

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**FERNANDA RODRIGUES DE SOUSA**

**ESTUDO DO PERFIL DE ADSORÇÃO DE ÍONS CÚPRICOS POR RESINAS  
AMIDOXÍMICAS COM DIFERENTES ESTRUTURAS POROSAS**

**RIO DE JANEIRO  
2020**

FERNANDA RODRIGUES DE SOUSA

**ESTUDO DO PERFIL DE ADSORÇÃO DE ÍONS CÚPRICOS POR RESINAS  
AMIDOXÍMICAS COM DIFERENTES ESTRUTURAS POROSAS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientador: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Viviane Gomes Teixeira

RIO DE JANEIRO  
2020

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais e minha irmã, por todo apoio, por serem a minha base, por estarem sempre ao meu lado, por serem meus exemplos, por me incentivarem a ser uma pessoa do bem e por investirem na minha educação pessoal e profissional.

Agradeço ao meu namorado, William, por toda ajuda, puxão de orelha e incentivo para que eu concluísse mais essa etapa.

Agradeço aos meus amigos incríveis, Carolina, Erika, Fernanda, Felipe e Ygor, que eu tive o prazer de conviver nesses anos de Fundão, sem vocês essa jornada não seria a mesma.

Agradeço a minha querida orientadora Viviane Gomes, pela paciência, compreensão e dedicação.

Agradeço ao Laboratório Didático de Química (LADQUIM) e a todas as pessoas magníficas com quem eu tive o prazer de trabalhar lá, pela oportunidade de poder dividir um pouco de meu conhecimento, por me proporcionar crescimento pessoal e profissional.

Agradeço a todo corpo docente da UFRJ, pelo conhecimento adquirido.

Agradeço a UFRJ, essa universidade maravilhosa que foi minha segunda casa durante esses anos.

Agradeço a todos aqueles que, direta ou indiretamente contribuíram para a conclusão de mais essa etapa em minha vida.

Muito obrigada.

*“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende”.*

*(Leonardo da Vinci)*

## RESUMO

A busca por alternativas que visam minimizar os impactos ambientais gerados pela contaminação de metais pesados tem sido alvo de pesquisas no contexto científico e a utilização de resinas como material adsorvente se enquadra em uma dessas alternativas, visando à descontaminação de rejeitos de forma seletiva e eficiente. Neste trabalho foi feito um estudo de resinas quelantes contendo grupos amidoxima sintetizadas por copolimerização em suspensão de acrilonitrila (AN) e divinilbenzeno (DVB) utilizando tolueno e mistura de tolueno/heptano (1:1) como agentes porogênicos. A proporção de acrilonitrila e divinilbenzeno foram mantidas constantes na síntese. O grupo amidoxima foi obtido por meio da reação de modificação dos grupos ciano dos copolímeros com hidroxilamina, que foi obtida de seu cloridrato por meio da adição de solução de hidróxido de sódio. Essa modificação foi verificada através da espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho que revelou que o copolímero sintetizado em tolueno apresentou maior extensão da reação de modificação. Os copolímeros acrilonitrila-divinilbenzeno foram caracterizados por meio de densidade aparente e volume de poros por retenção de água. As resinas amidoxímicas foram avaliadas quanto à capacidade de adsorção de íons de cobre(II) por meio da construção de isothermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich. O modelo de Freundlich apresentou bom ajuste com valores de  $n$  maiores que 1, que indicam um processo de adsorção favorável e uma preferência dos metais de  $\text{Cu}^{2+}$  pela superfície da resinas obtidas em tolueno, menos porosas. A partir das isothermas de Langmuir foi possível determinar uma capacidade máxima de adsorção dos íons de cobre(II), onde foram encontradas capacidades de adsorção de  $1,01 \times 10^{-3} \mu\text{g.g}^{-1}$ , para resina sintetizada em tolueno e  $5,46 \times 10^{-4} \mu\text{g.g}^{-1}$ , para resina sintetizada em tolueno/heptano. A partir da isoterma de Dubinin-Radushkevich foi possível determinar energia de adsorção dos íons de cobre(II). Foram encontrados valores de  $11,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para resina sintetizada em tolueno e  $7,50 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para resina sintetizada em tolueno/heptano. A partir dos dados obtidos, constatou-se que a resina sintetizada em tolueno, que apresenta maior quantidade de poros de pequeno tamanho, possui uma maior capacidade de adsorção de íons de cobre(II). Já a resina sintetizada em tolueno/heptano, apresentou poros maiores e, possivelmente, menor área específica e menor superfície de contato entre a resina e a soluções de cobre(II).

## ABSTRACT

The search for alternatives to minimize the environmental impacts caused by toxic metal contamination has been the objective of scientific researches. The use of resins as adsorbent material fits into one of these alternatives, aiming at the selective and efficient decontamination of tailings. In this study, chelating resins with amidoxime groups were synthesized by suspension copolymerization of acrylonitrile (AN) and divinylbenzene (DVB) in the presence of toluene and toluene/heptane mixture (1:1) as porogenic agent. The proportion of acrylonitrile and divinylbenzene were kept constant in the three synthesis. The amidoxime groups were obtained by the chemical modification of cyano groups in the reaction with hydroxylamine, which was obtained from its hydrochloride by adding sodium hydroxide solution. This modification was verified by molecular absorption spectroscopy in the infrared region, which revealed that the copolymer synthesized in toluene showed a greater extent of the modification reaction. The acrylonitrile-divinylbenzene copolymers were characterized by apparent density and pore volume by water retention. The amidoxime resins were also evaluated in relation to the complexation capacity of copper(II) ions by the construction of Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherm models. The Freundlich model showed a good fit with  $n$  values greater than 1, which indicate a favorable adsorption process and a preference for copper(II) ions on the surface of the resins obtained in toluene, the more porous one. From the Langmuir isotherms, the maximum adsorption capacity of copper (II) ions was determined, where adsorption capacities of  $1,01 \times 10^{-3} \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  were found for the resin synthesized in toluene and  $5,46 \times 10^{-4} \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , for the resin synthesized in toluene/heptane. From the Dubinin-Radushkevich isotherm, it was possible to determine the adsorption energy of copper (II) ions, where values of  $11,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  were found for the resin synthesized in toluene and  $7,50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , for the resin synthesized in toluene /heptane. From the data obtained, it was found that the resin synthesized in toluene, which had a greater amount of pores, has a greater capacity for adsorbing copper(II) ions. The resin synthesized in toluene/heptane, on the other hand, presented greater porosity, causing a smaller contact surface between the resin and copper(II) solutions.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estrutura das resinas aniônicas e catiônicas.....	16
Figura 2 - Esquema do processo de adsorção empregando em material poroso como adsorvente.....	18
Figura 3 - Representação da formação de camadas de adsorvato nos processos de adsorção física e de adsorção química.....	18
Figura 4 - Classificações das isotermas de adsorção (pressão relativa x quantidade adsorvida).....	20
Figura 5 - Modificação do grupamento ciano do copolímero acrilonitrila-divinilbenzeno utilizando hidroxilamina para obtenção do grupo amidoxima.....	30
Figura 6 - Aparelhagem utilizada na síntese dos copolímeros.....	35
Figura 7 - Reação de formação do copolímero acrilonitrila-divinilbenzeno.....	35
Figura 8 - Resinas modificadas em contato com as soluções de cobre(II).....	38
Figura 9 - Espectro na região do infravermelho da resina sintetizada com tolueno antes e após a modificação química.....	44
Figura 10 - Espectro na região do infravermelho da resina sintetizada com tolueno/heptano (1:1) antes e após a modificação química.....	45
Figura 11 - Espectro na região do infravermelho da resina sintetizada com heptano antes da modificação química.....	45
Figura 12 - Espectro na região do infravermelho da resina sintetizada com heptano após a modificação química.....	46
Figura 13 - Comparação entre a capacidade de adsorção das resinas em função das concentrações finais das soluções de cobre(II).....	47
Figura 14 - Isoterma de Langmuir linearizada para adsorção de Cobre(II) na resina de tolueno.....	49
Figura 15 - Isoterma de Langmuir linearizada para adsorção de Cobre(II) na resina de tolueno/heptano (1:1).....	49
Figura 16 - Isoterma de Freundlich linearizada para adsorção de Cobre(II) na resina de tolueno.....	50

Figura 17 - Isoterma de Freundlich linearizada para adsorção de Cobre(II) na resina de tolueno/heptano (1:1).....	50
Figura 18 - Isoterma de Dubinin-Radushkevich linearizada para adsorção de Cobre(II) na resina de tolueno.....	51
Figura 19 - Isoterma de Dubinin-Radushkevich linearizada para adsorção de Cobre(II) na resina de tolueno/heptano (1:1).....	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrões e valores orientados para presença de cobre(II) em diversos meios.....	12
Tabela 2 - Principais técnicas de polimerização.....	26
Tabela 3 - Classificação do solvente em função da diferença entre parâmetros de solubilidade.....	28
Tabela 4 - Parâmetros de solubilidade de Hildebrand/Hansen.....	42
Tabela 5 - Condições de síntese e características porosas dos copolímeros obtidos.....	43
Tabela 6 - Equações da reta e coeficiente de correlação linear das isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para as resinas sintetizadas com tolueno e tolueno/heptano.....	52
Tabela 7 - Parâmetros obtidos a partir das isotermas linearizadas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para a adsorção íons de cobre(II).....	53

## SUMÁRIO

1	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	12
2	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	15
2.1	<b>MÉTODOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS</b> .....	15
2.1.1	Precipitação química .....	15
2.1.2	Flotação .....	15
2.1.3	Extração por solventes .....	15
2.1.4	Troca iônica .....	16
2.1.5	Fundamentando a escolha do método .....	17
2.2	<b>ADSORÇÃO</b> .....	17
2.3	<b>ISOTERMA DE ADSORÇÃO</b> .....	19
2.3.1	Isoterma de Langmuir .....	21
2.3.2	Isoterma de Freundlich .....	22
2.3.3	Isotermas de Dubinin–Radushkevich (D-R) .....	23
2.3.4	Aplicação das isotermas .....	24
2.4	<b>POLÍMERO E POLIMERIZAÇÃO</b> .....	25
2.5	<b>RESINAS QUELANTES</b> .....	29
3	<b>OBJETIVOS</b> .....	31
3.1	<b>OBJETIVO GERAL</b> .....	31
3.2	<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b> .....	31
4	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	32
4.1	<b>REAGENTES</b> .....	32
4.2	<b>EQUIPAMENTOS UTILIZADOS</b> .....	33
4.3	<b>METODOLOGIA</b> .....	34
4.3.1	Síntese e purificação dos copolímeros à base de acrilonitrila-divinilbenzeno. ....	34
4.3.2	Modificação química .....	36

4.3.3	Espectroscopia na região do infravermelho.....	37
4.3.4	Capacidade de complexação de íons de cobre(II) .....	37
4.3.5	Caracterização da resina .....	38
4.3.5.1	Determinação da densidade aparente (método da proveta) .....	39
4.3.5.2	Determinação de volume de poro .....	39
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>41</b>
5.1	SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS À BASE DE AN-DVB.....	41
5.2	INFLUÊNCIA DO DILUENTE NA ESTRUTURA POROSA DOS COPOLÍMEROS À BASE DE AN-DVB. ....	42
5.3	MODIFICAÇÃO QUÍMICA DOS COPOLÍMEROS À BASE DE AN-DVB. ....	44
5.4	EXPERIMENTO PARA CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO. ....	46
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>55</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES .....</b>	<b>56</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>57</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A era tecnológica e industrial têm gerado muitos resíduos, altos índices de desmatamento, poluição e contaminação do meio ambiente.

As atividades industriais, por meio de ação antrópica, têm gerado contaminação com metais pesados em larga escala. Esses metais são causadores de efeitos nocivos aos seres vivos e ao ecossistema por possuírem elevados níveis de reatividade e bioacumulação [1].

A bioacumulação é o processo onde ocorre absorção e retenção de substâncias químicas oriundas do ambiente pelos organismos. Essas intoxicações podem ocorrer de forma direta, quando esses metais são absorvidos através do meio ambiente (solo, sedimento ou água) ou de maneira indireta, pela ingestão de alimentos contaminados [1]. De qualquer forma, ocorre o comprometimento da saúde humana, pois as atividades biológicas são bloqueadas, devido a formação de ligação entre o metal e grupos - SH (sulfidril) de proteínas [2].

Íons de cobre(II) são frequentemente lançados no meio ambiente por meio de várias fontes, como resíduos da fabricação de moedas, fios elétricos, tubulações, encanamentos de água e, pesticidas; fertilizantes, tratamento da água para controle de algas, preservação de madeira, fabricação de painéis [3].

Baseada nas resoluções de nº 420, nº 396, nº 430, nº 357 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) [4-7], a Tabela 1 resume os padrões e valores orientados para presença de cobre em diversos meios.

Tabela 1 - Padrões e valores orientados para presença de cobre(II) em diversos meios [4-7].

Meio	Concentração	Comentário
<b>Solo</b>	60 mg/kg *	Valor de Prevenção
	200 mg/kg*	VI cenário agrícola-APMax
	400 mg/kg*	VI cenário residencial
	600 mg/kg*	VI cenário industrial
<b>Água subterrânea</b>	2000 µg/L	VMP (consumo humano)
	500 µg/L	VMP (dessedentação)
	200 µg/L	VMP (irrigação)
	1000 µg/L	VMP (recreação)

<b>Águas doces</b>	0,009 mg/L	VM (classes 1 e 2)
	0,013 mg/L	VM (classe 3)
<b>Águas salinas e Águas salobras</b>	0,005 mg/L	VM (classe 1)
	7,8 µg/L	VM (classe 2)
<b>Efluente<sup>1</sup></b>	1,0 mg/L	VM (Padrão de lançamento)

\* = peso seco; <sup>1</sup> = cobre dissolvido; APM<sub>ax</sub> = Área de Proteção Máxima; VI = Valor de Investigação, VMP = Valor Máximo Permitido; VM = Valor Máximo.

Esse trabalho tem como objetivo contribuir na busca de uma alternativa que vise minimizar os impactos ambientais gerados pelo descarte inadequado de íons de cobre(II). Entre os tratamentos clássicos para remoção de metais pesados em efluentes por processos físico-químicos estão: precipitação química, troca iônica, adsorção, flotação e extração por solventes [8].

Entretanto os usos dessas técnicas apresentam alguns problemas, como [9]:

- 1) O grande volume de lodo, causado pela precipitação química, gera impacto ambiental negativo;
- 2) Custo elevado dos materiais adsorventes encontrados comercialmente;
- 3) Seletividade para íons metálicos específicos;
- 4) Baixa eficiência operacional.

Diante de todas as desvantagens apresentadas, o uso de resinas de troca iônica quelantes é bastante promissor, pois são efetivas na remoção de metais pesados em baixas concentrações, promovem baixa geração de resíduos e oferecem uma forma de purificação mais eficaz [10].

A troca iônica consiste em um processo reversível em que podem ser usadas resinas poliméricas com maior ou menor seletividade, o que é função da sua estrutura química. As resinas trocadoras de cátions podem ser aplicadas para remoção de íons positivos, e as resinas trocadoras de ânions, para remoção de íons negativos [11].

A resina de troca iônica quelante funciona como uma base de Lewis. Elas contêm um ou mais átomos capazes de doar elétrons e, com isso são capazes de formar ligações coordenadas com metais receptores desses elétrons (ácido de Lewis). Devido ao tipo de ligação

química formada, as resinas de troca iônica quelantes também são mais seletivas para a remoção de cátions específicos do que as resinas de troca iônica [10].

