

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

RAFAEL THEOTONIO DE CASTRO

**Estudo de sistemas para a remoção de cátions usando
materiais poliméricos solúveis sintetizados via polimerização
radicalar**

Lorena
2022

RAFAEL THEOTONIO DE CASTRO

**Estudo de sistemas para a remoção de cátions usando
materiais poliméricos solúveis sintetizados via polimerização
radicalar**

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

Orientador: Prof. Dr. Fábio H. Florenzano

Versão corrigida

Lorena

2022

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

Estudo de sistemas para a remoção de cátions usando materiais poliméricos solúveis sintetizados via polimerização radicalar; orientador Fabio Herbst Florenzano

- Versão Corrigida. - Lorena, 2022.
144 p.

Tese (Doutorado 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.
2022

Orientador: Fabio Herbst Florenzano

1. Polímeros funcionais. 2. RAFT. 3. Captação de cátions de corpos d'água. 4. Metais pesados.

I. Título. II. Florenzano, Fabio Herbst, orient.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a nossa sociedade atual e a comunidade científica, espero contribuir mesmo que seja com um simples projeto para o bem da humanidade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, a razão do meu viver, e a Igreja Católica pela ajuda nos momentos mais difíceis.

Ao meu pai e minha mãe, que não mediram esforços para me ajudar no que estava ao alcance deles e por estarem ao meu lado nos momentos mais difíceis desses 4 anos da minha vida.

Aos demais membros da minha família, que mesmo com o pouco, sei que tiveram a sua parte nessa 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.

A todos os Professores da banca de avaliação pelas contribuições.

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

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

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 que fiz aqui também.

“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. **Estudo de sistemas para a remoção de cátions usando materiais poliméricos solúveis sintetizados via polimerização radicalar.** 2022. 144 p. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

A poluição de corpos d'água por metais pesados é um problema mundial, e tem uma importância maior em países que apresentam atividades mais intensas de mineração, como o Brasil. Os metais pesados podem apresentar toxicidade alta, como é o caso do cádmio, níquel e outros. Por esse motivo, os efluentes industriais em especial, quando não devidamente tratados, ainda são uma grande fonte de contaminação do ecossistema em 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. O presente trabalho propõe a produção e estudo do uso de materiais poliméricos com propriedades específicas para captação de metais pesados de soluções aquosas.

Para a síntese dos polímeros foram usadas técnicas de polimerização via radical livre e polimerização por desativação reversível de radicais (via RAFT). Os polímeros baseados em monômeros acrílicos e metacrílicos com a presença de grupos funcionais como carboxilas, amidas e aminas que possuem a capacidade de adsorção de cátions. Usou-se um sistema de remoção de cátions de soluções aquosas com os materiais poliméricos confinados em membranas de diálise.

A capacidade máxima de remoção de Cu(II), Cd(II) e Ni (II), fixando parâmetros como temperatura, pH da solução, velocidade e tempo de agitação foi obtida de por meio de uma correlação entre os parâmetros de isotermas de adsorção em diferentes faixas de pH (3,0, 4,0 e 5,0) apresentando valores significativos, principalmente para os poliácidos em pH = 5,0, com valores de captação acima de 100 mg de metal por grama de polímero.

O pH do meio demonstrou ser o parâmetro de maior influência na capacidade de captação dos poliácidos comprovando que a presença do grupo carboxila na sua forma desprotonada ao longo da cadeia polimérica desempenha um papel de destaque na capacidade de ligação a cátions metálicos. Poliacrilamida que apresenta grupos amida e pDMAEMA (grupo amina) não sofrem grande influência do pH por não se dissociarem na faixa estudada e por estarem em sua forma protonada, no entanto, ambos têm capacidade de remoção comprovada pelos ensaios de captação.

Os modelos de isoterma de adsorção apontam que as interações entre polímero/metal seguem um modelo de monocamada de adsorção, sendo que para os ácidos em condições acima do pKa a afinidade das ligações tende a aumentar o que torna a seletividade aos cátions diferente de pH = 5,0 para pH = 3,0 e 4,0.

Diferentemente do pH, o peso molecular do polímero influencia apenas na velocidade de captação provavelmente devido à diferença de pressão osmótica no sistema proposto. A capacidade máxima de ligação permaneceu a mesma para materiais de mesmo grupo funcional e massas molares diferentes.

PALAVRAS-CHAVE: Polímeros Funcionais. RAFT. Captação de cátions de corpos d'água. Metais pesados.

ABSTRACT

CASTRO, R. T. **Study of systems to cations removal using soluble polymeric materials synthesized for radical polymerization.** 2022. 144 p. Thesis (Doctoral of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2022.

Pollution of water bodies by heavy metals is a worldwide problem and has a greater importance in countries with more intense mining activities, such as Brazil. Heavy metals can be highly toxic, as is the case with cadmium, nickel, and others. For this reason, industrial effluents, when not properly treated, are still a major source of contamination in the ecosystem we live in. Given this current situation, efforts to improve techniques for removing heavy metal cations from water are necessary and can have a positive impact on Public Health and other areas. The present work proposes the production and study of the use of polymeric materials with specific properties to capture heavy metals from aqueous solutions.

For the synthesis of the polymers, polymerization techniques via free radical and reversible-deactivation radical polymerization (via RAFT) were used. The polymers were based on acrylate monomers in the form of acrylic acids and acrylamides with the presence of functional groups such as carboxyls, amides, hydroxyls and amines have a high capacity for adsorption of cations and, in parallel, a removal system of cations from aqueous solutions using polymeric materials confined in dialysis membranes was used.

The maximum ability to remove levels of Cu (II), Cd (II) and Ni (II) fixing parameters as temperature, pH solution, velocity and shaker time was done to correlate the adsorption isotherms parameters in different pH ranges (3.0 at 5.0) presented values to acids, mainly at pH = 5.0 with binding values above 100 mg.g^{-1} .

The pH of the medium proved to be the one parameter that most influences in the binding capacity for polyacids proving that the presence of carboxyl group in its deprotonated form along the polymer chain is very important for increasing the binding capacity to metal cations. Polyacrylamide, with amide groups and pDMAEMA (amine groups) are not greatly influenced by pH because they are in their protonated form, however, they have removal capacity proven by the binding capacity assays.

The adsorption isotherm models indicate that the interactions between polymer/metal follow a monolayer adsorption model, and for acids in conditions above pKa the affinity of the bonds tends to increase, which makes the selectivity to cations different from pH = 5.0 to pH = 3.0 and 4.0.

Unlike pH, the polymer molecular weight only influences the adsorption kinetics rate, probably because the range of osmotic pressure in the system proposed. The maximum ability to binding remaining the same for materials of the same functional group and different molecular weights.

KEYWORDS: Functional polymers. RAFT. Binding capacity in aqueous solutions. Heavy metals.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores permitidos pela lei brasileira para lançamento de efluentes e consumo humano para metais pesados.	29
Tabela 2 – Caracterização por GPC dos materiais poliméricos em estudo.	78
Tabela 3 – Coeficientes de correlação aplicando-se os modelos linearizados de isotermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de cobre com concentração de adsorvente variando de 1 a 7 mmol.L ⁻¹	97
Tabela 4 - Parâmetros das isotermas de Langmuir considerando-se os erros relativos ao modelo matemático.	98
Tabela 5 - Parâmetros de adsorção de cádmio referentes ao modelo de isoterma de Langmuir, com concentração de adsorvente variando de 1 a 7 mmol.L ⁻¹	112
Tabela 6 - Correlação entre o número de unidades repetitivas de cada polímero sintetizado e o parâmetro Q _m obtido pelo modelo de Langmuir para todos os pHs estudados.	113
Tabela 7 - Parâmetros de adsorção de níquel referentes ao modelo de isoterma de Langmuir, com concentração de adsorvente variando de 1 a 7 mmol.L ⁻¹	126
Tabela 8 - Correlação entre o número de unidades repetitivas de cada polímero sintetizado e o parâmetro Q _m obtido pelo modelo de Langmuir para todos os pHs estudados.	127

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Monômeros usados neste trabalho com esperada capacidade de ligação a metais.	25
Figura 2 - Esquema ilustrativo de fenômenos interfaciais: (a) absorção e (b) adsorção.	34
Figura 3 - Mecanismo de adsorção do cobre em nanofibras de PVA/SiO ₂	36
Figura 4 - Desenho esquemático de interação metal/cadeia polimérica.	37
Figura 5 - Possível mecanismo proposto para interações eletrostáticas entre íons polímeros/metais com variação de pH: (a) Membrana nanofibrosa de poliacrilonitrila (PAN) e fluoreto de polivilideno (PVDF) baseadas em Zr (IV); (b) Forma desprotonada da membrana; (c) Ligação de metais pesados à membrana.	38
Figura 6 - Interações dos grupos funcionais com cátions metálicos.	39
Figura 7 - Alguns tipos comuns de isoterma de adsorção.	41
Figura 8 - Mecanismo de polimerização radicalar livre: O polímero 1 possui uma terminação de combinação com ligação cabeça-cabeça (H-H); polímero 2 possui um grupo final saturado; e o composto 3 termina com insaturação na cadeia (chamado também de macro monômero).	46
Figura 9 - Etapas de equilíbrio reacional envolvidos na RAFT.	49
Figura 10 - Dois agentes de transferência de cadeia usados na RAFT: a) 2-(dodeciltritiocarbonato)-2-metil-ácido propanóico e b) 2-ciano-2-propildodeciltritiocarbonato.	50
Figura 11 - Ilustração: a) e b) antes e depois da captação de cobre solúvel em água; c) desenho esquemático do mecanismo de captação na diálise.	52
Figura 12 - Esquema de métodos para formação de hidrogéis por modificação química de polímeros hidrofóbicos.	54
Figura 13 - Ilustração do esquema utilizado para a síntese.	57
Figura 14 - Membrana de diálise lacrada com fio de nylon.	64
Figura 15 - Espectro de infravermelho do pAA.	68
Figura 16 - Espectro de infravermelho do pMA.	69
Figura 17 - Espectro de infravermelho do pAm.	70
Figura 18 - Espectro de infravermelho do pMAM e do pDMAEMA respectivamente.	71
Figura 19 - Espectro de infravermelho do pAm via RAFT.	72
Figura 20 - Espectros de FTIR do homopolímero (macro-CTA) e dos copolímeros em bloco.	73
Figura 21 - Cromatograma após purificação de todos os materiais sintetizados via PRL: a) pAA; b) pMA; c) pAm e d) pMAM.	75
Figura 22 - Cromatograma após purificação: a) pDMAEMA e b) pAm ambos sintetizados via RAFT.	75
Figura 23 - Sinais do crescimento de poliácido acrílico em índice de refração (linha cheia) e UV (linha tracejada) em análise de GPC.	76
Figura 24 - Massa molar do poliácido acrílico (M _n , quadrado) e polidispersidade (Đ, círculo) valores em função da conversão de monômero. A linha reta é relativa à conversão de até 80 % do monômero durante a síntese (R=0.99925).	76
Figura 25 - Crescimento da massa molar numérica do bloco de pAm. Círculo é referente a polimerização de pAA ₃₁₉ -b-Am ₅₇₇ e quadrado referente a polimerização de pAA ₃₁₉ -b-Am ₉₅₉	77

Figura 26 - Cromatograma após purificação: a) pAA _{319-b-Am959} e b) pAA _{319-b-Am577}	78
Figura 27 - Curva de degradação térmica: pAA (linha cheia) e pMA (linha tracejada).....	79
Figura 28 - Curva de degradação térmica do pDMAEMA.....	80
Figura 29 - Curva de degradação térmica: pAm (linha cheia) e pMAm (linha tracejada).....	81
Figura 30 - Curva de degradação térmica: pAm-CTA (linha cheia) e pAA-CTA (linha tracejada).....	82
Figura 31 - Curva de degradação térmica: pAA _{319-b-Am959} (linha cheia) e pAA _{319-b-Am577} (linha tracejada).....	82
Figura 32 - Cinética de captação de cobre: pAA (preto), pMA (vermelho), pAm (verde), pDMAEMA (azul escuro) e branco (azul claro).....	83
Figura 33 - Cinética de captação de cádmio: pAA via PRL (azul escuro), pMA (azul claro), pAm via PRL (rosa), pDMAEMA (marrom), pAA via RAFT (verde), pAm via RAFT (amarelo), pAA _{319-b-Am959} (preto), pAA _{319-b-Am577} (vermelho) e branco (roxo).....	84
Figura 34 - Cinética de captação de níquel: pAA via PRL (azul escuro), pMA (azul claro), pAm via PRL (rosa), pDMAEMA (marrom), pAA via RAFT (verde), pAm via RAFT (amarelo), pAA _{319-b-Am959} (preto), pAA _{319-b-Am577} (vermelho) e branco (roxo).....	85
Figura 35 - Ensaio cinético comparativo de dois homopolímeros com variação na massa molar: pAA (azul escuro via PRL e verde via RAFT) e pAm (rosa via PRL e amarelo via RAFT) em pH = 5,0.	87
Figura 36 – Isoterma de captação de Cu(II) do pAA (T:25-26 °C): pH = 3,0 (preto), pH = 4,0 (vermelho) e pH = 5,0 (verde).	89
Figura 37 – Isotermas linearizadas de adsorção de Cu(II) para o pAA.....	90
Figura 38 – Isoterma de captação de Cu(II) do pMA em (T: 26 °C): pH = 3,0 (preto), pH = 4,0 (vermelho) e pH = 5,0 (verde).	91
Figura 39 - Isotermas linearizadas de adsorção de Cu(II) para o pMA.....	92
Figura 40 – Isoterma de captação de Cu(II) do pAm em temperatura de 26 °C: pH = 3,0 (preto), pH = 4,0 (vermelho) e pH = 5,0 (verde).	93
Figura 41 - Isotermas linearizadas de adsorção de Cu(II) para o pAm.....	94
Figura 42 – Isoterma de captação de Cu(II) do pDMAEMA em temperatura de 25-26 °C: pH = 3,0 (preto), pH = 4,0 (vermelho) e pH = 5,0 (verde).	95
Figura 43 – Isotermas linearizadas de adsorção de Cu(II) para o pDMAEMA.	96
Figura 44 - Percentual de dessorção de Cu (II) dos polímeros em solução de EDTA.	99
Figura 45 - Percentual de dessorção de Cu (II) do pMA em solução de EDTA após 4 ciclos.	100
Figura 46 – Isotermas de captação de Cd (II) pelos homopolímeros (T= 25 °C): pH = 3,0 (preto), pH = 4,0 (vermelho) e pH = 5,0 (verde).	102
Figura 47 - Isotermas linearizadas de adsorção de Cd (II) para o pAA sintetizado via PRL.	103
Figura 48 - Isotermas linearizadas de adsorção de Cd (II) para o pAA sintetizado via RAFT.	104
Figura 49 - Isotermas linearizadas de adsorção de Cd (II) para o pMA.....	105
Figura 50 – Isotermas linearizadas de adsorção de Cd (II) para o pAm sintetizado via PRL.	106

Figura 51 - Isotermas linearizadas de adsorção de Cd (II) para o pAm sintetizado via RAFT.....	107
Figura 52 - Isotermas linearizadas de adsorção de Cd(II) para o pDMAEMA....	108
Figura 53 – Isoterma de captação de Cd (II) dos copolímeros (T= 25 °C): pH = 3,0 (preto), pH = 4,0 (vermelho) e pH = 5,0 (verde).....	109
Figura 54 – Isotermas linearizadas de adsorção de Cd (II) para o pAA ₃₁₉ -b-Am ₉₅₉	110
Figura 55 - Isotermas linearizadas de adsorção de Cd (II) para o pAA ₃₁₉ -b-Am ₅₇₇	111
Figura 56 - Percentual de dessorção de Cd (II) dos polímeros em solução de EDTA.	114
Figura 57 – Isoterma de captação de Ni(II) dos homopolímeros (T= 25-26 °C): pH = 3,0 (preto), pH = 4,0 (vermelho) e pH = 5,0 (verde).....	116
Figura 58 - Isotermas linearizadas de adsorção de Ni(II) para o pAA sintetizado via PRL.....	117
Figura 59 - Isotermas linearizadas de adsorção de Ni (II) para o pAA sintetizado via RAFT.	118
Figura 60 - Isotermas linearizadas de adsorção de Ni (II) para o pMA.	119
Figura 61 - Isotermas linearizadas de adsorção de Ni (II) para o pAm sintetizado via PRL.	120
Figura 62 - Isotermas linearizadas de adsorção de Ni (II) para o pAm sintetizado via RAFT.....	121
Figura 63 - Isotermas linearizadas de adsorção de Ni (II) para o pDMAEMA.	122
Figura 64 - Isotermas linearizadas de adsorção de Ni (II) para o pAA ₃₁₉ -b-Am ₉₅₉	123
Figura 65 - Isotermas linearizadas de adsorção de Ni (II) para o pAA ₃₁₉ -b-Am ₅₇₇	124
Figura 66 – Isotermas de captação de Ni (II) dos copolímeros (T= 25-26 °C): pH = 3,0 (preto), pH = 4,0 (vermelho) e pH = 5,0 (verde).....	125
Figura 67 - Percentual de dessorção de Ni (II) dos polímeros em solução de EDTA.	129
Figura 68 - Possíveis interações responsáveis pela incorporação dos grupos funcionais pAA à Fe ₃ O ₄	130
Figura 69 - Espectro de FTIR de Fe ₃ O ₄ .(vermelho) e pAA+Fe ₃ O ₄ (preto).	131
Figura 70 - Espectro de FTIR de Fe ₃ O ₄ (vermelho) e pAA+Fe ₃ O ₄ (preto) após teste de captação.	132
Figura 71 - Espectro de FTIR de pMAM+Fe ₃ O ₄ : antes (vermelho) e depois (preto) do teste de captação de níquel.	133

LISTA DE ABREVIÇÕES E SIGLAS

AA	Ácido Acrílico
AIBN	Azobisisobutironitrila
Am	Acrilamida
Ar	Argônio
ATR	Reflectância total atenuada
Cd (II)	Cádmio no estado de oxidação 2+
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COOH	Carboxila
COO ⁻	Carboxila desprotonada
CTA	Agente de Transferência de Cadeia
Cu (II)	Cobre no estado de oxidação 2+
DEMAR	Departamento de Materiais
DMAEMA	Metacrilato de N,N-dimetilaminoetila
DMSO	Dimetilsulfóxido
EDTA	Ácido etilenodiaminotetracético
EEL/USP	Escola de Engenharia de Lorena/Universidade de São Paulo
Fe ₃ O ₄	Magnetita
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
H ₃ PO ₄	Ácido fosfórico
HCl	Ácido Clorídrico
K ₂ S ₂ O ₈	Persulfato de Potássio
KBr	Brometo de Potássio
KH ₂ PO ₄	Fosfato de potássio monobásico
KNO ₃	Nitrato de potássio
KOH	Hidróxido de Potássio
MAm	Metacrilamida
MA	Ácido Metacrílico
NaN ₃	Nitrito de potássio (azída sódica)
NaOH	Hidróxido de Sódio

NH ₃	Amônio/Grupo Amina
Ni (II)	Níquel no estado de oxidação 2+
P.A.	Padrão Analítico
pAA	Poliácido acrílico
pAm	Poliacrilamida
pAA- <i>b</i> -Am	Poli(ácido acrílico- <i>b</i> -acrilamida)
PDRR	Polimerização por Desativação Reversível de Radicais
PDI	Índice de Poldispersidade
pDMAEMA	Polimetacrilato de N,N-dimetilaminoetila
pMA	Poliácido metacrílico
pMAM	Polimetacrilamida
PRC	Polimerização Radicalar Controlada
PRL	Polimerização Radicalar Livre
RAFT	Transferência de cadeia de adição-fragmentação reversível
SEC	Separação por Exclusão de Tamanho
TGA	Análise Termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
UV/Vis	Ultravioleta/Vísivel
% m/v	razão de massa em gramas por 100 mililitros
° C	grau celsius
C ₀	concentração inicial de soluto
C _e	concentração de soluto no equilíbrio
Da	Dalton
g	gramas
h	horas
kDa	10 ³ Dalton
K _F	constante de Freundlich
K _L	Constante de Langmuir
m/m	razão de massa por massa
mg	miligramas
mg.g ⁻¹	miligramas por grama
min	minutos

mL	mililitros
μL	microlitros
mmol	milimol
mmol.L^{-1}	milimol por litro
mm	milímetros
Mn	massa molar numérica média
mol	unidade de molécula
mol.L^{-1}	mol por litro
Mw	massa molar ponderada média
n	constante adimensional
nm	nanômetros
pH	Potencial Hidrogeniônico
pKa	Constante de Ionização
Q_e	capacidade de captação no equilíbrio
Q_m	capacidade máxima de captação
R	coeficiente de correlação linear
r_A	raio atômico
R_L	fator de separação de Langmuir

Sumário

1 INTRODUÇÃO	23
2 OBJETIVOS	26
3 JUSTIFICATIVAS.....	27
4 REVISÃO DA LITERATURA	28
4.1 Contextualização socioeconômica e ecológica.....	28
4.2 Toxicologia dos metais: o cobre, o cádmio e o níquel.	30
4.2.1 Cobre	31
4.2.2 Cádmio.....	31
4.2.3 Níquel.....	32
4.3 Adsorção de metais tóxicos	33
4.3.1 Formação dos complexos em polímeros.....	37
4.3.2 Isotermas de adsorção.....	40
4.4 Mecanismos de polimerização.....	44
4.4.1 Mecanismo de polimerização radicalar livre.....	45
4.4.2 Mecanismo de polimerização radicalar controlada	48
4.5 Processos para separação de cátions.....	50
4.5.1 Uso de polímeros em membranas de diálise	51
4.5.2 Incorporação de polímeros em magnetita	53
5 MATERIAIS E MÉTODOS	56
5.1 Procedimentos realizados.....	56
5.1.1 Síntese do poli(ácido acrílico) via radical livre.....	56
5.1.2 Síntese da poli(acrilamida) via radical livre	57
5.1.3 Síntese do poli(ácido metacrílico) via radical livre.....	58
5.1.4 Síntese da poli(metacrilamida) via radical livre	58
5.1.5 Síntese da poli(metacrilato de N,N-dimetilaminoetila) via RAFT	59
5.1.6 Síntese da poli(acrilamida) via RAFT	59

5.1.7 Síntese do poli(ácido acrílico) via RAFT.....	59
5.1.8 Síntese de copolímeros de ácido acrílico- <i>b</i> -acrilamida via RAFT60	
5.2 Caracterização dos polímeros	60
5.2.1 Espectrometria na região de Infravermelho com transformada de Fourier.....	61
5.2.2 Cromatografia por permeação em gel	61
5.2.4 Análise termogravimétrica.	62
5.3 Remoção de metais	62
5.3.1 Preparação do sistema de remoção de cátions.....	63
5.3.2 Preparação da solução aquosa dos cátions Cu(II), Cd (II) e Ni(II).	64
5.3.3 Ensaio cinético de captação dos cátions	64
5.3.4. Análise da quantidade de cátion removido.....	65
5.4 Dessorção de metais	65
5.5 Análise por Espectrofotometria	66
5.5 Sistemas híbridos de captação de metais.....	67
5.5.1 Sistema híbrido de remoção de cátions com o poli(ácido acrílico)	67
5.5.2 Sistema híbrido de remoção de cátions com a poli(metacrilamida)	67
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
6.1 Caracterização dos polímeros	68
6.1.1 Espectrometria de Infravermelho com transformada de Fourier.68	
6.1.2 Cromatografia por permeação em gel	74
6.1.3 Análise Termogravimétrica.....	79
6.2 Estudo da ligação aos cátions Cu (II), Cd (II) e Ni (II).....	83
6.2.1 Cinética de captação: Cu (II), Cd (II) e Ni (II).....	83
6.2.2 Estudo da quantidade de Cu(II) removido	88

6.2.3 Estudo de dessorção de Cu(II).....	99
6.2.4 Estudo da quantidade de Cd (II) removido.....	100
6.2.5 Estudo de dessorção de Cd (II).....	114
6.2.6 Estudo da quantidade de Ni (II) removido	115
6.2.7 Estudo de dessorção de Ni(II).....	129
6.3 Sistemas híbridos de captação.....	130
6.3.1 Sistema pAA-Fe ₃ O ₄	130
6.3.2 Sistema pMAM-Fe ₃ O ₄	132
7 CONCLUSÕES	134
REFERÊNCIAS.....	136

1 INTRODUÇÃO

É amplamente conhecido que a contaminação de águas e solos por metais pesados (na sua forma oxidada e catiônica) pode causar sérios problemas para o ecossistema, o que desperta a preocupação e interesse da comunidade científica e dos órgãos governamentais em todo o mundo, e de modo particular, nos países da América Latina e no Brasil (VAN TRAN; PARK; LEE, 2018; RIVAS; SÁNCHEZ; URBANO, 2016; CORTI *et al.*, 2004). A poluição por metais pesados nos corpos d'água pode provocar efeitos graves sobre o ecossistema ligado a ele. Por não serem degradáveis, tais metais persistem no meio, além de apresentarem alta toxicidade para os organismos vivos, mesmo em concentrações muito pequenas (TAPIERO *et al.*, 2015). Devido ao desenvolvimento industrial e econômico da população, o uso de muitos metais, como o cromo, o mercúrio, o cádmio, o cobre e o níquel, tornaram-se essenciais em diversas linhas de produção industrial gerando uma preocupação cada vez maior quanto ao seu destino e controle dos efluentes industriais nos cursos d'água sem o devido tratamento adequado a água efluente.

Esses efeitos contribuíram para o estudo de tecnologias e processos para a separação de íons metálicos de várias fontes, que tem se tornado cada vez mais relevante nos campos acadêmico e industrial. Existem várias finalidades possíveis de um processo de captação, incluindo a análise, a concentração e/ou eliminação de uma espécie de interesse. Esses processos baseiam-se nas diferenças das propriedades físico-químicas entre os íons e a fase dispersa em que estes serão captadas na fonte de água, sendo possível separar as espécies por diferenças de fatores como tamanho, solubilidade, volatilidade, densidade e reatividade química (RIVAS; SÁNCHEZ; URBANO, 2016). Embora haja várias técnicas para remoção de íons de metais pesados de soluções aquosas, como a troca iônica, a osmose reversa, a precipitação química, tratamento eletroquímico, ultrafiltração e nanofiltração, entre outros, ainda é um desafio alcançar resultados eficientes e econômicos quando a abordagem é tratamento de água (EFOME *et al.*, 2018).

Nesse sentido o estudo de novos sistemas de captação desses metais é fundamental, não somente para as indústrias que, muitas vezes, são as principais responsáveis por esse tipo de contaminação da água, mas também para organizações privadas e autoridades regionais competentes.

Os polímeros funcionais, de modo particular os quelantes e os polieletrólitos solúveis em água, como, por exemplo, os poli(ácidos acrílicos), as poliacrilamidas e poliacrilaminas, têm sido estudados para a separação e concentração de íons de metais como o crômio, o cobre, o cádmio, o níquel, entre outros, a partir de soluções aquosas (BASAK *et al.*, 2018; WONG *et al.*, 2016; ABDEL-HALIM; AL-DEYAB, 2011).

Para melhorar o potencial de aplicação de materiais poliméricos, nessa área, vários tipos de sistemas híbridos têm sido propostos, entre eles o uso de membranas para captação de metais pesados de corpos d'água, podendo-se destacar sistemas criativos e práticos de purificação como a retenção baseada em polímero dissolvido em fase líquida (LPR) que combina membranas de ultrafiltração e polímeros solúveis em água para separar espécies de baixo peso molecular dissolvidas em soluções aquosas (RIVAS; SÁNCHEZ; URBANO, 2016; ULBRICHT, 2006). De modo semelhante, o uso de membranas de diálise com material polimérico quelante solúvel em seu interior realizando uma técnica de purificação com polímeros aprisionados e confinados em corpos d'água (NUNES, 2014), será tratado nesse estudo. A proposta seria 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.

Uma outra abordagem que foi testada nesse estudo baseia-se em sistemas poliméricos com magnetita. Estes compósitos apresentam uma desejável capacidade de remoção de cátions e praticidade, devido à possibilidade de separação magnética (FAN *et al.*, 2016; LIN; LEE; CHIU, 2005). A estratégia de uso combinado de polímeros, sintéticos e/ou naturais, com materiais de natureza diversa (óxidos metálicos, por exemplo) é, portanto, promissora.

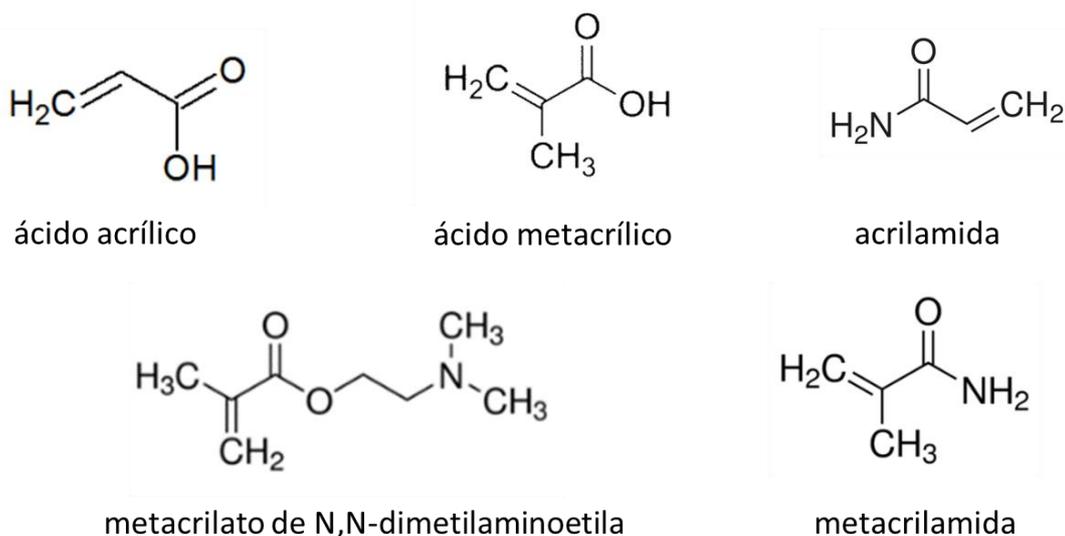
Para obtenção desses sistemas sugeridos, vários processos de síntese de homo e copolímeros já foram utilizados para este fim, a polimerização via radical livre (ODIAN, 2004; RIVAS *et al.*, 2003; LIN; LEE; CHIU, 2005), denominada PRL, é um exemplo disso. A arquitetura do polímero (aleatória ou em bloco, por exemplo) também é um fator de interesse para o presente estudo. As técnicas de polimerização via radical controlada, PRC ou PDRR (Polimerização por Desativação Reversível de Radicais), possibilitam diversas maneiras de confecção de materiais poliméricos a partir de monômeros bem conhecidos, como os acrílicos

e acrilatos, facilitam a síntese de arquiteturas específicas como copolímeros em bloco (FLORENZANO, 2008) e também garantem a homogeneidade composicional intercadeias, o que permite, de um lado, o estudo da estrutura do copolímero na ligação de cátions e, de outro, gera materiais homogêneos, evitando que um componente da mistura seja tomado como o todo.

O presente trabalho propõe gerar homo e copolímeros a partir de monômeros nitrogenados ou ácidos com capacidade para ligação de cátions, para serem usados em sistemas de captação, e estudar os efeitos de parâmetros como a natureza dos monômeros, a composição, a densidade de carga, a massa molar, a arquitetura de copolímeros e outros na propriedade de captação. Também foi testada a capacidade de ligação de alguns desses polímeros combinados a magnetita para a geração de sistemas mais práticos com potencialidade para a remoção de cátions.

Os seguintes monômeros nitrogenados e ácidos foram escolhidos: acrilamida (Am), ácido acrílico (AA), ácido metacrílico (MA), metacrilamida (MAm) e metacrilato de N,N-dimetilaminoetila (DMAEMA), todos esses monômeros possuem elétrons livres nos átomos de oxigênio e nitrogênio podendo apresentar carga negativa em sua cadeia em meio aquoso conseguindo, assim, realizar uma captação de cátions metálicos pela formação de complexos coordenados em solução (IATRIDI; BOKIAS; KALLITSIS, 2008; MARKOVIC *et al.*, 2019; KUSHWAHA; GUPTA; CHATTOPADHYAYA, 2016; BASAK *et al.*, 2018).

Figura 1 - Monômeros usados neste trabalho com esperada capacidade de ligação a metais.



Fonte: Autoria própria.

2 OBJETIVOS

- Sintetizar polímeros e copolímeros de adição solúveis em água com grupos funcionais adequados para ligação a cátions metálicos, por meio de polimerização via radicalar (livre ou por técnicas de reativação reversível de radicais);
- Caracterizar os materiais poliméricos quanto às suas características químicas (massa molar média, composição relativa, distribuição de massa molar, entre outras);
- Testar e comparar a capacidade de ligação desses materiais frente a diferentes cátions como o cádmio, o cobre e o níquel por meio de isotermas de adsorção;
- Utilizar alguns dos materiais sintetizados para gerar sistemas de remoção de cátions de corpos d'água, baseados em magnetita.
- Determinar as relações existentes entre as características do material polimérico e as propriedades de ligação a diferentes cátions.

3 JUSTIFICATIVAS

Devido à toxicidade dos metais pesados, bem como sua presença nos recursos hídricos, capturá-los de modo a purificar efluentes industriais e outros é de extrema importância social, ecológica e principalmente para a Saúde Pública brasileira contemporânea, principalmente depois de incidentes como as catástrofes de Mariana/MG e Brumadinho/MG.

É importante ressaltar que o estudo de polímeros com capacidade de captação 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 estudar processos como a síntese, a arquitetura das cadeias e o 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. Essa estratégia reside não somente na diminuição do custo de produção em si, mas também no aumento da eficiência dos materiais que leva ao seu uso em menor quantidade para a obtenção dos mesmos resultados.

4 REVISÃO DA LITERATURA

4.1 Contextualização socioeconômica e ecológica

Processos industriais resultam na liberação de muitos metais tóxicos para o meio ambiente, embora concentrações relativamente altas possam ocorrer também de forma natural. Por serem facilmente transferidos pelas cadeias alimentares esses metais representam um potencial risco para a saúde de animais e seres humanos. Dentre os metais contaminantes podemos destacar alguns, como, o cádmio, o chumbo, o arsênio e o mercúrio, como sendo os elementos que provocam maior preocupação ecológica. (ALONSO *et al.*, 2002). A contaminação de 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 a longo prazo (COELHO *et al.*, 2014).

A água potável, além de ser um recurso finito, é essencial para a sustentar a vida, a saúde e garantir a preservação dos ecossistemas. O crescimento da população aliado à rápida urbanização, mudança de estilo de vida e o desenvolvimento econômico levou a um aumento da pressão sobre o uso dos recursos hídricos em diversos países. Neste contexto, a União Europeia (UE), por exemplo, endossou uma resolução em 30 de maio de 2002 destacando a importância de uma gestão integrada dos recursos hídricos e enfatizando a necessidade de equilibrar as necessidades humanas de água com a preservação ambiental (CIDU; FRAU; TORE, 2011). No Brasil, existem algumas legislações ambientais vigentes:

- Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 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 CONAMA, nº 430 de 13 de maio de 2011, que altera parcialmente e complementa a Resolução nº 357 do CONAMA (Brasil, 2011).

- Portaria nº 2.914 de 12 de dezembro de 2011 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, 2011).

A tabela 1 mostra os valores máximos permitidos pela lei brasileira para lançamento de efluentes e para consumo humano com relação aos metais pesados cádmio (Cd), níquel (Ni) e cobre (Cu) que serão estudados nesse trabalho.

Tabela 1 - Valores permitidos pela lei brasileira para lançamento de efluentes e consumo humano para metais pesados.

Metais	Conama n° 430 (2011)	Portaria n° 2.914 (2011)
	(mg.L ⁻¹)	(mg.L ⁻¹)
	Padrão de lançamento de efluentes	Padrão de Potabilidade
Cd	0,2	0,005
Cu	1,0	2,0
Ni	2,0	0,07

Obs.: Valores referentes aos valores máximos permitidos (VMP).

Fonte: (BRASIL, 2011).

Quando o assunto é qualidade de água, vários aspectos são importantes, podendo-se destacar além da infraestrutura para o tratamento da água, os aspectos microbiológicos, químicos (como as ligações com cátions metálicos estudadas neste trabalho), radiológicos, e até aspectos de percepção primária como gosto, aparência e odor (WHO, 2011).

Para o presente projeto com base na sua importância econômica e para a Saúde Pública, foram selecionados os metais cobre, cádmio e níquel como alvos para desenvolvimento de sistemas para sua captação. Esses metais são agentes contaminantes de recursos hídricos e tóxicos a saúde do homem. De maneira geral, a toxicidade de um metal em um organismo vivo também está relacionada ao tempo de exposição, à forma química e física do metal, à via de administração e modo de absorção dos agentes tóxicos pelo indivíduo e à concentração ingerida do mesmo (WHO, 2011).

O emprego de polímeros que captam cátions torna-se altamente desejável devido à seletividade desses materiais, o poder de adsorção dos polímeros, além da possibilidade da sua reutilização para o mesmo fim, em alguns casos, processos de síntese de baixo custo e praticidade de remoção quando utilizado em conjunto

com materiais magnéticos, por exemplo (FAN *et al.*, 2016; YAN *et al.*, 2012; COUTINHO; REZENDE; BARBOSA, 1999).

4.2 Toxicologia dos metais: o cobre, o cádmio e o níquel.

Metais considerados tóxicos são metais que não são necessários na dieta de um organismo e que têm efeitos crônicos negativos em baixas concentrações e efeitos letais em altas concentrações. Há também os metais essenciais que são necessários na dieta, mesmo que apenas em concentrações vestigiais, mas que podem ter efeitos tóxicos a níveis muito elevados de concentrações (BLANCO-PENEDO *et al.*, 2006). Os primeiros podem ser chamados micro contaminantes e os últimos de micronutrientes (SILVA, 2007). A toxicidade de um metal em um organismo está relacionada a alguns parâmetros já mencionados anteriormente como, o tempo de exposição, a forma química e física do metal, a via de administração, a absorção dos agentes tóxicos e a concentração ingerida do mesmo (WHO, 2011). Esses parâmetros influem na capacidade que o metal possui de catalisar a formação de radicais livres interagindo com proteínas, lipídios, ácidos nucléicos, carboidratos e vitaminas (VITALI *et al.*, 2008; ZATTA; FRANK, 2007).

Nos animais, por exemplo, o acúmulo de metal tóxico e as interações resultantes entre os tóxicos e os demais elementos em áreas poluídas são o foco de diversos estudos experimentais, estudos cujo objetivo é determinar se a baixa adsorção de metais tóxicos resulta em perturbações no metabolismo desses animais (ALONSO *et al.*, 2002). A absorção, acumulação e toxicidade de cada metal podem ser afetadas por diversos fatores, incluindo interações com outros metais. De fato, interações entre metais tóxicos e essenciais são fundamentais para o balanço mineral natural do organismo (BLANCO-PENEDO *et al.*, 2006).

De modo geral, a contaminação ambiental por metais atraiu uma grande atenção mundial devido à natureza não biodegradável dos metais, às respectivas meias-vidas biológicas serem longas, e à preocupação da acumulação desses metais na cadeia alimentar podendo haver um efeito significativo na saúde do ser humano a longo prazo (CHABUKDHARA; NEMA, 2012).

4.2.1 Cobre

Apesar de possuir uma toxicidade, segundo estudos, o cobre é considerado como um micronutriente tendo um papel importante na formação da melanina em animais e plantas (PAVELKOVÁ *et al.* 2018; SILVA, 2007). No entanto, a sua ingestão excessiva resulta em muitos efeitos colaterais e riscos à saúde humana, entre eles, irritação das mucosas do estômago e do intestino, insuficiência renal, e neurotoxicidade (REDDY; LEE, 2013). Aliás, quando o assunto é a influência neurológica do cobre na saúde humana o processo está longe de ser completamente compreendido. Algum papel patológico do cobre tem sido claramente demonstrado em algumas doenças genéticas humanas como, por exemplo, doenças de Menkes e Wilson, além de haver estudos da influência do cobre na doença de Alzheimer (ZATTA; FRANK, 2007).

Em soluções aquosas, o cobre, se encontra na forma de complexo tetraaquocuprato II que, para maior simplicidade, é denominado como íons cobre (II), ou Cu^{2+} (VOGEL, 1981). O cobre é encontrado em efluentes aquosos, principalmente nas indústrias de revestimentos de metais, de galvanoplastia, fabricação de latão, fábrica de celulose, papel e cartão, fertilizantes e agroquímicos a base de cobre (REDDY, LEE, 2013; LAKHERWAL, 2014). Ainda no sentido da poluição do cobre, em solos, uma das principais causas é o uso de estrume de suínos e aves como adubos, já que altas concentrações de cobre e zinco são normalmente adicionadas aos alimentos desses animais para melhorar o crescimento da espécie (BLANCO-PENEDO *et al.*, 2006). Em plantas, o metal também pode causar redução na ramificação, engrossamento e coloração anormal das radículas de muitas plantas (SILVA, 2007).

4.2.2 Cádmi

O cádmio é considerado e conhecido como micro contaminante ambiental (SILVA, 2007). Segundo diversos estudos, entre as doenças relacionadas à saúde humana devido a contaminação de cádmio destacam-se as doenças gastrointestinais agudas com vômito e diarreia em pessoas que consomem alimentos e bebidas contaminados pelo metal (NORDBERG, 2009). Nos tecidos

humanos produzem efeitos adversos para o corpo humano causando doenças crônicas por envenenamento de cádmio, tais como osteomalácia (amolecimento dos ossos devido à falta de cálcio, fosfato e vitamina D), proteinúria no sistema urinário e enfisema pulmonar (NORDBERG, 2009; SILVA, 2007; ASTDR, 2008). Pode também ser considerado como um elemento nocivo à medula óssea com conseqüente redução dos glóbulos vermelhos levando à anemia, anosmia (diminuição ou perda do olfato), hipertensão, doenças cardiovasculares como doença na artéria periférica, câncer de mama, câncer renal e câncer de próstata (ASTDR, 2008).

Em alguns animais, como coelhos, quando expostos ao óxido de cádmio e pó de óxido de ferro (oriundos de fábrica de baterias) encontrou-se sinais de enfisema e alterações inflamatórias nos pulmões e proteinúria desses animais (NORDBERG, 2009). Nas plantas pode causar diminuição no crescimento da parte aérea e do sistema radicular, indução da produção de fitoquelatinas (pequenas regiões ricas em cisteína complexada com cádmio absorvido), interferência na biossíntese de clorofila, diminuição da taxa de fotossíntese e na atividade da enzima nitrogenase (SILVA, 2007).

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

4.2.3 Níquel

Assim como a maioria dos metais, a toxicidade do níquel depende da via de exposição e da solubilidade dos compostos de níquel (DAS *et al.*, 2008; CEMPEL; NIKEL, 2006). Pode causar efeitos tóxicos no trato respiratório e no sistema imunológico quando inalado em ambientes ocupacionais, ou quando ingerido

oralmente, principalmente através de água e alimentos, como contaminante na água potável e como constituinte ou contaminante de alimentos (CEMPEL; NIKEL, 2006; ASTDR, 2005).

Também é conhecido por afetar indivíduos por exposição direta ao corpo quando em contato com aço inoxidável e niquelados no uso diário, causando dermatite alérgica. O níquel também é classificado como elemento cancerígeno ao homem, com base em evidências epidemiológicas, que mostram alta incidência de câncer de pulmão em trabalhadores de refinaria de prata e, portanto, tem potencial para induzir tumores de várias formas em espécies de mamíferos (CEMPEL; NIKEL, 2006; DORESWAMY; SHRILATHA; RAJESHKUMAR, 2004). Os íons de níquel se ligam fracamente ao DNA purificado *in vitro*, e estudos nesse sentido foram propostos para explicar danos ao DNA induzidos pelo níquel, testando-se vários sais de níquel para indução de quebra das ligações do DNA, gerar ligações cruzadas de proteínas de DNA, e outras aberrações cromossômicas (DORESWAMY; SHRILATHA; RAJESHKUMAR, 2004; DAS *et al.*, 2008).

O níquel e os seus compostos têm muitos usos industriais e comerciais, e o progresso da industrialização em alguns países levou ao aumento das emissões de poluentes nos ecossistemas (CEMPEL; NIKEL, 2006). É um metal de transição, duro e dúctil, ocorre geralmente em combinação de minérios com o enxofre, o ferro e o arsênio, é um dos cinco elementos ferromagnéticos, é naturalmente magnetostritivo, sendo usado em uma ampla variedade de processos metalúrgicos, como galvanoplastia e produção de ligas, bem como em baterias de níquel-cádmio (DAS *et al.*, 2008; ASTDR, 2005).

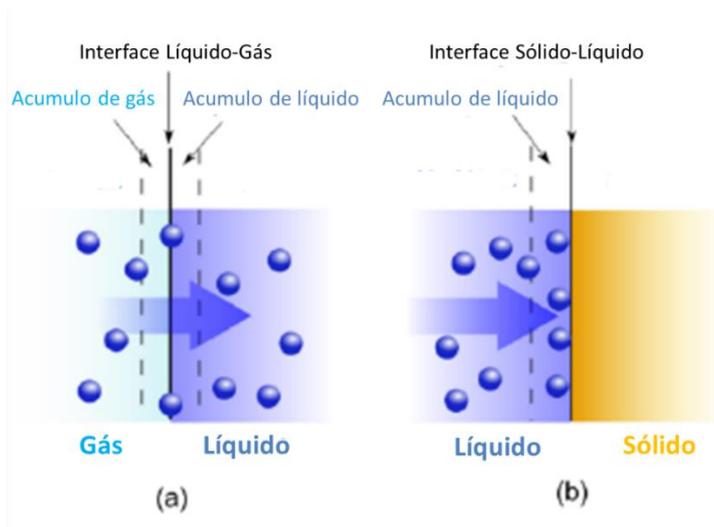
4.3 Adsorção de metais tóxicos

A adsorção é um dos processos mais usados para remover íons metálicos, como Ni (II), Co (II), Cd (II), Cu (II), Cr (VI), Pb (II) de sistemas aquosos (DING *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2013; EFOME *et al.*, 2018).

Por definição é o acúmulo de uma substância em uma interface entre duas fases distintas. Os componentes presentes no interior de uma fase são atraídos para a interface como uma forma de diminuir o desequilíbrio de forças dos átomos presentes na região interfacial (HUANG *et al.*, 2014; COELHO *et al.*, 2013). A substância que será atraída e acumulada na interface é chamada de adsorvato e a

região interfacial como um todo é chamada de adsorvente. A figura 2 ilustra esse fenômeno em comparação ao fenômeno da absorção. Nota-se que alguns parâmetros como: a concentração de substâncias em fases, tamanho da área específica de uma interface entre duas fases e afinidade entre o material adsorvente e o adsorvato são essenciais para compreensão e estudo do fenômeno.

