

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

RODRIGO NEVES SOARES

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE RESINAS
À BASE DE METACRILATO DE METILA
PARA REMOÇÃO DE DERIVADOS FENÓLICOS**

**Rio de Janeiro
2010**

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

RODRIGO NEVES SOARES

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE RESINAS À BASE DE
METACRILATO DE METILA PARA REMOÇÃO DE DERIVADOS
FENÓLICOS**

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, D.Sc.

Rio de Janeiro

2010

c2010

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, microfilmar 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.

660.28443

S6761 Soares, Rodrigo Neves

Síntese e avaliação de resinas à base de metacrilato de metila para remoção de derivados fenólicos / Rodrigo Neves Soares – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2010.
104 p.: Il.

Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2010.

1. Fenólicos – derivados. 2. Copolímeros. 3. Metacrilato – metila. I. Dissertação de Mestrado. II. Instituto Militar de Engenharia.
CDD 660.28443

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

RODRIGO NEVES SOARES

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE RESINAS À BASE DE
METACRILATO DE METILA PARA REMOÇÃO DE DERIVADOS
FENÓLICOS**

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 03 de maio de 2010 pela seguinte banca examinadora:

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

Prof. Fábio Bicalho Cano – D.Sc.- IME

Prof. Marcos Antônio da Silva Costa – D.Sc.- UERJ

Rio de Janeiro
2010

Aos meus pais, por toda dedicação e incentivo
para realização dessa etapa.

Ao meu irmão, pelo companheirismo.

AGRADECIMENTOS

A todos envolvidos direta ou indiretamente no desenvolvimento desta Dissertação, sei que esta etapa define uma nova fase da minha vida. A vocês... meu muito obrigado!

Primeiro, agradeço a Deus pela capacitação concedida, e por ter me proporcionado condições para elaboração desta Dissertação.

Agradeço principalmente, ao meu orientador Prof. Alcino, por toda sua dedicação nas etapas de realização deste trabalho, que sem dúvida alguma, me instigou a pensar além do notório. E também pela oportunidade e confiança em mim depositadas.

As amigas Gabriela e Marcelle, pela amizade e sincera colaboração em todos os momentos e, também, pela companhia durante as etapas de laboratório. Grandes mulheres que me ajudaram e apoiaram durante o período de mestrado.

Aos amigos Débora, Keyla e Rafael pelo apoio e incentivo nas diversas etapas de trabalho e por me aturarem nas mudanças de humor.

Aos amigos Major Barcellos e Daniela, por transmitir seus valiosos conhecimentos e apoio sempre que precisei esclarecer minhas dúvidas.

As amigas Erica, Jaqueline, Sirlene, Elaine, Raquel e Luana pela companhia durante o período de estudo e também nas horas da saída.

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.

À Tânia pela compreensão e liberação para finalização do curso de pós-graduação.

Ao Prof. Major Cano (IME), pela disponibilidade das análises de caracterização e treinamento nos equipamentos.

À Cristiane (LAE / PUC-Rio), pela execução das análises de CHN.

À Marize (LATEP / INT), pela realização da análise de porosimetria de mercúrio.

À Elza (NPPN/UFRJ) pelas análises de infravermelho, quando mais precisei.

À minha família, principalmente meus pais Moacir e Arminda, e irmão Raphael, pela compreensão e suporte nos momentos difíceis, por entender todos os inúmeros momentos de ausência, pela confiança, esperança e pelo carinho dedicado.

“Problemas não são obstáculos, mas
oportunidades ímpares de superação e evolução.”

Maurício Moraes

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	10
LISTA DE TABELAS.....	12
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	14
1 INTRODUÇÃO	17
1.1 Recursos Hídricos.....	18
1.2 Derivados Fenólicos como Poluentes	20
1.3 Técnicas de Extração	23
1.4 Matrizes Poliméricas Empregadas em Processos de Extração.....	25
1.5 Efeito dos Diluentes na Formação de Poros.....	26
1.6 Modificações em Copolímeros à Base de Estireno e Divinil- Benzeno.....	28
1.7 Resinas Porosas à Base de Éster.....	31
2 OBJETIVOS	34
3 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Produtos Químicos	35
3.2 Equipamentos.....	37
3.3 Síntese do Copolímero.....	38
3.4 Caracterização Física dos Copolímeros Sintetizados.....	40
3.4.1 Determinação da Densidade Aparente.....	40
3.4.2 Determinação do Grau de Inchamento.....	40
3.4.3 Espectrofotometria na Região do Infravermelho	41
3.4.4 Microscopia Ótica e Microscopia Eletrônica de Varredura	41
3.4.5 Determinação da Área Superficial Específica, Diâmetro Médio de Poro e Volume de Poro.....	42
3.4.6 Análise Termogravimétrica (TGA)	42
3.5 Caracterização Química dos Copolímeros Sintetizados.....	43
3.5.1 Análise Elementar	43

3.6	Modificação Química dos Copolímeros	43
3.6.1	Reação com Hidroxilamina.....	43
3.6.2	Reação com Aminoguanidina.....	44
3.6.3	Reação com Benzilamina.....	45
3.7	Ensaio de Extração.....	45
3.7.1	Influência do Tempo de Contato no Processo Extrativo de 2-Cloro-Fenol.....	46
3.7.2	Avaliação da Concentração Inicial.....	46
3.7.3	Avaliação do pH	47
3.7.4	Ensaio em Coluna	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1	Síntese do Copolímero	48
4.2	Caracterizações Físicas	50
4.2.1	Espectrometria de Infravermelho dos Copolímeros Sintetizados	50
4.2.2	Densidade Aparente dos Copolímeros Sintetizados	52
4.2.3	Microscopia Ótica (MO) dos Copolímeros Sintetizados	52
4.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) dos Copolímeros Sintetizados.....	53
4.2.5	Análise da Área Superficial, Volume e Diâmetro De Poro.....	54
4.3	Ensaio Preliminar de Extração de 2-Cloro-Fenol.....	55
4.4	Grau de Inchamento.....	57
4.5	Modificação do Copolímero 50M-90H	58
4.5.1	Modificação Química do Copolímero 50M-90H com Cloridrato de Hidroxilamina.....	58
4.5.2	Modificação Química do Copolímero 50M-90H com Bicarbonato de Aminoguanidina.....	60
4.5.3	Modificação Química do Copolímero 50M-90H com Benzilamina.....	61
4.6	Síntese de Copolímeros com Diferentes Percentuais de Metacrilato de Metila.....	62
4.7	Caracterização Química e Física dos Copolímeros Sintetizados	63
4.7.1	Espectrometria de Infravermelho (IV) dos Copolímeros Sintetizados	63
4.7.2	Análise Elementar - CHN dos Copolímeros Sintetizados	64

4.7.3	Microscopia Ótica (MO) dos Copolímeros Sintetizados	65
4.7.4	Microscopia Eletrônica de Varredura dos Copolímeros Sintetizados	66
4.7.5	Análise da Densidade Aparente, Área Superficial, Volume e Diâmetro de Poro.....	68
4.7.6	Análise Termogravimétrica dos Copolímeros	68
4.8	Ensaio de Extração.....	71
4.8.1	Efeito do Tempo de Contato.....	72
4.8.2	Efeito da Concentração Inicial	73
4.8.3	Influência do pH na Extração do 2-CF E 2-NF	74
4.8.4	Avaliação das Extrações dos Derivados Fenólicos.....	76
4.8.5	Ensaio Preliminar em Coluna.....	78
5	CONCLUSÃO	79
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
7	APÊNDICE	86

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG 1.1 Distribuição relativa das águas doce no planeta	18
FIG 1.2 Fluxograma das resinas sintetizadas na presença/ausência de diluente	27
FIG 1.3 Copolímeros à base de DVB com monômeros polares	30
FIG 3.1 Sistema de polimerização em suspensão aquosa.....	39
FIG 4.1 Reação de síntese do copolímero à base de EST/MAM/DVB	48
FIG 4.2 Espectros de infravermelho dos copolímeros 50M-50H, 50M-75H E 50M-90H.....	51
Fig 4.3 Micrografia dos copolímeros sintetizados (200x) em diferentes diluentes (A) 50M-50H, (B) 50M-75H, (C) 50M-90H.....	53
FIG 4.4 Micrografia eletrônica com aumento de 300x e 5.000x, dos copolímeros 50M sintetizados em diferentes proporções de heptano (50H, 75H, 90H)	54
FIG 4.5 Curva de calibração do 2-CF empregando diferentes concentrações	56
FIG 4.6 Gráfico de remoção do 2-CF – copolímeros (50M-50H, 75H e 90H).....	56
Fig 4.7 Esquema de reação de modificação de 50M-90H com hidroxilamina	59
FIG 4.8 Espectro do copolímero após reação com hidroxilamina	59
FIG 4.9 Esquema de reação de modificação de 50M-90H com aminoguanidina.....	60
FIG 4.10 Esquema de reação de modificação de 50M-90H com benzilamina	61
FIG 4.11 Espectros de infravermelho dos copolímeros com diferentes graus de MAM	64
FIG 4.12 Micrografia dos copolímeros sintetizados em diferentes teores de mam (a) EST/DVB-90H, (b) 20M-90H, (c) 50M-90H, (d) 80M-90H	66
FIG 4.13 Micrografia dos copolímeros com aumento de 150x e 5.000x.....	67
FIG 4.14 Curvas de análise termogravimétrica dos copolímeros sintetizados	69

FIG 4.15 Derivadas das degradações dos copolímeros	69
FIG 4.16 Mecanismo de degradação do copolímero MAM/DVB	71
FIG 4.17 Curvas de extração com influência do tempo de contato – analito 2-CF... 72	
FIG 4.18 Efeito da concentração inicial de 2-CF	74
FIG 4.19 Efeito do pH na extração de 2-cloro-fenol e 2-nitro-fenol	75
FIG 4.20 Remoção dos derivados fenólicos empregando os copolímeros 20M-90H e 50M-90H.....	77

LISTA DE TABELAS

TAB 1.1 Distribuição de resíduos no Estado do Rio de Janeiro	20
TAB 1.2 Padrões de qualidade da água.....	21
TAB 1.3 Remoção (%) de diferentes compostos por distintos adsorventes	24
TAB 1.4 Classificação dos poros.....	27
TAB 1.5 Copolímeros comerciais à base de EST-DVB	28
TAB 1.6 Recuperação (%) dos analitos pela resina Amberchrome GC-161 modificada com diferentes grupos.....	29
TAB 1.7 Parâmetros de adsorção de fenóis nos sorventes XAD-4 e XAD-8.....	31
TAB 1.8 Recuperação de fenóis em diferentes materiais.....	32
TAB 1.9 Adsorção de fenol em copolímeros com diferentes graus de MAM/DVB ...	33
TAB 3.1 Reagentes e solventes utilizados	35
TAB 3.2 Equipamentos utilizados.....	37
TAB 3.3 Parâmetros de síntese dos copolímeros	38
TAB 4.1 Parâmetros e rendimentos das reações de síntese dos copolímeros com diferentes proporções de diluentes.....	49
TAB 4.2 Parâmetro de solubilidade da mistura diluente e copolímero	50
TAB 4.3 Principais absorções no FTIR dos copolímeros.....	51
TAB 4.4 Densidade aparente dos copolímeros sintetizados em diferentes.....	52
TAB 4.5 Resultados de porosimetria dos copolímeros sintetizados	55
TAB 4.6 Grau de inchamento do copolímero 50M-90H em diferentes solventes	57
TAB 4.7 Parâmetros de síntese e rendimento dos copolímeros sintetizados com diferentes proporções de MAM.....	62
TAB 4.8 Parâmetro de solubilidade da mistura diluente dos copolímeros.....	63

TAB 4.9 Análise elementar dos copolímeros sintetizados	65
TAB 4.10 Parâmetros físicos dos copolímeros	68
TAB 4.11 Valores de degradação dos copolímeros sintetizados.....	70
TAB 4.12 Avaliação do tempo de contato para extração do 2-CF	72
TAB 4.13 Efeito do pH na remoção de fenóis pelos copolímeros.....	75
TAB 4.14 Propriedades físicas dos fenóis em estudo	76
TAB 4.15 Extração de 2-CF pelo copolímero 50M-90H empregando coluna.....	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

2,4-DCF	2,4-dicloro-fenol
CF	– Cloro-fenol
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CT	– Catecol
DVB	– Divinil-benzeno
EFS	– Extração em fase sólida
ELL	– Extração líquido-líquido
EST	– Estireno
HEP	– Heptano
IV	– Infravermelho
MAM	– Metacrilato de metila
MAN	– Metacrilonitrila
MEV	– Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	– Microscopia Ótica
NF	– Nitro-fenol
Nvim	– Vinil-imidazol
PMAM	Poli(metacrilato de metila)
PS	– Poli(estireno)
PVP	– Poli(vinilpirrolidona)
TOL	– Tolueno
UV	– Ultravioleta
VP	– Vinil-piridina

RESUMO

Copolímeros à base de estireno (EST), divinil-benzeno (DVB) e metacrilato de metila (MAM) foram sintetizados via polimerização em suspensão aquosa com rendimentos entre 78-85%. A concentração do monômero metacrilato de metila nestes copolímeros foi de 20, 50 e 80% mol, enquanto o grau de reticulação teve um valor constante (20% mol de divinil-benzeno). Os copolímeros foram caracterizados por infravermelho, densidade aparente e fisissorção de nitrogênio, sendo os parâmetros morfológicos caracterizado por microscopias óptica e eletrônica de varredura. Adicionalmente o copolímero macroporoso (80% de MAM) foi caracterizado empregando a técnica de porosimetria de mercúrio (grau de porosidade). Todos os copolímeros foram quantificados por análise elementar.

Os ensaios de extração empregando os copolímeros sintetizados foram conduzidos com diferentes soluções (50 ppm e 100 ppm) de derivados fenólicos: catecol (CT), 2-cloro-fenol (2-CF), 4-cloro-fenol (4-CF), 2,4-dicloro-fenol (2,4-DCF), 2-nitro-fenol (2-NF) e 4-nitro-fenol (4-NF) empregando sistema batelada. Para estes ensaios foram adotados um tempo de contato de 180 minutos e uma temperatura de 30°C.

Os ensaios conduzidos em diferentes valores de pH evidenciaram uma perda de remoção em meio básico, podendo isto estar associado a uma provável formação de íons - fenolato. Os copolímeros 20M-90H e 50M-90H apresentaram uma maior eficiência de extração quando os ensaios foram conduzidos em pH = 6. As extrações empregando os copolímeros contendo MAM tiveram uma maior eficiência do que o copolímero de EST/DVB-90H. Este resultado pode estar associado com o aumento de polaridade no copolímero, assim como o maior percentual de anel aromático. O processo de extração destes analitos pode envolver prioritariamente diferentes interações $\pi-\pi$.

A eficiência de extração dos analitos neste trabalho seguiu a ordem 2-NF > 2,4-DCF > 2-CF > 4-CF > 4-NF > CT, sendo este resultado influenciado pelo grau de solubilidade do analito em água, densidade eletrônica do anel aromático, e impedimento estérico do analito frente a matriz reticulada.

ABSTRACT

Copolymers based on styrene (EST), divinylbenzene (DVB) and methyl methacrylate (MAM) were synthesized by aqueous suspension polymerization with 78-85% yields. The concentration of methyl methacrylate monomer in these copolymers was 20, 50 and 80 mol%, while the degree of crosslinking had a constant value (20% mol of divinylbenzene). The copolymers were characterized by infrared, apparent density and nitrogen physisorption, and the morphological parameters characterized by optical and scanning electron microscopy. Additionally, the macroporous copolymer (80% MAM) was characterized using mercury porosimetry analysis (degree of porosity). All copolymers were quantified by elemental analysis. Tests of extraction using the copolymers were carried out with different solutions (50 ppm and 100 ppm) of phenol derivatives: catechol (CT), 2-chlorophenol (2-CF), 4-chlorophenol (4-CF), 2,4 -dichlorophenol (2,4-DCF), 2-nitrophenol (2-NF) and 4-nitrophenol (4-NF) system employing batch system. These experiments used a contact time of 180 minutes and a temperature of 30 °C. The tests conducted at different pH values showed a loss of removal in alkaline solutions and this can be associated with a probable formation of ions - phenolate. Copolymers 20M-90H and 50M-90H showed a higher extraction efficiency when the tests were conducted at pH = 6. Extractions using copolymers containing MAM had a greater efficiency than the copolymer EST/DVB-90H. This result may be associated with increased polarity in the copolymer, as well as the higher percentage of aromatic ring. The process of extraction of these compounds may involve different $\pi - \pi$ interactions primarily. The extraction efficiency of analytes in this study followed the order 2-NF > 2,4-DCF > 2-CF > 4-CF > 4-NF > CT, and this result is influenced by analyte solubility in water, the electron density of the aromatic ring and steric effect of the analyte compared to crosslinked matrix.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento das cidades acarretou um crescimento da população mundial de forma acelerada, com isso os bens de consumo tiveram de ser produzidos em grande escala dando origem ao surgimento das primeiras fábricas e iniciando a Revolução Industrial. A outra face do crescimento industrial foi a degradação do meio ambiente, também em grande escala. Os resíduos do carvão, que moviam as máquinas a vapor, dos metais e de outras substâncias eram simplesmente descartados na água, no ar e no solo, sem considerar os possíveis resultados de tais práticas (ESCOLA, 2003).

Estes processos não foram acompanhados de análises que pudessem avaliar seu impacto sobre o meio ambiente, a toxicidade dos resíduos produzidos ou os prováveis danos à saúde, e como consequência, hoje altos níveis de poluição associados ao carvão, aos produtos químicos, ao petróleo e à eletricidade são gerados amplamente (ESCOLA, 2003).

A questão da disponibilidade de água de qualidade é muito séria já que, basicamente, todos os organismos vivos são dependentes da água, mesmo que de forma indireta. Assim, o desperdício é apenas um dos fatores que fazem com que esta temática seja motivo de preocupação no que se diz respeito à manutenção da vida, em médio e longo prazo.

O lançamento de detritos na água de rios e oceanos e a contaminação dos lençóis freáticos por componentes orgânicos oriundos de agrotóxicos e fertilizantes; rejeitos e aterros industriais, dentre outros, são alguns fatores que comprometem a qualidade da água. O uso da água para resfriar equipamentos de indústrias e usinas, como as termelétricas, sendo liberadas novamente no ambiente, também gera impactos significativos, já que muitos organismos são sensíveis a este aumento da temperatura (ANA, 2002).

Diante dessas perspectivas, a poluição ocupa um lugar de destaque, a contaminação da água contribui para a diminuição do recurso, além de disseminar doenças, pois anualmente morrem milhões de pessoas decorrentes da contaminação hídrica (ANA, 2002).

1.1 RECURSOS HÍDRICOS

O volume total de água no planeta Terra é de 1.385.984 Km³, sendo que desse total 99,4% constitui-se de água não disponível para consumo humano (oceanos, mares e geleiras). A maior parte do volume total de água doce não está disponível, por se encontrar concentrada nas calotas polares e em aquíferos profundos (FIG 1.1) (REBOUÇAS, 2002, UNESCO, 2009).

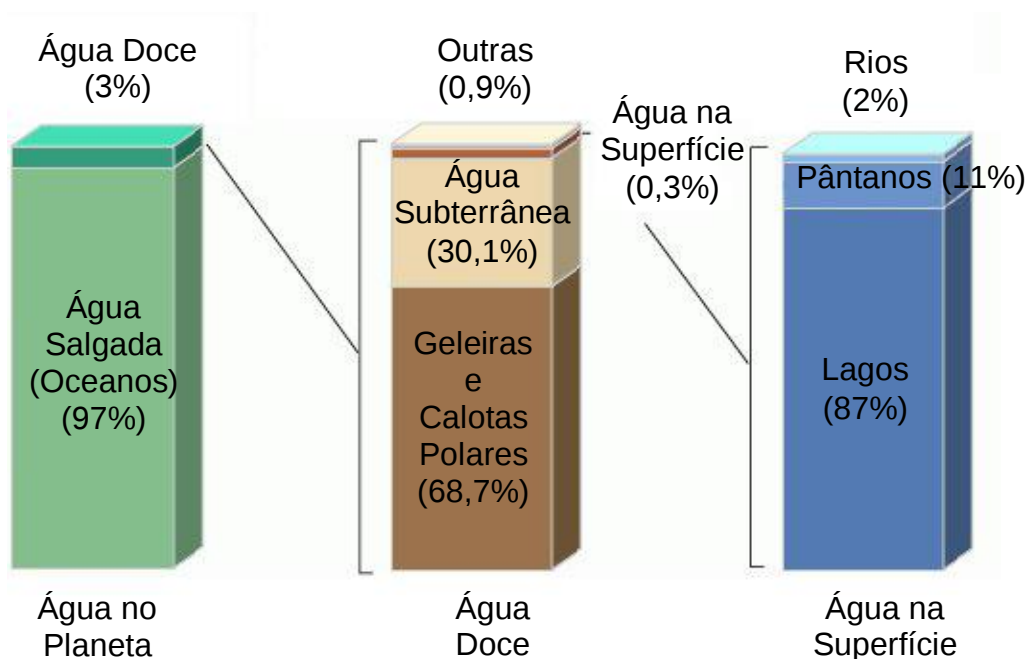


FIG 1.1 Distribuição relativa das águas doce no planeta
Fonte: Adaptado (BORGHETTI *et al*, 2004; UNESCO, 2009).

Em pesquisa recente (ANA, 2009) foi reportado que a vazão média anual dos rios em território brasileiro é de 179 mil m³/s, correspondendo a aproximadamente 12% da disponibilidade mundial de recursos hídricos (1,5 milhões de m³/s). Vale ressaltar que a rede hidrográfica brasileira constitui 53% do total na América do Sul. Desta forma o Brasil possui a rede hidrográfica mais extensa do Globo, com 55.457 km² de águas e muitos de seus rios são classificados entre os maiores do planeta (ANA, 2002; BORGUETTI *et al.*, 2004).

A situação de poluição hídrica (MACÊDO, 2002) tem agravado no País, considerando o aumento das cargas poluidoras urbanas e industriais, uso inadequado do solo, erosão, desmatamento, uso inadequado de insumos agrícolas e

mineração.

A qualidade da água pode ser definida por meio de diversos parâmetros, com os quais podem se definir as suas características para os diferentes tipos de águas, tais como: águas de abastecimento, águas residuárias e corpos receptores. A qualidade física e organoléptica da água pode ser avaliada por meio da cor, turbidez, temperatura, sabor e odor. A qualidade química pode ser definida por meio dos seguintes parâmetros: pH, alcalinidade, acidez, dureza, teor de sais, oxigênio dissolvido, micropoluentes orgânicos e inorgânicos. A capacidade de a água transmitir doenças pode ser avaliada de forma indireta, por meio dos organismos indicadores de contaminação fecal, pertencentes ao grupo de coliformes (VON SPERLING, 1996).

Os resíduos quando gerenciados de forma incorreta vem a contaminar as águas, o solo e a atmosfera, essas formas de poluição afetam substancialmente a saúde dos seres vivos. Portanto antes de serem descartados num corpo de água ou dispostos no solo, os efluentes líquidos devem passar por análises de teores de contaminantes tais como: sulfatos, cloretos, nitratos, fenóis e outros, para que eles se ajustem às normas preconizadas na legislação vigente (GRADY *et al*, 1999).

Atualmente, a escassez de água doce tem sido uma grande preocupação mundial envolvendo o meio ambiente. Em algumas regiões do Brasil, a escassez da água pode ser dada devido à baixa quantidade e também a sua má qualidade. Mas na maioria dos casos, a mesma está relacionada a ações do homem, desde aquelas inerentes à degradação do solo (redução da cobertura vegetal, ocupação excessiva do solo, uso intensivo de agroquímicos, despejos industriais, etc) como também pelo seu uso ineficiente (perdas e desperdícios) (VALENTE, 2009).

A situação atual do Estado do Rio de Janeiro, segundo os dados referentes ao período de janeiro a dezembro de 2008, indica uma geração anual pelas indústrias fluminenses de 12.089.739,85 toneladas de resíduos industriais, sendo 666.832,21 toneladas de resíduos perigosos (Classe I). A maior parte deste tipo de resíduo é produzida na Região Metropolitana do Estado do Rio de Janeiro. A distribuição de resíduos industriais nas bacias hidrográficas do Estado aponta as Bacias da Baía de Guanabara e Paraíba do Sul, como receptoras de mais de 98% dos resíduos industriais gerados no Estado do Rio de Janeiro (TAB 1.1).

TAB 1.1 Distribuição de resíduos no Estado do Rio de Janeiro

Bacia Hidrográfica	Despejo de Resíduos Industriais (T/ano)	Percentual (%)
Baía de Guanabara	3.294.967,09	27,25
Paraíba do Sul	8.650.569,48	71,55
Baía de Sepetiba	15.918,60	0,14
Lagoa de Jacarepaguá	85.140,48	0,70
Oceânicas	43.144,20	0,36
Total	12.089.739,85	100
Classe de Periculosidade	Quantidade (T/ano)	Percentual (%)
Classe I (perigosos)	666.832,21	5,52
Classe IIa (não perigosos – não inerte)	8.831.705,76	73,05
Classe IIb (não perigosos – inerte)	2.591.201,88	21,43
Total	12.089.739,85	100

Fonte: INEA, 2008.

Neste aspecto, os efluentes industriais são ricos em substâncias químicas orgânicas e inorgânicas, que são geradas em diversas etapas do processo produtivo, seja como subproduto das reações ou não (JUANG *et al*, 1999). Esses produtos são tóxicos e quando lançado ao meio ambiente tornam-se nocivos ao mesmo e a população que entra em contato. Dentre os resíduos gerados por essas indústrias, merecem destaque os compostos fenólicos (classe I de periculosidade), que estão presentes na maioria dos segmentos industriais e são de elevada toxicidade.

1.2 DERIVADOS FENÓLICOS COMO POLUENTES

Os fenóis constituem uma classe de compostos orgânicos de grande importância para estudos ambientais, pois estão largamente distribuídos nos ambientes aquáticos, sendo responsáveis por problemas de contaminação

ambiental (fauna e flora) porque, em geral, são tóxicos e de difícil degradação natural, tendendo assim a se bioacumular no meio ambiente (BRUZZONITI, 2000).

Compostos fenólicos podem ser facilmente encontrados nas águas residuárias geradas nas indústrias petroquímicas, farmacêuticas, de papéis, de plásticos, de materiais emborrachados, de desinfetantes, de produtos químicos e pesticidas, de aço e de produção de carvão (SCHWEIGERT, 2001; LUA & JIA, 2009).

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos posicionaram os fenóis como 21º no ranking das 126 substâncias químicas tóxicas que foram designadas como principais poluentes. Dessa forma, severas restrições foram impostas pelas autoridades locais quanto aos níveis de contaminantes fenólicos na água e efluentes, incluindo ainda nesta lista cloro-fenóis e nitro-fenóis, como poluentes prioritários para serem monitorados no ambiente aquático. Os valores máximos permitidos desses compostos em águas para abastecimento público e despejo industrial, são de 0,5 ppm e 1 ppm respectivamente (EPA-EUA, 1997).

A Resolução CONAMA nº. 357, de 17 de março de 2005, é a resolução vigente no Brasil, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, e estabelece ainda as condições e os padrões de lançamento de efluentes. A TAB 1.2 apresenta os limites associados à presença de fenóis em efluentes.

TAB 1.2 Padrões de qualidade da água

Águas Doces – Classe 1 (padrão)	Valor Máximo
Fenóis Totais	0,003 mg/L (ppm)
Lançamento de efluentes (padrão)	Valor Máximo
Fenóis Totais	0,5 mg/L (ppm)
Fenóis (Concentração Individual)	0,1 mg/L (ppm)

Fonte: CONAMA nº. 357, de 17 de março de 2005

De maneira geral, há uma preocupação ambiental em nível federal, que expressa esses valores de concentração para compostos fenólicos. Também se observa que esses valores são bem reduzidos devido a grande toxicidade que esses compostos podem causar na fauna e flora a que estão em contato, além disso, a Resolução CONAMA nº. 357, de 17 de março de 2005 determina valores inferiores

as legislações internacionais, sendo desta forma mais restritiva.

Segundo a World Health Organization (WHO), entre as patologias causadas pelo fenol destacam-se: perda de equilíbrio; intoxicação das células do sistema nervoso central; presença de hemorragias internas; destruição do epitélio lamelar; inflamação e necrose das brânquias; e degradações no fígado. Além disso, alguns derivados fenólicos são potenciais agentes carcinogênicos. Dentre os diferentes derivados fenólicos podem ser destacados: catecol (*orto*-hidróxi-fenol), cloro-fenóis e nitro-fenóis.

Os catecóis (CT) são empregados em diferentes ramos industriais, tais como: agrotóxicos, intermediários em aditivos alimentares, corantes, uso em fotografia, tingimento de tecido, curtimento de couro, antifúngico e inibidor de polimerização. Adicionalmente vem sendo usados como intermediários químicos, agentes de complexação e antioxidantes em vários segmentos industriais (KUMARAN & PARUCHURI, 1997; SHIVARAMAN & PANDEY, 2000; HUANG *et al*, 2009).

Os cloro-fenóis (CF) são economicamente importantes para as indústrias, isto porque são utilizados como intermediários químicos para síntese de compostos e pela sua ação antimicrobiana, desejada em alguns produtos. Sua grande utilização por tais indústrias se deve pelas substituições eletrofílicas e nucleofílicas que podem ser realizadas nos anéis aromáticos e nos grupamentos hidroxila (DENIZZLI *et al*, 2002). Alguns cloro-fenóis são produzidos a partir da cloração da celulose, durante a operação de clareamento nas indústrias de papel. Esses compostos também representam uma classe particular de produtos químicos tóxicos que são usados como herbicidas, fungicidas, inseticidas, e algicida, sendo portanto muito utilizados em pesquisas de agentes químicos (RADHIKA & PALANIVELU, 2006).

Nitro-fenóis (NF) são compostos com baixa biodegradabilidade, de uso generalizado e de alta toxicidade, eles podem ser lançados no meio ambiente por diversas fontes, e por este motivo também representam um problema ambiental grave. Os NF já foram usados indiscriminadamente como intermediários na produção de explosivos, produtos farmacêuticos, pesticidas, pigmentos, corantes, borracha, e outros produtos químicos (UBEROI & BHATTACHARYA, 1997, TANG *et al*, 2007). Estes compostos também podem ser obtidos a partir da degradação de alguns pesticidas organofosforados, tais como o *Paration*; ou pela fotodegradação de pesticidas que contenham o nitro-fenol em sua estrutura química. Quantidades

significativas de NF também podem ser encontradas nos efluentes de indústrias petroquímicas (HAGHIGHI PODEH & BHATTACHARYA, 1995).

Tendo como foco otimizar os processos de despoluição dos aquíferos, diferentes tipos de técnicas de extração de poluentes orgânicos vem sendo desenvolvidas, dentre estas pode ser destacada aquelas que empregam extratores em fase sólida. (JUANG *et al*, 1999, HUCK, 2000; FONTANALS, 2005).

