

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

WANESSA APARECIDA CAETANO NUNES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS À BASE DE ÁCIDO
METACRÍLICO COM POTENCIAL PARA REMOÇÃO DE METAIS DE
SOLUÇÕES AQUOSAS**

Alfenas/MG

2014

WANESSA APARECIDA CAETANO NUNES

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE POLÍMEROS À BASE DE ÁCIDO
METACRÍLICO COM POTENCIAL PARA REMOÇÃO DE METAIS DE
SOLUÇÕES AQUOSAS**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em Química da Universidade
Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Orgânica.
Orientador: Prof. Dr. Fábio Herbst Florenzano

Alfenas/MG

2014

Nunes, Wanessa Aparecida Caetano.

Síntese e caracterização de polímeros à base de ácido metacrílico com potencial para remoção de metais de soluções aquosas. / Wanessa Aparecida Caetano Nunes. - 2014. 76 f. -

Orientador: Fábio Herbst Florenzano.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2014.

Bibliografia.

WANESSA APARECIDA CAETANO NUNES

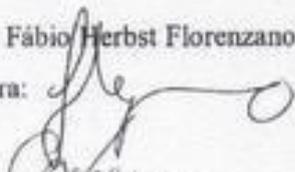
**POLÍMEROS SINTETIZADOS VIA RAFT COM POTENCIAL PARA
REMOÇÃO DE METAIS DE SOLUÇÕES AQUOSAS**

A banca-examinadora abaixo assinada aprova o trabalho apresentado como parte dos requisitos para a aprovação da defesa do curso de mestrado em Química pela Universidade Federal de Alfenas.
Área de concentração: Química Orgânica.

APROVADO EM: 31/05/2014

Prof. Dr. Fábio Herbst Florenzano

Assinatura:

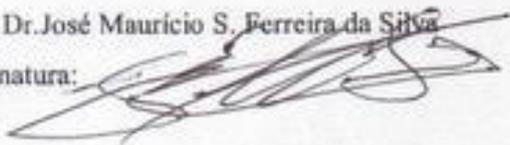


Prof. Dr. Clotilde Saron

Assinatura:

Prof. Dr. José Maurício S. Ferreira da Silva

Assinatura:



Dedico esse trabalho a Deus e aos meus pais que com o seu amor incondicional sempre foram o meu porto seguro.

AGRADECIMENTOS

“Aprendi durante todos esses anos de minha vida, que nada somos sozinhos, muitos são os amigos e colegas que estão sempre ao nosso lado. Às vezes, o tempo passa tão rápido que não podemos sequer aproveitar ao máximo essa preciosa amizade, aquele gesto de carinho ou até mesmo aquele conselho. Nesse momento, me recordo de todos com imenso carinho, de todos os sorrisos trocados juntos, de todas as dúvidas discutidas e mais ainda de nossas alegrias. Agradecer a quem amamos deveria ser um gesto diário, porém muitas vezes deixamos o tempo, os problemas, a vida nos conduzir e nem sempre aproveitamos os momentos como deveriam ser aproveitados”.

Quero deixar registrado, todo o meu carinho por aqueles que sempre estiveram comigo, que me apoiaram, me incentivando a sempre persistir nos meus objetivos e nunca deixar de sonhar.

Aos meus Familiares, eu agradeço com o mais sublime amor, pois vocês sempre estiveram ali, na hora em que precisei e nunca me disseram não. Ao meu esposo, Tiago eu peço desculpas pelos momentos em que não pude estar ao seu lado, pois estava trabalhando intensamente, quero te dizer que te amo muito e sempre estarei contigo. A minha mãe, essa pessoa maravilhosa que Deus colocou em minha vida, eu só posso dizer uma coisa, obrigada por estar ao meu lado, pois contigo aprendi a ser quem sou. Ao meu pai exemplo de pessoa, que sempre me apoiou.

Aos meus amigos de Laboratório, deixo meu eterno carinho e amizade, com vocês aprendi o que sei, aprendi a amá-los, cada um com seu jeitinho de ser, o Henrique Dipe, o técnico Gabriel, o grande amigo Fábio Belinelli, a querida Fátima, a Maria Luiza Noronha, meu muito obrigada pela ajuda e compreensão durante toda a pesquisa, vocês foram muito importantes, além de grandes amigos. Eu não poderia deixar de agradecer também a funcionárias do laboratório, a Valdirene e a Marta, obrigada por sempre confiar em mim.

Ao professor Fábio Florenzano, muito obrigada, por todos os momentos, você me acolheu de braços abertos e me ensinou muito nesse caminho.

Agradeço também à Universidade Federal de Alfenas, por acreditar em mim e realizar um dos meus maiores sonhos.

A todos, o meu eterno carinho.

RESUMO

A poluição de corpos d'água por metais pesados é um problema mundial, mas particularmente importante em países que apresentam atividades intensas de mineração, como o Brasil. Os contaminantes, sobretudo aqueles conhecidos como metais pesados, podem apresentar toxicidade altíssima, como é o caso do cromo hexavalente, do cádmio, chumbo e outros. Diante desse quadro, esforços para o aprimoramento de técnicas de remoção de cátions de água são necessárias e podem ter impacto positivo na Saúde Pública e em outras áreas. Diante do exposto o projeto se propõe a produzir materiais poliméricos (orgânicos) sob medida e otimizados para a remoção de cátions de metais de transição de soluções aquosas. Para a síntese desses materiais foram usadas técnicas de polimerização via radical livre e controlada, com o intuito de otimizar a capacidade de remoção. Os polímeros tiveram como base o ácido poli(metacrílico) que tem alto poder de adsorção de cátions. Paralelamente foi criado um sistema de remoção de cátions de solução aquosa usando polímeros confinados em membranas de diálise. A influência da massa molar média, do tipo de síntese e da presença do comonômero metacrilamida foi estudada. Para o estudo da capacidade máxima de remoção de Cu(II) e Cd(II), os parâmetros temperatura, pH da solução, velocidade e tempo de agitação foram fixados. A capacidade máxima de remoção dos íons de Cu(II) variou entre 1,36 mmol.g⁻¹ a 1,65 mmol.g⁻¹, e para os íons de Cd(II) variou entre 1,13 mmol.g⁻¹ a 1,55 mmol.g⁻¹. A partir dos resultados foi possível observar uma relação positiva entre a massa molar média das cadeias e a capacidade de ligação aos cátions metálicos. A presença de metacrilamida na cadeia polimérica teve uma influência negativa na ligação com cádmio, mas pouca influência na ligação com o cobre. A partir desses estudos foi possível concluir que os polímeros sintetizados e imobilizados em sacos de diálise são eficientes na remoção de íons de Cu(II) e de Cd(II) de soluções aquosas. Destaca-se, além da eficiência, a praticidade do uso do método desenvolvido.

Palavras chave: Polímeros Orgânicos Funcionais. Metais pesados. Descontaminação de corpos d' água. RAFT.

ABSTRACT

New methods for heavy metal removal from aqueous solutions are necessary, particularly for regions where mining and other activities involving such toxicants are typical. The use of membrane-based methods in combination with polymers able to bind ions is a very efficient and easy way to remove toxic and undesirable ions from aqueous solutions. Herein, a new method for ion removal is presented. Solutions of different polymers based on polymethacrylic acid (PMAA) were entrapped in a dialysis sack, so that only the small ions can flow through the membrane and bind to the polymer inside. The polymers were synthesized by free radical polymerization (FRP) and the controlled radical polymerization method, RAFT. FRP and RAFT PMAA homopolymers were tested in removal assays as well as a PMAAM-methacrylamide copolymer. All materials were able to remove Cu(II) and Cd(II) from buffered aqueous solution (pH=5.7). The best result, obtained with PMAA-CRP, reached 94.8 mg of Cu(II) and 134.1mg of Cd(II) bound per gram of polymer. The better result for the FRP polymer may be due to its higher molar mass, although more studies are necessary to confirm that. The copolymer showed the lowest binding due most probably to its reduced negative density on the chain. The binding process is described as due to ion exchange, since the PMAA is considered a condensed polymer at the conditions studied. Because is a passive method, the removal system developed is, in principle, more convenient and energy efficient than other alternatives to be used in real conditions.

Keywords: Functional Organic Polymers. Heavy Metals. Water decontamination. RAFT.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais equilíbrio e reações envolvidas na RAFT.....	27
Figura 2 - Esquema da síntese de do PMAA via radical livre (a) MAA e (b) PMAA.....	31
Figura 3 - Esquema utilizado para sintetizar os polímeros.....	31
Figura 4 - Estrutura molecular do CTA usado na síntese do PMAA via RAFT	32
Figura 5 - Esquema da síntese do PMAA via RAFT. (a) MAA e (b) PMAA.....	33
Figura 5 - Esquema da síntese do ácido poli(metacrílico)- <i>co</i> -poli (metacrilamida). (a) MAA (b) metacrilamida (c) poli (metacrílico)- <i>co</i> -poli(metacrilamida).....	34
Figura 7 - Polímero em solução imobilizado em saco de diálise.	38
Figura 8 - Homopolímero PMAA sintetizado via PRL.....	41
Figura 9 - Homopolímero PMAA sintetizado via RAFT.....	42
Figura 10 - Copolímero PMAA- <i>co</i> -PMAAm via RAFT.	43
Figura 11- Espectro de infravermelho do PMAA-PRL.....	45
Figura 12- Espectro de infravermelho do PMAA-RAFT.....	45
Figura 13- Espectro de infravermelho do PMAA- <i>co</i> -PMAAm.	46
Figura 14- TGA/DTG do PMAA-PRL.....	47
Figura 15- TGA/DTG PMAA-RAFT.....	48
Figura 16- TGA/DTG PMAA- <i>co</i> -PMAAMm.....	48
Figura 17- DSC do PMAA-RAFT e PMAA-PRL.	50
Figura 18- DSC do PMAA- <i>co</i> -PMAAm.	50
Figura 19- Curva de calibração da técnica de GPC utilizando padrões de PEG.....	51
Figura 20- Cromatograma do PMAA-PRL.	52
Figura 21 - Cromatograma do PMAA-RAFT.	53
Figura 22 - Cromatograma do PMAA- <i>co</i> -PMAAm.....	54
Figura 23 - Cinética de remoção de Cu(II): a) PMAA-PRL b) PMAA-RAFT c) PMAA- <i>co</i> - PMAAm.	55