Figura 2 - Esquema ilustrativo de fenômenos interfaciais: (a) absorção e (b) adsorção.



Fonte: Adaptado (HUANG *et al.*, 2014).

Diferentes tipos de materiais já foram aplicados como adsorventes, entre eles: carvão ativado, argila, óxidos metálicos nanoparticulados como Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , materiais de grafeno e os polímeros (TAN *et al.*, 2014; EFOME *et al.*, 2018; WU *et al.*, 2010). Os óxidos metálicos puros e nanoparticulados apresentam capacidade de adsorção relativamente baixa para metais pesados em sistemas aquosos, embora sua superfície específica seja alta. Geralmente, esses adsorventes inorgânicos sofrem com a escassez de grupos quelantes na sua superfície de contato e o resultado é uma baixa performance de adsorção.

Enquanto isso, os polímeros adsorventes sintéticos possuem algumas características como: uma arquitetura polimérica ideal, uma superfície ajustável de grupos funcionais e regeneração viável, que são características adequadas para aplicação de um material como um adsorvente em potencial para meios aquosos (HUANG *et al.*, 2014; EFOME *et al.*, 2018). Há também os biopolímeros, que são polímeros derivados de recursos renováveis, principalmente polissacarídeos, despertando um amplo interesse no campo de tratamento de água devido ao seu

baixo custo, disponibilidade natural, e uma presença vantajosa de vários grupos funcionais quelantes (VAN; PARK; LEE, 2018; FAN *et al.* 2016).

Dependendo da natureza das interações entre o adsorvente e o adsorvato para estes materiais citados acima, a adsorção pode ser uma sorção física ou química. A existência de grupos ligantes na superfície do material adsorvente é o que determina o tipo de interação que ocorre entre o adsorvato e o adsorvente, contudo, a diferenciação entre as duas formas não é considerada simples, já que em certos casos, os dois tipos podem ocorrer simultaneamente e há possibilidade também de situações intermediárias (MCKAY, 1995).

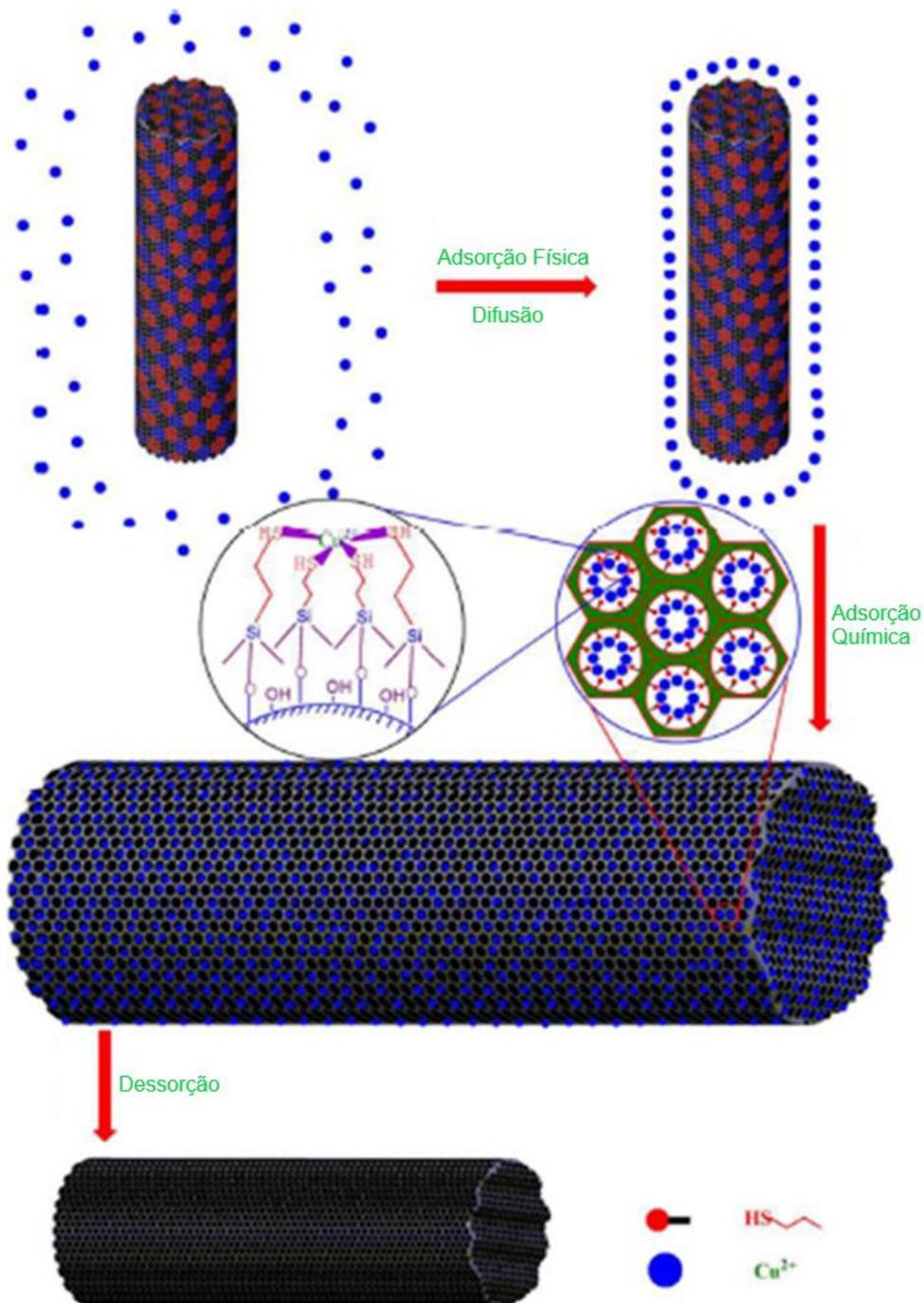
A sorção física ocorre quando a superfície do adsorvente é coberta por uma camada de moléculas de uma substância devido à existência de atrações eletrostáticas, possuindo caráter reversível por possuir uma baixa energia de ligação, e, em geral, o fenômeno é rápido e permite a recuperação do adsorvato por meio de um processo inverso chamado de dessorção (PANDEY; MISHRA, 2011; HUANG *et al.*, 2014). Na sorção química ocorre efetiva ligação química entre a superfície do adsorvente e as moléculas adsorvidas (em geral são ligações do tipo covalente ou de coordenação). Isto faz com que o adsorvato apresente maior energia de interação com a superfície do adsorvente, gerando, ligações que podem ser irreversíveis (PANDEY; MISHRA, 2011; MELO, 2009).

Essa diferença está ilustrada na figura 3, mostrando um mecanismo de captação de íons de cobre em nanofibras de um compósito de poli(álcool vinílico) (PVA) e sílica (SiO_2). As partículas azuis seriam cátions de cobre que, primeiramente, formariam uma nuvem de captação ao redor das nanofibras por atração eletrostática (sorção física) e ao mesmo tempo no interior das nanofibras a mesma captação de cobre está ocorrendo, porém, de forma mais intensa, por ligações de coordenação (sorção química) entre o cobre e os grupos HS do grafeno funcionalizado, por fim, a figura ainda demonstra como ficariam as nanofibras após a dessorção para reuso (PANDEY; MISHRA, 2011).

Convém salientar que, com relação aos polímeros em si, as variáveis que afetam a interação polímero-íon metálico podem ser classificadas em dois grupos: (a) intrínsecas ao polímero, o que inclui a natureza dos átomos na cadeia principal e a natureza dos grupos funcionais ligados ao longo de toda a extensão da espinha dorsal do polímero. Grupos como: carboxila, hidroxila, grupos amidas, aminas e grupos sulfonados são alguns dos mais comuns relatados na literatura e que

apresentam capacidade de ligarem-se a íons (RIVAS; SÁNCHEZ; URBANO, 2016; FAN *et al.* 2016; PAKDEL; PEIGHAMBARDOUST, 2018); e (b) relacionados a estrutura e composição do polímero, o peso molecular e a polidispersidade, a distância entre os grupos funcionais e a cadeia principal, o grau de ramificação etc. (RIVAS; SÁNCHEZ; URBANO, 2016).

Figura 3 - Mecanismo de adsorção do cobre em nanofibras de PVA/SiO₂.

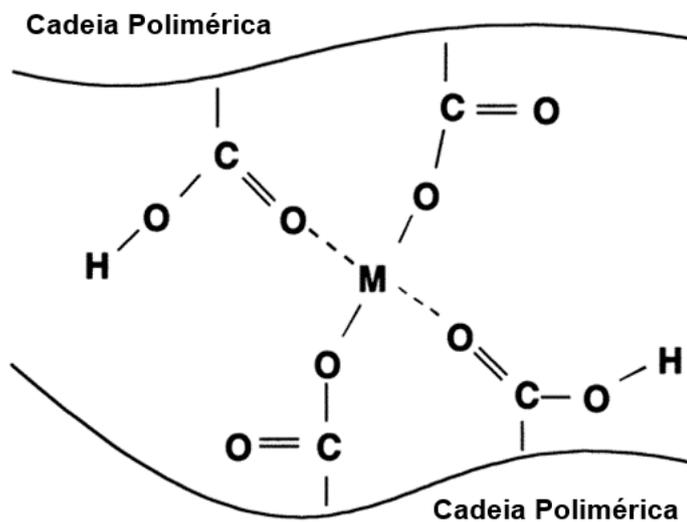


Fonte: Adaptado (PANDEY; MISHRA, 2011).

4.3.1 Formação dos complexos em polímeros

A formação de um complexo se dá pelo compartilhamento de pares de elétrons entre um íon metálico e uma molécula que contenha um ou mais átomos com pelo menos um par de elétrons não compartilhados em sua estrutura. Em uma macromolécula polimérica, o ligante da reação de complexação seria os grupos funcionais (oxigenados e/ou nitrogenados, no caso do presente estudo) da cadeia que realizariam uma substituição com a molécula de solvente já ligada ao íon metálico em solução. Como os grupos funcionais estariam dispersos sequencialmente ao longo de toda a extensão da cadeia, há um aumento da probabilidade também de outros grupos ligantes da cadeia virem a se aproximar do íon, uma vez que eles também estariam próximos a esse íon, formando ligações múltiplas com o mesmo íon. A figura 4 mostra a interação do metal por meio de ligação de coordenação com grupos carboxila (TOMIDA *et al.*, 2001; MA *et al.*, 2018).

Figura 4 - Desenho esquemático de interação metal/cadeia polimérica.



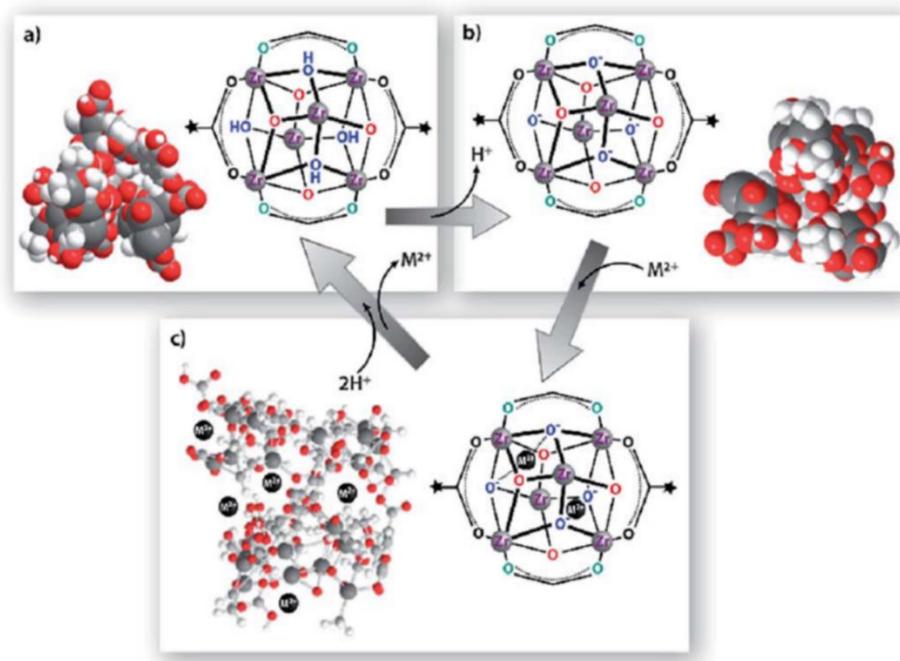
Fonte: Adaptado (TOMIDA *et al.*, 2001).

É importante ressaltar que, em princípio, o aumento da estabilidade da ligação também está relacionado aos raios atômicos dos respectivos átomos metálicos presentes nas soluções aquosas, cabendo salientar, que fatores como o pH das soluções, que influenciam diretamente na protonação e desprotonação das moléculas poliméricas, contribuem para a explicação do tipo de ligação que ocorre

entre as moléculas e sua influência na cinética reacional dos ácidos podem gerar uma maior seletividade entre os diferentes metais a serem ligados pelo polímero (EFOME *et al.*, 2018; RIVAS *et al.*, 2002).

A figura 5, por exemplo, mostra um outro caso em que a presença de grupos funcionais na forma desprotonada gera carga negativa suficiente em uma membrana para captar cátions do meio por interações eletrostáticas entre metal/polímero sem perder a sua estabilidade estrutural. A variação de pH do meio é responsável pela desprotonação gerando sítios livres para entrada de cátions metálicos no interior de uma membrana nanofibrosa de poliacrilonitrila e fluoreto de polivilideno baseada em zircônio (IV) (EFOME *et al.*, 2018).

Figura 5 - Possível mecanismo proposto para interações eletrostáticas entre íons polímeros/metais com variação de pH: (a) Membrana nanofibrosa de poliacrilonitrila (PAN) e fluoreto de polivilideno (PVDF) baseadas em Zr (IV); (b) Forma desprotonada da membrana; (c) Ligação de metais pesados à membrana.

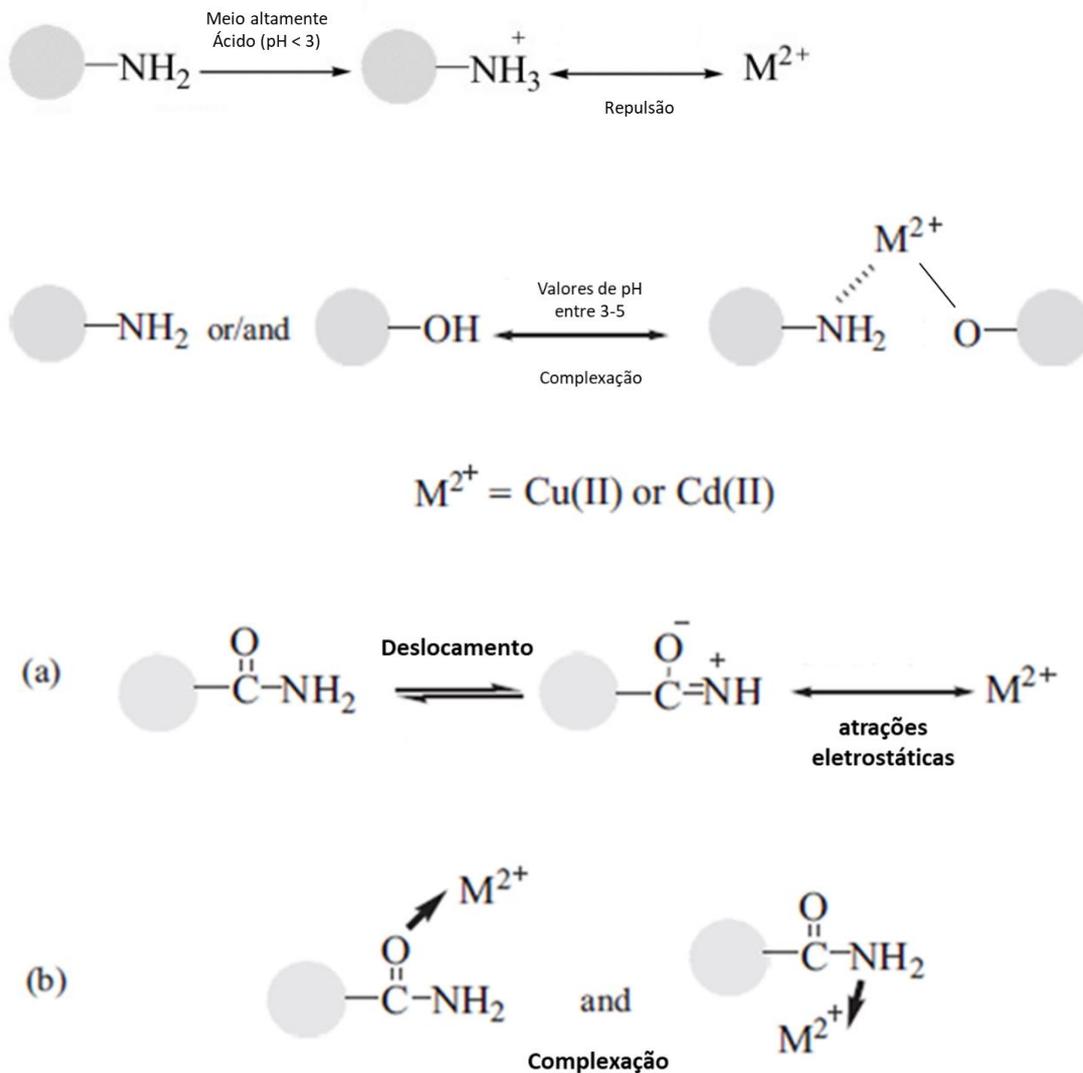


Fonte: (EFOME *et al.*, 2018).

Dependendo da protonação/desprotonação do grupo funcional os elétrons livres possuem a capacidade de ligação a cátions metálicos por complexação e interação eletrostática, portanto, o pH do meio é um fator determinante para a ligação a cátions (SUTIRMAN *et al.*, 2018; MIDYA *et al.*, 2019; NESRINNE; DJAMEL, 2017; VITALI *et al.*, 2008). Para os polímeros estudados neste trabalho,

que possuem grupos funcionais contendo a carbonila o mais comum são dois possíveis tipos de interação na superfície de adsorção: (a) atração eletrostática pela carga negativa do carboxilato e os cátions metálicos, e (b) complexação entre os elétrons não compartilhados dos grupos amina e amida (NH e NH₂), hidroxila (OH) ou mesmo a carbonila (C=O) com os íons metálicos (SUTIRMAN *et al.*, 2018). A figura 6 exemplifica algumas dessas interações.

Figura 6 - Interações dos grupos funcionais com cátions metálicos.



Fonte: Adaptado (SUTIRMAN *et al.*, 2018).

Os prótons oriundos das aminas e de ressonância de amidas competiriam com íons metálicos por sítios de ligação no adsorvente, levando a uma redução na adsorção de cátions. No entanto, a adsorção desses íons metálicos ainda poderia

ocorrer devido a uma ressonância da carbonila gerando um acúmulo de carga negativa no oxigênio sendo este energeticamente mais favorável a interagir com os cátions metálicos solúveis do que com o meio aquoso, no entanto, a porcentagem de remoção de cátion nessa faixa de pH é bem baixa (SUTIRMAN *et al.*, 2018). Conforme o pH do meio é aumentado para entre 4-5, a carga positiva é reduzida e as forças repulsivas também são enfraquecidas, aumentando assim a adsorção de íons metálicos por complexação (SUTIRMAN *et al.*, 2018; RIVAS *et al.*, 2016).

Já no caso dos poliácidos alguns autores apontam também que a carboxila na forma desprotonada (COO^-) em valores de pH acima dos valores de pKa do polímero (entre 4,5–6,0) pode tornar a ligação entre o oxigênio da hidroxila e o cátion metálico mais intensa que as ligações dos grupos aminas e amidas chegando até a caracterizar um terceiro tipo de interação (ligações de hidrogênio) (RIVAS *et al.*, 2011; TOMIDA *et al.*, 2001).

Para polímeros metacrílicos aminados como o pDMAEMA, a capacidade de ligação a cátions é esperada ser menor porque abaixo de seu pKa (entre 7,0-7,5) tem-se um polieletrólito catiônico, devido à protonação de suas aminas terciárias, gerando repulsão (DE MORAIS ZANATA; FELISBERTI, 2022).

4.3.2 Isotermas de adsorção

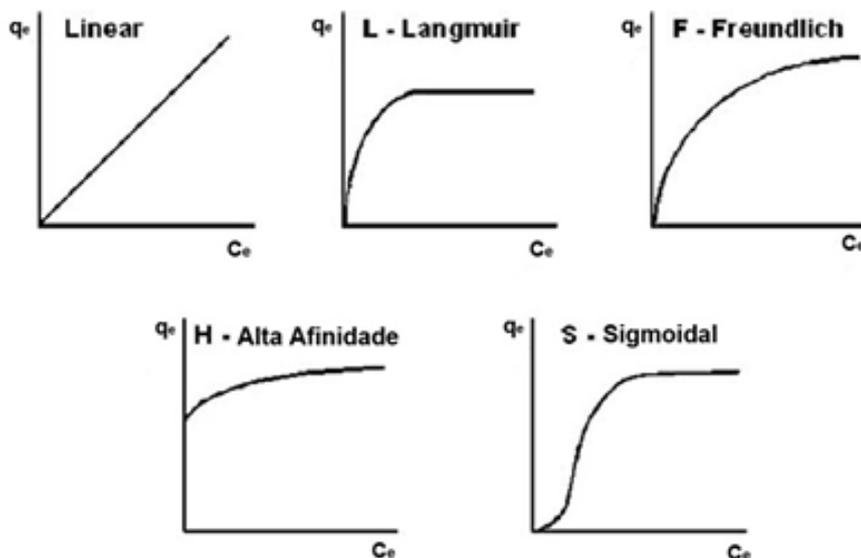
As isotermas de adsorção indicam como o polímero efetivamente adsorverá o cátion de interesse expressando a relação entre a quantidade que é adsorvida por unidade de massa do adsorvente e a concentração em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante (COELHO *et al.*, 2014). O cálculo em si da quantidade de metal capturado baseia-se em um balanço de massa em um sistema de captação. A expressão gráfica da isoterma é, geralmente, uma hipérbole com o valor da captura de massa adsorvida e uma aproximação do valor da completa saturação do material adsorvido a altas concentrações (COELHO *et al.*, 2014; UMPLEBY *et al.*, 2001).

Com as isotermas, é possível quantificar parâmetros como, a capacidade máxima de remoção de íons de interesse para cada material em pH específico, e, também, avaliar a afinidade de cada polímero pelo cátion, bem como a influência de seus grupos funcionais na capacidade de captação dos cátions, possibilitando assim um melhor entendimento sobre os mecanismos de adsorção e afinidade

relativa dos materiais em estudo e, assim, escolher o mais adequado para uma determinada aplicação. (FOO; HAMEED, 2010; MORENO-CASTILLA, 2004; COELHO *et al.*, 2014).

Os tipos mais comuns de isotermas de adsorção para sistemas em fase líquida estão representados na figura 7. Isotermas lineares longas não são comuns em adsorção de polímeros, sendo encontrado apenas na parte inicial de todas as isotermas em superfícies homogêneas. O tipo Langmuir é o mais comum para superfícies homogêneas, tendem rapidamente a curvar para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos, demonstrando uma dificuldade de preencher sítios vagos por parte do adsorvato e uma fraca interação entre as moléculas do solvente e os sítios do adsorvente.

Figura 7 - Alguns tipos comuns de isoterma de adsorção.



Fonte: (MORENO-CASTILA, 2004).

O tipo Freundlich, é caracterizado para superfícies heterogêneas, com interações de diferentes níveis de energia entre o adsorvato e os sítios do adsorvente. As isotermas de alta afinidade são caracterizadas por uma subida inicial muito acentuada com um rápido equilíbrio de saturação e as isotermas sigmoidais são características de sistemas em que o adsorvato tem uma grande afinidade inicial pelo solvente, sendo que conforme o número de moléculas adsorvidas aumenta há uma associação entre as moléculas adsorvidas que é conhecida como adsorção cooperativa (MORENO-CASTILLA, 2004; GILES *et al.*, 1960).

De modo particular, dois dos modelos foram utilizados nesse trabalho para quantificar a captação de cátions na fase líquida: o modelo de monocamadas de Langmuir, que pode ser estimado diretamente a partir dos coeficientes de ajuste encontrados na sua equação; e o modelo de multicamadas de Freundlich. Ambos os modelos são os mais comuns e contam com a generalização de que, em baixas concentrações de metais, as ligações de alta afinidade entre o metal e os grupos funcionais são favorecidas, e em altas concentrações de metal as ligações de baixa afinidade também influenciam no mecanismo de captação (FOO; HAMEED, 2010; COELHO *et al.*, 2014).

O conceito de isoterma de Langmuir foi descrito numa condição de equilíbrio reacional entre um sólido em contato com uma fase gasosa, sendo adaptado para modelos de adsorção em fase líquida. Estatisticamente, a adsorção a partir de soluções diluídas é aceita considerando o solvente como um contínuo sem estrutura. Assim, todas as equações derivadas da adsorção de um gás em monocamada são válidas após se substituir a pressão parcial do gás pela concentração em fase líquida modificando-se apenas as dimensões de alguns parâmetros (MORENO-CASTILLA, 2004). São também o tipo mais comum de adsorção encontrado na literatura. O modelo em si baseia-se numa termodinâmica reacional estatística em que o adsorvente possui um número limitado de posições na superfície de adsorção, e as moléculas podem ser adsorvidas até que todos os sítios superficiais disponíveis estejam ocupados, assim, as moléculas apenas serão adsorvidas nos sítios livres e quando o equilíbrio é atingido não há interações entre as moléculas adsorvidas e tampouco entre elas e o meio, de modo que, há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre a superfície de adsorção (FOO; HAMEED, 2010; COELHO *et al.*, 2014).

Graficamente, é caracterizado por um equilíbrio de saturação em que uma vez que uma molécula ocupa um sítio livre de captação não ocorrerá mais adsorção (FOO; HAMEED, 2010). O modelo de Langmuir está representado na figura 7 e pode ser expresso pela equação 1, onde Q_m está relacionada com a capacidade máxima de adsorção do material em estudo, sendo expressa em massa (mg) do adsorvato por massa (g) de adsorvente; K_L é a constante que mede a afinidade adsorvente-adsorvato relacionada com a energia livre de adsorção; C_e é a concentração de adsorvato no equilíbrio de saturação (mg.L^{-1}); e Q_e a quantidade de adsorvato adsorvido na condição de equilíbrio (mg.g^{-1}).

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} \cdot C_e + \frac{1}{K_L \cdot Q_m} \quad (1)$$

Os dois parâmetros da isoterma de Langmuir K_L e Q_m refletem convenientemente a afinidade do material adsorvente e podem ser usados para verificar o desempenho da adsorção. O parâmetro de Langmuir Q_m está relacionado com a capacidade máxima de adsorção e K_L com as forças de interação adsorvente-adsorvato (COELHO *et al.*, 2014). Utilizando o parâmetro K_L é possível obter uma constante adimensional chamada de fator de separação “ R_L ” que determina se a natureza da adsorção é favorável ou não ao sistema, sendo considerado favorável ($1 > R_L > 0$), desfavorável ($R_L > 1$), linear ($R_L = 1$) ou irreversível ($R_L = 0$) (FOO; HAMEED, 2010). Essa constante está expressa na equação 2, sendo C_0 a concentração inicial de adsorvato (mg.L^{-1}) no sistema:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (2)$$

A isoterma de Freundlich foi originalmente introduzida, como uma correlação empírica de dados experimentais, admitindo-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos para adsorção. O modelo considera a superfície de contato do adsorvente sendo heterogênea e uma distribuição exponencial é feita para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, com diferentes níveis de energias de adsorção, sendo assim considerado como um modelo de adsorção em multicamadas (FOO; HAMEED, 2010; COELHO *et al.*, 2014). Portanto, nesta perspectiva, a quantidade adsorvida é a soma de adsorção em todos os locais (cada um com uma energia de ligação), com alguns sítios livres sendo ocupados primeiro, até que a energia de adsorção diminua exponencialmente após a conclusão do processo de adsorção (FOO; HAMEED, 2010). No entanto, é criticado por não ter uma base termodinâmica fundamental como uma limitação sendo apenas uma correlação empírica (FOO; HAMEED, 2010).

Os parâmetros empíricos do modelo matemático de Freundlich que está descrito na equação 3, são constantes que podem variar devido a diversos fatores experimentais tais como temperatura, área superficial do adsorvente e do sistema particular a ser estudado.

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (3)$$

Essas constantes se relacionam com a distribuição dos sítios ativos e a capacidade de adsorção do adsorvente. A constante “ K_F ” é indicativa da capacidade da adsorção e a constante “ n ” pode indicar o grau de heterogeneidade energética na superfície de interação entre a solução (do adsorvente) e a concentração retida (no adsorvato) (COELHO *et al.*, 2014). O coeficiente “ $1/n$ ” em si, fornece uma indicação se a natureza da adsorção é favorável ou desfavorável ao adsorvente, podendo variar entre 0 e 1. É um parâmetro de natureza da adsorção, apontando uma interação mais favorável conforme o valor se aproxima de zero e menos favorável quando se aproxima de 1. Os valores de C_e e Q_e são os mesmos do modelo de Langmuir (FOO; HAMEED, 2010; COELHO *et al.*, 2014).

4.4 Mecanismos de polimerização

Para a obtenção dos polímeros aqui utilizados destacam-se os mecanismos de polimerização radicalar livre ou PRL e a polimerização radicalar controlada ou PRC para confecção de arquiteturas específicas de copolímeros. Essas técnicas podem ser utilizadas para uma ampla gama de monômeros e podem gerar, com certa facilidade, materiais com as mais variadas massas molares (RIZZARDO; SOLOMON, 2012; MOAD, 2017).

A PRL é usada na atualidade para a produção de diversos materiais poliméricos. Devido à sua simplicidade e baixo custo, enormes quantidades de polímeros de adição são fabricadas anualmente em todo mundo por meio desse processo e, além de ser viável para um grande número de monômeros, a técnica não chega a alcançar condições reacionais agressivas, sendo realizada em condições de temperatura e pressão relativamente baixos (RIZZARDO; SOLOMON, 2012; 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 (FLORENZANO, 2008). Essas deficiências não são relevantes para a geração de materiais em algumas aplicações do cotidiano (como embalagens, por exemplo), mas podem ser um obstáculo importante para a geração de materiais para aplicações mais específicas e sofisticadas como a proposta deste estudo (SENTOUKAS; PISPAS, 2018).

Para superar esses obstáculos foi desenvolvida a PRC, que consiste na realização de uma polimerização radicalar com baixas taxas de terminação, fazendo com que o crescimento das cadeias - ainda via radicalar - seja uniforme, aproximando a polimerização radicalar da polimerização por condensação (MOAD; RIZZARDO; THANG, 2008). Com isso, praticamente todas as cadeias crescem ao mesmo tempo, diminuindo a polidispersidade, porque a probabilidade de uma cadeia aumentar é igual para todas as cadeias. (FLORENZANO, 2008; VASILIEVA *et al.*, 2005).

No presente trabalho os mecanismos descritos a seguir foram usados para: gerar os homopolímeros via PRL como uma primeira abordagem na avaliação da capacidade de captação de cátions de cobre, cádmio e níquel. Com uso da PRC, mais particularmente a RAFT, gerar respectivos homopolímeros com maior homogeneidade composicional e, a partir deles, copolímeros em bloco com composição bem definida para um estudo comparativo da propriedade de captação a cátions desses materiais.

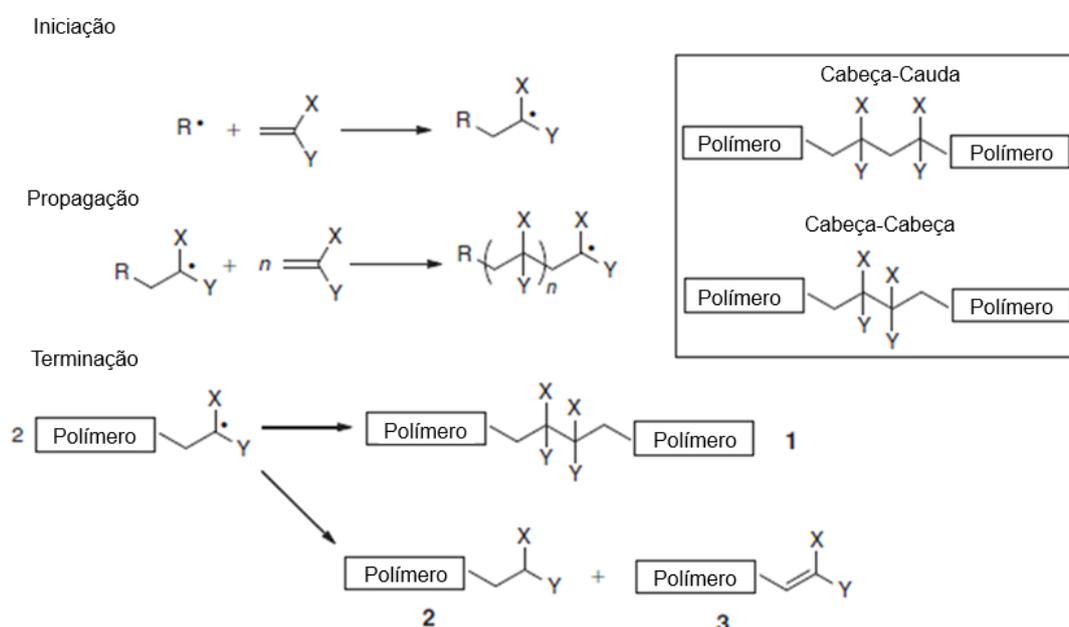
4.4.1 Mecanismo de polimerização radicalar livre

A PRL é composta por uma sequência de três etapas bem definidas: iniciação, propagação e terminação. Na 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, terminando assim essa etapa (RIZZARDO; SOLOMON, 2012; MACHADO; LIMA; PINTO, 2007).

O tipo de iniciação pode ser térmica, fotoquímica ou química, sendo a concentração do iniciador, a intensidade de radiação e a temperatura os fatores que podem influenciar a taxa de iniciação (ODIAN, 2004). 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 (FLORENZANO, 2008). A figura 8 mostra todo o mecanismo de polimerização radicalar livre de forma esquemática.

Figura 8 - Mecanismo de polimerização radicalar livre: O polímero 1 possui uma terminação de combinação com ligação cabeça-cabeça (H-H); polímero 2 possui um grupo final saturado; e o composto 3 termina com insaturação na cadeia (chamado também de macro monômero).



Fonte: Adaptado (RIZZARDO; SOLOMON, 2012).

Na propagação os radicais centrados em carbono se adicionam consecutivamente a outros monômeros, pelo mecanismo em cadeia, aumentando a massa molar. Finalmente, o encontro de duas cadeias em propagação radicalares (ou de uma cadeia com qualquer outra espécie radicalar) leva à terminação, que pode ser por combinação ou desproporcionamento, mas gerando sempre cadeias terminadas que não mais propagarão.

Durante a fase de propagação podem ocorrer algumas reações paralelas, que são chamadas de reações de transferência de cadeia, pelas quais um átomo ou grupo, seja de hidrogênio ou qualquer outro com um elétron não compartilhado, é transferido de uma molécula presente no meio reacional, que pode ser um monômero, iniciador, agente de transferência, solvente e até de impurezas para a

cadeia de prorrogação. 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 grupo) abstraído. Este novo centro ativo pode se propagar formando uma nova molécula de polímero (ODIAN, 2004).

Na terminação por combinação pode haver duas estruturas poliméricas distintas: cabeça-cabeça ou cabeça-cauda, como ilustrada na figura 8. Na terminação por desproporcionamento, um dos radicais captura um dos hidrogênios do segundo radical, esse hidrogênio irá formar uma ligação simples no primeiro radical, enquanto o segundo radical ficará temporariamente com dois radicais na molécula, que, por sua vez, os elétrons livres no radical formam uma ligação dupla terminal (insaturação na cadeia), resultando na formação de duas moléculas (RIZZARDO; SOLOMON, 2012).

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, o material fica caracterizado com um alto índice de polidispersão de tamanho de cadeias (FLORENZANO, 2008; MATYJASZEWSKI; DAVIS, 2002).

Essa 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, utilizado para medir essa característica é a razão entre a média da massa molar usando como base a massa das cadeias (M_w ou massa molar ponderal média) e a média das massas molares usando como base o número de cadeias (M_n ou massa molar média). Na PRL o valor mínimo para esse índice costuma variar entre 1,5 e 2,0 e, de forma geral, esse mecanismo de polimerização em si gera polímeros mais polidispersos que mecanismo mais sofisticados com terminação de cadeias controladas (MOAD; RIZZARDO; THANG, 2008; NUNES, 2014).

4.4.2 Mecanismo de polimerização radicalar controlada

A PRC visa fazer com que as cadeias se propaguem concomitantemente durante toda a polimerização, também faz com que a etapa de terminação definitiva da polimerização seja minimizada. O que acontece é a produção de cadeias “dormentes” que são ativadas e desativadas durante todo o tempo de reação. Essa estratégia tem duas consequências importantes e benéficas em muitos casos: a primeira é que à medida que a massa molar média aumenta, sua polidispersão se torna cada vez mais estreita, isso acontece porque a probabilidade de crescimento é a mesma para cada cadeia (todas as cadeias tendem à mesma massa molar num tempo bastante longo). A segunda consequência é o fato de que as cadeias dormentes podem ser reiniciadas a qualquer momento, mesmo após a purificação do material, facilitando a obtenção de arquiteturas avançadas, como copolímeros em bloco, e específicas, com grupos funcionais específicos para uma pré-determinada aplicação (MOAD, 2017; SENTOUKAS; PISPAS, 2018; FLORENZANO, 2008).

Do ponto de vista químico, há várias formas de se obter esse controle, seja pelo uso de radicais estáveis na variante conhecida por NMP “*Nitroxide Mediated Polymerization*”, pela reação de transferência atômica usando-se metais de transição durante a polimerização, técnica chamada de ATRP “*Atom Transfer Radical Polymerization*”, ou ainda com o uso de agentes de transferência de cadeia, como é o caso da técnica que será usada neste projeto: a Polimerização por Transferência de Cadeia por Adição-Fragmentação Reversível ou RAFT “*Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer*” (RODRIGUES, 2013; BASAK *et al.*, 2018; MOAD, 2017).

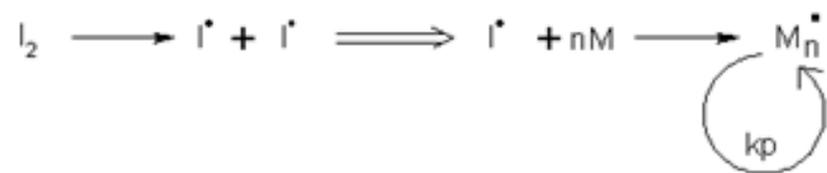
4.4.2.1 Polimerização por Transferência de Cadeia por Adição-Fragmentação Reversível ou RAFT

A RAFT é uma técnica de polimerização controlada que usa derivados de sulfurados como agentes de transferência de cadeia reversíveis. Dessa forma as cadeias radicalares crescentes reagem com o agente de transferência, formando uma espécie “dormente” e liberando um novo radical que continua a propagação de uma nova cadeia. A espécie dormente é passível de reiniciação quando outra cadeia

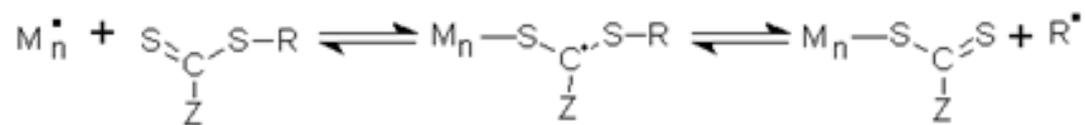
radicalar reage com ela (MOAD; RIZZARDO; THANG, 2008). A figura 9 resume as reações envolvidas nesse mecanismo. O conjunto de equilíbrios reacionais leva a um crescimento concomitante das cadeias durante a polimerização, o que aumenta a homogeneidade das cadeias, tanto do ponto de vista da massa molecular de cada uma quanto em relação à composição, se a síntese no caso for de copolímeros (MOAD, 2017). Outra característica importante da RAFT é que as cadeias apresentam em sua extremidade o agente de transferência de cadeia, dessa forma a cadeia pode ser reiniciada mesmo após a sua purificação, facilitando a obtenção de copolímeros em bloco (SENTOUKAS; PISPAS, 2018).

Figura 9 - Etapas de equilíbrio reacional envolvidos na RAFT.

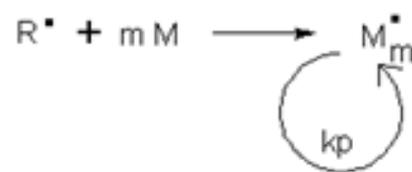
a) Iniciação



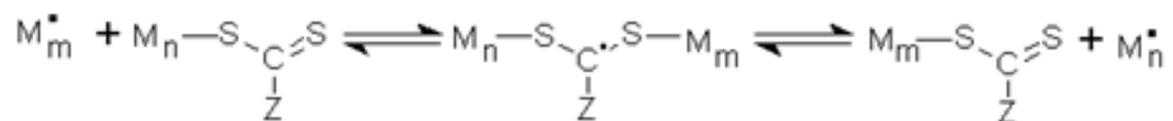
b) Transferência de cadeia



c) Reiniciação



d) Equilíbrio de cadeias

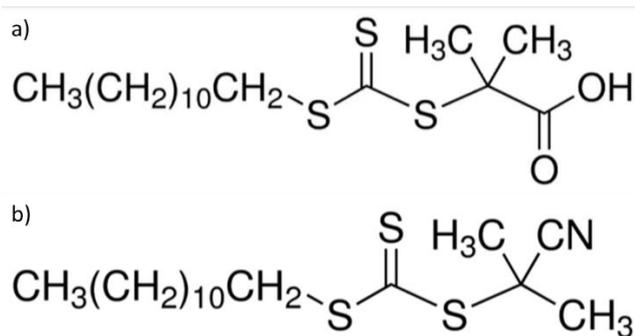


Fonte: (FLORENZANO, 2008).

A questão-chave da RAFT é a escolha do agente de transferência de cadeia. Este deve ser adequado ao monômero que será usado e, no caso de uma copolimerização, adequado a todos os monômeros envolvidos. Isso é conseguido pela escolha dos grupos ligados ao ditioéster (ou tritiocarbonato). Tais grupos,

chamados R e Z, definem tanto a capacidade de reiniciação do primeiro radical formado após a transferência de cadeia, como também a estabilidade do radical intermediário formado, o que afeta grandemente nas taxas de adição/fragmentação (MOAD, 2017; FLORENZANO, 2008; VASILIEVA *et al.*, 2005). No caso de acrilatos e acrilamidas em geral, os agentes de transferência de cadeia apresentados na figura 10 são compatíveis com ambos e comercialmente disponíveis (MOAD, 2017).

Figura 10 - Dois agentes de transferência de cadeia usados na RAFT: a) 2-(dodeciltritiocarbonato)-2-metil-ácido propanóico e b) 2-ciano-2-propildodeciltritiocarbonato.



Fonte: (Autoria própria).

4.5 Processos para separação de cátions

Como já citado na presente revisão, alguns processos têm sido estudadas com a finalidade da captação de metais pesados conciliando os polímeros a processos físicos já conhecidos e/ou novos materiais compósitos, no sentido de obter produtos mais elaborados capazes de viabilizar a aplicação desses materiais na área ambiental, devido não só à capacidade de adsorção em si dos polímeros, como também à sua seletividade para captação (MA *et al.*, 2018; EFOME *et al.*, 2018; COUTINHO; REZENDE; BARBOSA, 1999).

Neste trabalho o uso de polímeros (met)acrílicos solúveis em água confinados em uma membrana de diálise, é a principal proposta de estudo, sendo que uma tentativa de incorporação à magnetita de alguns desses polímeros sintéticos com capacidade de captação de cátions foi uma ideia inspirada em diversos trabalhos sobre o tema usando a quitosana, um biopolímero já citado na presente revisão e também foi testada (FAN *et al.*, 2016; LI *et al.*, 2013; LIN; LEE; CHIU, 2005; NUNES, 2014; CASTRO, 2017).

4.5.1 Uso de polímeros em membranas de diálise

No processo de separação com membranas de diálise empregam-se membranas sintéticas porosas com tamanho de poros tão pequenos que, em teoria, essas barreiras porosas permitem separações seletivas contínuas muito precisas baseadas em diferenças sutis de: tamanho e/ou forma (ULBRICHT, 2006; RIVAS *et al.*, 2002). 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; SÁNCHEZ; URBANO, 2016).