1.3 TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO

Diferentes abordagens para tratamento de efluentes foram desenvolvidas com o objetivo de eliminar ou mesmo reduzir os derivados fenólicos presentes. Essas técnicas são baseadas em métodos destrutivos tais como: oxidativos químico-biológicos (oxidação por ozônio, degradação biológica, etc), e não destrutivos, tais como: floculação micelar adsortiva, ultrafiltração, extração por solvente (LIU *et al*, 2010). A principal limitação desses métodos é a sua baixa eficiência na remoção de traços de fenóis (DENIZLI *et al*, 2002).

Com a finalidade de reduzir a quantidade de fenol nos descartes líquidos, as indústrias tem buscado tecnologias mais eficientes de extração de poluentes. Dentre os processos de tratamento para a remoção de compostos fenólicos, encontram-se os processos biológicos, que apresentam a desvantagem de não tolerar altas concentrações deste tipo de poluente, devido a toxicidade perante os micro-organismos. Neste âmbito, destacam-se as técnicas de extração, que são, usualmente, empregadas para remoção de contaminantes fenólicos, e que vem sendo amplamente desenvolvidas, estas podem ser realizadas com matrizes sólidas e por extração líquido-líquido e permitem a remoção de compostos fenólicos em concentrações mínimas (KULEYN, 2007).

A extração líquido-líquido (ELL) é uma metodologia simples a qual se trabalha com duas fases líquidas imiscíveis. Nesta técnica há uma separação incompleta dos analitos, além de apresentar problemas com formação de emulsões e não ser sensível para eliminação de traços de analitos (HUCK, 2000).

A extração em fase sólida (EFS) envolve uma partição de uma analito em um sólido (adsorvente). Esta técnica foi introduzida na década de 70, e minimiza as desvantagens da ELL. Comparado com a ELL, a EFS reduz o tempo requerido para

análise, especialmente se um método automatizado for utilizado, podem-se usar pequenas quantidades de amostras (em torno de 50-100µL) e requer pequenos volumes de solventes (até 1/10 do volume de solvente utilizado pela ELL). Devido às restritas regulamentações ambientais, o uso da ELL está cada vez mais limitado (HUCK, 2000).

Outra vantagem da EFS é a sua capacidade de remover traços de poluentes e substâncias, que às vezes podem ser componentes interferentes de uma matriz complexa. Esta característica torna a resina aplicável em coluna cromatográfica (LEÓN-GONZÁLES, 2000).

Entre as diferentes aplicações deste tipo de extração podem ser destacados: pré-concentração de amostras analíticas, purificação de substâncias, determinação de traços de pesticidas, determinação de contaminantes na água, análises de efluentes industriais (HUCK, 2000).

Dentre os processos de adsorção que empregam matrizes sólidas o uso de carvão ativado continua sendo um dos mais utilizados na remoção de derivados fenólicos. O emprego do carvão ativado está associado ao seu baixo custo, conciliados a elevados diâmetros de poros e área superficial específica que permitem um amplo espectro de ação. Porém, estes materiais apresentam estabilidade mecânica e capacidade de regeneração reduzidas (DENIZLI *et al*, 2002; KUMAR, 2003).

A escolha do adsorvente é um ponto chave na EFS, isto porque ela controla parâmetros como seletividade, afinidade e capacidade de adsorção. Além disso, ela depende fortemente do analito de interesse e das interações do adsorvente escolhido com o grupo funcional do analito, conforme pode ser observado na TAB 1.3 (FONTANALS, 2005).

TAB 1.3 Remoção (%) de diferentes compostos por distintos adsorventes

Adsorvente	Recuperação de fenol (%)
C ₁₈ (silica)	6
Carbopack B (carvão ativo)	3
HYSphere-1 (resina)	73

Fonte: MASQUÉ, 1998

O uso de resinas (em geral, polímeros sintéticos) para remoção de compostos fenólicos vem ganhando lugar de destaque entre as técnicas utilizadas para remoção de poluentes. Este fato está associado ao fato da possibilidade destas serem quimicamente modificadas (formando os “ligantes”), maximizando a capacidade de remoção dos compostos desejados, além de possuir a vantagem de serem facilmente regeneradas (DENIZLI *et al*, 2002; PAN, 2008).

1.4 MATRIZES POLIMÉRICAS EMPREGADAS EM PROCESSOS DE EXTRAÇÃO

Copolímeros reticulados esféricos e porosos vem sendo utilizados em diferentes processos extrativos, como: matrizes para purificação de substâncias orgânicas, suporte de catalisadores, extração de poluentes, adsorção de vapores orgânicos, separação bioquímica e tratamento de água (COUTINHO, 2003).

A obtenção dos primeiros copolímeros empregava a técnica de polimerização em suspensão em fase aquosa. Este processo era conduzido envolvendo duas diferentes fases: aquosa e orgânica (MANO, 1986; OKAY 2000). A fase orgânica é composta pelos monômeros, o iniciador de radical livre e um sistema diluente orgânico. A fase aquosa é composta por um estabilizador de suspensão, celulose e gelatina, a qual tem por finalidade evitar a coalescência das gotículas dos monômeros em suspensão, e sais inorgânicos (NaCl - redução da solubilidade da fase dispersa na fase aquosa).

O tamanho das pérolas é controlado através da velocidade de agitação do meio reacional no início da polimerização, e também pela concentração e natureza do agente de suspensão utilizado (OKAY, 2000).

A morfologia dos polímeros influencia diretamente no seu desempenho extrativo, onde a estrutura química e a porosidade são fatores que afetam a capacidade total e a seletividade de adsorção, principalmente no tratamento de efluentes industriais (RIQUEZA, 2001).

Neste âmbito os diluentes possuem um papel fundamental no processo de formação e dimensionamento da estrutura porosa dos materiais reticulados (OKAY, 2000).

1.5 EFEITO DOS DILUENTES NA FORMAÇÃO DE POROS

Apesar de vários fatores influenciarem na formação da estrutura porosa, tais como: concentração do agente reticulante, relação entre a quantidade de diluente e monômero – grau de diluição; a porosidade desses copolímeros é obtida através da polimerização em presença de compostos inertes, denominados diluentes. A afinidade do polímero pelo solvente irá definir a sua porosidade.

De acordo com o tipo de diluente a ser utilizado, pode-se obter polímeros com diferentes estruturas porosas, que podem ser divididos em três categorias: (SEDEREL & DE JONG, 1973; ABRAMS & MILLAR, 1997).

- Diluente Solvatante (afinidade pelos monômeros e copolímeros): Produzem copolímeros com volumes de poros relativamente baixos ($>0,8 \text{ cm}^3/\text{g}$), áreas específicas consideráveis ($50\text{-}500 \text{ m}^2$) e diâmetros de poros pequenos.
- Diluente Não-Solvatante (afinidade pelos monômeros iniciais): Produzem copolímeros com volumes de poros altos ($0,6\text{-}2,0 \text{ cm}^3/\text{g}$), área específica variando entre $10\text{-}100 \text{ m}^2/\text{g}$ e diâmetros de poros altos.
- Diluente Polimérico (porosidade ao polímero linear): São polímeros lineares que formam copolímeros com volume de poros acima de $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, área específica na faixa de $0 \text{ a } 10 \text{ m}^2/\text{g}$ e diâmetros de poros altos.

A estrutura morfológica das esferas formadas através da técnica de polimerização em suspensão depende da afinidade termodinâmica do diluente pelo copolímero. Se o diluente apresentar afinidade pelo copolímero (solvatante), na etapa de separação das fases, as cadeias poliméricas e os núcleos se tornam menos emaranhados e, conseqüentemente, as microesferas mais solvatadas se apresentam menos compactadas, originando um maior número de poros de tamanho pequeno (microporos).

Com o emprego de um diluente não-solvatante, nesta etapa de separação de fases, as cadeias se tornam menos inchadas e mais emaranhadas, originando microesferas mais compactadas, aumentando o espaço entre os aglomerados de microesferas (macroporos) e o tamanho das mesmas (RABELO, 1994). Dessa forma, as misturas compostas por diluentes solvates e não-solvates geralmente produzem resinas com estruturas porosas com características intermediárias dos copolímeros sintetizados com os diluentes puros.

De acordo com o fluxograma abaixo (FIG 1.2), pode-se observar que os copolímeros sintetizados na presença de diluentes podem se apresentar com diferentes estruturas porosas (microporos, mesoporos e macroporos). Já a ausência de diluente leva a uma resina tipo gel, possuindo estrutura porosa somente no estado inchado. Estes tipos de estrutura também influenciam diretamente na aparência das pérolas, estas que podem ser vítrea, opaca ou leitosa (OKAY, 2000).

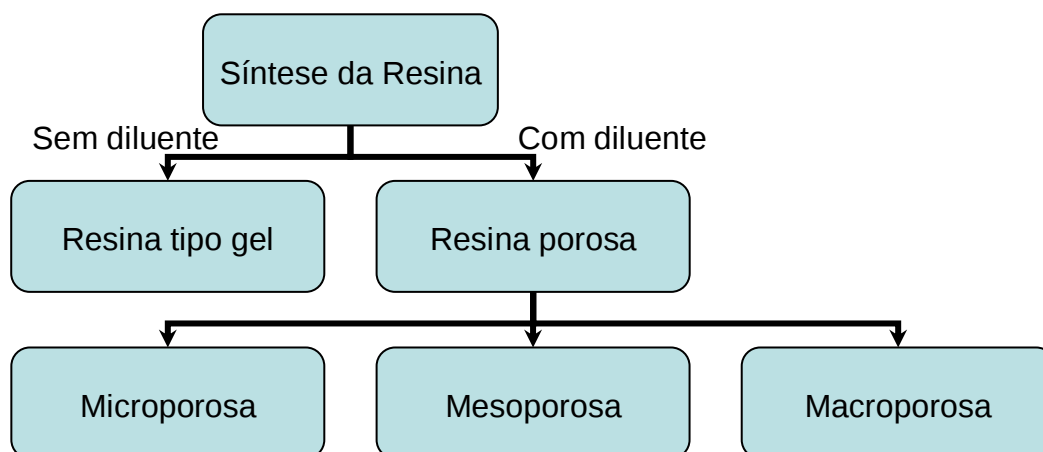


FIG 1.2 Fluxograma das resinas sintetizadas na presença/ ausência de diluente
Fonte: NISSEN, 2004.

A classificação da porosidade é dada pelo diâmetro dos poros presentes no polímero (TAB 1.4).

TAB 1.4 Classificação dos poros

Classificação	Tamanho (Å)
Microporo	< 20
Mesoporo	20 – 500
Macroporo	> 500

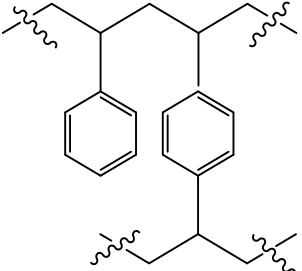
Fonte: TEIXEIRA, 2001.

Dentre os polímeros utilizados em processos extrativos, destacam-se os copolímeros à base de estireno (EST) e divinil-benzeno, pois fornecem estabilidade química e hidrolítica, isto é, não se decompõem em solventes e água, possuem eficiência e simplicidade de síntese, o que permite obter materiais com características físicas adequadas ao processo de adsorção (CARDOSO, 2004).

1.6 MODIFICAÇÕES EM COPOLÍMEROS À BASE DE ESTIRENO E DIVINIL-BENZENO

A maioria das resinas disponíveis comercialmente (TAB 1.5) tem suas matrizes à base de estireno, sendo o divinil-benzeno (DVB) o principal agente reticulante. O aumento da reticulação proporciona uma maior resistência à oxidação e uma maior rigidez da estrutura, o que dificulta a difusão no interior da resina reduzindo a cinética química (modificação química) e física (adsorção) (LEE, 1995). Entretanto, as aplicações destes copolímeros são restritas devido ao seu caráter estritamente hidrofóbico, os quais as limitam um contato íntimo com as amostras aquosas.

TAB 1.5 Copolímeros comerciais à base de EST-DVB

Copolímero	Adsorvente	Área (m ² g ⁻¹)
	XAD-1 ^a	100
	XAD-2 ^a	300
	XAD-4 ^a	≥ 750
	XAD-16 ^a	800
	Amberchrom GC-161 ^b	900
	Envi-Chrom P ^c	800-950

a) Room & Haas; b) TosoHaas; c) Supelco

Fonte: FONTANALS, 2007.

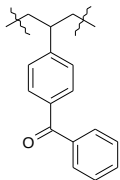
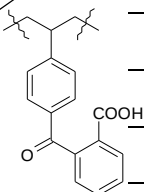
Um dos problemas incômodos para muitos polímeros é a sua hidrofobicidade, que é indesejável para inúmeras aplicações. Então, uma das questões mais cruciais é como modificar a superfície hidrofóbica do polímero para torná-lo hidrofílico. Modificações da superfície de polímeros até agora foram realizadas por métodos químicos, tais como deposição de vapor químico, tratamento por metalização, polimerização por enxertia (“graft”). Estes tipos de modificações utilizam em sua maioria: altas temperaturas, condições fortemente ácidas ou básicas e uma grande quantidade de solventes orgânicos voláteis (MURAKAMI *et al*, 2003).

A polaridade pode ser acrescida ao polímero por dois caminhos: pela modificação química do copolímero (funcionalização do monômero hidrofóbico com

um grupo polar) ou pela introdução de um monômero polar à cadeia polimérica durante a polimerização (FONTANALS, 2005; DRECHNY, 2006), sendo o segundo de fácil obtenção e de melhores rendimentos.

Masqué e co-autores (1997a e 1998) introduziram o grupo benzoíla e o-carbóxi-benzoíla em resinas comerciais Amberchrome GC-161 com o objetivo de aumentar a hidrofilicidade das mesmas. Após as modificações, os copolímeros foram caracterizados por espectrofotometria na região do infravermelho, e apresentaram um rendimento de 60 e 11%, respectivamente, sendo os resultados de adsorção apresentados na TAB 1.6.

TAB 1.6 Recuperação (%) dos analitos pela resina Amberchrome GC-161 modificada com diferentes grupos.

Resina modificada	Analito	Recuperação % 10 ml/ 20 ppb		
		GC-161	Benzoíla	o-carbóxi-benzoíla
 Benzoíla	Grupo			
	Fenol	18	91	70
	4-nitro-fenol	83	81	79
	2,4-dinitro-fenol	84	81	74
	2-cloro-fenol	nd	80	79
 o-carbóxi-benzoíla				

Amberchrome GC-161: tamanho de partícula = 50-100 μm ; volume de poro = 110-175 $\text{\AA}$; área superficial = 900 m^2/g .

Fonte: MASQUÉ (1997a e 1998).

A incorporação de monômeros polares na cadeia do polímero tem sido alvo preferencial de estudos para aumentar a polaridade. Dentre os monômeros polares já reportados na literatura é possível citar: acrilonitrila; metacrilonitrila (MAN); metacrilato de metila (MAM); vinil-imidazol (NVIIm); vinil-piridina (VP); poli(vinilpirrolidona) (PVP), entre outros (FIG 1.3) (HUCK, 2000; FONTANALS, 2007).

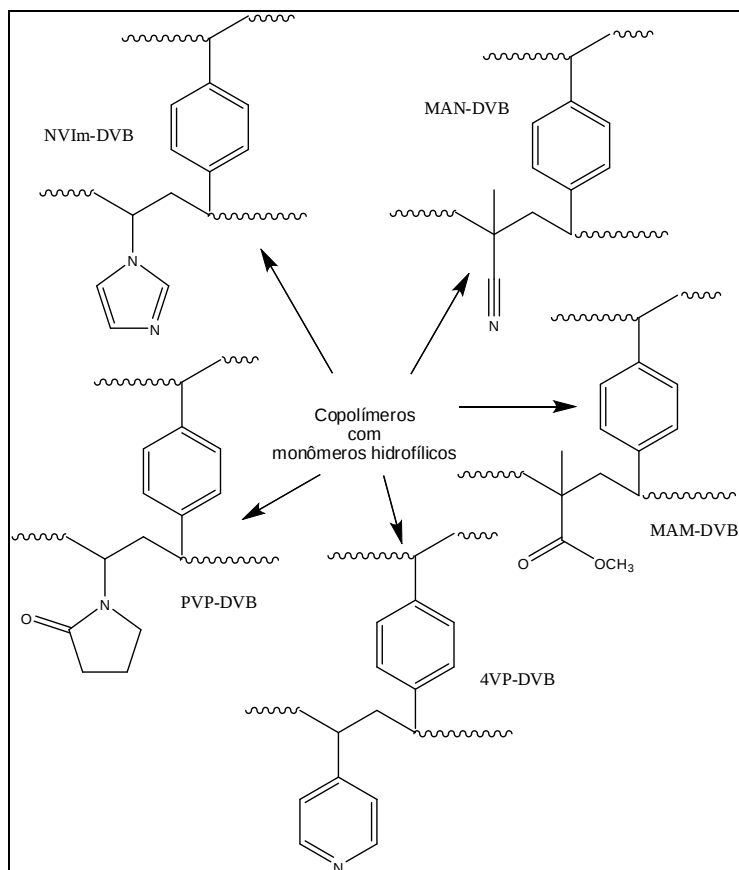


FIG 1.3 Copolímeros à base de DVB com monômeros polares FONTANALS, 2007.

Estes tipos de sorventes combinam o esqueleto do polímero (mecanismo de fase reversa e as interações $\pi-\pi$), com a presença de grupos funcionais (que melhoram as características hidrofílicas e proporcionam uma melhor interação com os grupos funcionais dos analitos) aumentando a retenção de compostos polares (FONTANALS, 2005).

Recentemente, adsorventes poliméricos vem sendo muito utilizados para remoção de derivados fenólicos de efluentes industriais, seja por sua fácil regeneração, estabilidade mecânica e capacidade de remoção alta. Neste âmbito, o grupo de adsorvedores contendo o monômero éster acrílico tem demonstrado uma remoção efetiva dos derivados fenólicos. Segundo os autores (PAN *et al*, 2008), o processo extrativo está associado à formação de ligações de hidrogênio do grupo hidroxila do composto fenólico e o grupo carboxílico fixado na matriz polimérica.

1.7 RESINAS POROSAS À BASE DE ÉSTER

Polímeros funcionalizados contendo grupamentos provenientes do metacrilato entre outros, tem sido estudados em virtude, principalmente, da sua capacidade de aplicação em processos de troca iônica e de adsorção, como tratamento de efluentes líquidos, purificação e recuperação de substâncias orgânicas e inorgânicas, purificação de substâncias biológicas e reagentes ou separação de mistura de íons (KÜÇÜK, 1995; CLARISSE, 1999, CARDOSO, 2004).

Os primeiros sorventes, à base de metacrilato de metila, disponíveis comercialmente foram as séries de Amberlite XAD da marca Rohm & Haas, com a introdução da Amberlite XAD-7 (metacrilato de metila) e Amberlite XAD-8 (metacrilato de metila e divinil-benzeno), ambos sorventes exibindo características polares moderadas.

Pan e colaboradores (2008) avaliaram que as resinas comerciais poliméricas do tipo Amberlite XAD-7, à base de ésteres acrílicos possuem uma rápida cinética de adsorção em soluções fenólicas, atingindo a faixa de equilíbrio em tempo de 30 minutos, enquanto que as resinas à base de EST-DVB, tais como a Amberlite XAD-4 possuem a faixa de equilíbrio no tempo de 75 minutos.

Wang e Lin (2003) realizaram um estudo comparativo da eficiência de remoção de derivados fenólicos das resinas acrílicas do tipo XAD-8 e XAD-4 (estireno - divinil-benzeno). O trabalho demonstrou a influência da polaridade na superfície da resina, na retenção dos fenóis para o material XAD-8, enquanto que a superfície não-polar da resina XAD-4 resultou em uma estrutura altamente hidrofóbica limitando um contato mais efetivo com os analitos mais polares. Os valores de adsorção podem ser observados na TAB 1.7.

TAB 1.7 Parâmetros de adsorção de fenóis nos sorventes XAD-4 e XAD-8

	Q_M (mmol/kg)	
	XAD-4	XAD-8
Fenol	152,0	309,1
<i>m</i> -NF	314,2	332,9
<i>o</i> -cresol	325,0	324,6

Q_M: capacidade de adsorção (mmol do fenol por kg resina).

Fonte: WANG & LIN, 2003.

Em outro estudo, Xie (1998) sintetizou dois materiais a base de estireno e divinil-benzeno, diferindo por uma pequena quantidade de 2-hidróxi-etil-metacrilato – HEMA (12,5%). O autor observou que o aumento da polaridade e hidrofilicidade da superfície do polímero obtido pela adição do HEMA foi suficiente para causar um aumento na adsorção dos compostos fenólicos. O estudo comparativo da recuperação dos diferentes fenóis realizados com ambos os polímeros encontram-se na TAB 1.8.

TAB 1.8 Recuperação de fenóis em diferentes materiais

Analito	Recuperação % 5 mL / 10 ppb	
	EST/DVB	HEMA/EST/DVB
Fenol	58	92
2-cloro-fenol	82	97
2-nitro-fenol	88	96
2,4-dinitro-fenol	76	91
2,4-dicloro-fenol	79	97

Fonte: XIE, 1998.

Bai e colaboradores (2005) reportaram que os fenóis são mais removidos em sorventes com maior área superficial específica, e esta adsorção é aumentada com a adição de polaridade ao sorvente utilizado no processo extrativo. Os autores observaram que adição do monômero de metacrilato de metila no copolímero foi responsável por um aumento da polaridade e hidrofilicidade da resina, e diminuição da área superficial específica. Estes dados também são relatados por Zeng (2010), que adicionalmente reportaram a importância do teor de anel aromático na remoção de fenol, devido as interações π – π envolvidas no mecanismo de adsorção desses analitos.

A análise da TAB 1.9 permite observar a influência da área superficial na remoção dos analitos.

TAB 1.9 Adsorção de fenol em copolímeros com diferentes graus de MAM/DVB

	Área superficial Específica (m²/g)	Fenol removido (Q_M)
XAD-4	750	31,6
MAM/DVB		
61/39	218	18,2
50/50	414	22,7
31/69	690	38,1
7/93	926	42,2

0,1 g do copolímero em 20 mL de solução aquosa do fenol (100 ppm).

Fonte; BAI *et al*, 2005.

Como reportado nas literaturas acima, observa-se que copolímeros com monômeros polares adicionam hidrofiliabilidade a sua matriz e aumentam o poder extrativo do material. Neste âmbito a síntese de novos materiais poliméricos é de grande importância, visto que diversos poluentes polares são dispersos na água, tais como os derivados fenólicos.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo investigar a síntese de copolímeros à base de metacrilato de metila reticulados com divinil-benzeno e sua avaliação no processo extrativo de derivados fenólicos presentes em meio aquosos.

Como objetivo específico, podem ser destacados:

- Avaliação da influência do teor do monômero de metacrilato de metila na morfologia do copolímero e na remoção dos fenóis;
- Modificação química dos copolímeros empregando diferentes sistemas nucleofílicos (hidroxilamina, aminoguanidina e benzilamina);
- Avaliação da estabilidade térmica dos copolímeros sintetizados;
- Avaliação da capacidade de remoção de diferentes derivados fenólicos (2-cloro-fenol, 2-nitro-fenol, 2,4-dicloro-fenol, 2-nitro-fenol, 4-nitro-fenol e catecol) empregando os copolímeros sintetizados e os modificados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 PRODUTOS QUÍMICOS

Os reagentes e solventes utilizados nesta Dissertação encontram-se relacionados na TAB 3.1 abaixo:

TAB 3.1 Reagentes e solventes utilizados

Substância	Procedência	Pureza
Acetona	Vetec	P.A.
Ácido clorídrico	Merck	P.A.
Álcool etílico	Vetec	P.A.
Álcool isoamílico	Vetec	P.A.
Álcool metílico	Vetec	P.A.
2,2'-Azobis-2-metilbutironitrila (Vazo-67)	Metacril	P.A.
Benzilamina	Sigma-Aldrich	P.A.
Bicarbonato de aminoguanidina	Sigma	P.A.
Álcool butílico	Carlo Erba	P.A.
Catecol	Vetec	P.A.
Cloreto de sódio	J. T. Backer	P.A.
Cianeto de sódio	Vetec	P.A.
Cloridrato de aminoguanidina	Acros	P.A.
Cloridrato de hidroxilamina	Vetec	P.A.
2-cloro-fenol	Seelze-Hannover	P.A.
4-cloro-fenol	Fluka	P.A.

TAB 3.1 Reagentes e solventes utilizados (continuação)

Substância	Procedência	Pureza
2,4-dicloro-fenol	Aldrich	P.A.
1,4-dioxano	Vetec	P.A.
Divinil-benzeno	Nitriflex	45%
Estireno	Petroflex	Comercial
Etanol	Vetec	P.A.
Éter fenílico	Carlo Erba	P.A.
Gelatina	Oetker	Comercial
n-heptano	Vetec	P.A.
2-hidróxi-etil-celulose	Union Carbide	Comercial
Hidróxido de amônio	Reagen	25%
Hidróxido de sódio	Isofar	P.A.
Metacrilato de metila	Metacril	Comercial
2-nitro-fenol	Merck	P.A.
4-nitro-fenol	Merck	P.A.
Tetraidrofurano	Vetec	P.A.
Tolueno	Vetec	P.A.

3.2 EQUIPAMENTOS

Além das vidrarias básicas de laboratório foram utilizados, no desenvolvimento desta dissertação, os equipamentos listados na TAB 3.2:

TAB 3.2 Equipamentos utilizados

Equipamento	Modelo	Marca
Agitador de Bancada	NT-151	Kline
Agitador Mecânico	R-20N	Ika
Analizador Automático de Adsorção Física	ASAP 2000	Micrometrics
Analizador Termogravimétrico	TGA-50	Shimadzu
Equipamento de análise elementar	CHN 2400 Serie II	Perkin-Elmer
Balança Analítica	AA – 160	A Insworth
Banho Termostático	0214d2	Quimis
Espectrofotômetro de ultravioleta-visível	Cary 50	Varian
Espectrômetro de Infravermelho (FTIR)	Spectrum-100	Perkin Elmer
Microscópio óptico	Stemi 2000C	Zeiss
Microscópio eletrônico de varredura	JSM-5800LV	Jeol
pHmetro	HI9314	Hanna Instruments

3.3 SÍNTESE DO COPOLÍMERO

As reações de polimerização nesta Dissertação foram baseadas nas condições de síntese de trabalhos anteriores já descritos pelo grupo de pesquisa (NISSEN, 2004), sendo utilizada a técnica de polimerização em suspensão aquosa via radical livre, com uma etapa anterior de pré-polimerização (CARDOSO, 2004).

Inicialmente foi inserido em um erlenmeyer 0,5 mols dos monômeros DVB, EST, MAM em diferentes proporções (TAB 3.3) e 5×10^{-3} mol do iniciador 2,2'-Azobis-2-metil-butironitrila, correspondendo a 1% do número de mols totais dos monômeros usados. O meio foi agitado suavemente e aquecido a 50°C por 30 minutos.

A fase orgânica foi preparada pela mistura dos monômeros pré-polimerizados em diferentes proporções (%mol) de MAM/EST/DVB e pelo sistema de diluentes n-heptano/ tolueno em diferentes razões (TAB 3.3) com 150% (v/v) de diluição em relação ao volume total de monômeros. A razão da fase orgânica/ fase aquosa utilizada para todas as reações foi de 1:4 (v/v).

A fase aquosa foi preparada pela dissolução do agente de suspensão, gelatina e cloreto de sódio. O volume total de água foi dividido em quatro partes iguais. Em uma das frações a 2-hidróxi-etil-celulose (0,3% p/v) foi solubilizada, sendo esta etapa conduzida a temperatura ambiente sob agitação magnética por 24 horas. Na segunda fração foi dissolvida a gelatina (0,3% p/v) sob aquecimento ($\approx 80^\circ\text{C}$). Finalmente o cloreto de sódio (5% p/v) foi dissolvido na terceira fração. A quarta fração foi usada para rinsagens de eventuais resíduos ao longo do processo e após as frações foram reunidas.

TAB 3.3 Parâmetros de síntese dos copolímeros

Copolímero	Monômeros	Sistema
	(%mol) (MAM/EST/DVB)	diluyente (v/v) (HEP/TOL) ^a
50M-50H	50/30/20	50/50
50M-75H	50/30/20	75/25
50M-90H	50/30/20	90/10
20M-90H	20/60/20	90/10
80M-90H	80/00/20	90/10
EST/DVB	00/80/20	90/10

^a: HEP = n-heptano, TOL = tolueno

C) Síntese do copolímero

A fase aquosa foi introduzida no balão de três bocas de fundo redondo com capacidade de 1000 mL equipado com um agitador mecânico, condensador de refluxo e termômetro. Esta solução foi mantida sobre agitação constante a temperatura ambiente por 10 minutos. Em seguida foi adicionada a fase orgânica de forma lenta e contínua. Este processo foi conduzido a temperatura ambiente e agitação constante (300 rpm), sendo mantida por mais 10 minutos. Em etapa posterior, a suspensão foi agitada a 300 rpm e aquecida a temperatura de 65 a 70°C em banho de silicone, onde permaneceu por 24 horas (FIG 3.1).

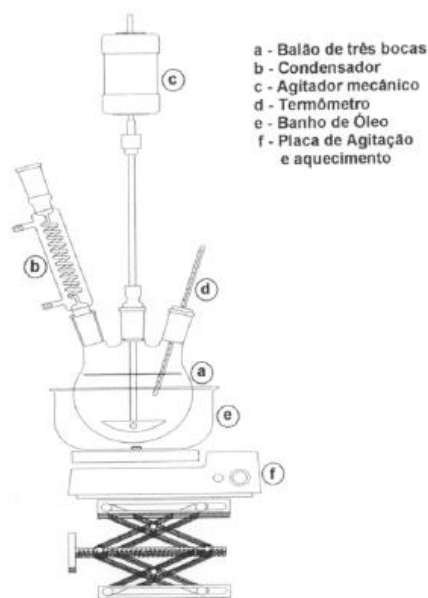


FIG 3.1 Sistema de polimerização em suspensão aquosa

Após término da reação, o aquecimento foi suspenso, permanecendo a agitação até resfriamento do meio reacional. As pérolas foram transferidas para um becher onde foram lavadas com água destilada aquecida para a retirada do excesso de hidróxi-etil-celulose, gelatina e cloreto de sódio.

Após decantação das fases, a água foi retirada por sifonação e descartada. Esta operação foi realizada até que a água de lavagem das pérolas não apresentasse um aspecto muito turvo. As pérolas foram transferidas para um funil de Büchner e

filtradas sob pressão reduzida para retirada do excesso de água.

Com finalidade de retirar os monômeros residuais e diluentes presentes nas pérolas foi realizada uma extração em Soxhlet com acetona, a 70°C por 24 horas. O copolímero foi seco em estufa a temperatura de 70-80°C por 24 horas, sendo posteriormente peneirados (peneirador automático), sendo reservada a fração de 15-35 mesh para as etapas posteriores.