Figura 24 - Cinética de remoção de Cd(II): a) PMAA-PRL b) PMAA-RAFT c) PMAA-co- PMAAm.....	56
Figura 25 - Isoterma de remoção do PMAA-PRL: a) Remoção de Cu(II) b) remoção de Cd(II).	57
Figura 26 - Linearização da isoterma de remoção de Cu(II) para o PMAA-PRL. a) Modelo de Langmuir e b) Modelo de Freundlich.....	58
Figura 27 - Linearização da isoterma de remoção de Cd(II) para o PMAA-PRL. (a) Modelo de Langmuir e (b) Modelo de Freundlich.....	58
Figura 28 - Isoterma de remoção do PMAA-RAFT: a) Remoção de Cu(II) b) remoção de Cd(II).	59
Figura 29 - Isoterma de remoção do PMAA-RAFT: a) Remoção de Cd(II) b) remoção de Cd(II)	60
Figura 30 - Linearização da isoterma de remoção de Cd(II) para o PMAA-RAFT. (a) Modelo de Langmuir e (b) Modelo de Freundlich.	60
Figura 31 - Isoterma de remoção do PMAA-co-PMAAm: a) Remoção de Cu(II) b) remoção de Cd(II).....	61
Figura 32 - Linearização da isoterma de remoção de Cu(II) para o PMAA-co-PMAAm. (a) Modelo de Langmuir e (b) Modelo de Freundlich	62
Figura 33 - Linearização da isoterma de remoção de Cd(II) para o PMAA-co-PMAAm (a) Modelo de Langmuir e (b) Modelo de Freundlich.	62
Figura 34 - Isotermas de remoção de Cu(II) a) PMAA-PRL b) PMAA-RAFT c) PMAA-co- PMAAm d) Sacos de diálise sem polímero.....	63
Figura 35 – Cu (II) impregnado no polímero imobilizado no saco de diálise, após 12 horas de contato.....	64
Figura 36 - Isotermas de remoção de Cd(II) a) PMAA-PRL b) PMAA-RAFT PMAA-co- PMAAm d) Sacos de diálise sem polímero.	64
Figura 37 - Cd(II) impregnado no polímero imobilizado no saco de diálise, após 12 horas de contato.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Alguns estudos publicados utilizando polímeros na remoção de metais.	20
Tabela 2 - Valores obtidos por análise elementar do PMAA-PRL.	42
Tabela 3 - Valores obtidos por análise elementar do PMAA-RAFT	43
Tabela 4 - Valores obtidos por Análise Elementar do PMAA-co-PMAAm.	44
Tabela 5 - Dados de massa molar numérica média (Mn), massa molar ponderal média (Mw) índice de polidispersidade (PDI) para os (co)polímeros.	54
Tabela 6 - Comparação dos coeficientes de correlação para o PMAA-PRL estudados aplicando os modelos de Langmuir e Freundlich.....	59
Tabela 7 - Comparação dos coeficientes de correlação para o PMAA-RAFT aplicando os modelos de Langmuir e Freundlich.....	61
Tabela 8 - Comparação dos coeficientes de correlação para o PMAA-co-PMAAm, aplicando os modelos de Langmuir e Freundlich.	63
Tabela 9 - Comparação da capacidade máxima de remoção de íons de Cu(II) e Cd(II) com outros polímeros orgânicos.	66

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

°C	Grau Celsius
ATRP	Polimerização por Transferência de Cadeia
CTA	Agente de Transferência de Cadeia
Cd(II)	Cádmio no estado de oxidação 2+
Cu(II)	Cobre no estado de oxidação 2+
Da	Daltons
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTG	Termogravimetria derivada
GPC	Cromatografia de permeação em gel
I	Iniciador químico
IV	Espectrometria na região de Infravermelho
M	Monômero
MAA	Ácido metacrílico
MAAm	Metacrilamida
M_n	Massa molar numérica média
M_w	Massa molar ponderal média
NMP	Polimerização Mediada por Nitróxido
P.A	Para análise
PBO	Peróxido de benzoíla
PDI	Índice de polidispersidade
PMAA	Ácido poli(metacrílico)
PMAA-PRC	Ácido poli(metacrílico) via polimerização radical livre
PMAA-RAFT	Ácido poli(metacrílico) via RAFT
PMAA- <i>co</i> -PMAAM	Ácido poli(metacrílico)- <i>co</i> -poli(metacrilamida)

PMAAm	Poli(metacrilamida)
PRC	Polimerização via Radical Controlada
PRL	Polimerização via Radical Livre
R [•]	Radical Livre
RAFT	Polimerização por Transferência Reversível de Cadeia por Adição
RM [•]	Primeira cadeia radicalar
RM _n [•]	Radical polimérico com comprimento de cadeia n
RM _m [•]	Radical polimérico com comprimento de cadeia m
RM _{n+1} [•]	Radical polimérico com comprimento de cadeia n+1
RM _{n+m}	Polímero formado pela terminação por acoplamento
RM _n H, RM _m (-H)	Polímero formado pela terminação por desproporcionamento
TGA	Análise termogravimétrica
TRIS	Tris – hidroximetilaminometano
π	Ligação covalente do tipo PI

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO DE LITERATURA	16
2.1	TOXICOLOGIA DOS METAIS CÁDMIO E COBRE	16
2.1.1	Cádmio	17
2.1.2	Cobre	17
2.2	PROCESSOS DE REMOÇÃO DE METAIS	18
2.2.1	Processos de remoção de metais com membranas	19
2.3	TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÃO RADICALAR	21
2.3.1	Polimerização via radical livre	21
2.3.1.1	Etapa de iniciação	21
2.3.1.2	Etapa de propagação	22
2.3.1.3	Etapa de terminação	24
2.3.2	Polimerização via radical controlada	25
2.3.2.1	RAFT	26
3	OBJETIVOS	29
3.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	PROCEDIMENTOS PARA AS SÍNTESES	30
4.1.1	Síntese do homopolímero ácido poli(metacrílico) via radical livre	30
4.1.2	Síntese do homopolímero ácido poli(metacrílico) via RAFT	32
4.1.3	Síntese do copolímero ácido PMAA-co-PMAAm via RAFT	33
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS	35
4.2.1	Espectrometria na região de infravermelho (FTIR)	35
4.2.2	Análise termogravimétrica (TGA/DTG)	35
4.2.3	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	35
4.2.4	Análise elementar	36
4.2.5	Cromatografia de permeação em gel (GPC)	36
4.3	REMOÇÃO DE METAIS	37
4.3.1	Preparação do sistema de remoção	37
4.3.2	Preparação da solução estoque de metal Cu(II) e Cd(II)	38
4.3.3	Ensaio cinético na remoção de metais	38

4.3.4	Determinação da quantidade de Cd(II) e Cu(II) removido	39
4.3.5	Análise de absorção atômica	39
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1	SÍNTESE DOS POLÍMEROS	41
5.1.1	Síntese do PMAA-PRL	41
5.1.2	Síntese do PMAA-RAFT	42
5.1.3	Síntese do PMAA-co-PMAAm	43
5.2	ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO	44
5.3	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA/DTG)	46
5.4	CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	49
5.5	CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)	51
5.6	ESTUDOS DA REMOÇÃO DE METAIS Cd(II) E Cu(II)	54
5.6.1	Cinética de remoção	54
5.6.2	Determinação da quantidade de Cu(II) e Cd(II) removido	56
5.6.3	Isoterma de remoção do PMAA-PRL	56
5.6.4	Isoterma de remoção do PMAA-RAFT	59
5.6.5	Isoterma de remoção do PMAA-co-PMAAm	61
6	CONCLUSÃO	67
	REFERÊNCIAS	68

1 INTRODUÇÃO

A poluição de corpos d'água por metais pesados é um problema mundial, particularmente importante em países como o Brasil que apresentam atividades intensas de mineração, indústria de fertilizantes, papel, baterias, etc. Os íons metálicos são contaminantes preocupantes, pois eles não são degradados a formas atóxicas mas passam apenas por processos químicos ou físicos dando origem a diferentes compostos que podem ser mais ou menos ativos, modificando dessa forma e sua disponibilidade quanto à exposição ao ser humano (OGA, 1996). Em outras palavras, eles são contaminantes persistentes quando no ambiente.

Alguns dos principais e mais problemáticos metais pesados, os quais normalmente são monitorados por agência de controle ambiental, são: chumbo, arsênio, cobre, mercúrio, cádmio, níquel, cromo e zinco (ZAKRZEWSKI, 1991). Íons como zinco e cobre mesmo apresentando baixa toxicidade, em altas concentrações são prejudiciais à saúde humana (BESSBOUSSE; VERCHERE; LEBRUN, 2012).

Portanto, o desenvolvimento de um processo eficaz de remoção desses íons metálicos presentes em efluentes industriais ou corpos d'água é importante e necessário (WANG; LIU; WEI, 2011). Há vários métodos, tais como: precipitação química, troca iônica, osmose reversa, deposição de eletrodo e aplicação de membranas (GODJEVARGOVA; MIHOVA; GABROVSKA, 2004).

Numerosos estudos envolvendo a aplicação de membranas têm sido realizados para a remoção de metais presentes em solução aquosa, devido ao baixo custo, simplicidade operacional e a produtividade em relação a outras técnicas de separação (MULDER, 1991). Os principais métodos que utilizam membranas são ultrafiltração, microfiltração, eletrodialise e diálise (GECKELER; VOLCHEK, 1996).

Polímeros funcionais, especialmente os quelantes e os polieletrólitos solúveis em água, combinados com membranas têm sido extensivamente estudados para a recuperação, concentração ou separação de íons de metal a partir de soluções aquosas (TOMIDA et al., 2001). Um dos procedimentos mais utilizados para sintetizar esse tipo de polímeros é a polimerização envolvendo radicais (RIVAS; PEREIRA; MORENO-VILLOSLADA, 2003), sendo a polimerização via radical livre (PRL) e a polimerização via radical controlada (PRC). Na PRC destaca-se a técnica RAFT (Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação) que é considerada a mais robusta das técnicas via radical controlada, pois

estudos revelam que essa técnica é realizada com sucesso em praticamente todos os monômeros susceptíveis à polimerização radicalar e nos mais diversos solventes, inclusive água (McCORMICK; LOWER, 2004; FLORENZANO, 2008). A partir das técnicas de polimerização radicalar, é possível sintetizar polímeros com determinadas características, tais como solubilidade em água, capacidade de se ligar a íons metálicos e seletividade (RIVAS; PEREIRA; MORENO-VILLOSLADA, 2003).