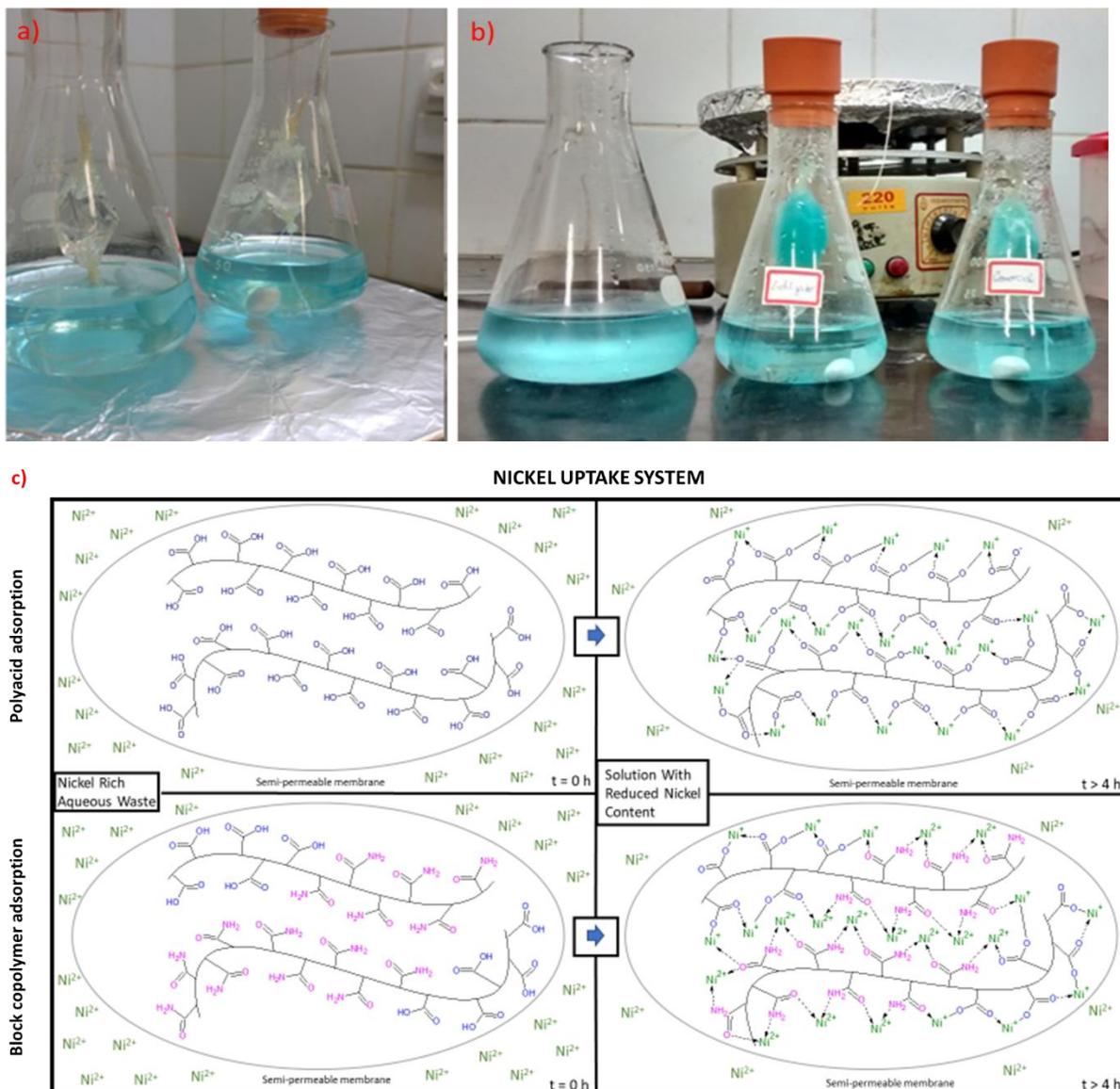
Os sistemas de separação com membrana diferenciam-se de acordo com a força motriz envolvida no processo e são divididos em três categorias (ULBRICHT, 2006; RIVAS *et al.*, 2002):

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

A diálise é um processo de membrana com diferença de concentração, nela a separação de dois ou mais componentes presentes, em baixas ou moderadas quantidades em solução, é feita através de permeação ou retenção pela membrana, podendo gerar uma seletividade e até um fracionamento de biomoléculas (ULBRICHT, 2006). O fluxo dos componentes em solução é interrompido quando as concentrações são iguais em ambos os compartimentos, dentro e fora da membrana, atingindo assim o equilíbrio químico (NUNES, 2014; CASTRO, 2017). Esse método é muito usado para desintoxicação do sangue e separação do plasma em dispositivos médicos e possui a vantagem de não haver a necessidade de aplicação de pressão, como é feito em outros processos com membrana como, por exemplo, osmose reversa, ultrafiltração e microfiltração que são muito usadas para tratamento de água potável (RIVAS; SÁNCHEZ; URBANO, 2016; ULBRICHT, 2006), portanto é um processo de baixo custo operacional que atende à demanda de tratamento de efluentes quando utilizados de maneira adequada.

Neste trabalho, o uso da membrana será importante como forma de retenção do polímero solúvel, pois este tem cadeias poliméricas dispersas maiores que o tamanho de poros da membrana, impossibilitando sua total dispersão no meio reacional onde ocorrerá a captação, de modo que será possível realizar a captação dos íons e separação do cátion da água em um mesmo processo sem uso de pressão ou energia elétrica (NUNES, 2014; CASTRO, 2017). A Figura 11 mostra uma ilustração da diálise realizada em solução aquosa contendo cobre, e um desenho esquemático do mecanismo de ligação no interior da membrana de diálise para um dos cátions metálicos que também foi estudado.

Figura 11 - Ilustração: a) e b) antes e depois da captação de cobre solúvel em água; c) desenho esquemático do mecanismo de captação na diálise.



Fonte: Autoria própria.

É importante ressaltar que, nesse processo, os mecanismos de adsorção acontecem até que as concentrações de dentro e fora da membrana se igualem e o processo entre em equilíbrio químico, porque a passagem de cátions pelos poros da membrana não cessa até que todos os sítios livres do polímero capturem a máxima quantidade de cátion metálico possível do meio aquoso. Além disso, uma vantagem a ser estudada seria que a taxa de captação de cátions por grama de polímero adsorvente presente pode ser potencializada pelo fato de os polímeros ligantes estarem totalmente solúveis no meio reacional, tendo, portanto, todos os seus sítios disponíveis para a ligação (CHEVTAEV *et al.*, 2020; TOMIDA *et al.*, 2001).

Além disso, por ser uma técnica de retenção em fase líquida, a separação é entendida como um processo ocorrendo em duas etapas (formação das moléculas de polímero com íon metálico e separação por exclusão de tamanho). Portanto, no fim da primeira etapa, que é a sorção relacionada à retenção de íons metálicos em solução, uma etapa de dessorção pode ser realizada, liberando os íons metálicos e regenerando o polímero. A regeneração do polímero pode ser conseguida usando diferentes técnicas (protólise, nova complexação, métodos térmicos ou eletroquímicos) (RIVAS; SÁNCHEZ; URBANO, 2016).

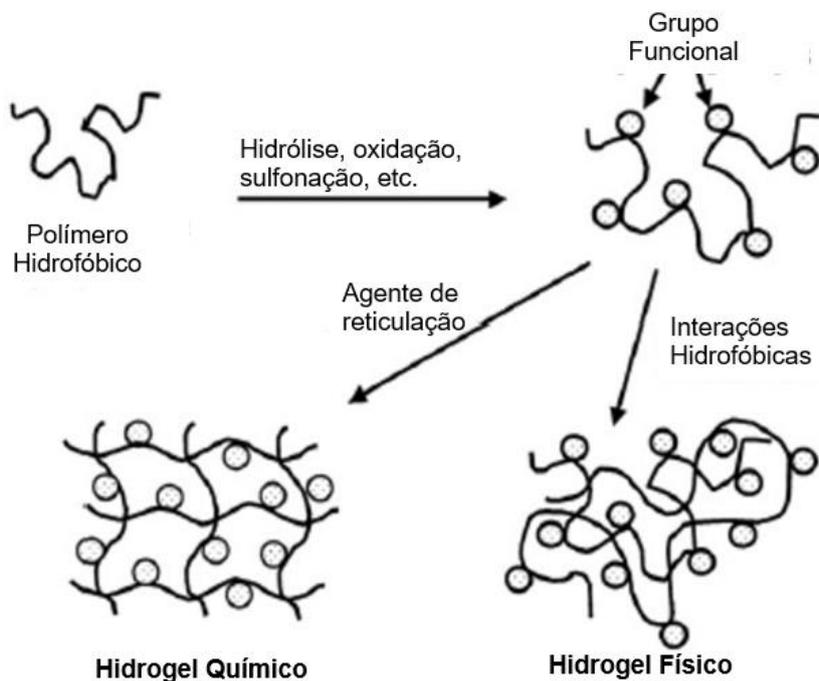
4.5.2 Incorporação de polímeros em magnetita

Muitos estudos já foram realizados sobre micropartículas de magnetita recobertas com materiais poliméricos. Uma das estratégias baseia-se na propriedade de alguns monômeros quando polimerizados em presença de agentes de reticulação formarem homopolímeros ou copolímeros com alto teor de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, conferindo ao material a capacidade de solidificar em meio aquoso, ou seja, esses polímeros solidificam e intumescem quando imersos em água, são os chamados hidrogéis (TRAN; PARK; LEE, 2018; MAITRA; SHUKLA, 2014; HOFFMAN, 2012; JONES; LYON, 2000). Vários estudos já foram realizados para obtenção de microesferas de polímeros com magnetita em seu interior, o que acontece é que durante a polimerização são adicionados ao meio reacional as micropartículas de magnetita dispersa e um agente de reticulação ou “*crosslink*” de modo que o polímero começa a polimerizar ao redor das micropartículas de magnetita e se forma uma camada polimérica ao seu redor

devido à formação de uma estrutura de rede (CHO *et al.*, 2015; MAITRA; SHUKLA, 2014; LIN; LEE; CHIU, 2005).

Um diferencial proposto aqui com relação a outros estudos realizados seria aproveitar os grupos funcionais ativos dos monômeros acrilatos nitrogenados e ácidos para formarem a estrutura de rede dos hidrogéis com ligações iônicas intercadeias sem o uso do agente reticulante, dessa forma o polímero solúvel em água seria adicionado a uma dispersão de micropartículas de magnetita e precipitado ao redor delas por uma simples variação de pH e/ou adição de um ácido ou base que gere reticulação pelo grupos funcionais no polímero solúvel (HOFFMAN, 2012). A figura 12 mostra essa diferença entre a reticulação apenas por interações entre os grupos funcionais do polímero e a estrutura reticulada com o uso de um agente reticulante na solução polimérica para formação de uma rede.

Figura 12 - Esquema de métodos para formação de hidrogéis por modificação química de polímeros hidrofóbicos.



Fonte: Adaptado (HOFFMAN, 2012).

Quando se compara este processo ao processo de captação usando o polímero solúvel capturado na membrana de dialise existe uma vantagem e uma desvantagem. A desvantagem seria uma perda do seu potencial para adsorção de cátions, já que os mesmos grupos funcionais responsáveis por essa adsorção

estariam ligados na estrutura reticulada ao redor das micropartículas de magnetita (FAN *et al.*, 2016; CHO *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2013).

A vantagem seria tornar o processo de captação mais prático, pois apenas por uma simples precipitação em micropartículas de magnetita dispersas em água seriam nucleados os polímeros de modo a interligar essas micropartículas em um sistema casca-núcleo. Também seria retirado do processo de captação a membrana porosa (material que pode encarecer o processo quando pensado em uma escala maior que a laboratorial), pois a separação do material adsorvente da solução aquosa aconteceria por uma simples atração magnética usando um ímã após a adsorção (SANCHEZ *et al.*, 2018; OZAY *et al.*, 2009; OZAY *et al.* 2011).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Procedimentos realizados

No presente trabalho, será descrita a síntese de quatro homopolímeros: poli(ácido acrílico) ou pAA, poli(acrilamida) ou pAm, poli(ácido metacrílico) ou pMA, poli(metacrilamida) ou pMAM, por polimerização radicalar livre.

Utilizando a polimerização via RAFT foram preparados também três homopolímeros de pAA, pAm e poli(metacrilato de N,N-dimetilaminoetila) ou pDMAEMA, e dois copolímeros em blocos distintos de pAA-*b*-Am variando somente a massa molar do pAm. Os cinco polímeros possuem baixo índice de polidispersão e massa molar bem definida.

Os monômeros utilizados foram: ácido acrílico anidro (99%) contendo 200 ppm de inibidor, acrilamida ($\geq 99\%$), ácido metacrílico (99%) contendo 250 ppm de inibidor, metacrilamida (98%) e metacrilato de N,N-dimetilaminoetila (98%). Todos os monômeros, bem como os agentes de transferência de cadeia 2-(dodeciltritiocarbonato)-2-metil(ácido propanoico) ($\geq 98\%$) e 2-ciano-2-propildodeciltritiocarbonato (97%), foram obtidos da SIGMA ALDRICH e usados sem prévia purificação.

Como solventes foram utilizados: acetona P.A., dimetilsulfóxido P.A., acetato de etila P.A., ureia P.A., metanol P.A., 1,4-dioxano P.A., tetrahydrofurano P.A. e hexano P.A. Os iniciadores usados foram azobisisobutironitrila (AIBN) e persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$).

5.1.1 Síntese do poli(ácido acrílico) via radical livre

Em um balão equipado com um condensador, imerso em um banho de glicerina, foram adicionados 80 g de água, 20 g do monômero ácido acrílico e 0,365 g de persulfato de potássio como iniciador. A síntese foi realizada em sistema fechado com atmosfera de argônio (Ar) e pressão positiva, com a finalidade de evitar a presença de oxigênio no meio reacional, foi feita também, previamente, a purga do sistema com argônio (cinco vezes) já contendo monômero e iniciador. A ilustração do esquema de vidrarias utilizadas para síntese do homopolímero pode ser observada na figura 13.

A temperatura de síntese foi estabilizada no banho em 70°C, com auxílio de um termopar digital acoplado a chapa de aquecimento com duração de 30 minutos de síntese, obtendo no final uma mistura reacional gelatinosa parcialmente incolor, com algumas regiões de coloração branca. A razão molar: monômero/iniciador foi de 200/1.

O produto foi lavado diversas vezes com acetona e seco em estufa a 50 °C a fim de se eliminar monômeros residuais e o solvente aprisionado no interior das cadeias poliméricas, a parte insolúvel foi pesada e caracterizada.

Figura 13 - Ilustração do esquema utilizado para a síntese.



Fonte: Autoria própria

5.1.2 Síntese da poli(acrilamida) via radical livre

Em um balão de vidro equipado com um condensador e chapa de aquecimento com termopar digital, imerso em um banho de glicerina como representado na figura 13, a síntese foi realizada partindo-se do monômero

acrilamida em solução aquosa, utilizando-se persulfato de potássio como iniciador com a mesma razão molar monômero/iniciador do poliácido. Foram adicionados 20 g do monômero acrilamida e 0,370 g de $K_2S_2O_8$ em 80 g de água. A mistura reacional foi previamente agitada e realizada a purga do sistema com argônio para evitar a presença de oxigênio no meio, então a temperatura de 70 °C foi mantida por cerca de 20 minutos até que o agitador parasse de agitar devido a aumento da viscosidade. O polímero foi lavado diversas vezes com acetona e seco em estufa a 50 °C.

5.1.3 Síntese do poli(ácido metacrílico) via radical livre

Em um balão de vidro equipado com um condensador e chapa de aquecimento com termopar digital, imerso em um banho de glicerina como representado na figura 13. A mistura reacional foi previamente agitada e realizada a purga do sistema com argônio para evitar a presença de oxigênio no meio reacional, então a temperatura foi mantida em 70 °C por cerca de 30 minutos até que o agitador parasse de agitar devido a aumento da viscosidade. A síntese foi realizada partindo-se de 20 g do monômero ácido metacrílico em 80 g de água, utilizando-se 0,310 g de persulfato de potássio como iniciador com a razão molar: monômero/iniciador de 200/1 (a mesma dos anteriores). O produto foi lavado diversas vezes com acetona e seco em estufa a 50 °C.

5.1.4 Síntese da poli(metacrilamida) via radical livre

Em um balão de vidro equipado com um condensador e chapa de aquecimento com termopar digital, imerso em um banho de glicerina como representado na figura 13, a síntese foi realizada partindo-se do monômero metacrilamida em solução aquosa, utilizando-se persulfato de potássio como iniciador com a mesma razão molar monômero/iniciador de 200/1. A mistura reacional foi previamente agitada e realizada a purga do sistema com argônio para evitar a presença de oxigênio no meio reacional. Portanto, foram adicionados 80 g de água, 20 g do monômero AA e 0,315 g de $K_2S_2O_8$. A temperatura foi estabilizada para 70 °C por 1 hora até que o agitador parasse de agitar devido a aumento da viscosidade. O produto foi solubilizado em solução aquosa de ureia a 6 mol.L⁻¹,

precipitado em metanol e posteriormente lavado com excesso de metanol, então foi seco em estufa a 50 °C.

5.1.5 Síntese da poli(metacrilato de N,N-dimetilaminoetila) via RAFT

O pDMAEMA utilizado foi um material previamente sintetizado pelo grupo, a síntese foi realizada partindo-se do monômero metacrilato de N,N-dimetilaminoetila em solução de 1,4-dioxano, utilizando-se AIBN como iniciador e 2-ciano-2-propiladodecilatritiocarbonato como agente de transferência de cadeia (CTA). A razão molar: CTA/iniciador foi de 5/1. A mistura reacional foi previamente agitada e realizada a purga do sistema com argônio para evitar a presença de oxigênio no meio reacional, a temperatura foi mantida a 70 °C. O polímero foi lavado com tetrahidrofurano (THF) e precipitado em excesso de hexano, sendo seco posteriormente a temperatura ambiente.

5.1.6 Síntese da poli(acrilamida) via RAFT

Em um balão reator equipado com um condensador e termômetro, imerso em banho de glicerina e sob atmosfera inerte de argônio (Ar) a síntese foi realizada partindo-se de 12,1785 g do monômero acrilamida em solução de dimetilsulfóxido (40 g), utilizando-se 0,0083 g de AIBN como iniciador e 0,1872 g de 2 ciano-2propiladodecilatritiocarbonato como CTA. A razão molar: CTA/iniciador foi de 5/1. Após 3 h de síntese a 60 °C o polímero foi lavado com acetona e seco em estufa a 50 °C.

5.1.7 Síntese do poli(ácido acrílico) via RAFT

Em um balão reator equipado com um condensador e termômetro, imerso em banho de glicerina e sob atmosfera inerte de argônio (Ar) foi adicionado 12,185 g de ácido acrílico, o mesmo CTA da poli(acrilamida) (0,187 g) e 29,9 g de DMSO como solvente. A mistura reacional foi previamente agitada e realizada a purga do sistema com argônio para evitar a presença de oxigênio no meio reacional, foi então adicionado 0,0168 g de AIBN e alíquotas foram retiradas durante o tempo de síntese para análise em GPC. Após 4 horas de síntese o material foi lavado com

acetona, purificado com acetato de etila para remoção do solvente e seco em estufa a 50 °C. Parte do macro-CTA foi reservada para crescimento de blocos de acrilamida no material e parte foi usada após essa etapa de secagem.

Cabe ressaltar que, na purificação, parte do solvente não foi removido. A total eliminação do DMSO só foi possível na copolimerização (com adição de água como novo solvente) porque devido à alta temperatura de ebulição do solvente, de 189 °C, e para garantir a estabilidade do CTA na macromolécula de pAA optou-se por realizar a secagem em temperaturas mais brandas. Essa total eliminação foi confirmada por análise comparativa do sinal de DMSO no GPC após copolimerização.

5.1.8 Síntese de copolímeros de ácido acrílico-*b*-acrilamida via RAFT

Para copolimerização, a parte restante do macro-CTA foi dividida em duas partes iguais (3 g), e ambas foram recolocadas em balões reatores com a presença de acrilamida e água (50 g) como solvente, a uma das partes foi adicionada mais acrilamida do que a outra, 1 e 2 g respectivamente, com o objetivo de confeccionar dois copolímeros distintos. O mesmo processo de purga já descrito foi feito, e 0,0071 g de persulfato de amônio foi adicionada para reiniciar a síntese do macro-CTA. O pH da mistura reacional foi medido em 5,4 antes do reinício da síntese, nesse valor a reatividade do crescimento de acrilamida na síntese é favorecida (RINTOUL; WANDREY, 2005). Alíquotas dos copolímeros em bloco também foram retiradas após o reinício da síntese. Após 2 h de síntese ambos os copolímeros foram precipitados em acetona e secos em estufa a 50 °C. Dessa maneira, foram produzidos dois copolímeros em bloco distintos: pAA-*b*-Am 1 e pAA-*b*-Am 2, variando-se a quantidade de acrilamida adicionada e, conseqüentemente, a massa molar dos blocos de poli(acrilamida) sintetizados.

5.2 Caracterização dos polímeros

Os polímeros obtidos foram caracterizados por Espectrometria na região de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para identificação dos respectivos grupos funcionais característicos de cada polímero, e por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) para análise de massa molar e índice

de polidispersidade molar do material. Todas essas caracterizações foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais da EEL/USP.

No caso do homopolímero de pAA-CTA sintetizado via RAFT foram realizadas análises de TGA a fim de quantificar o teor de solvente presente no material identificado no FTIR. Como quase todos os materiais são altamente hidrocópicos o TGA foi usado também para descontar a umidade absorvida de cada material para o cálculo das isotermas.

5.2.1 Espectrometria na região de Infravermelho com transformada de Fourier

As medidas de infravermelho apresentadas neste trabalho foram realizadas pelo método analítico de espectrometria na região de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), com auxílio de um 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 medidas diretamente por ATR, porém em algumas análises houve a necessidade de pulverização do polímero para preparar pastilhas de brometo de potássio (KBr) para leitura do sinal nessa modalidade.

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 0,2 %m/v de nitrato de potássio para diminuir as interações iônicas do polímero com a coluna. Duas colunas Phenomenex, PolySep – SEC GFC P5000 e P3000 (intervalo de separação 3-2.000 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 e sendo injetados 15 µL de amostra diluída na fase móvel a uma concentração de 50 mg.mL⁻¹. Essas análises foram realizadas no Departamento de Engenharia de Materiais da USP em Lorena.

Para a confecção da curva analítica para a determinação das massas molares numérica média e ponderada média das amostras poliméricas foram utilizados 3 conjuntos diferentes de padrões de PEO (óxido de polietileno com Mp na faixa de 200 – 1.200.000 Da), perfazendo um total de 12 padrões.

Para o pDMAEMA foi utilizado a mesma configuração de módulos descrita acima, no entanto, a cromatografia foi realizada em colunas Phenomenex, Phenogel 5µm 10E6A (intervalo de separação de 60-10.000 kDa, dimensão 300 x 7,8 mm) e a fase móvel orgânica é uma solução de tetrahydrofurano P.A. com 0,3 % em volume de tri(2-hidroxietil)amina, ambos filtrados previamente. Os padrões usados para confecção da curva analítica são padrões de polimetacrilato de metila com massa molar previamente conhecida na faixa de 800-1.820.000 Da, perfazendo um total de 12 padrões.

5.2.4 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-EEL/USP). Foram pesadas cerca de 10 mg de cada amostra e analisadas sob um fluxo contínuo (100 mL.min⁻¹) de nitrogênio. A taxa de aquecimento foi de 10°C.min⁻¹, durante um intervalo de temperatura de 50 a 500°C.

5.3 Remoção de metais

Para a remoção de metais foram preparadas soluções poliméricas aquosas em tampão fosfato com concentração de 50 mmol.L⁻¹. Essas soluções foram inseridas e aprisionadas dentro de membranas de diálise, por sua vez essas membranas contendo as soluções poliméricas foram imersas em soluções aquosas contendo o cátion de interesse com concentração inicial conhecida. Após o tempo

determinado por um prévio ensaio cinético de remoção, as soluções externas à membrana de diálise tiveram sua concentração final determinada por espectrofotometria.

O teste foi realizado para todos os polímeros variando-se o pH em 3,0, 4,0 e 5,0 para cada polímero. As soluções de tampão fosfato foram usadas para garantir a estabilidade dos pHs em cada ensaio, cada polímero foi solubilizado diretamente na solução tampão e o pH foi ajustado utilizando o respectivo ácido (H_3PO_4) e base (KOH) do par conjugado, adicionando-se gota a gota ao tampão de fosfato até o pH ser exato medido em pHmetro.

5.3.1 Preparação do sistema de remoção de cátions

Para as membranas utilizadas, foi selecionado o tamanho de poro para retenção do polímero, convenientemente foi escolhida uma membrana de celulose que retém substâncias com massa molar maiores do que 14 kDa.

Em uma balança analítica pesou-se 1,000 g de polímero e, em seguida, foi solubilizado em solução estoque de tampão de fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) a 50 mmol.L^{-1} . Garantiu-se a total solubilização de cada polímero com auxílio de um agitador magnético e o pH foi acertado utilizando-se um pHmetro calibrado e adicionando-se gotas de ácido fosfórico $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ou hidróxido de potássio $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ até atingir o pH de interesse para cada ensaio com volume final da solução final medido até 80,0 mL em proveta de 100,0 mL.

Posteriormente, 4,0 mL de solução de polímero foram adicionados a membrana de diálise (equivalente a 0,05 g de polímero por ensaio) e em seguida os invólucros foram lacrados com fio de Nylon. A figura 14 mostra a foto desta membrana lacrada com fio de Nylon. Isso foi feito para todos os polímeros sintetizados.

Figura 14 - Membrana de diálise lacrada com fio de nylon.



Fonte: Autoria própria.

5.3.2 Preparação da solução aquosa dos cátions Cu(II), Cd (II) e Ni(II).

Foram preparadas soluções aquosas de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) com concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, a partir dos sais de cloreto dos respectivos cátions. A partir dessas soluções de Cu(II), Cd(II) e Ni(II) foram retiradas alíquotas para diluição do cátion em tampão para erlenmeyers de 125 mL cuja concentração final de cátion foi padronizada para $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$. Então foram realizados testes de cinética de adsorção para todos os cátions separadamente e, posteriormente, testes de captação em diferentes concentrações para cada cátion para confecção de isotermas de adsorção.

5.3.3 Ensaio cinético de captação dos cátions

Os ensaios cinéticos foram realizados no padrão de concentração molar de $1,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ para os pHs 3,0, 4,0 e 5,0 como descritos acima. Os erlenmeyers foram dispostos em uma mesa agitadora orbital, as membranas de diálise contendo solução polimérica imersos na solução padrão do cátion. O experimento foi realizado em ambiente climatizado e a temperatura monitorada por meio de um termômetro analógico.

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; 1,5; 2; 2,5; 3;

4; 5; 6; 8; 10; 12 horas, para obtenção de curva de concentração do metal em estudo em função do tempo, a fim de se avaliar o tempo de equilíbrio necessário para que a concentração de metal na solução externa se estabilizasse (equilíbrio atingido). Decorrido o tempo de ensaio, as membranas de diálise foram retiradas e as soluções foram encaminhadas para análise por espectrofotometria logo após terminado o ensaio.

5.3.4. Análise da quantidade de cátion removido.

O sistema proposto de remoção com membranas segundo os **itens 5.3.1 e 5.3.2** foi feito, porém para cada pH de interesse foi variada a concentração da solução aquosa do cátion de interesse, para se identificar a concentração em que ocorre a saturação dos sítios ativos para captação do polímero, a partir da qual um equilíbrio de saturação é atingido. A análise foi, portanto, realizada nas concentrações de 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 e 7,0 x 10⁻³ mol.L⁻¹ para todos os três cátions.

O sistema de captação foi mantido sob agitação contínua durante o tempo que foi pré-determinado no ensaio cinético garantindo, assim, a máxima capacidade de captação naquela condição. Alíquotas de 2,0 mL da solução referente ao seu respectivo cátion na condição inicial e final foram retiradas e encaminhadas para medição da concentração por espectrofotometria logo após o ensaio.

5.4 Dessorção de metais

Para a dessorção dos cátions foi também utilizado o mesmo sistema de remoção com membranas proposto segundo o **item 5.3.1**, com a diferença na solução externa em que a membrana é submersa em uma solução de ácido etilendiaminotetracético (EDTA) 0,025 mol.L⁻¹ com o mesmo tempo de ensaio adotado para adsorção. A eficiência do processo foi medida pela variação de concentração antes e depois do ensaio. Para quantificação da concentração também foi usada análise por espectrofotometria com os respectivos comprimentos de onda medidos anteriormente.

5.5 Análise por Espectrofotometria

Para determinação das concentrações dos cátions foi usada espectrofotometria UV/Vis. O espectrofotômetro utilizado foi o espectrofotômetro de UV/Visível Thermo Scientific – Evolution 201. A determinação espectrofotométrica foi realizada após a complexação dos metais com ditizona seguindo uma metodologia adaptada de diluição de ditizona em água usando álcool etílico como solvente (PARADKAR; WILLIAMS, 1994). A ditizona quando solubilizada em solvente orgânico em baixas concentrações interage com os cátions Cu^{2+} formando um complexo solúvel chamado de cobre ditizonato $\text{Cu}(\text{p-COOH-HDz})$ que absorve na região de 620 nm. A ditizona também interage com o cádmio e o níquel formando os complexos de cádmio ditizonato $[\text{Cd}(\text{p-COOH-HDz})_2]$ e níquel ditizonato $[\text{Ni}(\text{p-COOH-HDz})_2]$ que absorve nas regiões de 510 e 680 nm respectivamente (NTOI, 2016; NTOI; BUITENDACH; VON ESCHWEGE, 2017; VON ESCHWEGE; CONRADIE; KUHN, 2011). Esses complexos são estáveis em concentrações bem baixas (da ordem de $10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) tornando possível a medição por espectrofotometria para as diluições dos cátions realizadas no presente estudo.

A fração molar de metal ligado por grama de polímero (N_F) foi calculada segundo a equação 4:

$$N_F = \frac{(N_0 - N)}{m} \quad (4)$$

Onde:

N_F : número de moles de metal ligado a um grama de polímero (mmol/g);

N_0 : número de moles inicial da solução contendo metais;

N : número de moles de metal na solução externa após a concentração ter se estabilizado no estado de equilíbrio;

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

5.5 Sistemas híbridos de captação de metais

A confecção de um sistema de captação com incorporação de magnetita aos respectivos polímeros adsorventes de cátions metálicos também foi realizada. Alguns dos polímeros citados nesse trabalho foram dissolvidos em solventes apropriados e, então, precipitados em presença de magnetita dispersa no meio reacional de forma que sistemas de captação do tipo núcleo-casca fossem confeccionados a partir da magnetita (núcleo) envolvida por uma camada de polímero (casca).

5.5.1 Sistema híbrido de remoção de cátions com o poli(ácido acrílico)

Para o pAA, em um béquer foram dissolvidas 0,960 g de polímero em 40,0 mL de hidróxido de amônio a $3,4 \text{ mol.L}^{-1}$, em seguida foram adicionados 0,40 g de magnetita dispersada em 75,0 mL de água. A mistura foi exposta a ultrassom por 30 minutos e, então, vazado em 200,0 mL de etanol com auxílio de uma bureta, a vazão constante, para confecção dos grânulos de magnetita revestida com pAA. Após decantação e secagem a $40 \text{ }^\circ\text{C}$, foi obtida uma massa final de 0,366 g de magnetita revestida. Foi realizado um teste de captação desse material para o cátion níquel em $\text{pH} = 5,0$ e realizadas análises de infravermelho.

5.5.2 Sistema híbrido de remoção de cátions com a poli(metacrilamida)

Para o pMAm, em um béquer foram dissolvidas 1,00 g de polímero em 50,0 mL de ureia a $4,0 \text{ mol.L}^{-1}$, em seguida foram adicionados 0,50 g de magnetita dispersada em 150,0 mL de água. A mistura foi exposta a ultrassom por 30 minutos e então vazada com auxílio de uma bureta, a uma vazão constante, em 200,0 mL de metanol para confecção dos grânulos de magnetita revestida com pMAm. Após decantação e secagem obteve-se uma massa final de 0,684 g de magnetita revestida. Foi realizado um teste de captação para esse material com o cátion níquel em $\text{pH} = 5,0$ e realizadas análises de infravermelho.

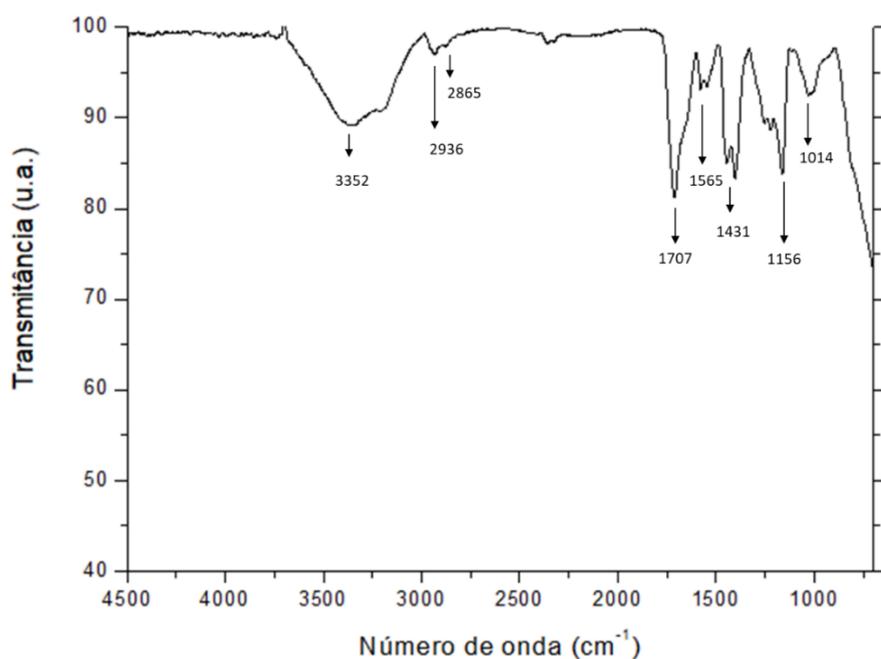
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização dos polímeros

6.1.1 Espectrometria de Infravermelho com transformada de Fourier

O espectro de infravermelho do pAA pode ser observado na figura 15, apresentando uma banda larga referente a hidroxila na região de 3352 cm^{-1} estando associada ao estiramento da ligação O–H presente no polímero e a umidade absorvida no material (LIN; LEE; CHIU, 2005; PAVIA *et al.*, 2008). Os sinais de 2936 e 2865 cm^{-1} pode estar relacionado as ligações de C–H do grupo metileno (CH_2) (Yan *et al.*, 2018; PAVIA *et al.*, 2008).

Figura 15 - Espectro de infravermelho do pAA



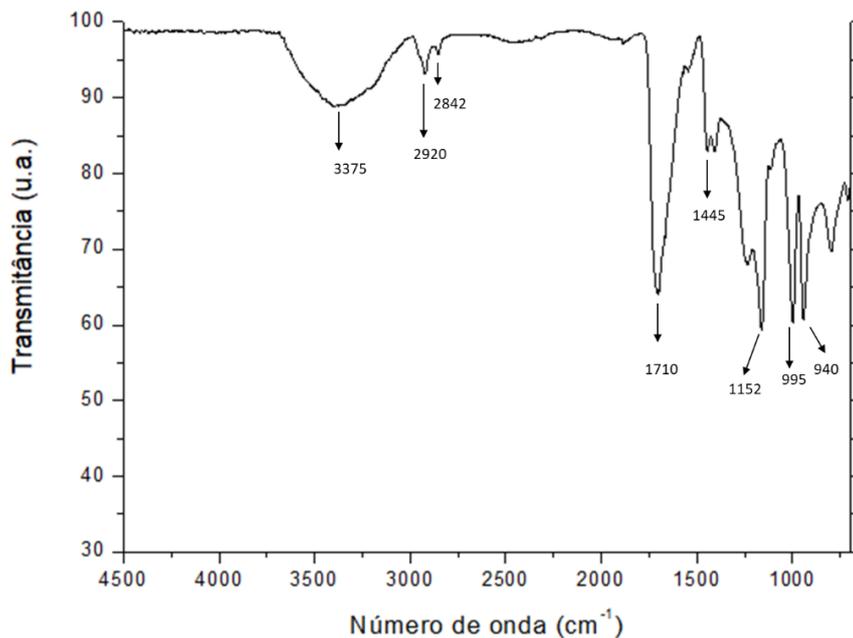
Fonte: Autoria própria.

Na região de 1707 cm^{-1} observa-se a presença do sinal da carboxila referente ao estiramento de $\text{C}=\text{O}$, e o sinal em 1565 cm^{-1} é referente a deformação angular da carboxila (SANCHEZ *et al.*, 2018; LIN; LEE; CHIU, 2005; PAVIA *et al.*, 2008). A presença de sinais na região de 1431 cm^{-1} é referente ao estiramento das ligações C–O e os sinais em 1156 cm^{-1} e 1014 cm^{-1} são de deformação angular das ligações

de C-H e de O-H presentes respectivamente (SANCHEZ *et al.*, 2018; LIN; LEE; CHIU, 2005).

A figura 16 mostra o espectro do polímero pMA, com uma banda larga na região de 3375 cm^{-1} e um sinal bem característico em 1710 cm^{-1} , que estão associados a estiramento de O-H e C=O, respectivamente, dos grupos hidroxila e carboxila presentes no poliácido (MARKOVIC *et al.*, 2019; WONG *et al.*, 2016). Observa-se também a presença de sinais característicos em 2842 e 2920 cm^{-1} e 1152 cm^{-1} , sendo respectivamente referentes a estiramento e deformação angular das ligações C-H do polímero. A presença de sinais na região de 1431 cm^{-1} é referente ao estiramento das ligações C-O e em 995 e 940 cm^{-1} pode estar associado a deformação angular da hidroxila (MARKOVIC *et al.*, 2019; SANCHEZ *et al.*, 2018; WONG *et al.*, 2016).

Figura 16 - Espectro de infravermelho do pMA.



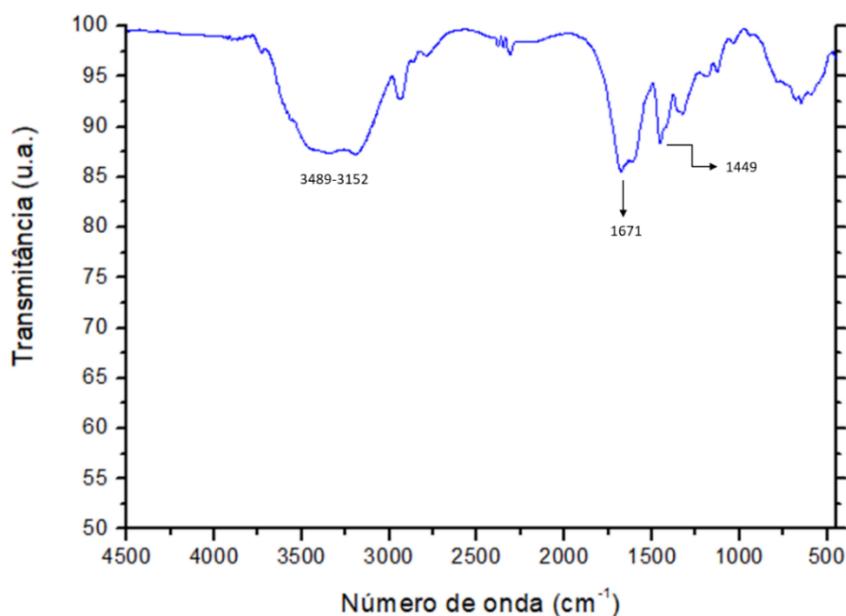
Fonte: Autoria própria.

O espectro da poliácridamida representado na figura 17 apresenta uma banda larga na região de $3489\text{-}3152\text{ cm}^{-1}$ que está relacionado à presença de sinais de estiramento das ligações N-H acrilamida e umidade (JANA; PRADHAN; TRIPATHY, 2018; AL-KARAWI *et al.*, 2011). Nota-se também a presença de um sinal bem característico em 1671 cm^{-1} , referente ao estiramento de C=O do grupo carboxila de amida presente no polímero, e um sinal característico de estiramento

da ligação C–N na região de 1449 cm^{-1} , bem como alguns dos sinais de C–H já descritos (JANA; PRADHAN; TRIPATHY, 2018).

A polimetacrilamida apresenta dois sinais característicos para amidas primárias em 3450 cm^{-1} e 3341 cm^{-1} que estão associados ao estiramento da ligação N–H, (SUTIRMAN *et al.*, 2017; KUSHWAHA; GUPTA; CHATTOPADHYAYA, 2016; PAVIA *et al.*, 2008). Em aproximadamente $1682\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$ observa-se a presença do sinal de estiramento de C=O característico em amidas e a presença de sinais em 1455 cm^{-1} e 1153 cm^{-1} , sendo estes referentes, respectivamente, ao estiramento nas ligações C–N e deformação angular das ligações C–H do grupo metila (SUTIRMAN *et al.*, 2017; KUSHWAHA; GUPTA; CHATTOPADHYAYA, 2016). A figura 18 mostra o espectro da polimetacrilamida.

Figura 17 - Espectro de infravermelho do pAm.

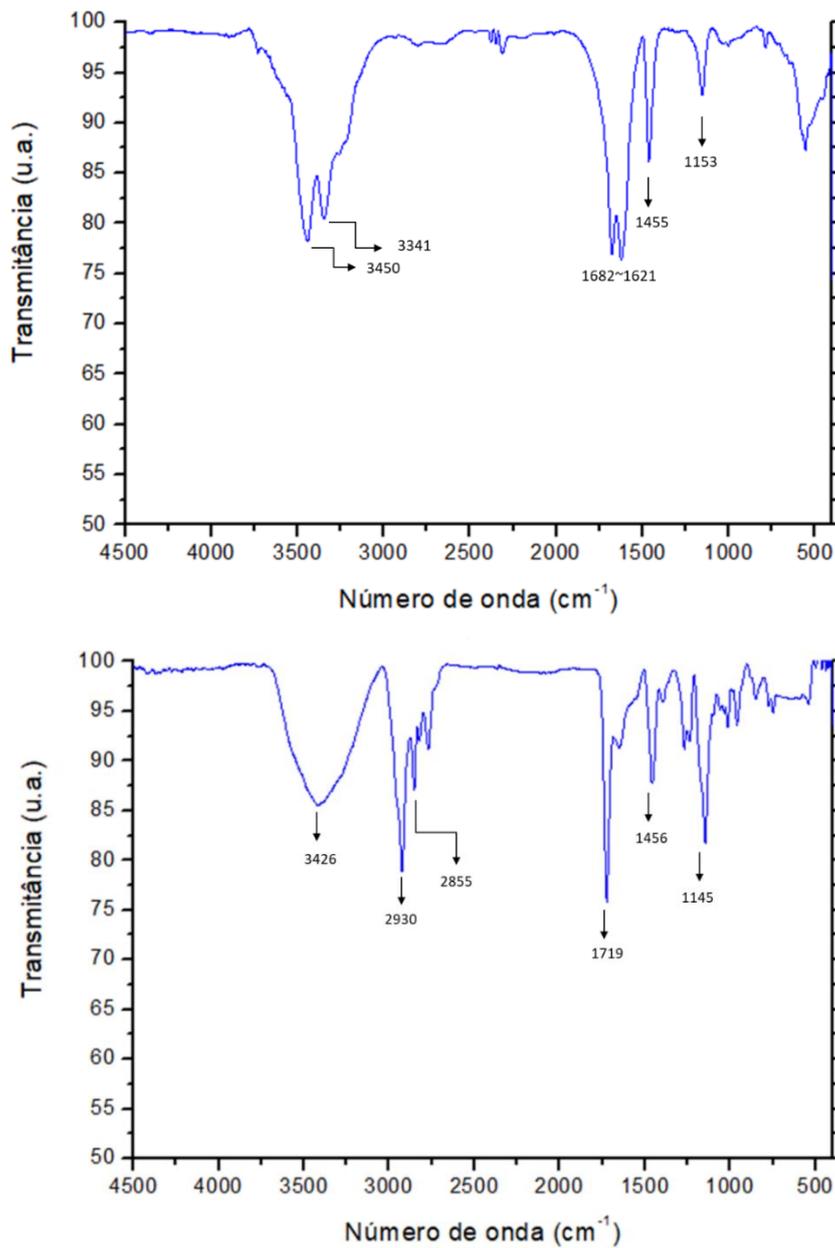


Fonte: Autoria própria.

A figura 18 mostra também o espectro do pDMAEMA que apresenta uma banda larga na região de 3426 cm^{-1} que está relacionado à presença de sinais de estiramento das ligações N–H e umidade (JANA; PRADHAN; TRIPATHY, 2018; PAVIA *et al.*, 2008). Nota-se também a presença de um sinal na região de 2930 e 2855 cm^{-1} , referente a estiramento simétrico e assimétrico das ligações do grupo metila (CH_3) presente no polímero (MARKOVIC *et al.*, 2019; PAVIA *et al.*, 2008).

Observa-se a presença de um sinal característico da carboxila na região de 1719 cm^{-1} , o que está relacionado ao estiramento de $\text{C}=\text{O}$. A deformação angular referente às ligações de $\text{N}-\text{H}$ pode ser encontrada no sinal de 1145 cm^{-1} , e o sinal de 1456 cm^{-1} referente ao estiramento de $\text{C}-\text{N}$ (MARKOVIC *et al.*, 2019; JANA; PRADHAN; TRIPATHY, 2018; PAVIA *et al.*, 2008).

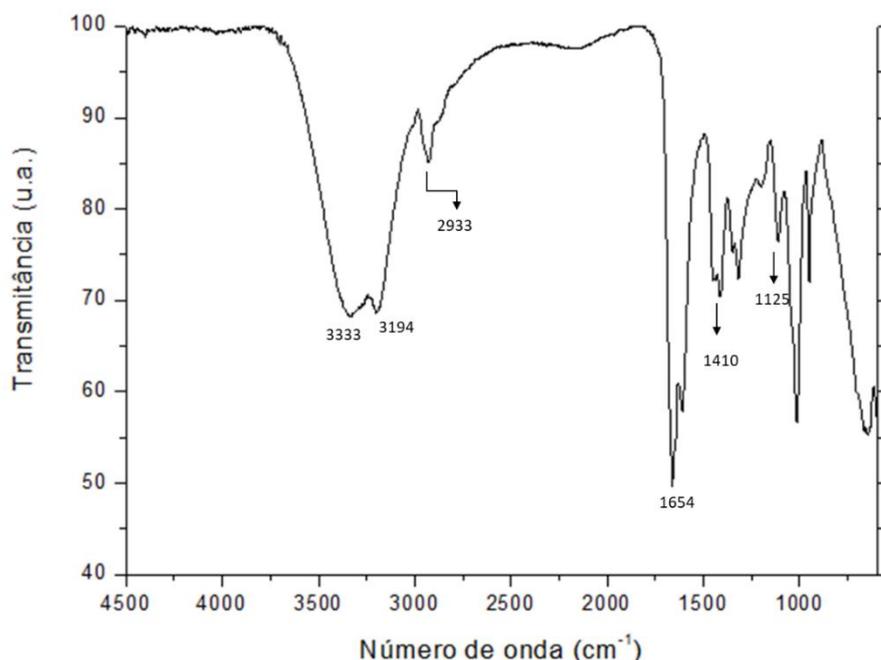
Figura 18 - Espectro de infravermelho do pMAM e do pDMAEMA respectivamente.



Fonte: Autoria própria.

O espectro da poli(acrilamida) obtida via RAFT está representado na figura 19 apresentando dois sinais característicos para amidas primárias em 3333 cm^{-1} e 3194 cm^{-1} que estão associados ao estiramento da ligação N–H, (SUTIRMAN *et al.*, 2017; KUSHWAHA; GUPTA; CHATTOPADHYAYA, 2016; PAVIA *et al.*, 2008). Nota-se também a presença de um sinal bem característico em 1654 cm^{-1} , referente ao estiramento de C=O do grupo carboxila presente no polímero, e um sinal característico de estiramento da ligação C–N na região de 1410 cm^{-1} , bem como o sinal de deformação angular de C–H em 1125 cm^{-1} (JANA; PRADHAN; TRIPATHY, 2018). A presença do sinal em 1012 cm^{-1} no caso da poli(acrilamida) obtida via RAFT pode estar associado ao CTA presente no material (LAMBERT *et al.*, 1987).

Figura 19 - Espectro de infravermelho do pAm via RAFT.