As resinas quelantes são oriundas de reações de modificação de sua estrutura polimérica pela introdução de grupos funcionais, o que possibilita a formação ligações coordenadas entre a resina e íons metálicos. A estrutura porosa da resina também influencia a sua capacidade de complexação, podendo ser controlada pela técnica de polimerização escolhida para a síntese do polímero [12].

A polimerização em suspensão ocorre com adição de um ou mais monômeros insolúveis na água, um iniciador organo-solúvel, uma fase aquosa e um estabilizante. A fase monomérica é dispersa na fase aquosa sob forte agitação e, o estabilizante tem o objetivo de auxiliar na inibição da coalescência das gotas orgânicas suspensas na fase aquosa. Uma vantagem desse método é que os monômeros são então convertidos gradualmente em partículas poliméricas porosas e esféricas, com aspecto sólido, o que facilita a separação ao final da reação [13].

As resinas obtidas pela técnica de polimerização em suspensão são classificadas de acordo com sua porosidade em microporosas, mesoporosas e macroporosas. De acordo com a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), os tamanhos dos diâmetros dos poros formados durante a polimerização são classificados como microporos (diâmetro  $< 2$  nm), mesoporos (diâmetro na faixa de 2-50 nm) e macroporos (diâmetro  $> 50$  nm) [14].

O tamanho e distribuição dos poros formados durante a síntese do polímero por polimerização em suspensão variam de acordo com o teor dos monômeros utilizados, a afinidade termodinâmica entre diluentes e monômeros e a quantidade do diluente utilizado. Quanto maior a porosidade, ou seja, maior diâmetro de poro, melhor a capacidade de adsorção dos íons metálicos pela resina, devido a facilidade de acesso da solução metálica aos grupos funcionais.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 MÉTODOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

#### 2.1.1 Precipitação química

A precipitação é um método em que se adiciona um agente precipitante, que altera o equilíbrio de solubilidade de uma espécie iônica em solução a fim de que se forme um composto sólido, que pode então ser filtrado ou centrifugado para ser separado da fase líquida. A precipitação de metais depende do pH e da concentração dele em solução [15].

As principais vantagens da precipitação química é que alguns reagentes utilizados, como a cal, são de baixo custo e facilmente encontrados. Além disso, envolve uma variedade de equipamentos baratos e de fácil operação e é efetivo para tratamento de efluentes. Porém, esse método gera um grande volume de lodo residual classificado, segundo a norma ABNT-NBR 10.004, como resíduos de classe I, perigosos e tóxicos [16]. É também necessário um estudo prévio, através de testes de jarros, para a determinação da dosagem do agente precipitante, e da melhor faixa de pH, em que a precipitação deve ser conduzida a fim de avaliar a possibilidade de reações concorrentes e, assim, garantir uma boa condição de tratamento [9] [17].

#### 2.1.2 Flotação

A flotação é um método utilizado para tratamento de efluentes e água com intuito de separar as partículas sólidas do líquido através da introdução de bolhas de ar dissolvidas. Essas bolhas arrastam as impurezas para a superfície, formando uma espuma, facilitando assim a remoção ou separação de seus componentes de maneira eficaz [18].

Sua eficiência depende da superfície e do tamanho da partícula sólida, que deve ter dimensões próximas das coloidais, entre 1 a 1000 nm. Se a superfície for hidrofóbica, o processo é facilitado, pois a tensão superficial da água expulsa a partícula do líquido e propicia a adesão na superfície da bolha de ar. Para uma boa adesão é necessário que o ângulo de contato entre o sólido e o líquido seja de pelo menos 50°. Caso a partícula não forme esse ângulo, é necessário que seja modificada para que ocorra a flotação [18].

#### 2.1.3 Extração por solventes

A extração por solvente é um método de separação no qual ocorre a transferência de um íon metálico associado a um extrator orgânico de uma fase para outra, de acordo com a solubilidade. Utiliza-se um solvente orgânico que seja insolúvel em água. Assim, o íon metálico

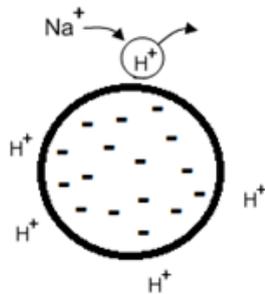
complexado com o extrator transfere-se da fase aquosa para a fase orgânica. Em seguida, a fase orgânica entra em contato com uma nova solução aquosa para onde ele será transferido novamente [19].

Esse método possui um baixo custo de aplicação, porém possui como desvantagem a utilização de solventes orgânicos tóxicos, cancerígenos e inflamáveis [20].

#### 2.1.4 Troca iônica

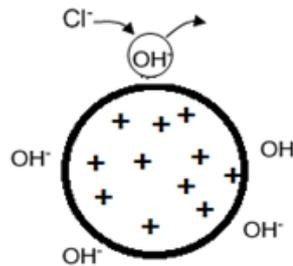
Troca iônica é um método pelo qual sólidos porosos substituem seus íons deslocáveis por íons presentes em uma solução com a qual esteja em contato. Essa troca ocorre de acordo com a seletividade do material e íons com o mesmo tipo de carga [11].

Os trocadores de íons podem ser naturais ou sintéticos, sendo que as resinas sintéticas são mais comercializadas. São formadas por compostos poliméricos que possuem alto peso molecular, com ligações cruzadas e grupos funcionais ionizáveis ativos. Existem dois tipos, as resinas trocadoras de cátion permutam íons positivos e possuem fixos, à sua matriz, grupos negativos. Já as trocadoras de ânions trocam íons negativos e possuem fixos a sua matriz grupos positivos [21]. A figura 1 representa a estrutura de trocadores catiônicos e aniônicos.



Trocador catiônico.

O sinal negativo representa o grupo ionizado covalentemente ligado à cadeia polimérica. Os íons hidrogênio são os contraíons que, neste caso, estão sendo trocados pelos íons sódio.



Trocador aniônico.

O sinal positivo representa o grupo ionizado covalentemente ligado à cadeia polimérica. Os íons hidroxila são os contraíons que, neste caso, estão sendo trocados pelos íons cloreto.

Figura 1 - Estrutura das resinas aniônicas e catiônicas [11]

As resinas catiônicas apresentam grupos funcionais ácidos e são classificadas como fortemente ácida, quando contém grupos como o ácido sulfônico ( $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$ ), atuam em uma ampla faixa de pH, ou, fracamente ácidas, quando contém grupos ácidos carboxílicos ( $-\text{COOH}$ ), atuam em faixa de pH de neutro para alcalino. As resinas aniônicas apresentam grupos funcionais básicos e são classificadas como fortemente básicas, como as que contém aminas

quaternárias ( $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{OH}^-$ ), sendo empregadas em faixas de pH ácido ou fracamente básicas quando contém aminas secundárias ou terciárias por exemplo [21].

As resinas trocadoras podem ser usadas para eliminar interferentes, purificação de produtos como o açúcar, no tratamento de água dura em sistemas de abrandamento e desmineralização, dentre outras aplicações [22].

#### 2.1.5 Fundamentando a escolha do método

Os métodos citados nas seções anteriores, apresentam algumas desvantagens de utilização como a relação ao alto custo operacional, geração de lama residual, difícil separação, limitante do tamanho da partícula e concentração dos íons metálicos, pouco efetivas, além da utilização de solventes orgânicos nocivos à saúde humana.

Com isso, o tratamento para remoção de metais por meio de adsorção em resinas de troca iônica tem se mostrado mais eficaz, pois a mesma possibilita aplicações versáteis, além de ser menos agressiva ao meio ambiente, apresenta alta capacidade de retenção de íons metálicos muito diluídos, possui alta seletividade e permite a recuperação do metal.

## 2.2 ADSORÇÃO

A adsorção é um dos métodos mais tradicionais para a remoção de quantidades traço de contaminantes orgânicos e inorgânicos que nem sempre são passíveis de tratamento por degradação biológica ou por outros métodos físico-químicos [23].

A adsorção consiste na capacidade que um material sólido tem de reter fluidos líquidos ou gasosos ou, ainda, solutos em sua superfície. Quanto maior for a sua área superficial, maior será a capacidade de reter espécies. É uma operação de transferência de massa, onde a espécie que se acumula na superfície do material é chamada adsorvato e o material, normalmente poroso, é chamado adsorvente. A remoção das substâncias adsorvidas é chamada dessorção. A Figura 2 mostra o esquema do processo de adsorção em uma superfície porosa [23].

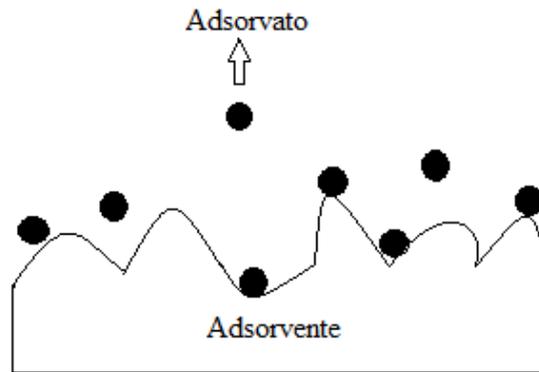


Figura 2 - Esquema do processo de adsorção empregando em material poroso como adsorvente.  
Fonte: A autora.

As forças envolvidas na adsorção podem ser de natureza física ou química e os processos que as envolvem são denominados fisiossorção e quimiossorção, respectivamente [23].

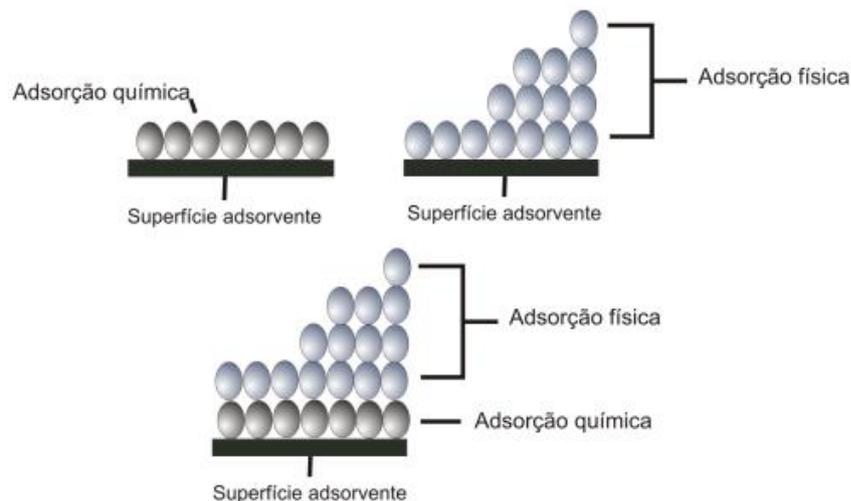


Figura 3 - Representação da formação de camadas de adsorvato nos processos de adsorção física e de adsorção química [24].

Na adsorção física, o processo se dá devido a interações de van der Waals presentes. São interações inespecíficas, reversíveis, onde a espécie adsorvida conserva sua natureza e pode ocorrer em multicamada ou monocamada. Já na adsorção química as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente trocam ou compartilham elétrons gerando uma nova ligação química, ou seja, a espécie adsorvida sofre transformação e forma-se em uma espécie diferente. Essa adsorção ocorre somente em monocamada, é específica e irreversível [23].

### 2.3 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

A isoterma de adsorção é um gráfico que demonstra a relação de equilíbrio entre a quantidade de soluto adsorvida pelo adsorvente em função da pressão e/ou concentração do adsorvato, a uma temperatura constante [23].

No caso de soluções iônicas, quando o adsorvato entra em contato com o adsorvente, os íons em solução tendem a ser retidos na superfície do adsorvente até que sua concentração permaneça constante, ou seja, até a saturação do sólido. A partir da variação da concentração do adsorvato na solução antes e após o contato com o adsorvente, é possível determinar a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_e$ ), conforme a Equação 1 [23].

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

$q_e$ : quantidade de soluto adsorvido;

$C_0$ : concentração inicial do adsorvato;

$C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio;

$V$ : volume da solução;

$m$ : massa do adsorvente.

Não existe uma unidade de medida para as variáveis acima, mas as mesmas devem estar padronizadas [23].

As equações de isotermas foram propostas com dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais sobre os valores de  $q_e$  versus  $C_e$ . Dentre os modelos mais usados para descrever a adsorção em resinas de troca iônica, estão às equações de Langmuir, Freundlich e Dubinin–Radushkevich. Dessa forma, é possível prever a capacidade máxima de adsorção do material, a energia de adsorção e poder verificar a influência de diferentes temperaturas constantes na adsorção [23].

Na isoterma de Langmuir, a quantidade de sítios ocupados é denominada  $\theta$ , logo, a quantidade de sítios vazios será representada por  $1-\theta$  [25].

Para obter a equação da isoterma de Langmuir consideram-se as equações de velocidade dadas para a adsorção, em função dos sítios ocupados, e para a dessorção, em função dos sítios vazios, representadas respectivamente pelas Equações 2 e 3 [25].

$$\text{Velocidade}_{\text{ads}} = \kappa_{\text{ads}} \cdot C_e(1-\theta) \quad \text{Eq. 2}$$

$$\text{Velocidade}_{\text{des}} = \kappa_{\text{des}} \cdot \theta \quad \text{Eq. 3}$$

Igualando-se as equações, considerando que a constante de equilíbrio do processo ( $K_L$ ) é dada pela razão entre a constante de adsorção ( $\kappa_{\text{ads}}$ ) e a constante de dessorção ( $\kappa_{\text{des}}$ ) e reorganizando a equação, será obtida a Eq. 4 que define a isoterma de Langmuir e indica que a quantidade de sítios ativos ocupados ( $\theta$ ) [23].

$$\theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq. 4}$$

A quantidade de sítios ocupados ( $\theta$ ) é representada em termos de quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente [23], cuja demonstração de cálculo é descrita na sessão 2.3.1.

A isoterma de Freundlich, em função do sitio ativo, é expressa pela Eq. 5 e pode ser linearizada aplicando-se o logaritmo, onde  $k$  é a constante de Freundlich e  $1/n$  é a constante relacionada à heterogeneidade da superfície [23].

$$\theta = k \cdot (C_e)^{1/n} \quad \text{Eq.5}$$

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica as isotermas de adsorção como sendo I,II,III,IV,V e VI [26] [27], conforme mostra a Figura 4.

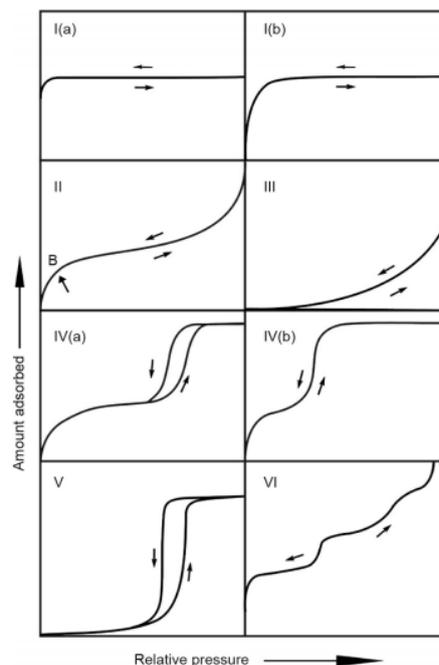


Figura 4 - Classificações das isotermas de adsorção (pressão relativa x quantidade adsorvida) [26].

A forma da isoterma de adsorção está correlacionada à pressão relativa na qual os poros são preenchidos e com a superfície e a estrutura dos poros. Suas classificações são uma maneira de interpretar as isotermas de adsorção para fins de caracterização estrutural [26] [27].

As isotermas do tipo I são características de materiais microporosos, seu preenchimento é um processo contínuo que ocorre em baixas pressões relativas ( $P/P_0 < 0,015$ ) [26] [27].