3.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA DOS COPOLÍMEROS SINTETIZADOS

3.4.1 DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE APARENTE

A metodologia empregada na determinação da densidade aparente é uma adaptação do método ASTM D1895 (RABELO, 1993; RIQUEZA, 2001). A determinação das densidades dos copolímeros foi realizada em provetas de 10 mL, com precisão de 0,1 mL. Foi empacotado um volume de aproximadamente 10 mL de amostra seca (copolímero) com auxílio de um bastão de vidro emborrachado. Após o nivelamento do leito da amostra na proveta, fez-se a leitura final. A massa da amostra é medida através da diferença de massa da proveta com copolímero empacotado e dela vazia. O procedimento foi realizado em triplicata. A densidade aparente (d_{ap}) foi calculada de acordo com a EQ 3.1:

$$d_{ap} = m/v$$

EQ 3.1

Onde:

d_{ap} = densidade aparente (g/mL)

m = massa da amostra (g)

v = volume do leito da amostra (mL)

3.4.2 DETERMINAÇÃO DO GRAU DE INCHAMENTO

O grau de inchamento dos copolímeros foi determinado em uma proveta graduada de 10 mL, com precisão de 0,1 mL, onde foram empacotados cerca de 3 mL do copolímero seco (RABELO, 1993). O leito de amostra foi nivelado com auxílio

de um bastão de vidro emborrachado para se realizar a leitura do volume inicial (V_i). Em seguida, adicionou-se pela parede do cilindro graduado, o solvente até a marca de 10 mL. O cilindro graduado foi novamente submetido à vibração, para compactação do leito de amostra e a remoção de bolhas de ar. O sistema foi deixado em repouso por 24 horas. Terminado o tempo, verificou-se o volume final (V_f). O grau de inchamento (I) foi calculado pela EQ 3.2:

$$I = (V_f - V_i) \cdot 100 / V_i \quad \text{EQ 3.2}$$

Onde:

I = Grau de inchamento (%)

V_i = volume do leito do copolímero seco (mL)

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

3.4.3 ESPECTROMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

Os espectros de infravermelho dos copolímeros obtidos em Espectrofotômetro de Infravermelho – Perkin Elmer. As amostras foram maceradas em gral de ágata e secas em estufa a 100°C por 24 horas. Em seguida, cerca de 10 mg de cada amostra foi diluída com aproximadamente 200 mg de KBr. A amostra e o KBr foram misturados em gral de ágata e a mistura foi prensada em forma de pastilha sob pressão de uma massa de 8 a 9 toneladas, durante, aproximadamente, 10 minutos.

Os espectros de IV dos copolímeros foram registrados no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} .

3.4.4 MICROSCOPIA ÓTICA E MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A morfologia e o aspecto ótico dos copolímeros foram avaliados por meio de microscópio ótico com câmara fotográfica acoplada (aumento de 200x). Os copolímeros foram colocados em lâmina de vidro escurecida (facilitar a visualização das pérolas), sem nenhum tratamento prévio, para serem analisadas.

As superfícies externas dos copolímeros foram observadas com o uso de microscópio eletrônico de varredura. As pérolas foram coladas em suporte metálico

com fita adesiva dupla face e sua superfície foi recoberta com fina camada de ouro. Os copolímeros foram avaliados com voltagem de aceleração de 20 kV em diferentes ampliações (150x, 300x e 5000x).

3.4.5 DETERMINAÇÃO DE ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA, DIÂMETRO MÉDIO DE PORO E VOLUME DE PORO

As determinações das medidas de área superficial específica, diâmetro médio de poro e volume médio de poros foram determinados por meio de adsorção de N₂ pelo método BET. No caso do copolímero 80M-90H, a técnica utilizada foi o porosímetro de mercúrio.

- a) Adsorção de nitrogênio – BET (ASAP): Foi realizada a fisissorção de nitrogênio através de Analisador Automático de Adsorção Física Micrometrics, modelo ASAP 2010, sendo 0,03 g de copolímero pré-tratados a 120°C a vácuo até peso constante.
- b) Adsorção de mercúrio – Porosímetro de Mercúrio: Na análise do copolímero, utilizou-se um penetrômetro de 3 cm² com volume máximo de intrusão de 0,387 cm³ e uma pressão máxima de trabalho de 30.000 psi. As análises por Porosimetria de Mercúrio foram realizadas no Laboratório de Tecnologia de Pós da Divisão de Ensaio de Materiais e Produtos do Instituto Nacional de Tecnologia - INT.

3.4.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Os ensaios de análise termogravimétrica (TGA) dos copolímeros sintetizados foram desenvolvidos com aproximadamente 4 mg de amostra. A análise foi feita em atmosfera de nitrogênio com uma vazão de 30 mL/min e uma taxa de aquecimento de 10°C/min, da temperatura ambiente até 700°C.

3.5 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS COPOLÍMEROS SINTETIZADOS

3.5.1 ANÁLISE ELEMENTAR

As amostras foram maceradas em gral de ágata e secas em estufa a 100°C por 24 horas. Após cerca de 3 mg de amostra foi pesada em cápsula de estanho e inserida em um tubo de combustão através do qual flui uma corrente de hélio.

A mistura dos gases obtida com a combustão passou por um tubo de redução a fim de remover o oxigênio, em excesso, e reduzir os óxidos de nitrogênio. A mistura dos gases passou por uma coluna cromatográfica onde os seus componentes foram separados e eluídos até um detector de condutividade térmica.

As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Elementar – LAE, do Departamento de Química da PUC-Rio.

3.6 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DOS COPOLÍMEROS

3.6.1 REAÇÃO COM HIDROXILAMINA

Em um balão de 250 mL, foram adicionados 2,0 g do copolímero (equivalente a 10 mmol do éster) e 10 mL de metanol, este sistema foi deixado em repouso por 24 h para que ocorresse um inchamento prévio.

Em um becher de 250 mL, foram adicionados aproximadamente 5,0 g (72 mmol) de cloridrato de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$) e acrescentados 40 mL de metanol. A mistura foi aquecida brandamente para que houvesse a total dissolução do soluto. Em seguida, foi adicionada ao becher uma solução de hidróxido de potássio (KOH), previamente preparada com aproximadamente 6,0 g (108 mmol) de KOH em 20 mL de metanol. O sistema foi mantido a temperatura inferior a 10°C, imerso em um banho de gelo, em agitação constante por 15 minutos. Logo após, a mistura foi filtrada para que o cloreto de potássio formado fosse removido (OLLIS, 1975; VARADHARAJ, 1996).

Posteriormente, adicionou-se a um balão de 250 mL com 2,0 g (10 mmol de MAM) de copolímero em aproximadamente 10 mL de metanol. O meio reacional permaneceu em refluxo a temperatura de 70°C e agitação mecânica constante

durante 24 (VARADHARAJ, 1996) e 72 horas (GRIFFITH, 2004).

Após as 24 horas de reação, o aquecimento foi interrompido e o sistema mantido sob agitação até o resfriamento do mesmo. O copolímero, então, foi separado por filtração e em seguida foi lavado com acetona utilizando um extrator de Soxhlet por 24 horas. As pérolas foram secas em estufa a 80°C, por um período de 24 horas. A caracterização do material foi conduzida empregando a técnica de espectrometria de infravermelho.

Adicionalmente, foi empregada a mesma metodologia descrita anteriormente, utilizando o solvente éter fenílico, que proporcionou o uso de maiores temperaturas reacionais, em torno 150°C.

Em face dos resultados negativos foi empregada uma terceira metodologia reportada por HO (2005), o qual empregou quantidades catalíticas de cianeto de potássio. Esta reação foi conduzida empregando uma mistura de tetraidrofurano/metanol (1:1) como solvente, uma solução aquosa de NH_2OH (0,4 %v/v) e 5 mg de NaCN para cada 100 mg de copolímero. Esta reação foi conduzida a 27°C com tempos de reação de 2, 4 e 6 horas, e após os copolímeros foram caracterizados por espectrometria de infravermelho.

3.6.2 REAÇÃO COM AMINO GUANIDINA

Em um balão de 250 mL, foram adicionados 2,0 g (10 mmol de MAM) de copolímero e uma mistura de dioxano/butanol/água (20:10:2 v/v). Este sistema foi deixado em repouso por 24 h para que ocorresse um inchamento prévio dos mesmos, para posteriormente ocorrer as modificações (BARTKOWIAK, 2002).

Em um bécher de 250 mL, foram adicionados um pequeno excesso de bicarbonato de aminoguanidina ($\text{NH}_2\text{NHCNHNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{CO}_3$), aproximadamente 1,91 g (14 mmol). O meio reacional permaneceu em refluxo a temperatura de 80°C e agitação mecânica constante durante 24 horas (BARTKOWIAK, 2002).

Ao término da reação o sistema teve o aquecimento suspenso sendo mantida a agitação até o resfriamento do meio reacional. O copolímero foi separado por filtração e em seguida foi lavado com metanol utilizando um extrator de Soxhlet. As pérolas foram secas em estufa a 80°C, por um período de 24 horas.

Um segundo procedimento adaptado de uma metodologia descrita na literatura

(WO2007/138075 A1) foi investigado. Esta metodologia envolveu uma reação usando aminoguanidina livre.

Esta metodologia empregou o copolímero 50M-90H (2 g), ao qual foi inserido uma solução aquosa (20 mL) de bicarbonato de aminoguanidina (20 mmol, 2,72 g). Ao meio reacional foi adicionado uma solução de ácido clorídrico 2N (10 mL). O meio reacional foi aquecido a 70°C por 24 h.

3.6.3 REAÇÃO COM BENZILAMINA

Em um balão de 250 mL foram inseridos 2,0 g (10 mmol de MAM) de copolímero, aos quais foram adicionados 7,7 g (72 mmol) de benzilamina. O sistema foi aquecido a 70°C e mantido sob agitação. Após 24h de refluxo o sistema foi resfriado e o copolímero foi separado por filtração. Em seguida, o copolímero foi lavado com metanol utilizando um extrator de Soxhlet. As pérolas foram secas em estufa a 80°C, por um período de 24 horas. A caracterização do material foi conduzida empregando a técnica de espectrometria de infravermelho.

Um segundo procedimento investigado envolveu uma reação sem solvente. Esta reação teve como objetivo trabalhar em condições experimentais mais severas ($T = 180^{\circ}\text{C}$). Esta reação foi conduzida com excesso de 10,9 mL de benzilamina e 2,0 g de copolímero. A reação foi aquecida a 180°C por 8 horas. Esta técnica foi adaptada do procedimento reportado por Ferroud (2008), o qual empregou a irradiação por micro-ondas.

3.7 ENSAIOS DE EXTRAÇÃO

Os ensaios de extração dos derivados fenólicos (catecol, 2-cloro-fenol, 4-cloro-fenol, 2-nitro-fenol, 4-nitro-fenol, 2,4-dicloro-fenol) foram realizados utilizando os copolímeros sintetizados tendo diferentes concentrações do MAM (EST/DVB-90H, 20M-90H, 50M-90H e 80M-90H).

O processo de extração foi conduzido empregando soluções de fenóis em uma concentração de 100 ppm. Estas soluções foram preparadas empregando água Milli-Q. O ensaio extrativo empregou 0,2 g de copolímero para 20 mL de solução do fenol (100 ppm), os quais foram inseridos em um tubo Falcon de capacidade 50 mL,

sendo este colocado em um agitador de bancada horizontal a 100 rpm e 30 °C. Todos os ensaios foram realizados em duplicata. Para o ajuste de pH foram utilizadas soluções de HNO₃ 65% e NH₄OH 25%, conforme o pH desejado.

As concentrações finais dos diferentes analitos foram determinadas empregando um espectrômetro de UV-vis, utilizando o comprimento de onda de máxima absorção para cada analito (CT – 275 nm; 2-CF – 275 nm, 4-CF – 280 nm, 2-NF – 280 nm, 4-NF – 315 nm, 2,4-DCF – 285 nm). Para isto, foi empregado uma curva de calibração previamente elaborada, este gráfico foi plotado empregando seis diferentes soluções do respectivo fenol (10, 20, 30, 40, 50 e 60 ppm), as quais foram preparadas a partir da respectiva solução inicial (100 ppm).

3.7.1 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE CONTATO NO PROCESSO EXTRATIVO DE 2-CLORO-FENOL

O ensaio foi conduzido utilizando 0,2 g de cada copolímero (EST/DVB-90H, 20M-90H, 50M-90H, e 80M-90H) e 20 mL de solução de 2-cloro-fenol (50 ppm), os quais foram inseridos em um tubo Falcon de capacidade 50 mL. O meio foi agitado constantemente em agitador horizontal.

O pH = 6 foi inicialmente adotado, sendo este valor alcançado pelo uso de soluções de HNO₃ 65% e NH₄OH 25%. Os experimentos foram conduzidos em tempos 1, 2, 3, 5 e 24 horas. Finalizado o tempo de extração foi retirada uma alíquota de 10 mL do sobrenadante com o auxílio de uma seringa / membrana de filtração (septo) e reservada para análise por UV.

3.7.2 AVALIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL

Foram utilizados 0,2 g de cada copolímero (EST/DVB-90H, 20M-90H, 50M-90H, e 80M-90H) para 20 mL de solução de 2-cloro-fenol a 50 ppm e 100 ppm em pH 6. O meio permaneceu em agitação por 24 horas. A quantificação dos analitos após extração foi conduzido pela técnica de UV, conforme procedimento descrito no item 3.7.1.

3.7.3 AVALIAÇÃO DO pH

Para avaliação da influência do pH, foram utilizados 20 mL dos analitos (50 ppm) 2-cloro-fenol e 2-nitro-fenol e 0,2 g dos diferentes copolímeros sintetizados. Estes experimentos foram conduzidos em quatro diferentes pH (3, 6, 8 e 10). Para o ajuste de pH foram utilizadas soluções de HNO_3 65% e NH_4OH 25%. Finalizado o tempo de extração foi retirada uma alíquota de 10 mL do sobrenadante com o auxílio de uma seringa / membrana de filtração (septo) e reservada para análise por UV.

3.7.4 ENSAIO EM COLUNA

O ensaio em coluna foi realizado com 20 mL de uma solução de 2-CF (50 ppm) em uma coluna com 0,6 cm de diâmetro e 8 cm de altura, utilizando uma bomba com fluxo de 1 mL/min. Foi utilizado 0,2 g do copolímero 50M-90H, que correspondeu a uma altura de aproximadamente 4,5 cm na coluna.

A extração foi conduzida por uma hora sendo recirculada a solução do analito na coluna continuamente durante o processo extrativo. A cada 20 minutos, o processo era interrompido e uma alíquota era retirada e analisada em espectrometria de ultravioleta a 275 nm. Sendo realizada 3 vezes a leitura no processo extrativo.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo estão reunidos os resultados e discussões associado a síntese dos copolímeros, reações de modificação e da influência do monômero de metacrilato de metila na estabilidade térmica dos copolímeros, assim como no processo de extração de diferentes derivados fenólicos.

4.1 SÍNTESE DO COPOLÍMERO

Foi escolhida a técnica de polimerização em suspensão aquosa, pela possibilidade de serem obtidos materiais esféricos, com diâmetros definidos (da ordem de 5 a 1000 μm) que podem ser posteriormente aproveitados para aplicação industrial e laboratorial (DOWDING, 2000; CARDOSO, 2004). A reação de síntese do copolímero está representada na FIG 4.1.

Uma etapa anterior de pré-polimerização foi realizada na síntese dos copolímeros com a finalidade de obter uma melhor homogeneidade na morfologia dos copolímeros (NEJAD *et al*, 2008) e, reduzir a perda do monômero hidrofílico para o meio aquoso, após mistura reacional.

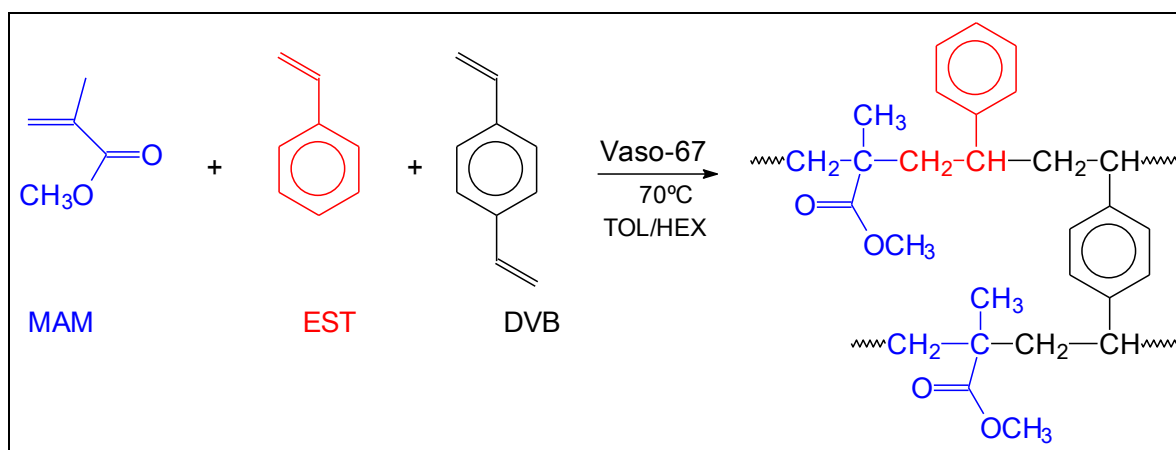


FIG 4.1 Reação de síntese do copolímero à base de EST/MAM/DVB

Inicialmente foram sintetizados três copolímeros variando tipo de mistura diluente de modo investigar a influência do sistema diluente na morfologia final do polímero e obtenção de estrutura mesoporosa. Os rendimentos obtidos para os copolímeros sintetizados variaram de 70 - 81% (TAB 4.1).

TAB 4.1 Parâmetros e rendimentos das reações de síntese dos copolímeros com diferentes proporções de diluentes

Copolímero	Monômeros (EST/MAM/DVB) (%mol)	Sistema Diluente (HEP/TOL) (%v/v)	Agente Reticulante ^a (%)	Rendimento (%)
50M-50H	30/50/20	50/50	11	80
50M-75H	30/50/20	75/25		71
50M-90H	30/50/20	90/10		80

^a:pureza do divinil-benzeno utilizado é de 45%.

A escolha dos diluentes baseou-se na diferença dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand ($\Delta\delta$) e trabalhos já realizados pelo grupo de pesquisa (JANDREY, 2003; NISSEN, 2004). Este parâmetro pode ser calculado pela diferença entre os parâmetros de solubilidade dos diluentes com o copolímero definindo o tipo de interação do diluente pelo copolímero (HILDEBRAND, 1950).

Se o resultado for $\Delta\delta = 0 \text{ MPa}^{1/2}$, maior será a afinidade do copolímero pelo diluente e menor será a sua porosidade. Enquanto que o aumento na diferença ($\Delta\delta > 3 \text{ MPa}^{1/2}$) significa uma redução da afinidade do diluente pelo copolímero e um aumento da sua porosidade (BRANDUP, 1999).

Para o cálculo do parâmetro de solubilidade do sistema diluente foi utilizado o cálculo abaixo (EQ 4.1).

$$\delta_d = (\delta_{\text{hep}} \cdot \%v/v_{\text{hep}}) + (\delta_{\text{tol}} \cdot \%v/v_{\text{tol}}) \quad \text{EQ 4.1}$$

Foi empregado o heptano ($\delta_{\text{hep}}=15,1 \text{ MPa}^{1/2}$) como diluente não-solvatante ($\Delta\delta_d > 3 \text{ MPa}^{1/2}$ para os monômeros estireno e divinil-benzeno); e tolueno ($\delta_{\text{tol}}=18,2 \text{ MPa}^{1/2}$) como diluente solvatante, ($\Delta\delta_d$ próximo a $0 \text{ MPa}^{1/2}$) (BRANDUP, 1999).

Como o parâmetro de solubilidade do copolímero (δ_{cop}) utilizado nesta dissertação não foi encontrado na literatura o δ_{cop} (TAB 4.2) foi obtido a partir dos parâmetros de solubilidade de copolímeros conhecidos (poli(metacrilato de metila) – $18,0 \text{ MPa}^{1/2}$ e do copolímero EST/DVB com reticulação igual a 10% - $15,7 \text{ MPa}^{1/2}$) considerando suas respectivas frações molares no copolímero sintetizado de acordo com a EQ 4.1.

TAB 4.2 Parâmetro de solubilidade da mistura diluente e copolímero

Copolímero	Sistema Diluente (HEP/ TOL) (%v/v)	δ_d^a (MPa ^{1/2})	δ_{cop}^b (MPa ^{1/2})	$\Delta\delta$ (MPa ^{1/2})
50M-50H	50/50	16,7	16,9	0,2
50M-75H	75/25	15,9		1,0
50M-90H	90/10	15,4		1,5

De acordo com a TAB 4.2, observa-se que os sistemas diluentes empregados foram todos não-solvatantes para este copolímero, isto porque possuíam o $\Delta\delta < 3$ MPa^{1/2}, como definido por Hildebrand. Pode-se observar também que a diferença do parâmetro de solubilidade ($\Delta\delta$) cresce com o aumento do teor de heptano na mistura de diluentes, confirmando o seu caráter não-solvatante no sistema.

4.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS

4.2.1 ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO DOS COPOLÍMEROS SINTETIZADOS

Os copolímeros foram avaliados qualitativamente empregando a espectrometria na região do infravermelho, visando à confirmação de incorporação do MAM.

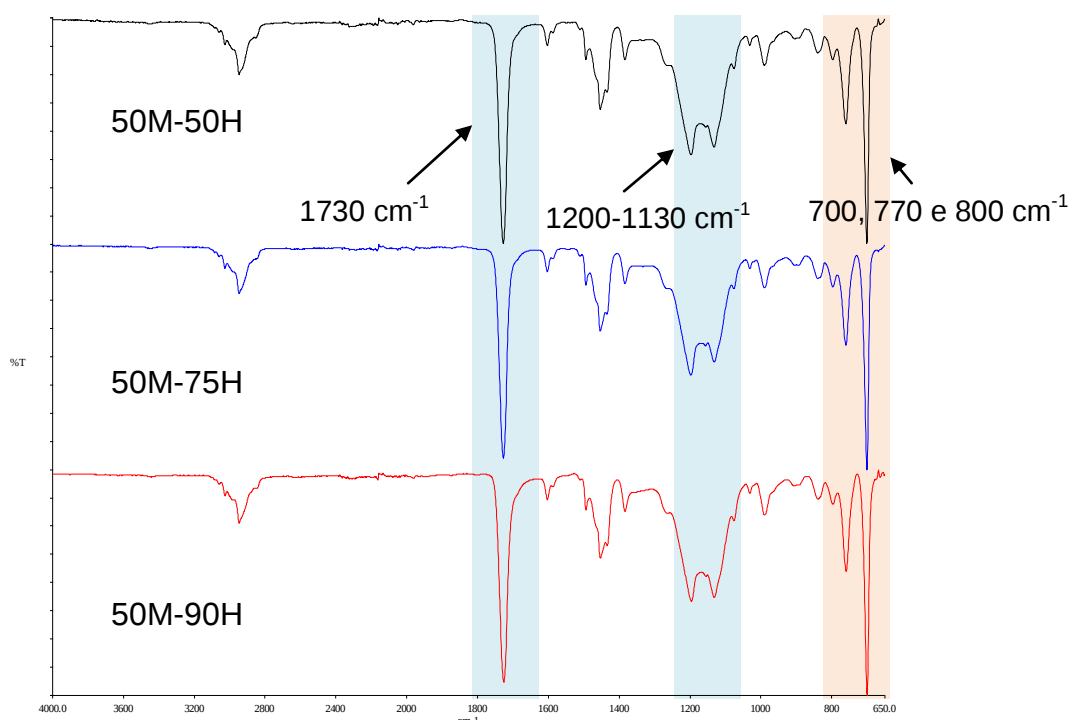


FIG 4.2 Espectros de Infravermelho dos copolímeros 50M-50H, 50M-75H e 50M-90H

A análise dos espectros de infravermelho (FIG 4.2) evidencia que todos os copolímeros apresentaram absorção na faixa de $1728\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$, característica de deformação axial de C=O de carboxila de éster, confirmando a incorporação do metacrilato de metila na cadeia polimérica. Adicionalmente, outras absorções foram observadas, como por exemplo as indicativas de sistema aromático, conforme apresentado na TAB 4.3 (SILVERSTEIN, 2007).

TAB 4.3 Principais absorções no FTIR dos copolímeros

Absorção (cm^{-1})	Característica
3080-3010	ν (C-H) de anel aromático
2945-2850	ν (C-H) de cadeia alifática
1728-1735	ν (C=O) de éster
1605-1450	ν (C=C) de anel aromático
1200-1210	ν (C-O) de éster
1130-1150	ν (O-CH)
800-850	$\delta_{\text{fp}}(\text{C-H})$ anel para-substituído
730-770 e 690-710	$\delta_{\text{fp}}(\text{C-H})$ anel monossubstituído

Fonte: SILVERSTEIN, 2007.

4.2.2 DENSIDADE APARENTE DOS COPOLÍMEROS SINTETIZADOS

O cálculo de densidade aparente (d_a) consiste em um procedimento simples capaz de fornecer um indicativo na avaliação da porosidade de copolímeros. Em materiais porosos, quanto maior a densidade aparente menor será a porosidade do material em função da menor quantidade de vazios entre as microesferas e os aglomerados (OKAY, 2000). Os resultados obtidos estão apresentados na TAB 4.4.

TAB 4.4 Densidade aparente dos copolímeros sintetizados em diferentes sistemas diluentes

Copolímero	d_a (g/mL)
50M-50H	0,57
50M-75H	0,37
50M-90H	0,22

Os resultados de densidade aparente (TAB 4.4) indicam um aumento de porosidade associado ao aumento do teor do diluente heptano (OKAY, 2000).

4.2.3 MICROSCOPIA ÓTICA (MO) DOS COPOLÍMEROS SINTETIZADOS

Na microscopia ótica os copolímeros que apresentam estrutura porosa mais homogênea (microporosas) possuem aspectos transparentes ou vítreos devido a facilidade de transmissão da luz. Os copolímeros com maior heterogeneidade (meso ou macroporosas) apresentam uma opacidade, sendo esta devido a uma maior dispersão de luz (OKAY, 2000).

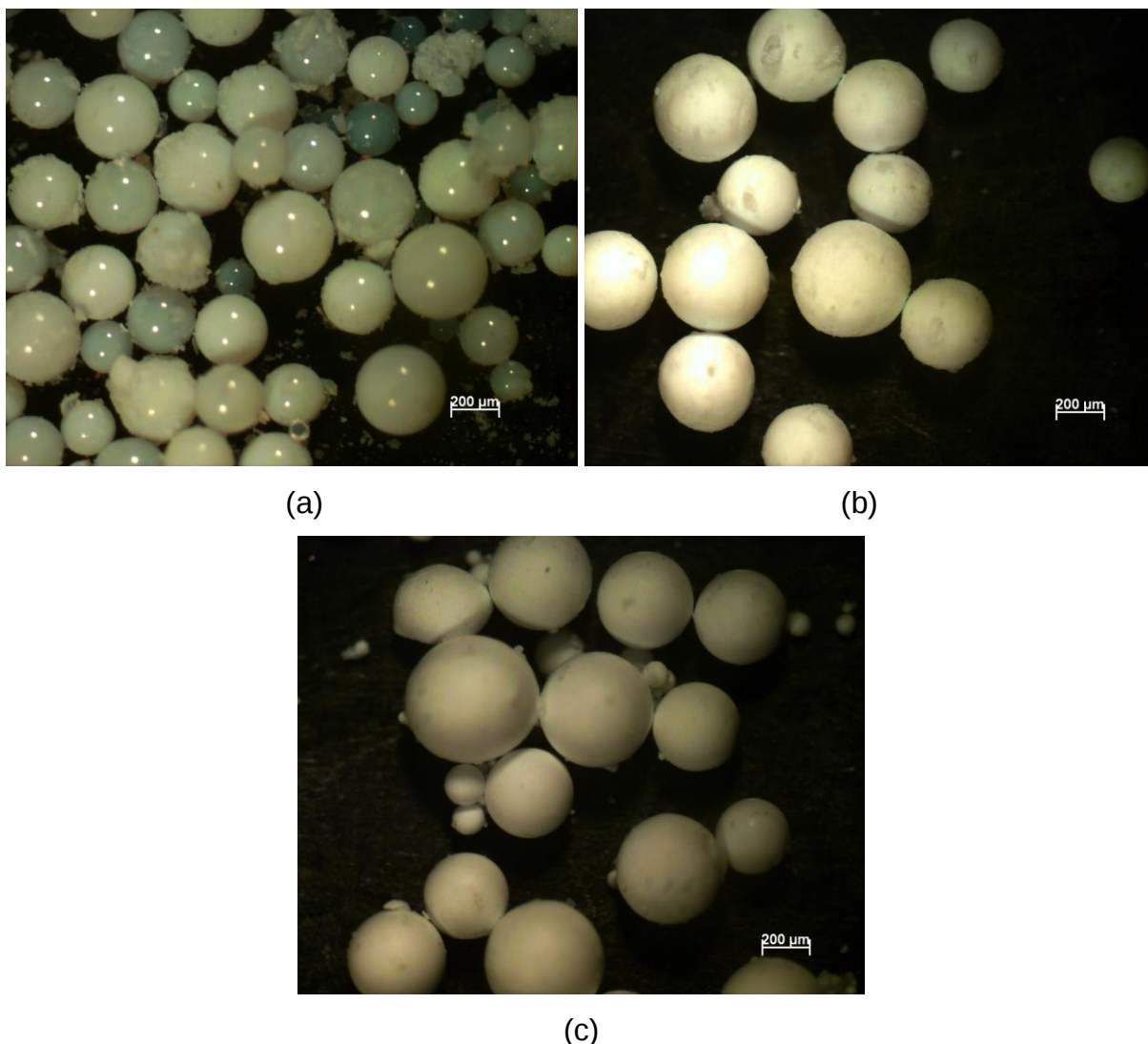


FIG 4.3 Micrografia dos copolímeros sintetizados (200x) em diferentes diluentes
(a) 50M-50H, (b) 50M-75H, (c) 50M-90H

As MOs indicam morfologia esférica e os copolímero sintetizados em 50/50 (%) de HEP/TOL (50M-50H) apresentaram aspectos vítreos, enquanto os demais as pérolas apresentaram-se opacas, sendo este fato associado ao maior caráter não solvatante do diluente em relação ao polímero.

4.2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DOS COPOLÍMEROS

A microscopia eletrônica de varredura é uma ferramenta que auxilia na avaliação da morfologia da superfície externa e interna da superfície da pérola de copolímero.