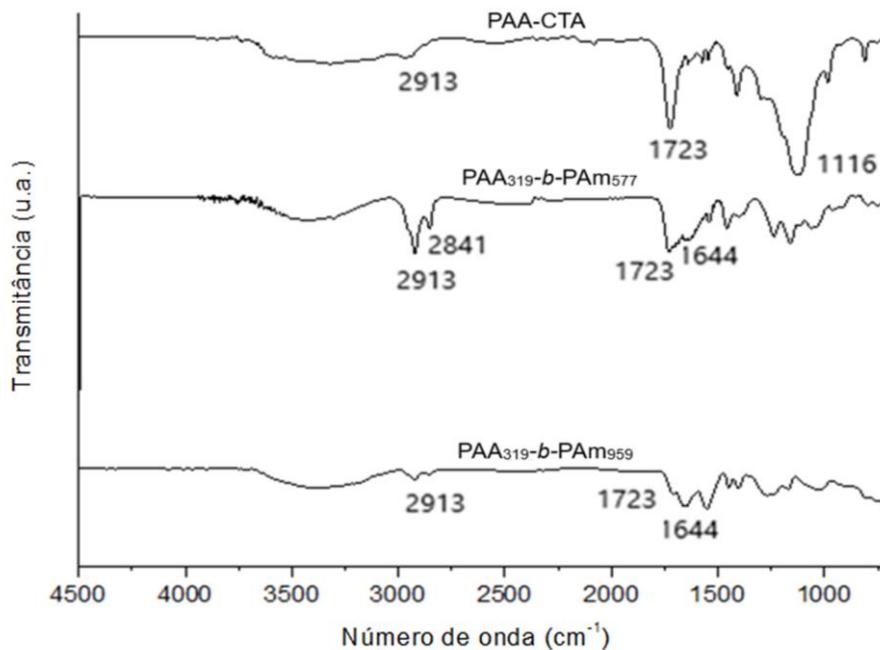
Fonte: Autoria própria.

Os espectros referentes aos copolímeros, bem como do poliácido acrílico obtido via RAFT que originou os copolímeros estão representados na figura 20, observa-se um sinal largo referente a hidroxila na região de $3500\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ estando associada ao estiramento tanto da ligação de O–H como da ligação N–H presente no polímero de pAA-CTA e nos copolímeros de pAA-*b*-Am, respectivamente, e uma possível umidade absorvida pelo material também pode estar associada a este largo sinal (LIN; LEE; CHIU, 2005; PAVIA *et al.*, 2008). Os sinais de 2913 e 2841 cm^{-1} são

relativos às ligações de estiramento do C–H do grupo etila (CH₂) (YAN *et al.*, 2018; PAVIA *et al.*, 2008).

Na região de 1723 cm⁻¹ observa-se a presença do sinal da carboxila referente ao estiramento de C=O em ácidos carboxílicos e de sinais na região de 1650-1640 cm⁻¹ que é referente ao estiramento da carboxila para as amidas dos copolímeros (SANCHEZ *et al.*, 2018; SUTIRMAN *et al.*, 2017; LIN; LEE; CHIU, 2005; PAVIA *et al.*, 2008). Nota-se que o sinal da carboxila do pAA-CTA diminui quando comparado aos copolímeros com blocos de acrilamida e os sinais mais intensos de estiramento de C=O em amidas crescem conforme maior o número de blocos de amidas a partir do macro-CTA nos copolímeros, o que é proporcional ao aumento da massa molar de amida nos blocos dos copolímeros de pAA-*b*-Am.

Figura 20 - Espectros de FTIR do homopolímero (macro-CTA) e dos copolímeros em bloco.



Fonte: Autoria própria.

A presença de sinais na região de 1462-1400 cm⁻¹ é referente ao estiramento nas ligações C–O e C–N para ácidos e para amidas, respectivamente, e os sinais em 1549-1533 cm⁻¹ e 1297-1234 cm⁻¹ são relativos à deformação angular da carboxila de ácidos e amidas e a deformação angular de O–H e N–H presentes nos copolímeros, respectivamente (SANCHEZ *et al.*, 2018; SUTIRMAN *et al.*, 2017; LIN; LEE; CHIU, 2005).

O sinal muito intenso do pAA-CTA na região de 1116 cm^{-1} pode estar relacionado ao estiramento de ligações de sulfóxido devido a resíduo de DMSO da purificação do macro-CTA que é o mais provável nesse caso, porque devido à alta temperatura de ebulição do DMSO (189 °C) a secagem do material a 100 °C para preparo de pastilha de KBr não foi suficiente para retirada de todo o DMSO do pAA (ZHANG *et al.*, 2017; PAVIA *et al.*, 2008; LAMBERT *et al.*, 1987).

As análises de infravermelho foram realizadas para verificar os principais sinais dos grupos funcionais de cada homopolímero e no caso dos copolímeros também para verificar a diferença proporcional do sinal do grupo carboxila (para amida o sinal mais intenso em 1644 cm^{-1} e para o ácido em 1723 cm^{-1}) segundo a figura 20.

6.1.2 Cromatografia por permeação em gel

Os cromatogramas de todos os polímeros via PRL após purificação, estão representados na figura 21 e o cromatogramas do pDMAEMA e do macro-CTA de pAm via RAFT na figura 22.

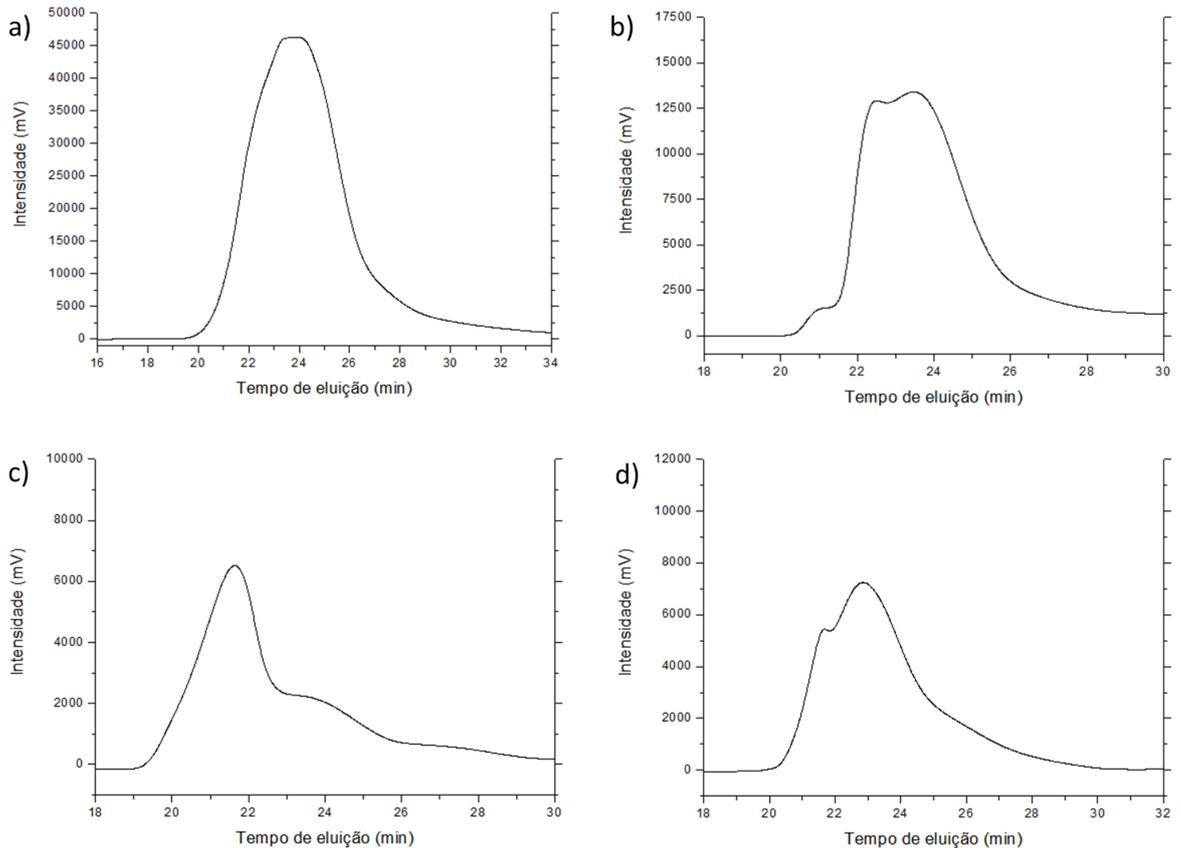
Pode se perceber na figura 21 que para os homopolímeros a distribuição da massa molar é heterogênea e diferentes tamanhos de cadeia foram obtidos pela técnica com uma larga faixa entre quase 1000 kg.mol^{-1} relativo a 20 minutos de eluição e 19 kg.mol^{-1} relativo a 30 minutos de eluição para os homopolímeros sintetizados via PRL. No entanto, os materiais sintetizados via RAFT demonstraram uma distribuição de massa molar mais estreita e homogênea (figura 22).

Os valores de massa molar numérica média (M_n) e massa molar ponderada média (M_w), índice de polidispersidade de todos os materiais sintetizados serão apresentados no fim dessa seção na Tabela 2.

O cromatograma do macro-CTA de pAA e seu crescimento ao longo do tempo é observado na figura 23. Como o CTA absorve na região de 310 nm (OUYANG; WANG; SCHORK, 2010) com o uso dos detectores de índice de refração e UV/Vis acoplados de forma sequencial foi possível verificar a ligação do CTA ao longo das cadeias de ácido acrílico, o que confirma a formação do macro-CTA para o posterior crescimento de bloco de acrilamida. A diferença de tempo entre as curvas cromatográficas em índice de refração e em UV são oriundas da pequena

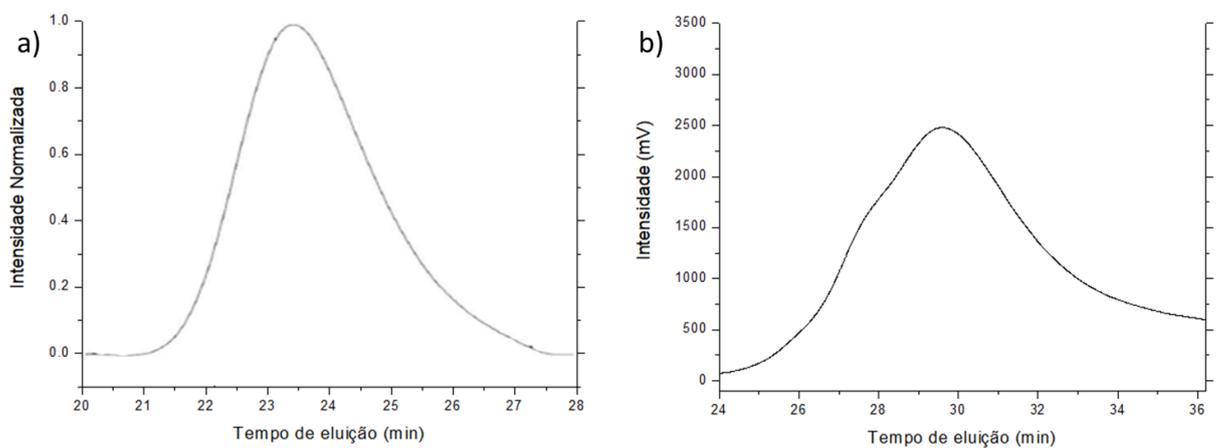
distância entre os detectores, sendo que o fluxo de passagem do polímero pelos detectores durante a análise foi de $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Figura 21 - Cromatograma após purificação de todos os materiais sintetizados via PRL: a) pAA; b) pMA; c) pAm e d) pMAm.



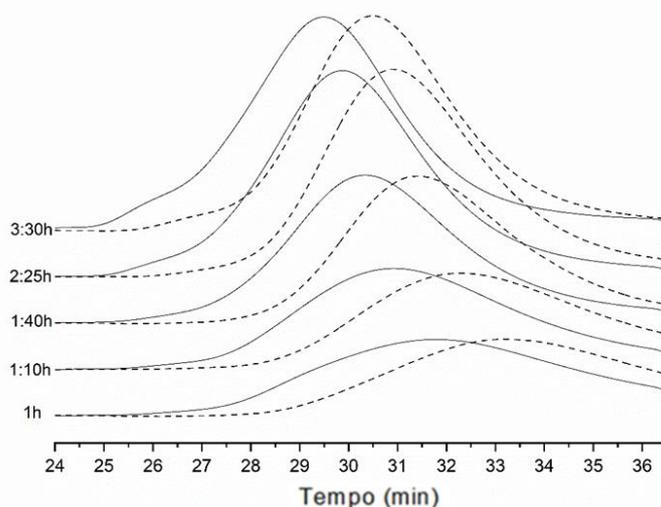
Fonte: Autoria própria.

Figura 22 – Cromatograma após purificação: a) pDMAEMA e b) pAm ambos sintetizados via RAFT.



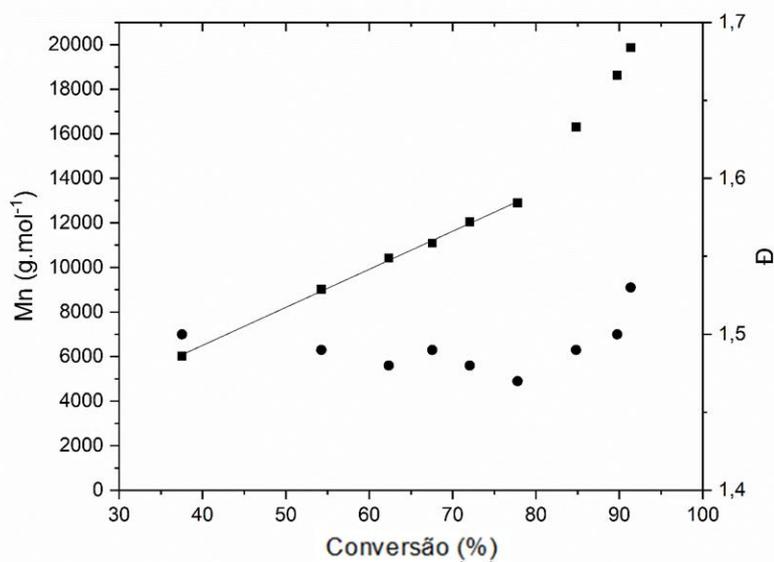
Fonte: Autoria própria.

Figura 23 - Sinais do crescimento de poliácido acrílico em índice de refração (linha cheia) e UV (linha tracejada) em análise de GPC.



Fonte: Autoria própria.

Figura 24 - Massa molar do poliácido acrílico (M_n , quadrado) e polidispersidade (\bar{M}_w/\bar{M}_n , círculo) valores em função da conversão de monômero. A linha reta é relativa à conversão de até 80 % do monômero durante a síntese ($R=0.99925$).



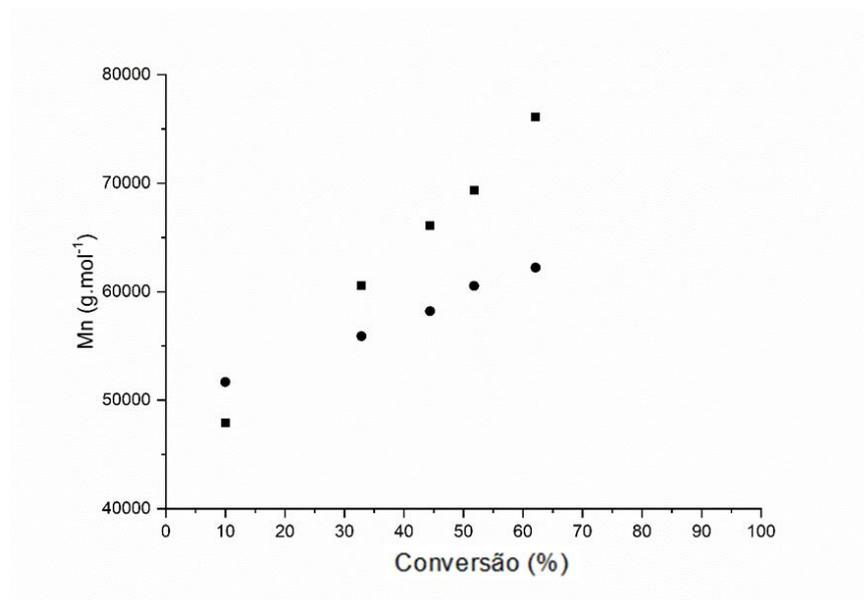
Fonte: Autoria própria.

A partir dessa análise cromatográfica feita, na figura 24 é possível verificar o crescimento da massa molar média do poliácido. Uma pequena perda do controle reacional da RAFT após 78 % da conversão de monômero também foi observada,

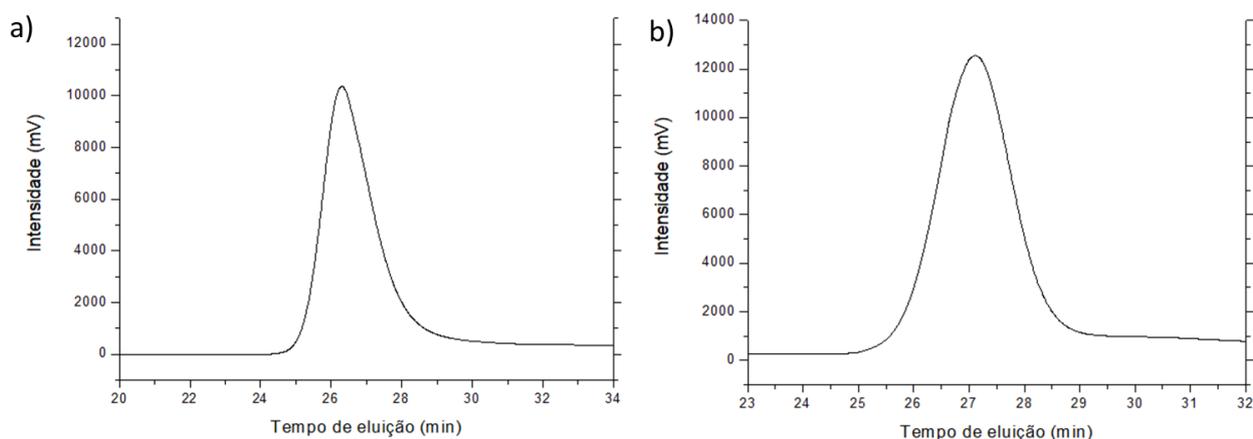
devido a um leve aumento do PDI no término da síntese, porém pelos valores de PDI obtidos durante toda a síntese verificou-se que essa perda de controle não seria muito significativa, pois foi possível, o posterior crescimento dos blocos de acrilamida no copolímero.

Para os copolímeros foi também realizada essa análise sistemática do crescimento da massa molar dos blocos em função do tempo em GPC a partir de alíquotas retiradas durante a síntese. Este crescimento está representado na figura 25 e os respectivos cromatogramas após purificação de cada copolímero na figura 26.

Figura 25 - Crescimento da massa molar numérica do bloco de pAm. Círculo é referente a polimerização de pAA₃₁₉-*b*-Am₅₇₇ e quadrado referente a polimerização de pAA₃₁₉-*b*-Am₉₅₉.



Fonte: Autoria própria.

Figura 26 - Cromatograma após purificação: a) pAA₃₁₉-b-Am₉₅₉ e b) pAA₃₁₉-b-Am₅₇₇.

Fonte: Autoria própria.

A obtenção do número de meros dos blocos de ácido e de amida nos copolímeros, foi baseado na massa molar numérica dos copolímeros e do pAA que os originou. Para o ácido foi dividida a massa molar numérica pela massa molar do monômero e nos blocos de amida foi subtraída a massa molar do pAA-CTA de cada massa molar numérica referente a cada copolímero e então dividida pela massa molar do monômero de acrilamida.

Tabela 2 – Caracterização por GPC dos materiais poliméricos em estudo.

Polímero	M _n (kg.mol ⁻¹)	M _w (kg.mol ⁻¹)	PDI	pAA/pAm em massa
pAA	150,4	385,0	2,56	-
pMA	128,7	373,8	2,90	-
pAm	452,8	1103,0	2,44	-
pMAm	256,1	662,8	2,59	-
pDMAEMA	33,4	43,7	1,31	-
pAm-CTA	16,2	27,1	1,67	-
pAA-CTA	23,0	35,0	1,52	-
pAA ₃₁₉ -b-Am ₉₅₉	91,1	117,3	1,29	0,34
pAA ₃₁₉ -b-Am ₅₇₇	63,9	81,9	1,28	0,56

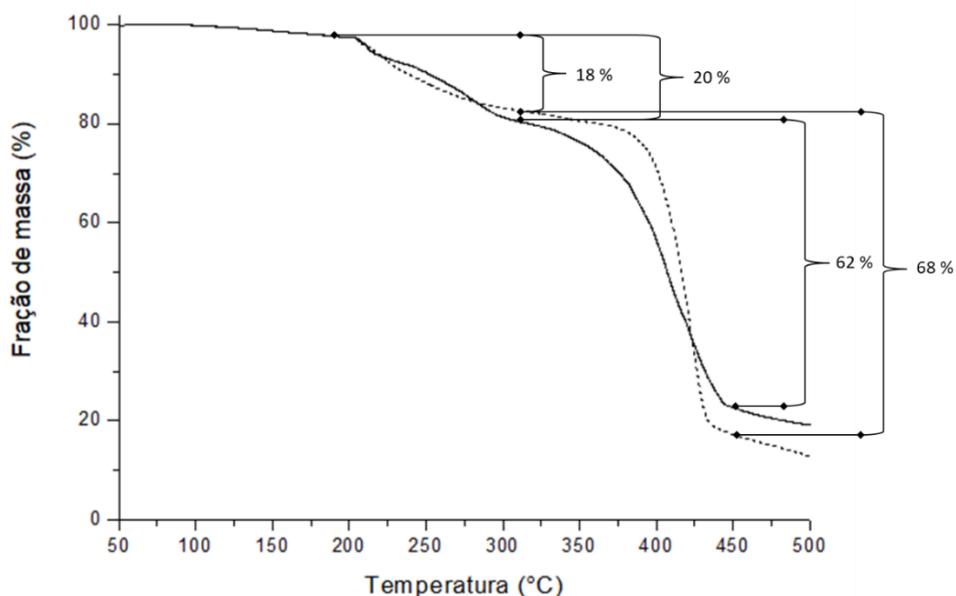
Fonte: Autoria própria.

6.1.3 Análise Termogravimétrica

Como os testes de captação de cátions são baseados na massa de material pesada após a síntese foi realizado o TGA para descontar umidade absorvida pelos materiais antes de serem solubilizados em tampão para os ensaios de captação dos cátions. Segundo a literatura abaixo da temperatura de 200 °C não ocorre nenhum evento térmico de degradação em nenhum dos polímeros sintetizados, no entanto, como são materiais hidrocópicos muitas referências apontam valores de até 10 % em massa de umidade presente em análises de decomposição térmica desses polímeros (ZHANG *et al.*, 2022; MOHARRAM; ALLAM, 2007; GARAY; LLAMAS; IGLESIAS, 1997; VAN DYKE; KASPERSKI, 1993).

A figura 27 apresenta o termograma dos homopolímeros de ácido via PRL, nele pode ser verificado duas seções distintas de perda de massa, a primeira seria devido a formação de anidrido entre as temperaturas de 200-315 °C com perda de massa de 18 % para o pMA e 20 % para o pAA e a segunda entre 315-450 °C referente a degradação da cadeia principal com perda de 68 % para o pMA e 62 % para o pAA (MOHARRAM; ALLAM, 2007; GARAY; ALAVA; RODRIGUEZ, 2000; GARAY; LLAMAS; IGLESIAS, 1997). Os valores de perda de massa entre 100-200 °C foram de 2,7 %.

Figura 27 - Curva de decomposição térmica: pAA (linha cheia) e pMA (linha tracejada).

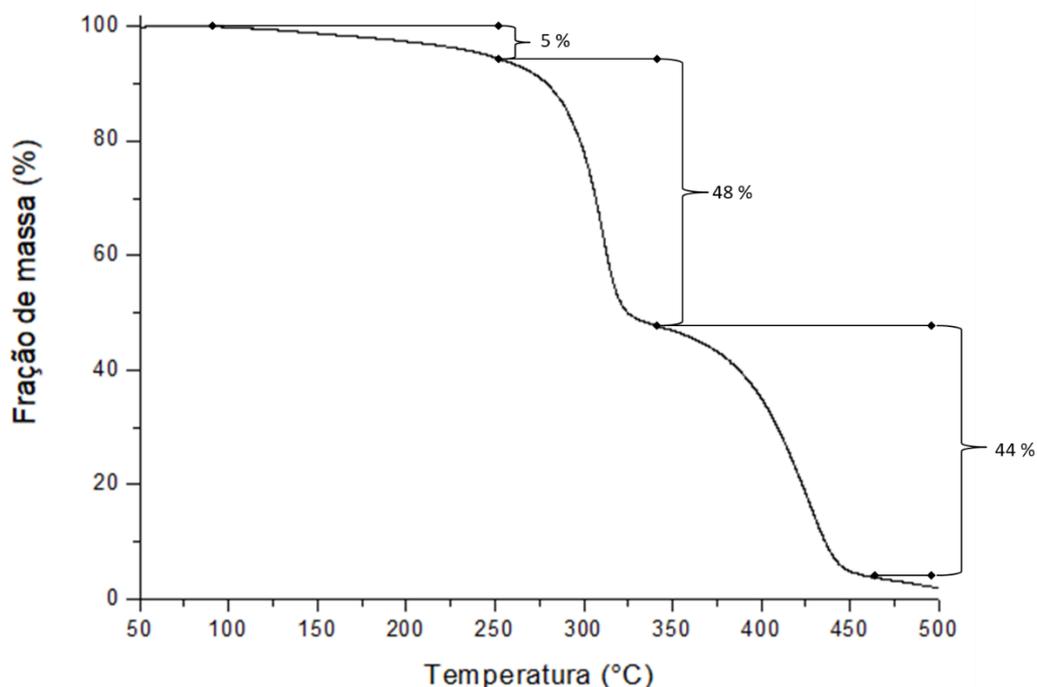


Fonte: Autoria própria.

O pDMAEMA também apresentou dois eventos de degradação do material. O primeiro entre 240-340 °C com perda de massa de 48 % e o segundo evento entre 340-465 °C com perda de 44 % (SILVA; FLORENZANO; PISSETTI, 2014). O gráfico da degradação do pDMAEMA pode ser observado na figura 28, nesse material foi considerado a perda de massa de 5 % relativa à umidade em temperatura inferior a 240 °C.

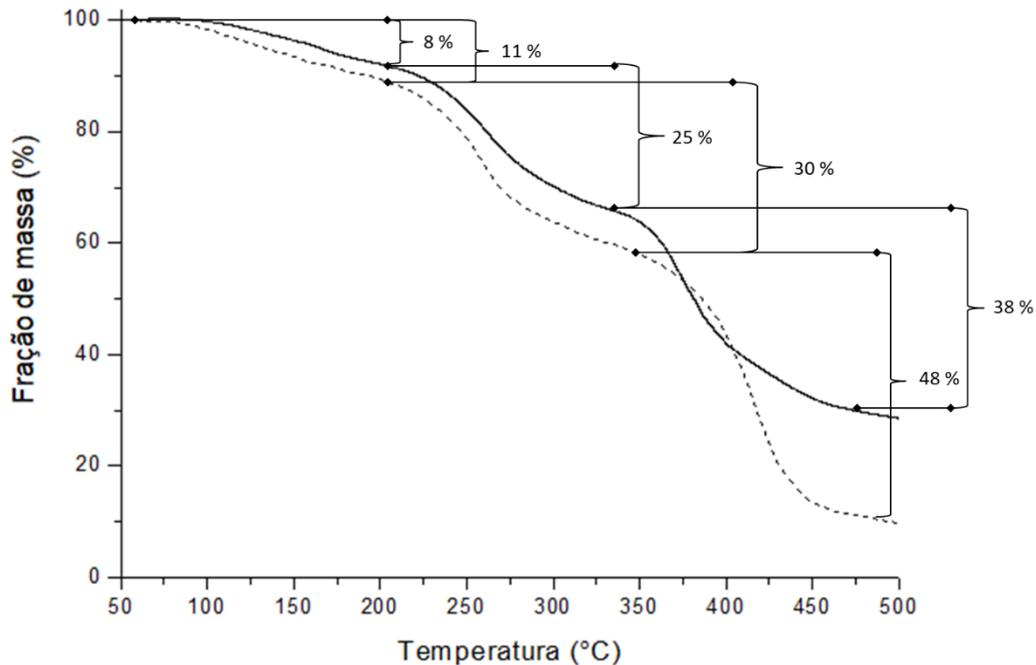
O termograma referente as amidas via PRL estão apresentados na figura 29. O primeiro evento térmico ocorre entre 50-200 °C com perda de massa de 8 % para pAm e 11 % para pMAm referente a umidade absorvida pelo material. O segundo evento ocorre entre 200-338 °C com perda de 25 % para pAm e 30 % para pMAm sendo um evento característico de formação de imida e liberação de NH₃, por fim, um terceiro evento de degradação da cadeia principal é verificado entre 338-475 °C para os dois materiais (ZHANG *et al.*, 2022; MOHARRAM; ALLAM, 2007; GARAY; ALAVA; RODRIGUEZ, 2000; VAN DYKE; KASPERSKI, 1993).

Figura 28 - Curva de decomposição térmica do pDMAEMA.



Fonte: Autoria própria.

Figura 29 - Curva de decomposição térmica: pAm (linha cheia) e pMAm (linha tracejada).

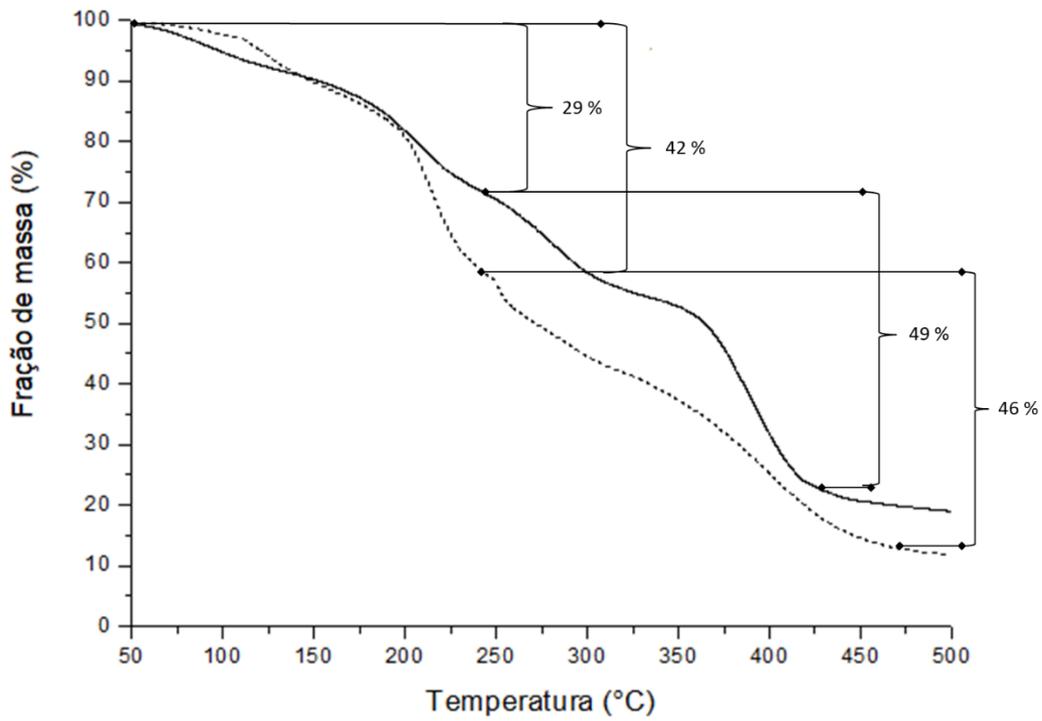


Fonte: Autoria própria.

Os homopolímeros via RAFT de pAA e pAm estão representados na figura 30. Além da perda inicial de massa relacionado a umidade absorvida (13 % e 10 %), pode-se verificar uma perda acentuada de massa de 29 % para o ácido e 19 % para a amida entre 169-240 °C que é devido a presença de DMSO residual da síntese. A temperatura de ebulição do DMSO é de 189 °C, e não foi possível retirar 100 % do solvente desses materiais na etapa de purificação, principalmente no caso do pAA, em que a secagem do material a temperaturas muito altas poderia resultar na degradação do CTA presente na macromolécula o que inviabilizaria a continuidade da RAFT para formação dos blocos nos copolímeros. Os demais eventos estão associados a degradações térmicas já descritas para os dois polímeros. Portanto foram considerados para ser descontado no cálculo de captação de cátions os valores somados de 42 % de massa para o poliácido e de 29 % para a poliamida.

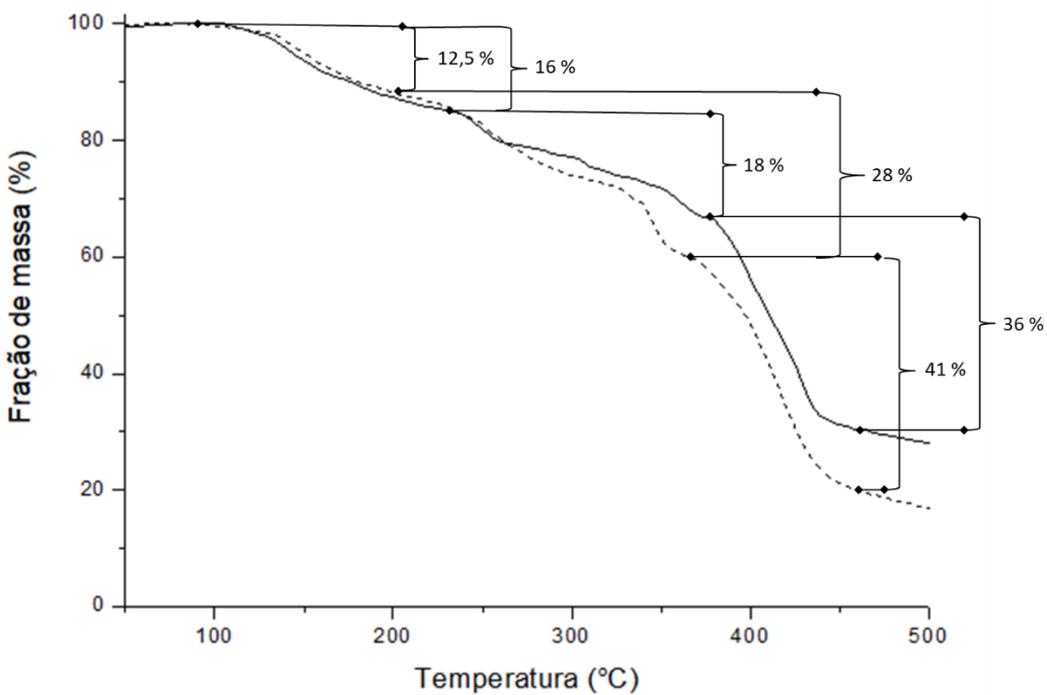
Para os copolímeros, uma perda de massa de 16 % para o pAA₃₁₉-*b*-Am₉₅₉ e de 12,5 % para o pAA₃₁₉-*b*-Am₅₇₇ relativa à umidade pode ser observada na figura 31. Os demais eventos estão associados as degradações térmicas dos copolímeros.

Figura 30 - Curva de decomposição térmica: pAm-CTA (linha cheia) e pAA-CTA (linha tracejada).



Fonte: Autoria própria.

Figura 31 - Curva de decomposição térmica: pAA₃₁₉-b-Am₉₅₉ (linha cheia) e pAA₃₁₉-b-Am₅₇₇ (linha tracejada).



Fonte: Autoria própria.

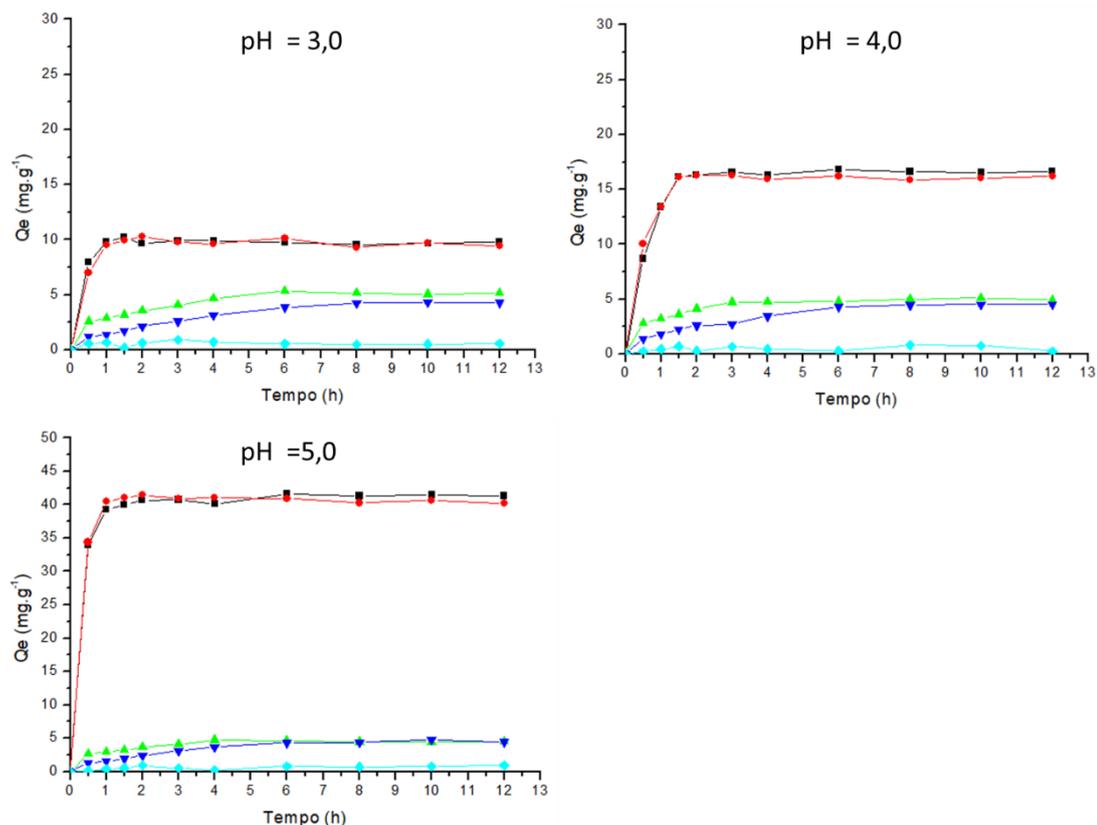
Todos esses valores de perda de massa relativos a temperaturas inferiores a 200 °C foram descontados nos seguintes ensaios de captação realizados no presente trabalho, bem como, os valores de perda de massa relativos ao DMSO foram somados a perda por umidade e descontados também dos materiais em que esse solvente foi usado durante a síntese.

6.2 Estudo da ligação aos cátions Cu (II), Cd (II) e Ni (II)

6.2.1 Cinética de captação: Cu (II), Cd (II) e Ni (II)

A figura 32 apresenta o gráfico da captação de cobre (concentração inicial de 1 mmol.L⁻¹) em função do tempo pelos seguintes homopolímeros: pAA, pMA, pAm e pDMAEMA, nos pHs: 3,0, 4,0 e 5,0. O ensaio de captação para a polimetacrilamida (pMAm) usando membranas de diálise não foi possível devido a precipitação do polímero em todas as faixas de pH testadas.

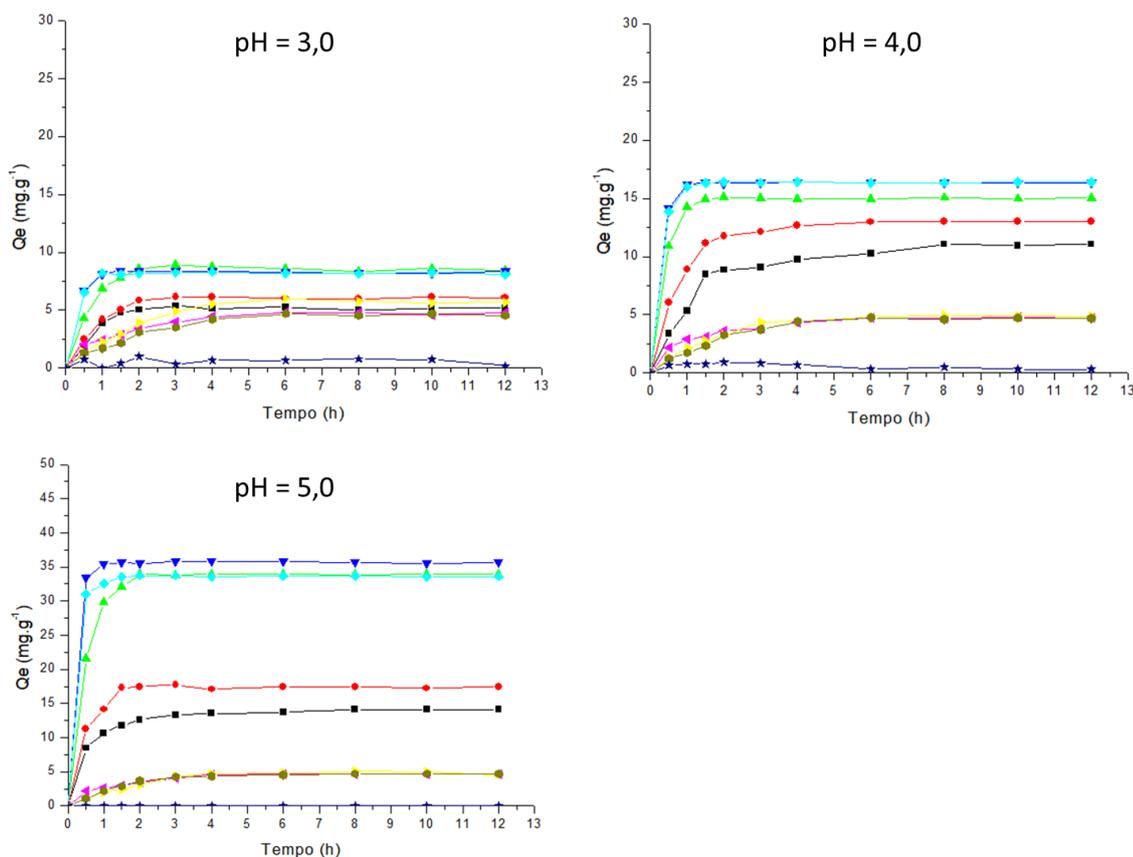
Figura 32 - Cinética de captação de cobre: pAA (preto), pMA (vermelho), pAm (verde), pDMAEMA (azul escuro) e branco (azul claro).



Fonte: Autoria própria.

As figuras 33 e 34 mostram, respectivamente, os gráficos de captação para o cádmio e níquel em função do tempo para todos os polímeros sintetizados via PRL e RAFT em concentração inicial de 1 mmol.L^{-1} nos pHs: 3,0, 4,0 e 5,0.

Figura 33 - Cinética de captação de cádmio: pAA via PRL (azul escuro), pMA (azul claro), pAm via PRL (rosa), pDMAEMA (marrom), pAA via RAFT (verde), pAm via RAFT (amarelo), pAA₃₁₉-b-Am₉₅₉ (preto), pAA₃₁₉-b-Am₅₇₇ (vermelho) e branco (roxo).

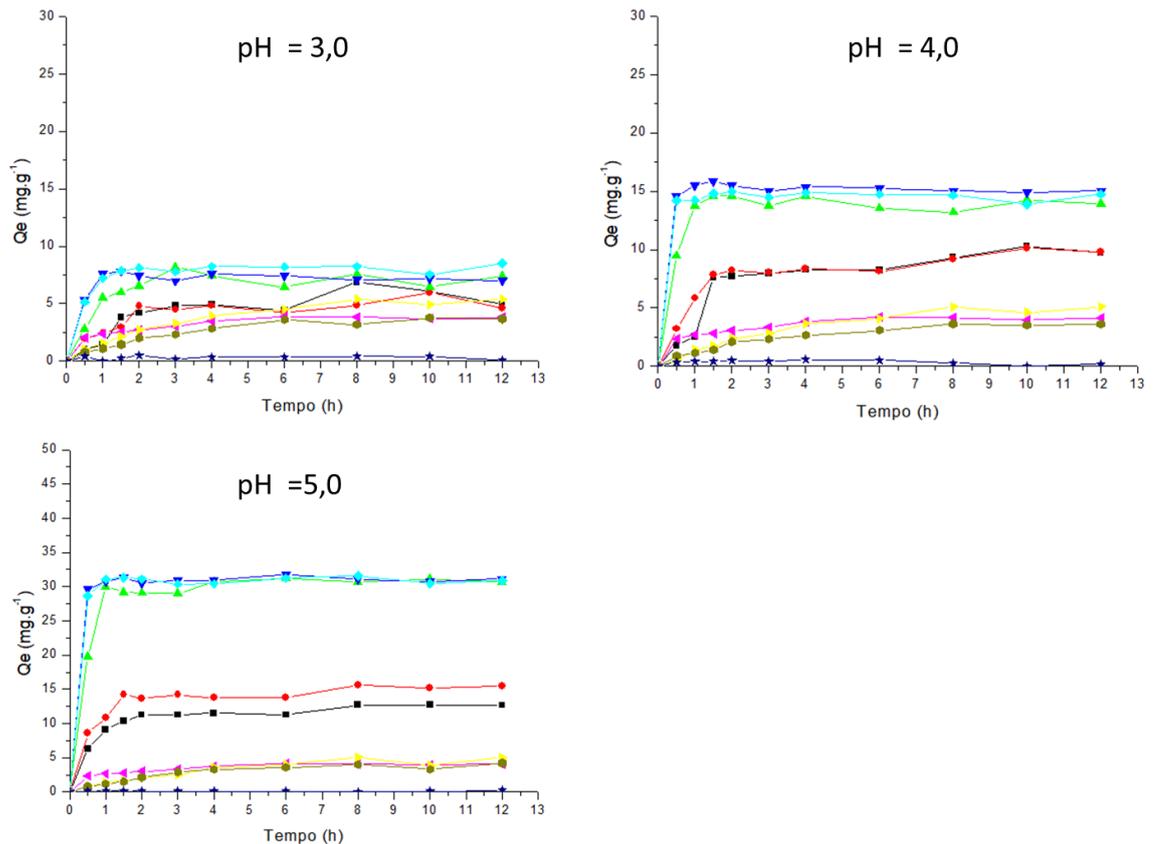


Fonte: Autoria própria.

Em todos os gráficos é possível observar um padrão de comportamento similar na velocidade de saturação dos sítios livres nos polímeros de acordo com cada pH estudado. Uma captação inicial mais acelerada entre 0 e 3 horas de ensaio seguida de uma condição de equilíbrio na cinética de captação sendo atingida. O tempo ideal para a estabilidade cinética é o principal parâmetro medido nestes ensaios, a partir dele todos os próximos ensaios serão padronizados com o tempo de ensaio do equilíbrio de saturação dos sítios para cada material de forma a garantir que o máximo de captação seja atingido.