A isoterma do tipo II representa adsorventes não porosos ou macroporosos, onde B representa a formação de monocamada [26].

As isotermas do tipo III e do tipo V representam casos em que não há formação de multicamadas identificável, ou seja, há interações adsorvente-adsorvato relativamente fracas [26].

Os mesoporos são preenchidos por meio de um mecanismo diferente de formação de multicamadas seguida de condensação capilar, levando a formação de isotermas do tipo IV(a) ou IV(b) dependendo do tamanho do mesoporo. A condensação capilar em mesoporos maiores ( $> 4$  nm) leva ao fenômeno de histerese, onde não há reversibilidade, pois, a curva de adsorção é diferente da curva de dessorção [26].

As isotermas do tipo VI representam a adsorção camada por camada em uma superfície lisa não porosa [26].

Com o objetivo de explicar os fenômenos de adsorção que levam a diferentes tipos de comportamento, foram desenvolvidos diversos modelos matemáticos que se baseiam em diferentes premissas teóricas. Dentre esses, serão abordados a seguir os modelos mais importantes para o estudo da troca iônica.

### 2.3.1 Isoterma de Langmuir

No modelo de Langmuir, considera-se que todos os sítios ativos de adsorção têm energias equivalentes, ou seja, apresentam mesma entalpia de adsorção e sua superfície é uniforme. Portanto, a adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada, no qual as moléculas adsorvidas não interagem entre si [23] [25].

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela Equação 6.

$$q_e = \frac{K_L q_{\max} C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq. 6}$$

Onde:

$q_e$ : quantidade de soluto adsorvido;

$q_{m\acute{a}x}$ : capacidade maxima de adsorção;

$K_L$ : constante de Langmuir que da a interação adsorvato/adsorvente;

$C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio.

Os parâmetros de adsorção  $q_{m\acute{a}x}$  e  $K_L$  podem ser determinados por meio dos coeficientes linear e angular, respectivamente, do gráfico  $\frac{1}{q_e}$  versus  $\frac{1}{C_e}$  dado pela Equação 7 de Langmuir na forma linearizada [23].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{m\acute{a}x}} + \frac{1}{K_L q_{m\acute{a}x} C_e} \quad \text{Eq. 7}$$

### 2.3.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é utilizada para sistemas com superfícies energeticamente heterogneas, na qual ocorre adsorção em multicamadas. Corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção e modela moléculas tanto na fase gasosa quanto na fase líquida adsorvidas em uma superfície sólida [23].

A expressão da isoterma de Freundlich é representada pela Equação 8 [23].

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. 8}$$

Onde:

$q_e$ : quantidade de soluto adsorvido;

$K_F$ : constante de capacidade de adsorção de Freundlich;

$C_e$ : concentração do adsorvato no equilíbrio;

$1/n$ : constante relacionada à heterogeneidade da superfície.

A forma linearizada da Equação 8 pode ser escrita como a Equação 9:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Eq. 9}$$

Construindo-se o gráfico  $\log q_e$  versus  $\log C_e$ , pode-se determinar os valores de  $n$  e  $K_F$  através do coeficiente angular e linear, respectivamente [23].

Para uma adsorção favorável na isoterma de Freundlich, a constante de heterogeneidade deve estar no intervalo  $1 < n < 10$  [23].

Constante relacionada à heterogeneidade da superfície ( $n$ ) igual a 1 indica adsorção linear, ou seja, todos os sítios de adsorção do material adsorvente apresentam energias idênticas [23].

### 2.3.3 Isotermas de Dubinin–Radushkevich (D-R)

Diferente das isotermas de Langmuir e Freundlich, a isoterma de Dubinin–Radushkevich descreve bem o modelo de adsorção microporosa e permite incluir outros parâmetros de análise como o parâmetro de heterogeneidade, energia de adsorção e temperatura [28].

Segundo a literatura, a adsorção, para o modelo de isoterma de Dubinin–Radushkevich ocorre por preenchimento de volume de poro com superfície não homogênea. É essencialmente empregada para a adsorção de gases e vapores, solutos orgânicos em soluções aquosas, para troca iônica e adsorção de íons metálicos em adsorventes porosos [28].

A teoria do potencial de adsorção de Polanyi sugere que a adsorção pode ser medida pelo equilíbrio entre o potencial químico de um gás perto da superfície e o potencial químico do gás a partir de uma grande distância [28].

O potencial de adsorção de Polanyi ( $\mathcal{E}$ ) é o trabalho efetuado para transferir um mol do adsorvato, desde o líquido distante do campo de forças de adsorção, até a superfície do sólido. Uma adaptação empírica da teoria do potencial de adsorção de Polanyi originou a equação de Dubinin–Radushkevich, representada a Equação 10 [28].

$$\mathcal{E} = R.T. \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad \text{Eq. 10}$$

onde:

$\mathcal{E}$ : potencial de adsorção de Polanyi ( $\text{J mol}^{-1}$ );

$R$ : constante universal dos gases ( $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ );

$T$ : temperatura na escala termodinâmica (K);

$C_e$ : concentração de adsorvato no equilíbrio ( $\text{mol L}^{-1}$ ).

Na isoterma de adsorção de Dubinin-Astakhov é possível determinar experimentalmente o parâmetro de heterogeneidade da superfície ( $n$ ). A quantidade de um determinado adsorvato no adsorvente, em condições de equilíbrio, é descrita pela Equação 11 [28].

$$q_e = q_{\text{máx.}} \exp \left[ - \left( \frac{\mathcal{E}}{E} \right)^n \right] \quad \text{Eq. 11}$$

Originada a partir da isoterma de adsorção de Dubinin-Astakhov, a isoterma de Dubinin-Radushkevich considera o parâmetro de heterogeneidade da superfície ( $n$ ) igual a 2 em sistemas que envolvem a troca iônica. Sendo assim, a isoterma de Dubinin-Radushkevich pode ser representada pela Equação 12 [28].

$$q_e = q_{\text{máx.}} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{\varepsilon}{E} \right)^2 \right] \quad \text{Eq. 12}$$

onde:

$q_e$ : quantidade de soluto adsorvido ( $\text{mol g}^{-1}$ );

$q_{\text{máx.}}$ : capacidade máxima de adsorção ( $\text{mol g}^{-1}$ );

$E$ : energia de adsorção ( $\text{J mol}^{-1}$ );

$\varepsilon$ : potencial de adsorção de Polanyi ( $\text{J mol}^{-1}$ ).

É necessário adicionar um fator de correção empírico de  $\sqrt{2}$  na energia de adsorção na equação da isoterma de Dubinin-Radushkevich quando envolve sistemas de adsorção de fase aquosa com íons, conforme mostrado na Equação 13 [28].

$$q_e = q_{\text{máx.}} \cdot \exp \left[ - \left( \frac{\varepsilon}{\sqrt{2}E} \right)^2 \right] \quad \text{Eq. 13}$$

A forma linearizada da Equação 13 é usada para estimar a capacidade de adsorção ( $q_{\text{máx.}}$ ) e a energia de adsorção ( $E$ ), através do coeficiente linear e angular, respectivamente, pelo gráfico  $\varepsilon^2$  versus  $\ln q$  [28].

$$\ln q_e = \ln q_{\text{máx.}} - \left( \frac{1}{\sqrt{2}E} \right)^2 \cdot \varepsilon^2 \quad \text{Eq. 14}$$

A energia de adsorção é usada para determinar o tipo de processo de adsorção. Se o valor está entre 1 a  $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  trata-se de uma fisiossorção, valores de acima de  $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ocorre quimiossorção [29].

#### 2.3.4 Aplicação das isotermas

Uma das aplicações das isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin–Radushkevich é a determinação da quantidade de soluto adsorvida pela superfície do adsorvente, a uma temperatura constante, fundamental no desenvolvimento de resinas com alta capacidade de adsorção [23].

Além disso, é possível compreender por meio dos modelos matemáticos como se dão as variações de energia no processo de adsorção o que permite avaliar como as características do sistema influenciam no processo de adsorção.

## 2.4 POLÍMERO E POLIMERIZAÇÃO

Os polímeros são macromoléculas orgânicas de alto peso molecular que são constituídas a partir da união sucessiva de meros (unidade repetitiva da estrutura do monômero). Suas características dependem dos átomos que os formam e a maneira com que eles se unem [30].

Os polímeros podem ser classificados pelo número de monômeros que o constitui. Se o polímero for formado por apenas por um mero é classificado como homopolímero, se for formado por dois ou mais tipos de meros é classificado como copolímero. Também é usada na literatura a expressão terpolímero quando o polímero é formado por três tipos diferentes de meros [30].

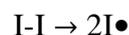
O método mais aplicado para formação de polímeros é a polimerização em cadeia que consiste na quebra da ligação dupla dos monômeros insaturados formando sucessivas ligações com outras moléculas de monômero. Quando essa dupla ligação for entre carbono e outro átomo que não seja ele, haverá uma polimerização de cadeia heterogênea [31].

Os iniciadores são utilizados na polimerização em cadeia com objetivo de formar os radicais livres ao sofrerem homólise. Na polimerização em suspensão, o iniciador deve ser solúvel na fase em que ocorre a polimerização, ou seja, na orgânica. Os iniciadores mais comuns são o peróxido de benzofila e o azobis(isobutironitrila) [13].

A polimerização em cadeia ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação.

### 1) Iniciação

A iniciação pode ocorrer por meio de calor, radiação ou pela adição de iniciadores (I). Os iniciadores são agentes químicos termicamente instáveis que ao sofrerem homólise (ruptura da ligação química I-I), se decompõem em dois sítios ativos ( $2I\bullet$ ) [30] [31].

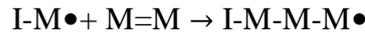


O iniciador ativo ( $I\bullet$ ) ataca a dupla ligação do monômero (M), quebrando-a e forma uma ligação simples entre o monômero e o sítio ativo do iniciador, dando início à polimerização [30] [31].



### 2) Propagação

Ocorre transferência do sítio ativo da cadeia em formação para um monômero, com isso ocorre o crescimento da cadeia com alta velocidade e baixa energia de ativação [30] [31].



### 3) Término

Ocorre o término do crescimento da cadeia quando há desaparecimento do sítio ativo. Esse desaparecimento se dá pela combinação de dois macro-radicaís formando uma única cadeia sem sítio ativo, por desproporcionamento ou por transferência de cadeia [30] [31].



A técnica de polimerização a ser utilizada deve ser escolhida a partir das características físicas e químicas do polímero a ser sintetizado.

As principais técnicas empregadas na polimerização são: polimerização em massa, polimerização em solução, polimerização em lama, polimerização em emulsão, polimerização em suspensão, polimerização interfacial e polimerização em fase gasosa. Sendo que a polimerização em massa e polimerização em solução ocorrem em meio homogêneo e as demais em meio heterogêneo [31] [32]. A Tabela 2 descreve o emprego dessas técnicas.

Tabela 2 - Principais técnicas de polimerização [31] [32].

<b>Polimerização em massa</b>	Utiliza apenas o monômero e o iniciador, sem adição de solvente. Não há formação de subprodutos na reação.
<b>Polimerização em solução</b>	O monômero, iniciador e solventes devem ser miscíveis entre si. O polímero formado também é solúvel no meio reacional.
<b>Polimerização em lama/ com precipitação</b>	Ocorre da mesma forma que a polimerização em solução, porém o polímero formado é insolúvel no meio reacional.
<b>Polimerização em suspensão</b>	A fase aquosa é composta por um agente de suspensão e um agente de <i>salting out</i> . A fase orgânica contém o monômero, um

	solvente, se necessário, e um iniciador que é solúvel no monômero vinílico. A fase orgânica é insolúvel em água. Esse sistema é submetido a uma forte agitação, para assim, formar o polímero.
<b>Polimerização em emulsão</b>	O iniciador é solúvel em água. Adiciona-se um agente emulsificante, que possui cabeça hidrofílica e cauda hidrofóbica na água com objetivo de formar micelas. Parte do monômero, que é insolúvel em água, entra na micela pela interação hidrofóbica, e dessa forma ocorre a polimerização.
<b>Polimerização interfacial</b>	A reação ocorre na interface de dois solventes insolúveis, cada um contendo um monômero.
<b>Polimerização em fase gasosa</b>	Poliadição de monômeros gasosos, com iniciadores de alta eficiência (sistemas catalíticos de Ziegler- Natta).

A técnica de polimerização em suspensão é muito empregada na literatura para a produção de resinas poliméricas por apresentar muitas vantagens, como a de ter água como meio dispersante; fácil separação do produto final e com baixo custo, pouca formação de impureza no produto final, controle do tamanho da partícula, baixa viscosidade que facilita no controle da temperatura e gera resinas poliméricas porosas e na forma esférica. A forma esférica é ideal quando as resinas são usadas como recheio de colunas cromatográficas. Comercialmente, essa técnica é empregada para produção de poliestireno (PS), poli(cloreto de vinila) (PVC), poli(acetato de vinila) e poli(metacrilato de metila) (PMMA) [13].

Conforme descrito na Tabela 2, a polimerização em suspensão é uma técnica que utiliza agente de suspensão, solvente, agente de *salting out*, iniciador e monômero vinílicos [31] [32].

O estabilizante ou agente de suspensão é solúvel na fase aquosa e responsável por formar uma fina camada em volta das gotas, o que evita a coalescência e a ruptura das mesmas durante a polimerização. Ele dá a forma e tamanho das gotas formadas [13].

Porém, velocidade na qual o sistema de copolimerização é submetido influencia diretamente na quantidade do estabilizante, pois uma agitação mais acelerada faz com que o diâmetro médio da gota diminua, com isso, aumenta a área interfacial, necessitando assim de uma maior quantidade de estabilizante. A fase aquosa da suspensão contém também um agente de salting out, que é um sal inorgânico adicionado à fase aquosa com o objetivo de interagir com as moléculas de água do meio, reduzindo a solubilidade dos monômeros na fase aquosa [13].

Os iniciadores utilizados na polimerização em suspensão são solúveis na fase orgânica e são responsáveis pela quebra da dupla ligação dos monômeros. Sua composição corresponde a faixa de 0,1 - 0,5% em peso de monômero. Os mais utilizados são os peróxidos orgânicos e azocompostos, pois são solúveis nos monômeros [13].

A polimerização em suspensão permite o controle da estrutura porosa e o tamanho do poro do copolímero pela adição de solvente. Isso ocorre porque, por essa técnica, é possível usar um solvente que irá influencia na etapa de separação de fase durante a formação do copolímero [13].

A afinidade termodinâmica entre o polímero e o solvente, que dita como será a influência do solvente sobre a porosidade, pode ser prevista pelo parâmetro de solubilidade de Hildebrand ( $\delta_t$ ). Segundo Hildebrand/Hansen, o solvente pode ser classificado como bom, intermediário e mau, dependendo do valor da diferença entre o parâmetro de solubilidade do solvente e o parâmetro de solubilidade do polímero ( $\Delta\delta = \delta_p - \delta_s$ ), conforme é apresentado na Tabela 3 [33].

Tabela 3 - Classificação do solvente em função da diferença entre parâmetros de solubilidade [34].

<b>Classificação do solvente</b>	<b>Valor de <math>\Delta\delta</math></b>
<b>Bom solvente</b>	$0 < \Delta\delta < 0,5$
<b>Solvente intermediário</b>	$0,5 < \Delta\delta < 1,5$
<b>Mau solvente</b>	$\Delta\delta > 1,5$

Como uma evolução da teoria de Hildebrand, o parâmetro de Hansen, considera a fração em volume ( $X$ ) e o parâmetro de solubilidade ( $\delta_s$ ) de cada solvente, no caso de uma mistura deles, sendo assim, tem como vantagem poder avaliar a solvência da mistura de solventes com o polímero, segundo mostra a Equação 15 [34].

$$\delta_{s \text{ (mistura)}} = (\delta_{sA} X_A + \delta_{sB} X_B) \quad \text{Eq. 15}$$

O grau de diluição dos monômeros com o solvente, assim como a presença e o teor de um agente de reticulação, como o divinilbenzeno, um monômero multifuncional capaz de produzir polímeros com ligações cruzadas, também influencia na porosidade das resinas e consequentemente na capacidade de adsorção dos íons, inchamento e seletividade [35].

