**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA**

RAFAEL THEOTONIO DE CASTRO

**Síntese e estudo de materiais poliméricos baseados em
polimetacrilamida para remoção de metais pesados de soluções
aquosas.**

Lorena
2017

RAFAEL THEOTONIO DE CASTRO

**Síntese e estudo de materiais poliméricos baseados em
polimetacrilamida para remoção de metais pesados de soluções
aquosas.**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais na área de Materiais Convencionais e Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Fábio H. Florenzano

Versão original

Lorena - SP

2017

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Castro, Rafael Theotonio

Síntese e estudo de materiais poliméricos para remoção de metais pesados de soluções aquosas / Rafael Theotonio Castro; orientador Fabio Herbst Florenzano - Versão Original. - Lorena, 2017.
100 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2017
Orientador: Fabio Herbst Florenzano

1. Polímeros funcionais. 2. Metais pesados. 3. Capacidade de remoção de cátions de corpos d'água. 4. Polimetacrilamida. 5. Poliacido metacrílico. I. Título. II. Florenzano, Fabio Herbst, orient.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho ao meu próximo, isto inclui todos aqueles que vão ler este trabalho, ou conhece-lo, e acreditar nele. Inclui também a nossa sociedade atual e toda comunidade científica, espero contribuir mesmo que seja com um simples projeto para o bem do mundo que vivemos. Quero também dedicar este trabalho a todas as pessoas que foram especiais pra mim durante esta época da minha vida, algumas de modo mais significativo, outras só com um pouquinho mesmo, foram como um raio de sol brilhando nos meus dias de mestrando.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, a razão do meu viver, e a Igreja Católica por ser o fundamento da minha vida.

Ao meu pai e minha mãe, que não mediram esforços para me ajudar em tudo que estava ao alcance deles e também por estarem ao meu lado nos momentos mais difíceis desses 2 anos da minha vida.

Aos demais membros da minha família, que mesmo com o pouco, sei que tiveram a sua parte nessa incrível oportunidade que tive de desenvolvimento pessoal e profissional.

Ao Prof. Dr. Fábio Herbst Florenzano, pela dedicação e a paciência em me orientar neste trabalho, foi um orientador que me ajudou muito a crescer como um profissional, seu conhecimento e experiência só enriqueceram a minha formação acadêmica e acima de tudo é um bom companheiro e um exemplo para mim.

A todos os Professores da minha banca de avaliação da dissertação.

À instituição EEL/USP como um todo, de modo especial ao Departamento de Engenharia de Materiais, e isso inclui os docentes de modo geral e o grande corpo de funcionários que pertencem à instituição: técnicos de laboratório, pessoal da administração, oficinas, seguranças e faxineiras.

Ao órgão de fomento CNPQ, pela bolsa de estudo concedida, sem a qual eu provavelmente não teria condições financeiras para conseguir este feito.

À empresa A&C World, pela doação da amostra de copolímero, que contribuiu muito para o desenvolvimento desse projeto.

Ao Instituto Nacional de Tecnologia do Rio de Janeiro onde foram analisados alguns resultados do meu trabalho.

Ao laboratório de Absorção Atômica da EEL/USP junto ao Prof. Dr. Hécio José Izário Filho e seu grupo de trabalho, por disponibilizar o ICP/OES para análise de resultados do meu trabalho.

Ao laboratório de Caracterização de Polímeros da EEL/USP (DEMAR) junto ao Prof. Dr. Clodoaldo Saron e seu grupo de trabalho, por disponibilizar alguns equipamentos essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos amigos da Graduação, da Pós-Graduação e do Departamento: com certeza seriam muitos nomes aqui, portanto, deixo o meu agradecimento formal

aqui a todos aqueles que se sentem parte deste trabalho e o agradecimento pessoal creio que cada um já recebeu.

Ao grupo de trabalho do Laboratório de Polímeros, pelas ajudas, risadas, caronas e companheirismo de todos.

De um modo muito especial, quero deixar aqui também o meu agradecimento aos amigos que fiz no Grupo de Oração Universitário – Filhos do Céu que acontece nessa faculdade, os quais foram verdadeiros suportes durante este trabalho, com a amizade, brincadeiras, alegrias, orações e correções fraternas, que Deus abençoe cada um desses novos irmãos que encontrei.

“Ninguém é suficientemente perfeito, que não possa aprender com o outro; e ninguém é totalmente estruído de valores que não possa ensinar algo ao seu irmão”.

São Francisco de Assis

RESUMO

CASTRO, R. T. **Síntese e estudo de materiais poliméricos para remoção de metais pesados de soluções aquosas.** 2017. 100p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

A poluição de corpos d'água por metais pesados é um problema mundial, mas particularmente importante em países que apresentam atividades intensas de mineração, como o Brasil. Os contaminantes, de maneira especial aqueles conhecidos como metais pesados, podem apresentar toxicidade altíssima, como é o caso do cádmio, chumbo e outros. Por esse motivo, os efluentes industriais, quando não devidamente tratados, ainda são uma grande fonte de contaminação do ecossistema que vivemos. Diante dessa atual situação, esforços para o aprimoramento de técnicas de remoção de cátions de metais pesados da água são necessárias e podem ter impacto positivo na Saúde Pública e em outras áreas. Portanto, como solução viável e alternativa para o que já se é feito, o presente projeto propõe a produção e estudo do uso de materiais poliméricos com propriedades distintas para captação de metais pesados de soluções aquosas.

Para a síntese dos polímeros foram usadas técnicas de polimerização via radical livre, e posterior hidrólise para geração de copolímeros, com o intuito de aperfeiçoar a capacidade de remoção. Os polímeros tiveram como base a metacrilamida que tem a presença do grupo funcional amida e, após hidrólise, a geração de unidade de ácido metacrílico com presença do grupo funcional de ácido carboxílico, ambos os grupos quando combinados possuem uma elevada capacidade de adsorção de cátions. Paralelamente foi aperfeiçoado um sistema de remoção de cátions de solução aquosa usando polímeros confinados em membranas de diálise. A influência da massa molar média, do grau de hidrólise e da presença do grupo funcional de ácido carboxílico foi estudada. Por fim, foi realizado um estudo da capacidade máxima de remoção de Cu(II), em que os parâmetros temperatura, pH da solução, velocidade e tempo de agitação foram fixados. A capacidade máxima de remoção dos íons de Cu(II) variou entre 1,55-1,71 mmol/g para os copolímeros sintetizados e hidrolisados em laboratório, para o copolímero comercial obteve-se um valor de 2,17 mmol/g, e para o copolímero sintetizado diretamente por PRL a partir dos monômeros metacrilamida e ácido metacrílico a capacidade de máxima de captação foi de 3,87 mmol/g, a partir dos resultados foi possível observar uma relação positiva entre a massa molar média das cadeias e a capacidade de ligação aos cátions metálicos. Foi comprovado também que a presença do ácido metacrílico na cadeia polimérica é fundamental para o aumento da capacidade de ligação do cobre. A partir desses estudos foi possível concluir que os polímeros sintetizados e imobilizados em sacos de diálise são eficientes na remoção de íons de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) de soluções aquosas, sendo que o estudo da capacidade de remoção dos outros dois cátions Cd (II) e Pb (II) são perspectivas futuras para estudo. No trabalho, destaca-se, além da eficiência, a praticidade do uso do método desenvolvido.

PALAVRAS CHAVE: Polímeros Funcionais. Metais pesados. Capacidade de remoção de cátions de corpos d'água. Polimetacrilamida. Poliacido metacrílico.

ABSTRACT

CASTRO, T. R. **Synthesis and study of polymers for removal of heavy metals to aqueous solutions.** 2017. 100p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

The water pollution by heavy metals is a worldwide problem, but particularly important in countries with intensive mining activities, such as Brazil. Contaminants, especially those known as heavy metals, such as cadmium, lead and others, may have very high toxicity. For this reason, industrial effluents, when not properly treated, are still a big source of contamination of the ecosystem we live in. In order to deal with this current situation, it is necessary to improve metallic cation removal techniques from water what may have a positive impact on Public Health and other areas. Therefore, as a feasible and alternative solution to current metal removal techniques, the present project proposes the production and study of polymeric materials based on partially hidrolised polymethacrylamide with different characteristic for the capture of heavy metals in aqueous solutions.

Free radical polymerization techniques were used to synthesize the polymers followed by hydrolysis for the copolymers generation, in order to improve the removal capacity. The amide functional group and, after hydrolysis, the carboxylic group when combined have a high cation adsorption capacity. At the same time, a cation removal system that uses polymers entrapped in a dialysis membrane was improved. The influence of the average molar mass, degree of hydrolysis and the presence of the carboxylic acid functional group was studied. Finally, a study of the maximum Cu (II) removal capacity was carried out, in which the parameters of temperature, solution pH, speed and agitation time were fixed. The maximum removal capacity of Cu (II) ions ranged from 1.55-1.71 mmol/g for the copolymers synthesized and hydrolyzed in the laboratory, the commercial copolymer yielded a value of 2.17 mmol/g, and for the copolymer directly synthesized by PRL from the methacrylamide and methacrylic acid monomers the maximum capacity was 3.87 mmol/g.

From the results it was possible to observe a positive relation between the average molar mass of the chains and the ability to connect to the metal cations. It has also been proven that the presence of methacrylic acid in the polymer chain is fundamental for increasing the copper bonding capacity. From these studies it was possible to conclude that both polymers synthesized and immobilized in dialysis bags are efficient in the removal of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solutions, and the study of the ability to remove the other two cations Cd (II) and Pb (II) are perspectives to future studies. In the work, it is highlighted, besides the efficiency, the convenience of the developed method.

Keywords: Functional polymers. Heavy metals. Cation removal from water bodies. Polymethacrylamide. Polymethacrylic acid.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais dados analisados pela técnica GPC dos materiais poliméricos em estudo.	71
Tabela 2 - Valores de pKa e grau de hidrólise dos materiais poliméricos em estudo.	77
Tabela 3 - Comparação dos coeficientes de correlação para todos os copolímeros, aplicando os modelos de Langmuir e Freundlich.....	88
Tabela 4 - Comparação dos coeficientes para todos os copolímeros, aplicando os modelos de Langmuir e Freundlich.....	90
Tabela 5 - Comparação da capacidade de remoção de íons de Cu(II) entre diversos polímeros.	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Monômeros, como a metacrilamida e o ácido metacrílico usados neste estudo, que podem ser usados para geração de materiais com capacidade para a ligação de metais.	24
Figura 2 - Setores industriais com maior presença de íons de metais pesados nos efluentes.	27
Figura 3 - Valores permitidos pela lei brasileira para lançamento de efluentes e consumo humano para metais pesados.	29
Figura 4 - Principais usos do chumbo e seus compostos.	32
Figura 5 - Etapa de Iniciação.	36
Figura 6 - Etapa de Propagação.	37
Figura 7 - Transferência de cadeia.	38
Figura 8 - Etapa de terminação: Combinação e Desproporcionamento.	39
Figura 9 - Exemplo geral de ligação covalente coordenada do NH_3BCl_3 : a) estrutura de Lewis e b) representação por seta.	40
Figura 10 - Esquema representativo de uma reação de substituição de ligante..	41
Figura 11 - Possível mecanismo proposto para interação de íons polímero-metal.	41
Figura 12 - Desenho esquemático do processo de diálise.	43
Figura 13 - Esquema de síntese do PMAAm via radical livre.	45
Figura 14 - Representação do esquema utilizado para a síntese.	45
Figura 15 - Solubilização do polímero em ureia 4 mol.L ⁻¹	46
Figura 16 - a) Precipitação com metanol. b) PMAAm purificado.	47
Figura 17 - Esquema reacional de hidrólise alcalina do PMAAm.	48
Figura 18 - Esquema reacional da segunda hidrólise alcalina do PMAAm.	48
Figura 19 - Esquema de síntese do PMAAm-co-MAA via radical livre.	49
Figura 20 - Membrana de diálise lacrada com fio de nylon.	54
Figura 21 - PMAAm sintetizado via radical livre.	57
Figura 22 - Espectro de infravermelho do PMAAm.	58
Figura 23 - Espectro de infravermelho do PMAAm-co-PMA _{Na} (90 °C - 5 h)	59
Figura 24 - Espectro de infravermelho do PMAAm-co-PMA _{Na} (50 °C - 2 h)	61
Figura 25 - Espectro de infravermelho do copolímero comercial.	62
Figura 26 - Espectro de infravermelho do PMAAm-co-PMAA.	63

Figura 27 - Representação esquemática da cromatografia em permeação a gel.	64
Figura 28 - Curva de calibração da técnica de GPC utilizando padrões de PEG.	66
Figura 29 - Cromatograma do PMAAm.	67
Figura 30 - Cromatograma do PMAAm-co-PMAA (90 °C - 5 h)	67
Figura 31 - Cromatograma do PMAAm-co-PMAA (50 °C - 2 h)	68
Figura 32 - Cromatograma do PAAm-co-PAA produto comercial obtido por doação.	69
Figura 33 - Cromatograma do segundo PMAAm-co-PMAA via síntese direta.	70
Figura 34 - TGA do PMAAm.	71
Figura 35 - TGA do PMAAm-co-PMAA (90 °C - 5 h)	72
Figura 36 - TGA do PMAAm-co-PMAA (50 °C - 2 h)	73
Figura 37 - TGA do PAAm-co-PAA comercial.	74
Figura 38 - Curva de titulação do PMAAm-co-PMAA (90 °C - 5 h) obtido por hidrólise.	75
Figura 39 - Curva de titulação do PMAAm-co-PMAA (50 °C - 2 h) obtido por hidrólise.	76
Figura 40 - Curva de titulação do PMAAm-co-PMAA obtido por síntese direta.	77
Figura 41 - Ensaio cinético de quelação dos cátions: a) Início dos testes; b) fim dos testes (após 24 horas de ensaio).	78
Figura 42 - Cinética de remoção de Cu(II) - P1: PMAAm-co-PMAA (90 °C – 5 h); P2: PMAAm-co-PMAA (50 °C – 2 h); P3: PAAm-co-PMAA comercial; P4: PMAAm- co-PMAA síntese direta.	79
Figura 43 - Cinética de remoção de Cd(II) - P1: PMAAm-co-PMAA (90 °C – 5 h); P2: PMAAm-co-PMAA (50 °C – 2 h); P3: PAAm-co-PMAA comercial; P4: PMAAm- co-PMAA síntese direta.	80
Figura 44 - Cinética de remoção de Pb(II) - P1: PMAAm-co-PMAA (90 °C – 5 h); P2: PMAAm-co-PMAA (50 °C – 2 h); P3: PAAm-co-PMAA comercial; P4: PMAAm- co-PMAA síntese direta.	81
Figura 45 - Isoterma de remoção de Cu(II) do PMAAm-co-PMAA (90 °C – 5 h).	82
Figura 46 - Linearização dos modelos de Langmuir e de Freundlich para isoterma de remoção de Cu(II) do PMAAm-co-PMAA (90 °C – 5 h).	83
Figura 47 - Isoterma de remoção de Cu(II) do PMAAm-co-PMAA (50 °C – 2 h).	84

Figura 48 - Linearização dos modelos de Langmuir e de Freundlich para isoterma de remoção de Cu(II) do PMAAm-co-PMAA (50 °C – 2 h).	84
Figura 49 - Isotherma de remoção de Cu(II) do PAAm-co-PAA comercial.	85
Figura 50 - Linearização dos modelos de Langmuir e de Freundlich para isoterma de remoção de Cu(II) do PAAm-co-PAA.....	86
Figura 51 - Isotherma de remoção de Cu(II) do PMAAm-co-PMAA síntese direta.	87
Figura 52 - Linearização dos modelos de Langmuir e de Freundlich para isoterma de remoção de Cu(II) do PMAAm-co-PMAA síntese direta.	87
Figura 53 - Aspecto visual do Cu (II) captado nas membranas de diálise, no início e após 24 horas de exposição à solução aquosa do metal.	88
Figura 54 - Estrutura geral de complexos de troca polímero-metal: (a) complexos do tipo carboxílicos (b) complexos do tipo acrilamidas (c) complexos do tipo aminas.	91

ABREVIações E SÍMBOLOS

AAS	Análise de Absorção Atômica
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EEL/USP	Escola de Engenharia de Lorena/Universidade de São Paulo
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
GP	Grau de Polimerização
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
ICP/OES	Análise de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado
MAAm	Metacrilamida
MAA	Ácido Metacrílico
PAAm-co-PAA	Poli(acrilamida-co-ácido acrílico)
PMAAm	Polimetacrilamida
PMAAm-co-PMAA	Poli(metacrilamida-co-ácido metacrílico)
PMA _{Na}	Poliacrilato de sódio
PRC	Polimerização Radicalar Controlada
PRL	Polimerização Radicalar Livre
SEC	Cromatografia por Exclusão de Tamanho
TGA	Análise Termogravimétrica
CaO	Óxido de Cálcio
LiCl	Cloreto de Lítio
Mn	Massa molar numérica média
Mw	Massa molar ponderada média
PDI	Índice de Polidispersidade
pH	Potencial Hidrogeniônico
pKa	Constante de Ionização
Cu (II)	Cobre no estado de oxidação 2+
Cd (II)	Cádmio no estado de oxidação 2+
Pb (II)	Chumbo no estado de oxidação 2+
° C	Grau Celsius
h	horas
min	minutos

g	gramas
mg	miligramas
m/m	razão de massa por massa
mol	unidade de molécula
g/mmol	gramas por milimol
mmol	milimol
mol.L ⁻¹	mol por litro
mmol.L ⁻¹	milimol por litro
% m/v	razão de massa em gramas por 100 mililitros
mL	mililitros
μL	microlitros
mm	milímetros
nm	nanômetros
Da	Dalton
kDa	quilodalton
P.A.	Padrão Analítico
f	Fator de correção
K ₂ S ₂ O ₈	Persulfato de Potássio
HCl	Ácido Clorídrico
NaOH	Hidróxido de Sódio
KNO ₃	Nitrato de potássio
NaN ₃	Nitrito de potássio ou azída sódica
CuCl ₂ .2H ₂ O	Cloreto de Cobre Dihidratado
Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	Nitrato de Cádmio Tetrahidratado
Pb(NO ₃) ₂	Nitrato de Chumbo
K ₂ CO ₃	Carbonato de Potássio
η	Rendimento
q _{máx}	Máxima capacidade de adsorção
K _L	Constante de interação adsorvato/adsorvente
n	Constante de Freudlich