Os valores de Q_e em que os gráficos se estabilizam permitem uma comparação preliminar entre a capacidade de captação de cada material polimérico, particularmente nessa concentração de metal (1 mmol.L^{-1}).

Figura 34 - Cinética de captação de níquel: pAA via PRL (azul escuro), pMA (azul claro), pAm via PRL (rosa), pDMAEMA (marrom), pAA via RAFT (verde), pAm via RAFT (amarelo), pAA₃₁₉-b-Am₉₅₉ (preto), pAA₃₁₉-b-Am₅₇₇ (vermelho) e branco (roxo).



Fonte: Autoria própria.

Os poliácidos são os que apresentaram os valores mais altos de cátion captado quando o equilíbrio é atingido, isso acontece com o cobre, o cádmio e o níquel. É possível observar que para os poliácidos em valores de pH acima do seu respectivo pK_a (4,35 para o pAA e 4,86 para o pMA) a proporção de captação de cátion no equilíbrio por grama de polímero (Q_e) aumenta para todos os cátions estudados o que já era esperado devido à desprotonação dos grupos carboxila tornando a interação cátion-polímero muito mais intensa em $\text{pH} = 5,0$ e também aumentando o total de sítios de captação (MIDYA *et al.*, 2019; IBARRA-MONTAÑO *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2002).

No caso dos demais homopolímeros, as poliamidas e pDMAEMA foi observado um padrão de comportamento cinético muito parecido, o que pode estar relacionado a uma interação semelhante do ponto de vista energético para esses grupos funcionais: amidas e aminas.

Os copolímeros apresentaram valores intermediários de captação de cátions quando comparados aos homopolímeros de seus respectivos grupos funcionais em cada bloco (menor que dos poliácidos e maior que das poliamidas). Um pequeno aumento da captação de cátion parece ter ocorrido entre 3-8 h de ensaio cinético para todos os cátions, o que pode estar relacionado a uma primeira interação dos blocos de ácido (mais intensa) e uma tardia interação dos blocos de amida (mais fraca), ou qualquer outro evento de captação com uma cinética muito mais lenta.

Com relação ao tempo ideal para confecção das isotermas de adsorção, para os poliácidos a partir de 3 horas de ensaio o comportamento tendeu a uma estabilidade na cinética da reação em todos os pHs, sendo estabelecido esse tempo como ideal. No caso dos demais homopolímeros, poliamidas e pDMAEMA foi observado em todos os pHs ensaiados um padrão de comportamento com maior estabilidade cinética após 8 horas de ensaio. Para os copolímeros foi também considerado o tempo de 8 horas como ideal para confecção das isotermas de adsorção.

Cabe ressaltar também que quando comparados os valores de captação ao longo do tempo para os homopolímeros de mesmo grupo funcional obtidos via PRL e RAFT (pAA e pAm) os polímeros obtidos via PRL parecem entrar em equilíbrio de saturação mais rapidamente que os via RAFT, isso pode ser explicado pela diferença de massa molar desses materiais.

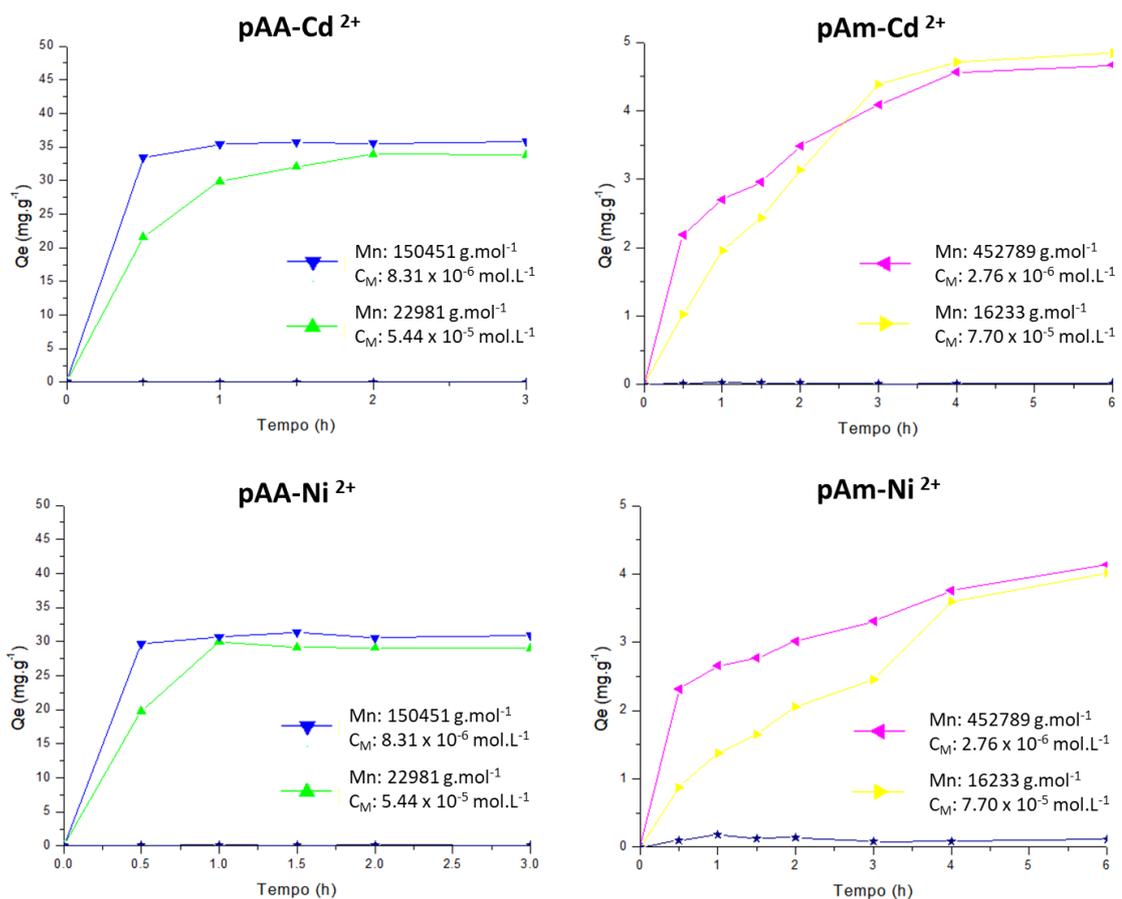
A figura 35 apresenta uma diferença de aceleração observada para esses materiais com os seus respectivos pesos moleculares numéricos (M_n) e concentrações molares no interior da membrana de diálise (C_M).

Como a quantidade de solução polimérica em cada membrana de diálise foi a mesma em volume para todos os materiais, sendo calculado a concentração de polímero no interior de cada membrana com base apenas na massa pesada em gramas de cada polímero, a concentração molar no interior de cada membrana irá variar se houver diferença de peso molecular para um mesmo material. Portanto, quanto maior for o peso molecular do polímero, menor será sua concentração molar no interior da membrana, e, conseqüentemente, maior será a diferença de pressão

osmótica entre a solução polimérica no interior da membrana e a solução rica em cátions externa a membrana (PAKDEL; PEIGHAMBARDOUST, 2018).

Como toda cinética do processo é regida apenas pela diferença de concentração entre essas duas soluções: interna (solução polimérica tamponada) e externa (solução de cátions tamponada) a membrana, além da interação entre os grupos funcionais dos polímeros e os cátions, a diferença de pressão atuará também como uma das forças motrizes que levam à penetração da solução rica em cátions no interior da membrana até que a diferença de pressão seja zero influenciando diretamente na velocidade da livre passagem de cátions durante a diálise (PAKDEL; PEIGHAMBARDOUST, 2018).

Figura 35 - Ensaio cinético comparativo de dois homopolímeros com variação no peso molecular: pAA (azul escuro via PRL e verde via RAFT) e pAm (rosa via PRL e amarelo via RAFT) em pH = 5,0.



Fonte: Autoria própria.

Em todos os ensaios cinéticos realizados, independentemente do pH ou do cátion captado, os materiais de maior peso molecular obtidos via PRL apresentaram

uma cinética de adsorção mais rápida no início do processo de diálise quando comparados a seus respectivos homônimos via RAFT. A diferença de concentração molar chegou a ser de até uma ordem de grandeza menor entre eles, o que aumenta significativamente a diferença de pressão osmótica no sistema como um todo e explica essa maior aceleração no início da curva cinética que foi observada para os materiais de maior peso molecular.

Portanto, o peso molecular não parece influenciar diretamente na capacidade de captação dos materiais em si, apenas na cinética, haja vista que ambos os materiais chegaram à condição de equilíbrio com valores quase iguais de Q_e , como observado nos gráficos anteriores, no entanto, essa discussão, bem como a seletividade dos materiais com relação aos diferentes cátions serão analisadas com maior detalhe nas próximas seções a partir dos parâmetros obtidos nas isotermas de adsorção de cada material.

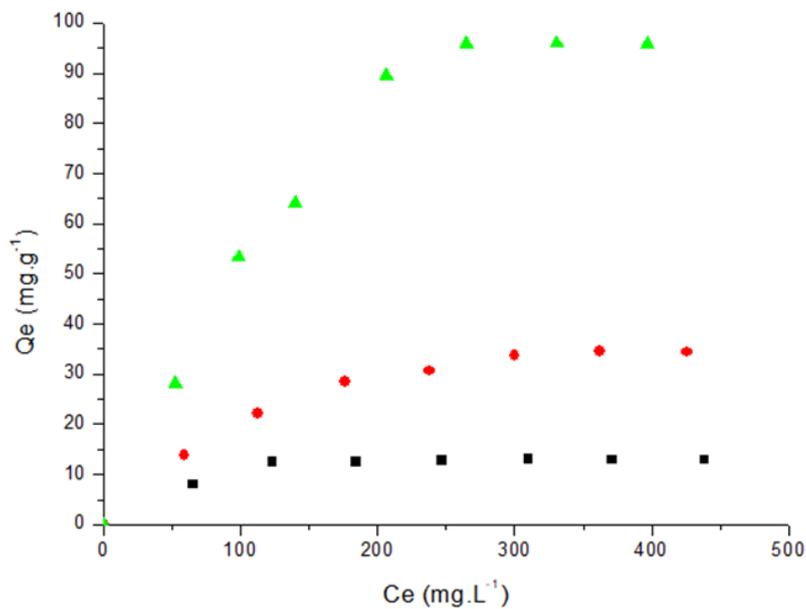
6.2.2 Estudo da quantidade de Cu(II) removido

Com o objetivo de avaliar a capacidade de captação de cátions de Cu (II) dos polímeros sintetizados e entender os mecanismos de adsorção foram realizados ensaios de captação variando a concentração molar de cada polímero e a partir dos valores de captação no equilíbrio (Q_e) as isotermas de adsorção foram confeccionadas. Os valores de máxima captação para todos os materiais testados com o cátion de cobre bem como os parâmetros obtidos por cada linearização com os respectivos coeficientes de correlação serão apresentados no final dessa seção na tabela 3. Para o cátion Cu (II) foram avaliados apenas os homopolímeros pAA, pMA, pAm e pDMAEMA.

6.2.2.1 Isotermas de adsorção do pAA

A figura 36 mostra a quantidade de Cu(II) captado por quantidade de pAA solúvel em função da concentração do metal em equilíbrio (mg.L^{-1}) nos pHs 3,0, 4,0 e 5,0.

Figura 36 – Isoterma de captação de Cu(II) do pAA (T:25-26 °C): pH = 3,0 (quadrado), pH = 4,0 (círculo) e pH = 5,0 (triângulo).

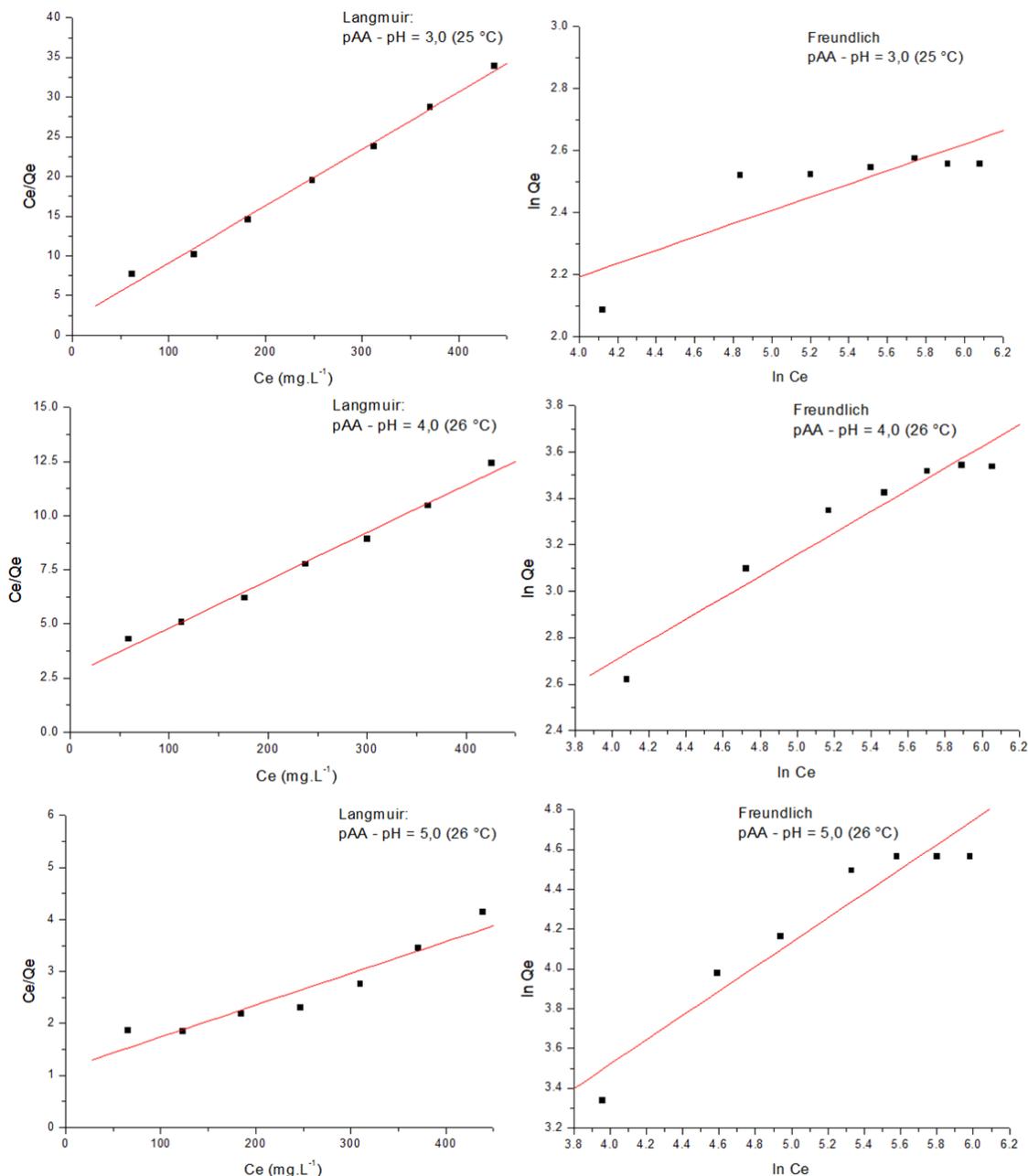


Fonte: Autoria própria.

É possível observar que, em pH = 5,0, o pAA apresenta uma captação muito maior em termos de quantidade de Cu (II) removido devido à desprotonação da carboxila. As isotermas linearizadas segundo o modelo de Langmuir e Freundlich para este material nos diferentes pHs ensaiados estão representadas na figura 37.

Apenas observando os dois modelos de linearização já é possível verificar que o modelo de Langmuir parece descrever melhor o comportamento do material nos pHs 3,0 e 4,0, indicando que a adsorção ocorre preferencialmente em monocamada nessas condições (TOMIDA *et al.*, 2001; FOO; HAMEED, 2010; COELHO *et al.*, 2014).

Figura 37 – Isotermas linearizadas de adsorção de Cu(II) para o pAA.



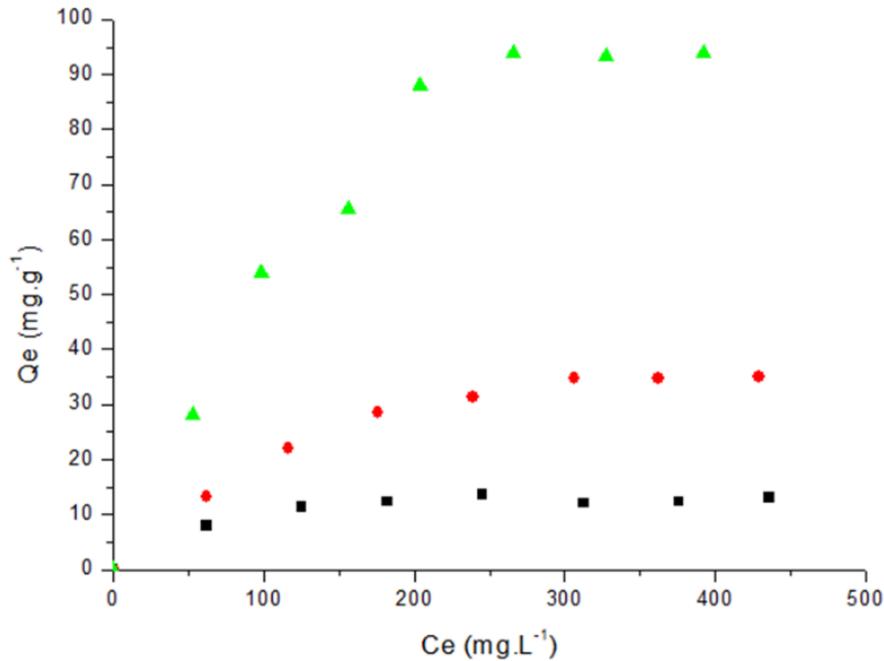
Fonte: Autoria própria.

6.2.2.2 Isotermas de adsorção do pMA

Para o pMA, é possível verificar na figura 38 o comportamento da captação de Cu(II) em função da concentração do metal em equilíbrio (mg.L^{-1}) nos pHs 3,0, 4,0 e 5,0 e as isotermas linearizadas do material em cada pH analisado estão representadas na figura 39. Em pH = 5,0 o pMA apresentou também valores de

captação bem maiores em termos de quantidade de Cu (II) removido, devido à desprotonação da carboxila.

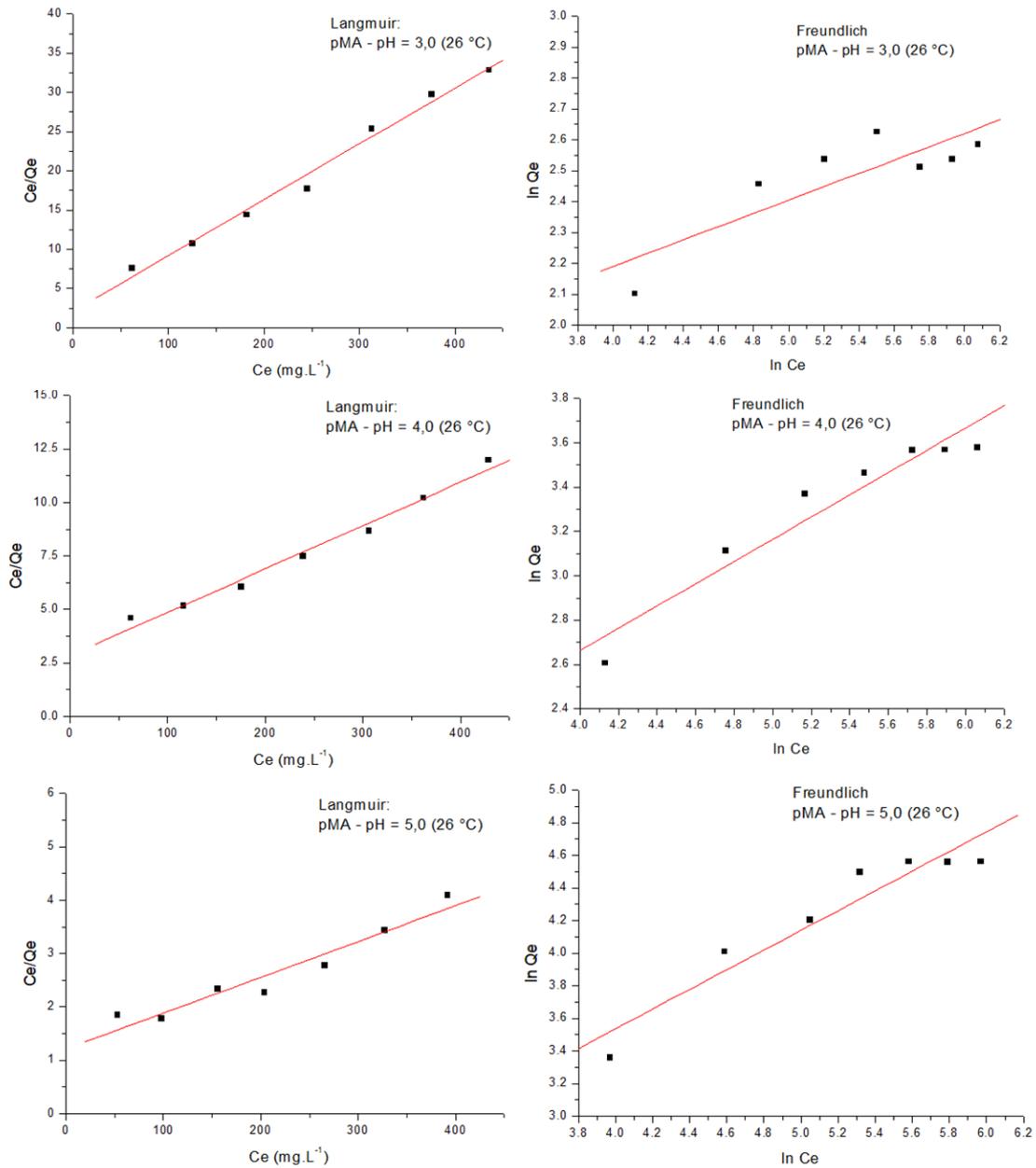
Figura 38 – Isoterma de captação de Cu(II) do pMA em (T: 26 °C): pH = 3,0 (quadrado), pH = 4,0 (círculo) e pH = 5,0 (triângulo).



Fonte: Autoria própria.

Comparando-se as duas linearizações, pode ser verificado que, assim como o pAA, o modelo de Langmuir parece descrever melhor o comportamento do material, em pHs 3,0 e 4,0. Em pH = 5,0 pode começar a existir uma heterogeneidade energética na adsorção, devido a prováveis diferentes níveis de energia nas interações entre adsorvente-adsorvato oriundo da desprotonação da carboxila, como apontam alguns autores, o que explicaria o modelo de Langmuir ter um ajuste menos preciso a curva que nos outros pHs, no entanto, o modelo de Freundlich não parece variar para todas as faixas de pH estudada, apresentando sempre um ajuste pior (WONG *et al.*, 2016; TOMIDA *et al.*, 2001).

Figura 39 - Isotermas linearizadas de adsorção de Cu(II) para o pMA.

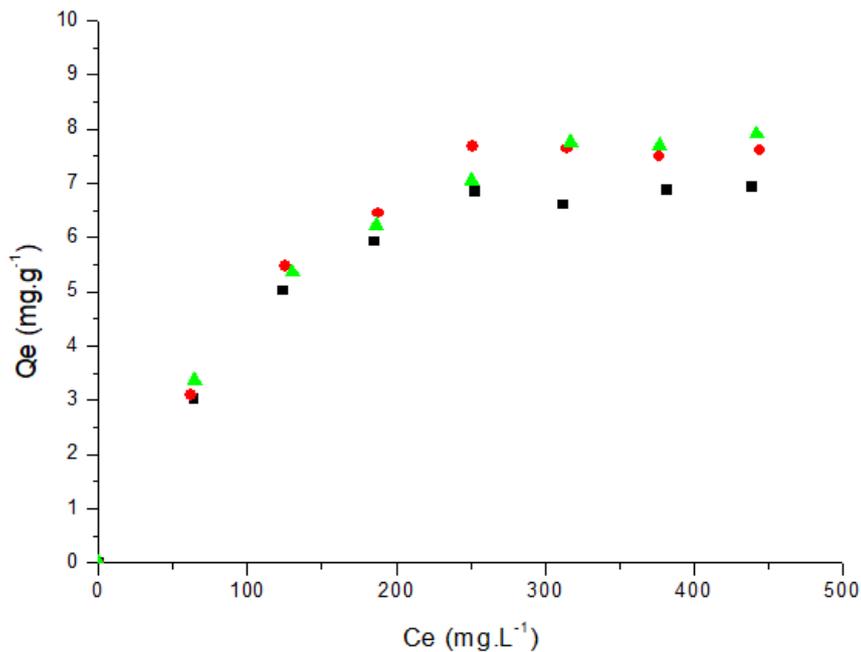


Fonte: Autoria própria.

6.2.2.3 Isotermas de adsorção do pAm

A figura 40 mostra a retenção de Cu(II) quando em contato com o pAm solúvel em função da concentração do metal em equilíbrio (mg.L^{-1}) nos pHs 3,0, 4,0 e 5,0. O pAm apresentou valores de captação muito semelhantes nos diferentes pHs, indicando uma mesma capacidade de captação em termos de quantidade de Cu (II) removido. A capacidade de captação também é bem menor quando comparado aos poliácidos devido ao grupo funcional não apresentar carga negativa nessa faixa de pH.

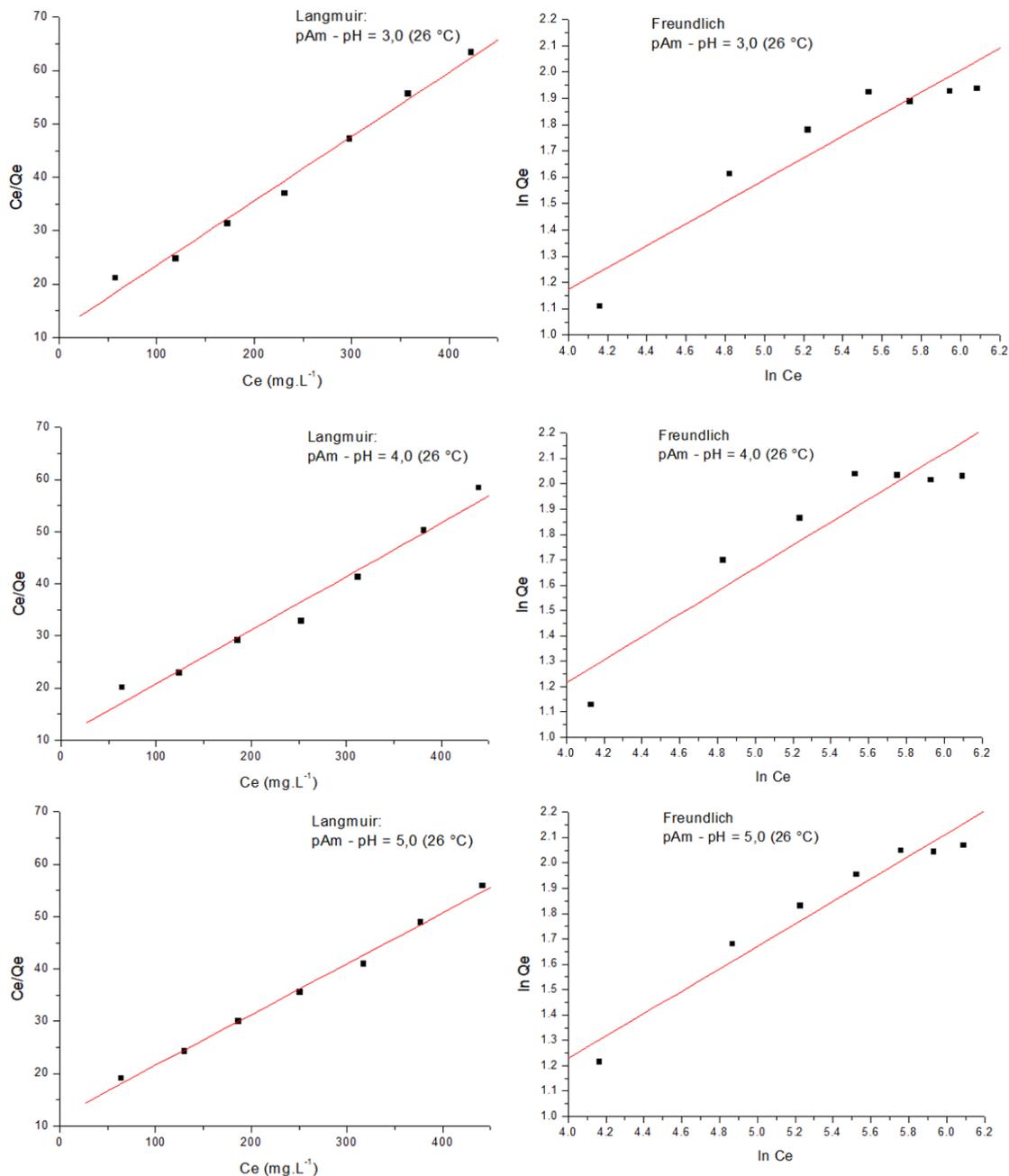
Figura 40 – Isoterma de captação de Cu(II) do pAm em temperatura de 26 °C: pH = 3,0 (quadrado), pH = 4,0 (círculo) e pH = 5,0 (triângulo).



Fonte: Autoria própria.

As isotermas linearizadas para este material em cada pH estão representadas na figura 41. Comparando-se os dois modelos pode ser verificado, ao menos visualmente, que o modelo de Langmuir descreve melhor o comportamento do material em todos os pHs.

Figura 41 - Isotermas linearizadas de adsorção de Cu(II) para o pAm.

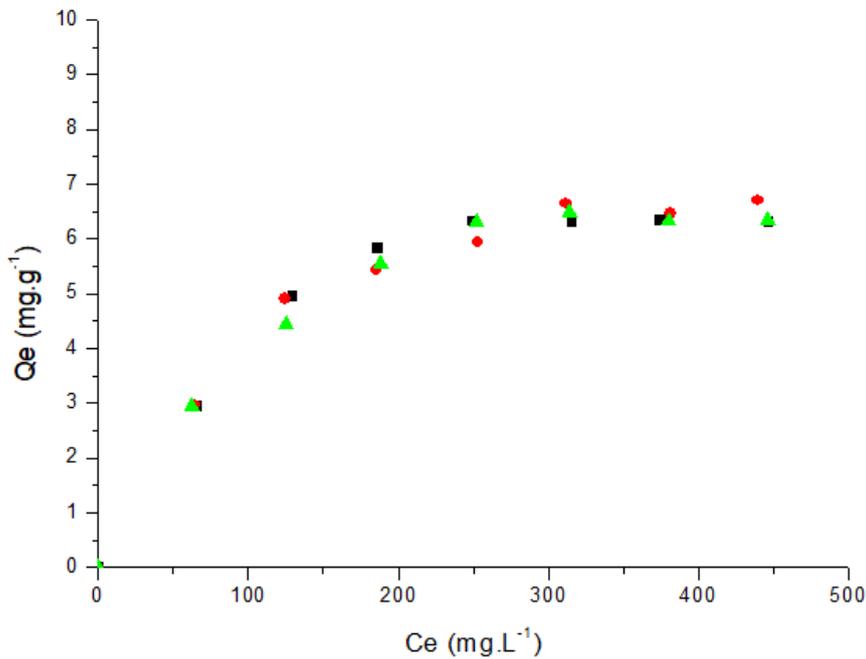


Fonte: Autoria própria.

6.2.2.4 Isotermas de adsorção do pDMAEMA.

Para o pDMAEMA, é possível verificar na figura 42 a retenção de Cu(II) quando em contato com o polímero solúvel em função da concentração do metal em equilíbrio (mg.L^{-1}) nos pHs 3,0, 4,0 e 5,0.

Figura 42 – Isoterma de captação de Cu(II) do pDMAEMA em temperatura de 25-26 °C: pH = 3,0 (quadrado), pH = 4,0 (círculo) e pH = 5,0 (triângulo).

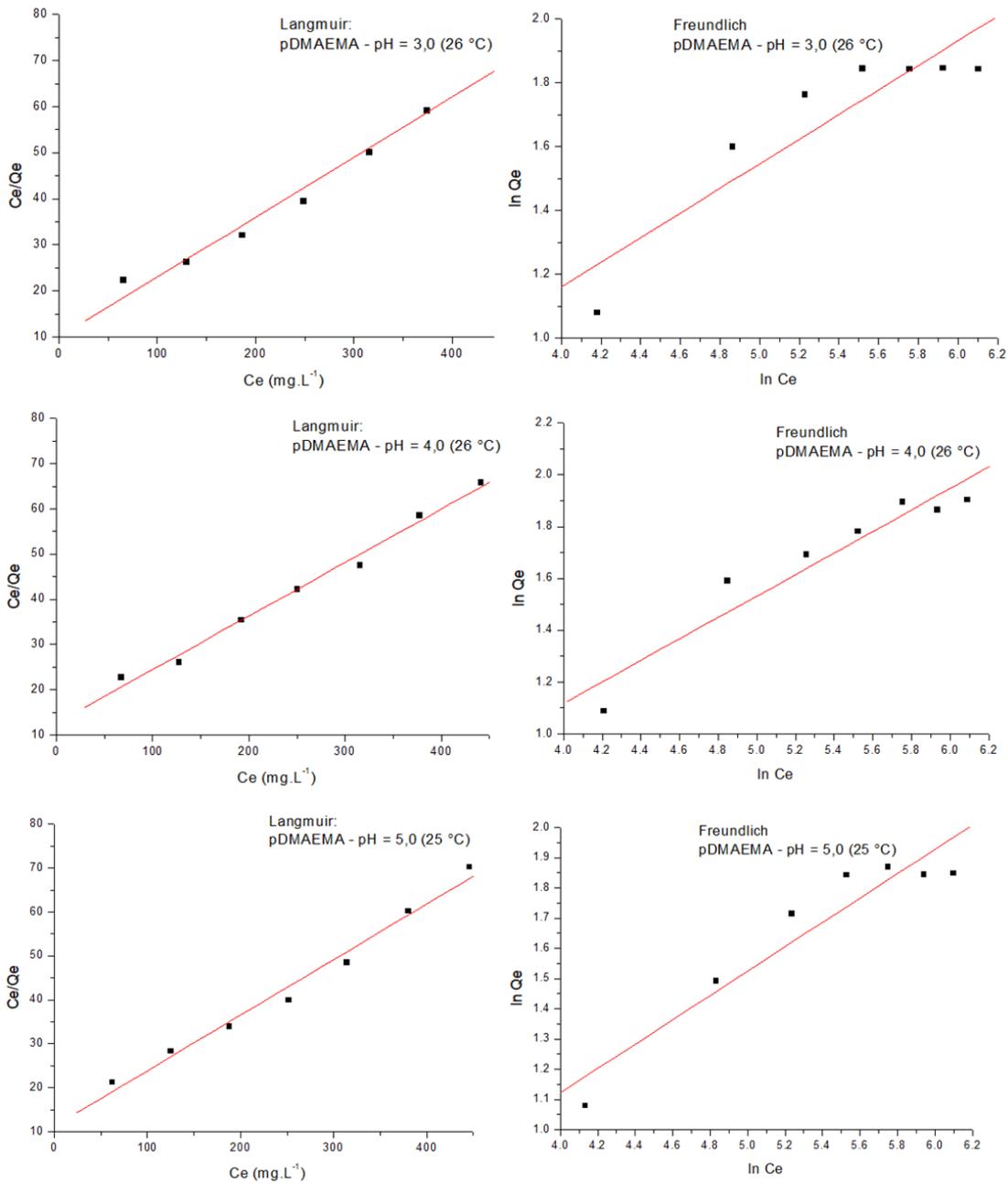


Fonte: Autoria própria.

O pDMAEMA também apresentou valores de captação muito semelhantes nos diferentes pHs, indicando uma mesma capacidade de captação em termos de quantidade de Cu (II) removido. A capacidade de captação também é bem menor quando comparado aos poliácidos devido ao grupo funcional estar na sua forma protonada (carga positiva) nessa faixa de pH.

As isotermas linearizadas do material em cada pH respectivo estão representadas na figura 43. Segundo os modelos de isoterma, o modelo de Langmuir é o que melhor descreve o comportamento do pDMAEMA em todos os pHs analisados.

Figura 43 – Isotermas linearizadas de adsorção de Cu(II) para o pDMAEMA.



Fonte: Autoria própria.

Analisando-se os parâmetros obtidos em todas as linearizações realizadas comprovou-se que o modelo de Langmuir é o que apresenta os melhores valores de coeficiente de correlação, por este motivo o foco da discussão será com relação aos parâmetros de Langmuir.

Tabela 3 – Coeficientes de correlação aplicando-se os modelos linearizados de isothermas de Langmuir e Freundlich para adsorção de cobre com concentração de adsorvente variando de 1 a 7 mmol.L⁻¹.

Polímero	pH	Langmuir	Freundlich
		R	R
pAA	3,0	0,9970	0,8383
	4,0	0,9949	0,9665
	5,0	0,9534	0,9488
pMA	3,0	0,9940	0,8473
	4,0	0,9912	0,9628
	5,0	0,9653	0,9561
pAm	3,0	0,9943	0,9407
	4,0	0,9863	0,9362
	5,0	0,9972	0,9745
pDMAEMA	3,0	0,9904	0,9136
	4,0	0,9948	0,9551
	5,0	0,9916	0,9502

Fonte: Autoria própria.

Como já observado os poliácidos possuem os maiores valores de máxima captação por grama de polímero (Q_m) tanto em pH = 5,0 (com valores de 163,3 e 148,8 mg.g⁻¹) devido a desprotonação da carboxila, como também nos outros dois pHs estudados (com valores entre 10-50 mg.g⁻¹). Nos pHs 3,0 e 4,0 o aumento de Q_m pode ser explicado pelo aumento do número de sítios de ligação ao longo de toda a extensão da cadeia polimérica conforme o pH se aproxima dos valores de pKa dos respectivos poliácidos (acima de 4,0) (MIDYA *et al.*, 2019; IBARRA-MONTAÑO *et al.*, 2015; LI *et al.*, 2002).

A poliácridamida parece apresentar um pequeno aumento nos valores de Q_m conforme o pH aumenta, levando-se em consideração os erros relativos ao modelo de linearização (tabela 4), o que pode ser explicado também pela redução da repulsão eletrostática entre os cátions e a forma protonada do seu grupo funcional, permitindo uma interação fraca com os elétrons livres da carbonila ao longo de toda a cadeia polimérica (SUTIRMAN *et al.*, 2018).

Tabela 4 - Parâmetros das isotermas de Langmuir considerando-se os erros relativos ao modelo matemático.

Polímero	pH	Isoterma de Langmuir	
		Q_m (mg.g ⁻¹)	K_L (L.mg ⁻¹)
pAA	3,0	13,9 ± 0,5	36,4 .10 ⁻³ ± 14,5 .10 ⁻³
	4,0	45,6 ± 2,1	8,4 .10 ⁻³ ± 0,8 .10 ⁻³
	5,0	163,4 ± 23,6	5,4 .10 ⁻³ ± 1,2 .10 ⁻³
pMA	3,0	14,0 ± 0,7	34,7 .10 ⁻³ ± 21,4 .10 ⁻³
	4,0	49,3 ± 2,9	7,2 .10 ⁻³ ± 0,8 .10 ⁻³
	5,0	148,8 ± 18,3	5,6 .10 ⁻³ ± 0,9 .10 ⁻³
pAm	3,0	8,3 ± 0,4	10,5 .10 ⁻³ ± 1,4 .10 ⁻³
	4,0	9,8 ± 0,7	9,4 .10 ⁻³ ± 1,9 .10 ⁻³
	5,0	11,6 ± 1,2	6,0 .10 ⁻³ ± 1,1 .10 ⁻³
pDMAEMA	3,0	7,7 ± 0,5	13,2 .10 ⁻³ ± 3,2 .10 ⁻³
	4,0	8,4 ± 0,4	9,4 .10 ⁻³ ± 1,1 .10 ⁻³
	5,0	7,9 ± 0,5	11,2 .10 ⁻³ ± 2,2 .10 ⁻³

Fonte: Autoria própria.

No caso do pDMAEMA também não vemos o efeito do pH influenciar na captação, sendo que os valores são praticamente iguais levando-se em consideração os erros envolvidos nas linearizações. O pKa do pDMAEMA, recentemente determinada, é calculado por volta de 6. Sendo assim, nos três pHs testados o polímero se encontra predominantemente com carga positiva, o que explica a invariância dos valores da isoterma com o pH.

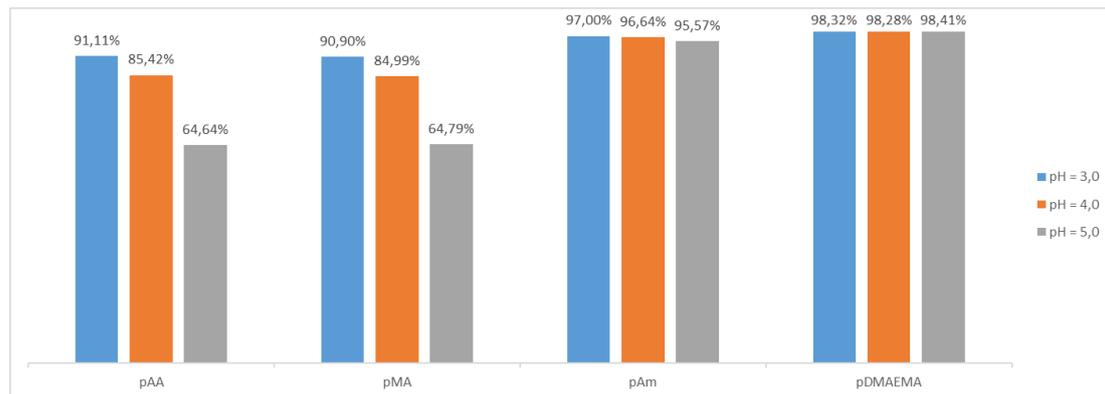
Os valores de K_L são bem próximos dos respectivos erros relativos à linearização, em particular nos poliácidos em pH = 3,0. Os valores correspondem a concentração de metal em que 50% dos sítios de ligação estão ocupados, portanto, quanto menor o valor maior a afinidade aparente dos sítios. O que se pode inferir a partir desses valores com relação a natureza da adsorção seria com base no fator de separação (Eq. 3) para esses valores obtidos, mesmo considerando os erros, todos os valores de fator de separação calculados ficariam entre 0 e 1 o que por definição significa uma adsorção de natureza favorável ao cátion ao longo de toda

a extensão da cadeia polimérica, mesmo que a captação seja baixa como é caso da poliamida e do pDMAEMA, indicando que apesar da protonação de seus grupos funcionais os dois polímeros são favoráveis a adsorção de cobre nessa faixa de pH entre 3,0 e 5,0 (ZHANG *et al.*, 2013; FOO; HAMEED, 2010).

6.2.3 Estudo de dessorção de Cu(II).

A figura 44 mostra a proporção de Cu (II) que foi recuperado de cada polímero após dessorção com EDTA ($0,025 \text{ mol.L}^{-1}$), os valores são relativos à concentração inicial de cátions presentes em solução tamponada para cada pH estudado. O tempo de dessorção foi o mesmo utilizado para adsorção.

Figura 44 - Percentual de dessorção de Cu (II) dos polímeros em solução de EDTA.



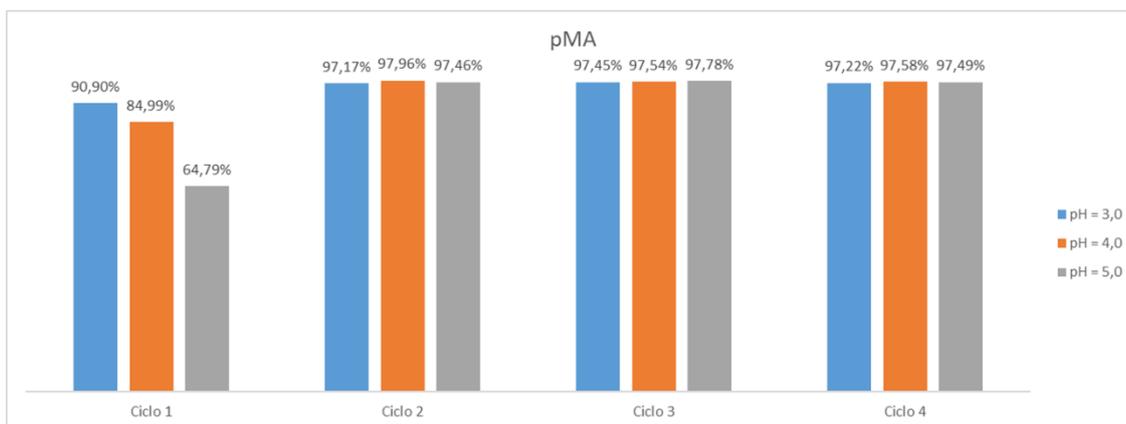
Fonte: Autoria própria.

É possível verificar que para a poliamida e pDMAEMA a dessorção é quase que total com solução de EDTA restando menos de 5 % de cobre nos polímeros após um único ciclo de lavagem com EDTA durante 8 horas. O ácido etilenodiaminotetracético já foi demonstrado como um bom agente de dessorção para materiais poliméricos com capacidade adsortiva, em virtude da sua já comprovada alta capacidade de complexação de metais (CHEN *et al.*, 2019). Em contrapartida o pH do ensaio foi o mesmo dos utilizados na dessorção e os estudos em literatura demonstram que o EDTA tem maior número de grupos funcionais desprotonados para complexação a cátions na faixa de pH acima de 9,0 (CHEN *et al.*, 2019). O que não foi possível devido a uma eventual precipitação do cátion na forma de hidróxidos insolúveis inviabilizando a posterior medição. Como os demais

cátions possuem maior estabilidade dos complexos e não precipitam em água para pHs mais altos os próximos ensaios de dessorção foram testados para o EDTA em solução com presença de NaOH até pH > 9,0.

No entanto, para dessorção dos poliácidos em que ocorre a desprotonação da carboxila há um percentual de 36~37% de cátion ainda ligado aos poliácidos em pH = 5,0, indicando que a interação pelos grupos funcionais nesse pH é tão intensa quanto a interação dos cátions pelo solvente EDTA. Alguns estudos demonstram a alta compactação de complexo com cátions e a carboxila em poliácidos nessa região de pH, o que pode explicar essa competição entre os grupos funcionais desses polímeros e o EDTA em solução (IATRIDI; BOKIAS; KALLITSIS, 2008). Mais ciclos de dessorção para um dos poliácidos foram testados nas mesmas condições de pH dentro e fora da membrana, e demonstrou-se que após o segundo ciclo de dessorção o percentual chegou a valores de 97 % em todos os pHs. Como pode ser verificado na figura 45.

