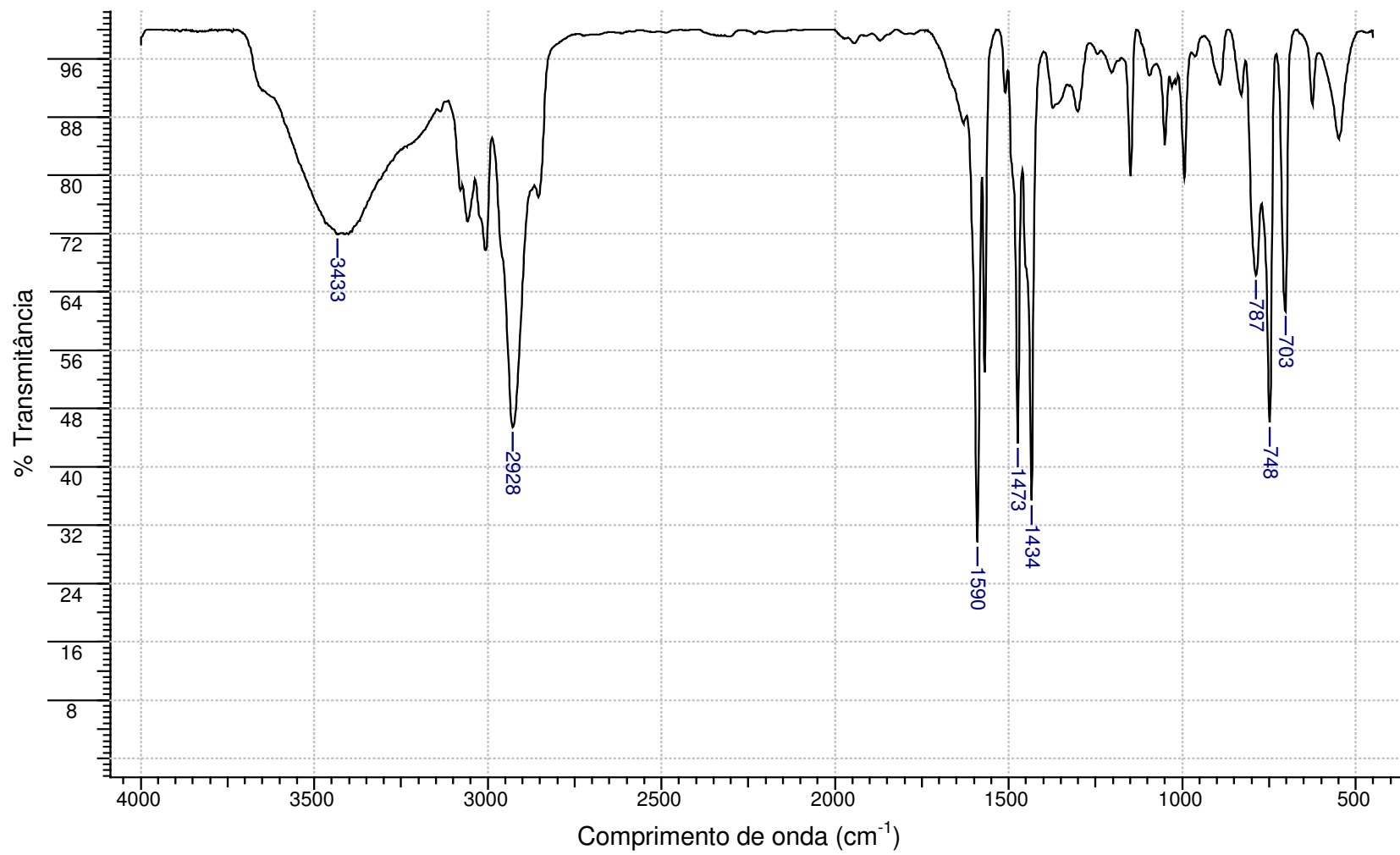


FIG. A.5. Espectro de infravermelho do copolímero R3.