Sumário

1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVO	25
3 JUSTIFICATIVA	26
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
4.1 Contextualização socioeconômica e ecológica	27
4.2 Toxicologia dos metais o cobre, o cádmio e o chumbo.....	29
4.2.1 Cobre	30
4.2.2 Cádmio.....	30
4.2.3 Chumbo.....	31
4.3 Processos de remoção de metais	32
4.4 Polímeros funcionais	34
4.5 Polimerização radicalar	35
4.5.1 Mecanismo de polimerização via radical livre	36
4.6 Polímeros quelantes	39
4.6.1 Formação de complexos	40
4.7 Processo de separação utilizando membranas de diálise	42
5 MATERIAIS E MÉTODOS	44
5.1 Procedimentos realizados	44
5.1.1 Síntese da poli(metacrilamida) via radical livre	44
5.1.2 Hidrólise alcalina da poli(metacrilamida) a 90 °C durante 5 horas para obtenção do copolímero de poli(metacrilamida)-co-poli(ácido metacrílico).....	47
5.1.3 Hidrólise alcalina da poli(metacrilamida) a 50 °C durante 2 horas para obtenção do copolímero de poli(metacrilamida)-co-poli(ácido metacrílico).....	48
5.1.4 Síntese de poli(metacrilamida-co-ácido metacrílico) via radical livre	49
5.2 Caracterização dos polímeros.....	50

5.2.1 Espectrometria na região de Infravermelho com transformada de Fourier ..	50
5.2.2 Cromatografia por permeação em gel	51
5.2.3 Análise Termogravimétrica	51
5.2.4 Determinação do grau de hidrólise via titulação ácido-base.....	51
5.3 Remoção de metais	52
5.3.1 Preparação do sistema de remoção de cátions	53
5.3.2 Preparação da solução aquosa de Cu(II), Cd (II) e Pb(II)	54
5.3.3 Ensaio cinético de quelação dos cátions de Cu(II)	55
5.3.4. Análise da quantidade de Cu(II) removido.....	55
5.3.5 Análise de Emissão e Absorção Atômica	55
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
6.1 Síntese dos polímeros	57
6.1.1 Síntese da PMAAm.....	57
6.2 Caracterização dos polímeros	58
6.2.1 Espectrometria de Infravermelho com transformada de Fourier	58
6.2.2 Cromatografia por permeação em gel	63
6.2.3 Análise Termogravimétrica	71
6.2.4 Determinação do grau de hidrólise via titulação ácido-base.....	74
6.3 Estudo da remoção do metal Cu(II)	77
6.3.1 Cinética de remoção	77
6.3.2 Estudo da quantidade de Cu(II) removido	81
7 CONCLUSÃO.....	94
REFERÊNCIAS	96

1 INTRODUÇÃO

A principal fonte de contaminação das águas de rios é a indústria, devido ao descarte de resíduos diretamente nos rios. Muitas vezes, esses resíduos são ricos em metais pesados como, por exemplo, o cromo e contamina não só os rios como outros ecossistemas aquáticos fluviais (JORDÃO *et al.*, 1999). Na indústria têxtil, de cloro, de plásticos como o PVC e nas metalúrgicas, são utilizados na linha de produção, metais pesados como o mercúrio, o chumbo, o cádmio, o cobre, o cromo, o zinco e entre outros elementos tóxicos podem ser despejados nos cursos d'água após serem usados na produção industrial. No entanto, não são somente as indústrias as responsáveis por esse tipo de contaminação, os incineradores de lixo urbano, por exemplo, produzem fumaça rica em mercúrio, cádmio e chumbo, lançando metais pesados a longas distâncias (BRAYNER, 1998).

A contaminação de águas e solos por metais pesados é uma das formas de poluição do meio ambiente que mais tem despertado preocupação e interesse dos órgãos ambientais e governamentais em todo o mundo. Isso ocorre porque tal poluição pode provocar efeitos adversos graves sobre o ecossistema, pois tais metais persistem no meio, por não serem degradáveis, além de apresentarem alta toxicidade para os organismos vivos, mesmo em concentrações muito pequenas (CORTI, 2004). Diante desse quadro, esforços para o aprimoramento de técnicas de remoção de cátions de água são necessárias e podem ter impacto positivo na Saúde Pública e em outras áreas.

Nesse sentido, os polímeros funcionais, de modo particular os quelantes e os polieletrólitos solúveis em água, como, por exemplo, o poli(ácido metacrílico), combinados com membranas de diálise, têm sido estudados para a separação e concentração de íons de metal cobre e cádmio a partir de soluções aquosas. Deste modo é possível realizar uma purificação de efluentes industriais ou corpos de água a partir de uma técnica de imersão de uma solução polimérica imobilizada no interior de uma câmara formada por membrana de diálise em uma solução aquosa contendo o cátion de estudo (NUNES, 2014).

Vários processos de síntese já foram utilizados para obtenção desses tipos de polímeros para esse fim: foram a polimerização via radical livre (RIVAS *et al.*, 2003), denominada PRL, e a polimerização via desativação reversível de radical

(RDRP, da abreviatura em inglês), ainda chamada de polimerização via radical controlada, denominada usualmente de PRC (RODRIGUES, 2013; MATYJASZEWSKI, 2007). Na polimerização radicalar os polímeros são formados por uma sequência de três etapas bem definidas: iniciação, propagação e terminação (CANEVAROLO JUNIOR, 2006). A partir desse mecanismo de polimerização radicalar, é possível produzir polímeros com características específicas, como solubilidade em água, capacidade de se ligar a íons metálicos e seletividade de metais para captação (RIVAS *et al.*, 2003).

O presente trabalho propõe gerar novos polímeros com capacidade para ligação de cátions e estudar os efeitos de parâmetros como a natureza dos monômeros, a composição, a densidade de carga, a massa molar média e outros nessa propriedade. Foram sintetizados polímeros baseados em um monômero nitrogenado (materiais com carga negativa em pH específico), a metacrilamida, e a partir da síntese realizada, foi hidrolisado o polímero para obter ácido metacrílico (adição de mais carga negativa) na estrutura potencializando a capacidade quelante e gerando um copolímero altamente reativo. Por fim, para a remoção de cátions metálicos presentes em soluções aquosas (como o cobre, o cádmio e o chumbo objetos de nosso estudo), foi utilizado membranas de diálise, cujas quais, os copolímeros também em solução aquosa foram imobilizados no seu interior. Os monômeros apresentados na figura 1 foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

Figura 1 - Monômeros, como a metacrilamida e o ácido metacrílico usados neste estudo, que podem ser usados para geração de materiais com capacidade para a ligação de metais.

Fonte: Autoria própria

2 OBJETIVO

Os objetivos deste trabalho podem ser definidos pelos tópicos:

- Sintetizar copolímeros por meio de polimerização via radical com capacidade de ligação de cátions metálicos;
- Caracterizar os materiais poliméricos através das técnicas: Espectrometria na região de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA) e Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) e a clássica técnica de titulação ácido-base para determinar grau de hidrólise;
- Avaliar por Espectrofotometria de Absorção Atômica ou Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/OES) a capacidade dos materiais sintetizados em extrair os metais cobre, cádmio e o chumbo de soluções aquosas;
- Observar a influência de parâmetros moleculares e estruturais dos materiais, na capacidade de remoção de cátions da solução aquosa.

3 JUSTIFICATIVA

Pelo impacto social oriundo a todos os problemas tóxicos do metais pesados relacionados à saúde humana, bem como o impacto ecológico nos recursos hídricos, problemas estes que serão apresentados na presente revisão bibliográfica. Deste modo, fica evidente que a captura de metais pesados de modo a purificar efluentes industriais é de extrema importância social e ecológica, principalmente para a saúde pública da sociedade brasileira contemporânea.

É importante ressaltar que o estudo de polímeros com capacidade de quelação é objeto deste trabalho também visando à busca de novas técnicas para redução de custos operacionais na síntese destes materiais. De modo geral, o preço destes materiais cresce em função das especificidades requeridas e tornar processos como a síntese, a purificação e modo de adsorção destes polímeros são relevantes para tornar as tecnologias de remediação economicamente viáveis e, por conseguinte, acessíveis para um número maior de situações.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Contextualização socioeconômica e ecológica

Alguns metais, em pequenas quantidades, são essenciais à vida, como por exemplo, o sódio, potássio, cálcio, manganês, ferro, molibdênio, níquel, cobalto, cobre e zinco. São importantes para as funções fisiológicas dos organismos vivos e para regular muito dos processos bioquímicos. No entanto, em grandes concentrações podem trazer danos à saúde. (SPERLING, 1996)

Outros metais como: o mercúrio, o cádmio, o chumbo e o arsênio apresentam maiores riscos ambientais em razão de não serem biodegradáveis e dos seus efeitos tóxicos sobre o organismo, mesmo em baixas concentrações, além e apresentarem potencial cumulativo (LEITE *et al.*, 2005). Os processos industriais contemporâneos que lidam com esses metais são potencialmente uma fonte de contaminação que pode colocar em risco a saúde da população.

Os efluentes industriais são as principais fontes de contaminação das águas dos rios com metais pesados (mercúrio, cádmio, chumbo, arsênio, níquel, cobalto, cobre, zinco e cromo). A contaminação desses metais em ambientes aquáticos é um problema preocupante devido à toxicidade, abundância e persistência destes contaminantes, acumulando-se em habitats aquáticos, nos microrganismos, na flora e fauna aquática, que, por sua vez, podem entrar na cadeia alimentar e provocar efeitos significativos sobre a saúde humana em longo prazo (COELHO *et al.*, 2014). A figura 2 apresenta os setores industriais que têm uma maior descarga de íons de metais pesados em seus efluentes.

Figura 2 - Setores industriais com maior presença de íons de metais pesados nos efluentes.

Industria	Metal
Operações de mineração	Cu, Zn, Pb, Mn, U, Cr, As, Se, V
Operações de eletrodeposição	Cr, Ni, Cd, Zn
Processamento do metal	Cu, Zn, Mn
Geração de energia	Cu, Cd, Mn, Zn
Industria nuclear	U, Th, Ra, Sr, Eu, Am
Operações especiais	Hg, Au, e metais preciosos.

Fonte: (VOLESKY, B., 2001).

Outra fonte de contaminação do ambiente aquático por metais pesados são os incineradores de lixo urbano e industrial que provocam sua volatilização e formam cinzas ricas em metais. Portanto, o maior foco a ser considerado neste trabalho é a contaminação da água por fontes difusas, como aquelas originadas na atmosfera, disposição de lixo de atividades de mineração e emissão de efluentes industriais. Neste caso as partículas dos metais podem ser transportadas por via aérea, como gases ou espécies adsorvidas ou absorvidas em material particulado em suspensão (ARAÚJO *et al.*, 2007).

Alguns materiais já foram testados nas possíveis etapas de remoção de metais pesados de água contaminada, como cinzas, óxidos metálicos, sílica gel, argilas, lignina entre outros (FARIAS, 2005). Há ainda o carvão previamente oxidado, material encontrado em fontes naturais, que contém as funções ácidas carboxílicas ou fenólicas, que facilitam a remoção dos cátions de ambientes aquíferos, solo e etc. Porém, em muitos casos, o simples uso desses materiais inorgânicos tal como produzidos ou encontrados na natureza são estudados como alternativos, porque seu uso acaba necessitando de várias operações, o que pode demandar altos custos, além disso, existe também a dificuldade em encontrar um local apropriado para descarte, sem causar impacto ao meio ambiente. Por isso, muitos estudos geralmente são abandonados devido ao baixo poder de adsorção do material estudado (AIROLDI, 2008; BABEL *et al.*, 2003). Nesse sentido, o emprego de polímeros que captam cátions torna-se altamente desejável devido à seletividade desses materiais para captação, alto poder de adsorção dos polímeros, além da possibilidade da sua reutilização para o mesmo fim e, em alguns casos, processos de síntese de baixo custo (COUTINHO, 1999).

Para conter a poluição desenfreada dos ecossistemas devido à presença desses metais altamente tóxicos nos efluentes, temos algumas legislações vigentes:

- Resolução CONAMA nº 357 de 17/03/2005 a qual dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e dá diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamentos de efluentes (Brasil, 2005).

- Resolução do CONAMA, nº 430 de 13 de maio de 2011, também foi estabelecida, que altera parcialmente e complementa a Resolução nº 357 do CONAMA (Brasil, 2011).

- Portaria nº 518/2004 do Ministério da Saúde, que estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para o consumo humano e seu padrão de potabilidade (BRASIL, 2004).

Somente a implementação formal da legislação brasileira não é suficiente para o cumprimento das leis, por este motivo há a necessidade de pesquisas que visem remediar e descontaminar a água de forma eficiente, independente de seus diversos fluxos, buscando um melhor desenvolvimento econômico e sustentável.

4.2 Toxicologia dos metais o cobre, o cádmio e o chumbo

Para o presente estudo, por serem comumente encontrados em efluentes industriais, foram selecionados os metais cobre, cádmio e chumbo. Esses metais são agentes contaminantes de recursos hídricos e tóxicos a saúde do homem. De maneira geral, a toxicidade de um material será a propriedade potencial que as substâncias químicas possuem, em maior ou menor grau, de instalar um estado patológico em consequência de sua introdução e interação com o organismo (LARINI, 1993). Deste modo, a toxicidade do metal em um organismo está relacionada ao tempo de exposição, à forma química e física do metal, à via de administração e absorção dos agentes tóxicos e à concentração ingerida do mesmo (OMS, 1998).

A figura 3 mostra os valores máximos permitidos (VMP) por lei para lançamento de efluentes e para consumo humano com relação aos metais pesados Cd, Pb, Cr, Zn e Cu.

Figura 3 - Valores permitidos pela lei brasileira para lançamento de efluentes e consumo humano para metais pesados.

Metais	CONAMA nº 357 (2005) (mg L ⁻¹)	Portaria nº 518 M.S. (2004) (mg L ⁻¹)	CONAMA nº 430 (2011) (mg L ⁻¹)
	Águas Doces	Padrão Potabilidade	Padrões de lançamentos de efluentes
Cd	0,01	0,005	0,2
Pb	0,033	0,01	0,5
Cr	0,05	0,05	Cr (III) 1,0 Cr (VI) 0,1
Zn	5,0	5,0*	5,0
Cu	0,005	2,0	1,0

* Valores referentes ao padrão de aceitação para consumo humano;

Fonte: (BRASIL, 2004, 2005, 2011).

4.2.1 Cobre

A toxicidade deste metal está relacionada com a capacidade que o elemento possui de catalisar a formação de radicais livres (VITALI *et al.*, 2008). Apesar de ser considerado tóxico, o cobre é um metal de transição encontrado no corpo humano, em vários fluidos e tecido. É considerado vital para a saúde humana, pelo fato de que a falta deste metal no organismo humano causa distúrbios e doenças. Apesar disso, quando ingerido em doses excessivas, pode causar efeitos adversos ao organismo, como irritações do nariz, bocas e dos olhos, provocar problemas de estômagos e intestino, insuficiência renal grave e doenças do fígado, e levar até mesmo à morte (REDDY, LEE, 2013).

O cobre em soluções aquosas se encontra na forma de complexo tetraquocuprato II que, para maior simplicidade, é denominado como íons cobre (II) simples, Cu^{2+} (VOGEL, 1981). O cobre é um elemento potencialmente tóxico de interesse, principalmente nas indústrias elétricas, de galvanoplastia, de fertilizantes, em atividades de mineração, fundição e refino de metais, e também por estar presente na composição de pigmentos, fungicidas e pesticidas (REDDY, LEE, 2013; VITALI *et al.*, 2008). Essas atividades geram efluentes aquosos com altos níveis de cobre, sendo necessário o tratamento adequado para o descarte do efluente.

4.2.2 Cádmio

O cádmio é um metal branco prateado, maleável e dúctil, forma íons divalentes e incolores, sendo os cloretos, nitratos e sulfatos de cádmio solúveis em água (VOGEL, 1981).

O metal tem muitas aplicações na tecnologia moderna, sendo usado na fabricação de pigmentos, em baterias de níquel e cádmio, em células fotovoltaicas, aditivos de gasolina, tintas, coberturas cerâmicas, etc. (LARINI, 1993; SAGLAM *et al.*, 2001). Calcula-se que a metade de todo o cádmio presente em aterros de lixo vem do descarte de baterias de Ni-Cd. As preocupações ambientais sobre o cádmio existem devido à sua capacidade de se dissolver em soluções aquosas a pH 7,0 ou inferior. (LEITE *et al.*, 2005; SAGLAM *et al.*, 2001).

No homem o cádmio, quando inalado, provoca irritação local das vias aéreas e, em consequência disso, tosse persistente, dispneia e dores torácicas. A esses sintomas, que persistem durante várias horas e não são aliviados com a remoção da exposição, podem associar-se náuseas e vômitos (LARINI, 1993). Podem ocorrer também danos pulmonares sob a forma de enfisema e doenças de obstrução pulmonares crônicas como fibroses peribronquial e perivascular (LARINI, 1993; ASTDR, 2008).