Figura 45 - Percentual de dessorção de Cu (II) do pMA em solução de EDTA após 4 ciclos.



Fonte: Autoria própria.

6.2.4 Estudo da quantidade de Cd (II) removido

Com o objetivo de avaliar a capacidade de captação de cátions de Cd (II) dos polímeros sintetizados e entender os mecanismos de adsorção foram realizados ensaios de captação variando a concentração molar de cada polímero e a partir dos valores de captação no equilíbrio (Q_e) as isotermas de adsorção foram confeccionadas. Os valores de máxima captação para todos os materiais testados com o cátion de cádmio bem como os parâmetros obtidos por cada linearização com

os respectivos coeficientes de correlação serão apresentados no final dessa seção na tabela 5.

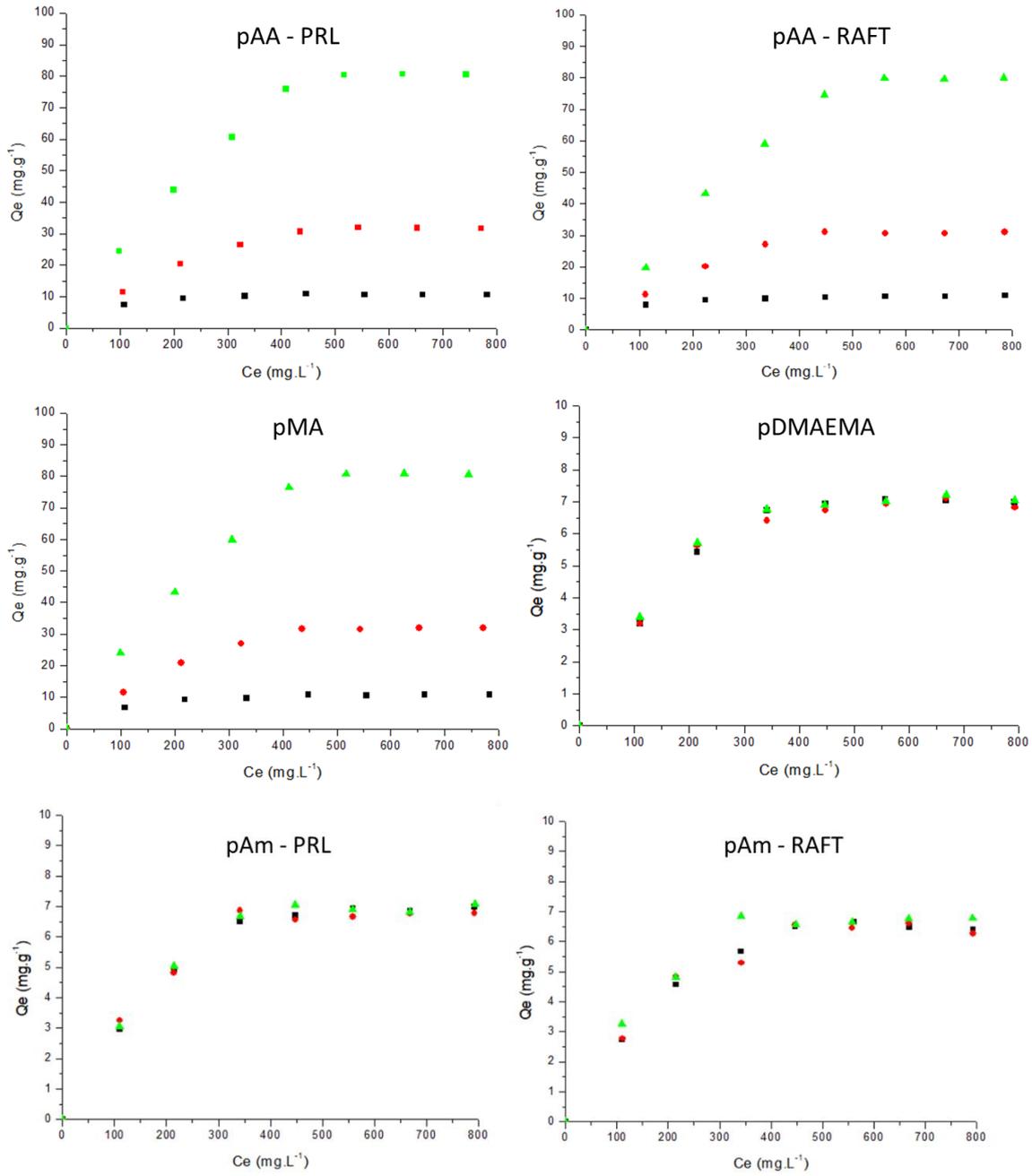
6.2.4.1 Isotermas de adsorção dos homopolímeros.

Para o cátion cádmio foi testada a capacidade de ligação dos seguintes homopolímeros: dois poliácidos acrílicos e duas poliamidas, sintetizados via PRL e via RAFT, poliácido metacrílico e pDMAEMA. A figura 46 mostra a retenção de Cd (II) quando em contato com cada um desses polímeros solúveis em função da concentração do metal em equilíbrio (mg.L^{-1}) nos pHs 3,0, 4,0 e 5,0.

É possível observar que, em $\text{pH} = 5,0$, todos os poliácidos apresentam também uma maior captação em termos de quantidade de Cd (II) removido assim como com o cobre devido a desprotonação da carboxila. O pDMAEMA e as poliamidas apresentaram valores de captação muito semelhantes em termos de quantidade de Cd (II) removido nos diferentes pHs testados, assim como ocorreu com o cobre. A capacidade de captação destes também é baixa por estarem na sua forma protonada nessa faixa de pH (SUTIRMAN *et al.*, 2018).

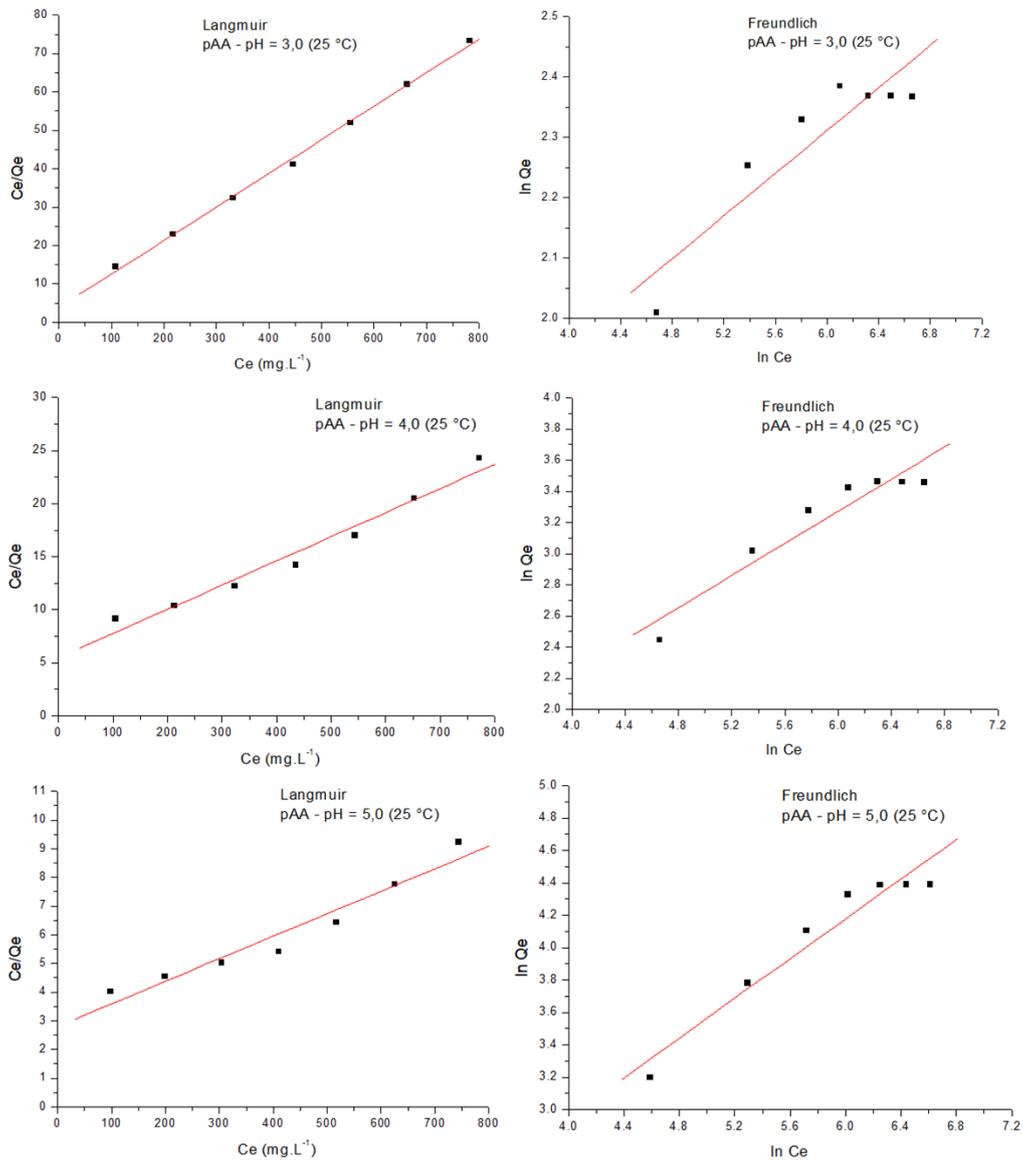
Pela comparação entre os poliácidos e poliamidas de diferentes massas molares pode-se perceber que a influência da massa molar diretamente na capacidade de captação de cátions não existiu, o que já era esperado porque o sistema é baseado na massa adsorvida por grama de polímero (o número de sítios de ligação disponíveis depende da massa total de material e não da massa molecular das cadeias). Como todas as massas pesadas de polímero foram padronizadas para serem as mesmas, ficou mais evidente que a massa molar média apenas alterou a velocidade de captação até o equilíbrio de saturação de sítios ativos na interface de adsorção devido a diferença de pressão osmótica no sistema proposto que foi avaliado na **seção 6.2.1** na página 73. As isotermas linearizadas destes materiais em cada pH respectivo estão representadas nas figuras 47, 48, 49, 50, 51 e 52.

Figura 46 – Isotermas de captação de Cd (II) pelos homopolímeros (T= 25 °C): pH = 3,0 (quadrado), pH = 4,0 (círculo) e pH = 5,0 (triângulo).



Fonte: Autoria própria.

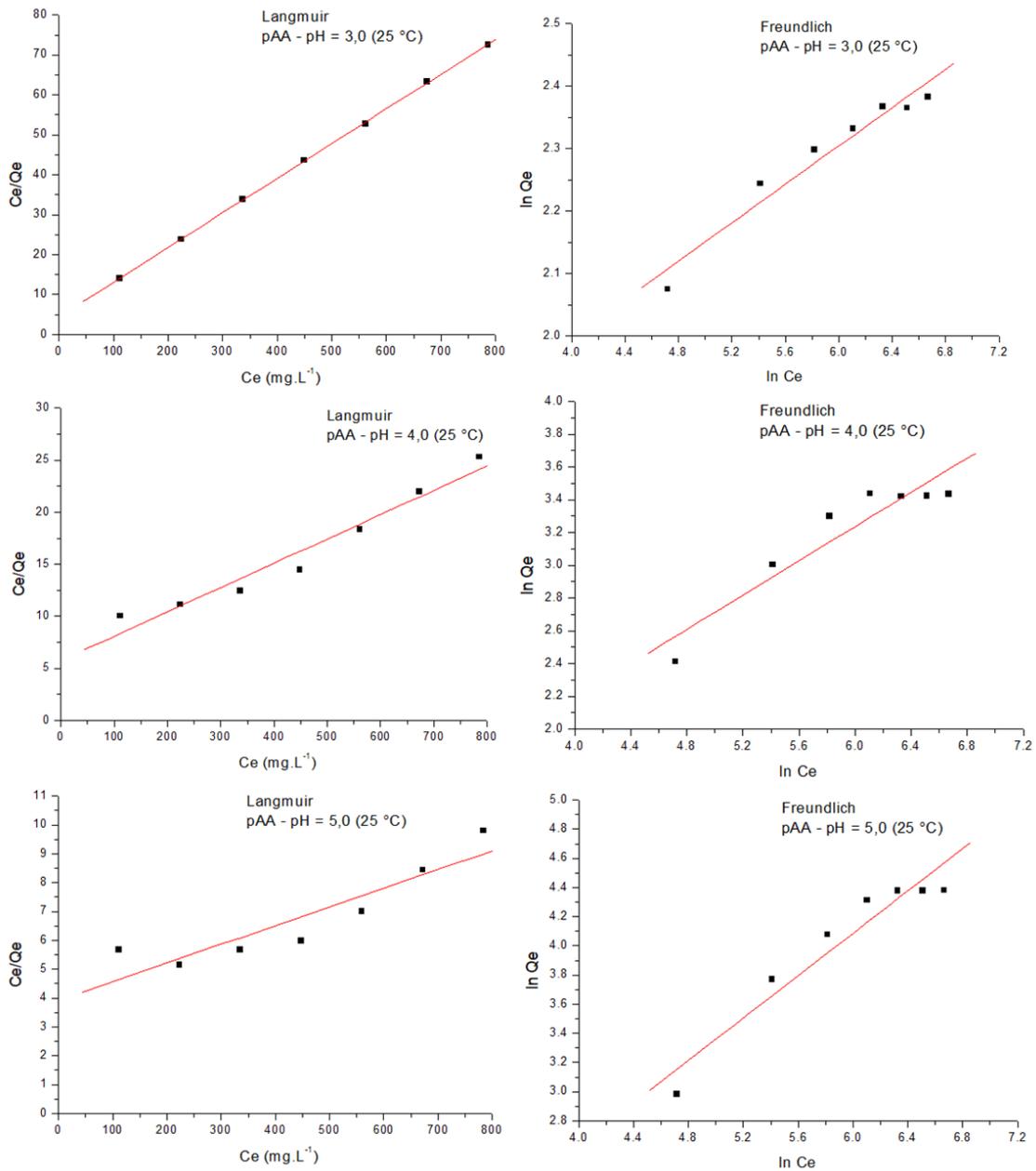
Figura 47 - Isotermas linearizadas de adsorção de Cd (II) para o pAA sintetizado via PRL.



Fonte: Autoria própria.

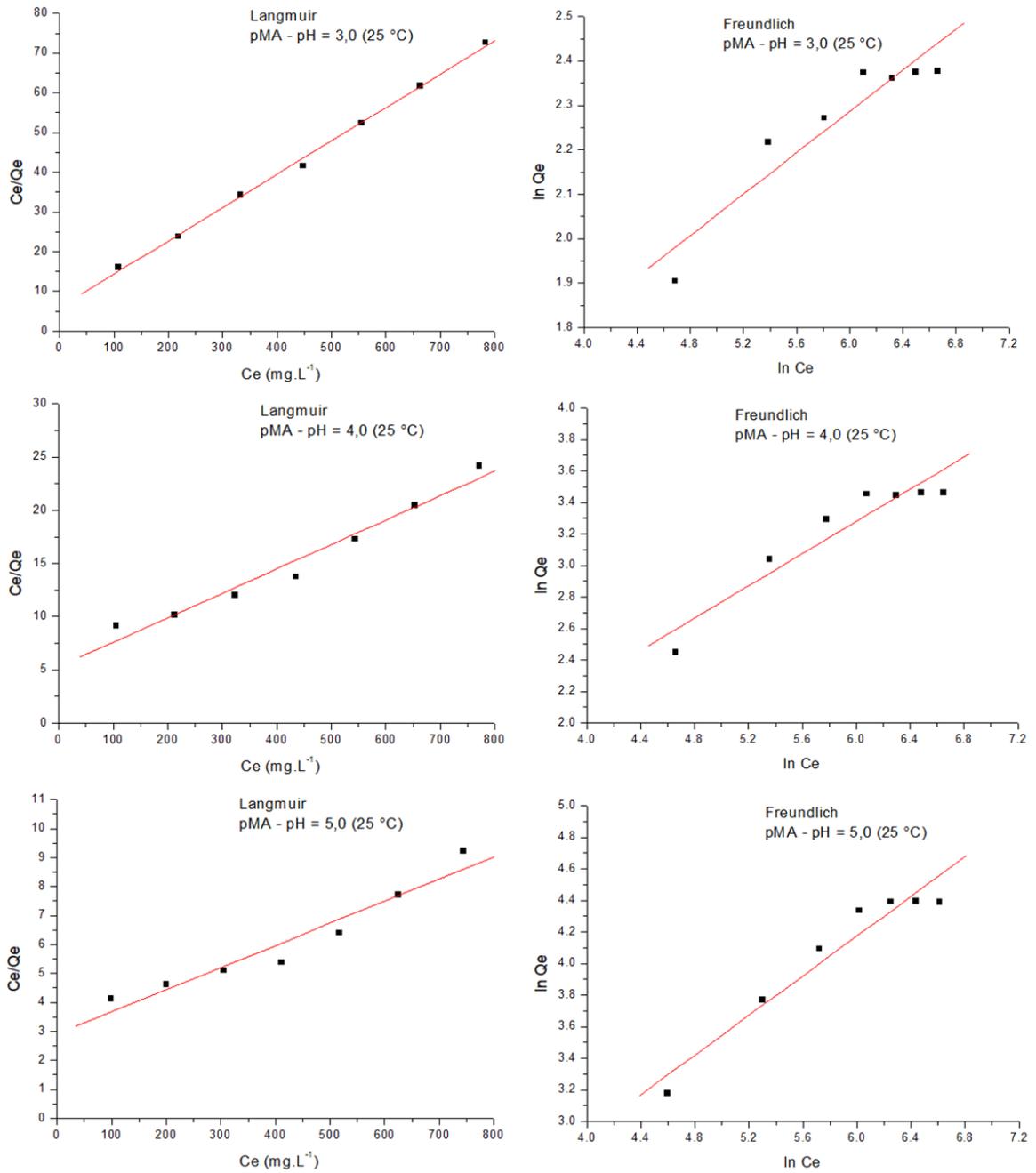
Assim como acontece com o cobre o modelo de Langmuir parece descrever melhor o comportamento de todos os materiais nos três pHs estudado indicando que a adsorção ocorre em monocamada de cátions ao longo de toda a extensão da cadeia polimérica (FOO; HAMEED, 2010).

Figura 48 - Isotermas linearizadas de adsorção de Cd (II) para o pAA sintetizado via RAFT.



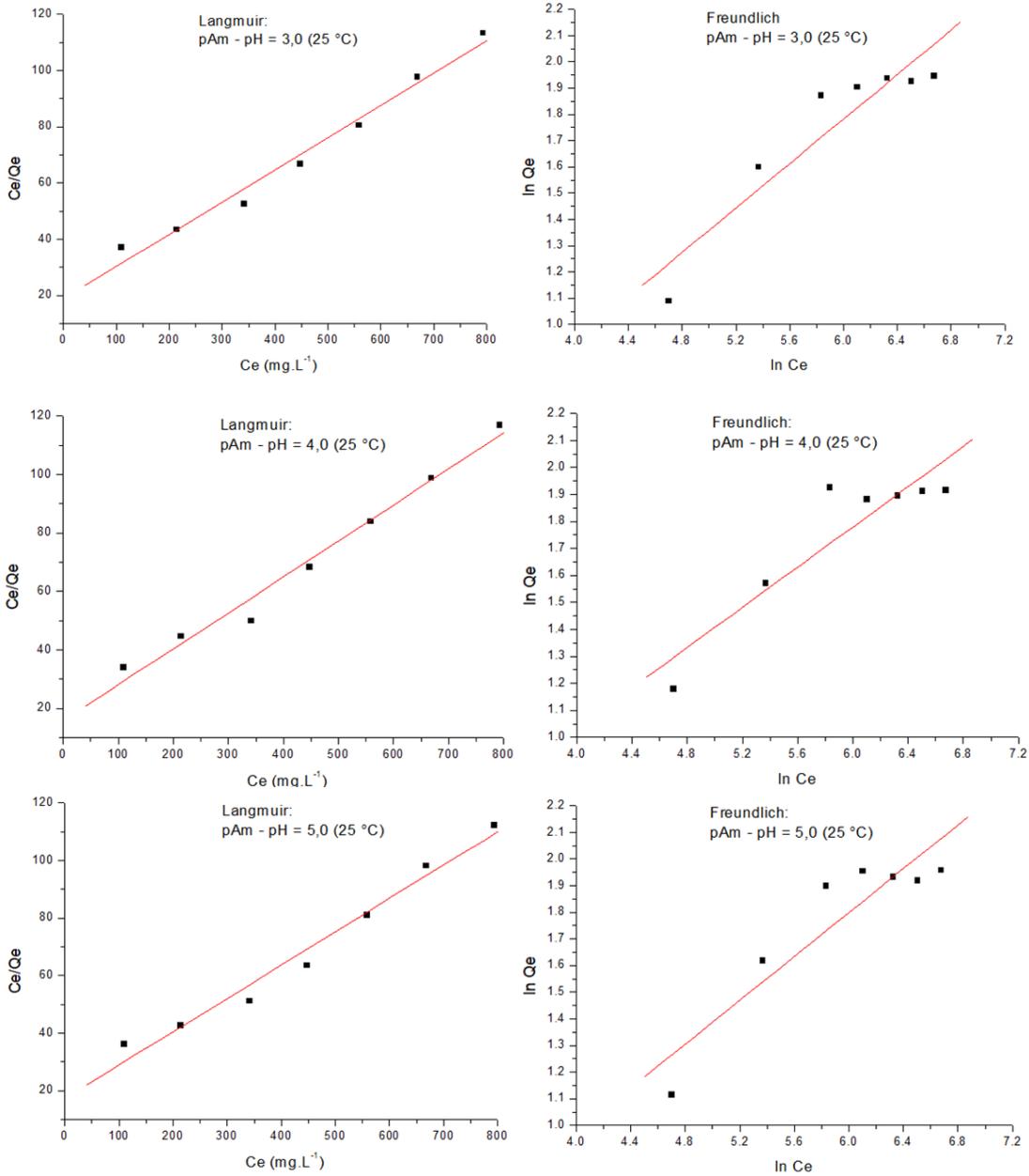
Fonte: Autoria própria.

Figura 49 - Isotermas linearizadas de adsorção de Cd (II) para o pMA.



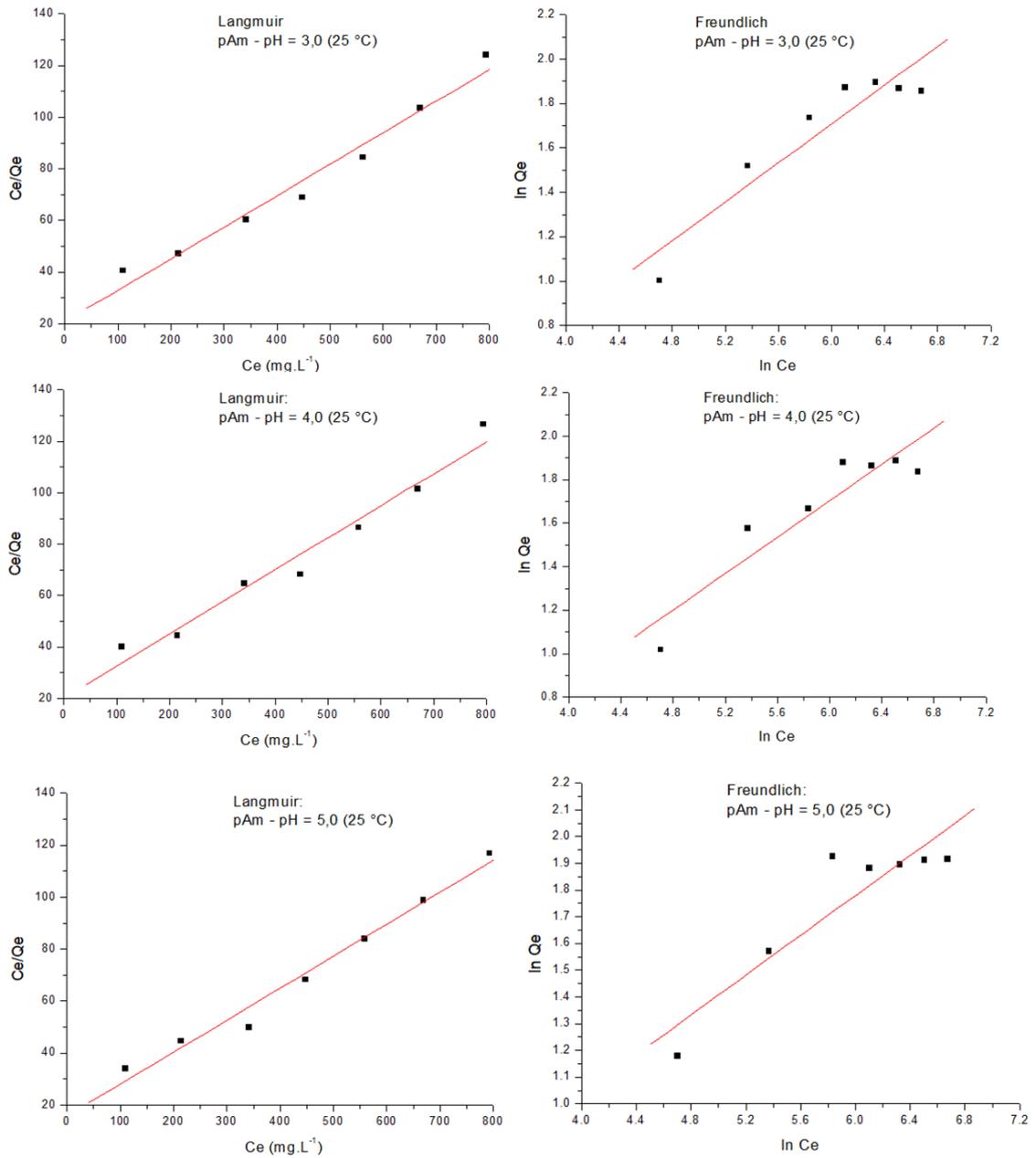
Fonte: Autoria própria.

Figura 50 – Isotermas linearizadas de adsorção de Cd (II) para o pAm sintetizado via PRL.



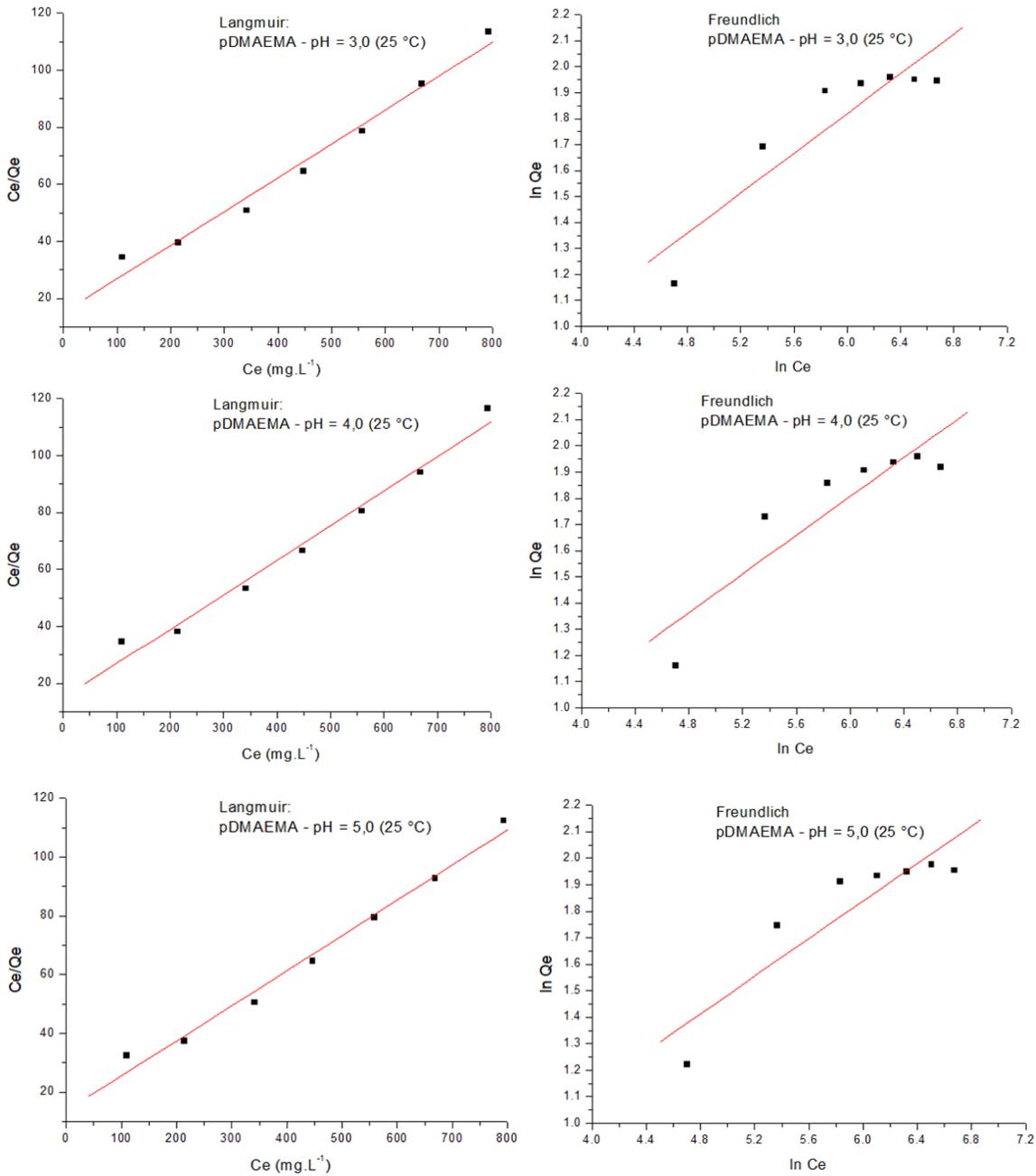
Fonte: Autoria própria.

Figura 51 - Isotermas linearizadas de adsorção de Cd (II) para o pAm sintetizado via RAFT.



Fonte: Autoria própria.

Figura 52 - Isotermas linearizadas de adsorção de Cd(II) para o pDMAEMA.



Fonte: Autoria própria.

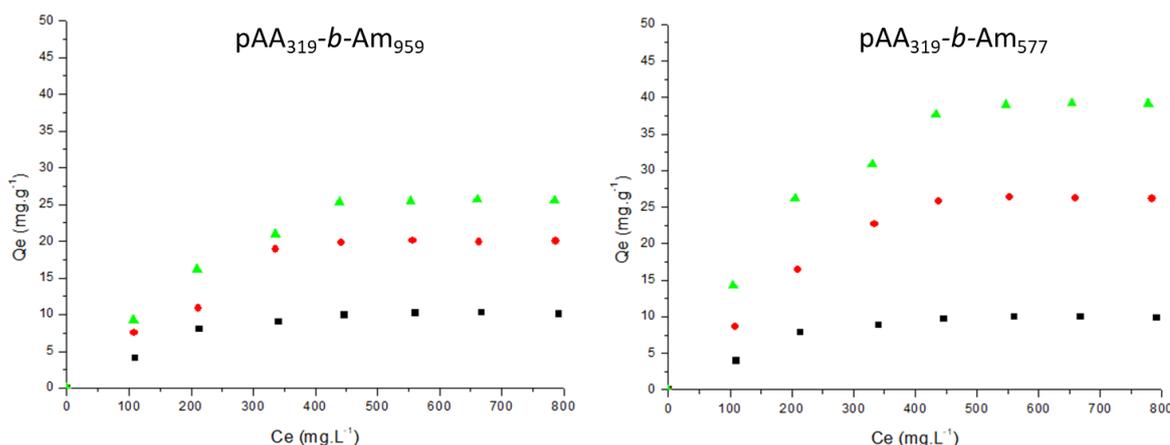
Em particular nos poliácidos, a partir da desprotonação da carboxila o modelo de linearização também apresentou um ajuste menor ao modelo de Langmuir quando comparado aos outros dois pHs, como ocorreu com o cátion cobre. A desprotonação pode alterar o nível de energia das ligações ao cátion tornando a adsorção energeticamente mais heterogênea (TOMIDA *et al.*, 2001).

6.2.4.2 Isotermas de adsorção dos copolímeros.

Para os copolímeros, é possível verificar na figura 53 a retenção de Cd (II) quando em contato com os copolímeros solúveis em função da concentração do metal em equilíbrio (mg.L^{-1}) nos pHs 3,0, 4,0 e 5,0.

O copolímero que possui maior proporção de ácido acrílico demonstra ter maior capacidade de captação de cádmio, principalmente em $\text{pH} = 5,0$, em que a carboxila está desprotonada ao longo das cadeias (WONG *et al.*, 2016; TOMIDA *et al.*, 2001).

Figura 53 – Isoterma de captação de Cd (II) dos copolímeros ($T = 25\text{ }^\circ\text{C}$): $\text{pH} = 3,0$ (quadrado), $\text{pH} = 4,0$ (círculo) e $\text{pH} = 5,0$ (triângulo).

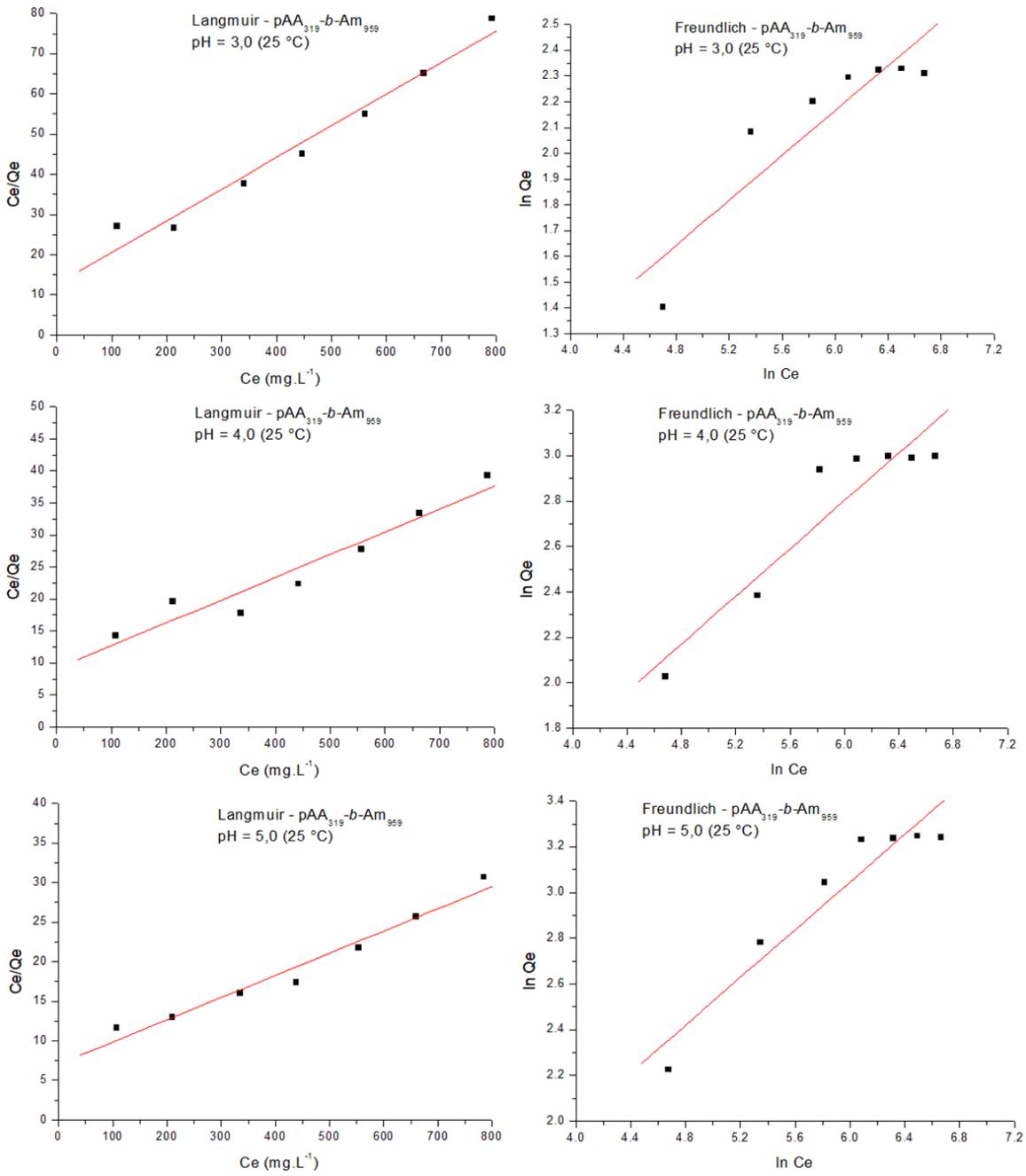


Fonte: Autoria própria.

As isotermas dos copolímeros em cada pH respectivo estão representadas nas figuras 54 e 55.

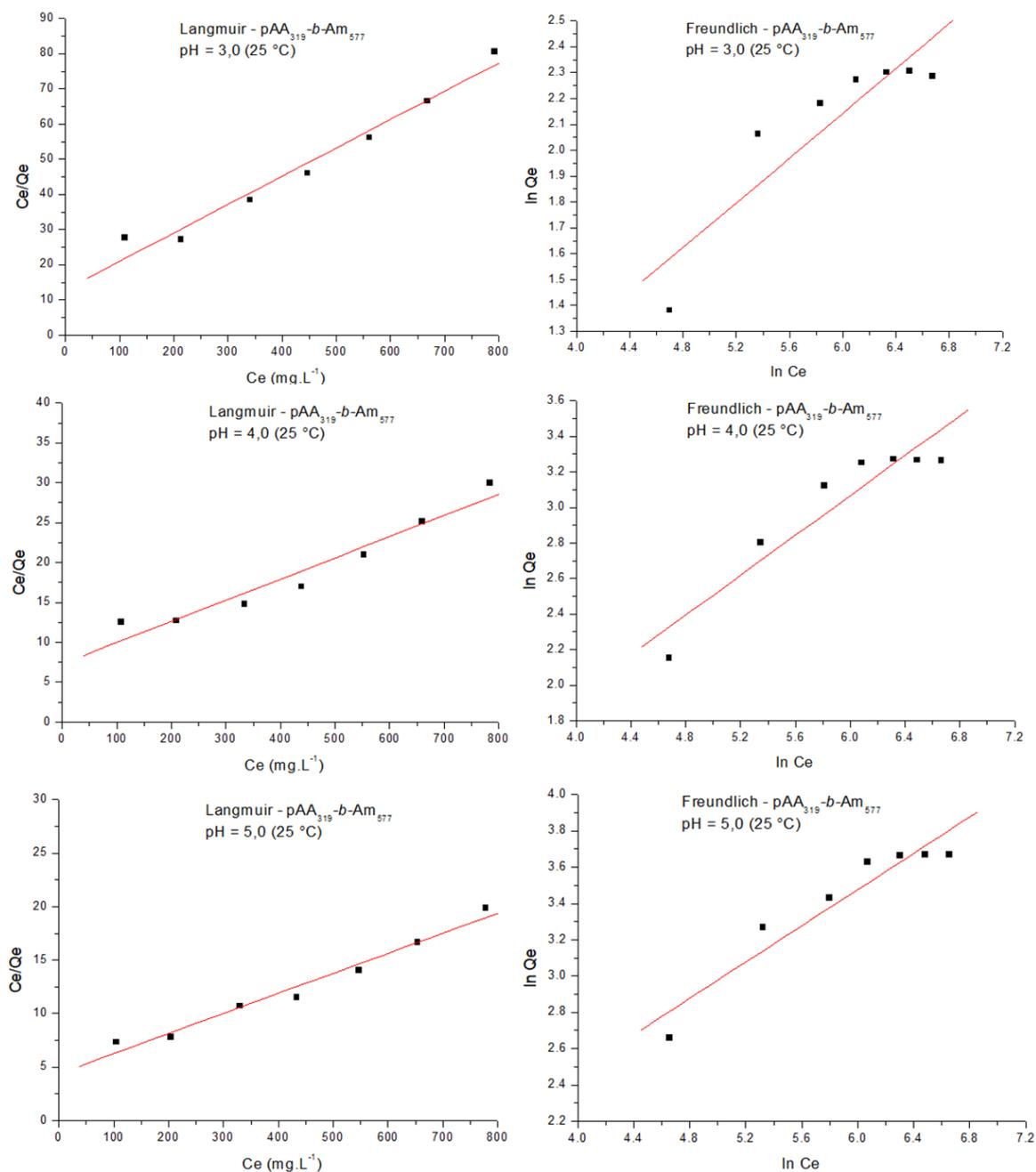
Comparando-se os dois modelos pode ser verificado que o modelo de Langmuir também descreve melhor o comportamento dos copolímeros em todos os pHs. O modelo de monocamada de adsorção ainda é o de melhor ajuste aos valores experimentais mesmo com diferentes grupos funcionais ao longo de toda a extensão da cadeia polimérica. Suspeitava-se que nesses dois materiais em particular um maior ajuste ao modelo de Freundlich poderia ocorrer porque a desprotonação dos ácidos levaria a existência de um diferente nível de energia nas interações entre cátion e polímero, principalmente em $\text{pH} = 5,0$, no entanto as isotermas não demonstraram isso.

Figura 54 – Isotermas linearizadas de adsorção de Cd (II) para o pAA₃₁₉-b-Am₉₅₉.



Fonte: Autoria própria.

Figura 55 - Isotermas linearizadas de adsorção de Cd (II) para o pAA₃₁₉-b-Am₅₇₇.



Fonte: Autoria própria.

Como o modelo de Langmuir é o que melhor descreveu o comportamento para todos os materiais em todos os pHs analisados o foco da discussão será relativa a este modelo. Os valores dos parâmetros obtidos apresentados na tabela 5, portanto, são segundo o modelo de isoterma de Langmuir.

Tabela 5 - Parâmetros de adsorção de cádmio referentes ao modelo de isoterma de Langmuir, com concentração de adsorvente variando de 1 a 7 mmol.L⁻¹.

Polímero	pH	Isoterma de Langmuir		
		Q _m (mg.g ⁻¹)	K _L (L.mg ⁻¹)	R
pAA	3,0	11,4 ± 0,2	23,2 .10 ⁻³ ± 6,1 .10 ⁻³	0,9988
	4,0	43,9 ± 3,5	4,2 .10 ⁻³ ± 0,7 .10 ⁻³	0,9845
	5,0	127,2 ± 14,0	2,8 .10 ⁻³ ± 0,4 .10 ⁻³	0,9716
pAA ₃₁₉ -CTA	3,0	11,5 ± 0,1	19,8 .10 ⁻³ ± 1,2 .10 ⁻³	0,9999
	4,0	42,8 ± 3,8	4,1 .10 ⁻³ ± 0,8 .10 ⁻³	0,9764
	5,0	154,3 ± 32,0	1,6 .10 ⁻³ ± 0,3 .10 ⁻³	0,9139
pMA	3,0	11,9 ± 1,1	14,2 .10 ⁻³ ± 5,2 .10 ⁻³	0,9988
	4,0	43,5 ± 3,8	4,3 .10 ⁻³ ± 0,8 .10 ⁻³	0,9822
	5,0	130,7 ± 27,0	2,6 .10 ⁻³ ± 0,4 .10 ⁻³	0,9666
pAm	3,0	8,7 ± 0,6	6,2 .10 ⁻³ ± 1,3 .10 ⁻³	0,9900
	4,0	8,6 ± 0,6	7,0 .10 ⁻³ ± 1,8 .10 ⁻³	0,9905
	5,0	8,6 ± 0,6	6,7 .10 ⁻³ ± 1,7 .10 ⁻³	0,9876
pAm-CTA	3,0	8,2 ± 0,5	5,9 .10 ⁻³ ± 0,6 .10 ⁻³	0,9859
	4,0	8,0 ± 0,6	6,3 .10 ⁻³ ± 1,7 .10 ⁻³	0,9847
	5,0	8,1 ± 0,5	7,9 .10 ⁻³ ± 2,1 .10 ⁻³	0,9900
pDMAEMA	3,0	8,4 ± 0,5	8,8 .10 ⁻³ ± 2,1 .10 ⁻³	0,9900
	4,0	8,2 ± 0,5	8,3 .10 ⁻³ ± 2,2 .10 ⁻³	0,9908
	5,0	8,4 ± 0,4	8,8 .10 ⁻³ ± 2,2 .10 ⁻³	0,9929
pAA ₃₁₉ - <i>b</i> -Am ₉₅₉	3,0	8,9 ± 0,5	12,3 .10 ⁻³ ± 4,3 .10 ⁻³	0,9935
	4,0	28,1 ± 3,4	3,9 .10 ⁻³ ± 1,0 .10 ⁻³	0,9647
	5,0	35,6 ± 3,1	4,0 .10 ⁻³ ± 0,2 .10 ⁻³	0,9822
pAA ₃₁₉ - <i>b</i> -Am ₅₇₇	3,0	10,6 ± 0,8	9,0 .10 ⁻³ ± 3,4 .10 ⁻³	0,9862
	4,0	37,6 ± 4,3	3,6 .10 ⁻³ ± 0,7 .10 ⁻³	0,9696
	5,0	53,3 ± 4,0	9,6 .10 ⁻³ ± 3,8 .10 ⁻³	0,9865

Fonte: Autoria própria.

Assim como ocorreu com o cobre, os poliácidos possuem os maiores valores de máxima captação por grama de polímero (Q_m). Nas poliacrilamidas e no

pDMAEMA vemos o efeito do pH não influenciar na captação, sendo que os valores são praticamente iguais levando-se em consideração os erros envolvidos nas linearizações.

No caso dos copolímeros uma análise mais específica foi feita com relação a influência dos dois grupos funcionais existentes na cadeia polimérica na máxima capacidade de captação de cádmio do material (Q_m). Como ambos os copolímeros partiram do mesmo material, que também foi testado, é possível se verificar a proporção exata de carboxila captando cádmio com relação a quantidade de amida, essa análise está representada pela tabela 6.

Tabela 6 - Correlação entre o número de unidades repetitivas de cada polímero sintetizado e o parâmetro Q_m obtido pelo modelo de Langmuir para todos os pHs estudados.

Material	pH	Q_m (mg.g ⁻¹)	Q_m apenas do pAA presente (mg.g ⁻¹) *	Eficácia de Q_m (%) **
pAA ₃₁₉ -CTA	3,0	11,5 ± 0,1	11,5	100
	4,0	42,8 ± 3,8	42,8	100
	5,0	154,3 ± 32,0	154,3	100
pAA ₃₁₉ -b-Am ₅₇₇	3,0	10,8 ± 1,0	3,8	93,9
	4,0	37,6 ± 4,3	13,4	87,8
	5,0	53,3 ± 4,0	19,0	34,5
pAA ₃₁₉ -b-Am ₉₅₉	3,0	8,9 ± 0,5	3,2	77,4
	4,0	28,1 ± 3,4	7,0	65,6
	5,0	35,6 ± 3,1	8,9	23,1

* Q_m esperado se o bloco de poliamida não houvesse se ligado ao cátion.