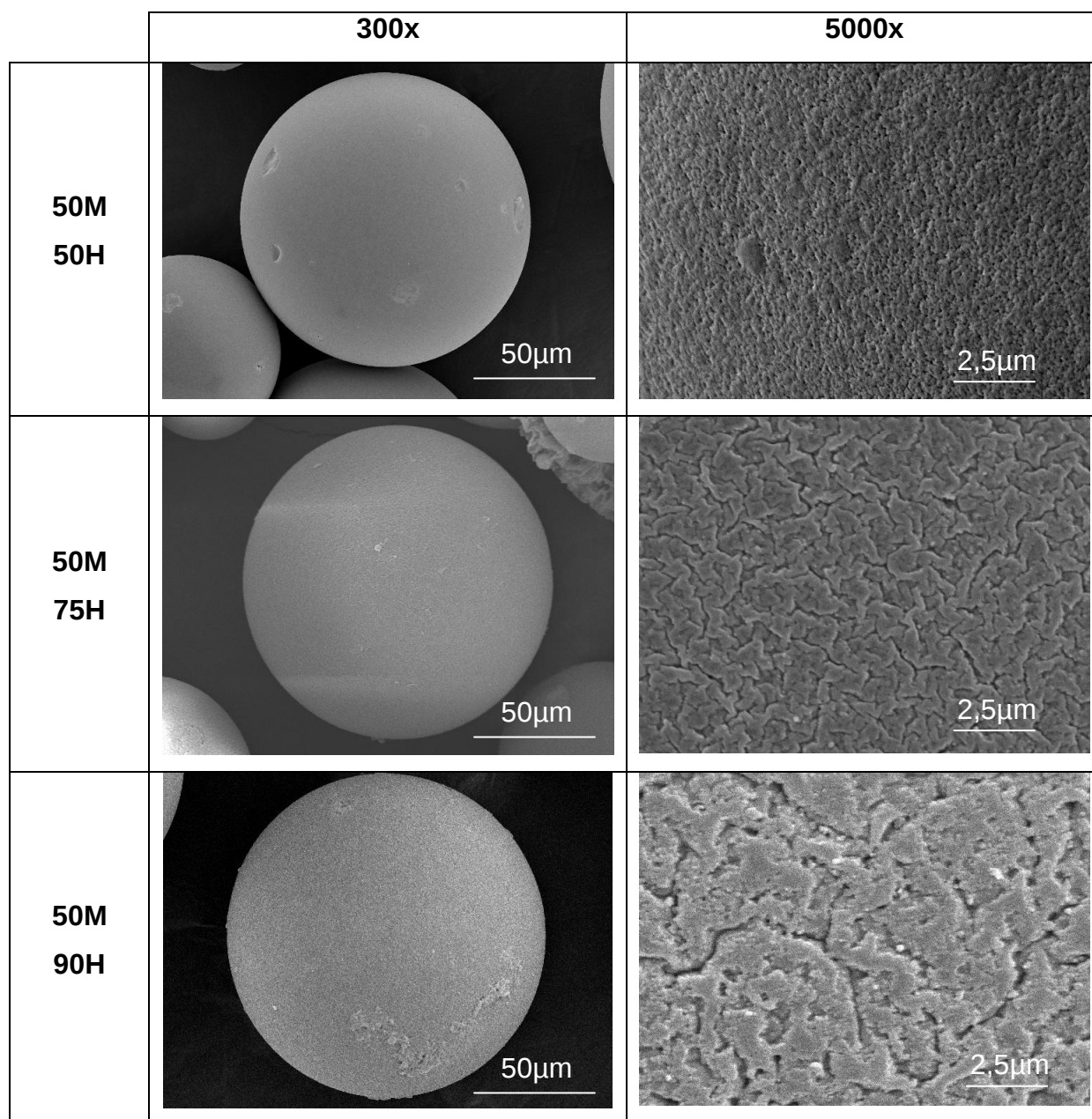


FIG 4.4 Micrografia eletrônica com aumento de 300x e 5.000x, dos copolímeros 50M sintetizados em diferentes proporções de heptano (50H, 75H, 90H)

As micrografias (FIG 4.4) apresentam uma maior heterogeneidade da superfície externa (aumento de 5.000X) fornecendo indícios de maior porosidade.

4.2.5 ANÁLISE DA ÁREA SUPERFICIAL, VOLUME E DIÂMETRO DO PORO

Os valores de área superficial, volume e diâmetro do poro são parâmetros associados a porosidade do copolímero. De modo geral, um aumento da área superficial representa um aumento do número total de poros na estrutura quando

associado a uma redução no diâmetro do poro. O aumento do volume médio de poro, geralmente, ocorre paralelamente com uma diminuição no valor da densidade aparente (RABELO, 1994; JANDREY, 2003).

A TAB 4.5 relaciona os parâmetros de porosidade determinados pela análise de fisissorção de nitrogênio.

TAB 4.5 Resultados de porosimetria dos copolímeros sintetizados

Copolímero	Área Superficial^a (g/cm³)	Diâmetro médio de poros^b (Å)	Volume médio de poros^b (cm³/g)
50M-50H	86	66	0,21
50M-75H	77	90	0,44
50M-90H	52	143	0,18

^a: Equação de BET do ASAP; ^b: Equação de BJH do ASAP

Os resultados da TAB 4.5 indicam que os valores de área superficial diminuíram quando a mistura diluente foi enriquecida com o diluente não-solvatante (heptano), enquanto os valores de diâmetro de poros aumentaram. Todos os copolímeros sintetizados podem ser classificados como mesoporosos (diâmetros na faixa de 20 a 500 Å).

4.3 ENSAIO PRELIMINAR DE EXTRAÇÃO DE 2-CLORO-FENOL

Os copolímeros sintetizados (50M-50H, 50M-75H e 50M-90H) foram preliminarmente avaliados em um ensaio de extração empregando 20 mL de uma solução de 2-cloro-fenol (2-CF) em uma concentração de 50 ppm. Neste procedimento foi empregado uma massa de copolímero de 0,2 g durante 2 horas (item 4.8.1).

A remoção foi quantificada a partir da equação da curva de calibração do 2-CF (FIG 4.5) obtida pelo emprego da técnica de espectrometria em ultravioleta em comprimento de onda de 275 nm.

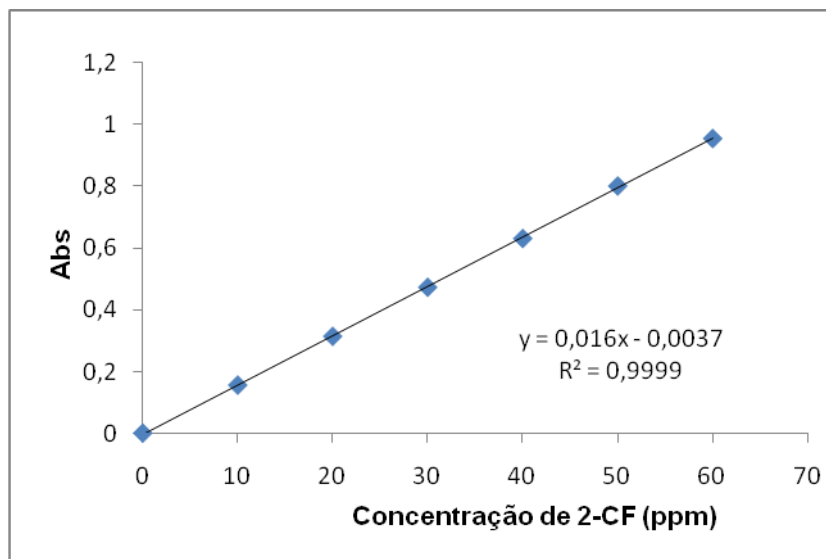


FIG 4.5 Curva de Calibração do 2-CF empregando diferentes concentrações

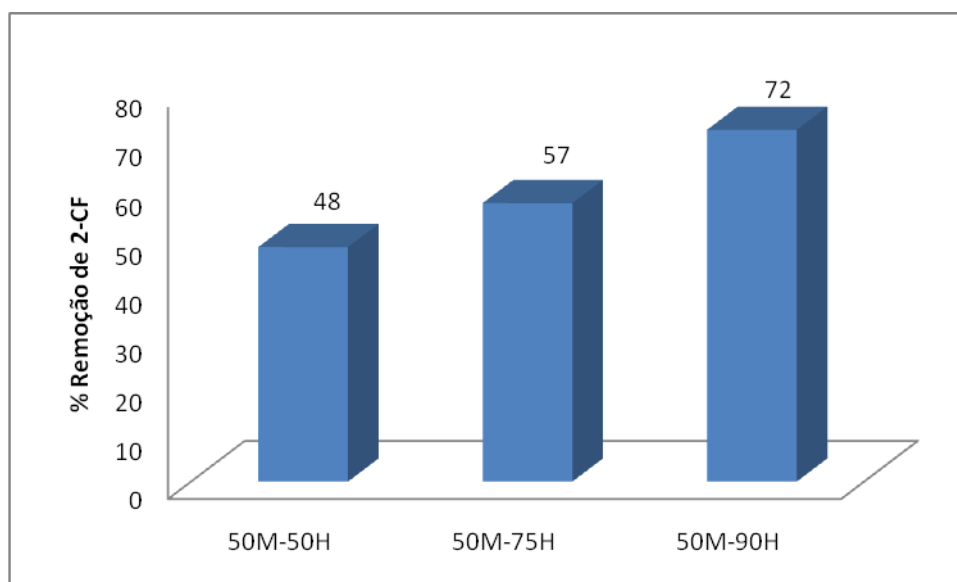


FIG 4.6 Gráfico de Remoção do 2-CF – Copolímeros (50M-50H, 75H e 90H)

A FIG 4.6 mostra que o copolímero 50M-90H foi o que obteve melhor resultado de remoção do analito (72%). Este resultado pode estar associado ao maior valor de diâmetro de poro (143 Å), o qual pode ter facilitado um processo de adsorção interno.

4.4 GRAU DE INCHAMENTO

As propriedades de inchamento dos copolímeros reticulados podem ser influenciadas pela natureza do solvente e dos monômeros componentes do copolímero, bem como do grau de reticulação (BALAKRISHNAN, 2000; OKAY, 2000). Considerando que o copolímero 50M-90H apresentou o melhor grau de remoção de 2-cloro-fenol (item 4.3), este foi selecionado para os ensaios de modificação química tendo como objetivo aumentar a eficiência de extração do analito. Assim sendo, foi investigado o grau de inchamento deste material em diferentes solventes (TAB 4.6).

TAB 4.6 Grau de Inchamento do copolímero 50M-90H em diferentes solventes

Solvente	Grau de Inchamento (%)	Constante Dielétrica	Solvente	Grau de Inchamento (%)	Constante Dielétrica
Água	3%	78,5	Benzilamina	30%	4,6
Heptano	7%	1,9	Éter Fenílico	33%	3,7
Butanol	7%	17,1	Tolueno	33%	2,4
Álcool Isoamílico	20%	14,7	Dioxano	40%	2,2
Etanol	26%	24,3	Metanol	50%	32,6

O inchamento do material está associado com a expansão de sua rede estrutural, a qual é consequência dos tipos de interações proporcionadas entre o solvente e a matriz polimérica. De maneira geral, o copolímero apresentou melhores graus de inchamento em solventes com baixa polaridade (observado pela constante dielétrica), com exceção do heptano devido a sua alta cadeia alifática. O baixo valor de inchamento em água pode estar associado a menor afinidade do copolímero com o solvente, devido à superfície hidrofóbica do material, que dificulta um contato mais efetivo com o mesmo (RABELO, 1993). O metanol foi o solvente escolhido para as próximas reações envolvendo a modificação química da estrutura do copolímero, pois promoveu o melhor inchamento do material.

4.5 MODIFICAÇÃO DO COPOLÍMERO 50M-90H

As reações envolvendo modificação química neste copolímero tiveram como objetivo aumentar a eficiência de extração do material. Nesta etapa foram selecionados três compostos com propriedades nucleofílicas: o cloridrato de hidroxilamina (OLLIS, 1975; VARADHARAJ, 1996, GRIFFITH, 2004; HO, 2005), bicarbonato de aminoguanidina (BARTKOWIAK & KOLARZ, 2002; patente-WO2007/138075 A1), e benzilamina (FERROUD, 2008) para funcionalização. A escolha destes nucleófilos foi fundamentada na possibilidade de formar diferentes tipos de interação com o analito (quantitativa e qualitativamente). Adicionalmente, seria esperado um aumento da hidrofiliabilidade do copolímero frente a inserção destes grupos funcionais polares, possibilitando uma maior difusão do analito através da rede estrutural (MASQUÉ, 1998; LI, 2004, FONTANALS, 2005).

A reação de modificação de grupo éster em moléculas de baixo peso é bem reportada na literatura, assim como a síntese de copolímeros reticulados contendo o monômero metacrilato de metila (IAYADENE, 1997; XIE, 1998; CARDOSO, 2004; LI, 2004; NISSEN, 2004). Vale ressaltar que a modificação de grupos ésteres presentes em copolímeros reticulados vem sendo pouco investigada (LEE, 1995; VARADHARAJ, 1996; HO, 2005).

4.5.1 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO COPOLÍMERO 50M-90H COM CLORIDRATO DE HIDROXILAMINA (pKa=5,9)

A reação com cloridrato de hidroxilamina teve como foco a produção de um derivado de ácido hidroxâmico. Esta reação teve como finalidade aumentar a polaridade do copolímero, bem como propiciar a formação de novos tipos de interação entre o copolímero modificado e o analito. Esta reação (FIG 4.7) empregou um procedimento adaptado, reportado na literatura (OLLIS, 1975; VARADHARAJ, 1996).

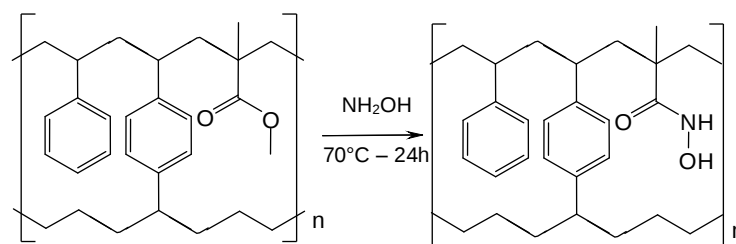


FIG 4.7 Esquema de reação de modificação de 50M-90H com hidroxilamina

Ao final da reação os copolímeros foram analisados por espectrometria de infravermelho, onde foi constatada a ausência de modificação do material (FIG 4.8)

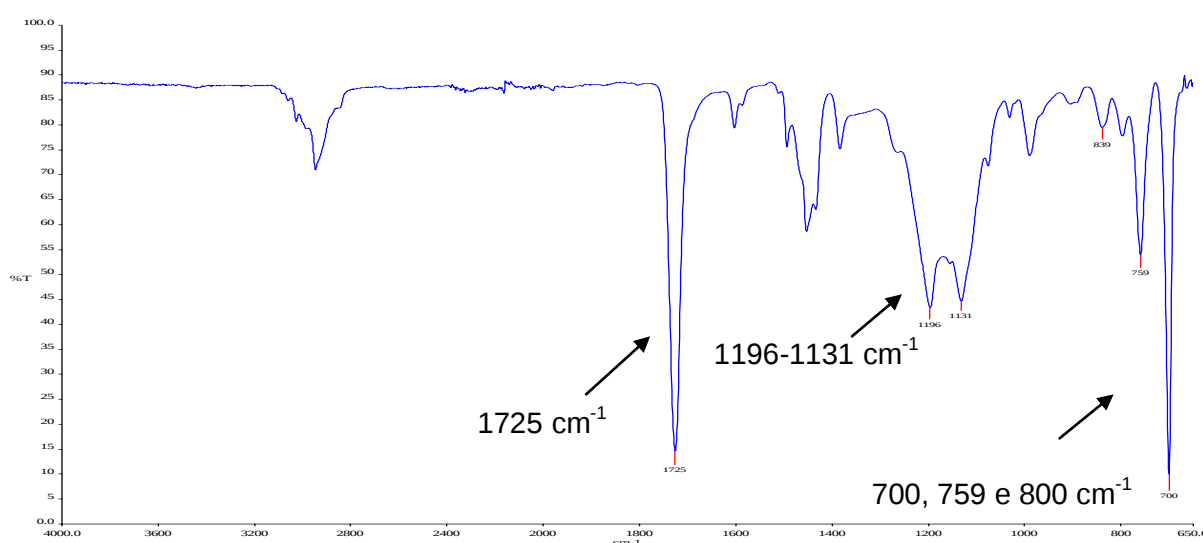


FIG 4.8 Espectro do copolímero após reação com hidroxilamina

Um segundo procedimento foi adotado tentando contornar o problema acima. Neste aspecto foi desenvolvida uma reação empregando éter fenílico como solvente, a qual propiciava o uso de maiores temperaturas reacionais (150°C). Ao final, o copolímero foi avaliado empregando espectrometria de infravermelho onde novamente foi observada a ausência das absorções associadas ao grupo ácido hidroxâmico. O espectro obtido foi rigorosamente semelhante ao apresentado na FIG 4.8.

Em face dos resultados negativos foi empregada uma terceira metodologia reportada por HO (2005), o qual empregou quantidades catalíticas de cianeto de potássio. Neste caso é proposta a formação de um intermediário de cianeto de acila seguida por uma substituição nucleofílica pela amina (HO, 2005). O espectro

resultante após reação de modificação foi idêntico ao reportado na FIG 4.8.

Considerando que todos os procedimentos envolvendo as reações com hidroxilamina não tiveram êxito, foi desenvolvido um novo conjunto de reações empregando aminoguanidina, a qual poderia ter um maior caráter nucleofílico.

4.5.2 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO COPOLÍMERO 50M-90H COM BICARBONATO DE AMINOGUANIDINA (pKa=11,5)

A reação com bicarbonato de aminoguanidina objetivou a produção de um copolímero conforme apresentado na Figura 4.9. Este procedimento possibilitaria obter um copolímero que permitisse um maior número de interações através de ligação de hidrogênio da matriz funcionalizada com o analito.

A metodologia de modificação proposta (BARTKOWIAK & KOLARZ, 2002) foi adaptada ao copolímero 50M-90H. A análise da funcionalização foi realizada empregando a técnica de espectrometria de infravermelho, sendo avaliada a ausência de absorções aminas. O resultado do FTIR não apresentou absorções diferentes das obtidas para o copolímero inicial (50M-90H), sendo este semelhante ao espectro apresentado (FIG 4.8).

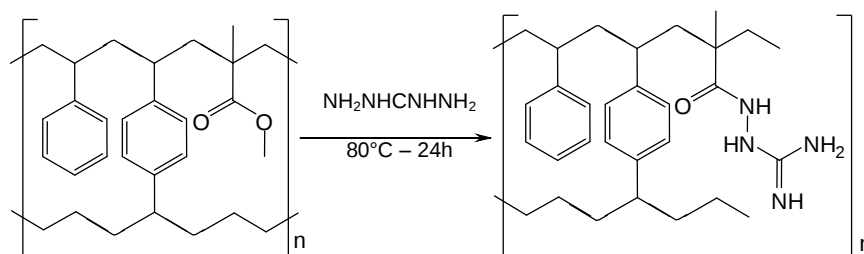


FIG 4.9 Esquema de reação de modificação de 50M-90H com aminoguanidina

Um segundo procedimento adaptado de uma metodologia descrita na literatura (WO2007/138075 A1) foi investigado. Esta metodologia envolveu uma reação usando aminoguanidina livre. A análise do material após a reação empregando espectrometria de infravermelho, não apresentou absorções de grupo amina, sendo o espectro obtido semelhante ao apresentado na FIG 4.8.

Uma terceira tentativa de modificação proposta empregou a benzilamina, a qual poderia apresentar uma disponibilidade eletrônica (caráter nucleofílico) maior

quando comparada aos demais reagentes. Esta metodologia será reportada a seguir.

4.5.3 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO COPOLÍMERO 50M-90H COM BENZILAMINA (pKa = 9,4)

A modificação com benzilamina teve como objetivo a formação da respectiva amida (benzilamida). A inserção deste grupamento no copolímero propiciaria um aumento no número de anéis aromáticos conduzindo a um maior número de interações π - π . Este fato poderia vir a contribuir em um eventual aumento da eficiência no processo extrativo do analito pelo copolímero.

Esta reação empregou dois procedimentos distintos, a) reação conduzida com solvente e b) reação em ausência de solvente. O primeiro experimento (FIG 4.10) empregou o procedimento experimental similar ao empregado por OLLIS (OLLIS, 1975), sendo ao final o copolímero analisado por espectrometria de infravermelho.

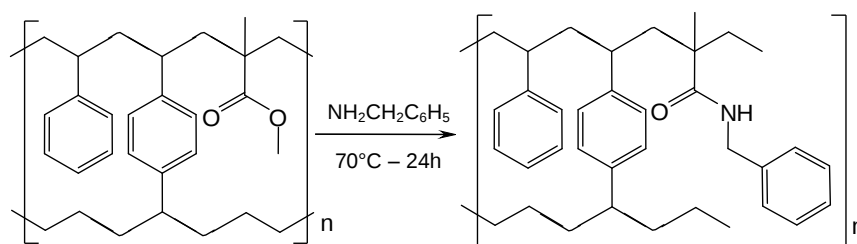


FIG 4.10 Esquema de reação de modificação de 50M-90H com benzilamina

A análise por FTIR evidenciou a completa ausência das absorções de amina, sendo o espectro obtido rigorosamente semelhante ao da FIG 4.8.

O segundo procedimento investigado envolveu uma reação sem solvente. Esta reação teve como objetivo trabalhar em condições experimentais mais severas ($T = 180^\circ\text{C}$). Esta reação foi conduzida com excesso de 10,9 mL de benzilamina e 2 g de copolímero. A reação foi aquecida a 180°C por 8 horas. Esta técnica foi adaptada do procedimento reportado por FERROUD em 2008, o qual empregou a irradiação por micro-ondas. A análise do espectro de FTIR deste material não apresentou qualquer evidência de modificação, sendo seu espectro semelhante ao reportado na FIG 4.8.

Todas as tentativas de funcionalização da estrutura do copolímero não tiveram êxito, independente dos procedimentos e do nucleófilos empregados. É reportado que copolímeros contendo um percentual em torno de 10% de divinil-benzeno podem propiciar uma modificação química do grupo éster (VARADHARAJ, 1996), vale ressaltar que estes materiais apresentam um alto percentual de metacrilato de metila (90%) em sua composição. Assim sendo, é possível que o copolímero 50M-90H empregado nas diferentes reações descritas neste trabalho, possa ter uma maior hidrofobicidade em função do percentual de monômeros aromáticos (estireno – 40%) presentes na matriz polimérica.

Devido a não modificação do copolímero pelos reagentes propostos foi decidido investigar a influência do teor do monômero MAM na morfologia e estabilidade dos copolímeros, bem como uma avaliação preliminar destes no processo de extração de derivados fenólicos.

4.6 SÍNTESE DE COPOLÍMEROS COM DIFERENTES PERCENTUAIS DE METACRILATO DE METILA

Dois novos copolímeros com diferentes percentuais (20 e 80%) de MAM (TAB. 4.7) foram sintetizados em sistema diluente 90:10 (heptano/tolueno). Adicionalmente, foi sintetizado um copolímero à base de estireno e divinil-benzeno exclusivamente (TAB 4.7).

TAB 4.7 Parâmetros de síntese e rendimento dos copolímeros sintetizados com diferentes proporções de MAM^a

Copolímero	Monômeros (MAM/EST/DVB) (%mol)	Sistema diluente (HEP/TOL) (%v/v)	Rendimento (%)
EST/DVB-90H	00/80//20	90/10	85
20M-90H	20/60/20		81
50M-90H	50/30/20		80
80M-90H	80/00/20		78

^aTodos os copolímeros possuem 11% de reticulação.

Todas as reações apresentaram rendimentos na faixa de 80%, valores estes diretamente influenciados pela perda de material ao longo do processo de separação / purificação, ou mesmo pela eventual perda do monômero polar para fase aquosa.

O cálculo dos parâmetros de solubilidade para os novos copolímeros sintetizados empregou a equação 4.1. Os valores obtidos são apresentados na TAB 4.8.

TAB 4.8 Parâmetro de solubilidade da mistura diluente dos copolímeros

Copolímero	δ_d (MPa ^{1/2})	δ_{cop} (MPa ^{1/2})	$\Delta\delta$ (MPa ^{1/2})
EST/DVB-90H	15,4	15,7	0,3
20M-90H		16,2	0,8
50M-90H		16,9	1,5
80M-90H		17,5	2,1

Os valores reportados indicam uma influência do sistema diluente no teor de metacrilato de metila. A medida que a concentração de MAM aumentou foi observada uma maior diferença do parâmetro de solubilidade entre a mistura diluente e o copolímero. De acordo com a Teoria de Hildebrand estes copolímeros poderiam apresentar um aspecto entre micro e mesoporosidade, visto que os parâmetros de solubilidade são menores que 3 MPa^{1/2}.

Todos os novos copolímeros foram caracterizados por espectrometria de infravermelho, análise elementar, microscopia ótica e eletrônica, densidade aparente e porosimetria.

4.7 CARACTERIZAÇÕES QUÍMICAS E FÍSICAS DOS NOVOS COPOLÍMEROS

4.7.1 ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO (IV) DOS NOVOS COPOLÍMEROS

O espectro de infravermelho (FIG 4.11) indica todos os copolímeros apresentaram as absorções características de éster, exceto o copolímero à base

EST/DVB-90H (TAB 4.3).

Na FIG 4.11 pode ser constatado um acréscimo na intensidade das absorções (C=O, C-O e O-CHx) associadas ao grupo éster, à medida que o teor de MAM no copolímero foi aumentado.

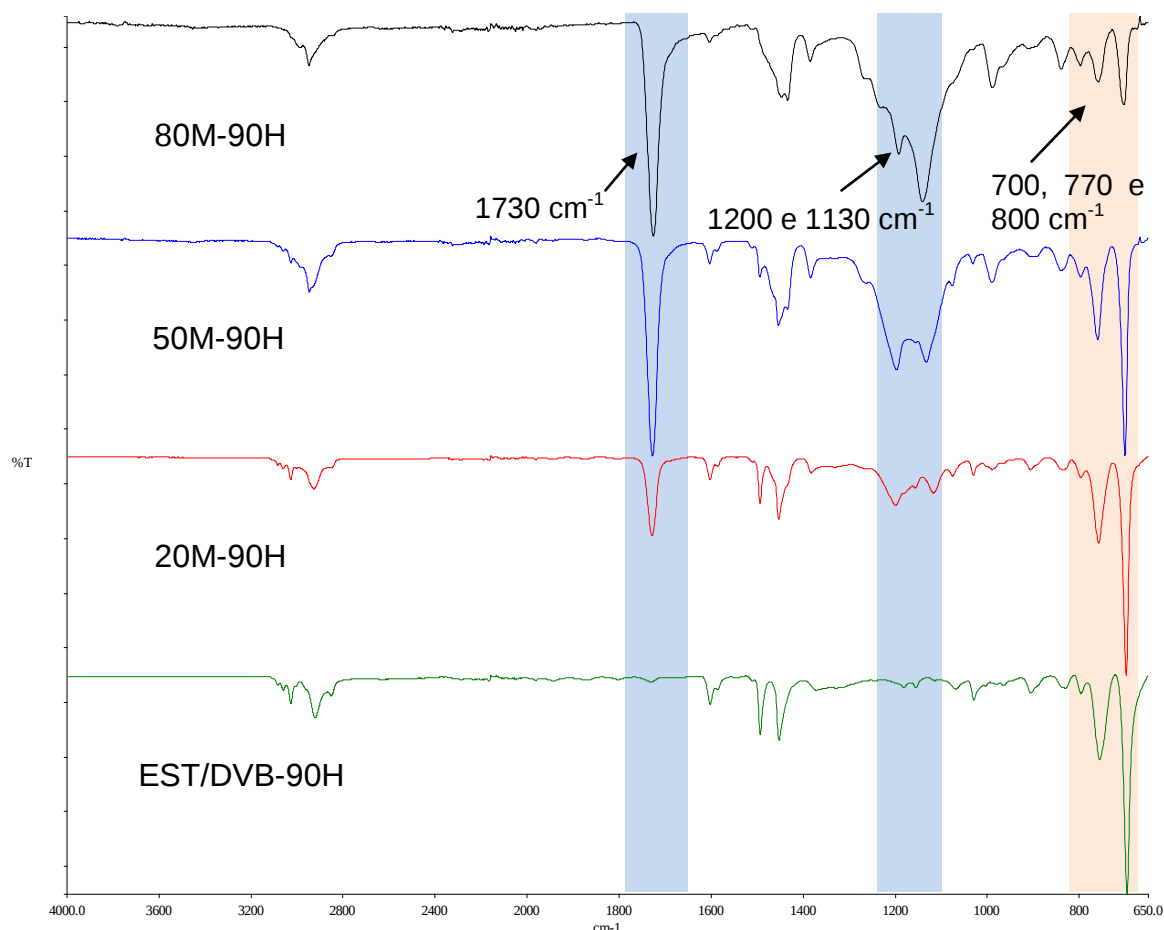


FIG 4.11 Espectros de Infravermelho dos copolímeros com diferentes graus de MAM

4.7.2 ANÁLISE ELEMENTAR – CHN DOS NOVOS COPOLÍMEROS

Uma análise da composição destes copolímeros foi conduzida através da técnica de análise elementar (CHN). Este procedimento teve como foco avaliar a incorporação do MAM na estrutura dos copolímeros (TAB 4.9).

TAB 4.9 Análise elementar dos copolímeros sintetizados

Copolímeros		C (%)	H (%)	O (%)
EST/DVB 90H	<i>Teórico</i>	92,3	7,7	0
	<i>Real</i>	91,1	8,0	0,9
20M 90H	<i>Teórico</i>	86,4	7,7	5,9
	<i>Real</i>	85,5	8,0	6,5
50M 90H	<i>Teórico</i>	77,3	7,8	14,9
	<i>Real</i>	75,8	8,1	16,1
80M 90H	<i>Teórico</i>	68,0	7,9	24,1
	<i>Real</i>	67,2	8,1	24,7

A partir dos resultados apresentados na TAB 4.9 é possível constatar que as incorporações dos monômeros ocorreram quase quantitativamente, visto que a diferença entre os valores teórico e experimental para cada constituinte apresentou uma diferença aceitável. Assim sendo, é possível atribuir que o rendimento obtido ($\approx 80\%$) possa envolver uma perda de copolímero ao longo do processo de purificação.

A divergência encontrada para os percentuais de oxigênio (teórico x experimental) pode estar associada com o oxigênio da água proveniente da umidade do ar em contato com a amostra durante o processo de preparo da amostra.

4.7.3 MICROSCOPIA ÓTICA (MO) DOS COPOLÍMEROS COM DIFERENTES TEORES DE MAM

Para efeito de comparação, os copolímeros utilizados (FIG 4.12) possuem a granulometria (15-35 mesh) e aumento (200x). As micrografias indicam que os copolímeros se encontram com a morfologia esférica. Os copolímeros com maior grau de incorporação de MAM apresentaram uma maior opacidade, sendo isto associado a uma maior heterogeneidade do copolímero.