Para Sederel e De Jong [36], os agentes formadores de poros utilizados na síntese do copolímero influencia a estrutura porosa e podem ser de três tipos:

- 1) um diluente solvatante, produzindo copolímeros com volumes de poros relativamente baixos ( $< 0,8 \text{ mL/g}$ ), área específica considerável ( $50\text{-}500 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e diâmetros médios de poro pequenos;
- 2) um diluente não-solvatante, produzindo copolímeros com volumes de poros altos ( $0,6\text{-}2,0 \text{ mL/g}$ ), área específica na faixa de  $10 \text{ a } 100 \text{ m}^2/\text{g}$  e diâmetros médios de poro relativamente altos;
- 3) um polímero linear, obtendo-se volumes de poros acima de  $0,5 \text{ mL/g}$ , área específica na faixa de  $0 \text{ a } 10 \text{ m}^2/\text{g}$  e altos diâmetros médios de poro.

## 2.5 RESINAS QUELANTES

As resinas quelantes são consideradas uma subclasse das resinas de troca iônica. A seletividade alta é a vantagem do uso desse tipo de resina, já que possui em seu esqueleto polimérico grupos complexantes seletivos e, portanto, capacidade de adsorção de metais [35].

Os metais, receptores de elétrons, presentes em uma solução reagem com um ou mais átomos doadores de elétrons, que estão presentes na estrutura da resina, através de interações coordenadas e eletrostáticas, formando compostos de coordenação ou complexos [37].

Compostos de coordenação são formados pelas ligações entre um átomo central de metal ou íon metálico (ácidos Lewis) com íons ou moléculas que apresentam pares de elétrons livres, chamado de ligantes (bases de Lewis) [38].

As resinas quelantes são obtidas por meio de reações químicas para introdução de grupos funcionais que tenham capacidade de coordenação em uma matriz polimérica. As resinas quelantes que contêm o grupo amidoxima possuem uma maior capacidade de adsorção de metais em baixa concentração quando comparadas com outros métodos [35].

As amidoximas, substâncias que inspiraram as resinas amidoxímicas, possuem aplicações farmacológicas atuando como antimaláricos, fungicidas, herbicidas, anti-inflamatório, analgésico. Possuem também aplicações tecnológicas atuando na remoção e/ou recuperação de íons metálicos em solução; na adsorção e/ou armazenamento de CO<sub>2</sub>; preparação de biosensor de H<sub>2</sub>; entre outras aplicabilidades [39].

As resinas amidoxímicas podem ser obtidas a partir da modificação química dos grupos ciano presentes em copolímeros à base de acrilonitrila e divinilbenzeno na presença de hidroxilaminas [35]. Esse esquema de síntese está representado na Figura 5:

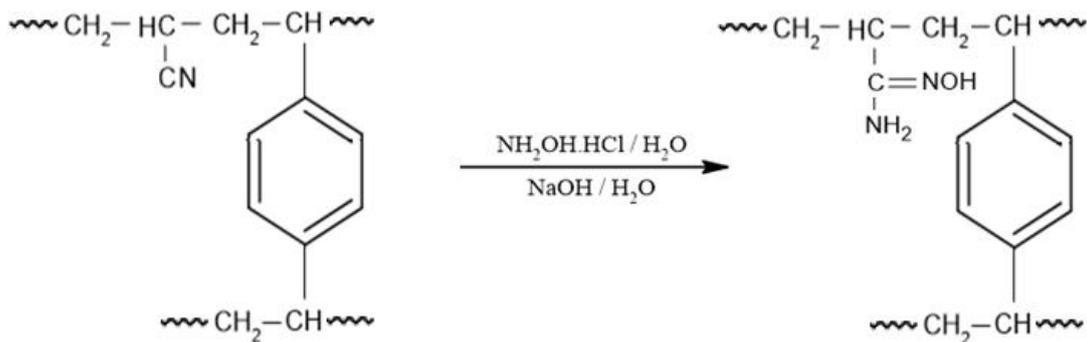


Figura 5 - Modificação do grupamento ciano do copolímero acrilonitrila-divinilbenzeno utilizando hidroxilamina para obtenção do grupo amidoxima.

Fonte: A autora.

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar resinas amidoxímicas à base de acrilonitrila (AN) e divinilbenzeno (DVB) com porosidades diferentes e avaliar o efeito da porosidade na adsorção de íons de cobre(II).

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Sintetizar resinas com porosidades diferentes variando o tipo de diluente.
- b) Caracterizar a estrutura porosa das resinas sintetizadas por meio de densidade aparente e volume de poros.
- c) Avaliar o perfil de adsorção das resinas a partir das isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 REAGENTES

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho de conclusão de curso encontram-se relacionados a seguir:

- Acetato de sódio – Procedência: Vetec Química Fina LTDA.; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- Ácido acético – Procedência: Vetec Química Fina LTDA.; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- Ácido clorídrico (HCl) Procedência: Vetec Química Fina LTDA.; grau de pureza: PA;
- Ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) - Procedência: Vetec Química Fina LTDA.; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- Acrilonitrila (AN) Procedência: cedido por cortesia de Nitriflex Indústria e Comércio; grau de pureza comercial;
- Álcool etílico 95% – Procedência: Vetec Química Fina LTDA.; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- Álcool metílico Procedência: Vetec Química Fina LTDA.; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- Carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) - Procedência: Vetec Química Fina LTDA.; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- Cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) - Procedência: Vetec Química Fina LTDA.; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- Cloreto de sódio (NaCl) - Procedência: Vetec Química Fina LTDA.; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- Cloridrato de hidroxilamina ( $\text{HONH}_2\text{Cl}$ ) procedência: Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos LTDA.; grau de pureza – PA; usado como recebido.
- Divinilbenzeno (DVB) Procedência: cedido por cortesia de Nitriflex Indústria e Comércio; grau de pureza comercial;
- Negro de eriocromo T - Procedência: Vetec Química Fina LTDA.; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- Heptano - Procedência: Vetec Química Fina LTDA.; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- Hidróxido de amônio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) - Procedência: Vetec Química Fina LTDA.; grau de pureza: PA; usado como recebido.

- Hidróxido de Sódio (NaOH) - Procedência: Vetec Química Fina LTDA.; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- Murexida - Procedência: Vetec Química Fina LTDA.; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- Peróxido de benzoíla (BPO) - Procedência: Vetec Química Fina LTDA.; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- Poli(álcool vinílico) (PVA) - Procedência: Sigma-Aldrich; grau de pureza: PA; especificações: alta viscosidade e grau de hidrólise 89%; usado como recebido.
- Sulfato de cobre penta-hidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) - Vetec Química Fina LTDA.; grau de pureza: PA; usado como recebido.
- Tolueno - Procedência: Vetec Química Fina LTDA.; grau de pureza: PA; usado como recebido.

#### 4.2 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Além de vidrarias comuns de laboratórios, neste trabalho de conclusão de curso também foram utilizados os equipamentos descritos a seguir:

- Balança analítica: Shimadzu, Mod. AUX 220
- Banho com plataforma de agitação: West 6100
- Banho termostatizado: Huber, MOD.D 77656 Offengurg
- Centrífuga automática – Centribio, Mod. 80-2B
- Espectrofotômetro no Infravermelho: Thermo Scientific, Mod. Nicolet 6700 FT-IR(a). Laboratório de Instrumentos e Pesquisa do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UFRJ.
- Espectrofotômetro no Infravermelho: SHIMADZU-IRaffinity1. Laboratório de Instrumentos e Pesquisa do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UFRJ.
- Medidor de pH: Metrohm 780
- Motor de agitação mecânica: IkaLabortechnik, Mod. RW-20
- Placa de aquecimento: IKA C-MAG HS7

### 4.3 METODOLOGIA

#### 4.3.1 Síntese e purificação dos copolímeros à base de acrilonitrila-divinilbenzeno.

Os copolímeros à base de acrilonitrila e divinilbenzeno (AN-DVB) foram sintetizados por meio de copolimerização em suspensão. O número de moles total dos monômeros foi de 0,3 e a razão entre a fase aquosa e a fase orgânica foi mantida em 3/1 (v/v) em todas as sínteses [40].

A fase orgânica foi constituída por:

- 80%\* de acrilonitrila;
- 20%\* de divinilbenzeno;
- 1%\* Peróxido de benzóila;
- Diluyente

\* em relação à soma do número de moles dos monômeros

O diluyente é o agente formador de poros e foi a única variação entre as três resinas sintetizadas, sendo eles heptano, tolueno e a misturas de tolueno-heptano (1:1). O volume utilizado do diluyente foi o mesmo dos monômeros.

A fase aquosa foi constituída por:

- 0,5% m/v\* de PVA;
- 1,5% m/v\* de cloreto de sódio;
- Água destilada

\*em relação ao volume da fase aquosa

O cloreto de sódio foi utilizado como agente de *salting out* para diminuir a solubilidade dos monômeros na água e, o PVA, como estabilizador da suspensão para impedir a união e a quebra de gotas durante a copolimerização [13].

Em um bécher, o PVA foi solubilizado com água sob agitação magnética a quente e em outro becher solubilizou-se o NaCl com água em temperatura ambiente. Depois de solubilizados, ambos foram transferidos para uma proveta graduada que foi aferida com água destilada até o volume total da fase aquosa.

A fase orgânica foi preparada a partir da dissolução de peróxido de benzoíla na mistura de acrilonitrila e divinilbenzeno, a temperatura ambiente e sob agitação manual, e posterior adição do diluyente. O peróxido de benzoíla funciona como iniciador da polimerização.

Montou-se um sistema com agitação mecânica, balão de fundo redondo de 3 bocas, condensador de refluxo e um banho de óleo aquecido por meio de banho de circulação termostaticado, conforme mostra a Figura 6.



Figura 6 - Aparelhagem utilizada na síntese dos copolímeros

Fonte: A autora.

Transferiu-se primeiro a fase aquosa para o balão de três bocas contendo um condensador de refluxo e iniciou-se a agitação com velocidade igual a 350 rpm, em banho termostaticado aquecido a 70 °C [40]. A fase orgânica foi acrescentada lentamente à fase aquosa. A Figura 7 representa a reação de copolimerização.

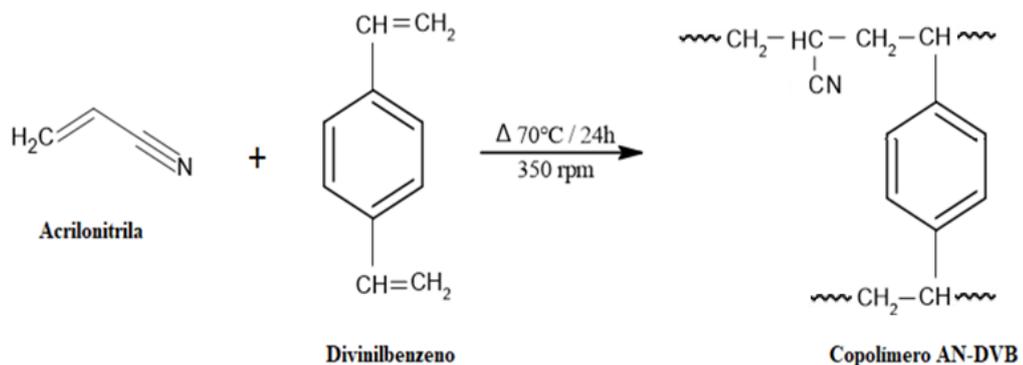


Figura 7 - Reação de formação do copolímero acrilonitrila-divinilbenzeno.

Fonte: A autora.

Após 24 horas de reação de copolimerização, o conteúdo do balão foi vertido para um bécher. Em seguida, para purificar, o copolímero foi filtrado e lavado com água destilada, sob agitação magnética e aquecimento à 60 °C por 30 minutos, esse procedimento foi repetido até que o filtrado estivesse límpido. Em seguida, as pérolas de copolímero também foram lavadas com álcool etílico seguindo o mesmo procedimento realizado com a água destilada [40].

A finalidade da lavagem com água quente foi para facilitar a remoção do PVA e, da lavagem com etanol, foi a eliminação dos monômeros residuais e diluentes dos poros do copolímero [41].

#### 4.3.2 Modificação química

A reação nos copolímeros acrilonitrila-divinilbenzeno ocorre pela modificação do grupo ciano por sais de hidroxilamina [12] [42].

Nesse trabalho, foi utilizada uma solução 1 mol.L<sup>-1</sup> de cloridrato de hidroxilamina a quente, em meio binário água/etanol na proporção 1:1 (v/v). O volume dessa solução continha o corresponde a duas vezes o número de moles teórico de grupo nitrila do copolímero a ser modificado [40].

Com o intuito de liberar a hidroxilamina de seu cloridrato, acrescentou-se uma solução de NaOH 1,1 mol. L<sup>-1</sup>. Conforme a reação a seguir:



Em seguida, a solução de hidroxilamina foi vertida para um balão de três bocas de fundo redondo já contendo 10 gramas do copolímero a ser modificado e o sistema foi deixado em repouso durante o período de 24 h para inchamento do copolímero, a temperatura ambiente. Após o período de inchamento, deu-se início à reação de conversão do grupo ciano para grupo amodoxima, em banho com plataforma de agitação, com velocidade igual a 37 rpm, a 70°C, durante 24 h [40]. A reação dessa modificação está representada na Figura 5.

O procedimento de purificação foi o mesmo empregado na purificação dos copolímeros virgens, porém foi utilizado uma mistura água e álcool na proporção 1:1 para a lavagem. Essa lavagem tem o objetivo de retirar a hidroxilamina residual e facilitar a secagem do copolímero.

#### 4.3.3 Espectroscopia na região do infravermelho

A técnica de espectroscopia de absorção molecular na região do infravermelho, em inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* – FTIR, está baseada na interação das moléculas de um determinado material com a radiação infravermelha. Devido às diferentes vibrações que cada ligação apresenta, bandas em diferentes comprimentos de onda são geradas, constituindo um espectro que permite a investigação dos grupos funcionais, estrutura molecular e identificação de materiais [43].

Nesse Trabalho de Conclusão de Curso, a espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada como ferramenta para avaliar a funcionalização dos copolímeros à base de acrilonitrila e divinilbenzeno com o grupo amidoxima.

A espectroscopia na região do infravermelho foi operada na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  nos aparelhos Shimadzu-IRaffinity1 e NICOLET 6700 no Laboratório de Instrumentos e Pesquisa do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, permitindo a identificação dos grupos funcionais e tipos de ligações presentes na estrutura do copolímero.

#### 4.3.4 Capacidade de complexação de íons de cobre(II)

Uma solução tampão de ácido acético/acetato de sódio 0,5 mol.  $\text{L}^{-1}$  de pH igual a 5 foi preparada e a partir dela foram feitas as dissoluções de sulfato de cobre(II). Preparou-se uma solução de concentração igual a 0,25 mol.  $\text{L}^{-1}$  e a partir dela retiraram-se alíquotas que foram diluídas com a solução tampão para obter concentrações de 0,01; 0,03; 0,05; 0,07; 0,09 e 0,125 mol. $\text{L}^{-1}$ . Utilizou-se o EDTA, previamente padronizado com  $\text{CaCO}_3$ , para titulação complexométrica das soluções de cobre(II), usando murexida como indicador.