**Comparado a máxima capacidade de ligação do homopolímero de pAA (100%) nas mesmas condições.

A presença de pAm contribuiu para o aumento da capacidade total de ligação, uma vez que os copolímeros apresentam um Q_m superior ao esperado para o teor específico de pAA em cada pH. A perda na capacidade de ligação catiônica à medida que o bloco pAm aumenta ocorre em todos os pHs, sendo que em pH = 5,0 esse efeito fica mais evidente (23,1 e 34,5 % de eficácia comparado ao pAA).

No entanto, pode-se observar que a presença de blocos de pAm tornou a dependência da ligação menos associada ao pH. O poliácido sem blocos de amida aumentou a sua capacidade de ligação ao cádmio cerca de 4 vezes entre o pH = 3,0 e o pH = 5,0 e o copolímero com maior proporção de grupos amida (pAA₃₁₉-b-

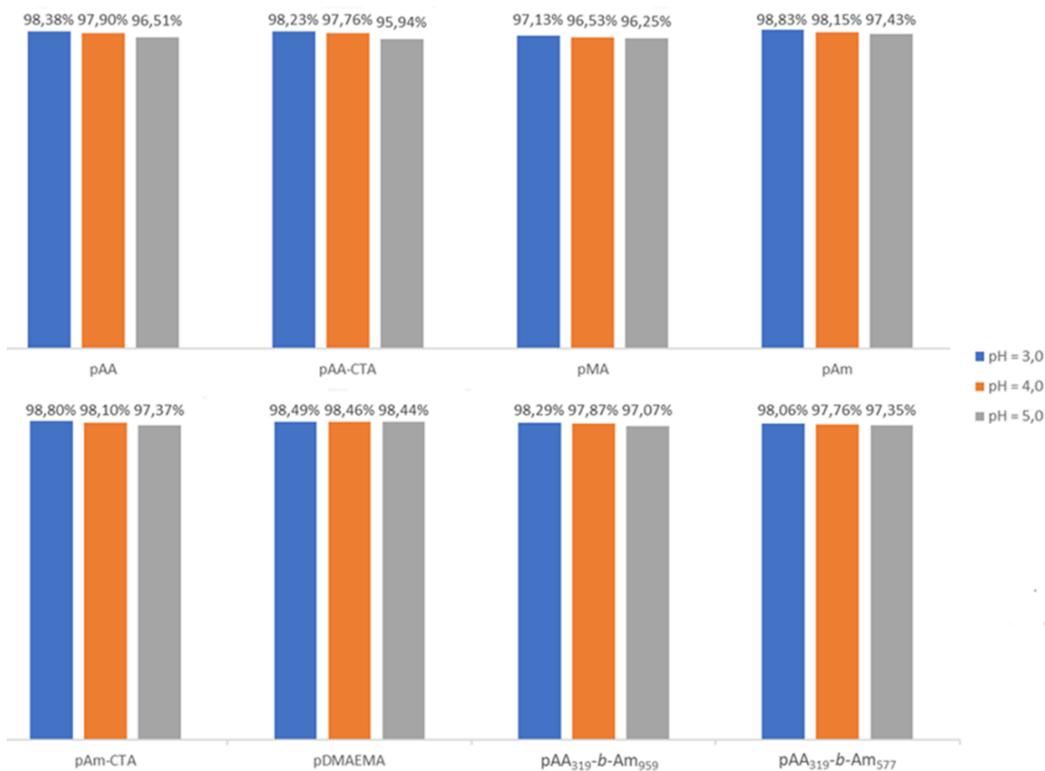
Am₉₅₉) aumentou cerca de 3 vezes de pH = 3,0 para pH = 5,0. Mesmo que a presença do bloco pAm cause essa diminuição na capacidade de ligação catiônica a perda pode ser compensada por outras propriedades proporcionadas pelo bloco, como menor viscosidade específica, e uma melhor e mais rápida solubilização para o pAA.

Para os valores de K_L (tabela 5) todos esses valores também geraram fator de separação (R_L) calculados entre 0 e 1 indicando que todos os materiais são favoráveis a adsorção de cádmio na faixa de pH entre 3,0 e 5,0 (ZHANG *et al.*, 2013; FOO; HAMEED, 2010).

6.2.5 Estudo de dessorção de Cd (II).

A figura 56 mostra a proporção de Cd (II) que foi recuperado de cada polímero após dessorção com EDTA ($0,025 \text{ mol.L}^{-1}$), esses valores são relativos à concentração inicial de cátions presentes em solução tamponada para cada pH estudado.

Figura 56 - Percentual de dessorção de Cd (II) dos polímeros em solução de EDTA.



Fonte: Autoria própria.

O tempo de dessorção foi o mesmo utilizado nos ensaios de adsorção. No entanto, o pH de ensaio foi alterado para básico (> 9,0) a fim de se obter uma maior capacidade de complexação do solvente a cátions (CHEN *et al.*, 2019).

Verificou-se ainda que foi possível chegar a altos valores de dessorção dos poliácidos com o pH do meio tornando-se básico, chegando a uma dessorção acima de 95 % para todos os materiais sintetizados após um único ciclo de dessorção. O EDTA manteve a estabilidade do cátion na sua forma complexada e solúvel em meio básico sem haver ocorrido nenhuma precipitação do cátion na forma de hidróxidos insolúveis durante o processo.

6.2.6 Estudo da quantidade de Ni (II) removido

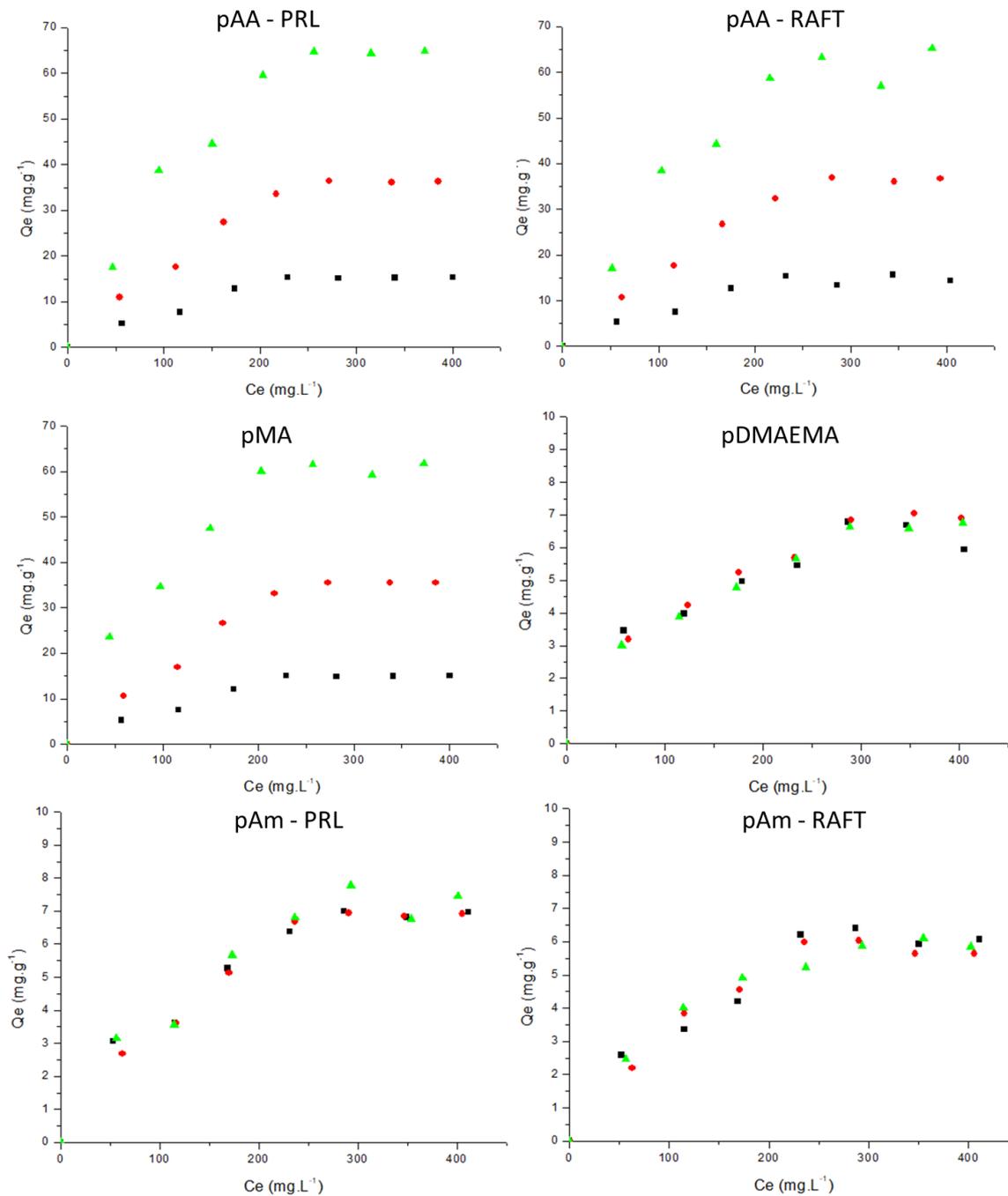
Com o objetivo de avaliar a capacidade de captação de cátions de Ni (II) dos polímeros sintetizados e entender os mecanismos de adsorção foram realizados ensaios de captação variando a concentração molar de cada polímero e a partir dos valores de captação no equilíbrio (Q_e) as isotermas de adsorção foram confeccionadas. Os valores de máxima captação para todos os materiais testados com o cátion de cádmio bem como os parâmetros obtidos pela linearização com os respectivos coeficientes de correlação serão apresentados no final dessa seção na tabela 7.

6.2.6.1 Isotermas de adsorção dos homopolímeros.

Para o cátion níquel foi testada a capacidade de ligação dos seguintes homopolímeros: dois poliácidos acrílicos e duas poliamidas, sintetizados via PRL e via RAFT, poliácido metacrílico e pDMAEMA. A figura 57 mostra a captação desses polímeros solúveis em função da concentração do metal em equilíbrio (mg.L^{-1}) nos pHs 3,0, 4,0 e 5,0.

É possível observar que, em pH = 5,0, todos os poliácidos apresentaram também uma maior captação de Cd (II) assim como com o cobre e o cádmio devido a desprotonação da carboxila. O pDMAEMA e as poliamidas apresentaram valores de captação muito semelhantes em termos de quantidade de Ni (II) removido nos diferentes pHs testados, assim como ocorreu nos outros dois cátions.

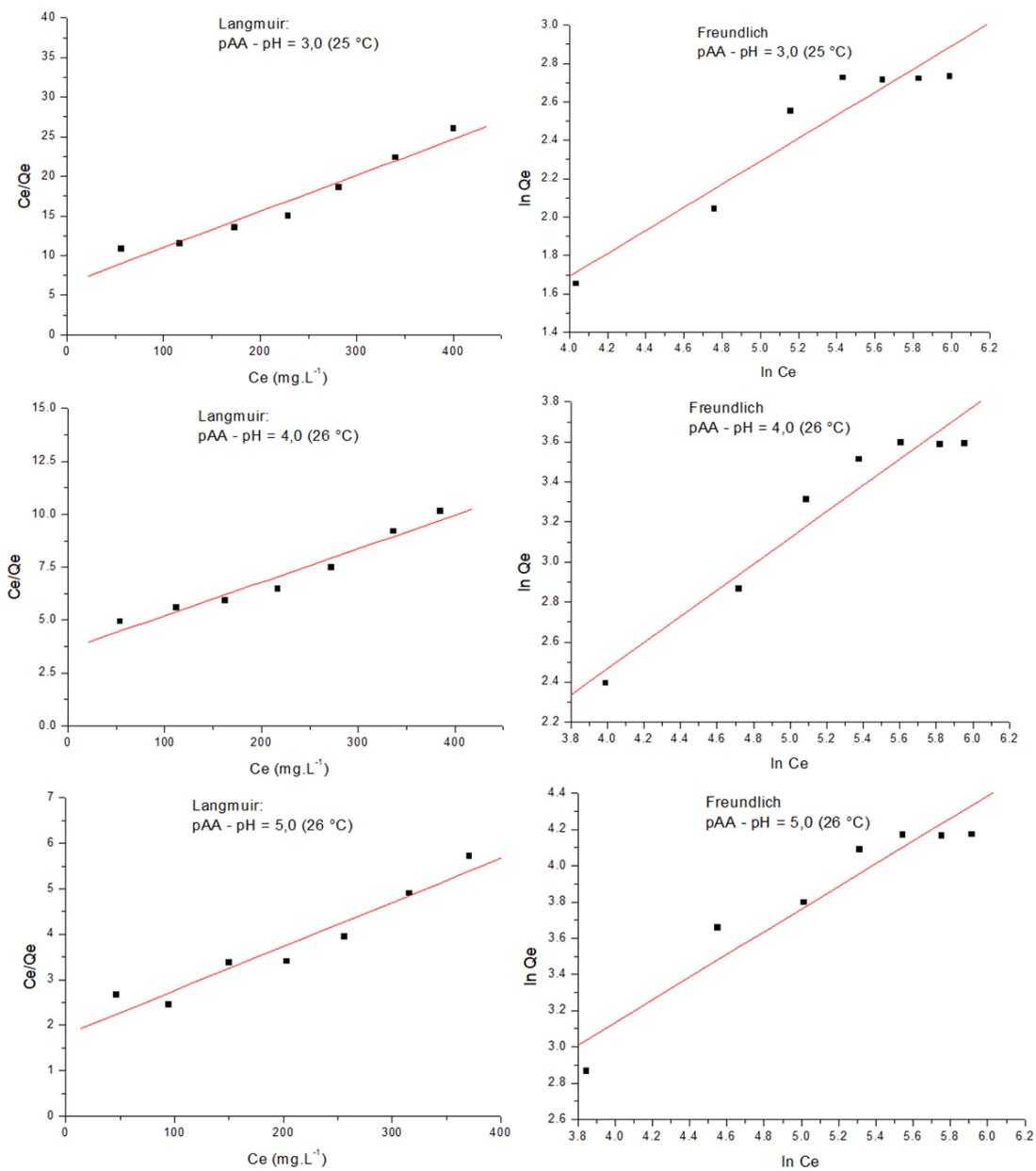
Figura 57 – Isoterma de captação de Ni(II) dos homopolímeros (T= 25-26 °C): pH = 3,0 (quadrado), pH = 4,0 (círculo) e pH = 5,0 (triângulo).



Fonte: Autoria própria.

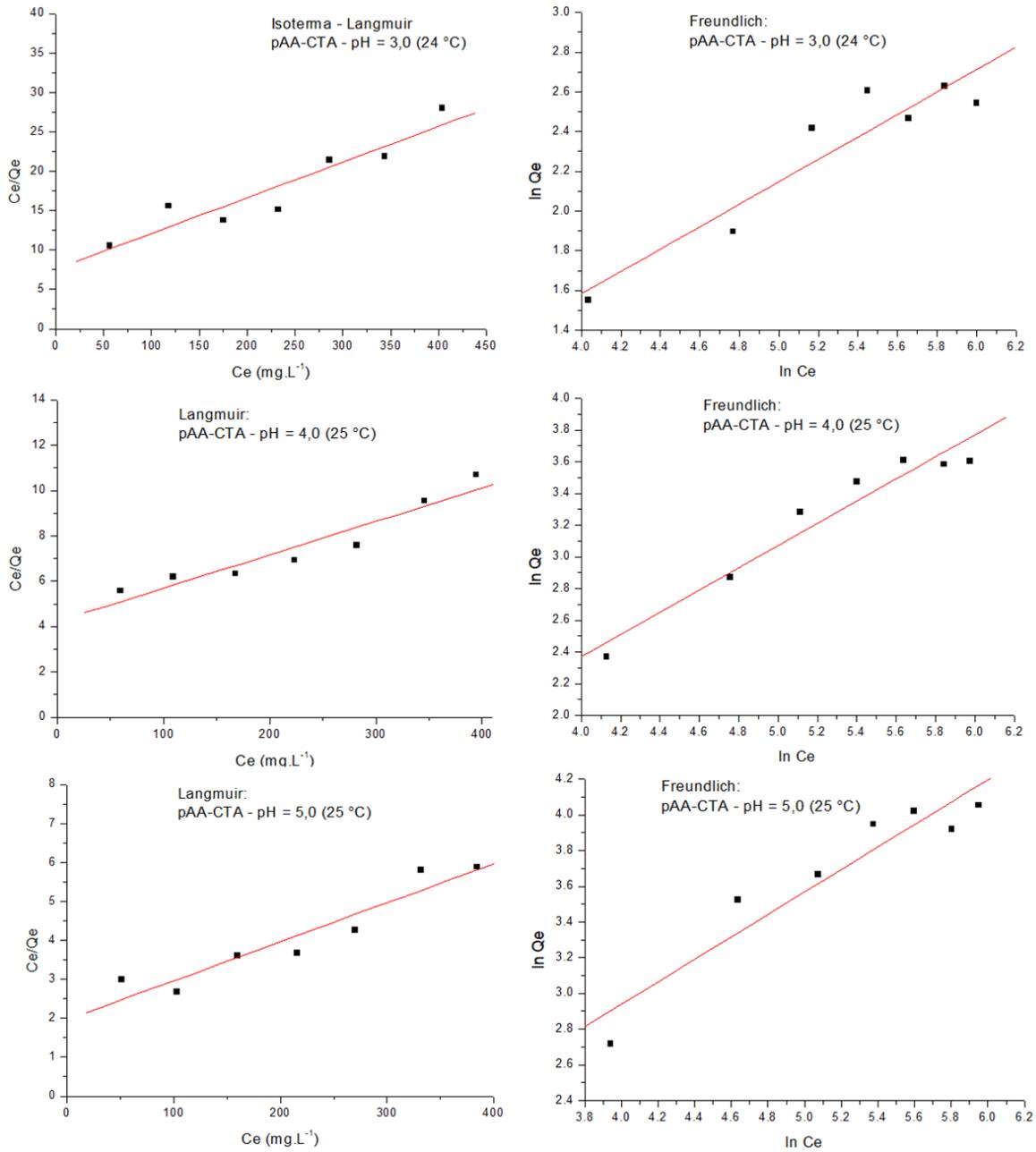
As isotermas linearizadas destes materiais em cada pH respectivo estão representadas na figura 58, 59, 60, 61, 62 e 63.

Figura 58 - Isotermas linearizadas de adsorção de Ni(II) para o pAA sintetizado via PRL.



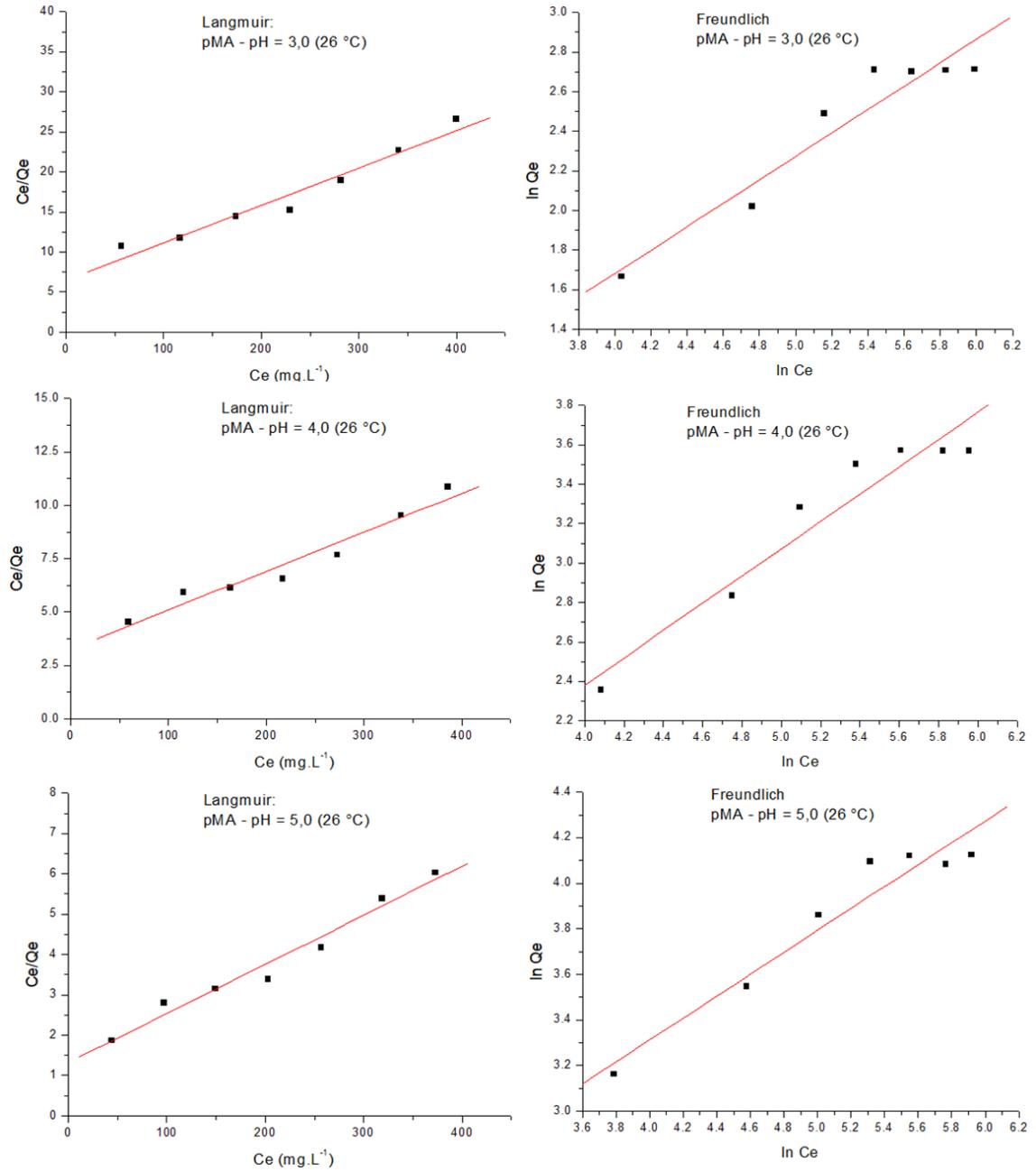
Fonte: Autoria própria.

Figura 59 - Isotermas linearizadas de adsorção de Ni (II) para o pAA sintetizado via RAFT.



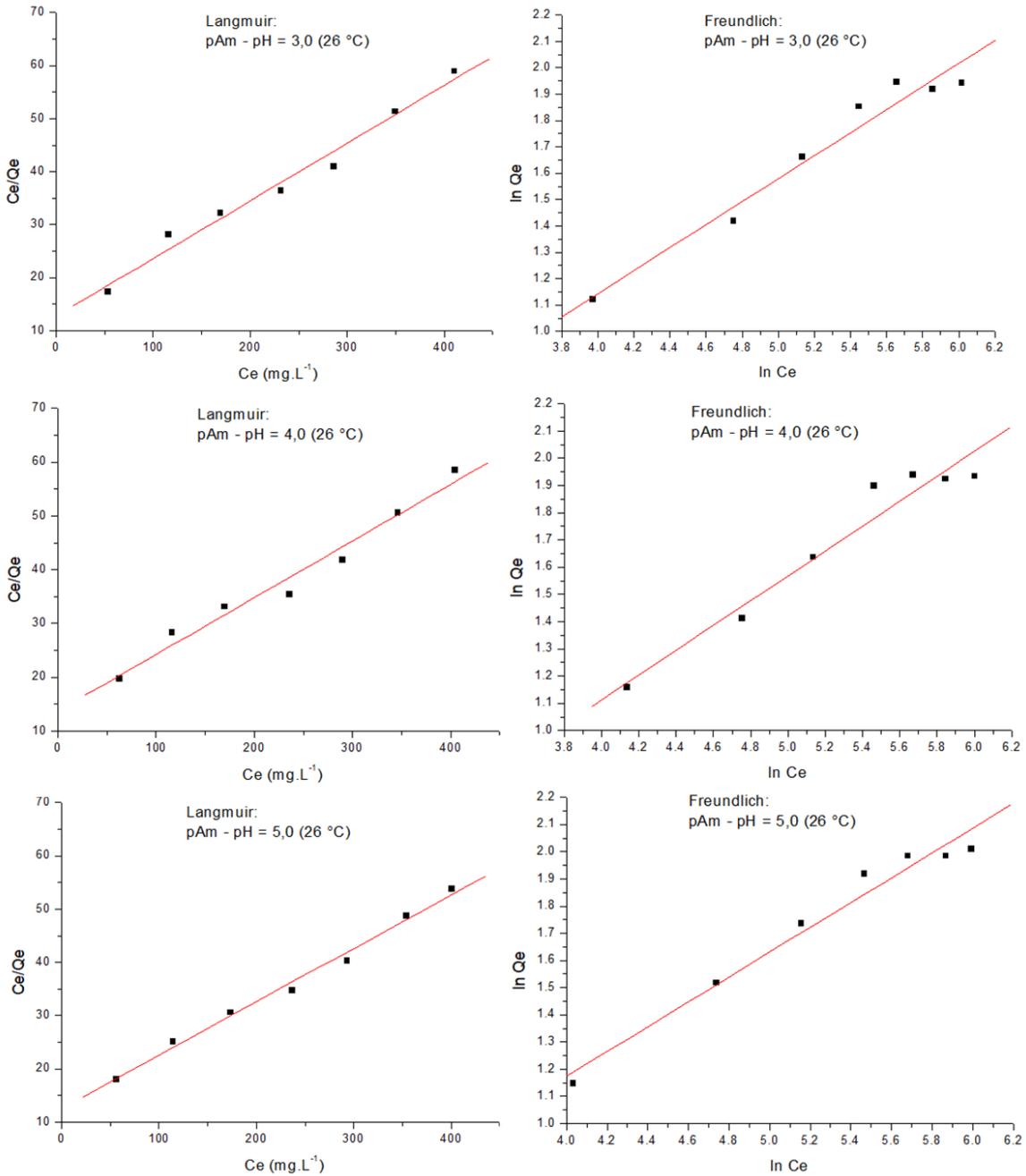
Fonte: Autoria própria.

Figura 60 - Isotermas linearizadas de adsorção de Ni (II) para o pMA.



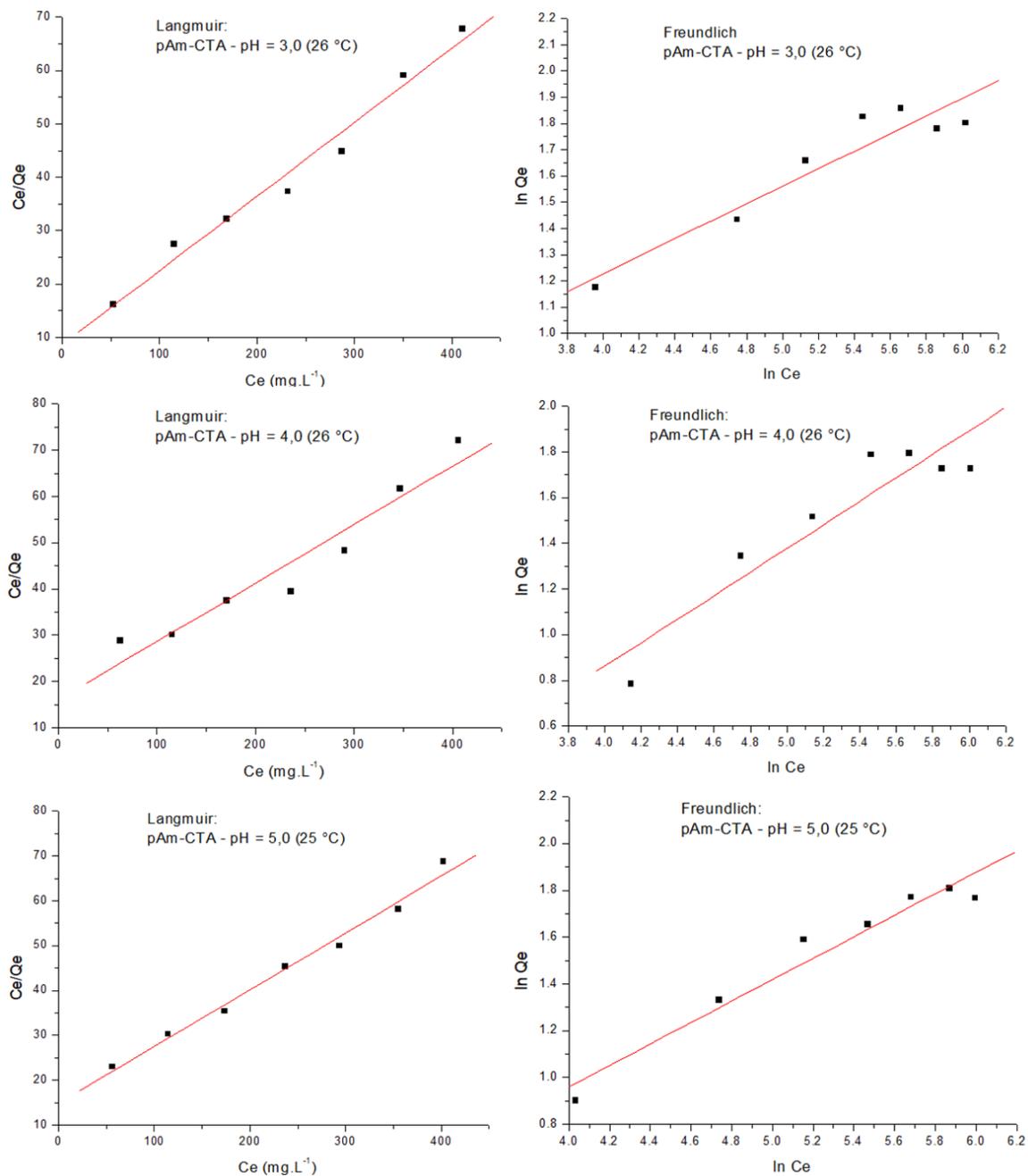
Fonte: Autoria própria.

Figura 61 - Isotermas linearizadas de adsorção de Ni (II) para o pAm sintetizado via PRL.



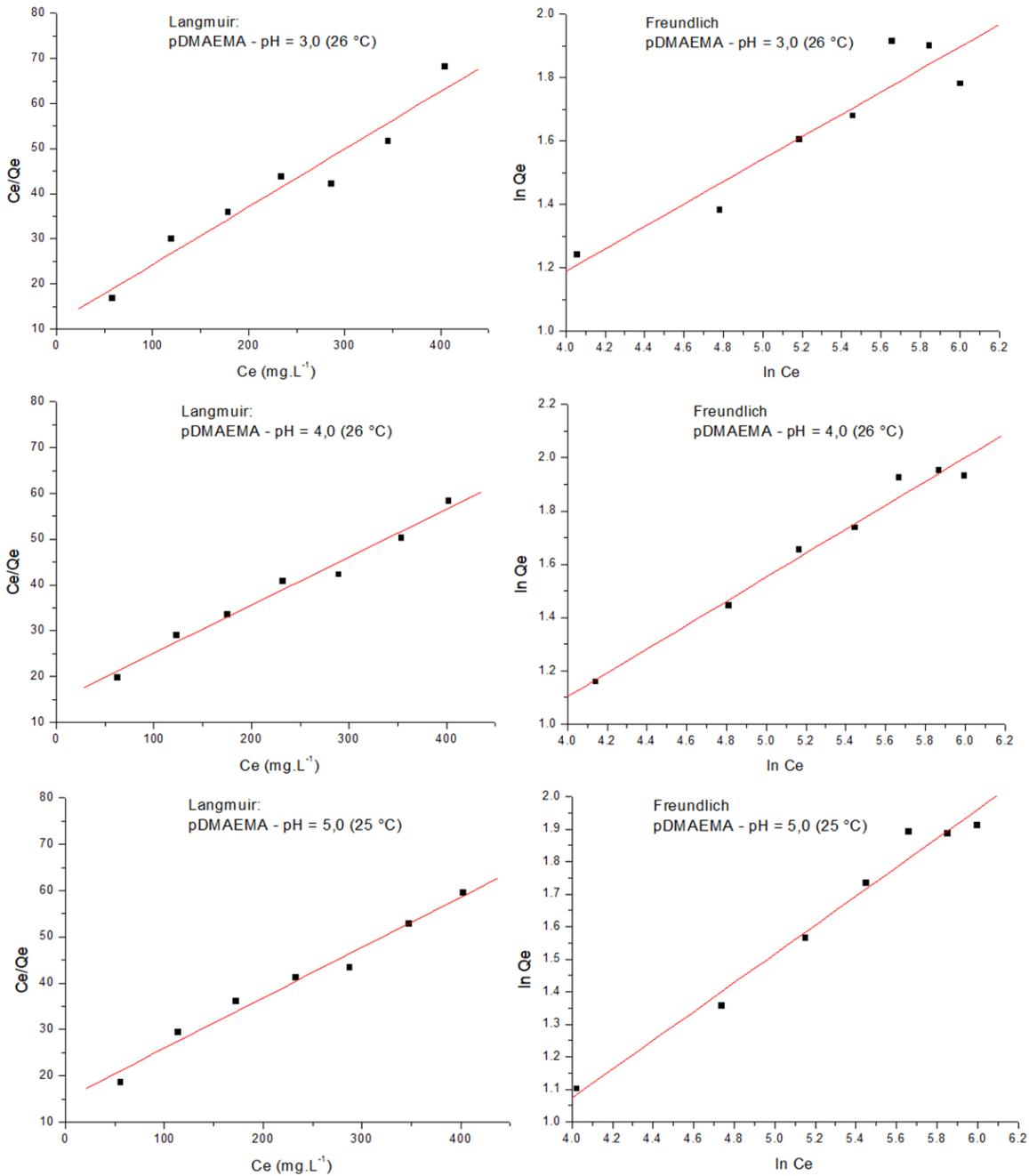
Fonte: Autoria própria.

Figura 62 - Isotermas linearizadas de adsorção de Ni (II) para o pAm sintetizado via RAFT.



Fonte: Autoria própria.

Figura 63 - Isotermas linearizadas de adsorção de Ni (II) para o pDMAEMA.



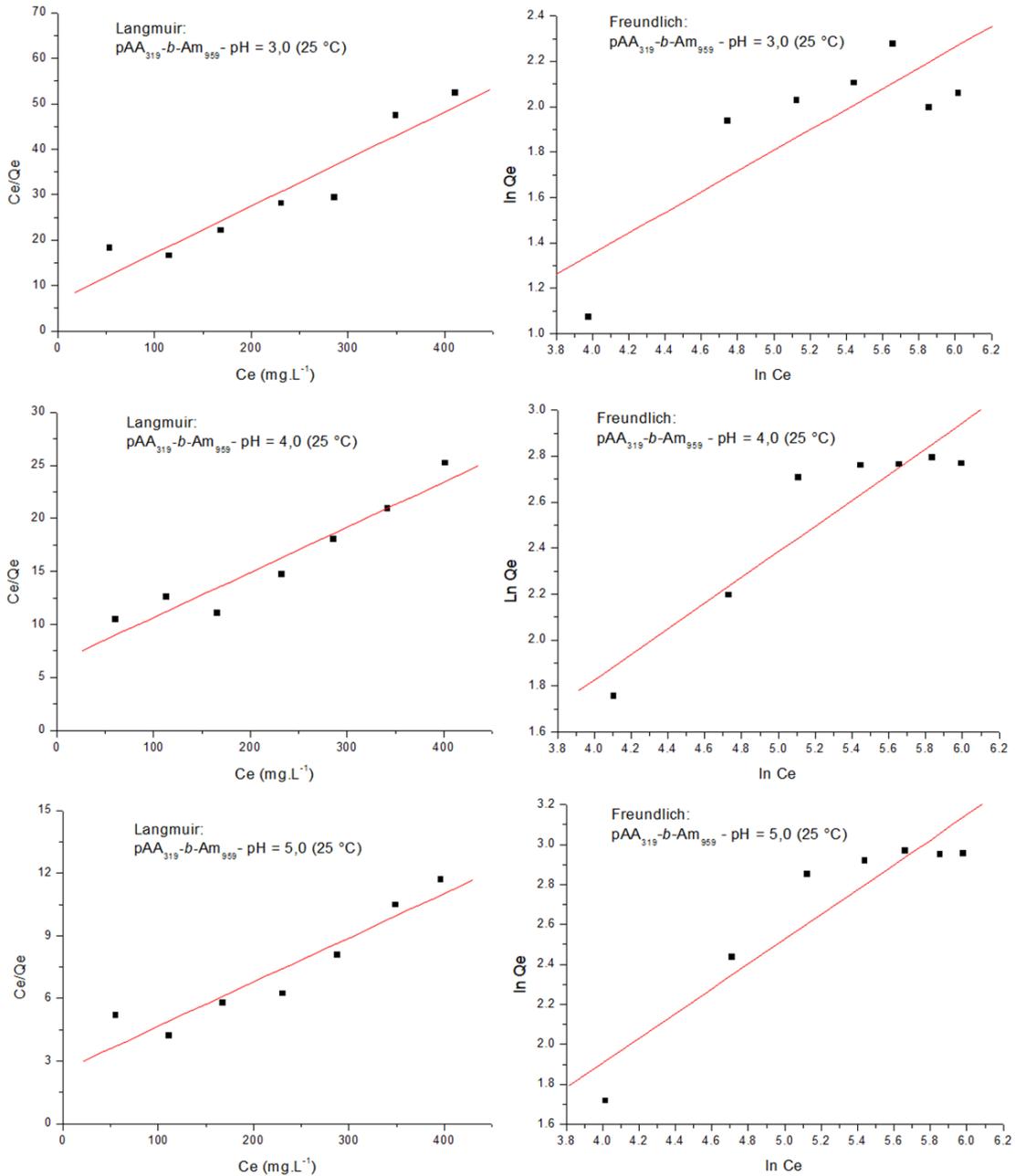
Fonte: Autoria própria.

O modelo de Langmuir descreve melhor o comportamento de todos os homopolímeros nos três pHs estudados, assim como acontece aos outros cátions, indicando que a adsorção ocorre preferencialmente por monocamada.

6.2.6.2 Isotermas de adsorção dos copolímeros.

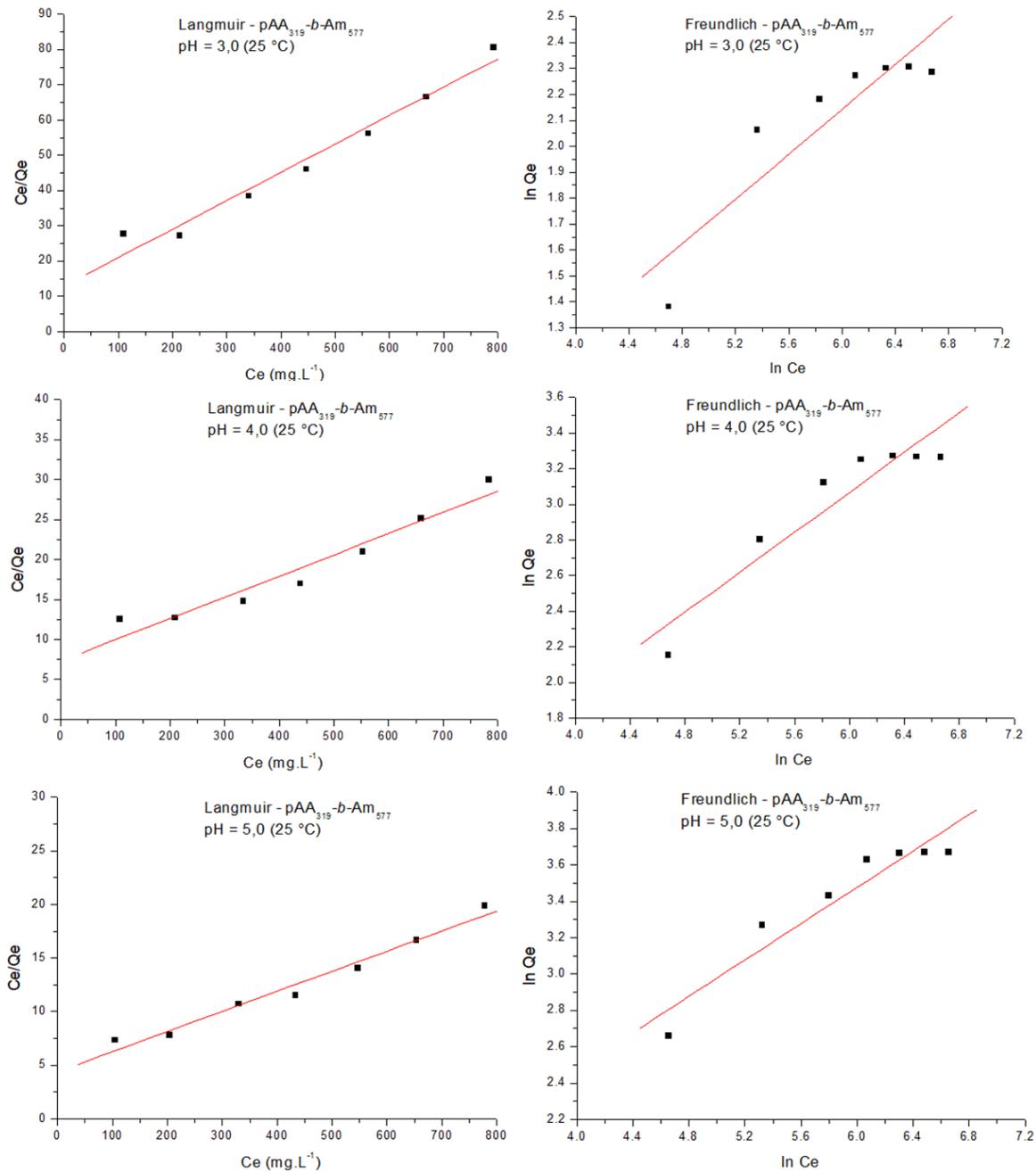
As isotermas linearizadas dos copolímeros em cada um dos pHs estudados estão representadas nas figuras 64 e 65 e o comportamento da solução de Ni (II) quando em contato com os copolímeros solúveis em função da concentração do metal em equilíbrio (mg.L^{-1}) nos pHs 3,0, 4,0 e 5,0 pode ser verificado na figura 66.

Figura 64 - Isotermas linearizadas de adsorção de Ni (II) para o pAA₃₁₉-b-Am₉₅₉.



Fonte: Autoria própria.

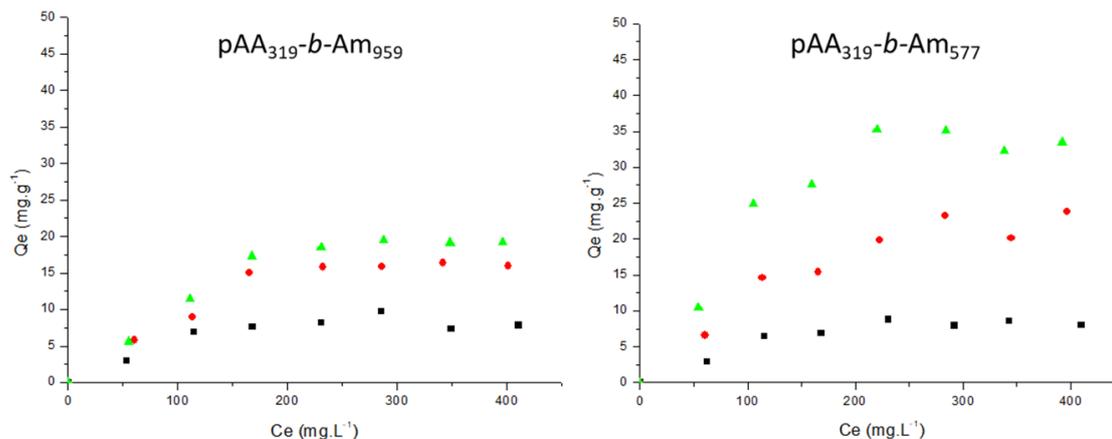
Figura 65 - Isotermas linearizadas de adsorção de Ni (II) para o pAA₃₁₉-b-Am₅₇₇.



Fonte: Autoria própria.

Comparando-se os dois modelos pode ser verificado que o modelo de Langmuir também descreve melhor o comportamento dos copolímeros em todos os pHs. Portanto, o modelo de monocamada de adsorção também é o de melhor ajuste aos valores experimentais para o níquel.

Figura 66 – Isotermas de captação de Ni (II) dos copolímeros (T= 25-26 °C): pH = 3,0 (quadrado), pH = 4,0 (círculo) e pH = 5,0 (triângulo).



Fonte: Autoria própria.

O copolímero que possui maior proporção de ácido acrílico também demonstra ter a maior capacidade de captação de níquel, assim como ocorreu com o cádmio, principalmente em pH = 5,0, em que a carboxila está desprotonada ao longo das cadeias como esperado (WONG *et al.*, 2016; TOMIDA *et al.*, 2001).

Como o modelo de Langmuir também foi o que melhor descreveu o comportamento para todos os materiais em todos os pHs analisados o foco da discussão será novamente relativa a este modelo. Os valores dos parâmetros obtidos apresentados na tabela 7, portanto, são segundo o modelo de isoterma de Langmuir.

Assim como ocorreu com os outros dois cátions, os poliácidos possuem os maiores valores de máxima captação por grama de polímero (Q_m) que aumentam gradativamente conforme os grupos funcionais começam a desprotonar, porém, no caso do níquel, em pHs abaixo do pKa (3,0 e 4,0) o modelo de linearização não apresentou um ajuste maior ao modelo de Langmuir quando comparado ao pH = 5,0, como aconteceu com o cádmio e o cobre.

Nas poliácridamidas e no pDMAEMA vemos o efeito do pH não influenciar na captação, assim como aconteceu também com os outros dois cátions.

Para os valores de K_L todos os valores de fator de separação (R_L) calculados ficaram entre 0 e 1 indicando que todos os materiais são favoráveis a adsorção de cádmio na faixa de pH entre 3,0 e 5,0 (ZHANG *et al.*, 2013; FOO; HAMEED, 2010).

Tabela 7 - Parâmetros de adsorção de níquel referentes ao modelo de isoterma de Langmuir, com concentração de adsorvente variando de 1 a 7 mmol.L⁻¹.