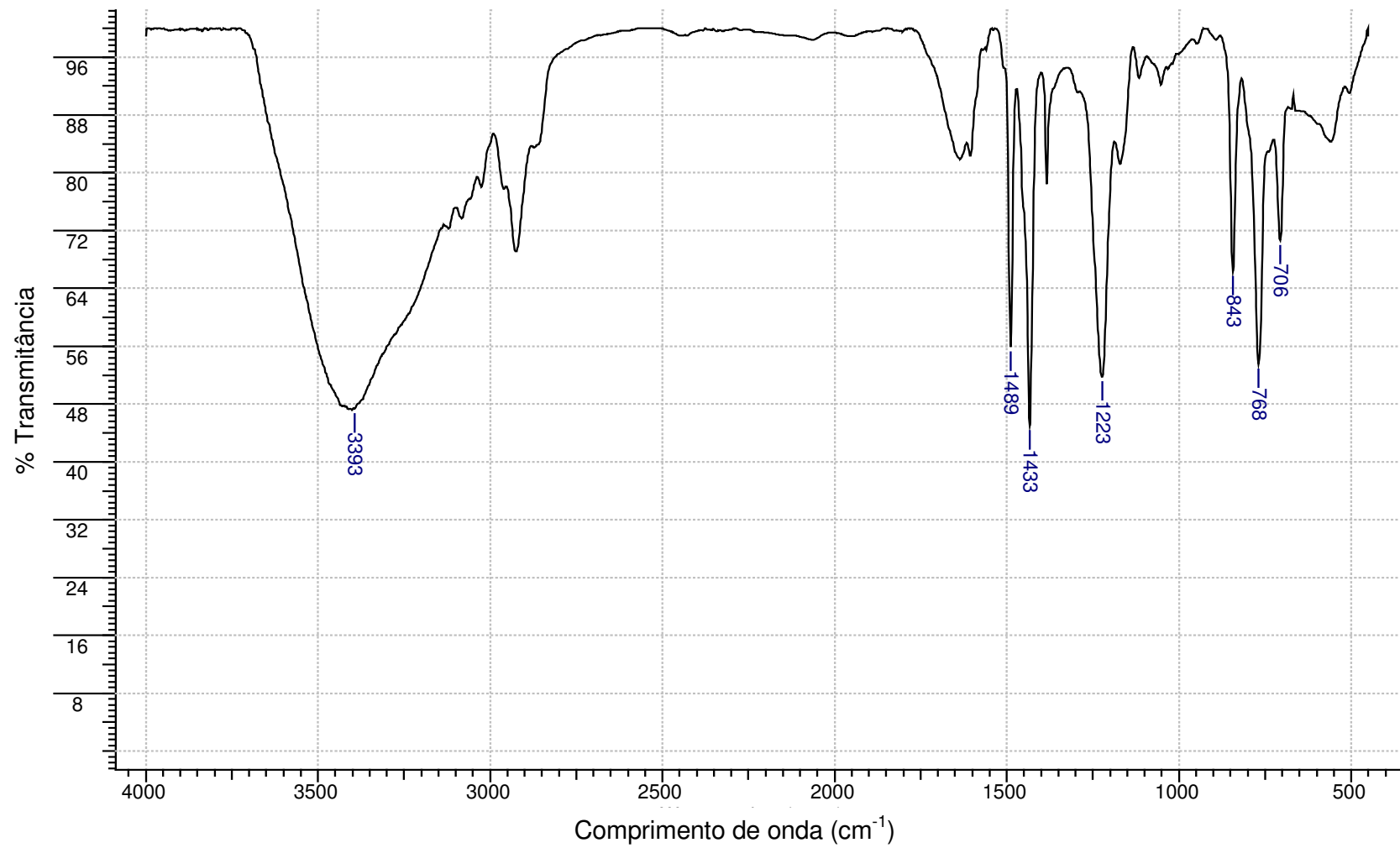


FIG. A.6. Espectro de infravermelho do copolímero R3_NO.