Neste âmbito, o presente trabalho tem como foco relatar o comportamento dos polímeros baseados em ácido metacrílico (que forma polieletrólitos em água em pH's básicos e próximos da neutralidade) sintetizados via PRL e PRC-RAFT na remoção de íons metálicos de Cu(II) e Cd(II) presentes em soluções aquosas, utilizando a técnica de diálise e avaliar a influência do tipo de polimerização e presença de outros monômeros sobre a capacidade desses polímeros na remoção desses íons metálicos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

A água doce é elemento essencial ao abastecimento para o consumo humano, para o desenvolvimento de várias atividades econômicas e é de importância na organização dos ecossistemas silvestres (vegetais e animais) (REBOUÇAS; BRAGA; TUNDISI, 2006). As atividades humanas geram alterações no meio, ocasionando desequilíbrio, e um dos resultados desse desequilíbrio é a poluição dos recursos hídricos (MACEDO, 2006).

Poluição hídrica é definida por Von (2005) como a adição de substâncias ou formas de energia que direta ou indiretamente alteram a natureza dos corpos d'água, de uma maneira tal que prejudiquem os legítimos usos que deles são feitos.

Com o rápido desenvolvimento de setores industriais como mineração, indústrias de fertilizantes, baterias, papel, pesticidas e outros que geram efluentes contendo metais pesados que são, de forma direta ou indireta, descarregados nos recursos hídricos, cada vez mais a poluição hídrica é observada, especialmente em países em desenvolvimento (FU; WANG, 2011).

Alguns metais pesados são substâncias altamente tóxicas e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes existentes. Dessa forma, efluentes contendo esses metais não devem ser descartados na rede pública, para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico. (FONSECA, 2002).

2.1 TOXICOLOGIA DOS METAIS CÁDMIO E COBRE

Os metais cádmio e cobre, foram selecionados como elementos de estudo deste trabalho por serem comumente presentes em efluentes industriais, potentes agentes contaminantes de recursos hídricos e tóxicos à saúde humana. A toxicidade do metal no organismo está relacionada ao tempo de exposição, à forma química e física do metal, à via de administração e absorção e a concentração ingerida (ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE, 1998).

2.1.1 Cádmio

O cádmio é um metal altamente tóxico para os organismos aquáticos e não aquáticos (UENO et al., 2010). Devido à meia-vida biológica da ordem de dez anos apresenta um efeito acumulativo nos organismos vivos, tornando-se assim uma preocupação ocupacional e ambiental (WAALKES, 2000).

A poluição ambiental por esse elemento acontece frequentemente por meio de queima de combustíveis fósseis e devido à descarga de efluentes de indústrias de baterias, pigmentos, equipamentos eletrônicos, soldas, lubrificantes, praguicidas, etc (BAIRD, 2002).

Dados mostram que não há tratamentos eficazes para a intoxicação crônica com cádmio e sua ação tóxica é aumentada na presença de zinco, cobre e arsênio (WAALKES, 2000). O cádmio pode ser fator para vários processos patológicos no homem incluindo irritação gastrointestinal com ocorrência de vômitos, ataque à medula óssea com consequente redução dos glóbulos vermelhos levando à anemia, hipertensão, diminuição da massa óssea, doenças cardiovasculares, prejuízo da capacidade excretora dos rins e enfisema pulmonar (ZAKRZEWSKI, 1991).

2.1.2 Cobre

Apesar de ser considerado tóxico, o cobre é um dos principais metais de transição presentes no corpo humano, sendo encontrado em vários fluídos e tecidos. A falta do metal no organismo causa distúrbios e doenças, mas, quando ingerido em doses elevadas, pode causar efeitos adversos ao organismo, e levar até mesmo à morte (SARGENTELLI; MAURO; MASSABNI, 1996).

A ingestão excessiva de cobre pelo homem leva a sintomas imediatos como irritações do nariz, bocas e dos olhos, essa intoxicação pode provocar problemas de estômagos e intestino, insuficiência renal grave e doenças do fígado (GANDHI; KOUSALYA; ARAKAKI, 2011; REDDY; LEE, 2013).

O cobre é frequentemente encontrado em efluentes de indústrias de galvanização, papel e celulose, galvanoplastia, fabricação de bronze e agrotóxicos (REDDY; LEE, 2013).

Essas atividades geram efluentes aquosos com altos níveis de cobre, que por sua vez necessitam de um tratamento adequado para o descarte.

2.2 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE METAIS

Os metais encontrados no ambiente aquático podem permanecer em solução como íons livres ou na forma de complexos aniônicos e catiônicos solúveis, inorgânicos e orgânicos (HUDSON, 1998).

Os metais presentes em águas residuais podem ser removidos por vários processos, tais como precipitação química, adsorção, troca iônica e separação por membrana (WANG; LIU; WEI, 2011; RIVAS; HUBE; SÁNCHEZ, 2012).

O processo de precipitação química é o tratamento mais usual de efluentes que tem a presença de metais, a precipitação de hidróxido é a mais utilizada, devido ao baixo custo, facilidade e controle do pH (HUISMAN; SCHOUTEN; SCHULTZ, 2006). A maior desvantagem desse processo é a formação de lama química, a lama é classificada como resíduo perigoso, sendo então necessário um tratamento prévio e posteriormente descarte adequado em centrais de disposição de resíduos industriais, somando um alto custo (KORZENOWSKI, 2008).

A troca iônica é um processo no qual os íons são trocados entre a solução e um sólido insolúvel, geralmente uma resina (ADERHOLD; WILLIANS; EDYVEN, 1996). As resinas são sintéticas e seletivas para determinados íons metálicos (MANAHAN, 1993). Essa técnica apresenta como principal limitação o alto custo das resinas trocadoras de íons, no entanto o processo é bastante eficiente.

A adsorção é um processo de transferência de massa em que uma substância é transferida da fase líquida à superfície de um sólido e se liga a esta por interações físicas e/ou químicas (KURNIAWAN, 2006). A principal desvantagem da técnica de adsorção é o alto custo de alguns adsorventes, como do carvão ativado (DEMIRBAS, 2008).

Biossorção é um exemplo específico de adsorção aplicado em meio aquoso (SIMMONS; TOBIN; SINGLETON, 1995). A biossorção é um processo na qual sólido de origem natural ou seus derivados são usados na retenção de íons metálicos de um ambiente aquoso (MURALEEDHARAN; IYENGAR; VENKO, 1991). A saturação da capacidade biossortiva da biomassa representa uma desvantagem: pode gerar uma grande quantidade de

biomassa contaminada, a qual necessita de tratamento, comprometendo assim a relação custo-benefício do processo (MAGRO et al., 2013).

2.2.1 Processo de remoção de metais com membranas

Nos últimos anos houve um crescimento significativo do uso industrial de processos de separação com membranas em aplicações como tratamento de efluentes, biotecnologia e nanotecnologia (KORZENOWSKI, 2007).

O uso de processos de remoção de íons metálicos com membranas apresenta vantagem em comparação com os processos convencionais, tais como, baixo custo operacional, baixo consumo de energia, uso de poucos aditivos químicos, seletividade e propriedades variáveis que podem ser ajustadas para cada aplicação (MULDER, 1991; RIVAS et al., 2011).

Os sistemas de separação com membrana diferenciam-se de acordo com a força motriz envolvida no processo e são divididas em três categorias (SMOLDERS; MULDER; VAN, 1976; RIVAS et al., 2011):

- a) processo cuja força motriz é o gradiente de potencial elétrico: eletrodialise;
- b) processo cuja força motriz é o gradiente de pressão: microfiltração, ultrafiltração; nanofiltração e osmose inversa;
- c) processo cuja força motriz é o gradiente de concentração: diálise.

Na técnica de eletrodialise os agentes de separação são membranas de íon-seletivo, na qual os íons são transportados através da membrana, de uma solução para outra, por ação do campo elétrico (TANAKA, 2009).

Nos processos em que a força motriz é o gradiente de pressão, o sistema consiste em uma membrana que retém os íons em solução (GASPAR, 2003). No processo de ultrafiltração; microfiltração, osmose inversa e nanofiltração, o que diferencia cada processo é o tamanho do poro da membrana (KOROS et al., 1996).

A diálise que é um processo de membrana com diferença de concentração, sendo a força motriz responsável pelo transporte da espécie através da membrana (MADAENI; GODINI, 2003). O fluxo do soluto é interrompido quando as concentrações são iguais em ambos os compartimentos (dentro e fora da membrana) (POZNIAK; POZNIAK, 2010). Esse método não há necessidade de aplicação de pressão como é utilizado em ultrafiltração e

microfiltração (MADAENI & GODINI, 2003), tornando-se um processo de menor custo operacional.

Para a utilização de algum desses processos de remoção com membranas e também os processos citados no item 2.3, a utilização de polímero vem sendo usada com grande intensidade.

Alguns trabalhos relacionados à remoção de metais utilizando polímeros estão listados na Tabela 1:

Tabela 1 - Alguns estudos publicados utilizando polímeros na remoção de metais.

Título	Processo de Remoção	Referência
Remoção de cobre e zinco de soluções aquosas, por poli ácido acrílico por ultrafiltração.	Ultrafiltração	ENNIGROU et al., 2013
Fluxo aprimorado e seletividade dos metais através de uma membrana de diálise por adição de agentes de complexação a fase receptor.	Diálise	JUANG & YAN, 2001
Caracterização das membranas de complexação de metais preparada pela técnica de redes poliméricas semi-interpenetrantes. Aplicação na remoção de íons de metal pesado de soluções aquosas.	Adsorção	BESSBOUSSE, et al., 2012
Remoção de metais pesados por floculação / precipitação usando N-(2-carboxietil) quitosana.	Floculação e Precipitação	BRATSKAYA et al., 2009
Preparação e caracterização de membranas de nanofiltração de polissulfona para a remoção de cádmio a partir de água contaminada.	Nanofiltração	SALJOUGH & MOUSAVI, 2012
Regeneração de agentes de ligação carregados com metais pesados por eletrodiálise com membranas bipolares	Eletrodiálise	SCHLICHTER et al., 2004

Fonte: do autor.