Além disso, o principal órgão humano afetado quando exposto a cádmio são os rins, disfunção renal, falha renal, perda de fosfato e cálcio, levando à osteoporose são alguns dos efeitos patológicos causados pelo metal (ASTDR, 2008).

Pode também ser fator para ataque à medula óssea com consequente redução dos glóbulos vermelhos levando à anemia, anosmia (diminuição ou perda do olfato), hipertensão, pseudofraturas devido a acúmulo de Cd nos ossos, inibição da hidroxilação renal da vitamina D, osteomalácia (amolecimento dos ossos devido à falta de vitamina D), e amarelamento dos dentes. (ASTDR, 2008; ZAKRZEWSKI, 1991).

A presença excessiva de cádmio no organismo humano gera também doenças cardiovasculares como doença na artéria periférica, câncer de mama, câncer renal e câncer de próstata (ASTDR, 2008; SAGLAM *et al.*, 2001).

4.2.3 Chumbo

O chumbo é considerado um dos poluentes mais perigosos, mesmo quando a fonte de contaminação não é muito expressiva. Tal perigo se deve à alta toxicidade que pequenas quantidades deste metal oferecem, sendo responsáveis por sérios riscos para o ambiente. A população urbana defronta-se com a contaminação ambiental desse metal devido à constante emissão por veículos automotores, pelas indústrias, ou ainda pela ingestão de alimentos sólidos e líquidos contaminados (LARINI, 1993; TEIXEIRA, 2004).

O chumbo ocorre como contaminante ambiental em consequência de seu largo emprego industrial, destacando-se, entre outras, a indústria extrativa, petrolífera, de acumuladores, de tintas e corantes, cerâmica, gráfica e bélica

(LARINI, 1993). A figura 4 apresenta alguns dos principais usos do chumbo e seus compostos.

Figura 4 - Principais usos do chumbo e seus compostos.

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

Fonte: (TEIXEIRA, 2004).

No Brasil, uma das maiores fontes de contaminação por chumbo é a utilização de encanamentos domésticos à base de chumbo para distribuição de água. Apesar da proibição atual deste metal para confecção de tubos, muitas construções antigas ainda mantêm seu sistema de encanamento original, normalmente deteriorado em função do longo tempo de exposição à água (TEIXEIRA, 2004).

O chumbo provoca diversas alterações bioquímicas, todas elas nocivas, não existindo evidências de uma função essencial do mesmo no organismo humano. Suas principais ações tóxicas no organismo são variadas, podendo prejudicar os sistemas nervoso e renal, atacar o fígado e é um potencial agente cancerígeno no homem. Entre os principais sintomas pode-se destacar: encefalopatia, convulsões, tremor muscular, alucinações, perda de memória, insônia, profundas alterações de humor, fibrose renal, transtornos hepáticos, vômitos persistentes e em casos extremos até coma, além de neoplasias em animais e no homem (LARINI, 1993).

4.3 Processos de remoção de metais

Os metais presentes em águas residuais podem ser removidos por vários processos, tais como precipitação química, troca iônica, adsorção e bioadsorção.

A remoção de metais de efluentes aquosos acaba sendo realizada, de modo geral, pela precipitação na forma de hidróxidos por meio de adição de CaO. Embora esse método seja relativamente simples e barato, gera um grande volume de rejeitos cuja disposição é perigosa e de alto custo, além de gerar um efluente final com alto conteúdo de metais pesados, sendo extremamente perigoso de lançá-lo no meio ambiente (SCORZELLI *et al.*, 1999).

O processo de troca iônica baseia-se no emprego de resinas sintéticas de troca iônica. Elas consistem de uma rede ou matriz contendo grupos funcionais que são responsáveis pelas propriedades de troca-iônica. Esses grupos funcionais, introduzidos na matriz polimérica, sequestram os íons presentes na solução por meio de uma reação iônica, acumulando-os (CORTINA *et al.*, 1998). As resinas de troca iônica são muito utilizadas nas indústrias para a remoção de íons de água potável ou de águas de caldeira, para a purificação de substâncias orgânicas e inorgânicas. Entretanto, essa técnica apresenta como principal limitação o alto custo das resinas trocadoras de íons que precisam ser trocadas constantemente (NUNES, 2014).

A adsorção é um processo de transferência de massa em que uma substância, presente em um fluido (líquido ou gás), é transferida à superfície de um sólido e se liga, espontaneamente, a esta por interações físicas e/ou químicas (KURNIAWAN, 2006). Os principais componentes da adsorção são o solvente, a superfície (normalmente um sólido poroso) e os elementos retidos pela superfície. A posição dos grupos funcionais sobre a superfície do adsorvente determina o tipo de interação que ocorre entre adsorvato/adsorvente e, portanto, define se o processo é adsorção física ou química (COELHO *et al.*, 2014).

A adsorção física ocorre quando superfície do adsorvente é coberta por uma camada de adsorvato e além desta, outras podem ser depositadas, devido à existência de forças de Van der Waals e sem a ocorrência de uma reação química, possuindo caráter reversível. Na adsorção química ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido (adsorvente) e a molécula adsorvida (adsorvato). Isto faz com que o adsorvato se ligue mais fortemente à superfície do sólido por meio de interações fortes e geralmente irreversíveis (MELO, 2009). A principal desvantagem da técnica de adsorção é o alto custo de alguns adsorventes, como do carvão ativado (DEMIRBAS, 2008; COELHO *et al.*, 2014).

Na bioissorção, a captura dos íons metálicos pela biomassa é um processo passivo que se dá por interações físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais presentes na superfície da biomassa. O processo baseia-se em diferentes mecanismos que não são afetados pelo metabolismo da biomassa. É um processo relativamente rápido, podendo ser reversível, e por isso mostra-se adequado para a remoção de íons metálicos (KUYUCAK, VOLESKY, 1988). A saturação da capacidade bioissorativa da biomassa tem uma desvantagem: pode gerar uma grande quantidade de biomassa contaminada, a qual necessita de tratamento posterior para o reuso da mesma, comprometendo assim a relação custo-benefício do processo (MAGRO *et al.*, 2013).

4.4 Polímeros funcionais

Os polímeros funcionais são polímeros que apresentam um ou mais grupos funcionais na cadeia, como, carboxila, hidroxila, grupos amidas, aminas e álcoois. Polímeros funcionais são também aqueles que são sintetizados para uma função específica, como aplicação física, biológica, farmacológica (RIVAS, *et al.*, 2011).

Para a obtenção de polímeros funcionais destacam-se os mecanismos de polimerização radicalar. Essas técnicas podem ser utilizadas para uma ampla gama de monômeros e podem gerar, com certa facilidade, materiais com as mais variadas massas molares (NUNES, 2014).

Para o presente trabalho foi utilizado o mecanismo de polimerização radicalar visando obter alguns copolímeros funcionais com capacidade de captar cátions específicos de corpos de água, sendo assim, uma alternativa simples e viável para remoção de metais pesados de efluentes industriais, e, entre outras, aplicações sociais e ambientais.

A polimetacrilamida foi utilizada como polímero base para geração de copolímeros por hidrólise alcalina neste trabalho. Segundo alguns estudos as moléculas de polimetacrilamida em meio aquoso quando polimerizada via radical livre associam-se fortemente gerando um sólido gelatinoso e duro com alta massa molar, mesmo em soluções muito diluídas (ELIASSAF, 1978). Também se torna insolúvel em água devido a essa forte associação entre as moléculas do grupo amida presentes, sendo solubilizada em meio aquoso somente com a presença de

agentes de ruptura de ligação como LiCl (6 mol.L^{-1}) ou ureia (5 mol.L^{-1}) (ELIASSAF, 1978).

Por possuir o grupo amida na sua composição, quando hidrolisada na presença de NaOH a polimetacrilamida gera sítios desprotonados em sua cadeia podendo originar, em meio aquoso, grupos carboxílicos dando origem assim a copolímeros com a presença de ácido metacrílico (em $\text{pH} < 7$) ou sal de ácido (em $\text{pH} > 7,0$) na cadeia polimérica como co-monômeros (KURENKOV *et al.*, 2001).

4.5 Polimerização radicalar

A principal maneira usada na atualidade para a produção de materiais poliméricos é a polimerização via radical livre (PRL). Devido à sua simplicidade e baixo custo, enormes quantidades de polímeros de adição são fabricadas anualmente em todo mundo por meio desse processo (FLORENZANO, 2008).

A eficiência da PRL é incontestável e por isso ela é a técnica de escolha para a produção de materiais que são hoje commodities: polietileno, poliestireno, entre outros. Porém, a PRL tem como deficiências o fato de gerar materiais com distribuição de massas molares bastante largas e a dificuldade da geração de arquiteturas poliméricas específicas, como copolímeros em bloco, por exemplo. Essas deficiências não são relevantes para a geração de materiais para aplicações mais usuais (como embalagens, por exemplo), mas podem ser um obstáculo importante para a geração de materiais para aplicações mais específicas e sofisticadas como a proposta neste projeto.

Para superar esses obstáculos foram desenvolvidas no final da década de 1990 as chamadas técnicas de polimerização radicalar controlada (PRC).

A PRC consiste na realização de uma polimerização radicalar com baixas taxas de terminação, fazendo com que o crescimento das cadeias - ainda que via radicalar - seja uniforme, aproximando a polimerização radicalar da polimerização por condensação. Com isso, praticamente todas as cadeias crescem ao mesmo tempo, diminuindo a polidispersidade, pois a probabilidade de uma cadeia aumentar é igual para todas. (FLORENZANO, 2008).

4.5.1 Mecanismo de polimerização via radical livre

A Polimerização via Radical Livre (PRL) é o principal método utilizado em grande escala para produção de materiais poliméricos (FLORENZANO, 2008). Possui um baixo custo de produção, é viável para um grande número de monômeros, tem condições reacionais brandas, com valores de temperatura e pressão relativamente baixos (RIZZARDO, 2012).

Os polímeros são formados por uma sequência de três etapas bem definidas na PRL: iniciação, propagação e terminação (CANEVAROLO JUNIOR, 2006).

4.5.1.1 Iniciação

Na etapa de iniciação são formados os primeiros radicais, geralmente com o uso de substâncias como peróxidos e azonitrilas, que apresentam baixa energia de clivagem homolítica. Os radicais formados a partir dessa clivagem se adicionam à dupla ligação de uma molécula de monômero gerando o primeiro monômero radical (MACHADO *et al.*, 2007). Nessa etapa é utilizado, geralmente, um iniciador químico (I) responsável em gerar um par de radicais livres ($2R^\bullet$) através da sua decomposição. Estes radicais primários presentes no meio reacional, por sua vez, irão reagir com uma molécula de monômero cada, produzindo a cadeia polimérica primária composta por uma molécula de monômero ($RM^\bullet$). A Figura 5 mostra a reação dessa etapa.

Figura 5 - Etapa de Iniciação.

Fonte: Autoria própria

O tipo de iniciação, que pode ser térmica, fotoquímica ou química, a concentração do iniciador, a intensidade de radiação e a temperatura são os fatores que podem influenciar a taxa de iniciação.

Outro fator a ser considerado nessa etapa são as taxas tanto de decomposição do iniciador, como de formação das primeiras cadeias poliméricas. Estas possuem valores bem diferentes entre si, sendo que a limitante é a taxa de decomposição do iniciador, pois a partir da decomposição dele se iniciará todo o processo de formação das cadeias primárias.

4.5.1.2 Propagação

Na etapa de propagação os radicais centrados em carbono se adicionam em sequência a outros monômeros, um a um, pelo mecanismo em cadeia, aumentando a massa molar. Nessa etapa há o consumo efetivo de monômeros (CANEVAROLO JUNIOR, 2006). A Figura 6 mostra a reação dessa etapa.

Figura 6 - Etapa de Propagação.

Fonte: Autoria própria

Há combinação do radical primário com o monômero ($\text{RM}^\bullet + \text{M}$), resultando no início da formação da cadeia, os radicais contendo moléculas de monômeros em suas estruturas continuam a reagir com as outras moléculas de monômeros ($\text{RMM}^\bullet + \text{M}$) e assim sucessivamente.

- **Transferência de Cadeia**

Durante a propagação podem ocorrer algumas reações paralelas, que são chamadas de reações de transferência de cadeia, onde um átomo ou grupo, seja de hidrogênio, ou qualquer outro com um elétron não compartilhado (Y), se

transfere de uma molécula presente no meio reacional, podendo esta ser proveniente do monômero, do iniciador, de um inibidor, de um agente de transferência, de um solvente e até de impurezas para o radical polimérico. Esta reação de transferência termina com o crescimento da cadeia e transfere o centro ativo (radical) para a molécula que teve seu hidrogênio (ou outro átomo) abstraído. Este novo centro ativo pode se propagar formando uma nova molécula de polímero (ODIAN, 2004). As reações de transferência podem ser representadas na figura 7.

Figura 7 - Transferência de cadeia.

Fonte: Autoria própria

A reação de transferência de cadeia é importante, principalmente em escala industrial, pois com a adição de um agente específico de transferência de cadeia (CTA), pode-se diminuir a massa molar final do polímero gerado (NUNES, 2014).

4.5.1.3 Terminação

O encontro de duas cadeias em propagação (radicalares) levam à terminação, que pode ser por combinação ou desproporcionamento, mas gerando sempre cadeias terminadas que não mais propagarão.

Na terminação por combinação as cadeias crescem rapidamente até que dois radicais se encontrem e terminem o crescimento da cadeia, formando assim uma única molécula. Em caso de combinação a distribuição das massas molares é mais homogênea e os polímeros formados por este mecanismo apresentam maiores valores de massa molar porque há uma combinação de valores de massa molar convergindo em uma massa única maior (CANEVAROLO JUNIOR, 2006).

Na terminação por desproporcionamento, um dos radicais captura um dos hidrogênios do segundo radical. O hidrogênio transferido irá formar uma ligação simples no primeiro radical, enquanto que o segundo radical ficará temporariamente com dois radicais na molécula, que por sua vez, esses elétrons livres formam uma ligação dupla terminal, resultando na formação de duas

moléculas. Sistemas cuja terminação acontece através deste mecanismo são mais polidispersos, pois as massas molares das estruturas reativas permanecem as mesmas após a conversão (CANEVAROLO JUNIOR, 2006). A figura 8 mostra os dois tipos de terminação de polimerização radicalar.

Figura 8 - Etapa de terminação: Combinação e Desproporcionamento.

Fonte: Autoria própria

Na técnica de PRL a larga distribuição das massas molares é uma das características. Isto acontece porque durante a polimerização as cadeias iniciam, propagam e terminam na escala de segundos, enquanto a polimerização completa se dá na escala de minutos ou horas. Uma cadeia formada no início da polimerização refletirá condições momentâneas, enquanto outra cadeia formada numa etapa posterior refletirá outras condições, portanto será sempre produzida uma mistura heterogênea de cadeia no que diz respeito às massas molares, ou seja, um alto índice de polidispersão (FLORENZANO, 2008; MATYJASZEWSKI, DAVIS, 2002).

A polidispersão é uma característica de qualquer material polimérico, pois este é sempre uma mistura. Se essa mistura for de cadeias com massas molares próximas, a polidispersão será baixa e se a diferença de massas molares for grande, ela será alta. O índice de polidispersão (PDI), utilizado para medir essa característica é a razão entre a média da massa molar usando como base a massa das cadeias (M_w , massa molar ponderal média) e a média das massas molares usando como base o número de cadeias (M_n). Na PRL esse índice costuma variar entre 1,5 e 2,0 (MOAD et al. 2008).

4.6 Polímeros quelantes

O uso de polímeros quelantes inseridos em um sistema de separação por membranas, utilizado neste presente trabalho, é uma proposta inovadora e promissora (NUNES, 2014).

Polímeros quelantes são sólidos orgânicos contendo em sua estrutura grupos ativos capazes de interagir com íons metálicos formando ligações coordenadas. Esses materiais têm recebido considerável atenção em alguns campos de aplicação, devido à sua seletividade e capacidade de adsorção de íons de metais pesados (COUTINHO, 1999).

O diferencial entre uma resina de troca-iônica simples e um polímero quelante é o número de sítios de ligação disponíveis por grama de material, que é maior no caso dos polímeros solúveis o que aumenta sua capacidade de formar complexos (RIVAS, 2002).

4.6.1 Formação de complexos

De modo geral os complexos são formados a partir de ligações coordenadas. O princípio da ligação de coordenação consiste no compartilhamento de elétrons livres durante uma ligação entre átomos (BRADY, 2012). Como mostra a figura 9.

Figura 9 - Exemplo geral de ligação covalente coordenada do NH_3BCl_3 : a) estrutura de Lewis e b) representação por seta.

Fonte: (BRADY, 2012).

Em um complexo a principal reação que pode ocorrer é a de substituição de ligante, que é caracterizada por uma reação em que uma base de Lewis (doadora de elétrons livres) desloca outra de um ácido de Lewis (receptora de elétrons livres). Na figura 10 pode-se notar que o átomo ou grupo de saída (base X) é uma

molécula de solvente e o átomo ou grupo de entrada (base Y) é outro ligante (ATKINS, 2008).

Figura 10 - Esquema representativo de uma reação de substituição de ligante.

Fonte: (ATKINS, 2008).

Aplicando-se esse conceito à cadeia polimérica, uma proposta válida seria que o grupo ligante da reação de substituição seriam os grupos nitrogenados e/ou oxigenados da cadeia polimérica que realizará uma substituição com a molécula de solvente já ligada ao íon metálico em solução, e como as cadeias estariam dispersas sequencialmente, há um aumento da probabilidade também de outros grupos ligantes da cadeia vir a se aproximar do metal, uma vez que eles também estão próximos do íon metálico. Desse modo o cátion se ligaria ao polímero conforme maior fossem o número de sítios eletrônicos livres e ativos presentes na cadeia (RIVAS *et al*, 2002). É possível verificar esse comportamento na figura 11.