O método de retenção de cobre(II) baseia-se em colocar 25,00 mL das soluções diluídas em contato com aproximadamente 0,3 gramas, pesados com precisão de 0,1 mg, dos copolímeros modificados em um erlenmeyer vedado durante 24 horas em um banho de água à 30°C [40].

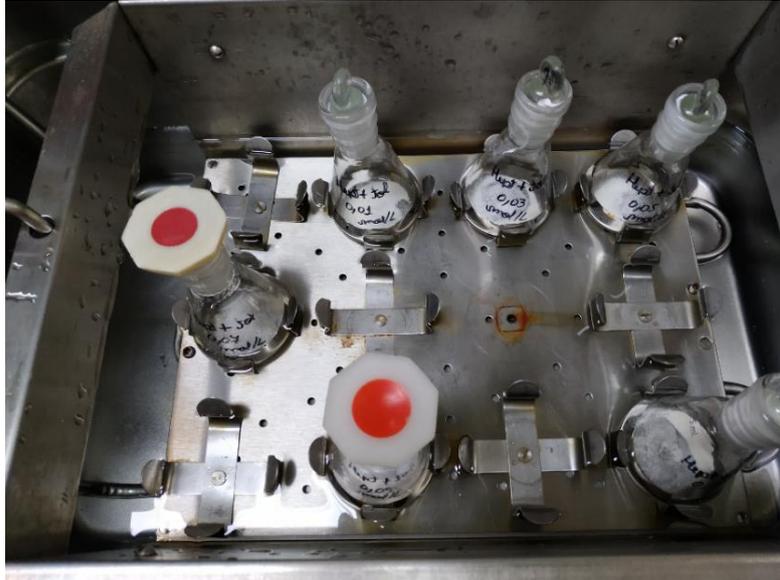


Figura 8 - Resinas modificadas em contato com as soluções de cobre(II).  
Fonte: A autora.

Ao término desse período, as resinas foram filtradas e as soluções de cobre foram tituladas novamente com solução de EDTA padrão para determinar a concentração de cobre que permaneceu no filtrado. Dessa forma foi calculado o número de moles inicial e final dos íons de cobre(II) da solução a fim de permitir o cálculo da quantidade adsorvida pela resina [12]. A partir desses dados, foram construídas as isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin Radushkevich usando as equações linearizadas.

#### 4.3.5 Caracterização da resina

Os métodos mais utilizados para caracterizar o copolímero quanto à porosidade são: densidade aparente, área específica, volume de poros, grau de inchamento do material em diferentes solventes, diâmetro médio de poros, microscopia ótica, teor de nitrogênio entre outros [23] [27] [35].

Nesse trabalho de conclusão de curso foi utilizada a espectroscopia na região do infravermelho para caracterização da estrutura química, a fim de avaliar a reação de conversão do grupo ciano para o grupo amidoxima, pois sem essa modificação a resina não teria capacidade de complexação com os íons de cobre(II).

A caracterização da estrutura porosa da resina foi avaliada por meio da determinação da densidade aparente e do volume de poros.

#### 4.3.5.1 Determinação da densidade aparente (método da proveta)

Em uma proveta de 10 mL foram adicionados aproximadamente 3 mL de copolímero virgem seco, previamente pesado em balança analítica. Com leves batidas na bancada promoveu-se o empacotamento do material até que não houvesse mais variação de volume. O volume foi lido e a densidade aparente foi calculada a partir da Equação 16 [33].

$$d_{ap} = \frac{m}{v} \quad \text{Eq. 16}$$

Onde:

$d_{ap}$  é a densidade aparente em  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,

$m$  é a massa de copolímero em grama

$v$  é o volume da amostra em  $\text{cm}^{-3}$  após o empacotamento.

#### 4.3.5.2 Determinação de volume de poro

O volume de poros consiste em determinar o volume de água retido por massa de copolímero. Para isso é necessário um tratamento com metanol, pois devido a hidrofobicidade da superfície, causada pelo divinilbenzeno, a água não consegue penetrar através dos poros [33] e ocupa-los.

Para esse procedimento foi utilizado um funil de latão cilíndrico, contendo uma malha metálica na saída de líquido, previamente pesado, onde foram adicionados aproximadamente 0,50 g do copolímero virgem. O funil contendo o copolímero foi pesado novamente. Foi adicionado ao copolímero 25 mL de água destilada. Após a eluição, o funil foi centrifugado por 30 minutos a 2.500 rpm e pesado. Foram percolados 5 mL de metanol, seguidos de 25 mL de água destilada. Depois de nova centrifugação, foi realizada a última pesagem.

O volume do poro foi calculado a partir da diferença entre a massa do conjunto após o tratamento com metanol e água e a massa do conjunto após tratamento com água, dividido pela massa do copolímero virgem. Dessa forma é possível calcular o volume de água retido no interior dos poros da pérola da resina. O cálculo é feito conforme a Equação 17.

$$V_p = \frac{(m_{\text{H}_2\text{O}+\text{MeOH}}) - m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{copolímero}}} \quad \text{Eq. 17}$$

Onde:

$V_p$  é volume de poro ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )

$m_{\text{H}_2\text{O}+\text{MeOH}}$  é massa de água retida após tratamento com MeOH (g)

$m_{\text{H}_2\text{O}}$  é massa de água retida antes do tratamento com MeOH (g)

$m_{\text{copolímero}}$  é massa do copolímero (g)

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fim de estudar a influência do diluente na estrutura porosa das resinas quelantes amidoxímicas, de modo que essa fosse a única fonte de variação da porosidade, a proporção dos monômeros se manteve constante nas três resinas, com teor de 80% de acrilonitrila e 20% de divinilbenzeno, em relação ao número total de moles dos monômeros, que foi de 0,3. O diluente foi variado entre tolueno, heptano e sua mistura 1:1.

Após a síntese, as resinas sofreram modificação química com a finalidade converter o grupo ciano do copolímero acrilonitrila-divinilbenzeno em grupo amidoxima, uma vez que, o grupo amidoxima seria o responsável pela retenção dos íons de cobre(II) por complexação. A modificação química foi avaliada por meio de espectroscopia na região do infravermelho.

Por fim, a caracterização da estrutura porosa das resinas foi avaliada pela determinação de seu volume de poros e densidade aparente e relacionada à adsorção íons de cobre(II) pelas resinas, o que foi estudado por meio das isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin Radushkevich.

### 5.1 SÍNTESE DOS COPOLÍMEROS À BASE DE AN-DVB.

A polimerização em suspensão foi escolhida por ser uma técnica onde há facilidade na separação do polímero por gerar partículas relativamente grandes, o que facilita a sedimentação e geram produtos finais com pouca impureza, uma vez que, não é necessário a adição de coagulantes para que ocorra essa separação. As resinas quelantes na forma de esferas com tamanhos relativamente grandes são adequadas para o uso em colunas cromatográficas sem o uso de pressão [13].

Na polimerização por suspensão aquosa, a água funciona como meio dispersante da fase orgânica, ou seja, constitui o meio onde as gotas orgânicas ficam suspensas. Para que não ocorra coalescência e a ruptura dessas gotas e o polímero se forme esfericamente, é necessária a adição de um estabilizador da suspensão, o PVA. Além do estabilizador, costuma-se adicionar um eletrólito forte à fase aquosa a fim de diminuir a solubilidade dos monômeros, principalmente da acrilonitrila [31].

O aumento da temperatura do sistema marca o início da polimerização. O calor gerado por esse aumento é removido pela água, mantendo assim o controle da temperatura. Com o aumento da temperatura o iniciador, peróxido de benzóila, sofreu homólise e atacou a dupla ligação dos monômeros, promovendo a sua quebra, dessa forma ocorreu formação dos copolímeros, pela nova ligação formada entre os monômeros [31].

## 5.2 INFLUÊNCIA DO DILUENTE NA ESTRUTURA POROSA DOS COPOLÍMEROS À BASE DE AN-DVB.

O poder solvatante do solvente, usado na fase orgânica da polimerização em suspensão, em relação ao polímero influencia na formação da sua estrutura porosa. Conforme apresentado na seção 2.4, a afinidade termodinâmica entre o polímero e solvente pode ser calculada pelo parâmetro de solubilidade de Hildebrand/Hansen [33] [34].

A Tabela 4 apresenta os valores desses parâmetros que devem ser considerados neste trabalho.

Tabela 4 - Parâmetros de solubilidade de Hildebrand/Hansen [44].

$\delta_s$ do diluente (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\delta_p$ dos polimeros (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\Delta\delta = (\delta_p - \delta_s)$ (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>
Tolueno = 8,9	Poliacrilonitrila = 12,5	3,6
Tolueno = 8,9	Polidivinilbenzeno = 9,0	0,1
Heptano = 7,4	Poliacrilonitrila = 12,5	5,1
Heptano = 7,4	Polidivinilbenzeno = 9,0	1,6
Tolueno/Heptano = 8,1	Poliacrilonitrila = 12,5	4,4
Tolueno/Heptano = 8,1	Polidivinilbenzeno = 9,0	0,9

Ao analisar o  $\Delta\delta$  entre os polímeros e diluente, nota-se que o tolueno, heptano e tolueno/heptano são maus solvente para as cadeias de poliacrilonitrila [ $\Delta\delta = 3,6$  (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup> e  $5,1$  (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>,  $4,4$  (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>, respectivamente]. Tolueno é bom solvente para polidivinilbenzeno ( $\Delta\delta = 0,1$  cal/cm<sup>3</sup>), porém a sua mistura com heptano, na proporção usada, é um solvente intermediário, o que pode ser visto pelo valor de  $\delta$  calculado para a mistura e sua diferença para o  $\delta$  do polímero ( $\Delta\delta = 0,9$  (cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>). Como o teor de divinilbenzeno foi baixo, apenas 20%, o efeito de bom solvente não predominou, favorecendo a formação de copolímeros macroporosos.

A forma como o polímero interage com o diluente influencia na formação da estrutura morfológica do copolímero reticulado e, conseqüentemente, na sua futura capacidade de adsorção como resina quelante. Quando o polímero possui afinidade com o diluente, a separação de fases entre o polímero e o meio reacional ocorre de maneira mais lenta durante a síntese, gerando poros menores, ou seja, uma menor porosidade [27].

A Tabela 5 mostra as condições de síntese dos copolímeros obtidos e suas características porosas.

Tabela 5 - Condições de síntese e características porosas dos copolímeros obtidos.

Copolímero AN/DVB	Teor DVB (%)	Teor AN (%)	TOL/HEP (%v/v)	dap (g.cm <sup>-3</sup> )	Vp (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )
<b>Resina TOL.</b>	20	80	100/0	0,41	0,3375
<b>Resina TOL/HEP.</b>	20	80	50/50	0,34	0,8825
<b>Resina HEP.</b>	20	80	0/100	0,15	0,9896

TOL = tolueno; TOL/HEPT = tolueno/heptano; DVB = divinilbenzeno; AN= acrilonitrila;  
dap= densidade aparente; Vp= volume de poros.

Dentre os diluentes utilizados, o tolueno era o que apresentava a melhor interação com o polímero, mesmo com o alto teor de acrilonitrila usado na síntese. Como ele é um diluente com alto poder solvatante para regiões de divinilbenzeno, a separação de fase entre o polímero e o meio reacional ocorreu de forma mais lenta e as cadeias precipitam de forma mais ordenadas, o que gerou o copolímero menos poroso com maior densidade aparente e menor volume de poro.

O emprego do heptano, como diluente não-solvatante para cadeias de poliacrilonitrila e polidivinilbenzeno, fez com que os polímeros apresentassem cadeias poliméricas mais enoveladas e precipitasse como microesferas mais compactas, gerando estruturas macroporosas. Nesse solvente, a separação de fases ocorreu nos primeiros estágios da polimerização. Com isso, o copolímero apresentou maior porosidade, tendo um maior volume de poro e baixa densidade aparente.

A mistura dos solventes tolueno e heptano mostrou-se não-solvatante para cadeias de poliacrilonitrila, mas com uma melhor interação com o polímero do que heptano puro. Sua cadeia polimérica precipita como microesferas mais enoveladas do que em tolueno e menos do que em heptano, mas, de acordo com a densidade aparente e seu volume de poros, sua estrutura também foi macroporosa. Pode-se ver na Tabela 5 que o copolímero sintetizado na presença da mistura apresentou porosidade intermediária entre aqueles sintetizados com os solventes puros.

Vale ressaltar que neste trabalho não foram determinados volumes de poros dos copolímeros após a modificação química. Devido ao grupo amidoxima ser muito hidrofílico,

poderia haver um inchamento das pérolas durante a determinação, o que levaria a um resultado incorreto.

### 5.3 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DOS COPOLÍMEROS À BASE DE AN-DVB.

A modificação química teve como finalidade modificar o grupo ciano do copolímero acrilonitrila-divinilbenzeno convertendo-o ao grupo amidoxima. Essa reação ocorreu com hidroxilamina em meio de NaOH 1,1 mol.L<sup>-1</sup>. O meio alcalino foi ajustado visto que, em meio ácido, ocorre o favorecimento da formação do grupo ácido hidroxâmico que é menos seletivo para íons de cobre(II), além do meio alcalino facilitar a liberação da hidroxilamina de seu cloridrato [40].

Utilizou-se como solvente uma mistura de água e etanol (1:1) nesta reação, uma vez que o copolímero apresenta maior interação com solventes orgânicos. A presença do etanol faz com que a hidroxilamina tenha maior facilidade de penetrar nas pérolas do copolímero, porém como seu cloridrato apresenta baixa solubilidade em etanol, foi necessária a adição de água na mesma proporção, visto que o cloridrato de hidroxilamina tem alta solubilidade em água.

A funcionalização dos copolímeros à base de acrilonitrila e divinilbenzeno com o grupo amidoxima foi avaliada por meio de espectroscopia na região do infravermelho. Nas figuras a seguir (Figura 9 a 12), ficam evidentes as principais bandas dos grupos funcionais essenciais para a caracterização desse copolímero.

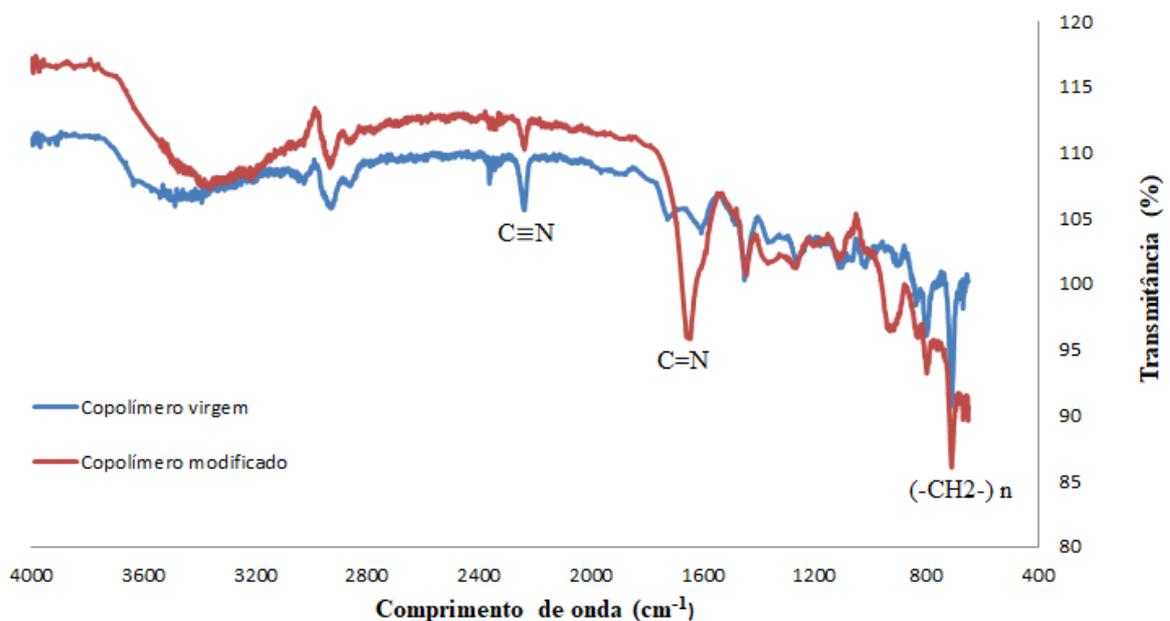


Figura 9 - Espectro na região do infravermelho da resina sintetizada com tolueno antes e após a modificação química.