A maioria dessas técnicas de remoção com membrana não consegue remover íons metálicos presentes em soluções aquosas, por isso é necessário o uso de polímeros funcionais.

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

Para a obtenção de polímeros funcionais destacam-se as técnicas de polimerização radicalar (RIVAS et al., 2012). Essas técnicas podem ser aplicáveis a uma ampla gama de monômeros e podem gerar, com relativa facilidade, materiais com as mais diversas massas molares.

2.3 TÉCNICAS DE POLIMERIZAÇÃO RADICALAR

A técnica de polimerização radicalar é utilizada comercialmente para a produção de uma grande variedade de polímeros (SORDI, 2007). A polimerização via radical ocorre por dois tipos de processos: a polimerização via radical livre (PRL) e a polimerização via radical controlada (PRC).

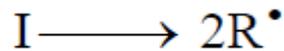
2.3.1 Polimerização via radical livre

A polimerização via Radicala Livre (PRL) é o principal método utilizado em grande escala na produção de materiais poliméricos (FLORENZANO, 2008; ODIAN, 1991).

Na polimerização via PRL os polímeros são formados por uma sequência de três etapas bem definidas: iniciação, propagação e terminação (CANEVAROLO JUNIOR, 2006; ODIAN, 2004).

2.3.1.1 Etapa de iniciação

Na etapa de iniciação o iniciador sofre cisão homolítica gerando um par de radicais livres, por decomposição térmica ou fotoquímica (MACHADO et al., 2007). É uma etapa crucial no processo, pois será determinante número de moléculas de polímero que serão formadas e também refletirá na massa molar média. Conforme mencionado, nessa etapa é utilizado um iniciador químico (I) responsável em gerar um par de radicais livres ($2R\cdot$) através da sua decomposição.



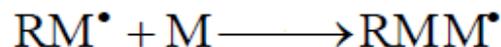
Estes radicais primários, por sua vez, irão reagir com as moléculas de monômeros presentes no meio reacional, produzindo a cadeia polimérica primária composta por uma molécula de monômero (RM^{\bullet}).



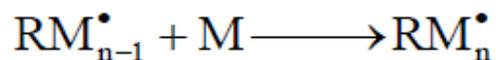
O tipo de iniciação que pode ser térmica, fotoquímica ou química, a concentração do iniciador, a intensidade de radiação e a temperatura são os fatores que podem influenciar a taxa de iniciação.

2.3.1.2 Etapa de propagação

Na etapa de propagação, responsável pelo crescimento da cadeia polimérica, há combinação do radical primário com o monômero ($RM^{\bullet} + M$), resultando no início da formação da cadeia (ODIAN, 2004). Os radicais contendo moléculas de monômeros em suas estruturas continuam a reagir com outras moléculas de monômeros ($RMM^{\bullet} + M$). Na propagação há o consumo efetivo de monômeros (CANEVAROLO JUNIOR, 2006; MANO; MENDES, 2004).

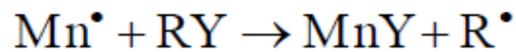


⋮
⋮



- Transferência de Cadeia

Durante a propagação podem ocorrer algumas reações paralelas, que são chamadas de reações de transferência de cadeia, onde um átomo de hidrogênio - ou outro qualquer (Y) – se transfere de uma molécula presente no meio reacional que pode ser monômero, iniciador, inibidor, agente de transferência, solvente e impurezas para o radical polimérico. Esta reação de transferência termina com o crescimento da cadeia e transfere o centro ativo (radical) para a molécula que teve seu hidrogênio abstraído. Este novo centro ativo pode se propagar formando uma nova molécula de polímero (ODIAN, 2004). As reações de transferência podem ser representadas como:

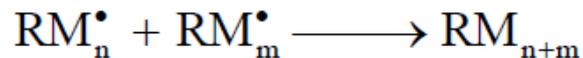


A reação de transferência de cadeia é importante, principalmente em escala industrial, pois com a adição de um agente específico de transferência de cadeia (CTA), pode-se diminuir a massa molar final do polímero gerado.

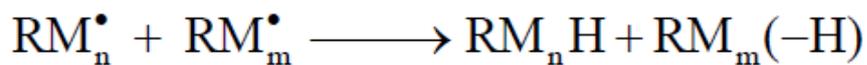
2.3.1.3 Etapa de terminação

Há duas formas de terminação, por acoplamento ou desproporcionamento (CANEVAROLO JUNIOR, 2006; MANO & MENDES, 2004). Quando ocorre a formação de uma molécula, é denominada terminação por acoplamento e, quando ocorre a formação de duas moléculas, é denominada terminação por desproporcionamento (GRULKE, 1994).

Na terminação por acoplamento, as cadeias crescem rapidamente até que dois radicais se encontrem e terminem o crescimento da cadeia, formando assim uma única molécula. Nesse tipo de terminação a distribuição das massas molares é mais homogênea e os polímeros formados por este mecanismo apresentam maiores valores de massa molar porque há uma combinação de valores de massa molar convergindo em uma massa única maior (CANEVAROLO JUNIOR, 2006; MANO & MENDES, 2004).



Na terminação por desproporcionamento, um dos radicais captura um dos hidrogênios do segundo radical. O hidrogênio transferido irá formar uma ligação simples no primeiro radical, enquanto que o segundo radical ficará temporariamente com dois radicais na molécula, que se unem e forma uma ligação dupla terminal, resultando na formação de duas moléculas. Sistemas cuja a terminação acontece através deste mecanismo são mais polidispersos, pois as massas molares da espécie reativas permanecem as mesmas após a conversão (CANEVAROLO JUNIOR, 2006; MANO & MENDES, 2004).



De acordo com Moad (1995) pode-se destacar as seguintes vantagens da PRL:

- a) Aplicação na polimerização de uma série de monômeros diferentes, como: (meta) acrilatos, (meta) acrilamidas, estireno, butadieno e dentre outros.
- b) aplicável em todas as técnicas de polimerização (em massa, solução, emulsão e miniemulsão).
- c) muito bem conduzida na presença de substâncias (monômeros, solventes, etc) que apresentam em suas estruturas químicas grupos funcionais (OH, COOH, NR₂, CONR₂).
- d) Facilidade de operação e baixo custo em relação a outras técnicas competitivas.

A polimerização via radical livre apresenta suas limitações, como a alta polidispersão, dificuldade no controle da massa molar, limitação na produção de polímeros com arquiteturas mais complexas como diversos tipos de copolímeros (copolímeros em bloco, multibloco, tipo estrela, etc.) (FLORENZANO, 2008; OLIVEIRA; NELE; PINTO, 2013).

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

De acordo com Hadjichristidis (2003) citado por Florenzano (2008), a PRL tem dificuldades em produzir copolímeros bem definidos, pois se há mais de um monômero no meio reacional gera-se uma complexa mistura de copolímeros aleatórios, havendo nessa mistura, geralmente, cadeias com alta proporção de um dos monômeros e outras com alta proporção de outro monômero. Sendo assim a síntese de copolímeros com diferentes morfologias não pode ser realizada.

Essas desvantagens da PRL proporcionaram a busca por novas técnicas que pudessem suprir essas desvantagens (CHIEFARI, 1998), dentre esses novos métodos podemos citar a polimerização via radical controlada (PRC).

2.3.2 Polimerização via radical controlada

As técnicas de Polimerização via Radical Controlada (PRC) vieram suprir as limitações que são apresentadas na Polimerização via Radical Livre. Elas possibilitam a síntese de materiais poliméricos com características únicas que podem apresentar uma estreita distribuição da massa molar, copolímeros com morfologias precisas, como, por exemplo, em bloco, gradiente e estrela, gerando um enorme interesse no mundo científico e industrial (FLORENZANO, 2008; MATYJASZEWSKI & DAVIS, 2002).

Na PRC são usadas reações reversíveis de ativação/desativação. Isso ocorre devido à adição de um agente controlador, que faz com que haja uma redução da concentração de radicais, levando a um equilíbrio entre os radicais poliméricos em crescimento e os diferentes tipos de polímeros dormentes. Dessa forma, há uma alternância entre as cadeias em crescimento e desativadas reversivelmente (dormentes) (DIAS, 2008). As cadeias então crescem todas ao mesmo tempo, assim a massa molar média do polímero cresce com o grau de conversão, com isso diminuindo a polidispersidade (MATYJASZEWSKI, 2007; FLORENZANO, 2008).

A Polimerização Mediada por Nitróxido (NMP), Polimerização por Transferência Atômica Reversível (ATRP) e a Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação (RAFT), são as principais técnicas de polimerização radicalar controlada (MOAD et al., 2005; LOWE et al., 2007; FLORENZANO, 2008). A diferença entre esses processos de polimerização se deve ao mecanismo e à química do processo de equilíbrio entre as espécies dormentes e as espécies radiculares em crescimento (MATYJASZEWSKI, 2000).

No próximo tópico será relatada apenas a técnica RAFT, pois foi a única técnica de polimerização via radical controlada usada neste trabalho.