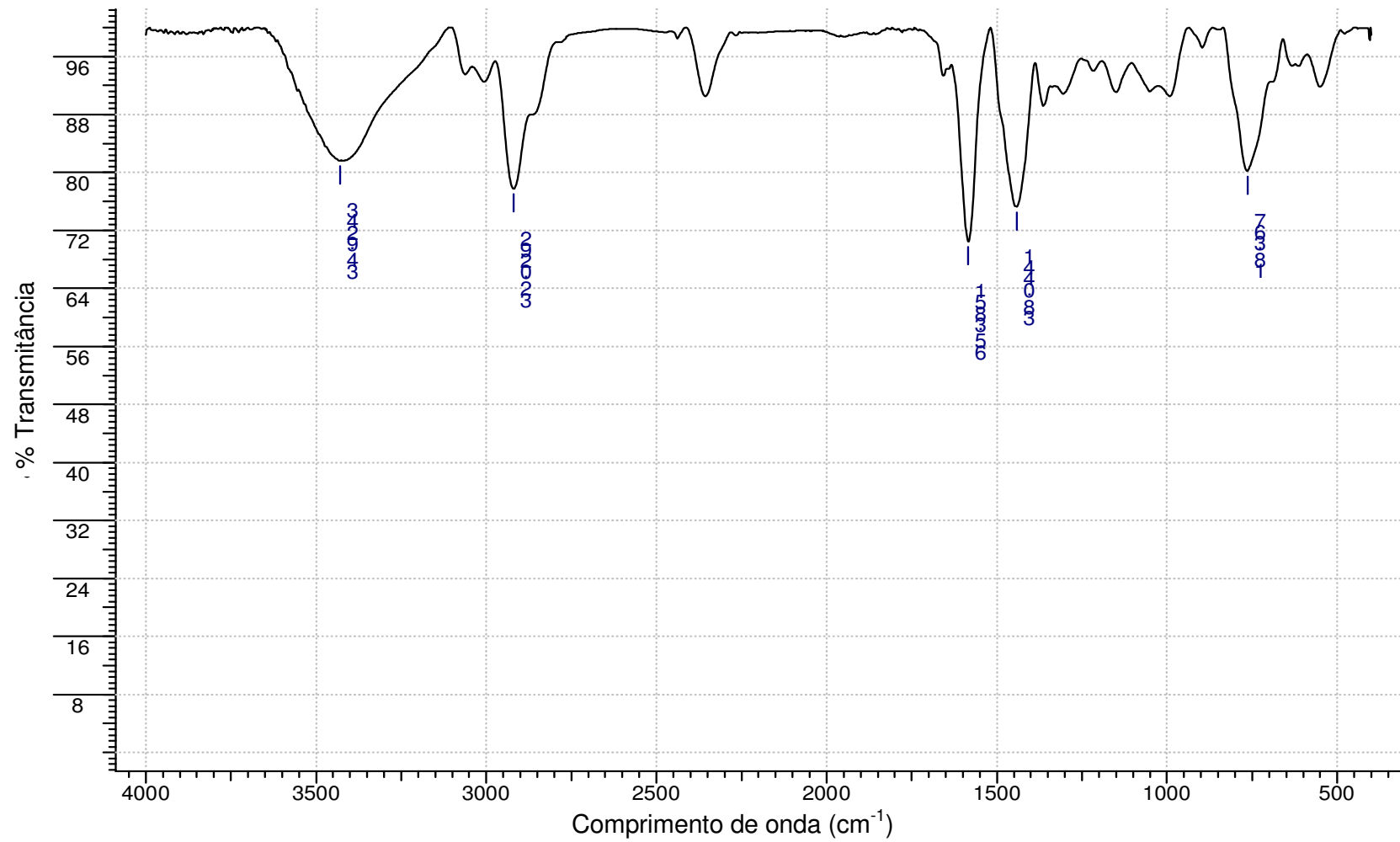


FIG. A.7. Espectro de infravermelho do copolímero R4.