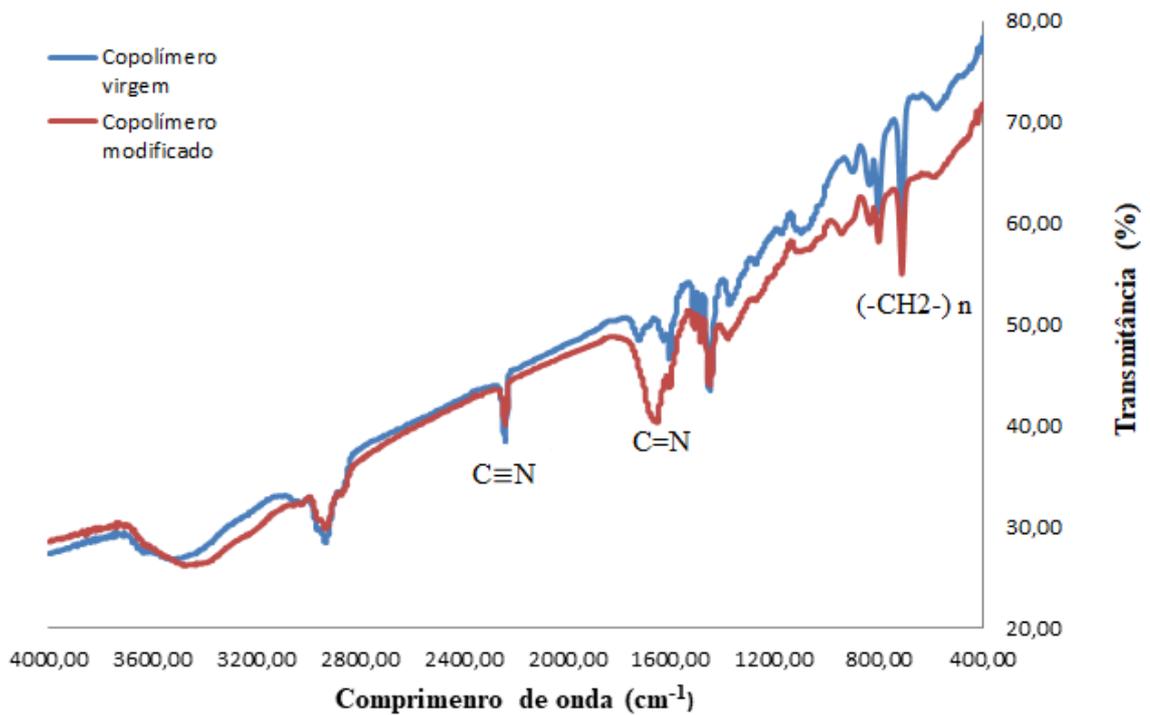


Figura 10 - Espectro na região do infravermelho da resina sintetizada com tolueno/heptano (1:1) antes e após a modificação química.

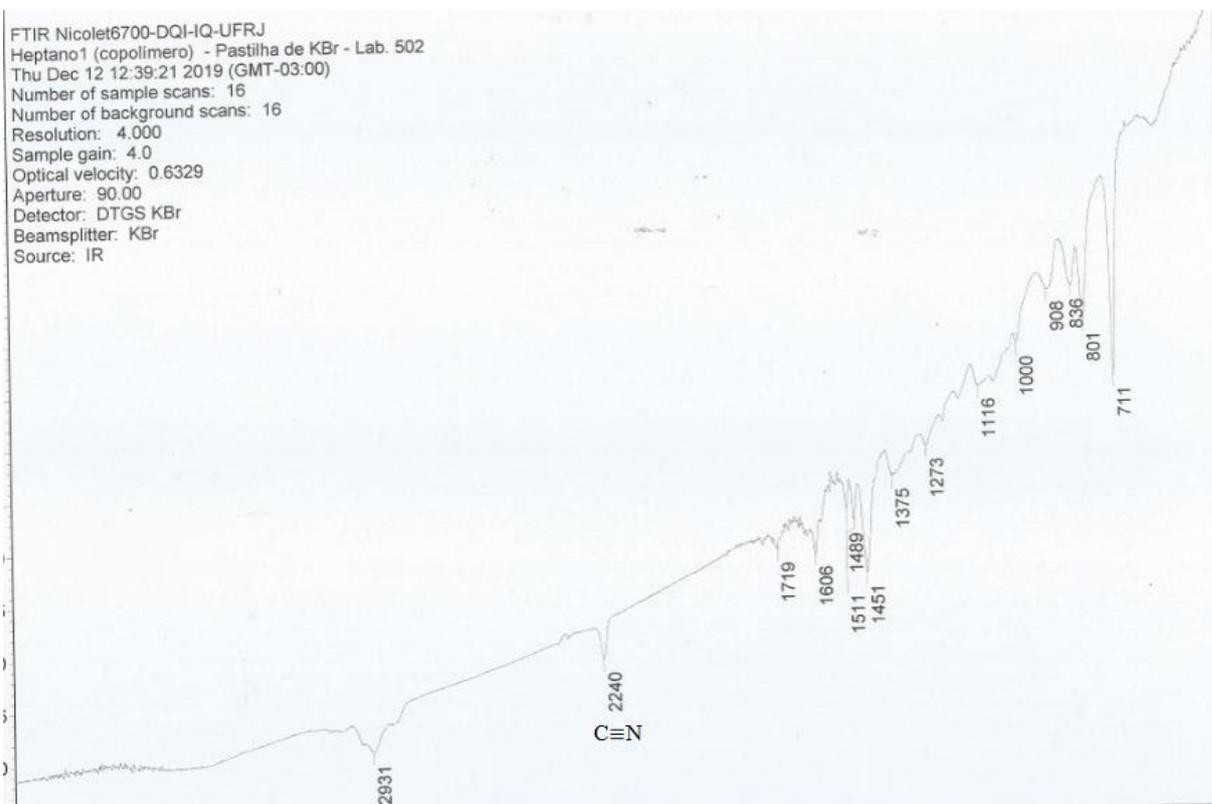


Figura 11 - Espectro na região do infravermelho da resina sintetizada com heptano antes da modificação química.

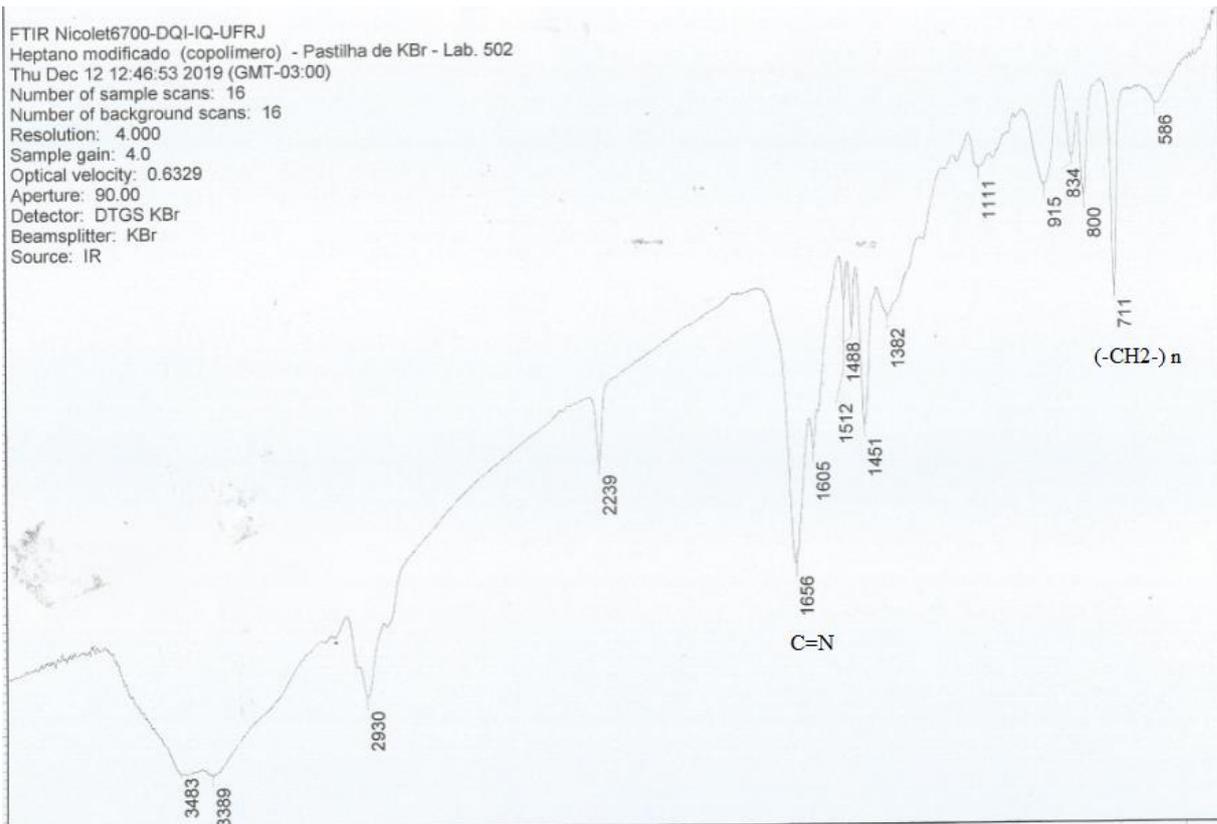


Figura 12 - Espectro na região do infravermelho da resina sintetizada com heptano após a modificação química.

Os espectros mostram as bandas próximas a  $2240\text{ cm}^{-1}$  que corresponde à deformação axial do grupo ciano ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) antes da modificação. No espectro da resina amodóximica nota-se o decréscimo de intensidade da banda do grupo funcional ciano e o aparecimento da banda em  $1650\text{ cm}^{-1}$  que corresponde à deformação dos grupos  $\text{C}=\text{N}$ , indicando que houve a conversão dos grupos ciano ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) em grupos amidoxima ( $\text{H}_2\text{N}-\text{C}=\text{NOH}$ ). As bandas em  $709$  e  $801\text{ cm}^{-1}$  são resultantes das deformações angulares de cadeia dos grupos metilênicos  $(-\text{CH}_2-)_n$  [45].

#### 5.4 EXPERIMENTO PARA CONSTRUÇÃO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.

Devido à pandemia do vírus SARS-CoV-2 a Universidade Federal do Rio de Janeiro suspendeu suas atividades presenciais. Com isso, não houve tempo hábil para que a resina sintetizada com heptano, fosse avaliada quanto à complexação dos íons de cobre(II). Por isso, esses dados não foram considerados neste trabalho.

Após a realização do experimento descrito na parte experimental do presente trabalho sobre a complexação de íons de cobre(II) (Seção 4.3.3), foi possível obter valores de concentração da solução de cobre(II) antes e após o contato com as resinas de tolueno e tolueno/heptano.

Para avaliar o perfil de adsorção das resinas, foram utilizadas soluções de cobre(II) de mesma concentração, mesmo volume de alíquota e a quantidade de resina no experimento também foi mantida aproximadamente igual. Os valores das concentrações iniciais e finais (filtrado após o contato com a resina) das soluções de cobre(II) foram obtidos através de titulação complexométrica utilizando EDTA como titulante e murexida como indicador, em pH 8.

A partir dos dados obtidos experimentalmente, foi construída a isoterma geral da concentração de íons de cobre(II) no equilíbrio ( $C_e$ , mol.L<sup>-1</sup>) *versus* a quantidade adsorvida pela resina ( $q_e$ , mmol.g<sup>-1</sup>) a fim de observar o perfil de adsorção das resinas sintetizadas em presença de tolueno e tolueno/heptano. Conforme mostra a Figura 13, a resina sintetizada em tolueno/heptano sugere uma menor capacidade de adsorção, quando comparada com a sintetizada em presença de tolueno para concentrações finais de íons de cobre(II) aproximadas.

A diferença na adsorção pode ser explicada pela porosidade das resinas. Sendo a resina sintetizada em tolueno a que contém maior quantidade de poros pequenos, maior é a sua superfície de contato com a solução de cobre(II), o que lhe confere uma maior capacidade de adsorção.

A resina sintetizada em heptano não foi avaliada para a adsorção de íons de cobre(II), mas é possível considerar como seria o seu comportamento levando em consideração os dados obtidos neste trabalho. A resina sintetizada em tolueno/heptano apresentou menor capacidade de adsorção por apresentar maior volume de poros e a resina sintetizada em tolueno uma alta capacidade de adsorção com a presença de uma maior área específica. Portanto, o esperado é que a resina sintetizada em heptano puro apresentasse uma porosidade maior que a sintetizada em tolueno e tolueno/heptano e, conseqüentemente baixa capacidade de adsorção de íons de cobre(II), visto que, ela apresentaria um maior volume de poros grandes e uma menor superfície de contato com a solução de cobre(II).

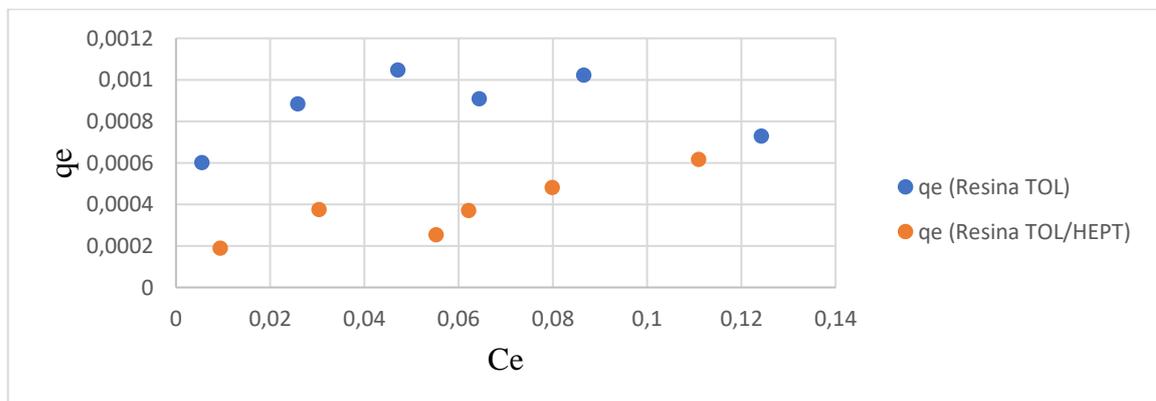


Figura 13 - Comparação entre a capacidade de adsorção das resinas em função das concentrações finais das soluções de cobre(II).

O processo de adsorção consiste no acúmulo de uma substância em uma interface, ou seja, é um fenômeno de superfície. Portanto, neste trabalho, foram usados os modelos matemáticos das isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para estudar a influência da porosidade de resinas sintetizadas em presença de tolueno ou de tolueno/heptano (1:1) nas propriedades de adsorção de íons de cobre(II) em sua superfície a partir de soluções com diferentes concentrações desse íon. O volume do poro e densidade aparente foram usados como parâmetro que representam a porosidade no estudo da adsorção.