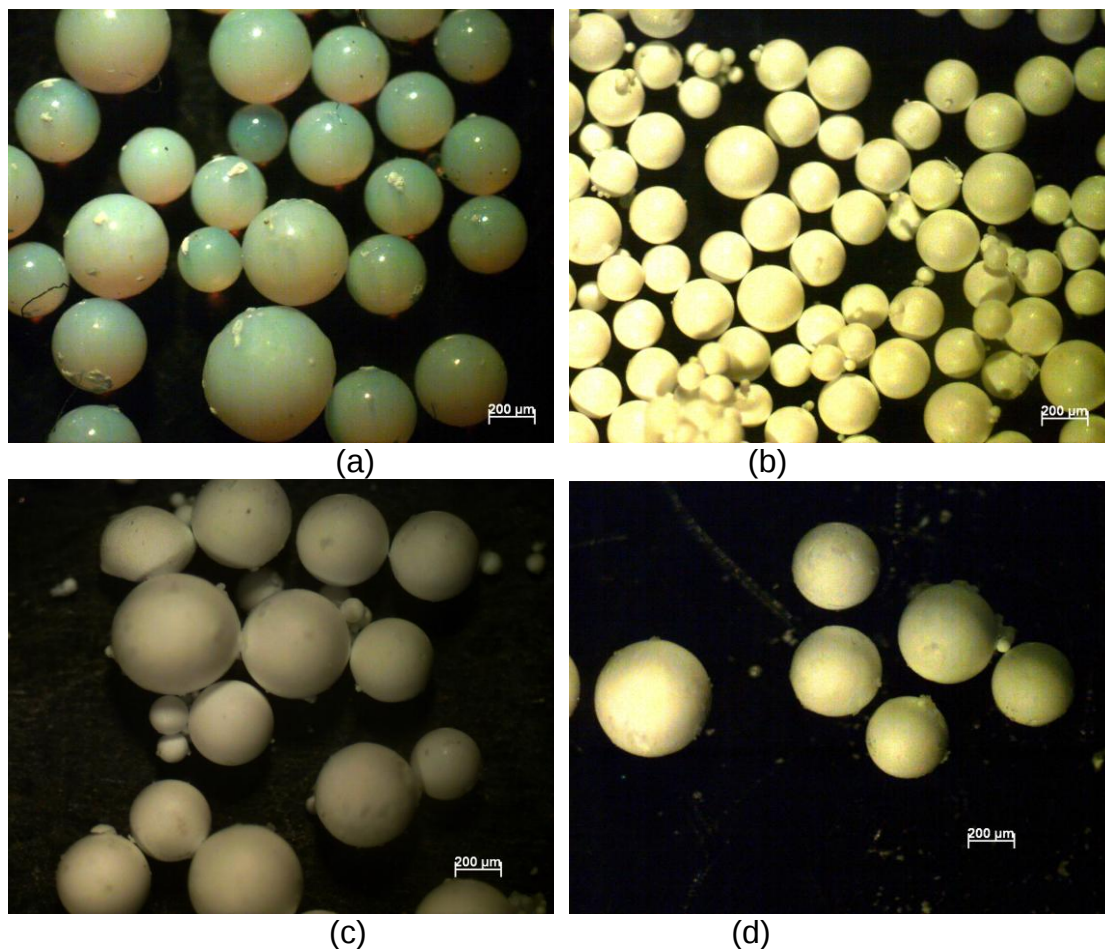


FIG 4.12 Micrografia dos copolímeros sintetizados em diferentes teores de MAM
(a) EST/DVB-90H, (b) 20M-90H, (c) 50M-90H, (d) 80M-90H

4.7.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DOS COPOLÍMEROS COM DIFERENTES TEORES DE MAM

A FIG 4.13 fornece resultados preliminares sobre a porosidade dos copolímeros. O aumento de 150x permite avaliar a forma e característica externa do copolímero. O copolímero 80M-90H apresentou uma morfologia bem irregular, característica de materiais porosos (LIMA LUZ, 2001). Com o aumento de 5.000x foi possível observar a rugosidade da superfície do copolímero a medida que o teor de MAM foi acrescido. O copolímero 80M-90H apresentou a maior rugosidade superficial entre todos os copolímeros sintetizados.

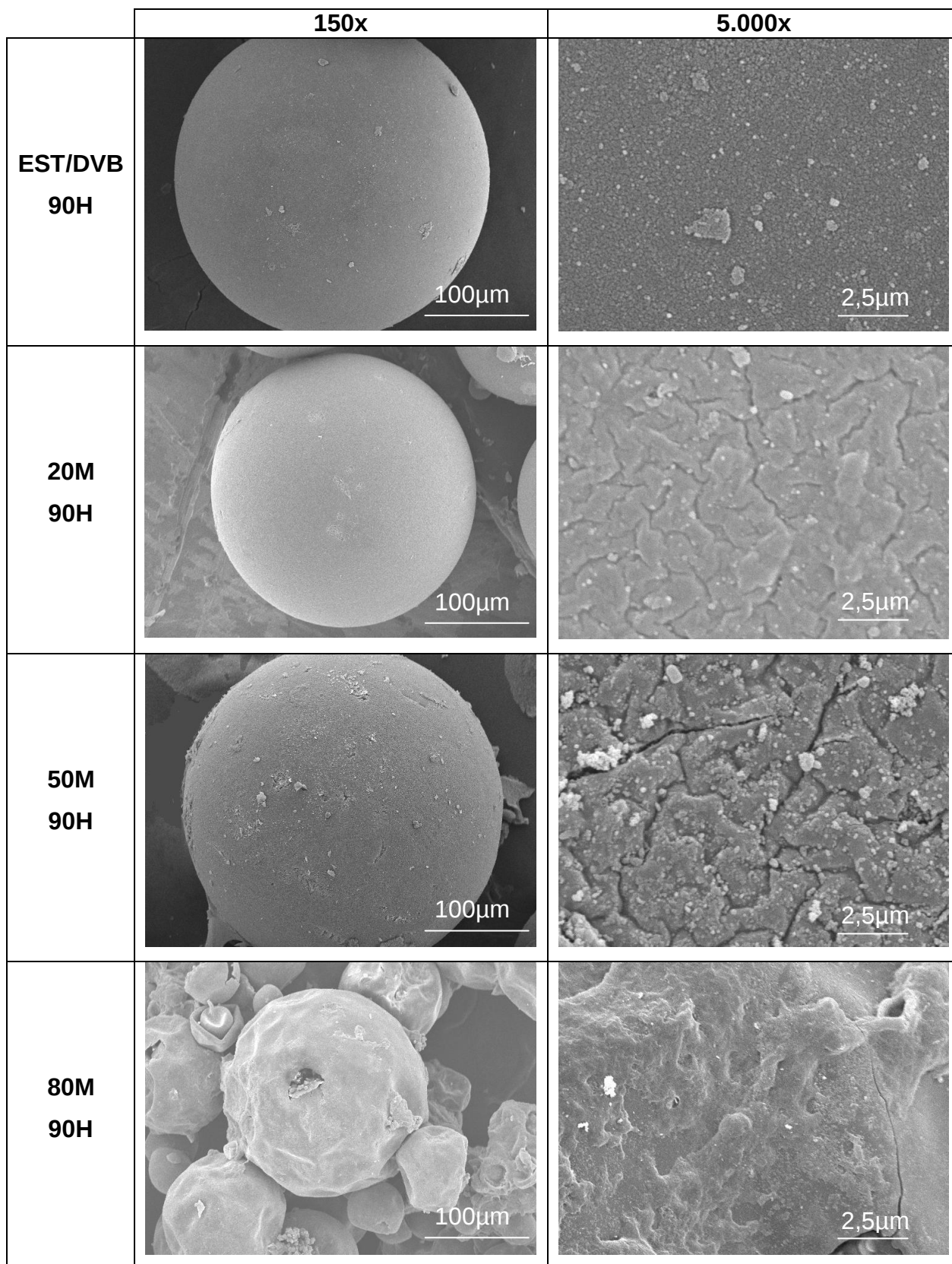


FIG 4.13 Micrografia dos copolímeros com aumento de 150x e 5.000x

4.7.5 ANÁLISE DA DENSIDADE APARENTE, ÁREA SUPERFICIAL, DIÂMETRO E VOLUME DO PORO

TAB 4.10 Parâmetros físicos dos copolímeros

Copolímeros	Densidade Aparente (g/mL)	Área Superficial ^a (g/cm ³)	Diâmetro médio de poros ^b (Å)	Volume médio de poros ^b (cm ³ /g)
EST/DVB-90H	0,63	82	26	0,45
20M-90H	0,25	57	132	0,19
50M-90H	0,22	52	144	0,19
80M-90H ^c	0,16	2	3667	0,70

^a: Equação de BET do ASAP; ^b: Equação de BJH do ASAP, ^c: Porosímetro de mercúrio

De acordo com a TAB 4.10 é observado um aumento da porosidade com o aumento do teor do metacrilato de metila, de modo que esses valores são coerentes com os resultados de microscopia e densidade aparente. Pode-se concluir que os copolímeros – EST/DVB-90H, 20M-90H e 50M-90H encontram-se na faixa de mesoporosidade (20 a 500 Å), e o 80M-90H na faixa de macroporosidade (>500 Å).

Os copolímeros na faixa de mesoporosidade apresentaram um comportamento linear, ou seja, houve um decréscimo da área superficial associado com um aumento do diâmetro dos poros. Neste contexto os copolímeros 20M-90H e 50M-90H apresentaram morfologias muito semelhantes. Adicionalmente, foi constatado que o copolímero 80M-90H possui poros de diâmetros maiores, tal situação pode ser justificada pelo maior caráter não-solvatante do sistema diluente neste caso. Vale ressaltar que considerando o parâmetro de solubilidade dos constituintes seria esperada uma morfologia de mesoporosidade (teoria de Hildebrand). Esta divergência pode estar associada ao fato que tal teoria não leva em consideração alguns tipos de interações (forças dispersivas, polaridade e ligação de hidrogênio) ou mesmo a constante dielétrica dos constituintes.

4.7.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTICA DOS COPOLÍMEROS

A estabilidade térmica dos copolímeros com incorporação de MAM foi avaliada

através da análise termogravimétrica, em atmosfera de nitrogênio. As FIG 4.14 e FIG 4.15 apresentam as curvas de termogravimetria (TG) e suas respectivas derivadas (DTG) dos copolímeros EST/DVB-90H, 20M-90H, 50M-90H e 80M-90H.

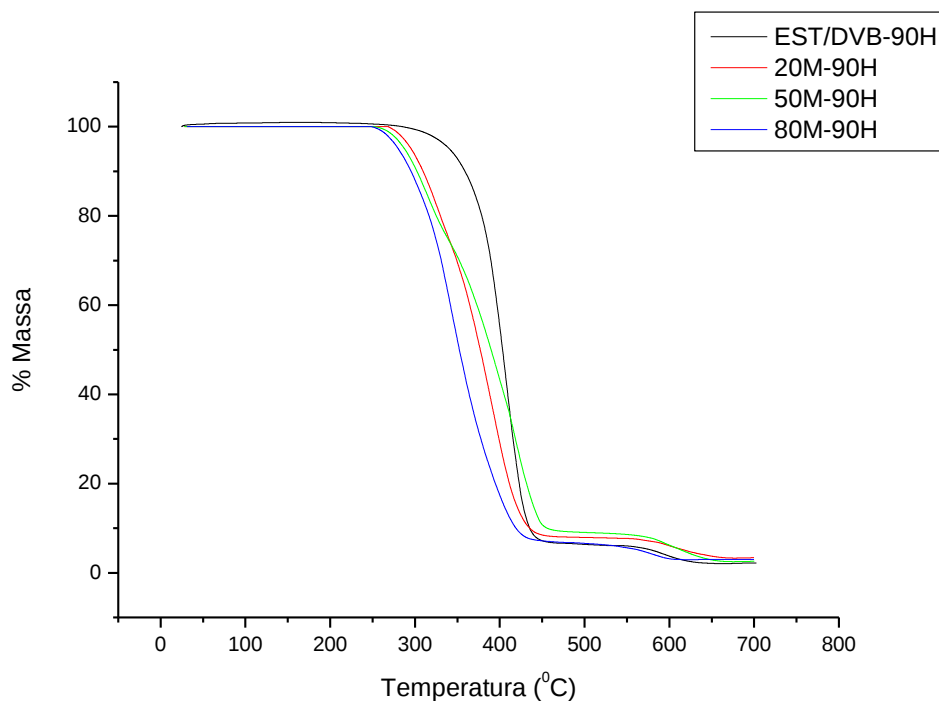


FIG 4.14 Curvas de Análise Termogravimétrica dos copolímeros sintetizados

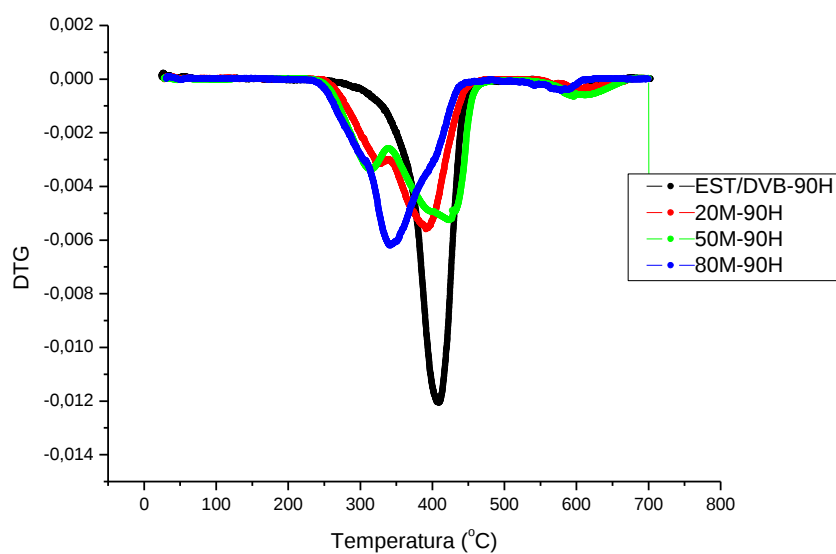


FIG 4.15 Derivadas das degradações dos copolímeros

As análises termogravimétricas das matrizes poliméricas indicam uma perda de estabilidade térmica dos copolímeros, com o aumento do teor de MAM na estrutura do copolímero. Foi observado que todos os copolímeros foram degradados completamente em torno de 700°C, apresentando 3 estágios de degradação, exceto para o copolímero EST/DVB-90H.

TAB 4.11 Valores de degradação dos copolímeros sintetizados

Copolímero	Temperatura <i>on set</i> (°C)	1ª Perda (°C)	2ª Perda (°C)	3ª Perda (°C)
EST/DVB-90H	360	---	360-470 (93%)	540-660 (7%)
20M-90H	300	300-340 (20%)	340-470 (73%)	540-660 (7%)
50M-90H	290	290-380 (47%)	380-480 (46%)	520-660 (7%)
80M-90H	270	270-360 (76%)	360-470 (17%)	520-620 (7%)

A TAB 4.11 indica uma queda na temperatura *on set* nos copolímeros frente ao aumento da incorporação do MAM. O copolímero EST/DVB-90H apresentou a maior temperatura de degradação. Este fato pode estar associado com a sua menor porosidade, bem com as interações intermoleculares presentes no sistema.

Os copolímeros com diferentes incorporações de MAM resultaram em menor temperatura de degradação propiciada pelo aumento do teor de MAM. Este resultado está relacionado com a consequente maior porosidade do material, onde possivelmente as interações são menos efetivas.

Em geral, observa-se que há uma perda de MAM em aproximadamente 290°C, valor corresponde à quebra da carbonila e metoxila do éster do MAM. A segunda degradação na temperatura de 360-470°C, correspondente a perda do restante da unidade do monômero MAM e EST (UHL *et al*, 2001). Os resíduos de DVB estão presentes até uma temperatura aproximada de 670°C.

Para o copolímero EST/DVB observa-se uma degradação inicial em 360°C e uma perda máxima na temperatura de 410°C. A perda de massa na região de 600°C está associada a eventual perda de DVB (LEVCHIK *et al*, 1999).

A literatura (LEVCHIK *et al* 1999, UHL *et al* 2001) reporta que a natureza do reticulante e o grau de reticulação são fatores que influenciam a estabilidade térmica dos copolímeros. Nos materiais neste trabalho estes parâmetros não são relevantes, visto que todos os copolímeros mantiveram o mesmo agente e o teor de reticulação.

Por outro lado, foi observado nas caracterizações físicas anteriores que a morfologia dos copolímeros foram diferentes, indicando que a porosidade pode ser um parâmetro que influencia de maneira inversa na estabilidade térmica dos copolímeros.

Provavelmente, o tipo de degradação térmica ocorrida nos copolímeros sintetizados neste trabalho, deve ser similar as degradações presentes no copolímero MAM/DVB (FIG 4.16). O monômero MAM deve se fragmentar em temperatura mais baixa (aproximadamente 290°C), seguida do monômero estireno (em aproximadamente 420°C), por último o DVB (em aproximadamente 485°C) pela quebra dos dois pontos de reticulação.

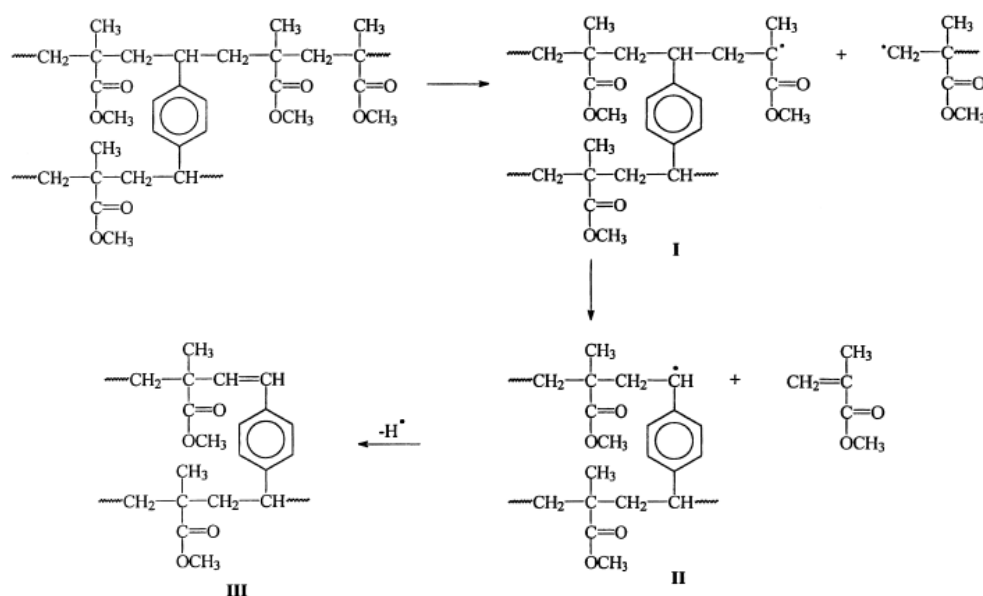


FIG 4.16 Mecanismo de degradação do copolímero MAM/DVB
Fonte: UHL *et al*, 2001

4.8 ENSAIOS DE EXTRAÇÃO

As soluções padrões foram preparadas empregando diferentes analitos: 2-cloro-fenol (2-CF), 2-nitro-fenol (2-NF), 4-cloro-fenol (4-CF), 4-nitro-fenol (4-NF), 2-hidróxi-fenol (CT) e 2,4-dicloro-fenol (2,4-DCF). Os comprimentos de onda e a curva de calibração padrão utilizada para cada extração encontram-se no apêndice desta dissertação. Em seguida foram avaliados diferentes parâmetros no processo: influência do tempo de contato, concentração inicial do analito, pH, avaliação dos

substituintes nos derivados fenólicos e ensaio em coluna, os quais serão discutidos a seguir.

4.8.1 EFEITO DO TEMPO DE CONTATO

A avaliação da influência do tempo de contato foi conduzida empregando tempos de 1, 2, 3, 5 e 24 h, sendo empregado inicialmente 2-CF como analito. Esta etapa teve como objetivo determinar o tempo necessário para o sistema atingir o equilíbrio. Os resultados encontram-se na TAB 4.12.

TAB 4.12 Avaliação do tempo de contato para extração do 2-CF

Hora	% Remoção			
	EST/DVB-90H	20M-90H	50M-90H	80M-90H
1	0,1	59	58	8
2	0,1	68	70	13
3	0,2	72	72	21
5	0,2	72	72	22
24	0,8	81	85	52

0,2 g de copolímero em 20 mL de solução do fenol (50 ppm)

A partir da FIG 4.17 foi constatado que copolímero EST/DVB-90H possui um percentual de remoção praticamente constante para todo o tempo em que o copolímero permaneceu em contato com o analito. Os copolímeros que tiveram em sua estrutura a incorporação do MAM, tais como: 20M-90H, 50M-90H e 80M-90H apresentaram um aumento no percentual de remoção com o tempo.

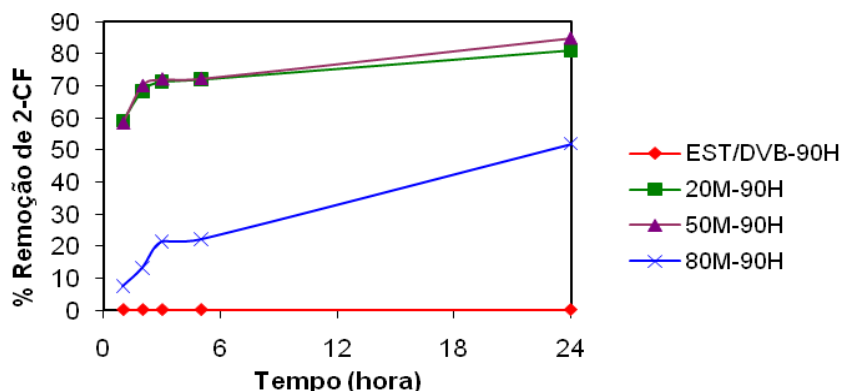


FIG 4.17 Curvas de extração com influência do tempo de contato – analito 2-CF

Os resultados de extração indicam que em 24 h de contato foram obtidos valores mais eficientes. Apesar dos copolímeros não terem atingido um equilíbrio, foi adotado o valor de 3 horas para os ensaios de remoção do analito. O tempo de contato de 5 horas não foi estudado por ser muito próximo ao valor de extração de 3 horas (em geral, a diferença foi menor que 1%).

A maior eficiência do copolímero 80M-90H (52%) pode estar relacionada com a macroporosidade deste material. Neste caso um tempo de contato de 24 horas permitiu uma melhor difusão do analito através da rede polimérica do material de maior diâmetro de poro (3667 Å). Assim sendo, foi possível que alguns sítios internos pudessem ser alcançados.

Os melhores resultados de extração alcançada nas condições investigadas podem ser atribuídos aos copolímeros 20M-90H e 50M-90H, os quais apresentaram a mesma eficiência no processo (72%). Os melhores resultados destes copolímeros podem ser atribuídos a dois fatores distintos: a) característica morfológica – maior área superficial; b) maior número de interações π - π . Além disso, a diferença do teor de anel aromático, neste caso, não deve ser suficiente para causar um aumento significativo da remoção pelo copolímero 20M-90H.

A eficiência de extração do copolímero 80M-90H foi menor que a dos copolímeros 20M-90H e 50M-90H. O copolímero 80M-90H foi mais eficiente que o copolímero EST/DVB-90H. A incorporação do monômero MAM nos materiais contribuiu na formação de um copolímero de caráter mais polar que o EST/DVB-90H, resultando em uma melhor interação com o analito fenólico (HUCK, 2000, FONTANALS, 2007).

4.8.2 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO INICIAL

O experimento foi conduzido com 0,2 g de cada copolímero (EST/DVB-90H, 20M-90H, 50M-90H e 80M-90H) e 20 mL de uma solução recém preparada de 2-CF (100 ppm), em contato por 24 horas a agitação e temperatura constantes. Decorrido o tempo de contato, uma alíquota da solução foi retirada e analisada em UV a 275 nm.

De acordo com a FIG 4.18 foi observado que o percentual de remoção foi maior nos experimentos conduzidos com uma concentração de analito de 100 ppm, em detrimento dos mesmos experimentos empregando 50 ppm. Este resultado indica que o copolímero não atingiu seu grau de saturação.

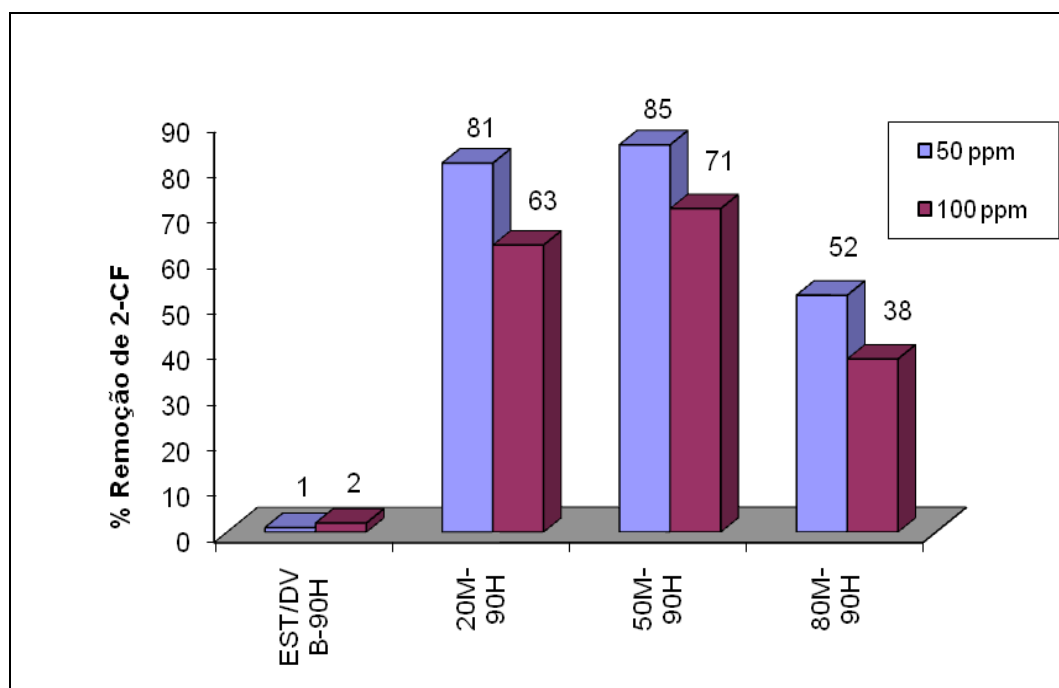


FIG 4.18 Efeito da concentração inicial de 2-CF

4.8.3 INFLUÊNCIA DO pH NA EXTRAÇÃO DO 2-CF E 2-NF

A influência do pH na remoção de 2-CF e 2-NF foi investigada empregando valores de pH de 3, 6, 8 e 10. Neste processo foi empregado 0,2 g de copolímero e 20 mL de uma solução aquosa dos fenóis (50 ppm), sendo estes ensaios conduzidos a 30 °C por 3 h (FIG 4.19). A eficiência de extração foi avaliada a partir da absorção da solução empregando a técnica de UV, sendo a concentração determinada através da curva de calibração de cada analito (ver apêndice).

Foi observado ao longo do ensaio que houve um deslocamento do máximo de absorção para maior comprimento de onda ($\lambda = 295$ nm (2-CF) e 415 nm (2-NF)) nas soluções empregando pH básico (8 e 10) promovendo o aparecimento de uma coloração amarelo escuro. Este fato pode estar associado a formação de íons fenolatos. Em pH 3 não houve mudança da absorbância do analito, sendo idêntica a pH 6 ($\lambda = 275$ nm (2-CF) e 280 nm (2-NF), ver apêndice).

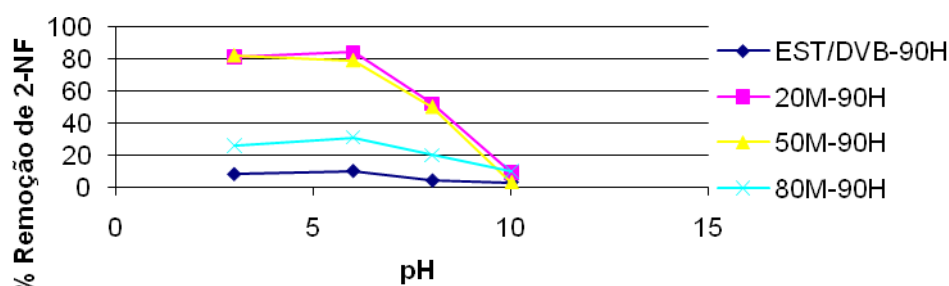
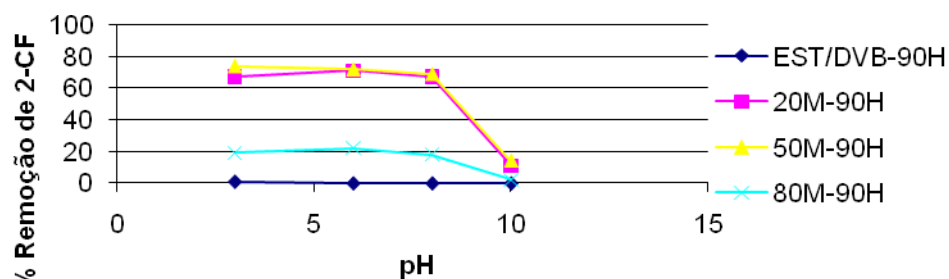


FIG 4.19 Efeito do pH na extração de 2-cloro-fenol e 2-nitro-fenol

De maneira geral, percebe-se que os copolímeros possuem boa extração em pH ácido (3 e 6), sendo em pH básico (8 e 10) sua extração menos eficiente. Este fato pode ser constatado em ambos os ensaios com os dois diferentes analitos empregados. Tais valores de extração podem ser observados na TAB 4.13.

TAB 4.13 Efeito do pH na remoção de fenóis pelos copolímeros

pH	% Remoção							
	EST/DVB-90H		20M-90H		50M-90H		80M-90H	
	2-CF	2-NF	2-CF	2-NF	2-CF	2-NF	2-CF	2-NF
3	1	8	67	81	74	82	19	26
6	0	10	71	84	72	79	22	31
8	0	4	67	52	69	50	18	20
10	0	3	11	9	14	3	2	10

Tendo em vista que a hidrólise do copolímero nas condições dos ensaios de extração foi descartada (NISSEN, 2004), é possível que a perda de eficiência possa estar relacionada com alguns aspectos estruturais: a) A ausência de interações do

tipo ligação de hidrogênio, consequência da formação de íons fenolato; b) Uma eventual maior solubilidade dos diferentes íons fenolato, dificultando assim sua extração (KAO *et al*, 2000, SNOEYINK & MÚRIN 1969).