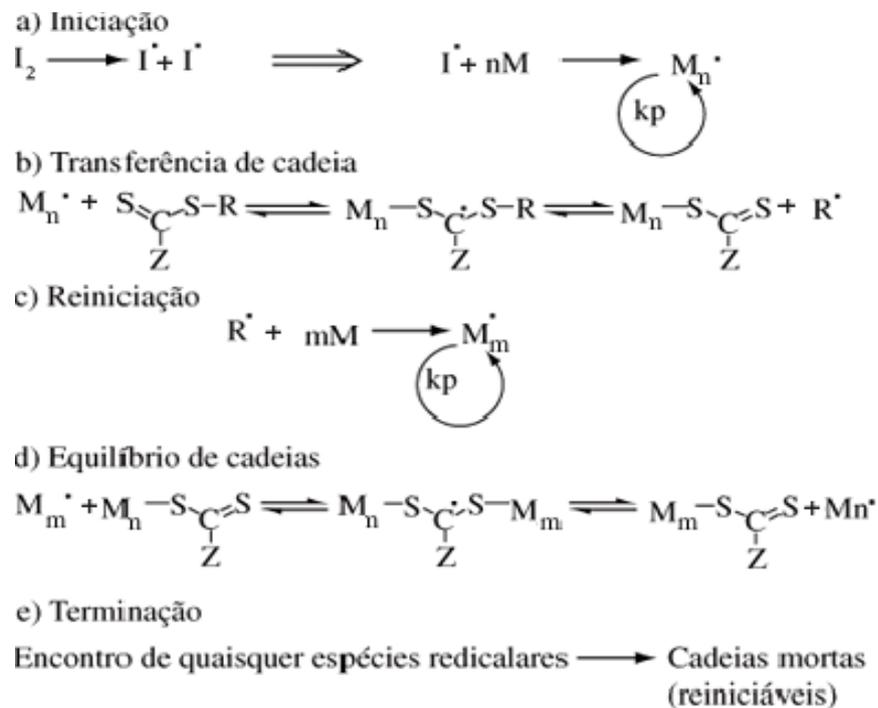
2.3.2.1 RAFT

A polimerização por Transferência Reversível de Cadeia por Adição-Fragmentação ou RAFT (*Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer*) foi criada em 1998 por uma equipe de pesquisadores da Divisão de Ciência Molecular da Agência Australiana de Ciência, conhecida como *Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO)* (CHIEFARI et al., 1998).

A RAFT é considerada uma das mais interessantes e versáteis técnicas usadas na polimerização radicalar controlada, sendo aplicável a uma ampla gama de monômeros em diversas condições experimentais (MCCORMICK & LOWER, 2004; KEDDIE et al., 2012).

A chave para as polimerizações RAFT bem sucedidas é a presença de um agente de transferência de cadeia (CTA) (MITSUKAMI, et al., 2001). O CTA tem que ter uma ligação covalente dupla que possa ser atacada reversivelmente por um radical livre (ZHANG & RAY, 2001). Dentre os agentes destacam-se os xantatos, os tiósteres e os ditioésteres. Neste último caso, os radicais gerados durante a polimerização (iniciação) podem reagir com o controlador ligando-se ao enxofre da tiocarbonila, formando assim um intermediário radicalar, estabilizado pelo grupo (Z, que pode variar) ligado ao carbono tiocarbonílico. O intermediário formado apresenta várias possibilidades de clivagem, dentre elas está a liberação do grupo ligado ao segundo enxofre (grupo R). Se o R for um radical razoavelmente estável, sempre haverá tendência de ser liberado na forma radicalar e o ditioéster permanecer ligado ao grupo com o qual reagiu inicialmente. É importante ter conhecimento dos grupos Z e R para a garantia do controle da polimerização com cada monômero específico (MOAD et al., 2005; FLORENZANO, 2008). A Figura 1 mostra os principais equilíbrios e reações envolvidas na técnica RAFT.

Figura 1 - Principais equilíbrios e reações envolvidas na RAFT. I=iniciador; M=monômero; R e Z=grupos de fundamental importância para o controle.



Fonte: FLORENZANO, 2008.

A RAFT apresenta como desvantagens a sensibilidade ao oxigênio (como qualquer polimerização intermediada por radicais livres) e a utilização de agentes com grupo enxofre, que podem apresentar custos elevados e pouco disponíveis comercialmente (MATYJASZEWSKI, et al., 2002; FLORENZANO, 2008), situação esta que vem mudando nos últimos anos.

Diferentemente de outras técnicas de PRC, a RAFT precisa de uma fonte contínua de radicais para que a polimerização se dê. Para isso usam-se os mesmos iniciadores comuns para a PRL (peróxidos, azonitrilas, etc.). O controle da polimerização (produtos com baixa polidispersidade) é conseguido quando a razão CTA/iniciador é alta. Na literatura bons índices de polidispersão são conseguidos em razões a partir de 4 (ALEMDAR et al., 2012).

As grandes vantagens da RAFT (e daí sua importância nesse trabalho) são:

a) facilidade de formação de copolímeros isso é possível, pois os polímeros formados apresentam grupos tiocarbônicos do CTA no final da cadeia, isso os torna passíveis de serem purificados e em uma nova polimerização ligarem-se a novos monômeros, sendo esses iguais ou não ao primeiro. Dessa forma a técnica RAFT facilita a

produção de arquiteturas complexas, tais como bloco, gradiente, estrela, entre outras (VANDENBERGH et al., 2013; FLORENZANO, 2008);

b) possibilidade de planejamento da massa molar, na RAFT é possível calcular a massa molar média do polímero sintetizado em função da conversão do monômero e das condições reacionais (MOAD et al., 2005), através da seguinte equação (1):

$$M = \text{mol}_{\text{CTA}} + (n_{\text{monômero}}/n_{\text{CTA}}) \times \text{mol}_{\text{monômero}} \quad (1)$$

Onde:

M= massa molar desejada

mol_{CTA}= massa molar do agente de transferência de cadeia

n_{monômero}= número de moles do monômero

n_{CTA}= número de moles do agente de transferência de cadeia

f= fator de conversão (igual a 1, referente a 100% de conversão)

mol_{monômero}= massa molar do monômero.

A possibilidade de calcular a massa molar do polímero permite sintetizar polímeros com arquiteturas complexas de uma forma mais precisa (OLIVEIRA; NELE; PINTO, 2013).

3 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral sintetizar polímeros aniônicos e avaliá-los quanto à sua capacidade de remoção de metais, especificamente cádmio e cobre presente em soluções aquosas.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Visando atingir o objetivo geral, pode-se destacar os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar homo e copolímeros por meio de polimerização via radical livre e polimerização via radical controlada especificamente a técnica RAFT.
- Caracterizar os materiais poliméricos através das técnicas: Espectrometria na região de Infravermelho(IV), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Elementar e Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).
- Desenvolver sistema de remoção de cátions de solução aquosa baseados em materiais poliméricos solúveis confinados no interior de compartimentos formados por membranas de diálise.
- Avaliar por Espectrofotometria de Absorção Atômica a capacidade dos materiais sintetizados em extrair os metais cádmio e cobre de soluções aquosas.
- Observar a influência de parâmetros moleculares e estruturais dos materiais, como a massa molar, polidispersão, método de obtenção e composição na capacidade de remoção de cátions da solução aquosa.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir serão apresentados os materiais empregados e os procedimentos adotados neste trabalho para realizar as sínteses dos homopolímeros e copolímero e a descrição dos métodos analíticos utilizados para a caracterização dos mesmos. Finaliza-se a apresentação com a descrição dos procedimentos adotados para a remoção de cádmio e cobre em soluções aquosas, utilizando os materiais sintetizados.

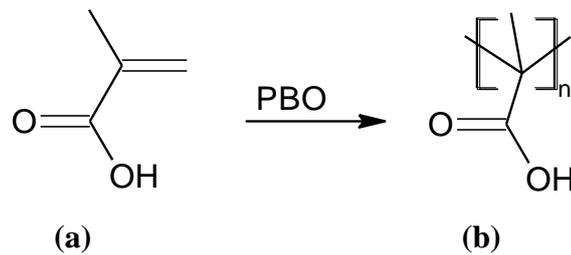
4.1 PROCEDIMENTOS PARA AS SÍNTESES

Neste trabalho estão relatadas as sínteses de três polímeros: um ácido poli(metacrílico) via radical livre (chamado de PMAA-PRL a partir daqui) e outro ácido poli(metacrílico) por polimerização radical controlada especificamente via RAFT (chamado de PMAA-RAFT), ambos homopolímeros. Também foi sintetizado um copolímero de ácido poli(metacrílico)-*co*-poli(metracrilamida) via RAFT (PMAA-*co*-PMAAm).

4.1.1 Síntese do homopolímero ácido poli(metacrílico) via radical livre

O monômero utilizado foi ácido metacrílico (MAA) (SIGMA) e o iniciador escolhido foi o peróxido de benzoíla (PBO) com razão molar monômero:iniciador de 200:1. O reagente foi utilizado conforme recebido pelo fabricante, sem tratamento ou purificação prévia. A Figura 3 mostra o esquema simplificado da síntese polimérica.

Figura 2: Esquema da síntese do PMAA via Radical Livre. (a) MAA e (b) PMAA.

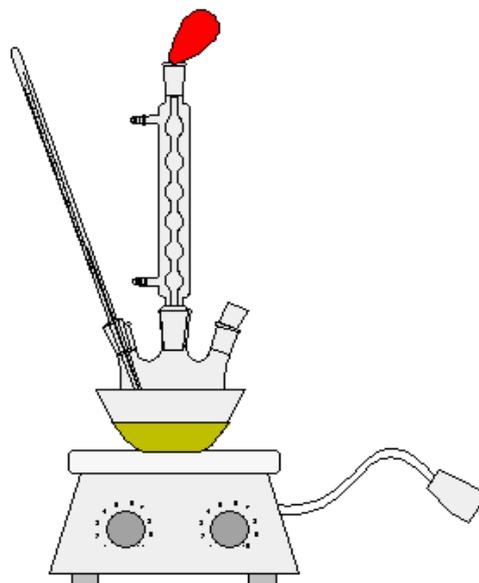


Fonte: do autor.

A síntese do homopolímero foi realizada em polimerização em massa (ausência de solvente), por PRL. A seguir é descrito o procedimento adotado para a síntese.

Em um balão equipado com um condensador e termômetro, imerso em um banho de glicerina (Figura 3), foram adicionados 40 mL do monômero MAA e 0,57 g do PBO, a síntese foi realizada em sistema fechado com atmosfera de nitrogênio e pressão positiva, com a finalidade de evitar a presença de oxigênio no meio reacional, foi feito purga com N_2 (cinco vezes). A síntese foi realizada na temperatura de 70°C , com duração de uma hora, obtendo no final uma mistura reacional pastosa de coloração branca.

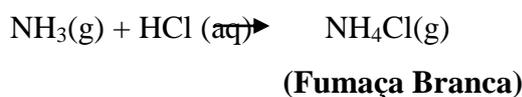
Figura 3 - Esquema utilizado para sintetizar os polímeros.



Fonte: do autor.