Foram construídas as isotermas de Dubinin-Radushkevich, Langmuir e Freundlich a partir da avaliação da isoterma geral da Figura 13, e visando uma melhor correlação linear, foi necessário desconsiderar as concentrações de 0,05 e 0,125 mol. L<sup>-1</sup> (terceiro e sexto pontos) na construção das isotermas. Esses pontos se apresentaram menores do que seria esperado, configurando algum erro grosseiro ou sistemático.

Através da construção das isotermas de Dubinin-Radushkevich, Langmuir e Freundlich foi possível medir a capacidade de complexação da resina na saturação e os demais parâmetros.

Conforme descrito na Revisão Bibliográfica deste trabalho, a isoterma de Langmuir (seção 2.3.1) foi apresentada como um modelo pelo qual se considera que a superfície do sólido é coberta por um grande número de sítios onde as moléculas adsorvidas não interagem entre si, formando uma monocamada. Esse processo é característico de quimiossorção. Na isoterma de Freundlich (seção 2.3.2), os sítios são considerados não-uniformes e adsorção ocorre em multicamadas, característica de fisiossorção. Já na isoterma de Dubinin-Radushkevich é possível distinguir se o processo de adsorção é fisiossorção ou quimiossorção.

As isotermas de Langmuir linearizadas obtidas experimentalmente para a adsorção do Cobre(II) pelas resinas de tolueno e tolueno/heptano são descritas nas Figuras 14 e 15.

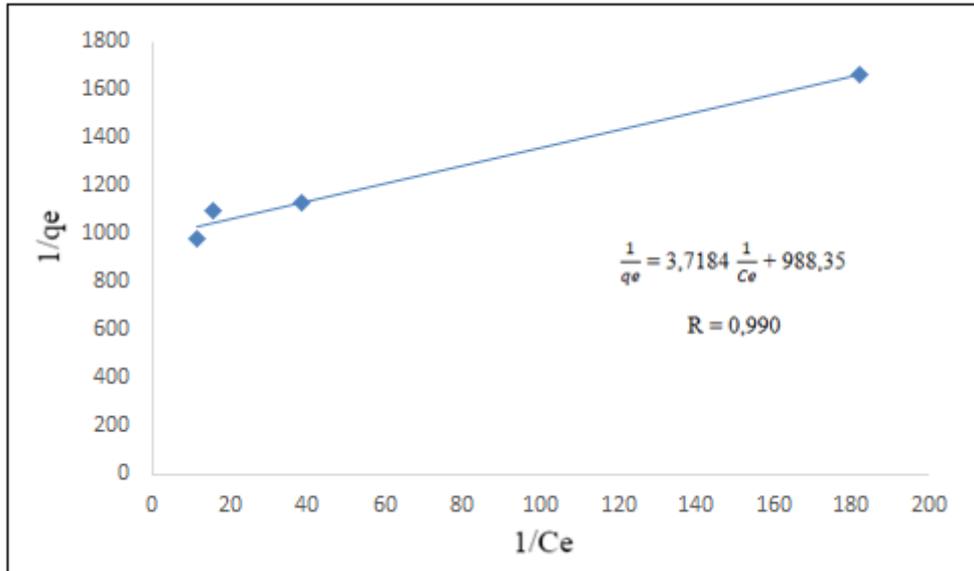


Figura 14 - Isotherma de Langmuir linearizada para adsorção de Cobre(II) na resina de tolueno.

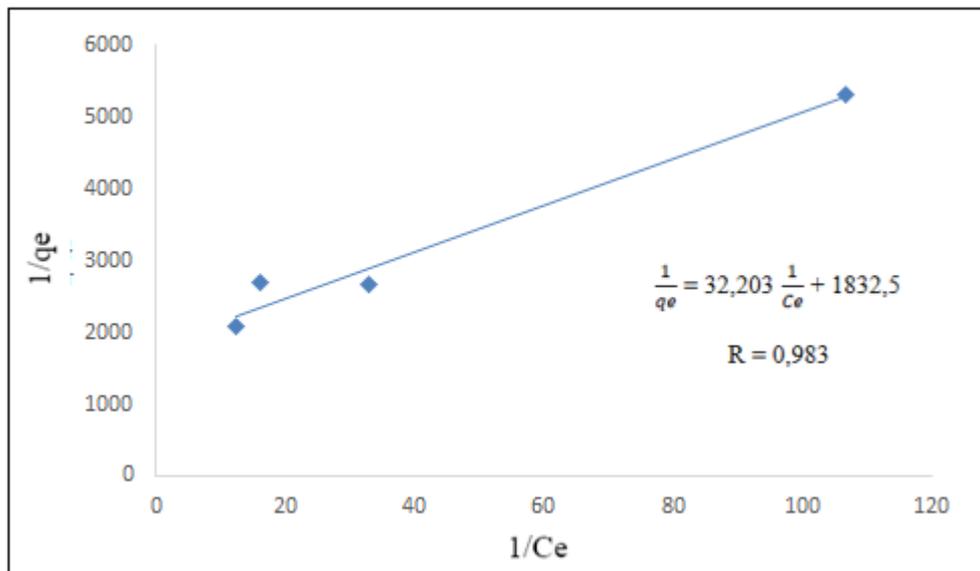


Figura 15 - Isotherma de Langmuir linearizada para adsorção de Cobre(II) na resina de tolueno/heptano (1:1).

As isotermas de Freundlich linearizadas obtidas experimentalmente para a adsorção do Cobre(II) pelas resinas de tolueno e tolueno/heptano são descritas nas figuras 16 e 17.

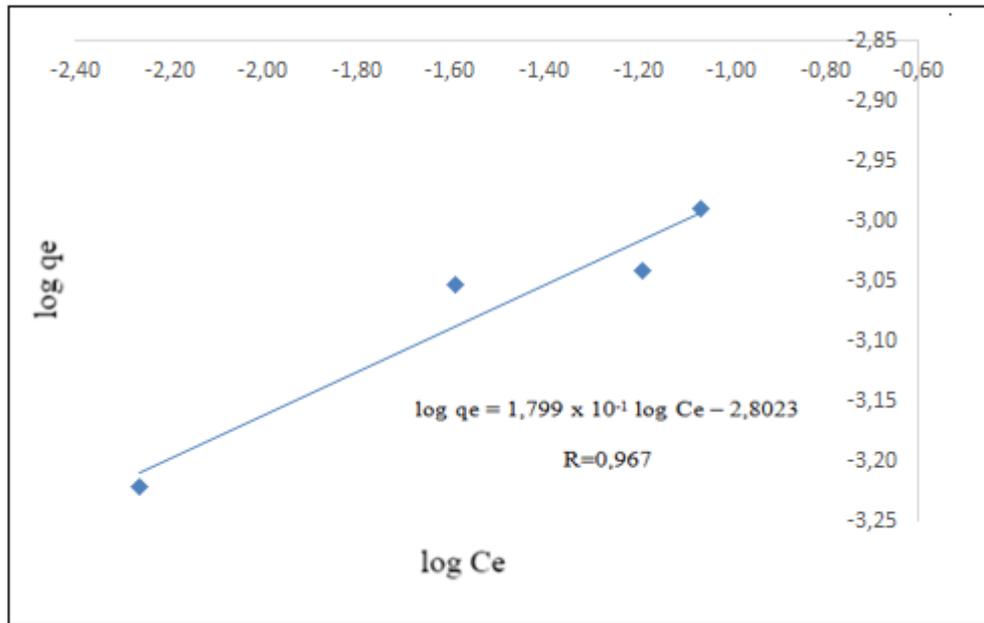


Figura 16 - Isoterma de Freundlich linearizada para adsorção de Cobre(II) na resina de tolueno.

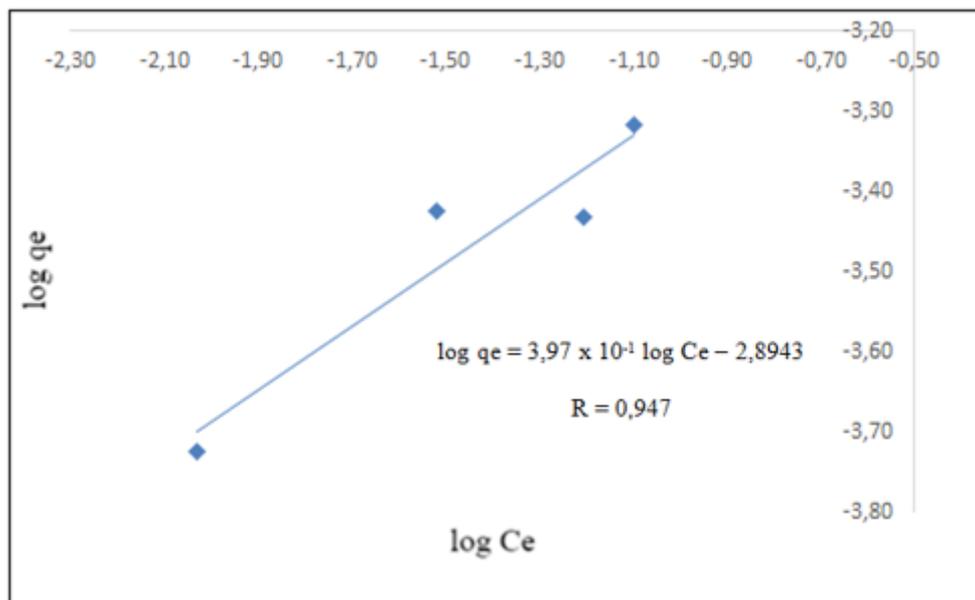


Figura 17 - Isoterma de Freundlich linearizada para adsorção de Cobre(II) na resina de tolueno/heptano (1:1).

As isotermas de Dubinin-Radushkevich linearizadas obtidas experimentalmente para a adsorção do Cobre(II) pelas resinas de tolueno e tolueno/heptano são descritas nas figuras 18 e 19.

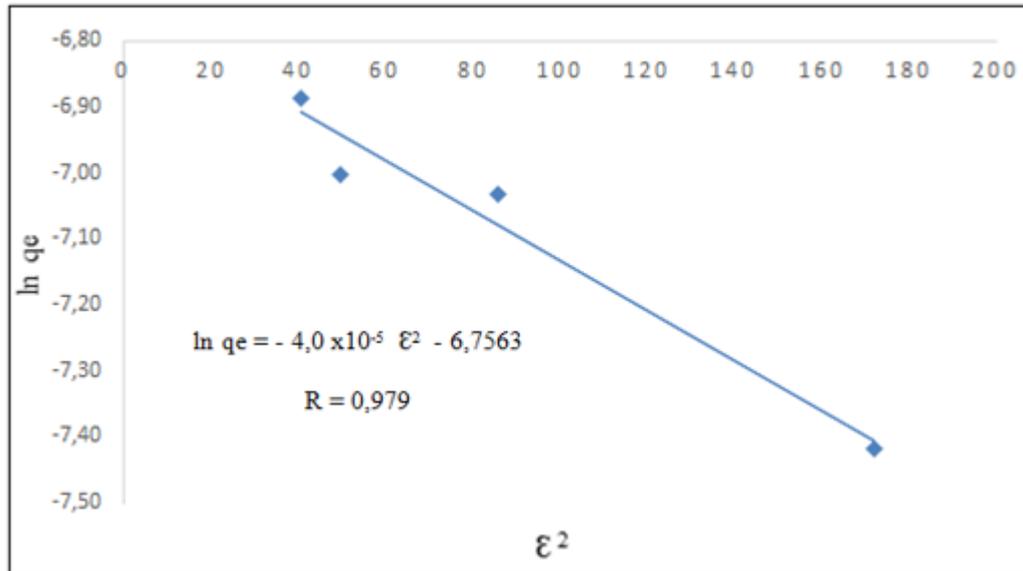


Figura 18 - Isoterma de Dubinin-Radushkevich linearizada para adsorção de Cobre(II) na resina de tolueno.

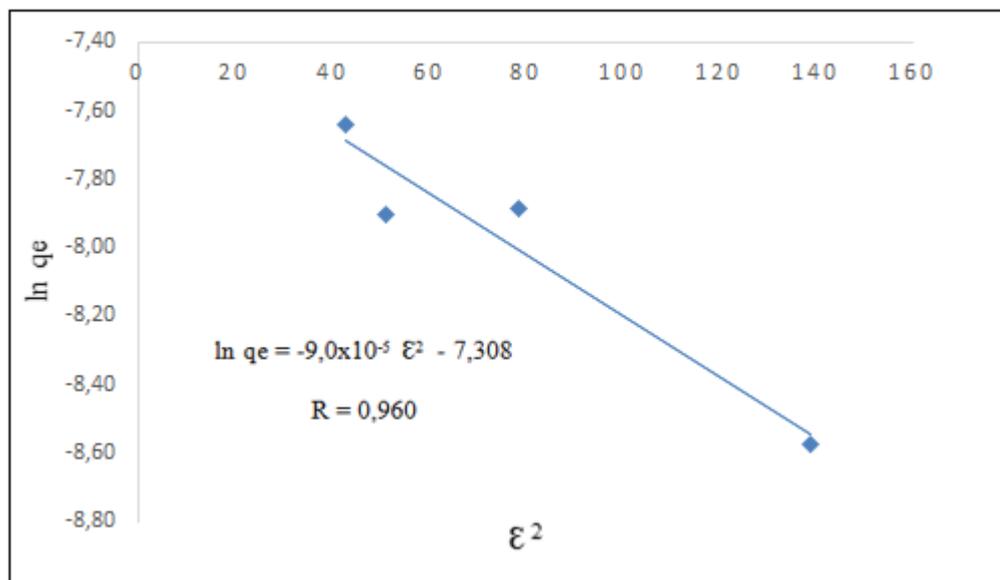


Figura 19 - Isoterma de Dubinin-Radushkevich linearizada para adsorção de Cobre(II) na resina de tolueno/heptano (1:1).

Como mencionado na seção 2.3 do presente trabalho, as equações das isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich foram linearizadas e definidas pelas Equações 7, 9 e 14, respectivamente, e permitiram a construção dos gráficos anteriores. A Tabela 6 apresenta as equações da reta e os coeficientes de correlação linear obtidos a partir desses gráficos para as resinas sintetizadas com tolueno e tolueno/heptano, assim como os parâmetros teóricos das isotermas estudadas.

Os valores experimentais dos coeficientes de correlação (R) obtidos pelas equações das retas das isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich apresentaram valores próximos de 1, o que indica uma boa correlação linear. Porém, o modelo de isoterma de Langmuir foi o mais apropriado, pois foi o que apresentou correlação mais forte, evidenciada pelo maior valor de R.

Tabela 6 - Equações da reta e coeficiente de correlação linear das isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para as resinas sintetizadas com tolueno e tolueno/heptano.

Isoterma	Resina sintetizada com tolueno	Resina sintetizada com tolueno/heptano
<b>Langmuir</b>	$\frac{1}{q_e} = 3,7184 \frac{1}{C_e} + 988,35$ R = 0,990	$\frac{1}{q_e} = 32,203 \frac{1}{C_e} + 1832,5$ R = 0,983
<b>Freundlich</b>	$\log q_e = 1,799 \times 10^{-1} \log C_e - 2,8023$ R=0,967	$\log q_e = 3,97 \times 10^{-1} \log C_e - 2,8943$ R = 0,947
<b>Dubinin-Radushkevich</b>	$\ln q_e = -4,0 \times 10^{-5} \varepsilon^2 - 6,7563$ R = 0,979	$\ln q_e = -9,0 \times 10^{-5} \varepsilon^2 - 7,308$ R = 0,960

Os parâmetros obtidos a partir das equações das isotermas são apresentados na Tabela 7. A capacidade máxima de adsorção ( $q_{\text{máx}}$ ) de Langmuir, a constante de equilíbrio de Freundlich ( $K_F$ ) e a capacidade máxima de adsorção ( $q_{\text{máx}}$ ) de Dubinin-Radushkevich, são definidas pelos coeficientes lineares de suas respectivas isotermas. Já a constante de Langmuir ( $K_L$ ), a constante relacionada à heterogeneidade da superfície (n) e energia de adsorção (E) foram definidas pelos coeficientes angulares das isotermas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich, respectivamente.