Figura 11 - Possível mecanismo proposto para interação de íons polímero-metal.

Fonte: (RIVAS *et al.*, 2002).

É importante ressaltar que, em princípio, o aumento da estabilidade da ligação também está relacionado aos raios iônicos dos respectivos íons metálicos. Também cabe salientar que fatores como o pH das soluções será de fundamental

importância para explicação de tipo de ligação que ocorre entre as moléculas e sua influência na cinética de adsorção (RIVAS *et al*, 1998; RIVAS *et al*, 2003).

Alguns agentes quelantes do tipo poliaminas têm eficiência reconhecida na complexação de metais pesados como o Cu^{2+} , o Zn^{2+} e o Pb^{2+} . Alguns trabalhos inclusive têm sido relatados descrevendo a utilização desses tipos de compostos na purificação de água ou combustível contaminado por tais íons (CORTI *et al*, 2004).

4.7 Processo de separação utilizando membranas de diálise

No processo de separação com membranas empregam-se membranas sintéticas porosas com tamanho de poros tão pequenos que filtram os sais dissolvidos na água (MASTERTON *et al.*, 1985). O uso de processos de remoção de íons metálicos com membranas apresenta vantagem em comparação com os processos convencionais, tais como, baixo custo operacional, baixo consumo de energia, uso de poucos aditivos químicos ou nenhum, seletividade e propriedades variáveis que podem ser ajustadas para cada aplicação (RIVAS *et al.*, 2011).

Os sistemas de separação com membrana diferenciam-se de acordo com a força motriz envolvida no processo e são divididas em três categorias (RIVAS *et al.*, 2011; NUNES, 2014):

- Processo cuja força motriz é o gradiente de potencial elétrico: eletrodiálise;
- Processo cuja força motriz é o gradiente de pressão: microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose inversa;
- Processo cuja força motriz é o gradiente de concentração: diálise.

A diálise é um processo de membrana com diferença de concentração, sendo esta a força motriz responsável pelo transporte da espécie através da membrana (MADAENI, GODINI, 2003). O fluxo do soluto é interrompido quando as concentrações são iguais em ambos os compartimentos, dentro e fora da membrana, atingindo assim o equilíbrio químico (POZNIAK, POZNIAK, 2010). Esse método possui a vantagem de não haver a necessidade de aplicação de pressão, como é feito em outros processos com membrana como, por exemplo, ultrafiltração e microfiltração (MADAENI, GODINI, 2003), portanto é processo de menor custo operacional.

De uma maneira geral, neste trabalho, o uso da membrana é importante para contenção do polímero impossibilitando sua dispersão no meio reacional, de modo que é possível realizar a captação dos íons e separação do cátion da água em um mesmo processo.

A figura 12 mostra um desenho esquemático de como o processo de diálise é realizado para retirada de metal pesado de solução aquosa.

Figura 12 - Desenho esquemático do processo de diálise.

Fonte: Autoria própria.

O processo de diálise consiste em que o polímero em solução seja colocado dentro da membrana, e esta por sua vez seja imersa em solução rica em metal pesado. Deste modo, a troca iônica irá acontecer até que as concentrações de dentro e fora da membrana se igualem e o processo entre em equilíbrio químico. Como o cátion é capturado pelo polímero em solução e não fica livre dentro da membrana, a troca iônica pelos poros da membrana não cessa até que todos os sítios livres do polímero capte a máxima quantidade de metal possível do meio aquoso.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

Serão listados a seguir os materiais utilizados junto aos procedimentos realizados para síntese de homopolímeros e copolímeros, bem como a descrição dos métodos analíticos utilizados para caracterização destes polímeros. Serão também relatados os testes realizados, com o material sintetizado, para verificar a capacidade de quelação de cátions como cádmio (II), cobre (II) e chumbo (II).

5.1 Procedimentos realizados

No presente trabalho, será descrita a síntese da poli(metacrilamida) via radical livre (será chamada de PMAAm), seguida de duas hidrólises parciais em meio alcalino para obtenção de um copolímero de poli(metacrilamida)-co-poli(ácido metacrílico) (PMAAm-co-PMAA) com potencial para remoção de cátions. Foi sintetizado também um copolímero PMAAm-co-PMAA diretamente a partir dos monômeros correspondentes para utilizar este como referência para os testes realizados.

5.1.1 Síntese da poli(metacrilamida) via radical livre

A síntese foi realizada partindo-se do monômero metacrilamida (MAAm) em solução aquosa, utilizando-se persulfato de potássio como iniciador com razão molar monômero:iniciador de 200:1. Os reagentes foram utilizados conforme recebidos do fabricante, sem tratamento ou purificação prévia. A Figura 13 mostra o esquema simplificado da síntese polimérica.

O homopolímero foi produzido por meio de polimerização em solução utilizando-se água como solvente, por PRL. A seguir é descrito o procedimento adotado para a síntese.

Em um balão equipado com um condensador e termômetro, imerso em um banho de glicerina, foram adicionados 80 g de água, 20 g do monômero MAAm e 0,3175 g de $K_2S_2O_8$. A representação do esquema de vidrarias utilizadas para síntese do homopolímero pode ser observada na figura 14.

Figura 13 - Esquema de síntese do PMAAm via radical livre.

Fonte: Autoria própria.

Figura 14 - Representação do esquema utilizado para a síntese.

Fonte: (NUNES, 2014).

A síntese foi feita em sistema fechado com atmosfera de argônio (Ar) comprimido e pressão positiva, com a finalidade de evitar a presença de oxigênio no meio reacional, foi feito também, previamente, a purga com Ar (cinco vezes). A temperatura de síntese foi mantida em 70°C, com duração de uma hora, obtendo no final uma mistura reacional gelatinosa parcialmente incolor, com algumas regiões de coloração branca.

Foi realizada a purificação do material a fim de se eliminar monômeros residuais e o solvente aprisionado no interior das cadeias poliméricas, descrito a seguir.

Após o resfriamento do material a mistura reacional, adicionou-se solução de ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) na concentração de 4 mol.L⁻¹ em um béquer, sob agitação

magnética, na proporção de 1 g de polímero para cada 10 mL de solução de ureia. A adição da solução é feita para realizar a solubilização do polímero, de modo que a ureia, por ser um reagente orgânico de caráter polar, possa solubilizar as cadeias poliméricas por interação de pontes de hidrogênio dissolvendo assim o polímero junto aos monômeros residuais presentes (ELIASSAF, 1978). A figura 15 mostra a solubilização do polímero em ureia.

Figura 15 - Solubilização do polímero em ureia 4 mol.L⁻¹.

Fonte: Autoria própria.

Em seguida esta solução de ureia com polímero dissolvido (solução com aparência bem viscosa) é vertida em metanol P.A. vagarosamente, com agitação magnética intensa, até a precipitação quantitativa do polímero (aproximadamente a proporção de metanol foi de 1:1 em relação a solução de ureia adicionada) gerando um precipitado branco e gelatinoso, que, devido as características físicas deste precipitado, foi possível retirá-lo da solução apenas com auxílio de uma espátula de metal. Foi realizada também uma filtração a vácuo para retirada do excedente de precipitado que ficou no fundo do béquer. Em seguida, a solução polimérica foi lavada com metanol e seca a, aproximadamente, 50°C em uma estufa, durante 24 horas.

A figura 16 representa esta etapa de precipitação com o precipitado gelatinoso, bem como o polímero purificado.

Figura 16 - a) Precipitação com metanol. b) PMAAm purificado.

Fonte: Autoria própria.

5.1.2 Hidrólise alcalina da poli(metacrilamida) a 90 °C durante 5 horas para obtenção do copolímero de poli(metacrilamida)-co-poli(ácido metacrílico)

Em um balão de vidro equipado com um condensador e termômetro, imerso em um banho de glicerina como representado na figura 14 do **item 5.1.1** na página 45, foram adicionados, cerca de, 7 g de PMAAm e 350 mL de hidróxido de sódio na concentração de $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Na proporção de 20 mg de polímero por mL de solução de NaOH. A temperatura de hidrólise foi mantida em 90°C , com duração de cinco horas, obtendo no final uma mistura reacional incolor e viscosa, com a presença do copolímero PMAAm-co-PMAA dissolvido neste meio reacional. A reação de hidrólise é representada na figura 17.

Após o resfriamento do meio reacional foi realizada uma etapa de diálise para separação do copolímero do meio alcalino. Em um béquer grande, foram adicionados, cerca de, 40 mL dessa mistura em membranas de diálise, essas membranas foram imersas em água destilada durante 3 horas, sendo que a água foi trocada algumas vezes até verificar-se que a água apresentava um pH próximo ao pH da água destilada, ou seja, próximo do pH 7. Esse processo de diálise foi realizado para um total de 135 mL de solução polimérica e o volume final foi encaminhado a USP de São Paulo e congelada a temperatura de -60°C para o processo de liofilização (retirada da água presente no copolímero por meio do processo físico de sublimação do gelo). Obteve-se assim o copolímero na forma de metacrilamida-co-metacrilato de sódio em fase sólida.

Figura 17 - Esquema reacional de hidrólise alcalina do PMAAm.

Fonte: Autoria própria.

5.1.3 Hidrólise alcalina da poli(metacrilamida) a 50 °C durante 2 horas para obtenção do copolímero de poli(metacrilamida)-co-poli(ácido metacrílico)

Em um balão de vidro equipado com um condensador e termômetro, imerso em um banho de glicerina como representado na figura 14 do **item 5.1.1** na página 45, foram adicionados, cerca de, 4 g de PMAAm e 200 mL de hidróxido de sódio na concentração de 0,2 mol.L⁻¹. Na proporção de 20 mg de polímero por mL de solução de NaOH. A temperatura de hidrólise foi mantida em 50°C, com duração de duas horas, obtendo no final uma mistura reacional incolor e viscosa, com a presença do copolímero PMAAm-co-PMAA dissolvido neste meio reacional. A reação de hidrólise é representada na figura 18.

Figura 18 - Esquema reacional da segunda hidrólise alcalina do PMAAm.

Fonte: Autoria própria.

Após o resfriamento do meio reacional foi realizada a mesma etapa de diálise para separação do copolímero do meio alcalino descrito no **item 5.1.2.** na pagina anterior. A solução polimérica também foi encaminhada para USP de São Paulo e congelada a temperatura de -60 °C para o processo de liofilização e

obteve-se o copolímero na forma de metacrilamida-co-metacrilato de sódio em fase sólida com a mesma morfologia do anterior.

5.1.4 Síntese de poli(metacrilamida-co-ácido metacrílico) via radical livre

A síntese foi realizada partindo-se dos monômeros metacrilamida (MAAm) e ácido metacrílico (MAA) em solução aquosa, utilizando-se persulfato de potássio como iniciador com razão molar monômero:iniciador de 200:1. Os reagentes foram utilizados conforme recebidos do fabricante, sem tratamento ou purificação prévia. A Figura 19 mostra o esquema simplificado da síntese polimérica.

Figura 19 - Esquema de síntese do PMAAm-co-MAA via radical livre.

Fonte: Autoria própria.

O copolímero foi produzido por meio de polimerização em solução utilizando-se água como solvente, por PRL. A seguir é descrito o procedimento adotado para a síntese.

Em um balão equipado com um condensador e termômetro, imerso em um banho de glicerina, foram adicionados 10 g de água, 20 g totais de monômero, sendo 9,843 g de MAAm e 10,287 g MAA, e 0,3175 g de iniciador ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). A representação do esquema de vidrarias utilizadas para síntese do homopolímero pode ser observada na figura 14 do **item 5.1.1** na página 45.

A síntese foi feita em sistema fechado com atmosfera de argônio (Ar) comprimido e pressão positiva, com a finalidade de evitar a presença de oxigênio no meio reacional, foi feita também, previamente, a purga com Ar (cinco vezes). A

temperatura de síntese foi mantida em 70°C, com duração de uma hora, obtendo no final uma mistura reacional dura de coloração branca.

5.2 Caracterização dos polímeros

Os polímeros obtidos foram caracterizados por diversas técnicas e métodos analíticos, tais como Espectrometria na região de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimetria (TGA), Análise Quantitativa do grau de hidrólise dos copolímeros via Titulação Ácido-Base e Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) todos esses equipamentos pertencem ao Departamento de Engenharia de Materiais da EEL/USP.

5.2.1 Espectrometria na região de Infravermelho com transformada de Fourier

As medidas de infravermelho mostradas neste trabalho foram realizadas pelo método analítico de espectrometria na região de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), com auxílio de um equipamento próprio para esta técnica, o espectrômetro de infravermelho IR Prestige 21 - Shimadzu, do Laboratório de Caracterização de Polímeros, do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (DEMAR/EEL-USP). Os espectros de transmitância foram coletados na faixa de 4500 a 500 cm^{-1} em 64 varreduras. As amostras foram preparadas em pastilhas de brometo de potássio (KBr), devido à morfologia dos polímeros obtidos não foi possível realizar a leitura do sinal diretamente na amostra e foi preciso transformá-lo em pó, por motivo de que os copolímeros formaram um material rígido e grosso. Em algumas dessas amostras foi possível realizar a técnica de ATR em que o método de análise obtém sinais mais confiáveis porque não há problemas relativos à matriz, com melhor resolução das bandas e ausência de compostos na técnica que atuem como interferente de sinal.

5.2.2 Cromatografia por permeação em gel

A cromatografia foi realizada a 35°C em um equipamento de cromatografia líquida LC-20AD PROEMINENCE – SHIMADZU, com a seguinte configuração: controlador de sistema (CBM-20A – SHIMADZU), unidade desgaseificação (DGU-20A_{5R} – SHIMADZU), auto-injetor (SIL-20A_{HT} – SHIMADZU), forno (CTO-20A – SHIMADZU) e um detector de índice de refração diferencial (RID-10A – SHIMADZU). As soluções diluídas de polímeros foram preparadas em uma fase móvel cuja composição consiste em: tampão fosfato (50 mmol.L⁻¹) em pH = 7; 0,05 %m/v de azida sódica (fungistático) e 0,05 %m/v de nitrato de potássio (preventor de incrustações na coluna). Duas colunas Phenomenex, PolySep – SEC GFC P5000 e P3000 (intervalo de separação 3-400 kDa, dimensões da coluna 300 x 7,8 mm) e uma pré coluna Phenomenex, PolySep – SEC GFC P (dimensão 35 x 7,8 mm) foram utilizadas para a separação, com a vazão fixa de 0,5 mL.min⁻¹ de fase móvel percorrendo as colunas e sendo injetados 15 µL de amostra diluída na fase móvel (50 mmol.L⁻¹), no equipamento, para análise. Essas análises foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais da USP em Lorena.

5.2.3 Análise Termogravimétrica

As amostras foram analisadas em um equipamento NETZSCHE modelo STA449F3 do Laboratório de Caracterização de Polímeros, do Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena (DEMAR/USP). Foram pesadas cerca de 10 mg de cada amostra e analisadas sob um fluxo contínuo (100 mL.min⁻¹) de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento 10°C.min⁻¹, durante um intervalo de temperatura de 30 a 550°C.

5.2.4 Determinação do grau de hidrólise via titulação ácido-base

Foram utilizados: pHmetro LAB1000, um agitador magnético e pipetas automáticas Pipetman – Gilson com capacidades de 5,0 - 1,0 mL, 1000 – 10 µL e 100 – 10 µL para medição dos volumes na titulação. Com auxílio desses equipamentos, foram titulados os dois copolímeros obtidos por hidrólise visando à

determinação do grau de hidrólise de ambos. Foi titulado também o copolímero de PMAAm-co-PMAA sintetizado diretamente por síntese PRL, partindo-se de uma proporção de 50 % de cada monômero.

Para os copolímeros hidrolisados foram pesadas massas de cada copolímero de modo que a concentração desses materiais fosse de 5,0 mmol/L.

Desse modo, 10,0 mL de cada solução polimérica foi vertida em seu próprio béquer de vidro com capacidade de 50,0 mL. A cada solução distinta, foi adicionado 4,5 mL de solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 0,01 mol.L⁻¹ para total neutralização do ácido metacrílico presente. Por fim, foram titulados ambos os béqueres com auxílio das pipetas automáticas (previamente calibradas) com ácido clorídrico (HCl) a 1,0 mol.L⁻¹ fatorado com padrão primário de carbonato de potássio (K₂CO₃), $f = 0,909091$. A titulação foi realizada, sob agitação constante, com o pHmetro realizando medidas de pH da solução a cada 10 µL adicionados de ácido e, assim, foram obtidas as curvas de titulação dos dois copolímeros.

Para o copolímero de referencia obtido por síntese direta dos monômeros foi pesada uma massa maior de material e a concentração de início de titulação para o copolímero foi de 0,1 mol/L. Os mesmos 10,0 mL foram vertidos em um béquer de vidro com capacidade de 50,0 mL e foi adicionado 0,5 mL de solução de NaOH a 0,2 mol.L⁻¹ para total neutralização do ácido metacrílico presente. Foi então realizada a titulação com ácido clorídrico (HCl) a 1,0 mol.L⁻¹ fatorado com padrão primário de carbonato de potássio (K₂CO₃), $f = 0,909091$, sob agitação constante, com o pHmetro realizando medidas de pH da solução a cada 10 µL adicionados de ácido e, assim, foi obtida a curva de titulação para este copolímero.

5.3 Remoção de metais

Para a remoção de metais foram preparadas soluções poliméricas que foram aprisionadas em membranas de diálise, este procedimento será descrito no **item 5.3.1** na página 53. Essas membranas com as soluções poliméricas confinadas em seu interior foram imersos em soluções aquosas contendo os seguintes elementos: Cu(II), Cd(II) e Pb(II) com concentração inicial conhecida. Após 24 horas de imersão, as soluções externas à membrana de diálise tiveram sua concentração final determinada por um espectrômetro de emissão atômica

com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES), os procedimentos adotados serão relatados a seguir.