O polímero obtido foi então purificado a fim de se eliminar monômeros residuais. Após o resfriamento do material reacional, adicionou-se 50 mL de NH_4OH (15% v/v) sob

agitação magnética, obtendo assim uma solução. Em seguida essa mistura foi dialisada com água destilada durante 12 horas, sendo que a água foi trocada várias vezes até verificar que a água em que o saco de diálise estava imerso apresentava um pH próximo ao pH da água destilada, ou seja, próximo do pH 7. Em seguida a solução polimérica foi aquecida até aproximadamente 40°C com intuito de eliminar a maior quantidade possível de NH₃ presente na solução. Para que se pudesse verificar a presença ou não de NH₃, utilizou-se um bastão de vidro com HCl (P.A). A presença de fumaça branca ao passar o bastão de vidro contendo HCl indicava ainda a presença de NH₃, isso ocorre devido a formação do gás NH₄Cl, conforme mostrada na equação química abaixo.

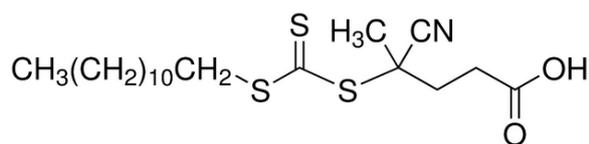


Em seguida solução polimérica foi seca a 60°C em estufa a vácuo durante 12 horas.

4.1.2 Síntese do homopolímero ácido poli(metacrílico) via RAFT

Na polimerização via RAFT utilizou como monômero o MAA (ALDRICH), o iniciador escolhido foi o PBO e o agente controlador (CTA) foi o Figura 4: Estrutura molecular do CTA (4-ciano-4-[(dodecilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] ácido pentanóico) (ALDRICH) usado na síntese do PMAA via RAFT (Figura 4), a síntese foi realizada nas condições de obter um homopolímero com massa molar igual a 50.000 em 100% de conversão (f=1), conforme a equação 1 da seção 2.4.2.1.

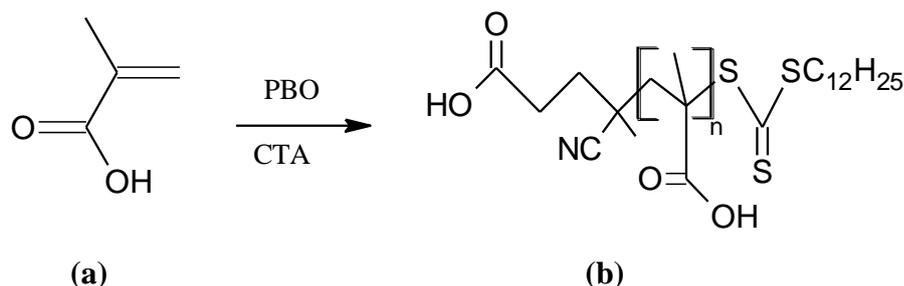
Figura 4 - Estrutura molecular do CTA usado na síntese do PMAA RAFT.



Fonte: do autor.

A Figura 5 ilustra o esquema simplificado da polimerização do PMAA via RAFT.

Figura 5 - Esquema da síntese do PMAA via RAFT (a) MAA e (b) PMAA.



Fonte - do autor.

O reagente foi utilizado sem tratamento ou purificação prévia, a síntese foi realizada em polimerização em massa, por PRC-RAFT. A seguir é descrito o procedimento adotado para a síntese.

O monômero MAA foi medido em uma proveta, totalizando 40 mL de monômero e transferido para um balão de 125 mL equipado com um condensador e termômetro, conforme a Figura 3. E em seguida adicionou-se 0,28g de CTA e deixou durante dez minutos em agitação magnética para que a ocorresse totalmente à solubilização do CTA, posteriormente adicionou 0,048g de PBO (relação molar CTA/PBO=4). A síntese foi realizada em sistema fechado com atmosfera de nitrogênio e pressão positiva, com a finalidade de evitar a presença de oxigênio no meio reacional, foi realizada purga por cinco vezes. Após a homogeneização da solução a temperatura foi aumentada para 70°C, e mantida assim até o final da polimerização, que teve duração de duas horas e obtendo no final uma mistura reacional pastosa de coloração amarela.

Após o resfriamento do meio reacional, foi realizada a purificação com 100 mL de NH₄OH (15% v/v), que foi mantido em agitação magnética até solubilizar totalmente. Em seguida adicionou-se 50 mL HCl (50% v/v) vagarosamente, obtendo um precipitado branco. Esse precipitado foi lavado com água destilada por três vezes, a fim de eliminar os monômeros ainda presentes. O precipitado então foi seco a vácuo durante 12 horas em 60°C.

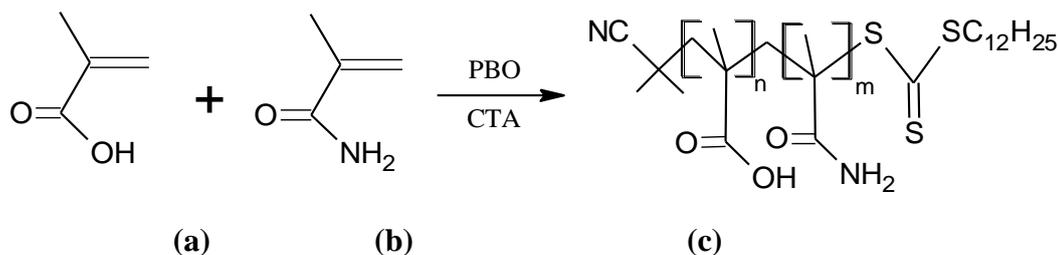
4.1.3 Síntese do copolímero ácido poli(metacrílico)-*co*-poli (metacrilamida) via RAFT

A síntese do copolímero ácido poli(metacrílico)-*co*-poli(metacrilamida) (PMAA-*co*-PMAAm) via RAFT foi realizada nas condições de obter um copolímero com massa molar igual a 100.000 em $f=1$, conforme a equação 1 da seção 2.4.2.1. Os monômeros utilizados

foram o ácido metacrílico (MMA) (SIGMA) e a metacrilamida (MAAm) (SIGMA), o iniciador escolhido foi o PBO e o CTA utilizado foi 4-ciano-4-[(dodecilsulfaniltiocarbonil)sulfanil] ácido pentanóico (Figura 4).

Na Figura 6 está ilustrado o esquema simplificado da síntese polimérica do copolímero.

Figura 6-Esquema da síntese do PMAA-*co*-PMAAM (a) MAA (b) MAAM (c) PMAA-*co*-PMAAM.



Fonte - do autor.

Em um balão de vidro equipado com um condensador e termômetro, imerso em um banho de glicerina (Figura 3), foram adicionados 30 mL de ácido metacrílico e 10g de metacrilamida. Proporção entre os monômeros MAA: MAAM (3:1(v/m)) e 0,14g de CTA. Os monômeros e o CTA foram agitados foram mantidos em agitação magnética até homogeneizar totalmente, em seguida adicionou-se 0,021 g de PBO (razão molar CTA/PBO = 4). A síntese foi realizada em atmosfera de nitrogênio, com a finalidade de evitar a presença de oxigênio no meio reacional, foi realizada a purga por cinco vezes. Após a homogeneização da solução a temperatura foi aumentada para 70°C, e mantida assim até o final da polimerização, que teve duração de três horas, obtendo no final uma mistura reacional pastosa de coloração amarela.

Após o resfriamento do meio reacional o polímero foi purificado com 80 mL de NH₄OH (15% v/v) em agitação magnética até a solubilização total do polímero. Em seguida adicionou 80 mL de HCl (50% v/v) vagarosamente, obtendo-se então um precipitado, que foi lavado com água destilado por três vezes, afim de eliminar os monômeros presentes. O precipitado foi seco a vácuo durante 12 horas em 60°C.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

Os polímeros sintetizados foram caracterizados por diversas técnicas e métodos analíticos, tais como Espectroscopia na região de Infravermelho (FT-IR), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Elementar e Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

4.2.1 Espectroscopia na Região de Infravermelho (FT-IR)

As medidas de FT-IR mostradas neste trabalho foram realizadas no espectrofotômetro de infravermelho IR Prestige 21-Shimadzu, do Laboratório Interdisciplinar de Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG). Os espectros de absorção foram coletados de 4000 a 400 cm^{-1} em 20 varreduras. As amostras foram preparadas em pastilhas de brometo de potássio (KBr), pois esta substância não apresenta bandas na região do espectro estudado.

4.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As amostras foram analisadas em um equipamento TA Instruments, modelo TGA2950 do Laboratório de Química Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG). As análises foram realizadas sob um fluxo contínuo (100 mL min^{-1}) de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$, durante um intervalo de temperatura de 25 a 900°C .

4.2.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As amostras foram analisadas em um calorímetro Seiko Exstar, modelo 7020, do Laboratório Interdisciplinar de Química do Instituto de Química da Universidade Federal de

Alfenas (UNIFAL-MG). Para as análises foram pesados no máximo 10 mg de amostra em cápsula de alumínio apropriados. Foram realizados em uma faixa de temperatura de 50°C a 300°C com fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹. Todos os ciclos tiveram uma velocidade de aquecimento de 50°C.min⁻¹.

4.2.4 Análise Elementar

A determinação do teor de carbono, nitrogênio, e oxigênio foi realizada em um Analisador Elementar Perkin Elmer CNH 2400 na Central Analítica do Instituto de Química da USP – SP.

4.2.5 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

O GPC foi realizado a 40°C em um equipamento de cromatografia líquida LC-20AT PROEMINENCE – SHIMADZU, com a seguinte configuração: controlador de sistema (CBM- 20A - SHIMADZU), unidade desgaseificação (DGU - 20A5R–SHIMADZU), auto-injetor (SIL – 20A–SHIMADZU) e um detector de índice de refração (RID – 10A – SHIMADZU). A composição da fase móvel foi: tampão borato (10 mM) em pH 9, 0,05% de azida sódica (bacteriostático) e 0,1% de trietanolamina (v/v). A coluna utilizada para a separação foi Phenomenex, PolySep –GFC P4000 (intervalo de separação 3- 400 KDa, dimensão da coluna 300 x 7,8 mm). O fluxo da fase móvel foi de 0,8 mL. min⁻¹. As soluções diluídas de polímeros foram preparadas em um fase móvel (1 mg. mL⁻¹) e 5 µL da amostra foi utilizada para análise. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Sistemas Biomiméticos do Instituto de Química da USP–SP.