Os valores da constante relacionada à heterogeneidade da superfície (n) obtidos a partir da linearização das isotermas de Freundlich são maiores que 1 para as duas resinas, os quais indicam um processo de adsorção favorável. A resina sintetizada com tolueno apresentou  $n=5,56$ , enquanto que a sintetizada com tolueno/heptano apresentou  $n=2,25$ . Quanto maior for a constante relacionada à heterogeneidade da superfície (n), mais forte a interação entre os íons de cobre(II) e as resinas [23].

Tabela 7 - Parâmetros obtidos a partir das isotermas linearizadas de Langmuir, Freundlich e Dubinin-Radushkevich para a adsorção íons de cobre(II).

Parâmetros	Resina sintetizada com tolueno	Resina sintetizada com tolueno/heptano
<b>Langmuir</b>	$K_L = 265,8 \mu\text{g.mL}^{-1}$ $q_{\text{máx}} = 1,01 \times 10^{-3} \mu\text{g.g}^{-1}$	$K_L = 56,91 \mu\text{g.mL}^{-1}$ $q_{\text{máx}} = 5,46 \times 10^{-4} \mu\text{g.g}^{-1}$
<b>Freundlich</b>	$n = 5,56$ $K_F = 1,58 \times 10^{-3} \mu\text{g.g}^{-1}$	$n = 2,52$ $K_F = 1,28 \times 10^{-3} \mu\text{g.g}^{-1}$
<b>Dubinin-Radushkevich</b>	$q_{\text{máx}} = 1,16 \times 10^{-3} \mu\text{g.g}^{-1}$ $E = 11,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$q_{\text{máx}} = 6,70 \times 10^{-4} \mu\text{g.g}^{-1}$ $E = 7,50 \text{ kJ.mol}^{-1}$

A capacidade de adsorção ( $K_F$ ) apresentou valor maior para resina sintetizada em tolueno, mostrando a importância da quantidade de poros pequenos e maior área específica no processo de adsorção.

A partir das isotermas de Langmuir é possível determinar a capacidade máxima de adsorção dos íons de cobre(II), para a qual foi encontrado  $1,01 \times 10^{-3} \mu\text{g.g}^{-1}$  para resina sintetizada com tolueno e  $5,46 \times 10^{-4} \mu\text{g.g}^{-1}$  para resina sintetizada com tolueno/heptano. Isso pode ser explicado pelo fato de a resina menos porosa, a sintetizada com tolueno, apresentar uma maior quantidade de poros pequenos, ou seja, uma maior área específica. Com isso, há uma maior superfície de contato entre a resina e solução de cobre(II). A isotermas de Langmuir para a resina sintetizada com tolueno apresentou valores maiores de  $K_L$  e  $q_{\text{máx}}$ ,  $265,8 \mu\text{g.mL}^{-1}$  e  $1,01 \times 10^{-3} \mu\text{g.g}^{-1}$ , respectivamente. Isso indica que essa resina é um adsorvente mais eficiente e que há grande afinidade entre sua superfície e os íons de cobre(II).

A partir da isoterma de Dubinin-Radushkevich é possível determinar a energia de adsorção dos íons de cobre(II). Foram encontradas energias de adsorção de  $11,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$  para a resina sintetizada com tolueno e  $7,50 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , para resina sintetizada com tolueno/heptano.

A posição dos grupos funcionais sobre a superfície do adsorvente determina o tipo de interação que ocorre entre adsorvato e adsorvente. A partir dos valores da energia de adsorção, constatou-se que, na resina sintetizada em tolueno, ocorreu quimiossorção, ou seja, ocorre efetiva troca de elétrons entre a resina e os íons de cobre(II). Já para a resina sintetizada em

tolueno/heptano, o valor está no limite entre a fisiossorção e a quimiossorção, mostrando que apesar da composição química da resina ser a mesma, a porosidade influencia na energia de adsorção.

## 6 CONCLUSÃO

Através da caracterização do volume de poros e da densidade aparente, concluiu-se que foi possível sintetizar resinas com diferentes estruturas porosas mantendo a proporção dos monômeros constante, variando apenas o diluente.

A resina sintetizada com tolueno apresentou menor volume de poros e maior densidade aparente, já a resina sintetizada com heptano se mostrou mais porosa e com menor densidade aparente. A resina sintetizada a partir de tolueno/heptano (1:1) apresentou porosidade intermediária entre aquelas sintetizadas com os solventes puros.

O estudo da adsorção de íons de cobre(II) pelas resinas amidoxímicas produzidas a partir de acrilonitrila e divinilbenzeno indicou maior retenção desse metal na resina menos porosa, aquela sintetizada a partir do tolueno como diluente.

A partir do coeficiente de correlação linear (R), o melhor ajuste dos dados experimentais foi obtido empregando a isoterma de Langmuir, isso significa que seus parâmetros de adsorção expressam melhor a interação que ocorre entre a superfície da resina e os íons de cobre(II). A energia de adsorção calculada pelo modelo de Dubinin-Radushkevich permitiu verificar que a porosidade influencia nesse parâmetro, mesmo sendo mantida a mesma composição monomérica na síntese das resinas.

## 7 SUGESTÕES

- 1) Estudar a adsorção de íons de cobre(II) para a resina quelante amidoxímica sintetizada em heptano.
- 2) Estudar a adsorção de outros íons metálicos nas resinas quelantes amidoxímicas sintetizadas em tolueno, heptano e tolueno/heptano (1:1).
- 3) Avaliar a influência de outros diluentes na estrutura porosa da resina quelante amidoxímica.
- 4) Determinar a área específica da resina por adsorção de nitrogênio a fim de avaliar como esse parâmetro influencia nas propriedades de adsorção de íons metálicos.

## 8 REFERÊNCIAS

1. MONTONE, R.C. **Bioacumulação e Biomagnificação**. Instituto Oceanográfico. Disponível em: <http://www.io.usp.br/index.php/oceanos/textos/antartida/31-portugues/publicacoes/series-divulgacao/poluicao/811-bioacumulacao-e-biomagnificacao.html>. Acessado em: ago. 2020.
2. VULLO, D. L. **Microorganismos y metales pesados: una interacción en beneficio del medio ambiente**. Química Viva, v. 2, n.3, p.1-8, 2003.
3. CETESB. **Ficha de informação toxicológica – Cobre**. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/wp-content/uploads/sites/24/2013/11/Cobre.pdf>. Acessado em: jul. 2020.
4. BRASIL, **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>. Acessado em: jul. 2020.
5. BRASIL, **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução nº 396, de 03 de abril de 2008. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=562>. Acessado em: jul. 2020.
6. BRASIL, **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acessado em: jul. 2020.
7. BRASIL, **Conselho Nacional do Meio Ambiente**. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acessado em: jul. 2020.
8. JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. **Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolcita – Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares**. Química Nova, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.
9. EPA, **Wastewater Technology Fact Sheet: Chemical Precipitation**. EUA, 2000. Disponível em: [https://www3.epa.gov/npdes/pubs/chemical\\_precipitation.pdf](https://www3.epa.gov/npdes/pubs/chemical_precipitation.pdf). Acessado em: sept. 2020.
10. LIU, F.; LI, L.; LING, P.; JING, X.; LI, C.; LI, A.; YOU, X. **Interaction mechanism of aqueous heavy metals onto a newly synthesized IDA-chelating resin: Isotherms, thermodynamics and kinetics**. Chemical Engineering Journal, v. 173, p. 106-114, 2011.

11. WENZEL, Thomas. **Ion-exchange Chromatography**. Disponível em: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical\\_Chemistry/Supplemental\\_Modules\\_\(Analytical\\_Chemistry\)/Analytical\\_Sciences\\_Digital\\_Library/JASDL/Courseware/Separation\\_Science/02\\_Text/05\\_Liquid\\_Chromatographic\\_Separation\\_Methods/02\\_Ion-Exchange\\_Chromatography](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Analytical_Sciences_Digital_Library/JASDL/Courseware/Separation_Science/02_Text/05_Liquid_Chromatographic_Separation_Methods/02_Ion-Exchange_Chromatography). Acessado em: ago. 2020.
12. DIOGO, D. D., HERBST, M. H., RIBEIRO, R., TEIXEIRA, V. G. **The role of matrix porosity in the adsorption of Cu(II) by amidoxime chelating resins: An electron paramagnetic resonance study**. *Reactive & Functional Polymers*, v. 71, p. 721- 727, 2011.
13. MACHADO, F. ; LIMA, E.L.; PINTO, J.C. **A review on suspension polymerization processes**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 17, n.º. 2, p. 166–179, 2007.
14. INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **Tabela de classificação de poros**. Disponível em: <http://www.iupac.org/>. Acessado em: sept. 2020.
15. PEREIRA NETO, Artur. et. al. **Alternativas para o tratamento de efluentes da indústria galvânica**. *Eng. Sanit. Ambient.* v. 13, n. 3, p. 263-270, 2008.
16. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, **NBR 10.004: Resíduos Sólidos- Classificação. São Paulo, Brasil, 2004**. Disponível em: <https://analiticaqmcresiduos.paginas.ufsc.br/files/2014/07/Nbr-10004-2004-Classificacao-De-Residuos-Solidos.pdf>. Acessado em: sept. 2020.
17. KNEVITZ, L.A. **Avaliação da eficiência de remoção de turbidez de um sistema de clarificação**. Trabalho de Diplomação em Engenharia Química - UFRGS, 2017.
18. MASSI, L.; SOUSA, R. S.; LALUCE, C.; JUNIOR, M. J. **Fundamentos e Aplicação da Flotação como Técnica de Separação de Misturas**. Química Nova, São Paulo, 2008.
19. HECK, N.C. **Extração por solvente. Metalurgia Extrativa dos Metais Não-Ferrosos I-A – UFRGS / DEMET**. Disponível em: <http://www.ct.ufrgs.br/ntcm/graduacao/ENG06631/ExtracaoSolvente.pdf> . Acessado em: sept. 2020.
20. SILVA, K.C. **Caracterização de sistemas líquido-líquido ambientalmente seguros para aplicações em separações**. Universidade Federal Dos Vales Do Jequitinhonha e Mucuri, Programa de Pós-Graduação em Química, 2019.
21. SKOOG, D. A, West, D. M., Holler, F. J. , Crouch, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**. Editora Thomson, tradução da 8ª edição, 2006.
22. SÍNTESE NATURA. **Resinas de troca iônica**. Disponível em: <https://www.snatural.com.br/resinas-troca-ionica-2/>. Acessado em: sept. 2020.

23. NASCIMENTO, R. F. et al, **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**, Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC). Fortaleza. 2014.
24. GUIMARÃES, V. **Adsorção-Dessorção de Partículas Neutras em Sistemas com Superfícies Não-Idênticas**. Projeto de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá, 2015.
25. ATKINS, P.W. **Físico-Química**; 7ª ed., v. 3. LTC Editora, 2002.
26. CYCHOSZ, K.A.; THOMMES, M. **Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials**. Engineering, 4 (2018), p. 559-566.
27. TEIXEIRA, V. G. **Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno**. Química Nova, v. 24, n. 26, nov./dez. 2001.
28. INGLEZAKIS, V. **Solubility-normalized Dubinin–Astakhov adsorption isotherm for ion-exchange systems**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 103, p. 72-81, 2007.
29. FAVÉRE et al. **Adsorption and desorption of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) ions using chitosan crosslinked with epichlorohydrin-triphosphate as the adsorbent**. Journal of Hazardous Materials, v. 183, p. 233-241, 2010.
30. DEMARQUETE; N.R. **Estrutura e propriedades de polímeros**. Introdução à Ciência dos Materiais para Engenharia. Disponível em: <http://www.pmt.usp.br/pmt5783/Pol%C3%ADmeros.pdf>. Acessado em: ago. 2020.
31. CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para Tecnólogos e Engenheiros**. São Paulo: Artliber Editora, 3ed. 2006.
32. SANTOS, I. **Técnicas de Polimerização**. Disponível em: [http://www.ifba.edu.br/professores/iarasantos/QUI%20541\\_Qu%C3%ADmica%20de%20pol%C3%ADmeros/aulas/3-T%C3%A9cnicas%20de%20Polimeriza%C3%A7%C3%A3o%20julho%202014.pdf](http://www.ifba.edu.br/professores/iarasantos/QUI%20541_Qu%C3%ADmica%20de%20pol%C3%ADmeros/aulas/3-T%C3%A9cnicas%20de%20Polimeriza%C3%A7%C3%A3o%20julho%202014.pdf). Acessado em: sept. 2020.
33. COUTINHO, F. M. B.; CUNHA, L. C.; GOMES, A. S. **Suportes poliméricos para catalisadores sulfônicos: síntese e caracterização**. Polímeros: Ciência e tecnologia, v. 14, n. 1, p. 31-37, 2004.
34. VILLA, R.D.; OLIVEIRA, A.P.; NOGUEIRA, R.F.P. **Avaliação dos parâmetros de solubilidade de Hildebrand/Hansen na seleção de solventes para a extração de pesticidas organoclorados do solo**. Química Nova, v. 34, n. 9, p. 1501-1506, 2011.
35. COUTINHO, F. M. B.; REZENDE, S. M.; BARBOSA, C. C. R. **Resinas quelantes amidoxímicas**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, out./dez. 1999.

36. SEDEREL, W.L., DE JONG, G.J. **Styrene-divinylbenzene copolymers. Construction of porosity in styrene-divinylbenzene matrices.** Journal of Applied Polymer Science, 17, 2835, (1973).
37. INAMUDDIN, M. L. **Ion Exchange Technology I**, Springer, 51-273, 2012.
38. FERREIRA, V.R. **Compostos de coordenação.** Disponível em: <https://www.infoescola.com/quimica/compostos-de-coordenacao/>. Acessado em: sept. 2020.
39. FREITAS FILHO, J. R.; da SILVA, R. L.; da SILVA, E. E.; SANTOS, J. A. M.; de FREITAS, J. J. R.; FREITAS, J. C. R. **Amidoximas: Aplicações e Principais Estratégias Sintéticas.** Revista Virtual Química. vol. 7, n. 6, p. 2549-2596, 2015.
40. MAGALHÃES, V.H.P. **Influência da matriz porosa sobre a capacidade de adsorção de íons Cu (II) em resinas amidoxímicas.** Dissertação de mestrado – UFRJ, 2013.
41. REZENDE, S. M.; SOARES, B. G; COUTINHO, F. M. B. **Evaluation of sulfonic resins as catalysts in transesterification of vegetable oils.** Polímeros, v.15, n. 3, p.186-192, 2005.
42. MISHRA, A.; SHARMA, S.; GUPTA, B. **Studies on the amidoximation of polyacrylonitrile films: influence of synthesis conditions.** Journal of Applied Polymer Science 2011, 121, 2705.
43. ALVES, R.E. **Caracterização de fibras lignocelulósicas pré-tratadas por meio de técnicas espectroscópicas e microscópicas ópticas de alta resolução.** Dissertação de mestrado – Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, 2011.
44. DIODO, D.D. **Avaliação da influência da interação polímero-solvente sobre a porosidade de copolímeros de acrilonitrila e divinilbenzeno obtidos por polimerização em suspensão.** Dissertação de mestrado, UERJ, 2011.
45. PAVIA, D.L. et al., **Introdução à Espectroscopia.** Ed. Cengage Learning, 2010.