O teste foi realizado para quatro copolímeros. Os dois primeiros são PMAAm-co-PMAA sintetizados em laboratório como descrito acima no **item 5.1.1** na página 44 e hidrolisados com diferentes graus e hidrólise como relatado nos **itens 5.1.2 e 5.1.3** nas páginas 47 e 48 respectivamente. Foi realizado o teste em um produto comercial chamado Supervis® System Mud® concedido por doação pela empresa A&C World, no qual o principal componente do produto é um copolímero de poli(acrilamida)-co-poli(acrilato de sódio) produzido também por hidrólise parcial segundo a própria empresa. Por fim, foi utilizado também o copolímero de PMAAm-co-PMAA obtido por síntese PRL direta, partindo-se de uma proporção de 50 % de cada monômero.

5.3.1 Preparação do sistema de remoção de cátions

Para as membranas utilizadas, foi considerado o tamanho dos poros, de forma que não houvesse passagem da solução de polímero imobilizado pela membrana para a solução externa contendo metal de estudo. Deste modo, o tamanho de poro selecionado foi o que retém substâncias com massa molar maiores do que 2×10^3 Dalton (Da). Foi utilizada a membrana de diálise SIGMA-ALDRICH com tamanho de poro de 2×10^3 Da, proporcionando assim, uma situação ideal para a extração dos cátions presentes na solução, em que apenas substâncias bem pequenas como o cobre pudessem atravessar a membrana e o polímero ficasse retido no seu interior.

Sendo assim, em uma balança analítica pesou-se 0,625 g de polímero e, em seguida, foi solubilizado em 25 mL de água destilada. O pH foi acertado com HCl P.A. para estar em torno de 5,0 para garantir a ionização do PMAAm-co-PMAA que apresenta o pka igual a 4,66 (ABD EL-MOHDY *et al.*, 2012; RIVAS *et al.*, 1998). Este procedimento foi feito para os dois copolímeros hidrolisados e também para o copolímero comercial, conseguido por doação. Para o copolímero sintetizado diretamente pela adição dos monômeros, foi pesado 1,25 g de copolímero e dissolvido em 20 mL de NaOH a 0,2 mol/L, para que ocorresse a solubilização do polímero em meio aquoso, e completado com quantidade suficiente para 50 mL de água destilada. O pH também foi corrigido com HCl P.A.

para 5,0. Dessa maneira foi mantida a mesma proporção de dissolução usada para os outros três copolímeros anteriores.

Posteriormente, 4 mL de solução de polímero foram adicionados a membrana de diálise (equivalente a 0,1 g de polímero) e em seguida os invólucros foram lacrados com fio de Nylon. A figura 20 mostra a foto desta membrana lacrada com fio de Nylon. Isso foi feito para todos os copolímeros citados acima.

Figura 20 - Membrana de diálise lacrada com fio de nylon.

Fonte: Autoria própria.

5.3.2 Preparação da solução aquosa de Cu(II), Cd (II) e Pb(II)

Foi preparada uma soluções aquosas de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) com concentração de 0,005 mol/L, para isso foram pesados em uma balança analítica 0,8525 g de cloreto de Cu(II) dihidratado P.A. ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); 1,542 g de nitrato de Cd(II) tetrahidratado P.A. [$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]; e 1,656 g de nitrato de Pb(II) P.A. [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$]; os sais foram solubilizados em 1 litro de água destilada em frascos individuais para cada metal. O pH = 5,0 (ideal para os ensaios) foi corrigido com ácido clorídrico (HCl) P.A. afim de se igualar a acidez do meio de ensaio com a das soluções poliméricas feitas descritas no item anterior, e também, com esse valor de pH se evita precipitação dos cátions no frascos, como, por exemplo, o Cu(II) que precipita em meio básico (RIVAS *et al.*, 1998; RIVAS *et al.*, 2002).

5.3.3 Ensaio cinético de quelação dos cátions de Cu(II)

Os ensaios cinéticos foram realizados no padrão de concentração molar de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ de Cu (II), de Cd(II) e Pb(II), como descritos acima. Esse padrão foi colocado em provetas de 50 mL, sob agitação magnética, com os sacos de diálise contendo solução polimérica imersos na solução padrão de cátion, em temperatura ambiente e pH 5,0 de ambas soluções.

Com o objetivo de estudar a cinética de remoção foram retiradas alíquotas de 2,0 mL das soluções padrões, em intervalos de tempo de: 0,5; 1; 2; 3; 4; 6; 8; 12 e 24 horas, para obtenção de curva de concentração do metal em estudo em função do tempo de remoção, afim de se avaliar o tempo de equilíbrio. Decorrido o tempo de ensaio, as membranas de diálise foram retiradas e as soluções metálicas foram encaminhadas para análise por espectrometria de emissão atômica, utilizando um espectrômetro de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP/OES) do Laboratório de Absorção Atômica da Escola de Engenharia de Lorena (EEL/USP).

5.3.4. Análise da quantidade de Cu (II) removido.

O mesmo sistema de remoção proposto para o cátion Cu (II) no **item 5.3.2** na página 54 foi feito, porém foi variada a concentração da solução aquosa de cobre, com concentrações de 1,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 35,0 e $50,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$. Esta análise foi feita em pH 5,0 como previamente determinado (RIVAS *et al*, 1998; RIVAS *et al*, 2002). O sistema foi agitado continuamente durante 24 horas (para garantir o ponto ótimo de captação) em temperatura ambiente. Alíquotas de 1,5 mL da solução de cobre inicial e final (após 24 h) foram retiradas e encaminhadas para medir sua concentração por absorção atômica no Instituto Nacional de Tecnologia do Rio de Janeiro (INT-RJ). Foi realizado este teste para os quatro copolímeros estudados.

5.3.5 Análise de Emissão e Absorção Atômica

A espectrometria em emissão atômica (ICP/OES) foi utilizada para a determinação do teor de metal presente nos padrões preparados após serem

submetidos aos ensaios de cinética, a técnica foi escolhida pelo fato de que na época dos testes o equipamento de absorção atômica da instituição estava em manutenção, foram analisados os metais Cu (II), Cd (II) e Pb (II) nos comprimentos de onda de 327,393 nm, 228,802 nm e 220,353 nm respectivamente. A espectrometria de absorção atômica foi utilizada para a determinação do teor de Cu(II) removido, cujo comprimento de onda para análise foi de 222,6 nm com fenda de 0,2mm. Nesse caso a técnica foi escolhida por ser bem precisa, por usar pequenas quantidades de amostras e ser mais viável do que o ICP/OES.

A fração molar de metal ligado a um grama de polímero (N_F) foi calculado segundo a equação 1:

$$N_F = \frac{(N_0 - N)}{m} \quad (1)$$

Onde:

N_F : fração molar de metal ligado a um grama de polímero (mmol/g);

N_0 : número de moles inicial da solução contendo metais;

N : é o número de moles de metal no estado de equilíbrio;

m : é a massa de polímero em solução (g).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Síntese dos polímeros

6.1.1 Síntese da PMAAm

O homopolímero PMAAm via PRL foi sintetizado de acordo com o **item 5.1.1.** na página 44. A figura 21 mostra a foto do polímero final após purificação.

Obteve-se um sólido de massa de 15,196 g, como foi feita a purificação com todo polímero sintetizado, o rendimento do processo pode ser calculado, segunda a equação 2, resultando em um valor de 75,98%.

Figura 21 - PMAAm sintetizado via radical livre.

Fonte: Autoria própria.

$$\eta = \frac{m_{\text{PMAAn}}}{m_{\text{MAAn}}} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde:

η : rendimento da síntese (%);

m_{PMAAn} : massa de polímero obtido após processo de purificação;

m_{MAAn} : massa de monômero inicial;

6.2 Caracterização dos polímeros

6.2.1 Espectrometria de Infravermelho com transformada de Fourier

A caracterização dos polímeros sintetizados e do polímero comercial foi realizada, de modo qualitativo, empregando-se o método analítico de espectrometria na região de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), para identificar a presença dos grupos funcionais presentes nos polímeros, a partir das absorções características desses grupos. Os espectros foram realizados partindo-se de polímeros secos, abrangendo-se a faixa de número de onda entre $4500\text{--}500\text{ cm}^{-1}$.

O espectro de infravermelho do PMAAm pode ser observado na figura 22 e mostra duas bandas de 3451 cm^{-1} e 3343 cm^{-1} que estão associados ao estiramento da ligação N–H, estes sinais são característicos para amidas primárias para as quais se observa a presença de bandas na faixa de $3475\text{--}3150\text{ cm}^{-1}$ (PAVIA *et al.*, 2008). A presença desses dois sinais bem próximos pode, então, estar relacionado ao grupo funcional NH_2 presente na estrutura química da metacrilamida.

Figura 22 - Espectro de infravermelho do PMAAm.

Fonte: Autoria própria.

Em aproximadamente 1678 cm^{-1} observa-se a presença de uma banda, o que indica o estiramento de $\text{C}=\text{O}$ que ocorre para amidas na faixa de $1680\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ (PAVIA *et al.*, 2008). Observa-se também a presença dos sinais de 1624 cm^{-1} e 1154 cm^{-1} , sendo estes sinais referentes à deformação angular nas ligações N-H que ocorrem entre $1640\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ para amidas primárias e secundárias, e por volta da região de 1125 cm^{-1} para amidas primárias (PAVIA *et al.*, 2008). Por fim o sinal de 1463 cm^{-1} indica deformação das ligações de C-H que, para o grupo metila (CH_3), apresentam sinais de deformação angular bem definidos próximos a $1450\text{--}1375\text{ cm}^{-1}$ (PAVIA *et al.*, 2008).

A figura 23 mostra o espectro do copolímero PMAAm-co-PMAA ($90\text{ }^{\circ}\text{C} - 5\text{ h}$), porém o grupo de ácido carboxílico deste material no estado sólido está na forma de um sal de ácido carboxílico (PMA_{Na}), devido a presença de sódio oriunda da hidrólise alcalina com NaOH . O ácido carboxílico só é formado quando o material está em solução aquosa e após ajuste de pH com HCl . Sendo assim o copolímero analisado é o PMAAm-co- PMA_{Na} .

Figura 23 - Espectro de infravermelho do PMAAm-co- PMA_{Na} ($90\text{ }^{\circ}\text{C} - 5\text{ h}$).

Fonte: Autoria própria.

O copolímero apresenta uma banda larga na região de 3478-3213 cm^{-1} que está relacionado à presença de sinais de estiramento das ligações N–H da metacrilamida, a literatura aponta sinais característicos para amidas primárias na faixa de 3475–3150 cm^{-1} e para ácidos carboxílicos sinais intensos e largos ocorrendo entre 3400–2400 cm^{-1} (PAVIA *et al.*, 2008). Nota-se também a presença de um sinal na região de 2941 cm^{-1} , referente a bandas saturadas do grupo metila (CH_3) presente no composto, sendo que estas realizam estiramentos de ligação C–H na faixa de 2962–2872 cm^{-1} (PAVIA *et al.*, 2008).

Observa-se a presença de uma banda na região de 1663 cm^{-1} , o que está relacionado ao estiramento de C=O por parte do grupo amida presente. A banda relacionada ao estiramento de C=O proveniente do sal de ácido carboxílico podem ser a de 1562 cm^{-1} e de 1400 cm^{-1} , porque segundo a literatura para sais de ácido em geral ocorrem sinais fortes de estiramento assimétrico do C=O próximo a 1600 cm^{-1} e sinais fortes de estiramento simétrico próximo a 1400 cm^{-1} (PAVIA *et al.*, 2008). A deformação angular referente às ligações de N–H é encontrada no sinal de 1180 cm^{-1} , e o sinal de 1400 cm^{-1} referente ao estiramento de C–N, todos estes foram discutidos no parágrafo anterior.

Para o copolímero PMAAm-co-PMAA (50 °C – 2 h), assim como no primeiro copolímero o grupo de ácido carboxílico deste material no estado sólido está na forma de um sal de ácido carboxílico (PMA_{Na}), devido a presença de sódio oriunda da hidrólise alcalina com NaOH. O ácido carboxílico só é formado quando o material está em solução aquosa e após ajuste de pH com HCl. Sendo assim o copolímero analisado é o PMAAm-co- PMA_{Na} que pode ser verificado na figura 24.

O copolímero apresenta uma banda larga na região de 3462-3197 cm^{-1} que está relacionado à presença de sinais de estiramento das ligações N–H da metacrilamida, a literatura aponta sinais característicos para amidas primárias na faixa de 3475–3150 cm^{-1} . É possível se notar também a presença de um sinal na região de 2995 cm^{-1} , referente a bandas saturadas do grupo metila (CH_3) presente no composto, sendo que estas realizam estiramentos de ligação C–H na faixa de 2962–2872 cm^{-1} (PAVIA *et al.*, 2008).

Figura 24 - Espectro de infravermelho do PMAAm-co-PMA_{Na} (50 °C – 2 h).

Fonte: Autoria própria.

Observa-se a presença de uma banda na região de 1655 cm^{-1} , o que está relacionado ao estiramento de $\text{C}=\text{O}$ por parte do grupo amida presente. A banda relacionada ao estiramento de $\text{C}=\text{O}$ proveniente do sal de ácido carboxílico podem ser a de 1582 cm^{-1} e de 1391 cm^{-1} , porque segundo a literatura para sais de ácido em geral ocorrem sinais fortes de estiramento assimétrico do $\text{C}=\text{O}$ próximo a 1600 cm^{-1} e sinais fortes de estiramento simétrico próximo a 1400 cm^{-1} (PAVIA *et al.*, 2008). A deformação angular referente às ligações de $\text{N}-\text{H}$ é encontrada no sinal de 1202 cm^{-1} , e o sinal de 1391 cm^{-1} referente ao estiramento de $\text{C}-\text{N}$.

Para o copolímero comercial de poliacrilamida-co-acrilato de sódio foi realizado também uma análise de infravermelho e obtido o espectro. Como pode ser observado na figura 25, além dos sinais característicos de amidas primárias encontrados nos valores de 3137 cm^{-1} , que já foram discutidos nos parágrafos anteriores. Identificou-se a presença de um sinal bem intenso na região de 1408 cm^{-1} , sinal que além de ser característico para estiramento da ligação de $\text{C}-\text{N}$ em amidas, segundo a literatura é também referente ao estiramento simétrico do grupo $\text{C}=\text{O}$ em sais de ácidos carboxílicos, que podem ocorrer próximo à região de 1400 cm^{-1} (PAVIA *et al.*, 2008).

Figura 25 - Espectro de infravermelho do copolímero comercial.

Fonte: Autoria própria.

Os outros dois sinais devido a sua intensidade parecem ser referentes à presença de aditivos na amostra, que não foram especificados na ficha técnica do produto recebido por doação, podendo estar incorporado neles outros sinais, já descritos, característicos de amidas primárias.

A figura 26 mostra o espectro do primeiro copolímero PMAAm-co-PMAA obtido por síntese direta, o copolímero apresenta uma banda larga na região de $3458\text{--}3191\text{ cm}^{-1}$ que está relacionado à presença de sinais de estiramento das ligações N-H e O-H, a literatura aponta sinais característicos para amidas primárias na faixa de $3475\text{--}3150\text{ cm}^{-1}$ e para ácidos carboxílicos sinais intensos e largos ocorrendo entre $3400\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ (PAVIA *et al.*, 2008). Nota-se também a presença de um sinal na região de 2988 cm^{-1} , referente a bandas saturadas do grupo metila (CH_3) presente no composto, sendo que estas realizam estiramentos de ligação C-H na faixa de $2962\text{--}2872\text{ cm}^{-1}$ (PAVIA *et al.*, 2008).

Observa-se a presença de uma banda na região de 1671 cm^{-1} , o que está relacionado ao estiramento de C=O por parte do grupo amida presente. A deformação angular referente às ligações de N-H é encontrada no sinal de 1191 cm^{-1} , e o sinal de 1400 cm^{-1} referente ao estiramento de C-N. Por fim é possível

observar uma banda de baixa intensidade na região de 958 cm^{-1} o que confirma a presença do grupo OH, pois em regiões por volta de 930 cm^{-1} identificam-se os movimentos de flexão da interação O–H para ácidos carboxílicos como o ácido metacrílico (PAVIA *et al.*, 2008).

Figura 26 - Espectro de infravermelho do PMAAm-co-PMAA.

Fonte: Autoria própria.

6.2.2 Cromatografia por permeação em gel

A cromatografia de permeação em gel (GPC) é uma técnica de separação baseada principalmente nos efeitos de exclusão, resultantes de diferenças na forma e/ou tamanho molecular (Cromatografia de Peneira Molecular) ou na carga iônica (Cromatografia de exclusão iônica) (CHURMS, 1996). O termo GPC é bastante utilizado para processos em que a fase estacionária é um gel.

Na Cromatografia por exclusão de tamanho (em inglês, Size Exclusion Chromatography - SEC), os solutos são eluídos da fase estacionária em ordem decrescente de tamanho molecular. Neste processo as moléculas são separadas com base na diferença de tamanhos ou volumes hidrodinâmicos (YAO, LENHOFF, 2004). As moléculas difundem para dentro e fora dos poros, como

pode ser observado na Figura 27, com os seguintes resultados: a) As moléculas com tamanho igual ou superior ao tamanho dos poros são excluídas totalmente deles e são as primeiras a serem eluídas da coluna. Originando assim, o volume de exclusão ou volume de vazios da coluna (V_V). b) As moléculas muito menores que o tamanho dos poros, que possa penetrar totalmente nos poros, eluirão da coluna com um volume maior, chamado de volume de permeação ou volume total (V_T) (SOUSA, 2007).