Polímero	pH	Isoterma de Langmuir		
		Q _m (mg.g ⁻¹)	K _L (L.mg ⁻¹)	R
pAA	3,0	21,9 ± 2,3	7,1 . 10 ⁻³ ± 1,4 . 10 ⁻³	0,9744
	4,0	63,3 ± 6,5	4,4 . 10 ⁻³ ± 0,5 . 10 ⁻⁴	0,9752
	5,0	103,1 ± 13,1	5,4 . 10 ⁻³ ± 0,9 . 10 ⁻³	0,9634
pAA ₃₁₉ -CTA	3,0	22,1 ± 3,8	5,9 . 10 ⁻³ ± 1,6 . 10 ⁻³	0,9368
	4,0	67,9 ± 9,7	3,5 . 10 ⁻³ ± 0,4 . 10 ⁻⁴	0,9539
	5,0	99,8 ± 15,5	5,1 . 10 ⁻³ ± 1,0 . 10 ⁻³	0,9466
pMA	3,0	21,4 ± 1,1	7,1 . 10 ⁻³ ± 1,3 . 10 ⁻³	0,9779
	4,0	54,9 ± 3,8	5,6 . 10 ⁻³ ± 0,8 . 10 ⁻³	0,9751
	5,0	82,0 ± 6,6	9,3 . 10 ⁻³ ± 1,6 . 10 ⁻³	0,9846
pAm	3,0	9,2 ± 0,6	8,5 . 10 ⁻³ ± 1,2 . 10 ⁻³	0,9893
	4,0	9,5 ± 0,2	7,7 . 10 ⁻³ ± 0,3 . 10 ⁻³	0,9858
	5,0	9,9 ± 0,4	8,1 . 10 ⁻³ ± 0,7 . 10 ⁻³	0,9958
pAm-CTA	3,0	7,2 ± 0,5	16,1 . 10 ⁻³ ± 4,8 . 10 ⁻³	0,9893
	4,0	7,9 ± 1,0	7,9 . 10 ⁻³ ± 2,1 . 10 ⁻³	0,9647
	5,0	7,9 ± 0,4	8,5 . 10 ⁻³ ± 1,0 . 10 ⁻³	0,9937
pDMAEMA	3,0	7,8 ± 0,9	11,2 . 10 ⁻³ ± 4,2 . 10 ⁻³	0,9688
	4,0	9,5 ± 0,6	7,2 . 10 ⁻³ ± 0,9 . 10 ⁻³	0,9902
	5,0	9,2 ± 0,6	7,3 . 10 ⁻³ ± 0,9 . 10 ⁻³	0,9890
pAA ₃₁₉ - <i>b</i> -Am ₉₅₉	3,0	9,6 ± 1,5	15,5 . 10 ⁻³ ± 16,1 . 10 ⁻³	0,9441
	4,0	23,5 ± 3,3	6,6 . 10 ⁻³ ± 1,6 . 10 ⁻³	0,9559
	5,0	47,1 ± 7,7	8,3 . 10 ⁻³ ± 3,2 . 10 ⁻³	0,9420
pAA ₃₁₉ - <i>b</i> -Am ₅₇₇	3,0	10,9 ± 1,5	9,1 . 10 ⁻³ ± 3,4 . 10 ⁻³	0,9549
	4,0	37,2 ± 6,8	4,5 . 10 ⁻³ ± 0,9 . 10 ⁻³	0,9298
	5,0	46,5 ± 7,2	8,2 . 10 ⁻³ ± 2,8 . 10 ⁻³	0,9470

Fonte: Autoria própria.

No caso dos copolímeros também foi feita uma análise mais específica com relação a influência dos dois grupos funcionais existentes na cadeia polimérica na

máxima capacidade de captação de cádmio do material (Q_m) representada pela tabela 8.

Tabela 8 - Correlação entre o número de unidades repetitivas de cada polímero sintetizado e o parâmetro Q_m obtido pelo modelo de Langmuir para todos os pHs estudados.

Material	pH	Q_m (mg. g ⁻¹)	Q_m apenas do pAA presente (mg. g ⁻¹) *	Eficácia de Q_m (%) **
pAA ₃₁₉ -CTA	3,0	22,1 ± 3,8	22,1	100
	4,0	67,9 ± 9,7	67,9	100
	5,0	99,8 ± 15,5	99,8	100
pAA ₃₁₉ -b-Am ₅₇₇	3,0	10,9 ± 1,5	7,9	49,3
	4,0	37,2 ± 6,8	24,2	54,8
	5,0	46,5 ± 7,2	35,5	46,6
pAA ₃₁₉ -b-Am ₉₅₉	3,0	9,6 ± 1,5	5,5	43,4
	4,0	23,5 ± 3,3	16,9	47,9
	5,0	47,1 ± 7,7	24,9	47,3

* Q_m esperado se o bloco de poliamida não houvesse se ligado ao cátion.

**Comparado a máxima capacidade de ligação do homopolímero de pAA (100%) nas mesmas condições.

Fonte: Autoria própria.

No mesmo pH, o Q_m aumenta com o teor de pAA, demonstrando que os grupos funcionais carboxila são mais eficazes para se ligar ao Ni²⁺ do que o grupo NH₂ do pAm, entretanto, o efeito do bloco de pAm não pode ser desprezado. A Tabela 8 indica que a presença de pAm melhora a capacidade total de ligação, uma vez que os copolímeros apresentam um Q_m superior ao esperado para o teor específico de pAA de cada um. A perda na capacidade de ligação catiônica à medida que o bloco pAm aumenta ocorre em todos os pHs.

Os dois copolímeros apresentam um aumento bastante semelhante na capacidade de ligação em relação ao homopolímero. A capacidade de ligação aumenta cerca de 4 vezes passando de pH= 3,0 a pH = 5,0 para os dois copolímeros assim como acontece com o pAA-CTA.

Após todos os cátions serem testados, uma última análise com relação a seletividade desses materiais aos três cátions estudados pode ser feita. A partir dos valores de Q_m obtidos para cada cátion em específico fica evidente para os poliácidos que em pH = 5,0 a captação segue uma sequência de interação aos

cátions: Cu^{2+} (148~163 mg.g^{-1}) > Cd^{2+} (127~154 mg.g^{-1}) > Ni^{2+} (82~103 mg.g^{-1}), no entanto em pH = 4,0 essa sequência se modifica para Ni^{2+} (54~67 mg.g^{-1}) > Cu^{2+} (45~49 mg.g^{-1}) > Cd^{2+} (43~44 mg.g^{-1}) se mantendo nessa ordem em pH = 3,0, sugerindo que a presença da carboxila desprotonada afeta a seletividade do polímero com relação as ligações frente a esses três cátions.

Dois fatores podem ter influência na seletividade: o raio atômico e a eletronegatividade. Quando o material está predominantemente na sua forma desprotonada os raios atômicos (cobre: 128 pm < cádmio: 158 pm < níquel: 163 pm) de cada elemento parecem ser os determinantes da ligação, seguindo a lógica de que quanto menor o raio atômico melhor é a acomodação do cátion ao grupo funcional polimérico (com carga negativa) e maior é o número de sítios ativos disponíveis ao longo de toda a extensão da cadeia polimérica, tendo ligação mais intensa em pH = 5,0. Seguindo em direção ao que alguns estudos apontam de que essa interação do grupo COO^- possui uma afinidade maior por qualquer um desses três cátions metálicos quando comparado a outros grupos (RIVAS *et al.*, 2011; TOMIDA *et al.*, 2001). Em contrapartida, ao passo que o pH diminui e, conseqüentemente, a afinidade também diminui devido à protonação da carboxila, a adsorção permanece sendo em monocamada (segundo a isoterma de Langmuir), porém, a influência do raio atômico na interação metal-polímero é menor tendo uma saturação dos sítios ativos influenciada apenas pela diferença de eletronegatividade da ligação metal-polímero (LI; XUE, 2006).

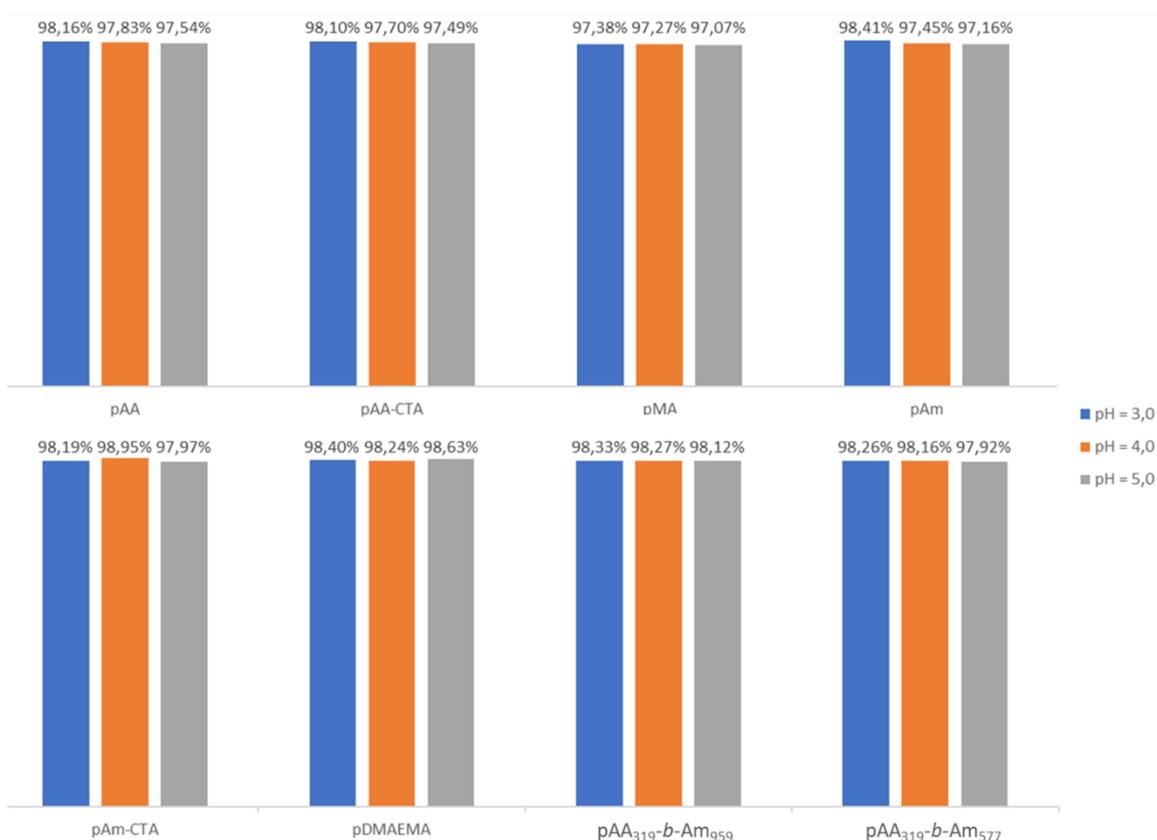
As amidas e o DMAEMA demonstraram ter um comportamento praticamente igual com relação a capacidade de captação dos três cátions, no entanto, por terem diferenças de Q_m da mesma ordem de grandeza dos seus respectivos erros obtidos pelo modelo de linearização das isotermas de Langmuir uma análise de seletividade não é possível para este modelo apresentado. Contudo, ao analisar a influência do bloco de amida nos copolímeros em pH = 5,0, pode-se perceber que o copolímero com menor proporção de amida ($\text{pAA}_{319}\text{-}b\text{-Am}_{577}$) segue o mesmo padrão de comportamento dos poliácidos, mas o de maior proporção de amida ($\text{pAA}_{319}\text{-}b\text{-Am}_{959}$) tem uma máxima captação, segundo modelo de Langmuir, de 47,1 mg.g^{-1} para o níquel ($r_A = 163$ pm) e de 35,6 mg.g^{-1} para o cádmio ($r_A = 158$ pm) sugerindo que independentemente do pH, para as amidas o único fenômeno que gera a fraca ligação entre amida-metal existente é de atração eletrostática entre os elétrons não compartilhados da cadeia polimérica e o metal.

6.2.7 Estudo de dessorção de Ni(II).

A figura 67 mostra a proporção de Ni (II) que foi recuperado de cada polímero após dessorção com EDTA ($0,025 \text{ mol.L}^{-1}$), esses valores são relativos à concentração inicial de cátions presentes em solução tamponada para cada pH estudado. O tempo de dessorção foi o mesmo tempo utilizado (3 h para os poliácidos e 8 h para os demais) no ensaio de adsorção e o pH do meio também foi alterado para básico ($> 9,0$) a fim de se obter uma maior capacidade de complexação do solvente a cátions (CHEN *et al.*, 2019).

Verificou-se o mesmo comportamento dos polímeros que foi observado com o cádmio, com um percentual acima 97 % de cátion dessorvido do polímero em todas as faixas de pH estudadas.

Figura 67 - Percentual de dessorção de Ni (II) dos polímeros em solução de EDTA.



Fonte: Autoria própria.

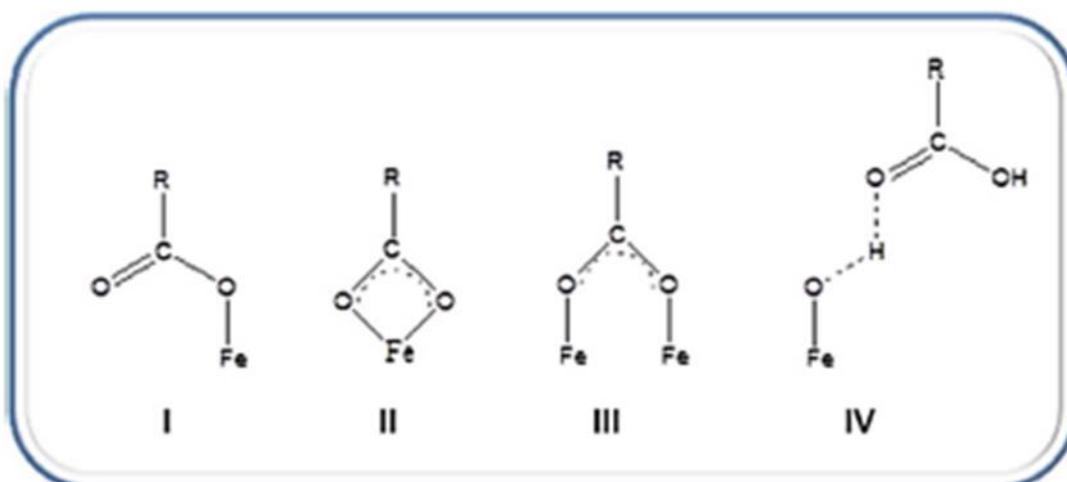
6.3 Sistemas híbridos de captação

6.3.1 Sistema pAA-Fe₃O₄

Com o intuito de formar uma estrutura núcleo/casca a partir dos materiais poliméricos aqui estudados por meio de ligações iônicas entre as cadeias e a superfície da partícula magnética (sem o uso de agente reticulante) foram realizados testes de confecção e, posterior, caracterização de magnetita revestida com materiais selecionados. Como o espectro de infravermelho do polímero e do óxido puro possuem sinal distintos, optou-se por realizar análises de infravermelho com transformada de Fourier, para se estudar uma possível formação de estruturas núcleo/casca (NECHIFOR *et al.*, 2013).

De todos os materiais sintetizados nesse trabalho os únicos que se ligaram ao óxido foram o pAA e o pMAm, e ambos foram feitos na ausência de agente de reticulação e a incorporação do polímero à magnetita foi possível apenas pela precipitação de uma mistura de polímero solúvel e magnetita dispersa em etanol, formando uma fina camada de pAA em volta de grânulos de magnetita. A figura 68 demonstra os tipos de interações possíveis entre os grupos funcionais do pAA e a magnetita que possibilitam essa incorporação (SANCHEZ *et al.*, 2018).

Figura 68 - Possíveis interações responsáveis pela incorporação dos grupos funcionais pAA à Fe₃O₄.

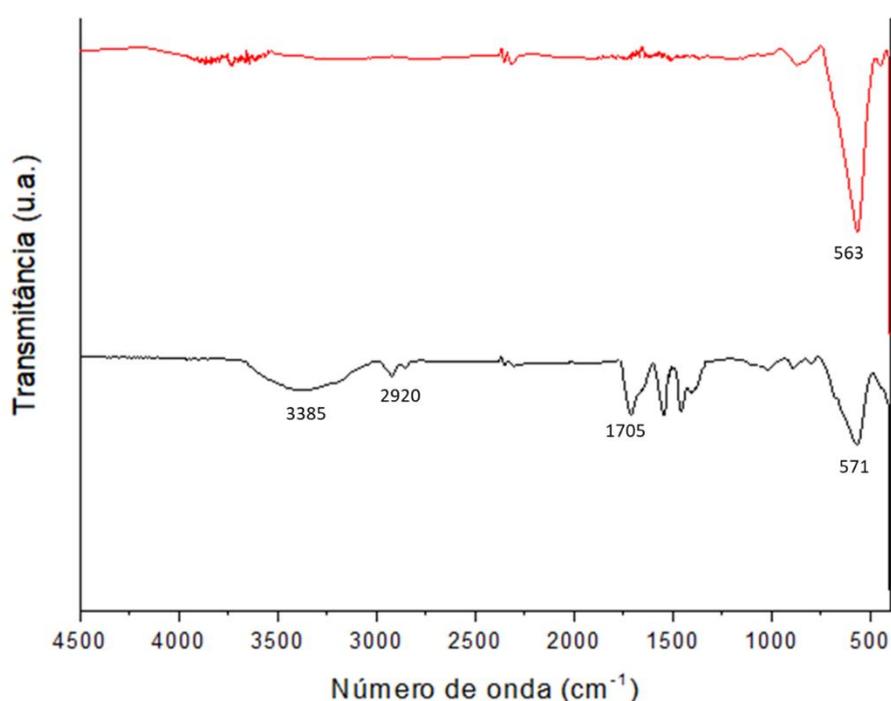


Fonte: (SANCHEZ *et al.*, 2018).

O espectro da magnetita pura e após a ligação com o pAA está representado na figura 69. O sinal característico para o óxido é bem intenso e está associado às

ligações entre Fe-O na região de 580 cm^{-1} (CHEN *et al.*, 2019; RAJPUT; PITTMAN JR; MOHAN, 2016; AL *et al.*, 2011;). No infravermelho do pAA+Fe₃O₄ nota-se os sinais de estiramento de carboxila (1705 cm^{-1}), hidroxila (3385 cm^{-1}) e metileno (2920 cm^{-1}), que são característicos do pAA, junto ao mesmo sinal obtido para magnetita pura em 571 cm^{-1} , o que indica a incorporação do polímero ao óxido (LIN; LEE; CHIU, 2005; RAJPUT; PITTMAN JR; MOHAN, 2016).

Figura 69 - Espectro de FTIR de Fe₃O₄ (acima) e pAA+Fe₃O₄ (abaixo).



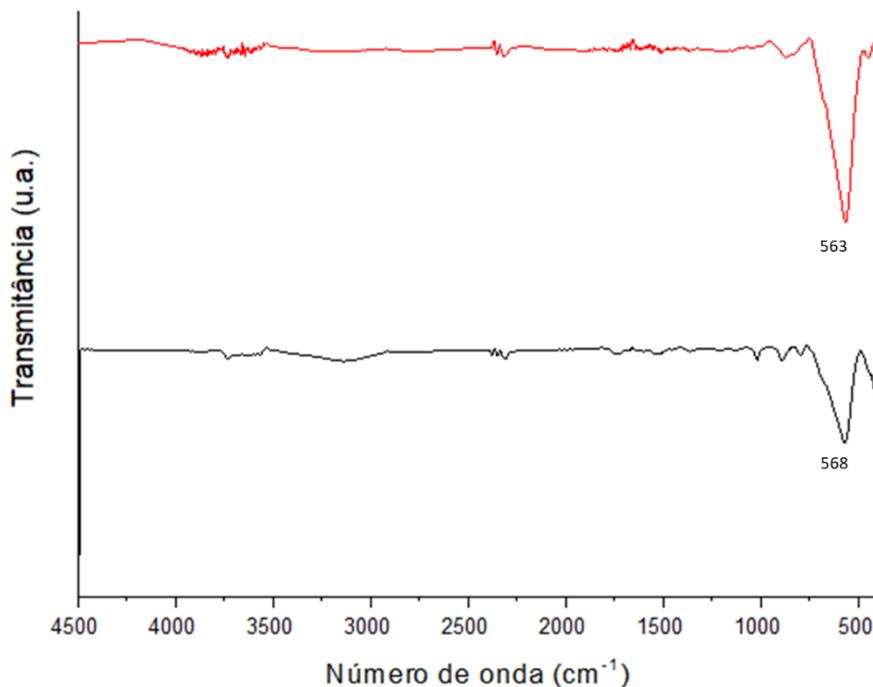
Fonte: Autoria própria.

Após o teste de remoção em $\text{pH} = 5,0$ o polímero solubilizou completamente na solução rica em cátions e não foi possível medir a capacidade de captação porque as ligações pAA-Fe₃O₄ foram desfeitas, demonstrando que sem o uso do agente reticulante não é possível se obter grânulos de magnetita revestida para o poliácido acrílico com estabilidade estrutural suficiente no meio aquoso para captação de cátions como planejado inicialmente. O método utilizado para incorporação foi baseado em um trabalho acadêmico feito com óxido de cério ao qual a estabilidade era mantida nessa faixa de pH , no entanto, para incorporar a magnetita ao poliácido acrílico usando mesmo método não ocorreu (SEHGAL *et al.*, 2005). A incorporação com presença de agente reticulante durante a etapa síntese

do poliácido acrílico já e conhecida e demonstrada em alguns trabalhos acadêmicos (LIN; LEE; CHIU, 2005; RIVAS; URBANO; SANCHEZ, 2018; WONG *et al.* 2016).

Um infravermelho do material após o teste de remoção foi realizado, após secagem em estufa a 70 °C durante 24 h. O espectro obtido foi igual ao da magnetita pura, como pode ser observado na figura 70.

Figura 70 - Espectro de FTIR de Fe₃O₄ (acima) e pAA+Fe₃O₄ (abaixo) após teste de captação.



Fonte: Autoria própria.

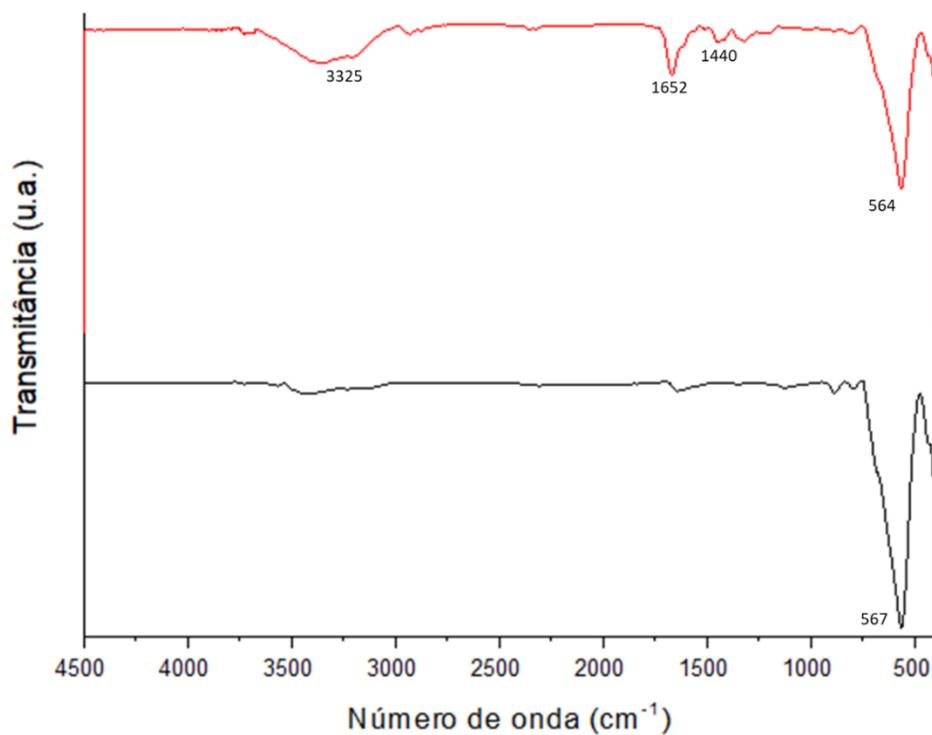
6.3.2 Sistema pMAm-Fe₃O₄

Este material também foi feito na ausência de agente de reticulação e a incorporação do polímero à magnetita foi possível pela precipitação do mesmo em metanol, usando uma metodologia baseada ureia como um método de precipitação de pMAm ao redor da magnetita (CASTRO; SANTOS; FLORENZANO, 2019).

Foi feita análise de infravermelho do pMAm-Fe₃O₄ antes e após o teste de captação de níquel para esse material podendo-se observar na figura 71 que os sinais de estiramento da carbonila (1610~1680 cm⁻¹), estiramento de ligação N-H (3200~3500 cm⁻¹) e deformação angular da ligação C-N (1400~1470 cm⁻¹) característicos do pMAm da amida também desapareceram no material após a imersão dele em sistema aquoso (SUTIRMAN *et al.*, 2016; RAJPUT; PITTMAN JR;

MOHAN, 2016). Demonstrando que esse método também não foi eficaz para manter a estabilidade estrutural do sistema assim como o pAA.

Figura 71 - Espectro de FTIR de pMAm+Fe₃O₄: antes (acima) e depois (abaixo) do teste de captação de níquel.



Fonte: Autoria própria.

7 CONCLUSÕES

Cinco homopolímeros foram sintetizados por polimerização via radical livre e mais cinco por RAFT, sendo três homopolímeros e dois copolímeros em bloco. Um dos materiais (pMAm) não foi solúvel na faixa de pH adotada. Os demais apresentaram capacidade para remoção de três cátions Cu (II), Cd (II) e Ni (II) em solução aquosa nos pHs 3,0, 4,0 e 5,0.

Os polímeros também foram caracterizados e baseado na estrutura de cada material foi possível correlacionar alguns parâmetros que descrevem o comportamento de adsorção de cada polímero, na busca pelos fatores que influenciam na ligação aos cátions.

Verificou-se que os poliácidos demonstraram maior capacidade de captação quando comparados as poliamidas e pDMAEMA em todos os pHs estudados. Nos poliácidos o pH do meio tem forte influência na capacidade de captação para todos os cátions testados sendo o pH = 5,0, em que o grupo carboxila está na sua forma desprotonada (pKa acima de 4,0), o que apresenta maiores valores de capacidade de captação máxima de cátion por grama de polímero (Q_m : Cu²⁺ = 148~163 mg.g⁻¹, Cd²⁺ = 127~154 mg.g⁻¹ e Ni²⁺ = 82~103 mg.g⁻¹) segundo modelo de Langmuir. Para as poliamidas e o pDMAEMA, a variação de pH não teve uma influência tão significativa segundo os valores obtidos.

Para os copolímeros a presença do grupo carboxila dos ácidos na interação polímero/metal demonstrou ter, também, maior afinidade na ligação aos cátions. No entanto, a presença de blocos de pAm contribuiu para o aumento da capacidade total de ligação tanto do cádmio como do níquel. Comparando-se ainda a eficácia dos blocos de amida com relação aos blocos de ácido acrílico nos copolímeros notou-se que o pH ainda influencia diretamente na capacidade de captação dos dois copolímeros devido à presença do pAA, no entanto, a presença de blocos de pAm torna a dependência da ligação menos associada ao pH para o cádmio, e para o níquel permanece a mesma.

Comparando-se os modelos de isoterma de adsorção os estudos demonstram que o modelo de Langmuir foi o que melhor descreveu o comportamento dos materiais indicando uma adsorção favorável aos três cátions por monocamada ao longo da cadeia polimérica sendo que os mecanismos de

interação predominantes podem ser tanto ligações de coordenação como atrações eletrostáticas dependendo do grupo funcional ligado a cadeia polimérica.

Analisando-se a cinética de captação, percebeu-se que a massa molar dos polímeros é um fator que influencia diretamente na velocidade de captação do polímero sendo que polímeros com maiores massas molares atingem mais rapidamente a saturação de sítios ativos para cátions metálicos.

A seletividade dos polímeros aos cátions varia também de acordo com o grupo funcional da cadeia polimérica, sendo uma para os poliácidos em pH acima do seu pKa e outra abaixo do pKa. Acima do pKa quanto menor o raio atômico do elemento maior é o valor de captação do polímero e abaixo do pKa o comportamento segue a menor diferença de eletronegatividade dos elementos ligantes e grupos funcionais. As poliamidas e o pDMAEMA parecem ter a mesma capacidade de captação para os três cátions, e, segundo modelo proposto, parece ter mesmo apenas um tipo de interação com cátions nas suas formas protonadas.

Quanto aos sistemas híbridos mostrou-se ineficiente para captação nas metodologias de incorporação testadas neste trabalho. O único sistema com resultados significativos foi o sistema em que os polímeros foram solubilizados e aprisionados em membrana de diálise.

Como perspectiva futura para esses materiais (de modo particular os poliácidos), pode-se vislumbrar seu uso em sistemas contínuos de purificação de água para a captação seletiva de cátions tóxicos. Para isso um sistema tubular com fluxo controlado e membranas semipermeáveis nas extremidades ou mesmo tanques de tratamento de efluentes com esse material imobilizado nas paredes.

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.

ABDEL-HALIM, E. S.; AL-DEYAB, S. S. Hydrogel from crosslinked polyacrylamide/guar gum graft copolymer for sorption of hexavalent chromium ion. **Carbohydrate polymers**, v. 86, n. 3, p. 1306-1312, 2011.

Al, L.; *et al.* Removal of methylene blue from aqueous solution with magnetite loaded multi-wall carbon nanotube: kinetic, isotherm and mechanism analysis. **Journal of hazardous materials**, v. 198, p. 282-290, 2011.

ALBRECHT, T. W. J.; ADDAI-MENSAH, J.; FORNASIERO, D. Effect of pH, concentration and temperature on copper and zinc hydroxide formation/precipitation in solution. CHEMECA 2011: Engineering a better world. **Engineers Australia, Sydney, NSW**, p. 1-10, 2011.

AL-KARAWI, A. J. M., *et al.* Synthesis, characterization of acrylamide grafted chitosan and its use in removal of copper (II) ions from water. **Carbohydrate polymers**, v. 83, n. 2, p. 495-500, 2011.

ARAÚJO, C. S. T. **Desenvolvimento de metodologia analítica para extração e pré-concentração de Ag (I) utilizando a moringa oleifera Lam.** 2009. 186p. Tese (Doutorado) Universidade Federal de Uberlândia. 2009.

ASTDR, AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological Profile for Nickel**, (update) Atlanta, GA, USA: ATSDR/U.S. Public Health Service, 397 p. 2005.

ASTDR, AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Public Health Statement for Zinc**, (update) Atlanta, GA, USA: ATSDR/U.S. Public Health Service, 7 p. 2005.

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.

BASAK, U.; *et al.* Synthesis of 'living' poly (2-dimethylaminoethyl methacrylate) and stimuli responsive/multifunctional block copolymers effective in fabrication of CdS 'smart' Q-Particles'. **Polymer**, v. 155, p. 27-41, 2018.

BLANCO-PENEDO, I.; *et al.* Influence of copper status on the accumulation of toxic and essential metals in cattle. **Environment International**, v. 32, n. 7, p. 901-906, 2006.

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

2017. 100 p. Dissertação (Mestrado em Ciência) – Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, Lorena, 2017.

CAVALCANTI, J. E. W. A.; **Manual de Tratamento de Efluentes Industriais**. São Paulo: Engenho Editora Técnica Ltda., 454 p. 2009.

CEMPEL, M.; NIKEL, G. Nickel: A review of its sources and environmental toxicology. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 15, n. 3, 2006.

CHABUKDHARA, M.; NEMA, A. K. Assessment of heavy metal contamination in Hindon River sediments: a chemometric and geochemical approach. **Chemosphere**, v. 87, n. 8, p. 945-953, 2012.

CHEN, B.; *et al.* A magnetically recyclable chitosan composite adsorbent functionalized with EDTA for simultaneous capture of anionic dye and heavy metals in complex wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v. 356, p. 69-80, 2019.

CHEVTAEV, A. S. *et al.* Interaction of Polyacrylic Acid with Copper, Cobalt, and Nickel Ions in Aqueous Solutions. **Russian Journal of General Chemistry**, v. 90, n. 5, p. 870-873, 2020.

CHO, D.; *et al.* Magnetic chitosan composite for adsorption of cationic and anionic dyes in aqueous solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 28, p. 60-66, 2015.

CIDU, R.; FRAU, F.; TORE, P. Drinking water quality: Comparing inorganic components in bottled water and Italian tap water. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 24, n. 2, p. 184-193, 2011.

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.

COUTINHO, F. M. B.; REZENDE, S. M.; BARBOSA, C. C. R. Resinas quelantes amidoxímicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 4, p. 129-135, 1999.

DAS, K. K.; *et al.* Nickel, its adverse health effects & oxidative stress. **Indian Journal of Medical Research**, v. 128, n. 4, p. 412, 2008.

DE MORAIS ZANATA, D.; FELISBERTI, M. I. Thermo-and pH-responsive PEOGMA-b-PDMAEMA-b-POEGMA triblock copolymers. **European Polymer Journal**, v. 167, p. 111069, 2022.

DING, C.; *et al.* Competitive sorption of Pb (II), Cu (II) and Ni (II) on carbonaceous nanofibers: a spectroscopic and modeling approach. **Journal of hazardous materials**, v. 313, p. 253-261, 2016.

DORESWAMY, K.; SHRILATHA, B.; RAJESHKUMAR, T. Nickel-induced oxidative stress in testis of mice: evidence of DNA damage and genotoxic effects. **Journal of andrology**, v. 25, n. 6, p. 996-1003, 2004.

EFOME, J. E.; *et al.* Metal–organic frameworks supported on nanofibers to remove heavy metals. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 6, n. 10, p. 4550-4555, 2018.

FAN, C.; *et al.* The stability of magnetic chitosan beads in the adsorption of Cu²⁺. **RSC Advances**, v. 6, n. 4, p. 2678-2686, 2016.

FLORENZANO, F. H. Perspectivas atuais para a obtenção controlada de polímeros e sua caracterização. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 2, p. 100-105, 2008.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical engineering journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.

GARAY, M. T.; ALAVA, C.; RODRIGUEZ, M. Study of polymer–polymer complexes and blends of poly (N-isopropylacrylamide) with poly (carboxylic acid). 2. Poly (acrylic acid) and poly (methacrylic acid) partially neutralized. **Polymer**, v. 41, n. 15, p. 5799-5807, 2000.

GARAY, M. T.; LLAMAS, M. C.; IGLESIAS, E. Study of polymer-polymer complexes and blends of poly (N-isopropylacrylamide) with poly (carboxylic acid): 1. Poly (acrylic acid) and poly (methacrylic acid). **Polymer**, v. 38, n. 20, p. 5091-5096, 1997.

GILES, C. H.; *et al.* Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. **Journal of the Chemical Society** (Resumed), p. 3973-3993, 1960.

HOFFMAN, A. S. Hydrogels for biomedical applications. **Advanced drug delivery reviews**, v. 64, p. 18-23, 2012.

HUANG, Y.; *et al.* Applications of conjugated polymer based composites in wastewater purification. **Rsc Advances**, v. 4, n. 107, p. 62160-62178, 2014.

IATRIDI, Z.; BOKIAS, G.; KALLITSIS, J. K. Physicochemical study of the complexation of poly (acrylic acid) with Cu²⁺ ions in water. **Journal of applied polymer science**, v. 108, n. 2, p. 769-776, 2008.

IBARRA-MONTAÑO, E. L. *et al.* Determination of pKa values for acrylic, methacrylic and itaconic acids by ¹H and ¹³C NMR in deuterated water. **Journal of Applied Solution Chemistry and Modeling**, v. 4, n. 1, p. 7-18, 2015.

JANA, S.; PRADHAN, S. S.; TRIPATHY, T. Poly (N, N-dimethylacrylamide-co-acrylamide) grafted hydroxyethyl cellulose hydrogel: a useful Congo red dye remover. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 26, n. 7, p. 2730-2747, 2018.

JIANG, R. *et al.* Removal of methyl orange from aqueous solutions by magnetic maghemite/chitosan nanocomposite films: adsorption kinetics and equilibrium. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. S2, p. E540-E549, 2012.

JONES, C. D.; LYON, L. A. Synthesis and characterization of multiresponsive core-shell microgels. **Macromolecules**, v. 33, n. 22, p. 8301-8306, 2000.

KUSHWAHA, A. K.; GUPTA, N.; CHATTOPADHYAYA, M. C. Adsorptive removal of Ni²⁺ and Cd²⁺ by polymethacrylamide and polyvinylamine derivatives from water. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 8, p. 3619-3631, 2016.

LAKHERWAL, D. Adsorption of heavy metals: a review. **International journal of environmental research and development**, v. 4, n. 1, p. 41-48, 2014.

LAMBERT, J. B. *et al.* **Introduction to organic spectroscopy**. Macmillan Publishing Company, 1987.

LANGMUIR, I. The arrangement of electrons in atoms and molecules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 41, n. 6, p. 868-934, 1919.

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

LI, K.; XUE, D. Estimativa de valores de eletronegatividade de elementos em diferentes estados de valência. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 39, pág. 11332-11337, 2006.

LI, T.; *et al.* Removal of lead (II) from aqueous solution with ethylenediamine-modified yeast biomass coated with magnetic chitosan microparticles: Kinetic and equilibrium modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 214, p. 189-197, 2013.

LIN, C; LEE, C; CHIU, W. Preparation and properties of poly (acrylic acid) oligomer stabilized superparamagnetic ferrofluid. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, n. 2, p. 411-420, 2005.

MA, J.; *et al.* Fast adsorption of heavy metal ions by waste cotton fabrics based double network hydrogel and influencing factors insight. **Journal of hazardous materials**, v. 344, p. 1034-1042, 2018.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. C. Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 166-179, 2007.

MAITRA, J.; SHUKLA, V. K. Cross-linking in hydrogels-a review. **Am. J. Polym. Sci**, v. 4, n. 2, p. 25-31, 2014.

MARKOVIC, M. D.; *et al.* Casein-poly (methacrylic acid) hybrid soft networks with easy tunable properties. **European Polymer Journal**, v. 113, p. 276-288, 2019.

MATYJASZEWSKI, K.; DAVIS, T. P. **Handbook of radical polymerization**. John Wiley & Sons, 901 p. 2003.

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

MCKAY, G. **Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater**. CRC press, 186 p. 1995.

MIDYA, L. *et al.* Removal of toxic pollutants from aqueous media using poly (vinyl imidazole) crosslinked chitosan synthesised through microwave assisted technique. **Journal of colloid and interface science**, v. 542, p. 187-197, 2019.

MOAD, G.; RIZZARDO, E.; THANG, S. H. Radical addition–fragmentation chemistry in polymer synthesis. **Polymer**, v. 49, n. 5, p. 1079-1131, 2008.

MOAD, G. RAFT polymerization to form stimuli-responsive polymers. **Polymer Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 177-219, 2017.

MOHARRAM, M. A.; ALLAM, M. A. Study of the interaction of poly (acrylic acid) and poly (acrylic acid-poly acrylamide) complex with bone powders and hydroxyapatite by using TGA and DSC. **Journal of applied polymer science**, v. 105, n. 6, p. 3220-3227, 2007.

MORENO-CASTILLA, C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**, v. 42, n. 1, p. 83-94, 2004.

NORDBERG, G. F. Historical perspectives on cadmium toxicology. **Toxicology and applied pharmacology**, v. 238, n. 3, p. 192-200, 2009.

NTOI, L. L. A. **Multiple chromisms associated with dithizone**. 2016. Thesis of Doctoral. University of the Free State.

NTOI, L. L. A.; BUITENDACH, B. E.; VON ESCHWEGE, Karel G. Seven chromosomes associated with dithizone. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 121, n. 48, p. 9243-9251, 2017.

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.

OZAY, O.; *et al.* Removal of toxic metal ions with magnetic hydrogels. **Water research**, v. 43, n. 17, p. 4403-4411, 2009.

OZAY, O.; *et al.* P (4-vinyl pyridine) hydrogel use for the removal of UO_2^{2+} and Th^{4+} from aqueous environments. **Journal of environmental management**, v. 92, n. 12, p. 3121-3129, 2011.

PAKDEL, P. M.; PEIGHAMBARDOUST, S. J. A review on acrylic based hydrogels and their applications in wastewater treatment. **Journal of environmental management**, v. 217, p. 123-143, 2018.

PANDEY, S.; MISHRA, S. B. Organic–inorganic hybrid of chitosan/organoclay bionanocomposites for hexavalent chromium uptake. **Journal of colloid and interface science**, v. 361, n. 2, p. 509-520, 2011.

PARADKAR, P.; WILLIAMS, R. R. Determinação colorimétrica micelar de quelatos metálicos de ditizona. **Química analítica**, v. 66, n. 17, pág. 2752-2756, 1994.

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

PAVELKOVÁ, M. *et al.* Papel biológico do cobre como oligoelemento essencial no organismo humano. Biologická papel mědi jako základního stopového prvku v lidskémorganu. **Fazenda Ceska Slov**, v. 67, n. 4, pág. 143-153, 2018.

PRENESTI, E.; DANIELE, P. G.; TOSO, S. Visible spectrophotometric determination of metal ions: the influence of structure on molar absorptivity value of copper (II) complexes in aqueous solution. **Analytica Chimica Acta**, v. 459, n. 2, p. 323-336, 2002.

RAJPUT, S.; PITTMAN JR, C. U.; MOHAN, D. Magnetic magnetite (Fe_3O_4) nanoparticle synthesis and applications for lead (Pb^{2+}) and chromium (Cr^{6+}) removal from water. **Journal of colloid and interface science**, v. 468, p. 334-346, 2016.

REDDY, D. H. K.; LEE, S. M. 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.* Water-soluble functional polymers in conjunction with membranes to remove pollutant ions from aqueous solutions. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 2, p. 294-322, 2011.

RIVAS, B. L.; SÁNCHEZ, J.; URBANO, B. F. Polymers and nanocomposites: synthesis and metal ion pollutant uptake. **Polymer International**, v. 65, n. 3, p. 255-267, 2016.

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.

SANCHEZ, L. M.; *et al.* Polyacrylic acid-coated iron oxide magnetic nanoparticles: the polymer molecular weight influence. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 543, p. 28-37, 2018.

SEHGAL, A. *et al.* Precipitation– redispersion of cerium oxide nanoparticles with poly (acrylic acid): Toward stable dispersions. **Langmuir**, v. 21, n. 20, p. 9359-9364, 2005.

SENTOUKAS, T.; PISPAS, S. Poly (dimethylaminoethyl methacrylate)-b-poly (hydroxypropyl methacrylate) copolymers: Synthesis and pH/thermo-responsive behavior in aqueous solutions. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 56, n. 17, p. 1962-1977, 2018.

SILVA, V. L. **Determinação estrutural de complexos Cd, Cu, Pb e Zn-DTPA: MS, infravermelho, RMN 13C e investigação teórica (DFT)**. 2007. 53 p. Dissertação (Mestrado em Agronomia) – Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2007.

SILVA, F. A. B.; FLORENZANO, F. H.; PISSETTI, F. L. Síntese e caracterização de redes poliméricas semi-interpenetrantes à base de poli (dimetilsiloxano) e poli [2-(dimetilamino) etil metacrilato]. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 72, n. 2, pág. 227-232, 2014.

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.

SUTIRMAN, Z. A. *et al.* Equilibrium, kinetic and mechanism studies of Cu (II) and Cd (II) ions adsorption by modified chitosan beads. **International journal of biological macromolecules**, v. 116, p. 255-263, 2018.

SUTIRMAN, Z. A.; SANAGI, M. M.; NAIM, A. A. Ammonium Persulfate-initiated Graft Copolymerization of Methacrylamide onto Chitosan: Synthesis, Characterization and Optimization. **Sains Malaysiana**, v. 46, n.12, p. 2433-2440, 2017.

TAN, X.; *et al.* Effect of silicate on the formation and stability of Ni–Al LDH at the γ -Al₂O₃ surface. **Environmental science & technology**, v. 48, n. 22, p. 13138-13145, 2014.

TAPIERO, Y.; *et al.* Polypropylene membranes modified with interpenetrating polymer networks for the removal of chromium ions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 19, 2015.

TOMIDA, T. *et al.* Binding properties of a water-soluble chelating polymer with divalent metal ions measured by ultrafiltration. Poly (acrylic acid). **Industrial & engineering chemistry research**, v. 40, n. 16, p. 3557-3562, 2001.

ULBRICHT, M. Advanced functional polymer membranes. **Polymer**, v. 47, n. 7, p. 2217-2262, 2006.

UMPLEBY, R. J.; *et al.* Characterization of molecularly imprinted polymers with the Langmuir–Freundlich isotherm. **Analytical chemistry**, v. 73 n.19, p. 4584-4591, 2001.

WHO. Guidelines for drinking-water quality. **World Health Organization**, Geneva. v. 38, n. 4, p. 104-8, 2011.

WONG, A.; *et al.* Study on the cross-linked molecularly imprinted poly (methacrylic acid) and poly (acrylic acid) towards selective adsorption of diuron. **Reactive and Functional Polymers**, v. 100, p. 26-36, 2016.

WU, S.; *et al.* Effects of poly (vinyl alcohol)(PVA) content on preparation of novel thiol-functionalized mesoporous PVA/SiO₂ composite nanofiber membranes and their application for adsorption of heavy metal ions from aqueous solution. **Polymer**, v. 51, n. 26, p. 6203-6211, 2010.

VAN DYKE, J. D.; KASPERSKI, K. L. Estudo termogravimétrico de poliacrilamida com análise de gases evoluídos. **Journal of Polymer Science Parte A: Polymer Chemistry**, v. 31, n. 7, pág. 1807-1823, 1993.

VAN TRAN, V.; PARK, D.; LEE, Y. Hydrogel applications for adsorption of contaminants in water and wastewater treatment. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 25, n. 25, p. 24569-24599, 2018.

VASILIEVA, Y. A.; *et al.* Controlled/living polymerization of methacrylamide in aqueous media via the RAFT process. **Journal of polymer science Part A: polymer Chemistry**, v. 43, n. 14, p. 3141-3152, 2005.

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.

VON ESCHWEGE, K. G.; CONRADIE, J.; KUHN, A. Dithizone and its oxidation products: a DFT, spectroscopic and X-ray structural study. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n. 51, p. 14637-14646, 2011.

YAN, H.; *et al.* Preparation of chitosan/poly (acrylic acid) magnetic composite microspheres and applications in the removal of copper (II) ions from aqueous solutions. **Journal of hazardous materials**, v. 229, p. 371-380, 2012.

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.

ZHANG, S.; *et al.* Polyaniline nanorods dotted on graphene oxide nanosheets as a novel super adsorbent for Cr (VI). **Dalton Transactions**, v. 42, n. 22, p. 7854-7858, 2013.

ZHANG, X. *et al.* Long-term stability prediction of polyacrylamide-type polymers at harsh conditions via thermogravimetric analysis. **Chemical Physics Letters**, v. 795, p. 139538, 2022.

ZATTA, P.; FRANK, A. Copper deficiency and neurological disorders in man and animals. **Brain Research Reviews**, v. 54, n. 1, p. 19-33, 2007.