4.3 REMOÇÃO DE METAIS

Para a remoção de metais foram preparadas soluções poliméricas que foram aprisionadas em sacos de diálise. Esses sacos com as soluções poliméricas confinadas em seu interior foram imersos em soluções metálicas de Cd(II) e Cu(II) com concentração inicial conhecida e que tiveram sua concentração final determinada por absorção atômica, os procedimentos adotados serão relatados a seguir.

4.3.1 Preparação do Sistema de Remoção

Os sacos de diálise foram escolhidos cuidadosamente em relação ao tamanho dos poros, de forma que não houvesse passagem da solução de polímero imobilizado pela membrana para a solução externa contendo metal. Foi então utilizado o tamanho de poro que retém substâncias com massa molar acima de 12000 Da (SIGMA-ALDRICH), com isso proporcionando uma situação ideal para a extração dos metais, onde apenas substâncias pequenas como o cobre e cádmio pudessem atravessar a membrana e o polímero ficasse retido no seu interior. Sendo assim, em uma balança analítica pesou-se cuidadosamente 1,25g de polímero e em seguida foi solubilizado em 50 mL de tampão ácido acético/acetato de sódio (50 mM). Após a solubilização verificou-se o pH que deve estar em torno de 5,7 para garantir a ionização do PMAA que apresenta o pka igual a 4,66 (ABD EL-MOHDY et al., 2012;). Posteriormente 4 mL de solução de polímero foram adicionados ao saco de diálise (equivalente a 0,1g de polímero) e em seguida os invólucros foram fechados com fio de Nylon (Figura 7). Esse procedimento foi realizado nas mesmas condições, para o PMAA-PRL, PMAA-RAFT, PMAA-co-PMAAMm.

Figura 7 - Polímero em solução imobilizado em saco de diálise.



Fonte - do autor.

4.3.2 Preparação das Soluções Estoque de Metal Cu(II) e Cd(II)

Foram preparadas soluções estoque de Cu(II) e Cd(II) com concentração de 0,01 mol/L, para isso foi pensado cuidadosamente em uma balança analítica 1,71g de cloreto de Cu(II) dihidratado P.A ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e para a solução estoque de cádmio pesou-se 2,01 g de cloreto de cádmio P.A ($\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), ambos os sais de metal foram solubilizados em 1 litro de tampão ácido acético/acetato de sódio (50Mm, pH=5,7). Todas as soluções foram preparadas em pH 5,7 afim de evitar que ocorresse a precipitação do Cu(II) e do Cd(II) (RIVAS et al., 2000). Para controlar o pH foi adicionado sempre que necessário ácido clorídrico e/ou hidróxido de sódio a 0,1 M.

4.3.3 Ensaio Cinético na Remoção de Metais

Os ensaios cinéticos foram realizados em padrões de concentração molar de 4,4 mmol.L⁻¹ (sendo essa a maior concentração molar do padrão para o ensaio de remoção de metais), esses padrões foram agitados com os sacos de diálise contendo solução polimérica, em temperatura de 30°C e pH 5,7.

Com o objetivo de estudar a cinética de remoção foram retiradas soluções padrões, em intervalos de tempo de: 0,5; 1; 2; 3; 4; 6; 8; 12; 16; 20 e 24 horas, para obtenção da curva de concentração do metal em estudo em função do tempo de remoção, afim de se avaliar o tempo de equilíbrio. Decorrido o tempo de ensaio, os sacos de diálise foram retirados e as soluções metálicas foram encaminhadas para análise por espectrofotometria de absorção atômica.

4.3.4 Determinação da Quantidade de Cd(II) e Cu(II) Removido

O sistema de remoção foi inserido em 50ml de solução aquosa de metal, variando a concentração (a partir da solução estoque) de $0,4 \times 10^{-3}$ a $4,4 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. Os experimentos foram realizados em pH 5,7 (tampão acetato de sódio/ácido acético 50 mmol L⁻¹), O sistema foi agitado continuamente durante 12 horas (para garantir o equilíbrio) a 30°C. A concentração de metal restante da solução externa foi medida por absorção atômica.

4.3.5 Análise de Absorção Atômica

A espectrometria de absorção atômica foi utilizada para a determinação do teor de metal presente nos padrões preparados após ser submetidos aos respectivos ensaios. Essa técnica foi escolhida por ser relativamente rápida, precisa e por usar pequenas quantidades de amostras.

O equipamento utilizado foi espectrofotômetro de absorção atômica Shimadzu AA-7000, do Laboratório de Química Analítica do Instituto de Química da UNIFAL. Utilizando chama de ar/acetileno com as leituras realizadas no comprimento de onda específico do Cu 324,8 nm e Cd 228,82 nm .

A fração molar de metal ligado a um grama de polímero (N_f) foi calculado da seguinte forma:

$$N_f = \frac{(N_o - N)}{m} \quad (2)$$

Onde:

N_f : fração molar de metal ligado a um grama de polímero (mmol.g^{-1})

N_0 : número de moles inicial da solução contendo metais

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

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

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Esta seção está dividida em duas partes, a primeira trata das sínteses e caracterizações dos homopolímeros e copolímero sintetizados e a segunda parte está relacionada com a remoção de cádmio e cobre por esses polímeros.

5.1 SÍNTESE DOS POLÍMEROS

5.1.1 Síntese do PMAA-PRL

O homopolímero PMAA-PRL foi sintetizado conforme o item 4.1.1. Obteve-se um sólido (Figura 8) pesando 26g, com rendimento de 65%.

Figura 8 - Homopolímero PMAA sintetizado via PRL.



Fonte: do autor.

O polímero foi analisado por análise elementar. Os valores obtidos e os cálculos teóricos estão apresentados na Tabela 2. Comparando os valores teóricos com os obtidos, vê-se que o valor de nitrogênio e hidrogênio do valor experimental é maior do que o valor teórico e o elemento carbono apresenta um menor valor experimental comparado com o valor teórico

deste. Esses resultados podem estar relacionados há não protonação total na fase da precipitação do processo de purificação, com isso pode haver a presença de alguns grupos carboxílicos desprotonados no qual precisam de contra íons (NH_4 , presente na base usada na purificação). Em virtude do aumento dos elementos hidrogênio e nitrogênio, há diminuição do teor de carbono em relação ao percentual de todos os elementos.

Tabela 2 - Valores obtidos por análise elementar do PMAA-PRL.

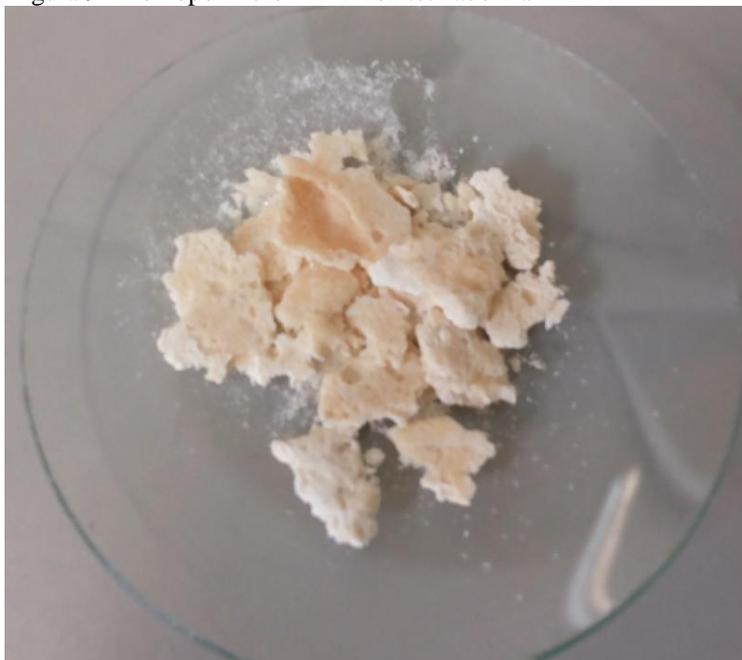
Porcentagem dos Elementos	%C	%H	%N
Valores Teóricos	55,81	6,98	0
Valores Experimentais	39,30	7,52	3,85

Fonte - do autor.

5.1.2 Síntese do PMAA-PRL

O homopolímero PMAA-PRL foi sintetizado conforme o item 4.1.2. Obteve-se um sólido (Figura 9) pesando 25,4g, com rendimento de 63,5%.

Figura 9 - Homopolímero PMAA sintetizado via RAFT.



Fonte - :do autor.

O polímero foi analisado por análise elementar. Os valores obtidos e os cálculos teóricos estão apresentados na Tabela 3. Comparando os valores teóricos com os obtidos, vê-se que o valor de nitrogênio e hidrogênio do valor experimental é maior do que o valor teórico

e o carbono apresenta um menor valor experimental comparado com o valor teórico do mesmo. Esses resultados também podem ser relacionados à presença de grupos carboxílicos na forma desprotonada presente na cadeia polimérica.

Tabela 3 - Valores obtidos por análise elementar do PMAA-RAFT.

Porcentagem dos Elementos	%C	%H	%N
Valores Teóricos	55,81	6,98	0
Valores Experimentais	37,41	8,84	4,53

Fonte - do autor.

5.1.3 Síntese do PMAA-co-PMAAm

O copolímero PMAA-co-PMAAm foi sintetizado conforme o item 4.1.3. Obteve-se um sólido (Figura 10) pesando 27,5g, com rendimento de 68,5%.

Figura 10 - Copolímero PMAA-co-PMAAm via RAFT.



Fonte - do autor.

O polímero foi analisado por análise elementar. Os valores obtidos e os cálculos teóricos estão apresentados na Tabela 4. Podemos observar que o valor de N no valor teórico é maior do que nos homopolímeros, esse valor é devido à presença do monômero metacrilamida. Comparando os valores teóricos com os obtidos, vê-se que o valor de N

apresenta a mesma característica dos resultados dos homopolímeros, ou seja, valor experimental maior do que o teórico, essa característica também ocorre com o elemento H e o elemento C apresenta um menor valor experimental comparado com o valor teórico do mesmo, esses resultados também podem ser relacionados à presença de grupos carboxílicos na forma desprotonada presente na cadeia polimérica.

Tabela 4 - Valores obtidos por Análise Elementar do PMAA-co-PMAAm.