A capacidade de separação em colunas cromatográficas por GPC pode ser avaliada por uma variável independente denominada de coeficiente de distribuição, K_D , que é calculada a partir do volume de eluição, também chamado de volume de retenção, conforme se observa na equação 4.

$$K_D = \frac{V_R - V_V}{V_P} = \frac{V_R - V_V}{V_T - V_V} \quad (4)$$

Onde:

V_R : é o volume de eluição ou retenção da molécula,

V_V : é o volume dos espaços vazios entre as partículas na coluna

V_P : é o volume de poro e

V_T : é o volume de líquido total no leito.

Figura 27 - Representação esquemática da cromatografia em permeação a gel.

Fonte: (SOUSA, 2007).

Note que o K_D é baseado no volume total da partícula. Assim, $K_D = 0$ para um soluto que for excluído completamente enquanto que, $K_D =$ porosidade total da partícula (β) para um soluto capaz de acessar todos os poros das partículas (HUNTER *et al.*, 2000).

Conhecendo-se a relação entre o tempo de retenção do pico cromatográfico e a massa molar, estes dados podem ser usados para caracterizar o polímero em termos da distribuição da massa molecular (polidispersão) e da massa molecular média, que são critérios importantes para o presente estudo.

Conforme citado no **item 5.2.2.** na página 51, todos os cromatogramas foram obtidos utilizando a mesma fase móvel (tampão fosfato (50 mmol.L^{-1}) em $\text{pH} = 7$; $0,05 \text{ \%m/v}$ de azida sódica (fungiostático) e $0,05 \text{ \%m/v}$ de nitrato de potássio). Optou-se por utilizar fase móvel com $\text{pH} 7$, devido ao fato de que o ácido polimetacrílico contém grupos carboxílicos, os quais podem ser ionizáveis dependendo do pH da solução. Neste valor de pH , os grupos carboxílicos se encontram desprotonados; já que dados da literatura mostram que o pKa do ácido poli(metacrílico) é $4,66$ (ABD EL-MOHDY *et al.*, 2012). Outro fator importante é que em $\text{pH} 7$, o polímero foi totalmente solúvel na fase móvel e que em valores de pH abaixo do pKa do polímero a solubilidade diminui. A GPC só pode ser realizada com compostos totalmente solúveis na fase móvel.

Para a determinação das massas molares numérica média e ponderada média das amostras poliméricas foram utilizados 3 conjuntos diferentes de padrões de PEG (polietileno glicol/óxido de polietileno com M_p na faixa de $200 - 1.200.000 \text{ kDa}$), perfazendo um total de 12 padrões.

A Figura 28 apresenta a curva de calibração obtida através de uma regressão linear conforme a equação 5:

$$\log M_n = 11.2928 - 0.2108 \cdot t_r \quad (5)$$

onde:

M_n : a massa molar numérica média

t_r : o tempo de retenção.

Figura 28 - Curva de calibração da técnica de GPC utilizando padrões de PEG.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 29 apresenta o cromatograma do PMAAm com uma larga distribuição de massa molar, no qual é possível observar a presença de uma banda com 26,78 minutos de tempo de retenção. O número de meros na cadeia polimérica representa o Grau de Polimerização (GP) (CALLISTER *et al.*, 2002), calculado a partir da equação 6:

$$\text{GP} = \text{Massa Molar do Polímero} / \text{Massa molar da unidade repetitiva} \quad (6)$$

Os valores de massa molar numérica média (M_n) e massa molar ponderada média (M_w) e índice de polidispersidade deste homopolímero são apresentados no fim dessa seção na Tabela 1. Considerando esses valores, pelo cálculo do GP é possível atribuir que este homopolímero possui 2.978 meros (ou unidades repetitivas) contendo o grupo amida.

O alto índice de polidispersidade encontrado (PDI 2.59) é característico de polimerização radicalar livre, já que este tipo de polimerização ocorre na ausência de controle (FLORENZANO *et al.*, 2008).

Figura 29 - Cromatograma do PMAAm.

Fonte: Autoria própria.

O primeiro copolímero de PMAA-co-PMAAm obtido por hidrólise e posterior liofilização, cujas condições de hidrólise foram de 90 °C e 5 horas, apresentou uma larga distribuição de massa molar com uma banda de máxima intensidade centrada em 25,05 minutos como pode ser verificado na figura 30.

Figura 30 - Cromatograma do PMAAm-co-PMAA (90 °C – 5 h).

Fonte: Autoria própria.

Os valores de M_n , M_w e PDI deste copolímero estão apresentados no fim dessa seção na Tabela 1. Considerando esses valores, pelo cálculo do GP é atribuído a este copolímero 7.948 meros (ou unidades repetitivas) contendo os grupos funcionais carboxílicos e amida somados.

O valor de PDI encontrado (1,80) é um valor aceitável para um copolímero e até pode ser considerado como um valor baixo levando-se em consideração a técnica realizada para sua obtenção, entretanto não foram encontrados dados na literatura sobre a copolimerização do ácido metacrílico e metacrilamida.

O segundo copolímero de PMAA-co-PMAAm obtido por hidrólise e posterior liofilização, cujas condições de hidrólise foram de 50 °C e 2 horas, apresentou uma larga distribuição de massa molar com uma banda de máxima intensidade centrada em 24,77 minutos como pode ser verificado na figura 31.

Os valores de M_n , M_w e PDI deste copolímero estão apresentados no fim dessa seção na Tabela 1. A partir desses valores, pelo cálculo do GP é possível inferir que este copolímero possui 10.032 meros (ou unidades repetitivas) contendo os grupos funcionais carboxílicos e amida somados.

Figura 31 - Cromatograma do PMAAm-co-PMAA (50 °C – 2 h).

Fonte: Autoria própria.

O valor de PDI encontrado (1,98) é também um valor aceitável para um copolímero e até pode ser considerado como um valor baixo levando-se em consideração a técnica realizada para sua obtenção.

O copolímero comercial de PAAm-co-PAA obtido por doação, apresentou uma estreita distribuição de massa molar com uma banda de máxima intensidade centrada em 21,14 minutos como pode ser verificado na figura 32. Os valores de M_n , M_w e PDI deste copolímero estão apresentados no fim dessa seção na Tabela 1. Considerando esses valores, calculando-se o GP é possível atribuir que este copolímero possui 116.257 meros (ou unidades repetitivas) contendo os grupos funcionais carboxílicos e amida somados.

O valor de PDI encontrado é um valor baixo (1,02), muito próximo de 1,0, o que indica uma baixa polidispersidade do material, quanto à técnica realizada para sua obtenção não temos muita informação, a empresa A&C World apenas informou que compra a poliacrilamida de um fornecedor do exterior e que realiza uma hidrólise para obtenção do copolímero, o que é bem semelhante ao processo realizado neste trabalho.

Figura 32 - Cromatograma do PAAm-co-PAA produto comercial obtido por doação.

Fonte: Autoria própria.

A baixa intensidade do sinal é devido à alta viscosidade e difícil solubilização deste material na fase móvel, a concentração de amostra desse material foi bem baixa: de 0,5 mg/mL em fase móvel, ao passo que os demais foram injetados no cromatógrafo em uma concentração de 50 mg/mL de material em fase móvel. A alta viscosidade pode ser explicada pela presença de outros componentes orgânicos como aditivos para a finalidade própria do produto comercial, finalidade esta, bem diferente da testada neste estudo (Lubrificação para sondas de perfuração de petróleo).

Por fim, o copolímero de PMAAm-co-PMAA obtido por síntese direta também foi analisado no GPC, e apresentou uma larga distribuição de massa molar com uma banda de máxima intensidade centrada em 28,28 minutos e, uma região levemente abaulada por volta de 30 minutos como pode ser verificado na figura 33. Os valores de massa molar numérica média (M_n) e massa molar ponderada média (M_w) e índice de polidispersidade deste homopolímero são apresentados no fim dessa seção na Tabela 1. Considerando esses valores, e realizando-se o cálculo do GP é atribuído a este homopolímero 1.463 meros (ou unidades repetitivas) contendo os grupos funcionais carboxílicos e amida somados.

Figura 33 - Cromatograma do segundo PMAAm-co-PMAA via síntese direta.

Fonte: Autoria própria.

O alto índice de polidispersidade encontrado (PDI 3,67) é característico de polimerização radicalar livre realizada para essa síntese, já que este tipo de polimerização ocorre na ausência de controle (FLORENZANO *et al.*, 2008).

Tabela 1 - Principais dados analisados pela técnica GPC dos materiais poliméricos em estudo.

Polímero	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	PDI	GP
PMAAm	256.091	662.797	2,59	2.978
PMAAm-co-PMAA (90 °C – 5 h)	679.596	1.222.963	1,80	7.948
PMAAm-co-PMAA (50 °C – 2 h)	857.713	1.696.376	1,98	10.032
PAAm-co-PAA (Comercial)	8.312.381	8.474.175	1,02	116.257
PMAAm-co-PMAA (Síntese direta)	125.106	459.270	3,67	1.463

Fonte: Autoria própria.

6.2.3 Análise Termogravimétrica

Figura 34 - TGA do PMAAm.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 34 mostra a análise de TGA do PMAAm, podem-se observar dois processos de perda de massa, o primeiro entre 140-260°C. Na literatura não foi encontrado trabalho que pudessem explicar essa perda de 46% de massa. O segundo processo de perda de massa, ocorre em entre 290-410°C levando a uma perda de massa de 41%. Neste processo ocorre a degradação do polímero (ALVES, 2011; MATA, 2014).

Na Figura 35 é possível observar a curva de TGA do PMAAm-co-PMAA (90 °C – 5 h) feito por hidrólise, com três processos de perda de massa, a primeira perda entre 35-110°C, com valor 32 % de liberação de massa. Esta perda pode estar relacionada com a presença de água no material, a polimetacrilamida é um material hidrocópico e pode ter absorvido água antes da análise.

Figura 35 - TGA do PMAAm-co-PMAA (90 °C – 5 h).

Fonte: Autoria própria.

A segunda perda de massa ocorreu entre 250-320°C. Esta perda foi de 5,8% de massa e a possível explicação seria a liberação de H₂O e NH₃ do copolímero por ter ocorrido uma ciclização intramolecular de grupos carboxilatos e amidas presentes na cadeia polimérica, dando origem a anéis cíclicos com o grupo O e N no interior da cadeia, de acordo com a literatura, esse efeito é comum para o poliácido acrílico e ocorre em temperatura próxima a 200°C (McNEILL, 1990; SOLHI *et al.*, 2012). Por fim a terceira perda de massa na faixa de

temperatura de 400-490°C com perda de 26% estaria relacionada à despolimerização do material.

A curva de TGA do PMAAm-co-PMAA (50 °C – 2 h) obtido via hidrólise pode ser observada na figura 36, com também três processos de perda de massa, o primeiro entre 35-130 °C, com perda de 23 % de massa, a segunda perda de massa na faixa de temperatura de 210-270 °C com perda de 9 % e a terceira perda entre 330-450 °C com perda de 35 % de massa. Esses eventos concordam com a curva do PMAAm-co-PMAA, mostrado na figura anterior, tanto este como o copolímero anterior, são materiais com estruturas químicas quase idênticas com exceção do grau de hidrólise e, conseqüentemente, da quantidade (maior ou menor) de ácido metacrílico gerado.

Figura 36 - TGA do PMAAm-co-PMAA (50 °C – 2 h).

Fonte: Autoria própria.

A faixa de temperatura da segunda perda de massa nesse material (210-270 °C) pode estar relacionada à ciclização intramolecular tanto dos grupos amidas como dos grupos de ácido carboxílico presentes (McNEILL, 1990; SOLHI *et al.*, 2012).

A curva de TGA do PAAm-co-PAA comercial pode ser observada na figura 37, no qual se pode inferir apenas um processo de perda de massa, entre 200-510 °C, com perda de 41 % de massa. Esse processo seria referente a todos os

fenômenos descrito pela literatura encontrada: tanto da desidratação do ácido acrílico e sua ciclização intramolecular em 200 °C, como da descarboxilação e liberação de CO₂ entre 330-500 °C (McNEILL, 1990).

Figura 37 - TGA do PAAm-co-PAA comercial.

Fonte: Autoria própria.

A difícil identificação dos platôs pode estar relacionada aos aditivos presentes nesse material obtido por doação (ALVES, 2011).

6.2.4 Determinação do grau de hidrólise via titulação ácido-base

A curva de titulação do copolímero PMAAm-co-PMAA (90 °C – 5 h) obtido via hidrólise pode ser verificada na figura 38. Como foi realizada uma titulação do copolímero em meio básico (NaOH) e adicionado ácido (HCl), nesta curva a primeira queda brusca de pH, entre 10 – 70 µL de HCl, é característico do consumo do NaOH presente no meio, sendo a segunda queda brusca de pH a queda característica do consumo dos sítios protonáveis do copolímero e, deste modo, a região de maior interesse para o estudo e quantificação do grau de hidrólise do material. Portanto, o ponto de viragem do copolímero para quantificação do grau de hidrólise deste material está no segundo ponto de inflexão da curva referente ao valor de pH = 5,12 e volume de ácido de 190 µL. A

partir desse volume é possível ser quantificado a quantidade de ácido metacrílico presente no material pelo número de moles consumido de HCl, quando titulado com o copolímero. Os valores de grau de hidrólise estão representados na tabela 2 no fim dessa seção.

Figura 38 - Curva de titulação do PMAAm-co-PMAA (90 °C – 5 h) obtido por hidrólise.

Fonte: Autoria própria.

Considerando o platô entre as duas quedas de pH (circulado na figura 38), através de uma simples média de volume da região do platô da curva pode ser calculado o pKa do copolímero, que corresponde ao valor de pH referente a essa média de volume calculada (GOMES, 2011). Os valores de pKa também estão representados na tabela 2 no fim dessa seção.

A curva de titulação do copolímero PMAAm-co-PMAA (50 °C – 2 h) obtido via hidrólise pode ser verificada na figura 39. O ponto de viragem do copolímero para quantificação do grau de hidrólise deste material está no segundo ponto de inflexão da curva referentes aos valores de pH = 4,44 e volume de ácido de 230 µL. A partir desse volume é possível ser quantificado a quantidade de ácido metacrílico presente no material pelo número de moles consumido de HCl, quando titulado com o copolímero. Os valores de grau de hidrólise estão representados na tabela 2 no fim dessa seção.

Considerando o platô entre as duas quedas de pH (circulado na figura 39), através de uma simples média de volume da região do platô da curva pode ser calculado o pKa do copolímero, que corresponde ao valor de pH referente a essa média de volume calculada (GOMES, 2011). Os valores de pKa para este copolímero também estão representados na tabela 2 no fim dessa seção.

Figura 39 - Curva de titulação do PMAAm-co-PMAA (50 °C – 2 h) obtido por hidrólise.

Fonte: Autoria própria.

A curva de titulação do copolímero obtido por síntese direta pode ser verificada na figura 40. O ponto de viragem do copolímero para quantificação do grau de hidrólise deste material está no segundo ponto de inflexão da curva referentes aos valores de pH = 3,64 e volume de ácido de 200 µL. A partir desse volume é possível ser quantificada a quantidade do ácido metacrílico presente no material pelo número de moles consumido de HCl, quando titulado com o copolímero. Os valores de grau de hidrólise estão representados na tabela 2 no fim dessa seção.

Considerando o platô entre as duas quedas de pH (circulado na figura 40), através de uma simples média de volume da região do platô da curva pode ser calculado o pKa do copolímero, que corresponde ao valor de pH referente a essa média de volume calculada. Os valores de pKa para este copolímero também estão representados na tabela 2.

Figura 40 - Curva de titulação do PMAAm-co-PMAA obtido por síntese direta.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 2 - Valores de pKa e grau de hidrólise dos materiais poliméricos em estudo.

Polímero	pKa	Grau de hidrólise
PMAAm-co-PMAA (90 °C – 5 h)	6,59	20,0 %
PMAAm-co-PMAA (50 °C – 2 h)	6,31	28,4 %
PMAAm-co-PMAA (Síntese direta)	5,31	17,0 %

Fonte: Autoria própria.

6.3 Estudo da remoção do metal Cu(II)

6.3.1 Cinética de remoção

Para uma análise visual foram tiradas fotos do ensaio no tempo inicial e final, em pode-se verificar a eficácia de quelação dos copolímeros testados.

Como os copolímeros são incolores quando dissolvidos em água, é possível se verificar a diferença visual na coloração das soluções, tanto no início do experimento como no término do mesmo. A figura 41 mostra as diferenças de contrastes das membranas de diálise contendo os copolímeros em solução nos respectivos tempos inicial e final.

Figura 41 - Ensaio cinético de quelação dos cátions: a) Início dos testes; b) fim dos testes (após 24 horas de ensaio).

Fonte: Autoria própria.

Para o cátion Cu (II) é possível verificar claramente a mudança de coloração do interior da membrana. Isso acontece porque os sais de cobre são geralmente azuis, tanto no estado sólido hidratado como em soluções aquosas com concentração diluídas. A coloração azul é uma característica dos íons tetraquocuprato (II) $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, complexo que está sempre presente em soluções aquosas de cobre, sendo comumente denominado, para maior simplicidade, como íons cobre (II) ou Cu^{2+} (VOGEL, 1981). Para os demais cátions apenas uma leve coloração esbranquiçada.

A Figura 42 mostra o gráfico de remoção de cobre pelo PMAAm-co-PMAA hidrolisado a 90 °C – 5 h (P1), PMAAm-co-PMAA hidrolisado a 50 °C – 2 h (P2), PAAm-co-PMAA comercial (P3) e PMAAm-co-PMAA síntese direta (P4). Observa-se que ocorre uma captação de metal por parte dos copolímeros e, para o Cu(II), o tempo de 24 h é o de maior interação entre metal-polímero.