4.8.4 AVALIAÇÃO DAS EXTRAÇÕES DOS DERIVADOS FENÓLICOS

Nesta etapa foram realizadas as extrações dos derivados fenólicos: 2-CF, 4-CF, 2-NF, 4-NF, 2,4-DCF e CT a fim de avaliar o efeito dos diferentes grupos funcionais e dos padrões de substituição (*orto* ou *para*) do analito no processo extrativo.

Os ensaios empregaram os copolímeros mais eficientes (20M-90H e 50M-90H) dos experimentos anteriormente reportados. O resultado final de extração foi obtido a partir da média do valor das triplicatas. Algumas propriedades associadas aos derivados fenólicos utilizados nesta dissertação são apresentadas na TAB 4.14.

TAB 4.14 Propriedades físicas dos fenóis em estudo

Fenóis	Peso Molecular (g/mol)	Solubilidade (g/L a 25 °C)	pKa
2-NF	139,1	2,1	7,23
2,4-DCF	163,0	4,9	7,90
4-NF	139,1	13,3	7,15
2-CF	128,6	20	8,56
4-CF	128,6	28	9,41
CT	110,1	311	9,34 e 12,6

Fonte: Handbook, 2007.

As extrações em geral podem ser observadas na FIG 4.20.

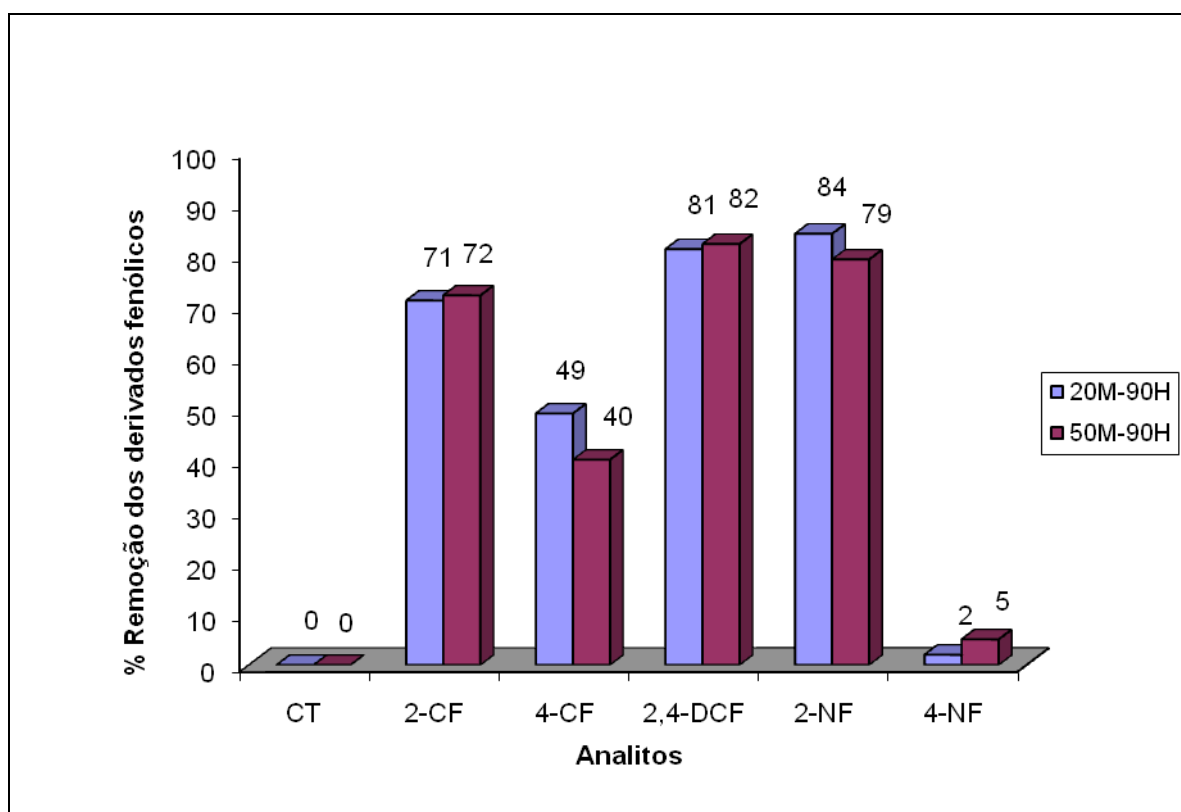


FIG 4.20 Remoção dos derivados fenólicos empregando os copolímeros 20M-90H e 50M-90H

Os dados físicos de cada analito podem ser inicialmente empregados para justificar o comportamento destes no processo de extração. Analisando o grau de solubilidade destes derivados é possível propor que quanto maior for sua solubilidade em água, menor será o valor de remoção do analito. Assim sendo, é possível compreender a baixa eficiência de extração do 2-hidróxi-fenol (CT) em detrimento do melhor resultado obtido para o 2-NF.

A partir da análise do padrão de substituição, foi observado que os analitos 4-CF e 4-NF (substituições *para*) foram removidos com menor eficiência quando comparados com 2-CF e 2-NF (substituições *orto*).

A literatura propõe que grupos retiradores de elétrons aumentam as interações $\pi-\pi$ pela redução da densidade eletrônica dos elétrons π , diminuindo as interações eletrostáticas repulsivas entre os anéis aromáticos (COZZI *et al*, 1993; LIU *et al*, 2010). Assim sendo, a melhor eficiência de extração observada para 2-NF>2-CF poderia estar associada a diferença de densidade eletrônica do anel aromático.

Além da diminuição da densidade eletrônica do anel, outro fator, que poderia influenciar seria a formação de dipolos no anel fornecendo um sistema polarizado.

Tal efeito seria diretamente influenciado pela natureza do efeito indutivo / ressonância dos grupos funcionais exercido sobre o anel aromático. Neste aspecto poderia ser esperado que anéis *orto* substituídos possuam um dipolo mais acentuado que os substituídos na posição *para* considerando dentro de um mesmo padrão de substituição (HUNTER & SANDERS, 1990).

Finalmente, o alto grau de remoção do analito 2,4-DCF pode estar associado com sua hidrofobicidade, baixa solubilidade e uma eventual polarização do sistema aromático favorecendo interações $\pi-\pi$.

4.8.5 ENSAIO PRELIMINAR EM COLUNA

O ensaio preliminar em coluna avaliou a capacidade de remoção do copolímero quando empregado um sistema com leito fixo e sem agitação. Para este experimento, foram utilizados 0,2 g do copolímero 50M-90H e 20 mL da solução de 2-CF a 50 ppm. O copolímero ocupou uma altura de 4,5 cm de uma coluna de 0,6 cm de diâmetro e 8 cm de altura.

Os resultados apresentados na TAB 4.15, indicam um aumento da capacidade de remoção / tempo quando comparada aos ensaios empregando sistema batelada. Uma possível explicação pode estar associada com o fato de que no sistema de leito fixo a solução de 2-CF permeia por todo conteúdo de copolímero presente na coluna, enquanto que os experimentos realizados em batelada promovem um menor grau de interação entre o analito e o copolímero.

TAB 4.15 Extração de 2-CF pelo copolímero 50M-90H empregando coluna

Tempo (minutos)	Remoção (%)
20	37
40	58
60	70

0,2g de 50M-90H / 20 mL de solução 2-CF - 50 ppm.

Em geral, o ensaio em coluna reduziu o tempo de remoção para 1 hora de contato apresentando a mesma eficiência do ensaio realizado em sistema batelada por 2 horas.

5 CONCLUSÃO

1) Foram sintetizados (78-85%) quatro copolímeros tendo como constituintes: metacrilato de metila, estireno e divinil-benzeno. Foi observado que maiores percentuais de MAM influenciaram na heterogeneidade do copolímero final;

2) Os copolímeros com monômero hidrofílico – metacrilato de metila (20M-90H, 50M-90H e 80M-90H) apresentaram uma extração acentuada quando comparados com EST/DVB-90H. Sendo obtidas remoções de 80% para os derivados fenólicos 2,4-DCF e 2-NF;

3) Os ensaios de remoção indicam que o processo extrativo envolve predominantemente mecanismos por interações $\pi-\pi$;

4) O aumento do teor de MAM no copolímero diminuiu a estabilidade térmica do material;

5) A menor eficiência de extração do copolímero com maior teor de MAM (80M-90H) na extração de 2-CF e 2-NF, pode estar associada com a redução do percentual de anel aromático na matriz;

6) As interações $\pi-\pi$ podem ser influenciadas pela natureza e disposição dos grupos funcionais no anel, bem como efeitos de ressonância e indutivo. O processo extrativo foi influenciado pelo pH, solubilidade do analito e possivelmente pelo grau de solvatação dos derivados fenólicos;

7) O ensaio em coluna apresentou resultados mais eficientes do que aquele conduzido em sistema batelada;

8) Todos os diferentes procedimentos adotados objetivando a modificação química de ésteres presentes no copolímero não tiveram êxito. Este resultado pode estar associado com o grau de reticulação empregado, bem como com a hidrofobicidade agregada ao material.

Sugestões: Trabalhar na síntese e modificação de materiais à base de MAM (90-95% mol) e DVB (5-10% mol), utilizando as reações de modificações químicas propostas nesta Dissertação. E avaliar os diferentes tipos de interações exercidas pelos grupos funcionais inseridos na matriz a partir das extrações dos derivados fenólicos, propondo assim um mecanismo preferencial de remoção dos fenóis.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAMS, I.M., MILLAR, J.R. A history of the origin and development of macroporous ion-exchange resins. **Reactive & Functional Polymers** 35, p. 7-22. 1997.
- ANA. Agência Nacional de Águas. A evolução da gestão dos recursos hídricos no Brasil. **Edição Comemorativa do Dia Mundial das Águas**. Brasília: Agência Nacional de Águas, 2002.
- ANA, Agência Nacional de Águas. Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil 2009. **Edição online**. Brasília. Agência Nacional de Águas, 2009.
- BAI, X., LIU, B., YAN, J. Adsorption behavior of water-wettable hydrophobic porous resins based on divinylbenzene and methyl acrylate. **Reactive & Functional Polymers**, 63, p. 43-53, 2005.
- BALAKRISHNAN, T. & RAJENDRAN, V., Polymer supported reagents. III. Kinetic study of synthesizing n-octylacetate using insoluble titanium tetrachloride, **Journal of Applied Polymer Science**, 78 (12), p.2075-2080, 2000.
- BARTKOWIAK, D.J., KOLARZ, B.N. Gold sorption on weak base anion exchangers with aminoguanidyl groups. **European Polymer Journal**. 38 (11), p. 2239. 2002.
- BORGUETTI, N.R.B.; BORGUETTI, J.R.; FILHO, E.F.R. **O Aquífero Guarani**. 2004, Curitiba, p. 214.
- BRANDUP, J.; Immergut, E. H.; GRULKE, E. A. **Polymer Handbook**, 4^a ed., New York: John Wiley, 1999
- BRUZZONIT, M. C., SARZANINI, C., MENTASTI, E., Preconcentration of contaminants in water analysis, **Journal of Chromatography A**, 902, p. 289-309, 2000
- 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.
- CARDOSO, A.M.; LUCAS, E.F. Influência das condições reacionais nas características de copolímeros de metacrilato de metila e divinil-benzeno obtidos por polimerização em suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** 14, p. 201-205. 2004.
- CLARISSE, M. D., AMORIM, M. C., LUCAS, E. F. Despoluição ambiental: uso de polímeros na remoção de metais pesados. **Revista de Química Industrial**. 715, p. 16, 1999.

- COUTINHO, F.B.M.; APONTE, M.L.; BARBOSA, C.C.R. Resinas sulfônicas: síntese, caracterização e avaliação em reações de alquilação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia** 13 (3), p. 141. 2003.
- COZZI, F., CINQUINI, M., ANNUZIATA, R., SIEGEL, J. S. Dominance of polar/ π over charge-transfer effects in stacked phenyl interactions. **Journal of American Chemical Society**. 115, p. 5330-5331, 1993.
- DENIZLI, A., OKAN, G., UÇAR, M. Dye-affinity microbeads for removal of phenols and nitrophenols from aquatic systems. **Journal of Applied Polymer Science**. 83, p. 2411-2418, 2002.
- DOWDING, P. J. & VINCENT, B., Suspension polymerization to form polymer beads, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 161, p.259-269, 2000
- 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.
- EPA. Environmental Protection Agency, Sampling and Analysis Procedure for Screening of Priority Pollutants, Environment Monitoring and Support Laboratory, Cunnunati, Ohio, USA, 1997.
- ESCOLA Revista, **Meio Ambiente: conhecer para preservar**. São Paulo. Ed. Abril. Dezembro, p. 1-A. 2003.
- FERROUD, C., GODART, M., UNG, S., BORDERIES, H., GUY, A. Microwaves-assisted solvent free synthesis of N-acetamides by amidation or aminolysis. **Tetrahedron Letters**. 49, p. 3004-3006. 2008.
- 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, 2005.
- 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.
- GRADY, C. P. L.; DAIGGER, G. T.; LIM, H. C. **Classification of biochemical operations in: Biological Wastewater Treatment**. 2th ed. Inc. New York: Ed. Marcel Dekker, 1999.
- GRIFFITH, D., ZANGRANDO, E., ALESSIO, E., MARMION, C. A novel ruthenium nitrosyl complex which also contains a free NO-donor moiety. **Inorganica Chimica Acta**. 357, p. 3770-3774. 2004.
- HILDEBRAND, J. H., SCOTT, R. L. **Solubility of none-electrolytes**. 3rd ed. Reinhold. 1950.

- HO, C. Y., STROBEL, E., RALBOVSKY, J., GALEMO Jr, R. A. Improved solution and solid-phase preparation of hydroxamic acids from esters. **The Journal of organic chemistry**. 70 (12), p. 4873-4875. 2005.
- HAGHIGHI PODEH, M. R., BHATTACHARYA, S. K., QU, M. Effects of nitrophenols on acetate utilizing methanogenic systems. **Water Research**. 29 (2), p. 391-399, 1995
- HUCK, C.W.; BONN, G.K. Recent developments in polymer-based sorbents for solid-phase extraction. **Journal of Chromatography A** 885, p. 51-72. 2000.
- HUNTER, C. A., SANDERS, J. K. M. The nature of π - π interactions. **Journal of American Chemical Society**. 112, p. 5525-5534, 1990.
- IAYADENE, F.; GUETTA, H.; BENCHEIKH, A. *et al.* Structure and properties os styrene-divinylbenzene-methylmethacrylate as third comonomer. **European Polymer Journal** 34 (2), p. 219-223, 1997.
- INEA, Instituto Estadual do Ambiente, disponível em: www.inea.rj.gov.br, acessado no dia 30 de abril de 2010.
- 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.
- KAO, P., TZENG, J., HUANG, T. Removal of chlorophenols from aqueous solution by fly ash. **Journal of Hazardous Materials**. 76, p. 237-249, 2000.
- KÜÇÜK, I.; KUYULU, A.; OKAY, O. Effect of diluents on the porous structure of crosslinked poly(methylmethacrylate) beads. **Polymer Bulletin** 4, p. 511. 1995.
- KULEYIN, A. Removal of phenol and 4-chlorophenol by surfactant-modified natural zeolite. **Journal of Hazardous Materials**. 144, p. 307-315, 2007.
- KUMAR, A., KUMAR, Sh., KUMAR, S. Adsorption of resorcinol and catechol on granular activated carbon: equilibrium and kinetics, **Carbon** 41, p. 3015-3025. 2003.
- KUMARAN, P., PARUCHURI, Y.L. Kinetics of phenol biotransformation. **Water Research**. 31, p. 11-22. 1997.
- LEE, T.S., HONG. S.I. Synthesis and metal binding behavior of hydroxamic acid resins from poly(ethyl acrylate) crosslinked with divinylbenzene and hydrophilic crosslinking agent. **Journal of Polymer Science: Part A**. 79, p. 203. 1995.
- 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.

- LEVCHIK, G. F., SI, K., LEVCHIK, S. V. *et al.* A. The correlation between cross-linking and thermal stability: cross-linked polystyrenes and polymethacrylates. **Polymer Degradation and Stability**. 65, p. 395-403, 1999.
- LI, H., XU, M., SHI, Z., HE, B. Isotherm analysis of phenol adsorption on polymeric adsorbents from nonaqueous solution. **Journal of Colloid and Interface Science**. 271 (1), p. 47-54. 2004.
- 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, 2001.
- LIDE, D. R. **Handbook of chemistry and physics**. CRC. Ed 87. 20007.
- LIU, Q., ZHENG, T., WANG, P., JIANG, J., LI, N. Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers. **Chemical Engineering Journal**. 157, p. 348-356, 2010.
- LUA, A. C., JIA, Q. Adsorption of phenol by oil-palm-shell activated carbons in a fixed bed. **Chemical Engineering Journal**. 150, p. 455-461, 2009.
- MACEDO, J.A.B. **Introdução a Química Ambiental – Química, Meio Ambiente e Sociedade**, 1. ed, Juiz de Fora - MG, Editora Jorge Macêdo, 2002.
- MANO, E.B. **Introdução a polímeros**, Rio de Janeiro: Editora Edgard Blücher, 1986.
- MASQUÉ, N.; GALIÀ, M.; MARCÉ, R.M.; BORRULL, F., Chemically modified polymeric resin used as sorbent in a solid-phase extraction process to determine phenolic compounds in water, **Journal of Chromatographia A**, 771, p. 55-61, 1997a.
- MASQUÉ, N.; GALIÀ, M.; MARCÉ, R. M.; BORRULL, F., New chemicaly modified polymeric resin for solid-phase extraction of pesticides and phenolic compounds from water, **Journal of Chromatography A**, 803, p.147-155, 1998.
- MURAKAMI, T. N., FUKUSHIMA, Y., HIRANO, Y. *et al.* Surface modification of polystyrene and poly(methylmethacrylate) by active oxygen treatment. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. 29, p. 171-179, 2003.
- NEJAD, M. H., FERRARI, P., PENNINI, G., CECCHIN, G. Ethylene homo- and copolymerization over $MgCl_2$ - $TiCl_4$ catalysts: Polymerization kinetics and polymer particle morphology. **Journal of Applied Polymer Science**. 108 (5), p. 3388-3402, 2008.
- NISSEN, M. H. N. **Preparação de Resinas Porosas à Base de Metacrilato de Metila para Extração de Íons Cobre**. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto Militar de Engenharia. 2004

- OKAY, O. Macroporous copolymer networks. **Progress in Polymer Science**. 25, p. 711. 2000.
- OLLIS, W.,D.; DEVLIN, J.,P.; THORPE, J.,E. Studies concerning the antibiotic actinonin. Part V. Synthesis of structural analogues of actinonin by anhydride-ester method. **Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 1**. 9, p. 846-848, 1975.
- PAN, B., PAN, B., ZHANG, W. *et al.* Adsorptive removal of phenol from aqueous phase by using a porous acrylic ester polymer. **Journal of Hazardous Materials**. 157 (15), p. 293-299. 2008.
- RABELO, D., COUTINHO, F. M. B. Porous volume determination of styrene-divinylbenzene copolymers by water uptake measurements. **Polymer Bulletin**. 30 (6), p. 725-728, 1993.
- RABELO, D.; COUTINHO, F.M.B. Structure and properties of styrene divinylbenzene copolymers I. Pure solvent as pore forming agent. **Polymer Bulletin**. 33, p. 479. 1994.
- RADHIKA, M., PALANIVELU, K. Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent – kinetics and isotherm analysis. **Journal of Hazardous Materials B**. 138, p. 116-124, 2006.
- REBOUÇAS, A. C. **Água Doce no Mundo e no Brasil**. Águas Doces no Brasil: Capital Ecológico, Uso e Conservação. 2. ed. São Paulo, Escrituras Editora, p. 703. 2002.
- RIQUEZA, E. C., **Síntese, modificação e avaliação de resinas à base de acrilonitrila, estireno e divinil-benzeno para remoção de cádmio**, Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto militar de Engenharia, 2001
- SCHWEIGERT, N., ALEXANDER, J., ZEHNDER, J., EGGEN, R. Chemical properties of catechols and their molecular modes of toxic action in cells from microorganisms to mammals, **Environmental Microbiology**. 3, p. 81-91. 2001.
- SHIVARAMAN, N.; PANDEY, R. A. Characterization and biodegradation of phenolic wastewater, **Journal Indian Association Environmental Manage**. 27 (1), pp. 12–15. 2000.
- SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2007.
- SEDEREL, W. L., DE JONG, G. J. Styrene-divinylbenzen copolymers construction of porosity in styrene-divinylbenzene matrices. **Journal of Applied Polymer Science**. 17, p. 2835, 1973.
- SNOEYINK, V. L., WEBER Jr., W. J., MARK, H. B. Sorption of phenol and nitrophenol by active carbon. **Environmental Science Technology**. 3, p. 918-

926, 1969.

TEIXEIRA, V.G., COUTINHO, F.M.B., GOMES, A.S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinil-benzeno. **Química Nova**. 24 (6), p. 808. 2001.

UBEROI, V, BATTACHARYA, S. K., Toxicity and degradability of nitrophenols in anaerobic systems. **Water Environment Research**. 69 (2) p. 146, 1997.

UHL, F.M.; LEVCHIK, S.V.; DICK, C. *et al.* The thermal stability of cross-linked polymers: methyl methacrylate with divinyl benzene and styrene with dimethacrylates. **Polymer Degradation and Stability** 71, p. 319-320. 2001.

UNESCO, United Nations Educational Scientific and Cultural Organization. Water in a changing world. **The United Nations World Water Development Report 3**. UNESCO. 2009.

VALENTE, D.T. **Síntese de resinas poliméricas à base de N-óxido de 2-vinilpiridina para remoção de cresóis**. Dissertação (Mestrado em química) – Instituto Militar de Engenharia. 2009.

VAN DEYNSE. **Method for preparing lamotrigine and its intermediate 2,3-dichlorobenzoyl chloride**. WO2007/138075A1. 2007

VARADHARAJ, A., LAHIRI, S., MEYYAPPAN, R., PITCHUMANI, S. Synthesis and performance characteristics of methylmethacrylate-divinylbenzene copolymer-based chelating resin for gallium metal recovery. **J. Chem. Tech. Biotechnology**. 67, p. 149-152, 1996.

VON SPERLING, Marcos. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos - Princípios de Tratamento Biológico de águas Residuárias**. Vol. 1. Belo Horizonte: DESA-UFGM. 1996.

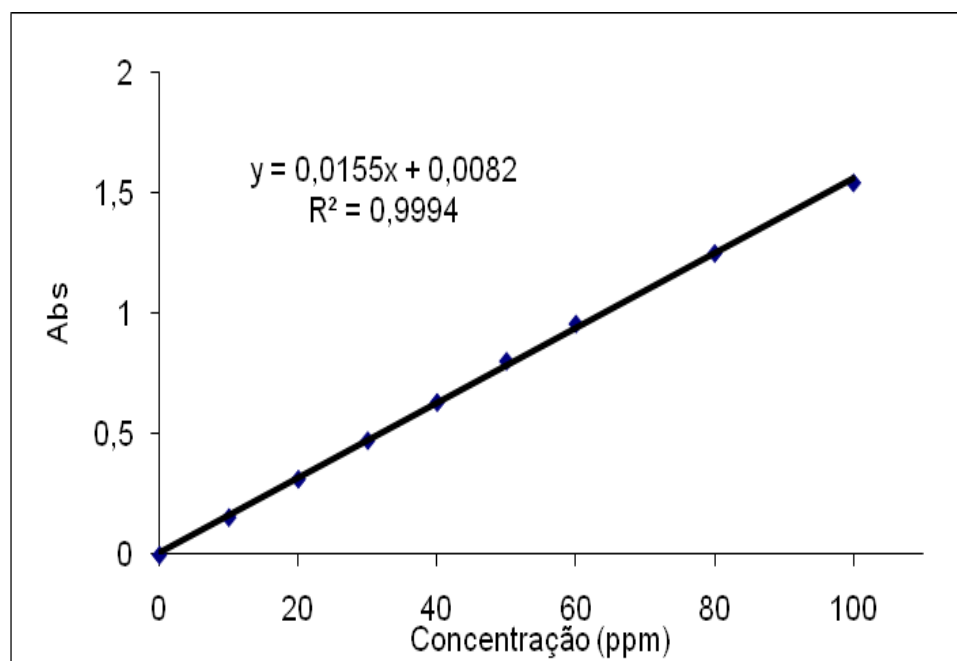
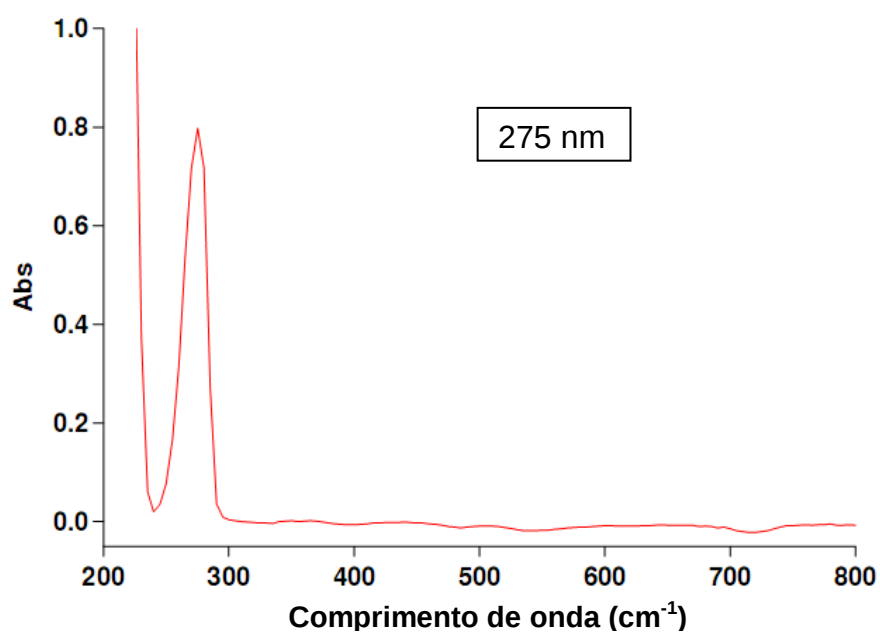
WANG, Y., LIN, S. A Comparison of the Adsorption of Phenolic Compounds from Water in Column Systems Containing XAD Resins and Modified Clay. **Adsorption Science & Technology**. 21 (9), p. 849-861, 2003.

XIE, S., SVEC, F., FRECHET, J. M. J. Porous polymer monoliths: preparation of sorbent materials with high-surface areas and controlled surface chemistry for high-throughput, online, solid-phase extraction of polar organic compounds. **Chem. Materials**. 10, 4072-4078, 1998.

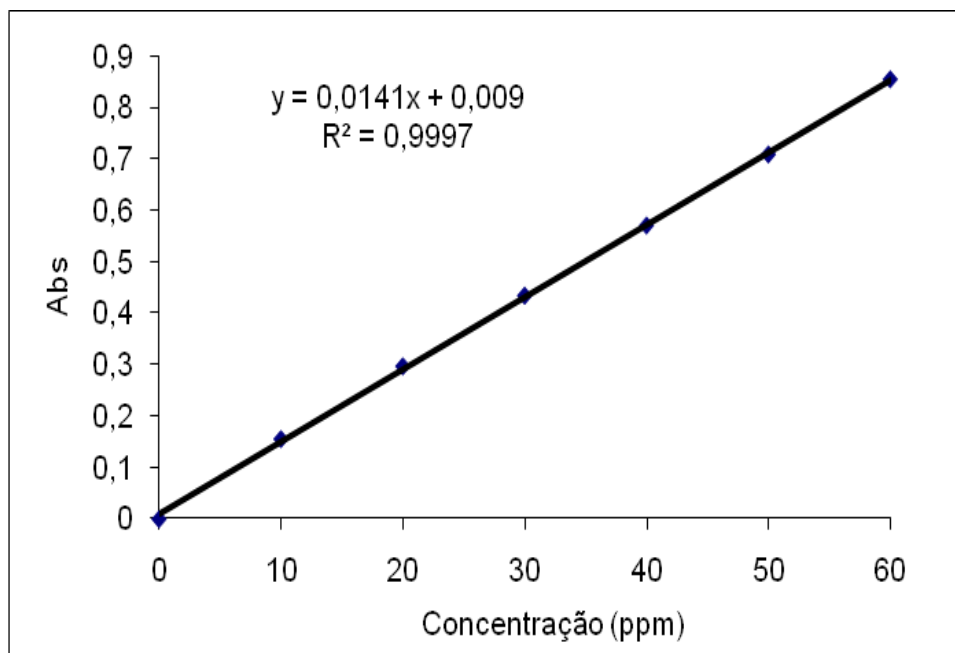
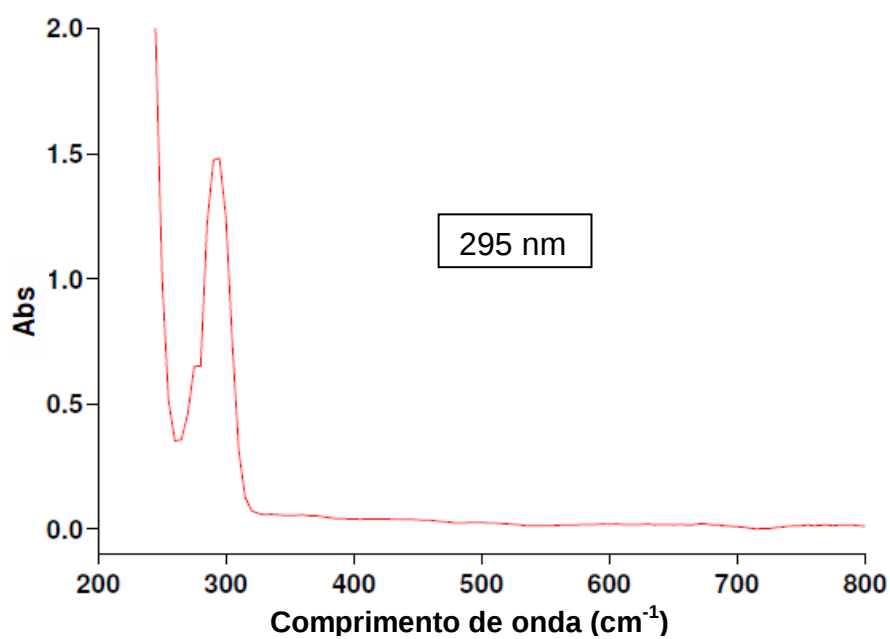
ZENG, X., YU, T., WANG, P. *et al.* Preparation and characterization of polar polymeric adsorbents with high surface area for the removal of phenol from water. **Journal of Hazardous Materials**. 177, p. 773-780, 2010.