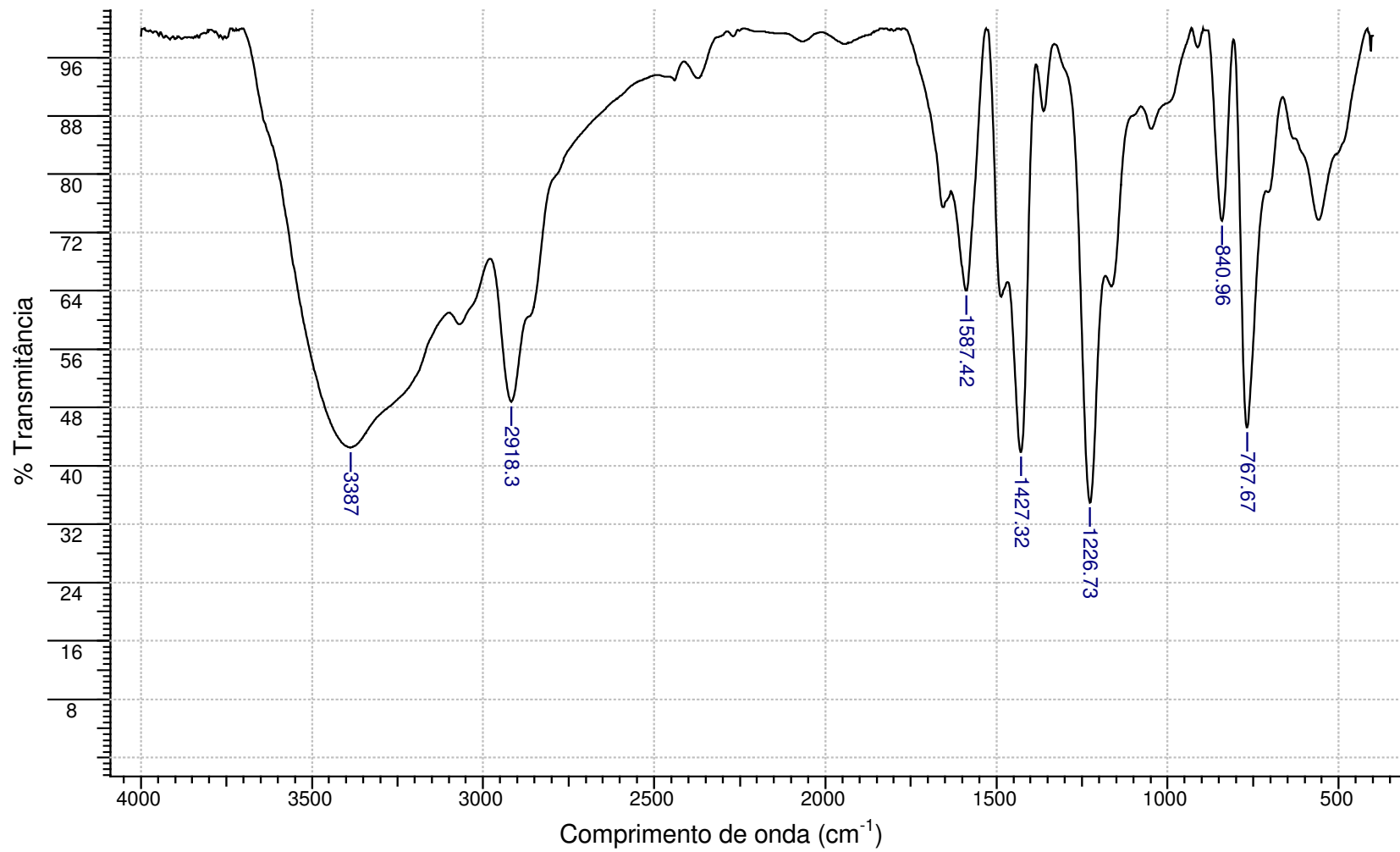


FIG. A.8. Espectro de infravermelho do copolímero de R4_NO.

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](#)