O ligante PMAAm-co-PMAA hidrolisado a 90 °C e 5 h foi o que apresentou os valores mais baixos de concentração, ou seja, o que teve uma maior quantidade de cobre captado.

Figura 42 - Cinética de remoção de Cu(II) - P1: PMAAm-co-PMAA (90 °C – 5 h); P2: PMAAm-co-PMAA (50 °C – 2 h); P3: PAAm-co-PMAA comercial; P4: PMAAm-co-PMAA síntese direta.

Fonte: Autoria própria.

Na figura 43 é apresentado o gráfico da cinética de remoção de Cd(II) PMAAm-co-PMAA hidrolisado a 90 °C – 5 h (P1), PMAAm-co-PMAA hidrolisado a 50 °C – 2 h (P2), PAAm-co-PMAA comercial (P3) e PMAAm-co-PMAA síntese direta (P4).

A partir do gráfico podemos observar que ocorre uma captação de metal por parte dos copolímeros e o tempo de 24 h é também o maior tempo interação entre metal-polímero para o Cd(II). O ligante PMAAm-co-PMAA hidrolisado a 90 °C e 5 h foi o que apresentou os valores mais baixos de concentração, ou seja, o que teve uma maior quantidade de cádmio captado.

Para o chumbo, houve uma divergência nos valores iniciais de concentração obtidos pela análise por ICP/OES dos inicialmente preparados. As concentrações de início estavam muito abaixo da realizada no laboratório, e isso pode ser explicado por um possível erro de calibração do equipamento, que utiliza padrões com concentrações de metal (no caso o Pb²⁺) já conhecidas para análise. No entanto, o objeto de estudo era visualizar a eficácia da captação de um metal com maior massa atômica que os outros dois (cobre e cádmio).

Figura 43 - Cinética de remoção de Cd(II) - P1: PMAAm-co-PMAA (90 °C – 5 h); P2: PMAAm-co-PMAA (50 °C – 2 h); P3: PAAm-co-PMAA comercial; P4: PMAAm-co-PMAA síntese direta.

Fonte: Autoria própria.

A Figura 44 mostra o gráfico de remoção de chumbo pelo PMAAm-co-PMAA hidrolisado a 90 °C – 5 h (P1), PMAAm-co-PMAA hidrolisado a 50 °C – 2 h (P2), PAAm-co-PMAA comercial (P3) e PMAAm-co-PMAA síntese direta (P4). A partir do gráfico podemos observar que o tempo de 24 h é também o maior tempo interação entre metal-polímero para o Pb(II), com exceção de P4 em que aparentemente após 12 h foi atingido o equilíbrio de interação entre metal-polímero.

O ligante PAAm-co-PAA comercial foi o que apresentou os valores mais baixos de concentração, ou seja, o que teve uma maior quantidade de chumbo captado.

A partir do estudo da cinética podemos observar que todos os polímeros apresentaram capacidades de remoção de íons de Cu(II), Cd(II) e Pb (II). De acordo com a literatura, os polímeros com grupos funcionais como carboxilas, hidroxilas, carbonilas, amidas, entre outros, são capazes de interagir com metais pesados como Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) (RIVAS *et al.*, 1998; RIVAS *et al.*, 2003; RIVAS *et al.*, 2011).

Figura 44 - Cinética de remoção de Pb(II) - P1: PMAAm-co-PMAA (90 °C – 5 h); P2: PMAAm-co-PMAA (50 °C – 2 h); P3: PAAm-co-PMAA comercial; P4: PMAAm-co-PMAA síntese direta.

Fonte: Autoria própria.

A partir desses resultados foi estabelecido o tempo de contato de 24 horas para todos os copolímeros no estudo de remoção do cátion Cu(II), garantido assim que o máximo de remoção de cobre foi atingido.

6.3.2 Estudo da quantidade de Cu(II) removido

Com o objetivo de avaliar a capacidade de remoção dos íons de Cu(II) foram realizados ensaios de remoção (isotermas de remoção). As isotermas de remoção são utilizadas para comparar a quantidade de metal adsorvido por grama de adsorvente empregado em função da concentração do metal em equilíbrio, após o contato com o polímero. Com isso, através do uso de diferentes polímeros, podemos comparar qual apresenta maior capacidade máxima de remoção de íons de Cu(II) e deste modo avaliar todos os parâmetros relacionados aos materiais de estudo. Além disso, as isotermas podem ajudar a entender melhor sobre o mecanismo da adsorção e a afinidade relativa dos adsorventes.

6.3.2.1 Isoterma de remoção do PMAAm-co-PMAA hidrolisado (90 °C – 5 h)

A figura 45 mostra o comportamento da solução de Cu(II) quando em contato com o PMAAm-co-PMAA hidrolisado (90 °C – 5 h) em solução em função da concentração do metal em equilíbrio (mmol.L^{-1}). A partir do gráfico (Figura 45) é possível observar que o PMAAm-co-PMAA hidrolisado (90 °C – 5 h) tem uma capacidade máxima de remover íons metálicos de Cu(II) de 1,71 mmol/g, quando a concentração de cobre no equilíbrio é de pouco mais de 40 mmol.L^{-1} .

Figura 45 - Isoterma de remoção de Cu(II) do PMAAm-co-PMAA (90 °C – 5 h).

Fonte: Autoria própria.

A linearização das isotermas de adsorção foi feita para analisar qual modelo descreve mais adequadamente o processo de adsorção para este copolímero. Para o chamado Modelo de Langmuir, foram obtidos gráficos (concentração de Cu^{2+} no eq./NF) versus (concentração de Cu^{2+} no eq.). Para o Modelo de Freundlich, foi feito gráfico: $\log(\text{NF})$ versus $\log(\text{concentração de } \text{Cu}^{2+} \text{ no eq.})$ (VIDAL *et al.*, 2014).

O modelo de Freundlich considera a heterogeneidade da superfície, portanto se os dados de uma solução se ajustam à equação, é possível que seja

esta uma superfície heterogênea (VIDAL *et al.*, 2014), com diversos tipos de sítios de ligação com afinidades diferentes. Outro modelo de remoção possível é o descrito por Langmuir que considera que a remoção acontece pela formação de uma monocamada homogênea na superfície e que cada sítio acomoda uma espécie adsorvida (VIDAL *et al.*, 2014).

Na Figura 46 são apresentadas as linearizações para o material PMAAm-co-PMAA hidrolisado (90 °C – 5 h) na remoção de Cu(II) usando modelos de Langmuir e de Freundlich, respectivamente.

Figura 46 - Linearização dos modelos de Langmuir e de Freundlich para isoterma de remoção de Cu(II) do PMAAm-co-PMAA (90 °C – 5 h).

Fonte: Autoria própria.

As análises dos dados obtidos das isotermas de adsorção e do estudo de linearização indicaram que os processos de remoção, no material PMAAm-co-PMAA (90 °C – 5 h), são melhores descritos segundo o modelo de Langmuir, uma vez que apresentaram o maior coeficiente de correlação. Os resultados obtidos para linearização das isotermas de todos os materiais estudados são mostrados na Tabela 3 e tabela 4 no fim da seção 6.3.2.

6.3.2.2 Isotherma de remoção do PMAAm-co-PMAA hidrolisado (50 °C – 2 h)

A figura 47 apresenta o comportamento da solução de Cu(II) quando em contato com o PMAAm-co-PMAA hidrolisado (50 °C – 2 h) em solução em função da concentração do metal em equilíbrio (mmol.L⁻¹). A partir do gráfico (Figura 48) é

possível observar que o PMAAm-co-PMAA hidrolisado (50 °C – 2 h) tem uma capacidade máxima de remover íons metálicos de Cu(II) de 1,55 mmol/g para valores de concentração na faixa de 10-20 mmol.L⁻¹ de Cu(II).

Figura 47 - Isoterma de remoção de Cu(II) do PMAAm-co-PMAA (50 °C – 2 h).

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 48 são apresentadas as linearizações para o material PMAAm-co-PMAA hidrolisado (50 °C – 2 h) na remoção de Cu(II) usando modelos de Langmuir e de Freundlich, respectivamente.

Figura 48 - Linearização dos modelos de Langmuir e de Freundlich para isoterma de remoção de Cu(II) do PMAAm-co-PMAA (50 °C – 2 h).

Fonte: Autoria própria.

As análises dos dados obtidos das isotermas de adsorção e do estudo de linearização indicaram que os processos de remoção, no material PMAAm-co-PMAA (50 °C – 2 h), são melhores descritos segundo o modelo de Langmuir, uma vez que apresentaram o maior coeficiente de correlação.

Os resultados obtidos para linearização das isotermas de todos os materiais estudados são mostrados na Tabela 3 e tabela 4 no fim da seção 6.3.2.

6.3.2.3 Isoterma de remoção do PAAm-co-PAA comercial

A figura 49 apresenta o comportamento da solução de Cu(II) quando em contato com o PAAm-co-PAA comercial em solução em função da concentração do metal em equilíbrio (mmol.L^{-1}). A partir do gráfico representado na Figura 49 é possível observar que o material comercial tem uma capacidade máxima de remover íons metálicos de Cu(II) de 2,17 mmol/g , quando a concentração de cobre no equilíbrio é de pouco mais de 40 mmol.L^{-1} .

Figura 49 - Isoterma de remoção de Cu(II) do PAAm-co-PAA comercial.

Fonte: Autoria própria.

É importante ressaltar aqui que este material possui aditivos desconhecidos na sua estrutura que podem ou não potencializar a propriedade de captação.

Portanto a análise feita apenas demonstra sua eficiência de captação, tornando imprecisa a simples interpretação desses valores pela estrutura do material, devido à presença desses aditivos.

Na Figura 50 foram feitas as linearizações para o copolímero PAAm-co-PAA comercial na remoção de Cu(II) usando os modelos de Langmuir e de Freundlich, respectivamente.

As análises dos dados obtidos das isotermas de adsorção e do estudo de linearização indicaram que os processos de remoção, no material PAAm-co-PAA, são melhores descritos segundo o modelo de Freundlich, uma vez que apresentaram o maior coeficiente de correlação.

Figura 50 - Linearização dos modelos de Langmuir e de Freundlich para isoterma de remoção de Cu(II) do PAAm-co-PAA.

Fonte: Autoria própria.

Os resultados obtidos para linearização das isotermas de todos os materiais estudados são mostrados na Tabela 3 e tabela 4 no fim da seção 6.3.2.

6.3.2.4 Isotherma de remoção do PMAAm-co-PMAA síntese direta

A figura 51 apresenta o comportamento da solução de Cu(II) quando em contato com o PMAAm-co-PMAA em solução em função da concentração do metal em equilíbrio (mmol.L^{-1}).

A partir do gráfico é possível observar uma capacidade máxima de remover íons metálicos de Cu(II) de 3.87 mmol/g quando a concentração de cobre no

equilíbrio é cerca de 37 mmol.L⁻¹ e foram os maiores valores de captação obtidos no estudo.

Figura 51 - Isoterma de remoção de Cu(II) do PMAAm-co-PMAA síntese direta.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 52 são apresentadas as linearizações para o material PMAAm-co-PMAA na remoção de Cu(II) usando modelos de Langmuir e de Freundlich, respectivamente.

Figura 52 - Linearização dos modelos de Langmuir e de Freundlich para isoterma de remoção de Cu(II) do PMAAm-co-PMAA síntese direta.

Fonte: Autoria própria.

As análises dos dados obtidos das isotermas de adsorção e do estudo de linearização indicaram que os processos de remoção, no material PMAAm-co-PMAA são melhores descritos segundo o modelo de Langmuir, uma vez que apresentaram o maior coeficiente de correlação.

Na figura 53 é possível verificar pelo aspecto visual das membranas de diálise a interação metal-polímero após o contato de 24 horas do copolímero ligante (dentro da membrana) com a solução de Cu(II) (na qual a membrana está submersa).

Figura 53 - Aspecto visual do Cu (II) captado nas membranas de diálise, no início e após 24 horas de exposição à solução aquosa do metal.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 3 - Comparação dos coeficientes de correlação para todos os copolímeros, aplicando os modelos de Langmuir e Freundlich.

Copolímero	Langmuir	Freundlich
PMAAm-co-PMAA (90 °C – 5 h)	0,980	0,977
PMAAm-co-PMAA (50 °C – 2 h)	0,992	0,912
PAAm-co-PAA (Comercial)	0,936	0,977
PMAAm-co-PMAA (Síntese direta)	0,804	0,704

Fonte: Autoria própria.

De acordo com a tabela 3 percebe-se que o modelo de Langmuir descreve melhor o comportamento dos três copolímeros sintetizados em laboratório (seja por hidrólise ou síntese direta), este modelo considera que a remoção acontece pela formação de uma monocamada homogênea na superfície e que cada sítio acomoda uma espécie adsorvida (VIDAL *et al.*, 2014) demonstrando assim uma possível explicação para mecanismo de adsorção que ocorre nestes materiais.

O modelo de Freundlich só teve um melhor coeficiente de correlação para o copolímero comercial, este modelo considera a heterogeneidade da superfície (VIDAL *et al.*, 2014). Portanto, é possível que para o copolímero comercial o mecanismo seja de uma superfície heterogênea com diversos tipos de sítios de ligação com afinidades diferentes, o que é explicável pela presença dos aditivos que podem estar influenciando na captação.

A tabela 4 mostra coeficientes obtidos da linearização dos métodos para os copolímeros, estes valores são importantes para se investigar a afinidade dos copolímeros pelo metal ligante Cu (II). É importante ressaltar aqui que para o copolímero de PMAAm-co-PMAA por síntese direta os baixos valores de coeficientes de correlação indicam valores não confiáveis para os demais coeficientes para ambos os modelos de adsorção propostos.

A equação de linearização para Langmuir está descrita na equação 6.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\text{máx}}} \cdot C_e + \frac{1}{K_L \cdot q_{\text{máx}}} \quad (6)$$

Onde:

C_e : Concentração do adsorvato no equilíbrio (mmol.L⁻¹);

q_e : Capacidade de adsorção por grama de adsorvente no equilíbrio (mmol/g);

$q_{\text{máx}}$: Capacidade máxima de adsorção (mmol/g);

K_L : Constante de interação adsorvato/adsorvente (L.mmol⁻¹).

A equação de linearização para Freundlich está descrita na equação 7.

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (7)$$

Onde:

C_e : Concentração do adsorvato no equilíbrio (mmol.L^{-1});

q_e : Capacidade de adsorção por grama de adsorvente no equilíbrio (mmol/g);

K_F : Constante de capacidade de adsorção de Freundlich [$\text{mmol}^{1-(1/n)}/(\text{g.L}^{1/n})$];

n : Constante de Freundlich (adimensional).

Tabela 4 - Comparação dos coeficientes para todos os copolímeros, aplicando os modelos de Langmuir e Freundlich.

Copolímero	$q_{\text{máx}}$ (mmol/g)	K_L (L.mmol^{-1})	n	K_F ($\text{mmol}^{1-(1/n)}/\text{g.L}^{1/n}$)
PMAAm-co-PMAA (90 °C – 5 h)	1,92	0,15	2,8	0,46
PMAAm-co-PMAA (50 °C – 2 h)	1,54	0,46	2,4	0,43
PAAm-co-PAA (Comercial)	2,72	0,08	1,9	0,31
PMAAm-co-PMAA (Síntese direta)	4,27	0,11	2,4	0,79

Fonte: Autoria própria.

Para o método de Langmuir os valores de $q_{\text{máx}}$ representam a capacidade máxima de captação do metal (em mmol/g) referente ao polímero analisado, e os valores de K_L representam uma constante de interação adsorvato/adsorvente (em L/mmol) que está relacionada com a energia livre de adsorção, que corresponde à afinidade entre a superfície do adsorvente e o adsorvato. (VIDAL *et al.*, 2014).

Para o método de Freundlich os valores de $(1/n)$ e K_F são importantes porque representam constantes relacionadas à heterogeneidade da superfície de adsorção, o modelo de Freundlich considera que alguns sítios de ligação são altamente energéticos e a ligação do soluto adsorvido se dá fortemente, enquanto alguns são muito menos energéticos e, conseqüentemente, a ligação se dá mais fracamente (VIDAL *et al.*, 2014).

Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n (constante de Freundlich) entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor n for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são

idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando o valor de n for menor do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma atração intermolecular mais forte entre adsorvente/solvente do que adsorvato/adsorvente (VIDAL *et al.*, 2014).

Deste modo, pode-se observar que para o copolímero (PAAm-co-PAA comercial) melhor descrito pelo modelo de Freundlich o valor de n foi de 1,9 indicando uma adsorção favorável pelo material (entre 1 e 10), porém demonstra uma interação relativamente baixa entre o metal/polímero (mais próxima de 1).

Para os copolímeros melhor descritos pelo modelo de Langmuir, o PMAAm-co-PMAA (50 °C – 2 h) foi o que apresentou a melhor interação polímero/metal apresentando um valor maior de K_L (0,46 L.mmol⁻¹) e atingindo o valor máximo de captação (1,54 mmol/g) em uma menor concentração de Cu (II) (Figura 47 na página 84), isso pode estar associado ao maior valor de grau de hidrólise deste material e consequente presença de mais grupos carboxílicos na cadeia que segundo alguns estudos descritos a seguir são grupos mais eficientes na captação de cátions, como demonstrado na Figura 54 da página 92.

O PMAAm-co-PMAA (90 °C – 5 h) ainda não alcançou a máxima captação (1,92 mmol/g) para a concentração máxima de 50 mmol.L⁻¹ de Cu (II) estudada (Figura 45 na página).

Figura 54 - Estrutura geral de complexos de troca polímero-metal: (a) complexos do tipo carboxílicos (b) complexos do tipo acrilamidas (c) complexos do tipo aminas.

Fonte: (RIVAS *et al.*, 2011).