7 APÊNDICE

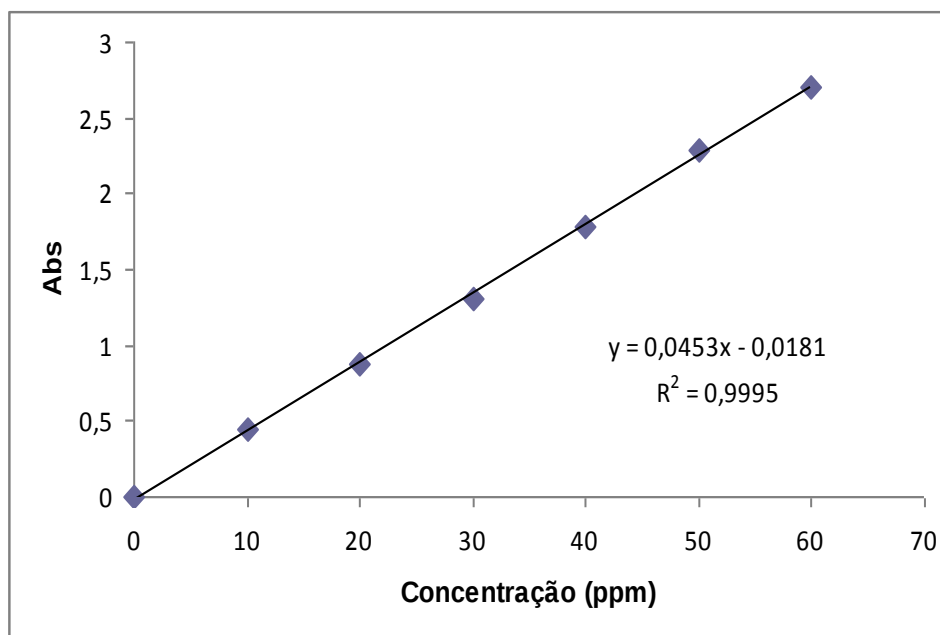
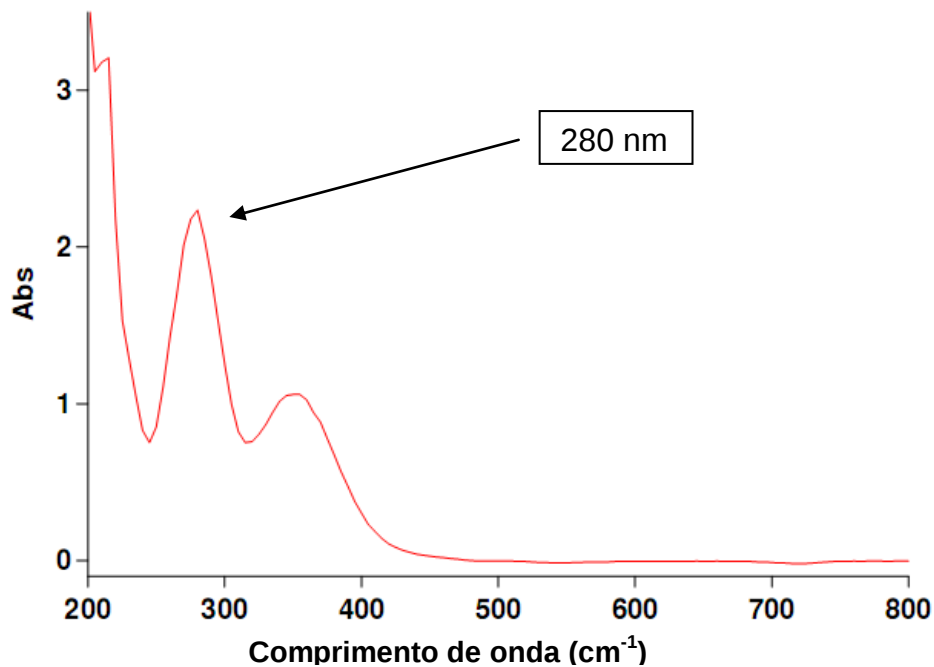
Comprimento de onda utilizado e curva padrão de calibração do 2-cloro-fenol (pH 3, 6)



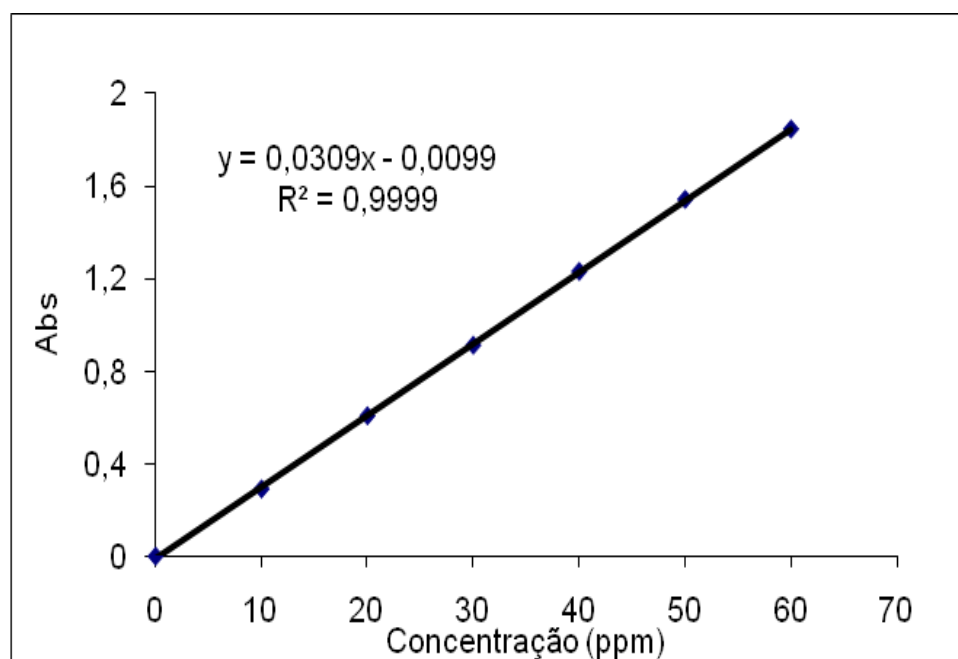
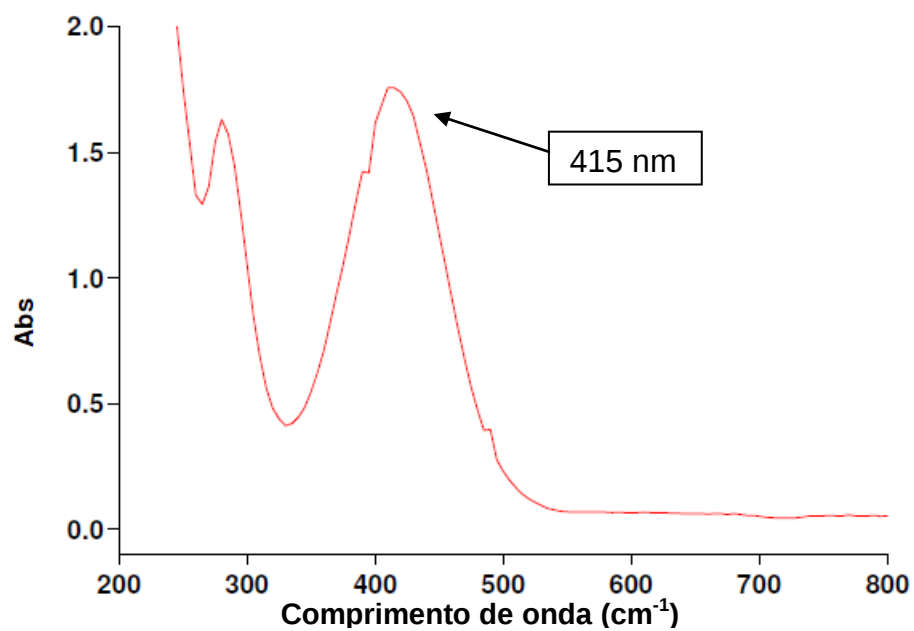
Comprimento de onda utilizado e curva padrão de calibração do 2-cloro-fenol (pH 8 e 10)



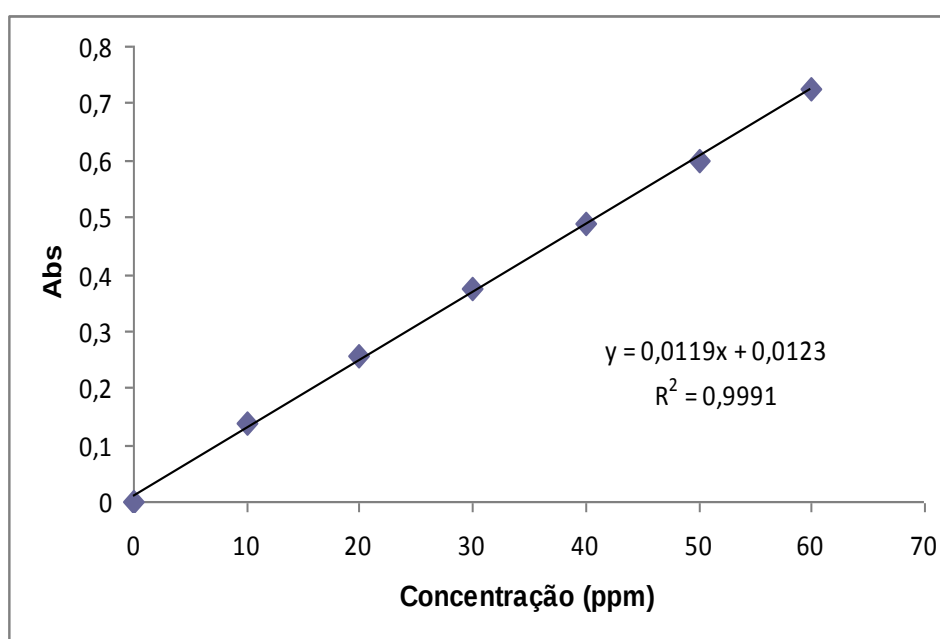
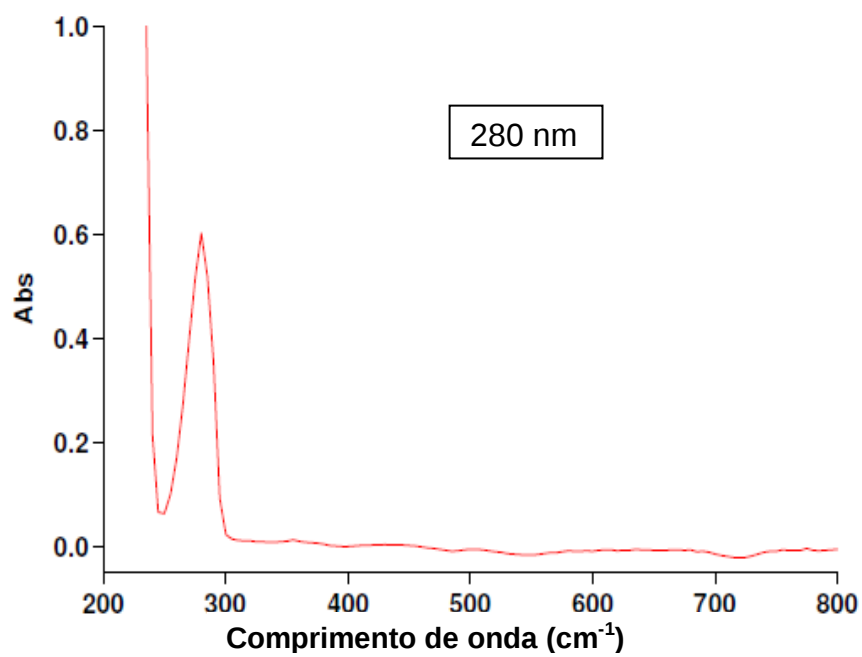
Comprimento de onda utilizado e curva padrão de calibração do 2-nitro-fenol (pH 3 e 6)



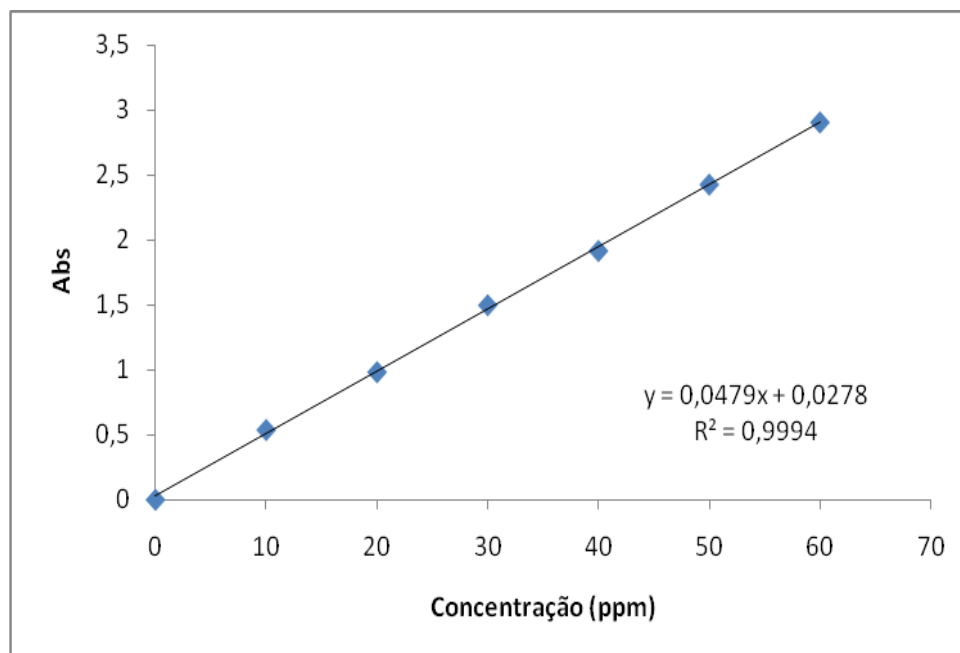
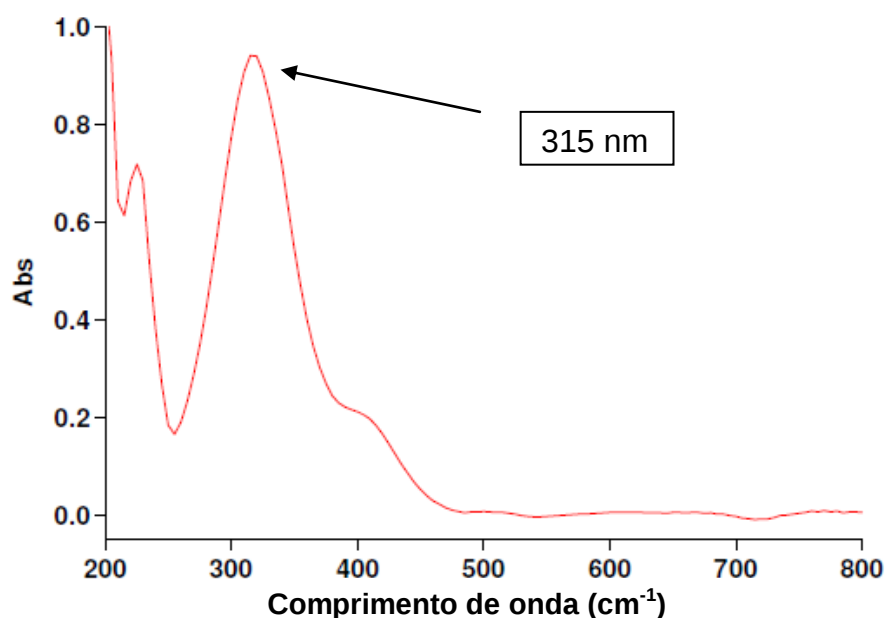
Comprimento de onda utilizado e curva padrão de calibração do 2-nitro-fenol (pH 8 e 10)



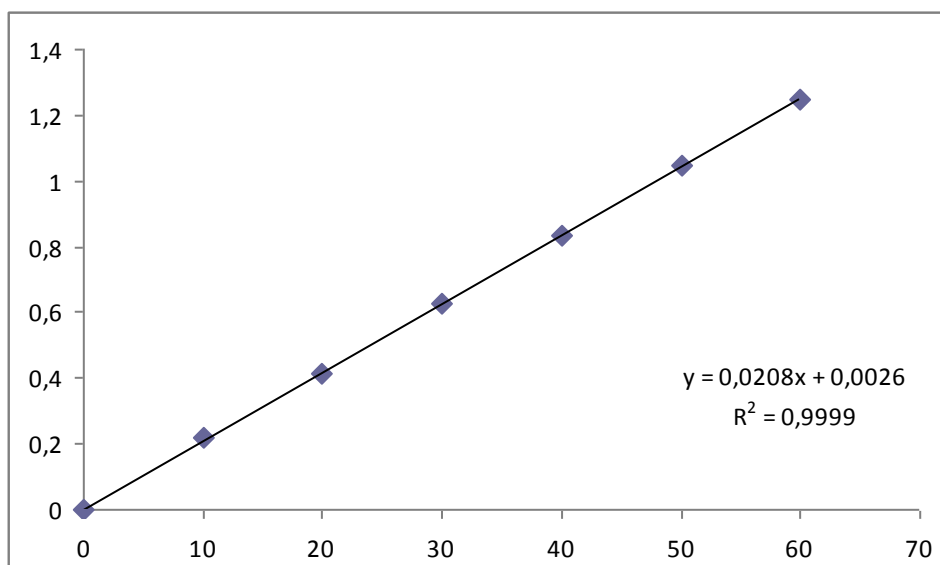
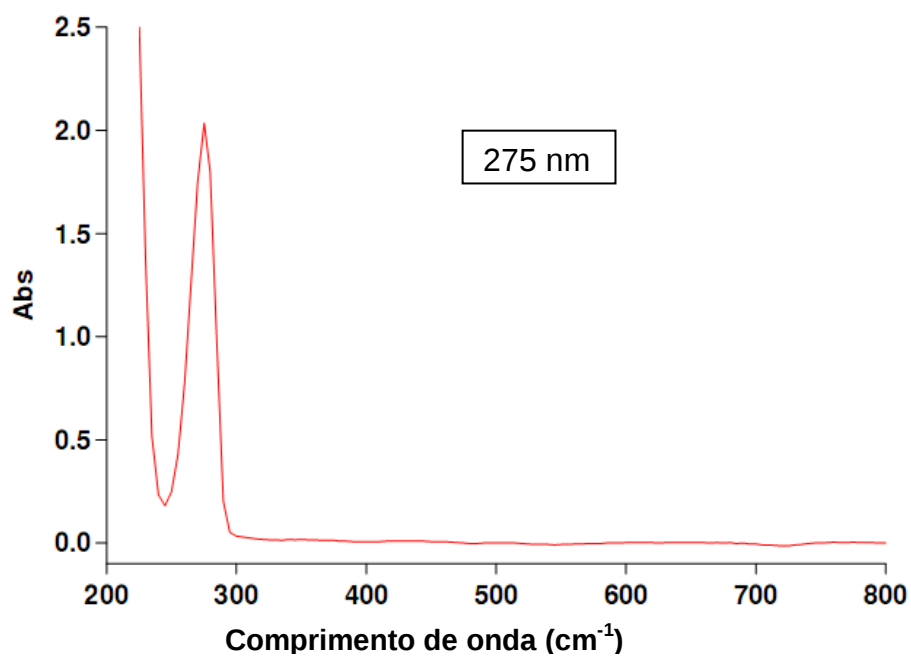
Comprimento de onda utilizado e curva padrão de calibração do 4-cloro-fenol (pH 6)



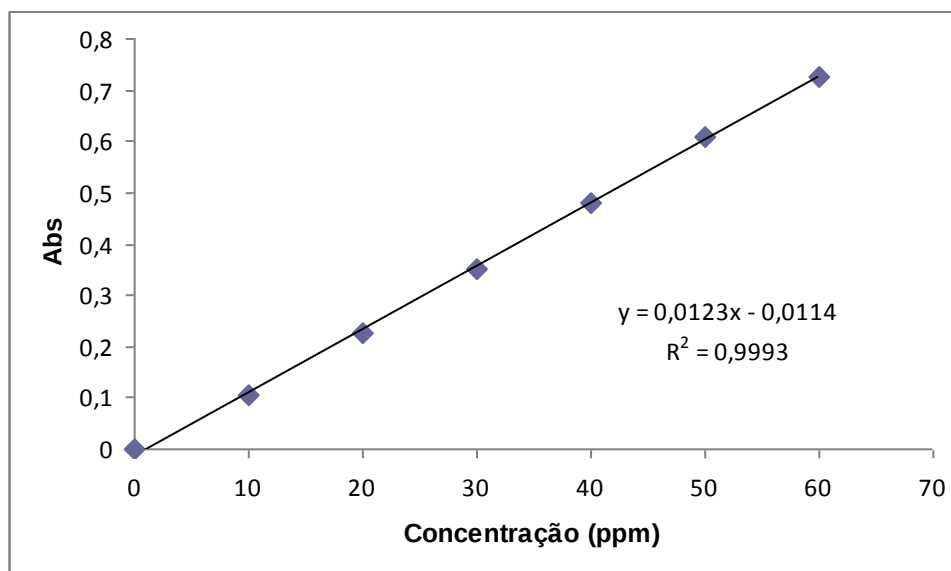
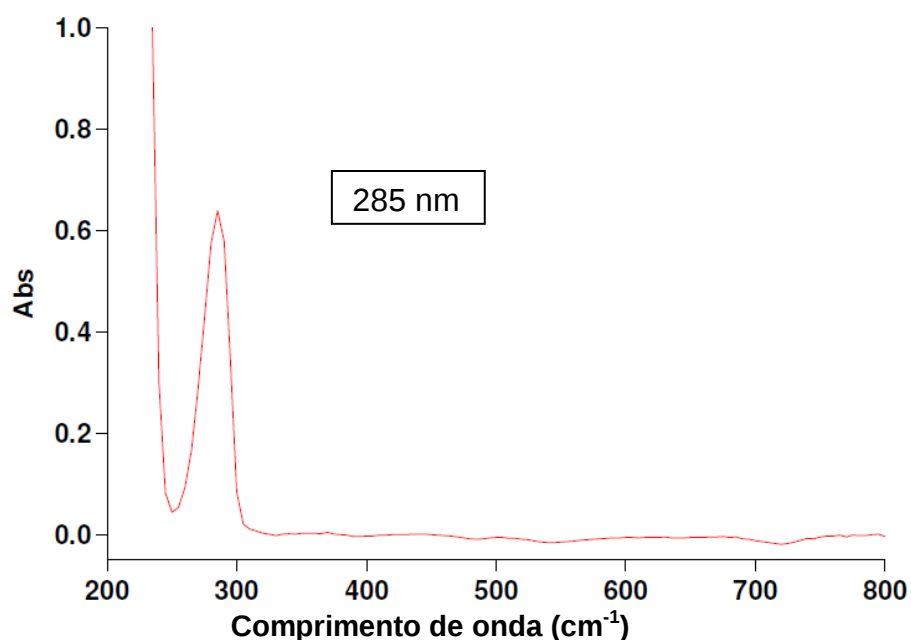
Comprimento de onda utilizado e curva padrão de calibração do 4-nitro-fenol (pH 6)

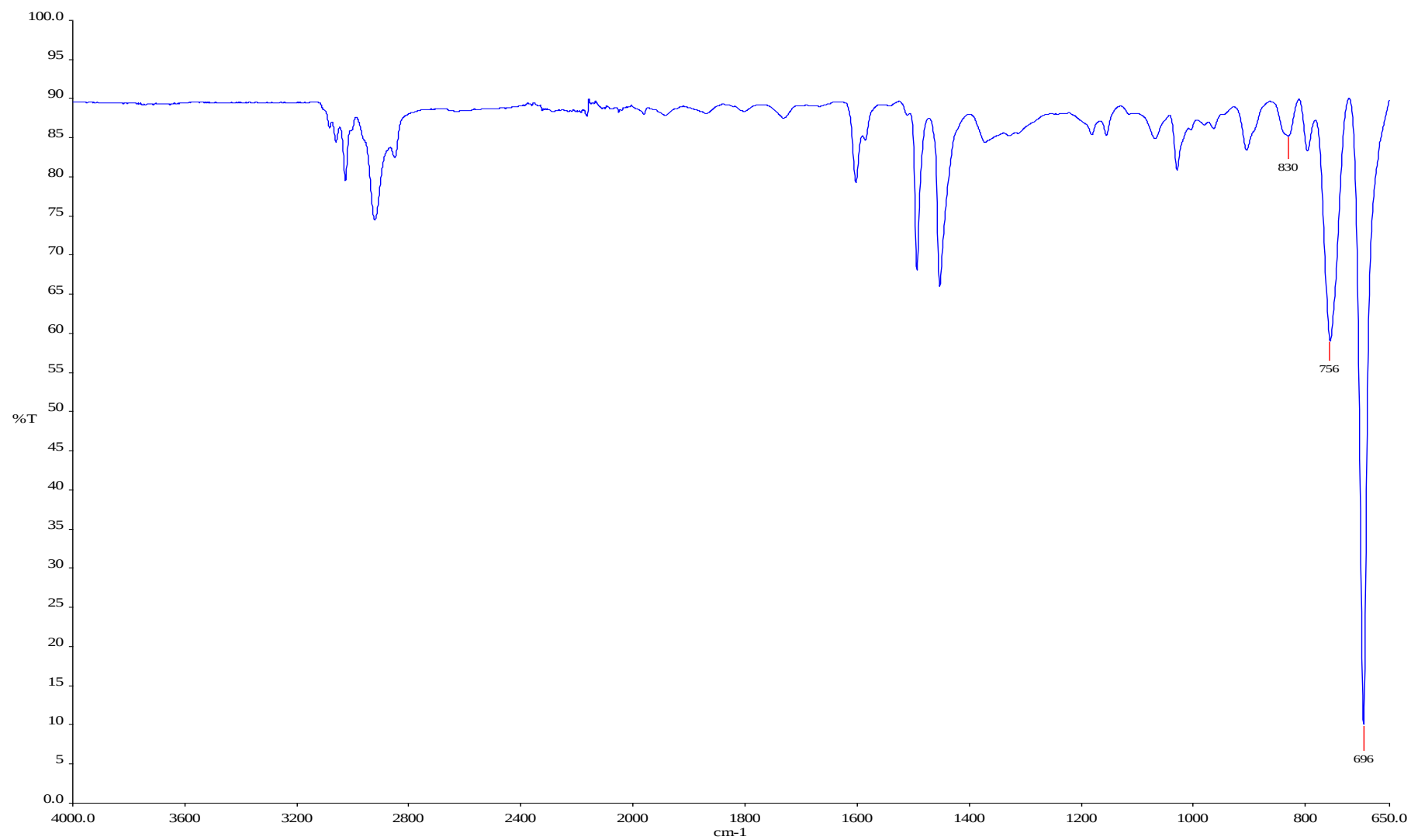


Comprimento de onda utilizado e curva padrão de calibração do catecol (pH 6)

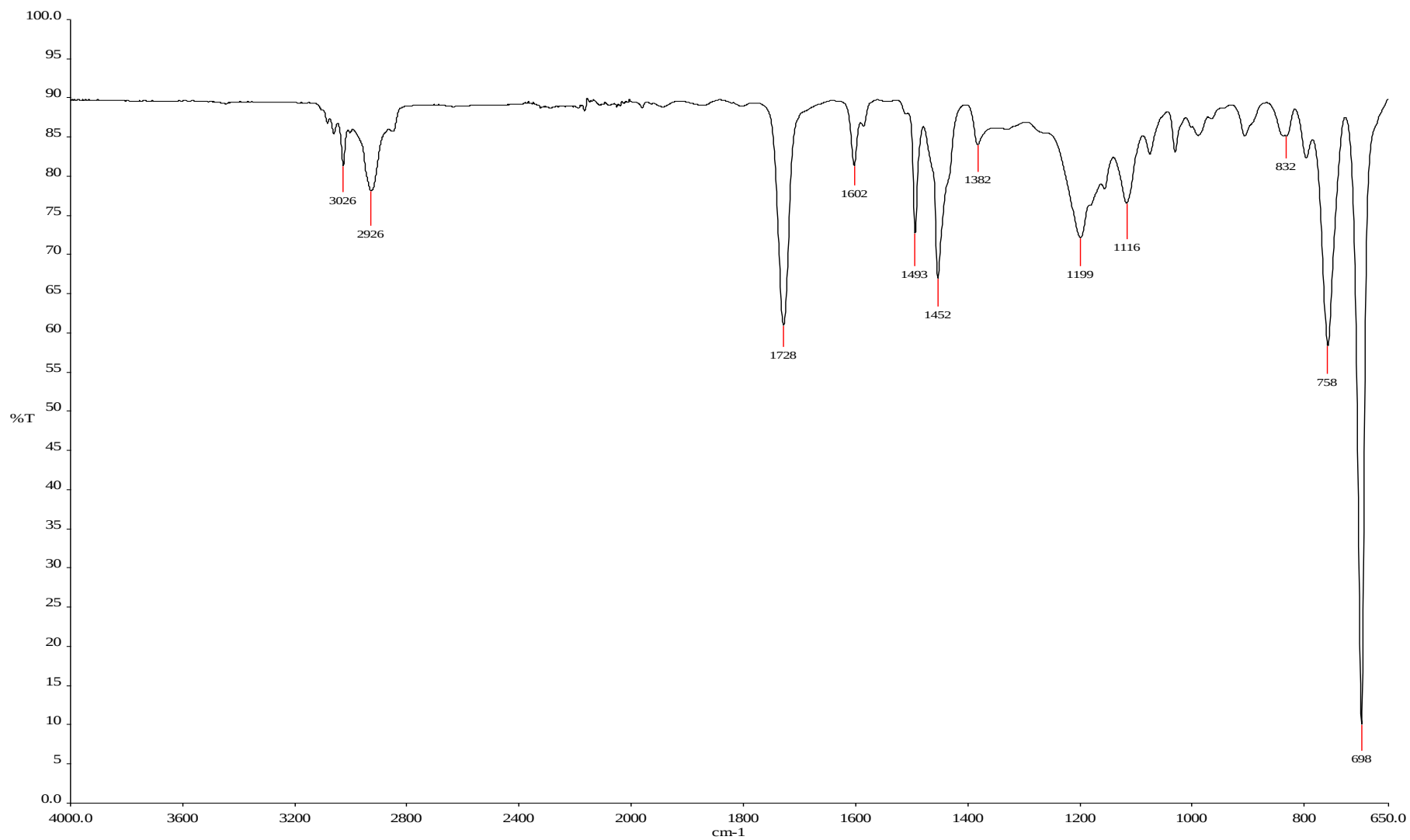


Comprimento de onda utilizado e curva padrão de calibração do 2,4-dicloro-fenol (pH 6)