Estudos realizados com polímeros capazes de remover metais de soluções aquosas mostram que a ligação dos complexos polímero/metalo dependem essencialmente dos elementos de íons metálicos e do pH da solução em estudo (RIVAS et al., 1998). Considerando o pH 5,0 utilizado neste trabalho, os copolímeros apresentam os grupos funcionais (COOH e CONH₂), em que o grupo carboxilato encontra-se apenas parcialmente na forma desprotonada (COO⁻), conforme os pKa's determinados na tabela 2 da seção **6.2.4** na página 77. Dessa forma nem todos os grupos carboxilatos estão livres para formar complexos de troca de íons metálicos, de modo a captar os cátions do metal pesado (RIVAS et al., 2011). Já o grupo de amida realiza captação apenas pela presença de par de elétrons livres do nitrogênio e oxigênio que formam sítios livres para captação. Essas propostas de explicações podem ser verificadas na figura 54.

Para os copolímeros hidrolisados e o copolímero comercial, a ligação dos cátions é mais bem descrita como uma troca iônica, que ocorre devido à presença de cátions previamente ligados à cadeia sob todas as condições. A presença do cátion sódio em solução é uma realidade que deve ser considerada, pois este é oriundo da hidrólise alcalina, assim a ligação dos diferentes cátions bivalentes (Cu, Cd e Pb) pode ser compreendida como uma troca livre entre os cátions anteriormente ligados (Na) e os cátions dos metais mencionados. Essa constante troca favorece o cátion bivalente sobre o sódio monovalente, de modo que os íons de metal pesado trocam com o sódio ligado aos sítios de ligação (grupos COO⁻ e CONH₂).

Para o PMAAm-co-PMAA obtido por síntese PRL diretamente dos respectivos monômeros não existe a presença do cátion sódio em solução, o que pode favorecer e potencializar a captação dos cátions bivalentes que se ligariam diretamente sem competir com outro cátion metálico em solução.

Além deste motivo uma provável explicação para a maior captação do copolímero de síntese direta (4,27 mmol/g), quando comparado aos demais, está associado ao baixo valor de pKa encontrado, portanto está mais desprotonado em pH = 5,0. Esses grupos apresentam a forma desprotonada do ácido carboxílico na cadeia para valores de pH entre 3,5–6,0 (RIVAS et al., 2011), maximizando assim a quelatação pela força de interação do grupo desprotonado.

Na Tabela 5, estão listadas as máximas capacidades de remoção de Cu(II) obtidas para todos os copolímeros em comparação com valores para polímeros encontrados em literatura. Os valores de $q_{\text{máx}}$ (em mmol/g) segundo a linearização dos gráficos de isoterma.

Tabela 5 - Comparação da capacidade de remoção de íons de Cu(II) entre diversos polímeros.

Polímero	pH	N_F Cu (II) (mmol/g)	Referencia
PMAAm-co-PMAA (90°C – 5 h)	5,0	1,92	Este trabalho
PMAAm-co-PMAA (50°C – 2 h)	5,0	1,54	Este trabalho
PAAm-co-PAA (Comercial)	5,0	2,72	Este trabalho
PMAAm-co-PMAA (Síntese direta)	5,0	4,27	Este trabalho
Poly(2-acrylamido-2methyl- 1-propane sulfonic acid)	5,0	1,98	RIVAS <i>et al.</i> , 2003
PVA-co-Polyethyleneimine	5,0	0,47	BESSBOUSSE, 2008
Poly(N-isopropylacrylamide- co-acrylic acid)	5,0	1,05	CHEN <i>et al.</i> , 2013

Fonte: Autoria própria.

7 CONCLUSÃO

Foi testado um sistema de remoção dos cátions Cu(II), Cd (II), Pb(II) em solução aquosa. Esse sistema foi baseado no uso de polímeros de poliacrilamida solubilizados e aprisionados em membrana de diálise. Esse sistema foi colocado em contato com uma solução contendo o cátion que ultrapassa a membrana e liga-se ao polímero, tendo sua concentração na solução aquosa diminuída.

Foram testados quatro copolímeros diferentes que variaram quanto à sua massa molar média, índice de polidispersão e grau de hidrólise, na busca pelos fatores que influenciam na ligação aos cátions. Três polímeros sintetizados por polimerização via radical livre e o polímero comercial, apresentaram uma significativa remoção de íons de Cu(II) de soluções aquosas em pH = 5,0.

Para os polímeros estudados, verificou-se que o copolímero PMAAm-co-PMAA sintetizado diretamente por PRL foi o mais eficiente na remoção de Cu (II), seguido do copolímero de PAAm-co-PAA comercial, e por fim os PMAAm-co-PMAA hidrolisados, baseados em polimetacrilamida. Não foi possível perceber uma correlação da massa molar com a eficiência.

Outra propriedade importante também foi analisada em relação à captação, a polidispersidade. Essa propriedade não demonstrou ter tanta influencia para a captação dos metais, porque os baixos valores de PDI (entre 1,0 e 2,0) dos copolímeros PMAAm-co-PMAA (90 °C – 5 h), PMAAm-co-PMAA (50 °C – 2 h) e PMAAm-co-PMAA (comercial) demonstraram uma boa capacidade de captação e o copolímero PMAAm-co-PMAA síntese direta que teve um alto valor de PDI (3,67) foi o que apresentou o maior valor de captação máxima (4,27 mmol/g).

Um fator importante para explicação da maior eficiência do PMAAm-co-PMAA via síntese direta está relacionado aos valores de pKa's obtidos para os diferentes copolímeros, pois este material apresentou o menor valor de pKa indicando uma maior presença de grupos carboxilatos desprotonados no copolímero em pH = 5,0.

O copolímero comercial, que foi o único que apresentou o modelo de Freundlich como melhor descrito, demonstrou ter uma boa capacidade de captação ($n = 1,9$), porém a interpretação do mecanismo de adsorção neste caso não é 100 % confiável devido à presença de aditivos desconhecidos no material.

Quanto ao grau de hidrólise dos copolímeros, foram analisados entre os dois copolímeros hidrolisados, que o copolímero de maior grau de hidrólise apresentou maior afinidade entre polímero e íons de cobre ($K_L = 0,46 \text{ L.mmol}^{-1}$). Nesse caso, a presença de mais grupos carboxilatos na interação polímero/metal por massa pode explicar essa maior afinidade de ligação, dado que esses grupos realizam interações mais fortes com os cátions do que os sítios de ligações oriundos dos grupos amidas segundo as literaturas encontradas.

Estudos de isothermas de adsorção para os cátions Cd (II) e Pb (II) da mesma maneira que foi feito para o Cu (II) são perspectivas futuras de trabalho.

REFERÊNCIAS

ABD EL-MOHDY, H.L.; *et al.* Synthesis, characterization and properties of radiation-induced Starch/(EG-co-MAA) hydrogels. **Arabian Journal of Chemistry**, 2012.

AIROLDI, C. A. Relevante potencialidade dos centros básicos nitrogenados disponíveis em polímeros inorgânicos e biopolímeros na remoção catiônica. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 144-153, 2008.

ALVES, T. V. G. **Obtenção e caracterização de hidrogéis de poliacrilamida-co-metilcelulose como sistemas carreadores de cloridrato de propranolol**. p. 60-65. 2011. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

ARAÚJO, L. M. N.; *et al.* Estudo dos principais parâmetros indicadores da qualidade da água na bacia do rio Paraíba do Sul. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS, 17., 2007, São Paulo – SP.

ASTDR, AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Case Studies in Environmental Medicine (CSEM) Cadmium Toxicity**, (update) WB/1096. Atlanta: US Department of Health and Human Services, 63 p. 2008.

ATKINS, P.; SHRIVER, D. F. **Química Inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. p. 512-518.

BABEL, S.; Kurniawan, T. A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. **Journal of Hazardous Materials**. v. B97, p. 219-240. 2003.

BESSBOUSSE, H.; *et al.* Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by filtration with a novel complexing membrane containing poly(ethyleneimine) in a poly(vinyl alcohol) matrix. **Journal of Membrane Science**, v. 307, n. 2, p. 249-259, 2008.

BRADY, J.; SENESE, F. **Química: a Matéria e Suas Transformações**, 5. ed. Rio de Janeiro: LTC. 2012. p. 335.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 518**, Brasília, DF, 28 p. 2004.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 357**, Brasília, DF, 23p. 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº 430**. Brasília, DF, 8p. 2011.

BRAYNER, F.M.M. **Determinação de taxas de retenção de metais-traço por sedimentos orgânicos em um viveiro de piscicultura em área estuarina e urbana**, 1998, 103 p, Tese de Doutorado: Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos.

CALLISTER JR., W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC Editora. 2002. p. 463.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. rev. e amp. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

CHURMS, S.C. Recent progress in carbohydrate separation by high performance liquid chromatography based on size exclusion; **Journal of chromatography A**; v.720, p. 151-166, 1996.

CHEN, J. J.; AHMAD, A.L; OOI, B.S. Poly(N-isopropylacrylamide-co acrylic acid) hydrogels for copper ion adsorption: Equilibrium isotherms, kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.1, p. 339-348, 2013.

COELHO, G. F.; *et al.* Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, v. 3, p. 291-317. 2014.

CORTI, G. S.; *et al.* Estudo da capacidade de complexação de íons Cu^{2+} em solução aquosa usando celulose modificada com anidrido succínico e com poliaminas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14. n. 5. p. 313-317. 2004.

CORTINA, J.L.; *et al.* Modification and preparation of polymeric adsorbents for precious-metal extraction in hydrometallurgical processes. **Reactive & Functional Polymers**. v. 36 n. 2. p. 149. 1998.

COUTINHO, F. M. B.; REZENDE, S. M.; BARBOSA, C. C. R. Resinas quelantes amidoxímicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, p. 129, 1999.

DEMIRBAS, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v.157, p. 220-229, 2008.

ELIASSAF, J. Aqueous solutions of poly (N-isopropylacrylamide). **Journal of applied polymer science**, v. 22, n. 3, p. 873-874. 1978.

FARIAS, R. F. **Em química de coordenação fundamentos e atualidades**. 2. ed. Campinas: Editora Átomo, 2005. Cap. 5.

FLORENZANO, F. H. Perspectivas atuais para obtenção controlada de polímeros e sua caracterização. **Polímeros**, v.18, p. 1000-105, 2008.

GOMES, M. P. S. **Caracterização de poliacrilamida parcialmente hidrolisada em regime concentrado**. 2011. p. 40-46. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

HUNTER, A.K.; CARTA, G. **Protein adsorption on novel acrylamido-based polymeric ion-exchangers - I. Morphology and equilibrium adsorption**; **Journal of chromatography A**; v. 897, p. 65-80, 2000.

JORDÃO, C. P.; SILVA, A. C.; PEREIRA, J. L.; BRUNE, W. Contaminação por cromo de águas de rios proveniente de curtumes em Minas Gerais. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 47-52, 1999.

KURENKOV, V. F.; HARTAN, H.G.; LOBANOV, F. I. Alkaline hydrolysis of polyacrylamide. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v. 74, n. 4, p. 543-554, 2001.

KURNIAWAN, T. A.; *et al.* Physico-chemical treatment of electroplating wastewater laden with heavy metals. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, p.83-195, 2006.

KUYUCAK, N.; VOLESKY, B. Biosorbents for recovery of metals from industrial solutions. **Biotechnol Lett.**, v.10, n 2, p.137-142, 1988.

LACERDA, L. D.; W. SALOMONS. **Mercury contamination from gold and silver mining. A chemical time bomb**. Berlin: Springer Verlag, 1998. 146 p.

LACERDA, L. D.; *et al.* Mercury in sediments from the Paraíba do Sul River continental shelf, SE-Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, v.26, p.220-222. 1993.

LEITE, F.; *et al.* Adsorção de Cd (II) de soluções aquosas com microesferas de n-Carboximetil-Quitossana. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 6, n. 3, p. 213-236, 2005.

LARINI, L. **Toxicologia**. 2. ed. São Paulo: Manole, 1993. p. 1-4, 124-130.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. **Polímeros**, v.17, p. 166-179, 2007.

MADAENI, S. S.; GODINI, H. R. Characterization of inc íon transport via dialysis process. **J. of the Chem. Society**, v.50, p.1037-1042,2003.

MAGRO, C. D.; *et al.* Biossorção passiva de cromo (IV) através da microalga *Spirulina platensis*. **Química Nova**, v. 36, p. 1139-1145, 2013.

MASTERTON, W.L.; SLOWINSKI, E.J.; STANITSKI, C.L. **Principios de química**, 6. ed. Local: Editora Guanabara, 1985. p. 396-620.

MATA, K. D. **Preparo e aplicação de poliacrilamida molecularmente impressa como adsorvente de glifosato e AMPA**. 2014. p. 48-50. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual do Paulista, São José do Rio Preto, 2014.

MATYJASZEWSKI, K.; SPANSWICK, J. Controlled/ living radical polymerization: Features, developments and perspectives. **Prog. in Polym. Sci.**, v. 32, p. 93-146, 2007.

McNEILL, I. C.; SADEGHI, S. M. T. Thermal stability and degradation mechanisms of poly(acrylic acid) and its salts: Part 1- Poly (Acrylic Acid). **Polymer Degradation and Stability**, v. 29, p.233-246, 1990.

MOAD, G.; et al. Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis. **Polymer**, v. 49, p. 1079-1131, 2008.

MULDER M. **Basic principles of membrane technology**. Dordrecht Hollando: Kluwer Academy, 1991.

NUNES, W. A. C. **Síntese e caracterização de polímeros à base de ácido metacrílico com potencial para remoção de metais de soluções aquosas**. 2014. 78 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2014.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 4. ed. New York: John Wiley & Sons, 2004.

OMS – Organização Mundial da Saúde. **Elementos traços na nutrição e saúde humana**. São Paulo: Editora ROCA, 1998. 318 p.

PAVIA, D. L.; et al. **Introduction to spectroscopy**. 4. ed. Belmont: Cengage Learning. 2008. p. 37, 63-64, 70-72, 80.

POZNIAK, G.; POZNIAK, R. Hibrid membrane processes in removal of iron from aqueous media. **Ars Separatoria Acta**, v.7, p. 39-48, 2009-2010.

REDDY, D. H.; LEE, K. S. Synthesis and characterization of a chitosan ligand for the removal of copper from aqueous media. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 6, p. 4542-4550, 2013.

RIVAS, B. L.; et al. Poly (N, N'-dimethylacrylamide-co-acrylic acid): Synthesis, characterization, and application for the removal and separation of inorganic ions in aqueous solution. **Journal of applied polymer science**, v. 67, n. 1, p. 93-100, 1998.

RIVAS, B. L.; et al. Water-soluble acidic polyelectrolytes with metal-removing ability. **Polymers for Advanced Technologies**., v. 13, p. 1000-1005, 2002.

RIVAS, B. L.; PEREIRA, E. D.; MORENO-VILLOSLADA, I. Water-soluble polymer-metal ion interactions. **Progress in Polymers Science**, v.28, p.173-208, 2003.

RIVAS, B. L.; et al. Water-soluble functional polymer in conjunction with membranes to remove pollutant ions from aqueous solution. **Prog. Polym. Scie.**, v. 36, p. 294-332, 2011.

RIZZARDO, E.; SOLOMON, D. H. On the origins of nitroxide mediated polymerization (NMP) and reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT). **Australian Journal of Chemistry**, v. 65, p. 945-969, 2012.

RODRIGUES, E. J. D. R. **Síntese de copolímeros através de polimerização radicalar com desativação reversível**. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013. p. 12-15. Seminário de Doutorado

SAĞLAM, A.; *et al.* Novel metal complexing ligand: thiazolidine carrying poly (hydroxyethylmethacrylate) microbeads for removal of cadmium (II) and lead (II) ions from aqueous solutions. **Reactive and Functional Polymers**, v. 47, n. 3, p. 185-192, 2001.

SARGENTELLI, V.; MAURO, A. E.; MASSABNI, A. C. Aspectos do metabolismo do cobre no homem. **Química Nova**, v. 19, p. 290- 293, 1996.

SCORZELLI, I. B.; FRAGOMENI, A. L.; TOREM, M.L.. Removal of cadmium from a liquid effluent by ion Flotation. **Minerals Engineering**, Rio de Janeiro. v. 12, n. 8, p. 905-917, 1999.

SOLHI, L.; *et al.* A novel dentin bonding system containing poly(methacrylic acid) grafted nanoclay: synthesis, characterization and properties. **Dental Materials**, v. 28, p. 1041-1050, 2012.

SOUSA, A. D. S. **Cromatografia de permeação em gel em escala semi-preservativa aplicada à caracterização, purificação e fracionamento do ácido hialurônico produzido por cultivo de microorganismos**. 2007. p. 11-13. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

SPERLING, M. V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 2. Ed. Belo Horizonte – MG: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Universidade Federal de Minas Gerais, 1996. p. 41.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Resinas poliméricas para separação e pré-concentração de chumbo. **Química Nova**, v. 27, p. 754-762, 2004.

VIDAL, C. B.; *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, p. 27- 40. 2014.

VITALI, L.; *et al.* Microencapsulação do agente quelante sulfoxina em microesferas de quitosana preparadas por spray drying como novo adsorvente para íons metálicos. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1400-1404, 2008.

VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. 5. ed. rev. São Paulo: Mestre Jou, 1981. p. 215. 239-245.

VOLESKY, B. Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century. **Hydrometallurgy**, v. 59, p. 203 -216, 2001.

YAO, Y.; LENHOFF, A.M. Determination of pore size distributions of porous chromatographic adsorbents by inverse size-exclusion chromatography - Review; **Journal of Chromatography A**; v.1037; p. 273–282; 2004.

ZAKREWSKI, S. F. **Principle of enviromental toxicology**. 2 ed. Washigton: D. S., ACS professional reference book, 1991.