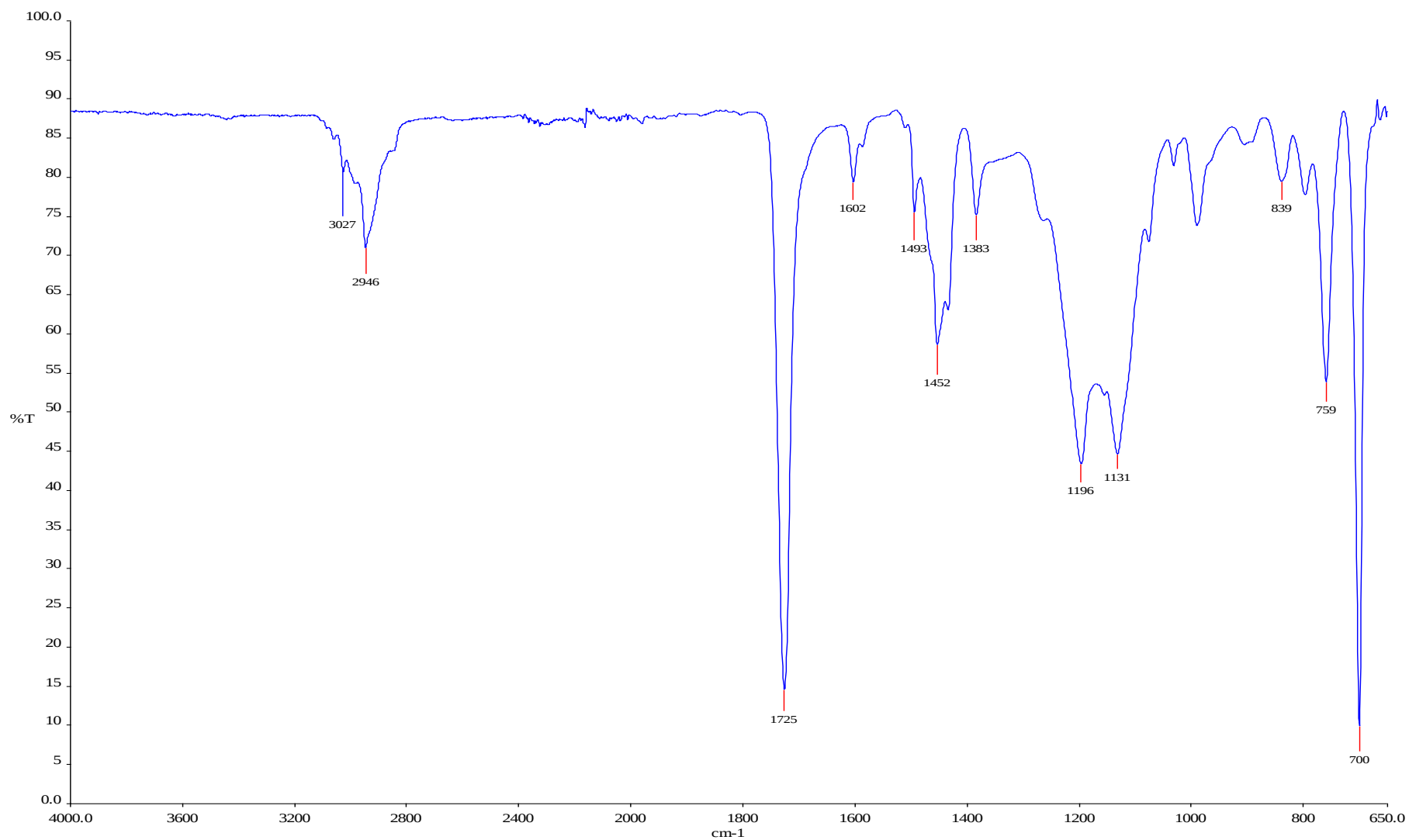




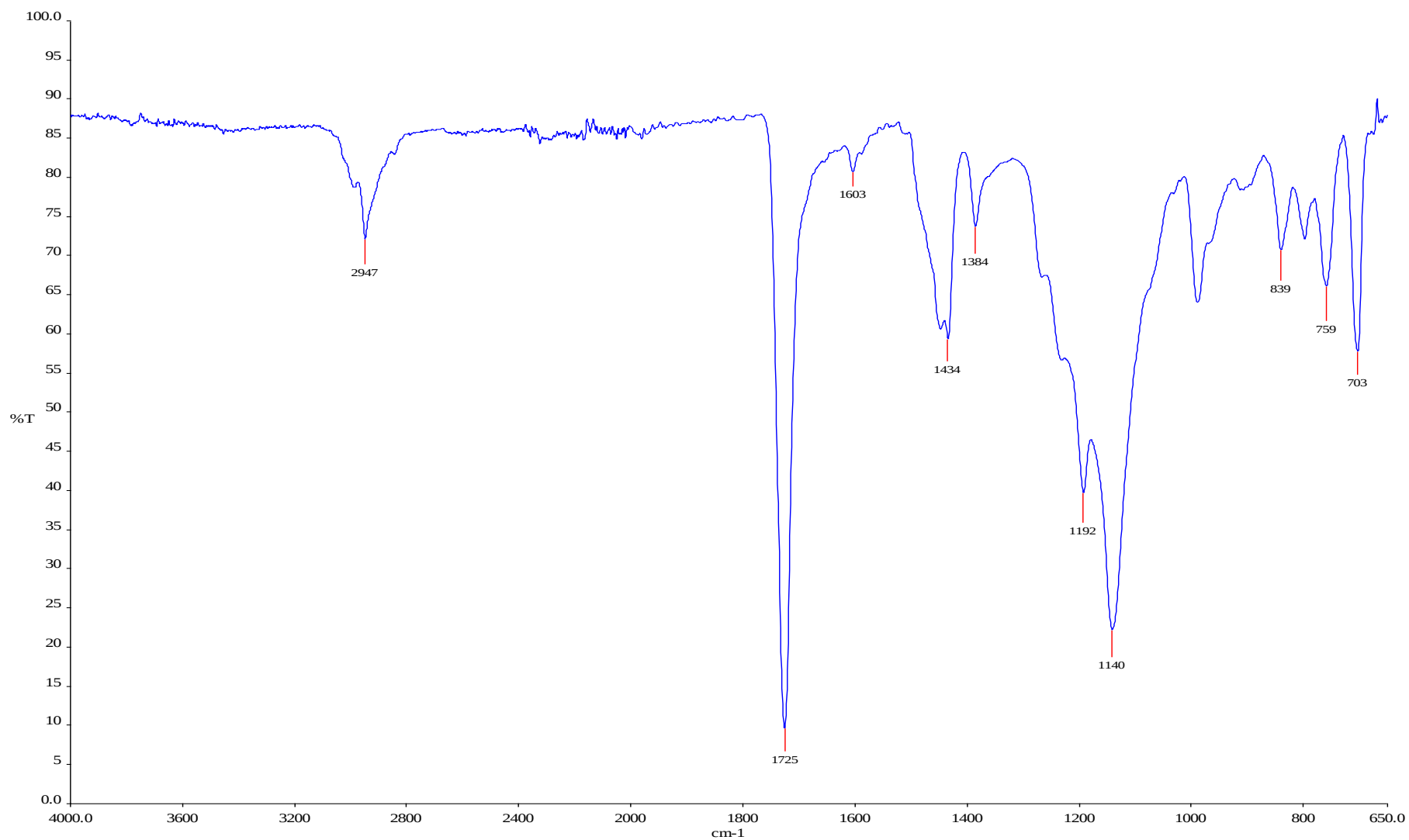
Espectro de infravermelho do copolímero EST/DVB-90H



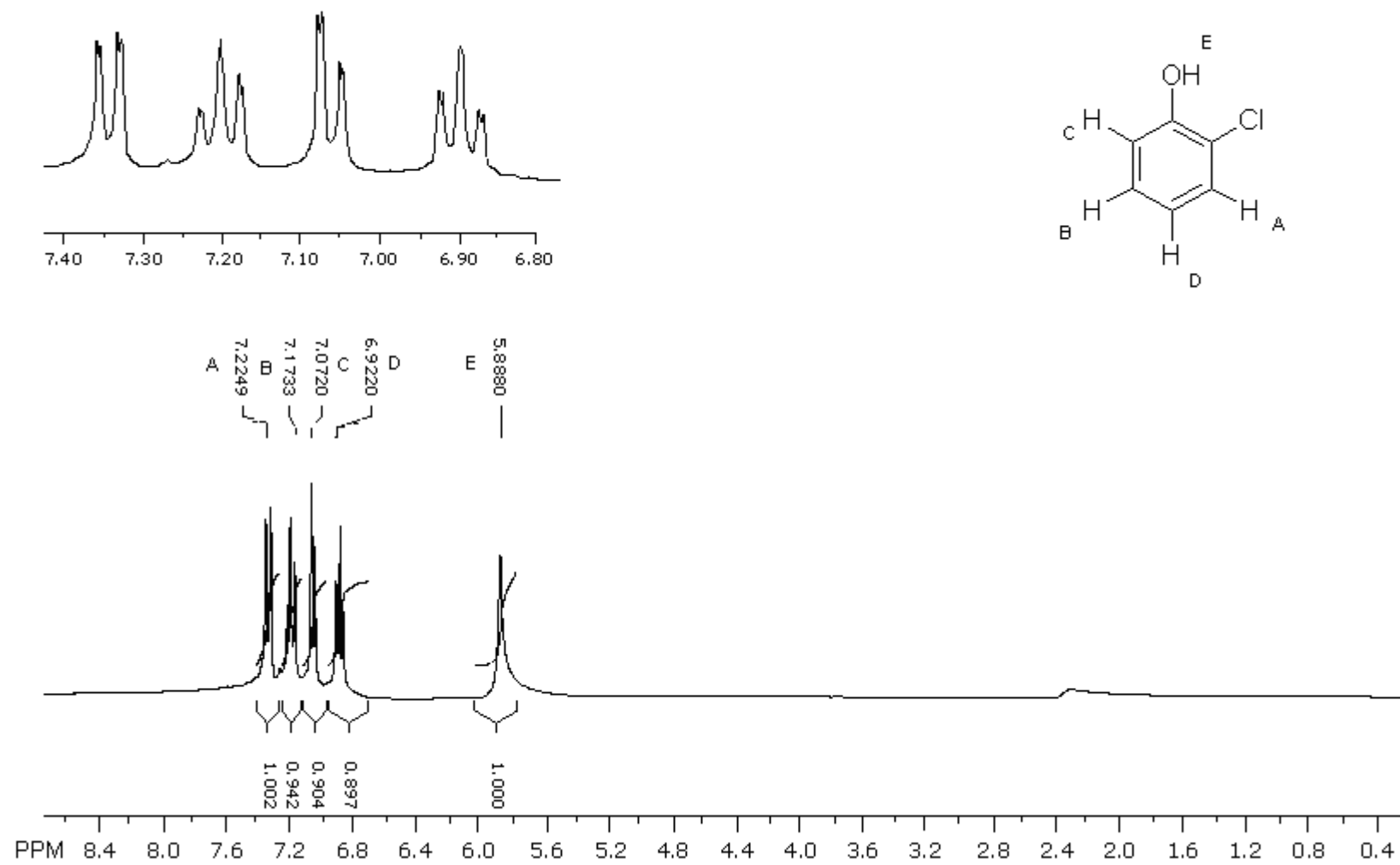
Espectro de infravermelho do copolímero 20M-90H

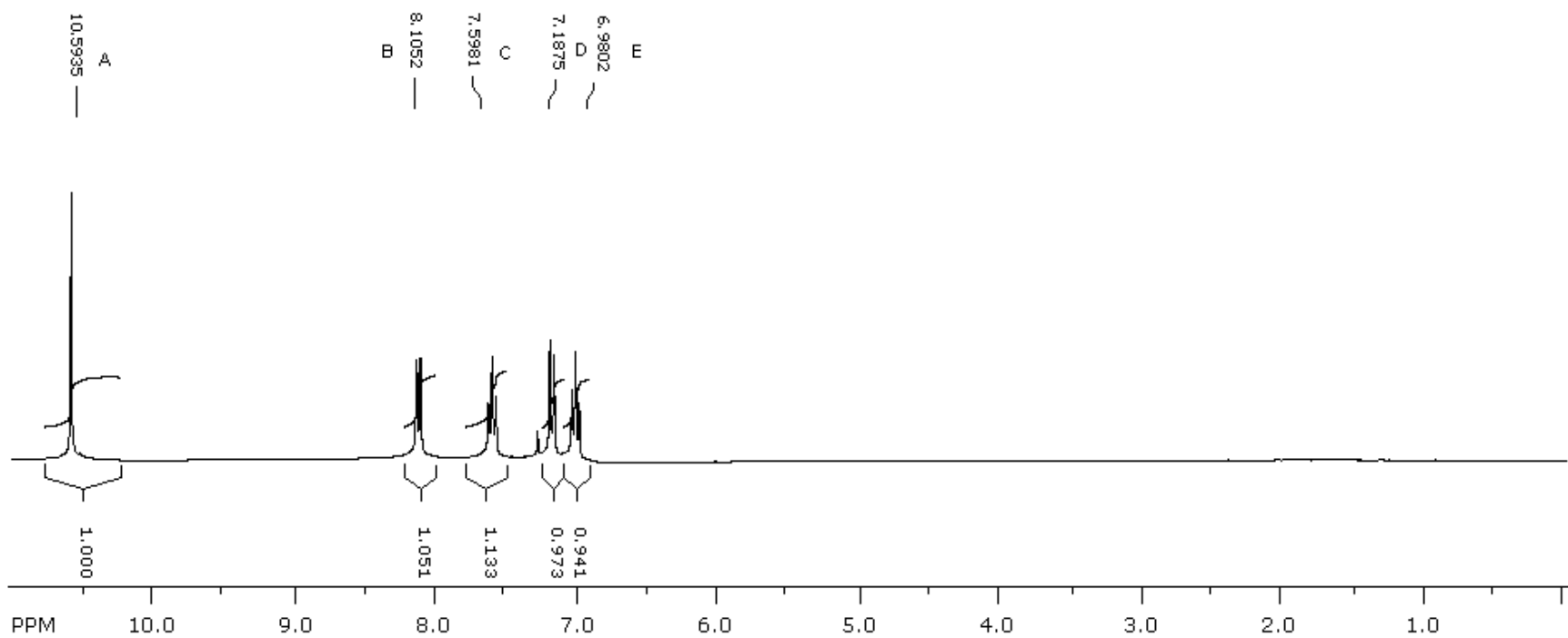
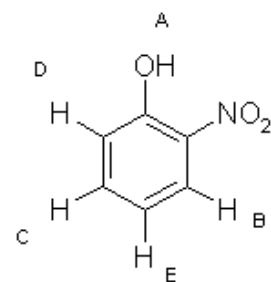
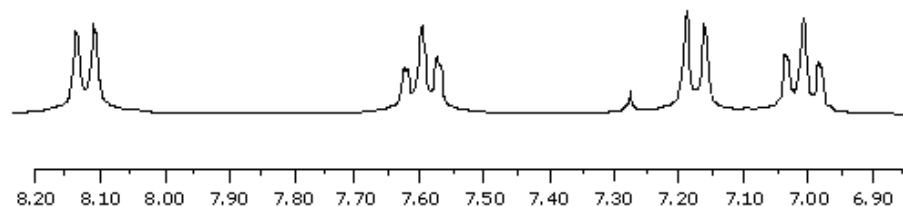


Espectro de infravermelho do copolímero 50M-90H

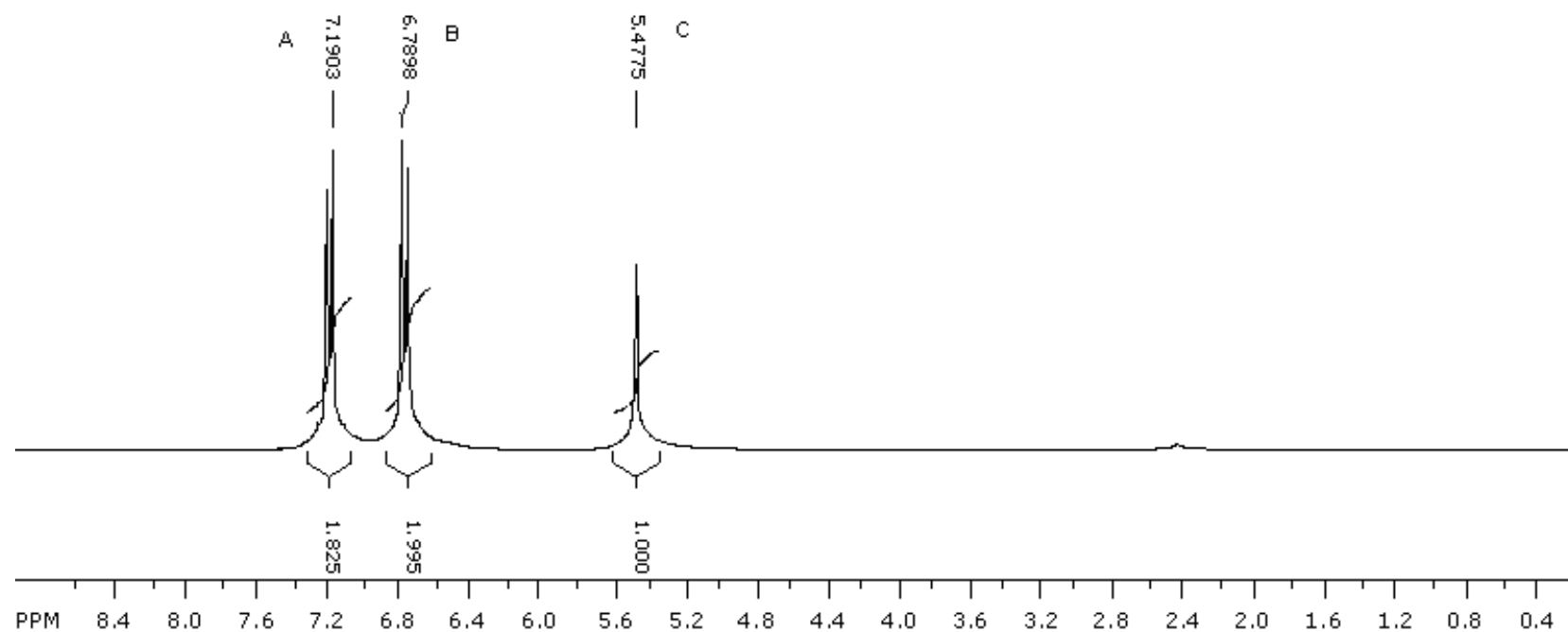
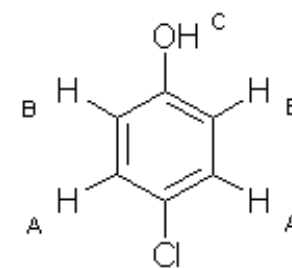
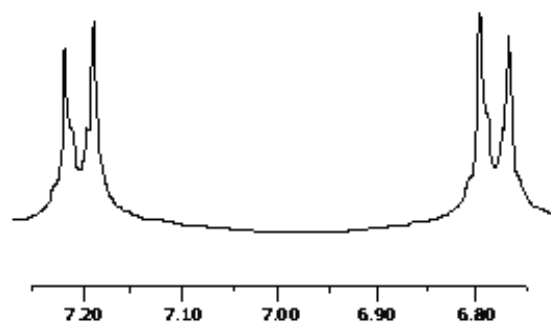


Espectro de infravermelho do copolímero 80M-90H

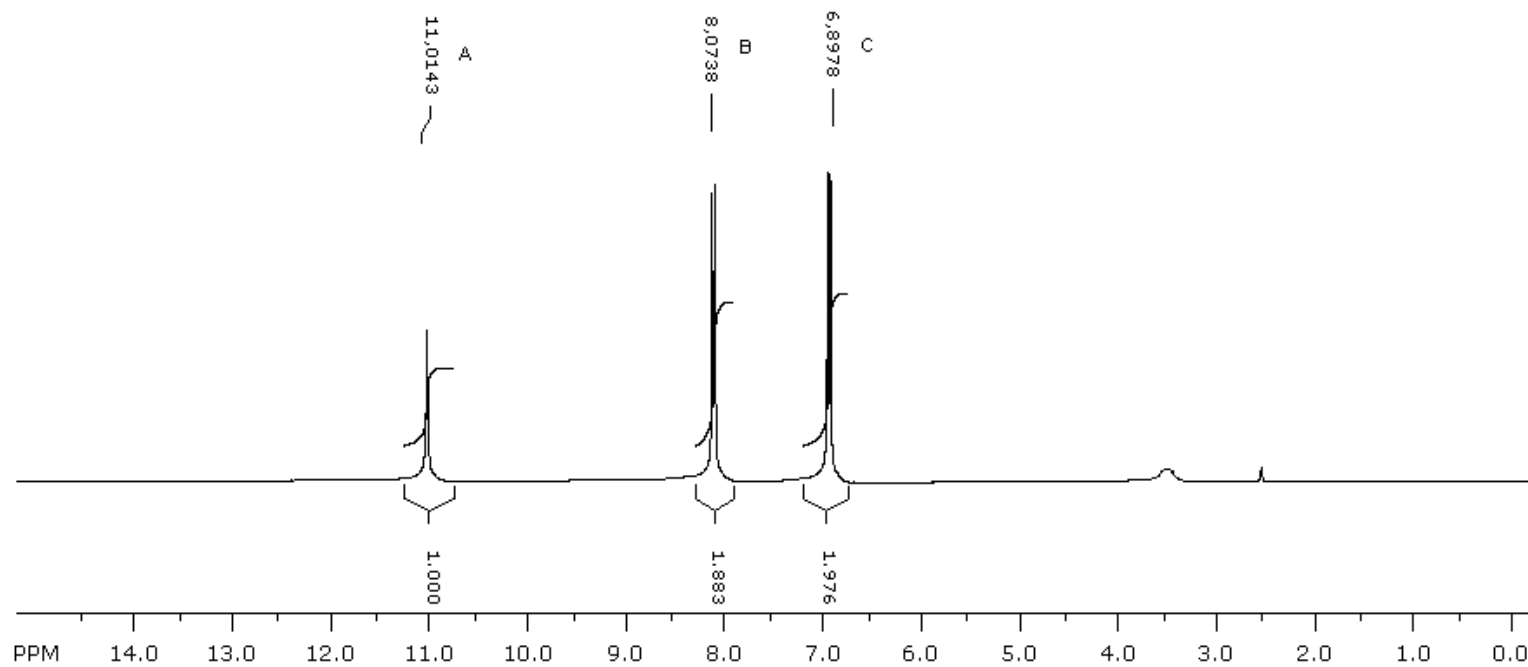
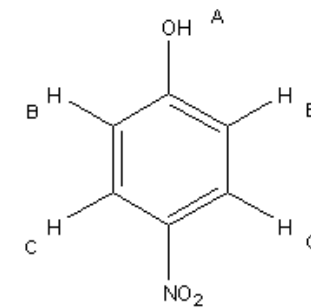
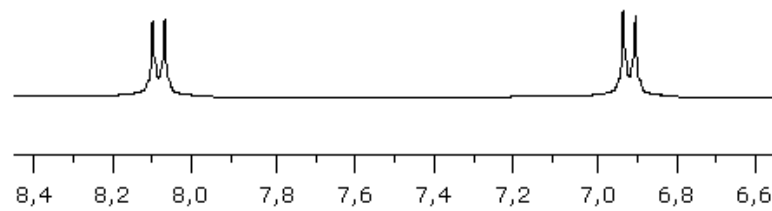
Espectro de RMN ^1H do 2-cloro-fenol



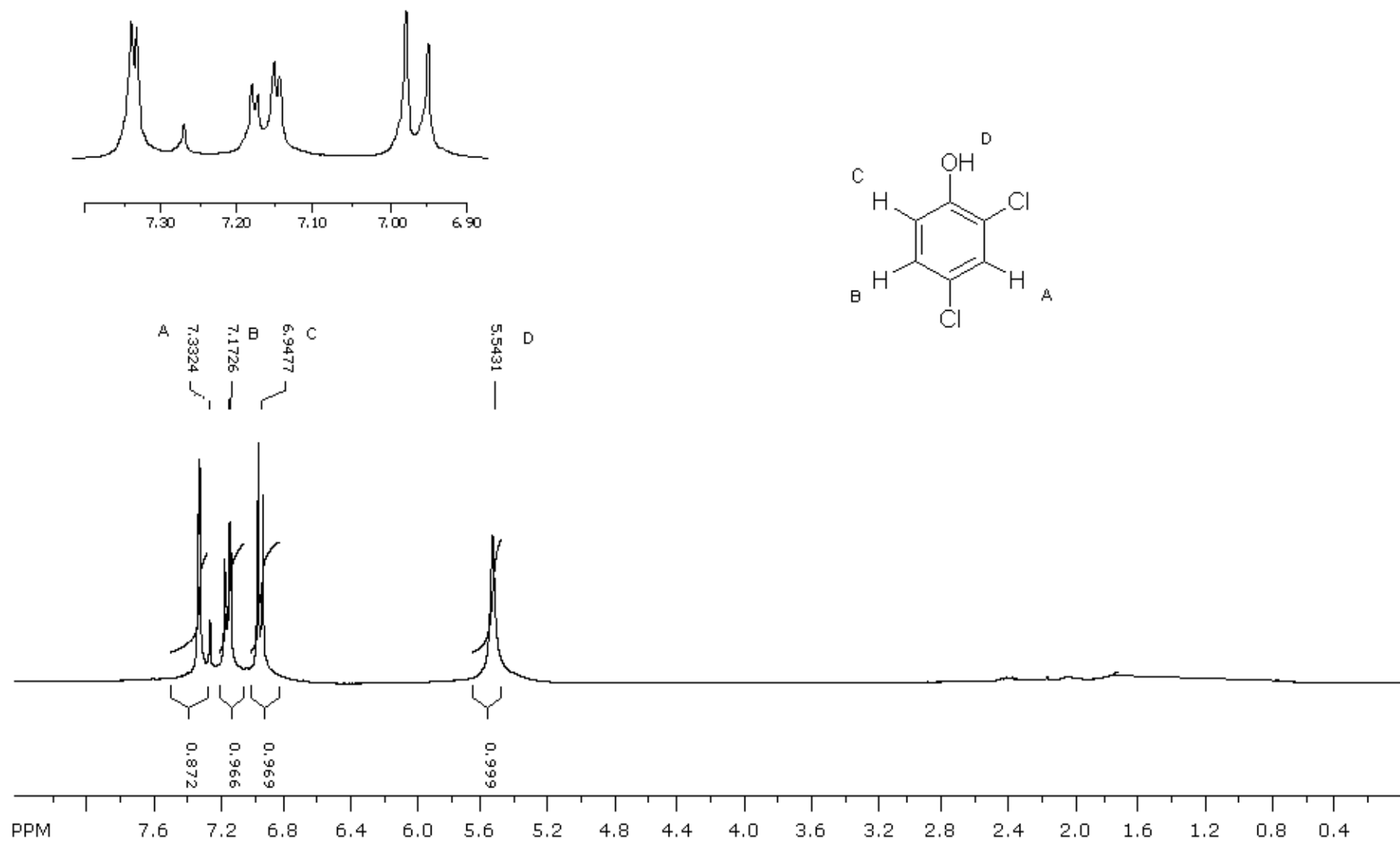
Espectro de RMN ^1H do 2-nitro-fenol



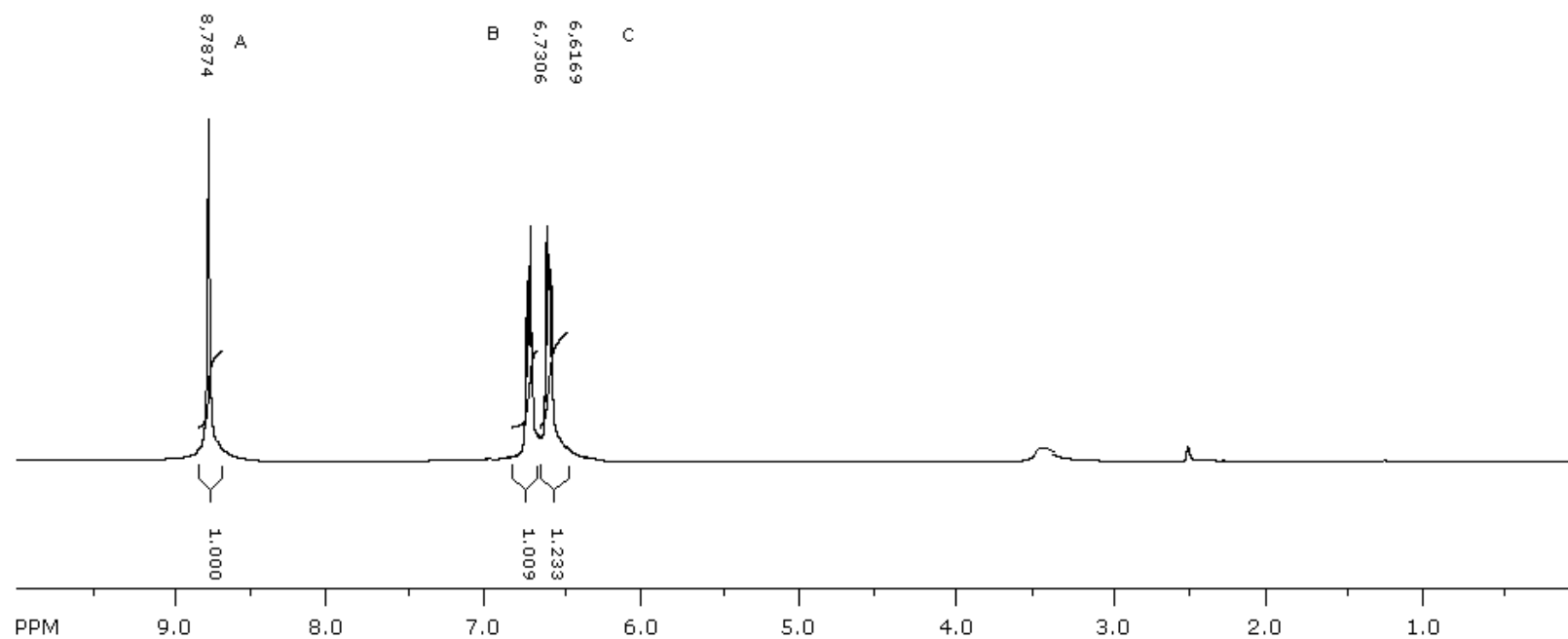
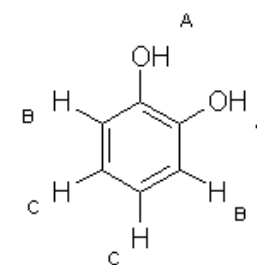
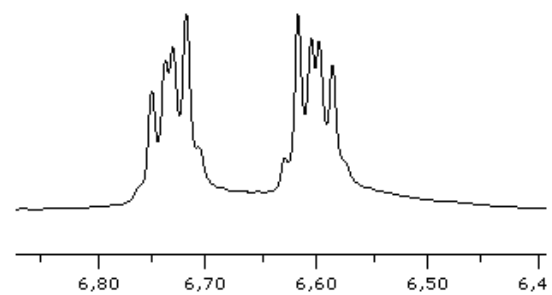
Espectro de RMN ^1H do 4-cloro-fenol



Espectro de RMN ^1H do 4-nitro-fenol



Espectro de RMN ^1H do 2,4-dicloro-fenol



Espectro de RMN ^1H do catecol

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](#)