Porcentagem dos Elementos	%C	%H	%N
Valores Teóricos	53,14	7,6	8,19
Valores Experimentais	35,87	8,31	10,14

Fonte - do autor.

5.2 ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO (FT-IR)

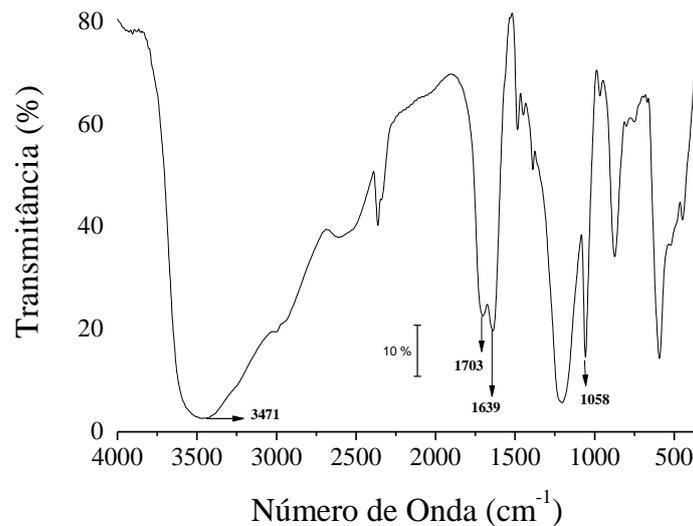
A caracterização dos polímeros sintetizados foi realizada qualitativamente empregando a técnica de FT-IR, visando identificar a presença dos grupos funcionais presentes nos polímeros, a partir das absorções características desses grupos. Os espectros foram obtidos com os polímeros previamente secos em estufa.

Os espectros do infravermelho do PMAA-PRL conforme a Figura 11 mostra uma banda larga em aproximadamente 3471 cm^{-1} que está associado ao estiramento de O-H de ácido carboxílico. Em aproximadamente 1703 cm^{-1} observa-se o estiramento assimétrico de grupo ácido carboxílico na forma protonada (COO), e em aproximadamente 1639 cm^{-1} pode-se observar o estiramento assimétrico do grupo ácido carboxílico na forma desprotonada (COO⁻) (HOSNY, et al., 2012), a presença da carbonila desprotonada mostra que realmente não houve a protonação total do polímero durante o último passo da purificação. E em 1058 cm^{-1} observa-se a deformação angular de O-H, característico de PMAA (HOSNY et al., 2012).

A Figura 12 mostra os espectros de PMAA-RAFT, conforme o esperado o espectro apresenta bandas características semelhantes ao PMAA-PRL, que são: estiramento de O-H em aproximadamente 3468 cm^{-1} , estiramento assimétrico do grupo ácido carboxílico na forma protonada em aproximadamente 1705 cm^{-1} e a carbonila na forma desprotonada (COO⁻) em aproximadamente 1635 cm^{-1} e a deformação angular de O-H em 1062 cm^{-1} .

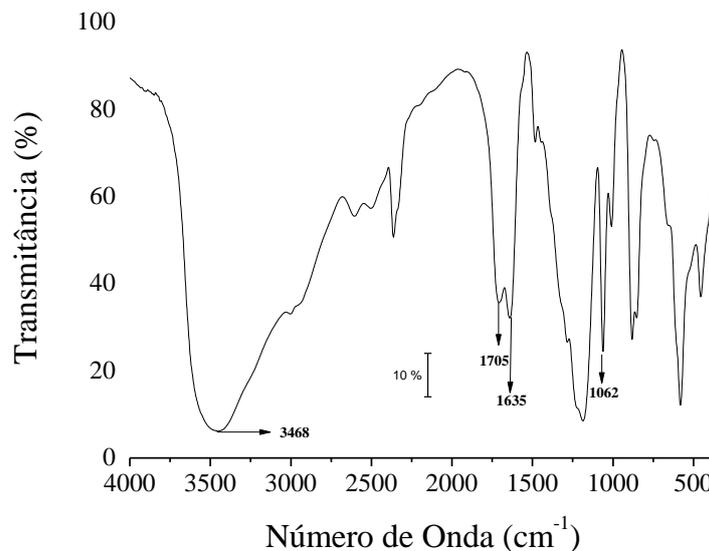
Observa-se que no PMAA-RAFT não foi possível verificar a presença do grupo funcional C-S proveniente do CTA, na extremidade da cadeia polimérica, isto porque a quantidade de CTA (uma molécula na extremidade da cadeia polimérica) é muito pequena, quando comparada com a macromolécula com massa molecular de aproximadamente 50000 g/mol.

Figura 11 - FTIR do PMAA-PRL.



Fonte - do autor.

Figura 12 - FTIR do PMAA-RAFT.

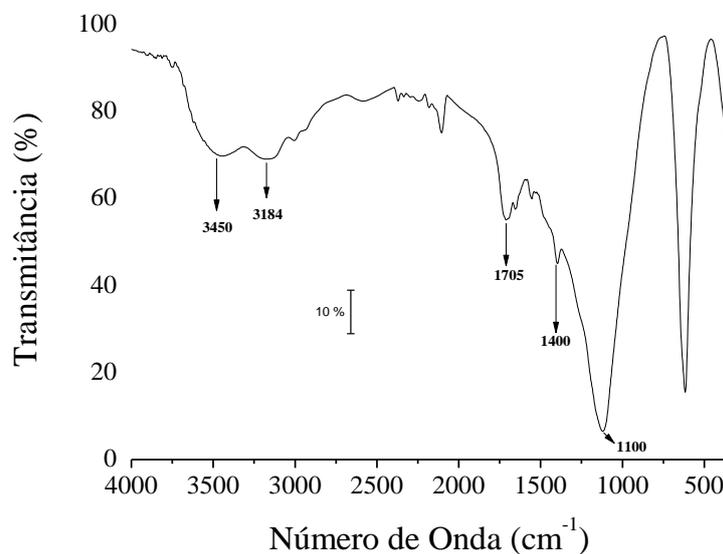


Fonte - do autor.

Os espectros do PMAA-co-PMAAm são mostrados na Figura 13 apresenta uma banda larga em aproximadamente 3450 cm⁻¹, que está relacionado ao estiramento de O-H do grupo carboxílico e do estiramento N-H de metacrilamida (BAJPAI & SINGH, 2006). De acordo

com a literatura o O-H do ácido carboxílico apresenta uma banda de absorção em 3600 a 3200 cm^{-1} e a ligação N-H da amida apresenta duas bandas de absorção na região 3500 a 3300 cm^{-1} , portanto as regiões das ligações O-H e N-H se sobrepõem (SILVERSTEIN et al., 2007). O espectro também apresenta uma banda em 3184 cm^{-1} referente ao N-H da amida, que pode aparecer como um pico duplo, e em aproximadamente 1400 cm^{-1} há uma deformação axial de C-N característica de amida primária (SILVERSTEIN et al., 2007), essas bandas confirmam a presença de metacrilamida no copolímero. Pode-se destacar as absorções características de poli (ácido metacrílico) em 1705 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo de ácido carboxílico na forma protonada e em 1408 cm^{-1} referente ao estiramento da carbonila na forma desprotonada e a deformação angular de O-H em 1100 cm^{-1} característico de PMAA.

Figura 13 - FTIR do PMAA-co-PMAAm.



Fonte - do autor.

5.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA/DTG)

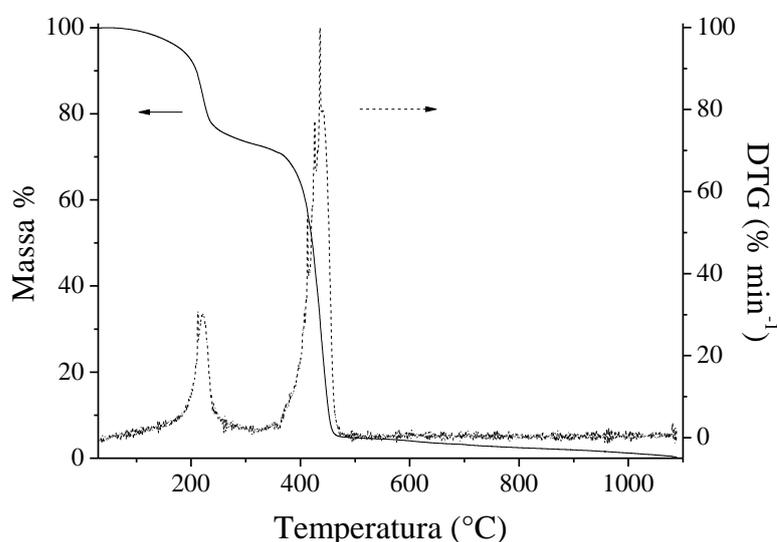
A Figura 14 mostra a análise de TGA do PMAA-PRL, podem-se observar dois processos de perda de massa, o primeiro entre 189-258°C. Esta perda de 21% de massa está relacionada à reação de desidratação do PMAA que ocorre por ciclização intramolecular de grupos carboxílicos presentes na cadeia polimérica, dando origem a anéis de anidrido de seis membros. De acordo com a literatura, esse efeito é comum e ocorre em temperatura próxima a 200°C (McNEILL & SADEGHI, 1990; SOLHI et al, 2012). O segundo processo de perda de

massa, ocorre em entre 363-468°C levando a uma perda de massa de 68%. Neste processo ocorre a descarboxilação, onde o anel anídrido se decompõe levando a eliminação de dióxido de carbono (McNEILL & SADEGHI, 1990; SOLHI et al, 2012). Até 500°C o dióxido de carbono continua a ser eliminado e em temperaturas elevadas também ocorre à volatilização de outros produtos, incluindo monômeros, mas apenas em quantidades vestigiais.

A curva DTG do PMAA-RAFT (Figura 15) mostra uma série de reações secundárias que ocorrem próximas ou simultaneamente à reação principal. Destacando apenas as reações principais, observamos pela curva de TGA que o primeiro processo ocorre entre 198-236°C, com perda de massa inicial de 2%, este processo está relacionado com a desidratação do PMAA, o segundo processo ocorre entre 330-419°C, podemos observar uma perda relativamente rápida, com perda de 84% de massa, nesse processo ocorre à etapa de descarboxilação.

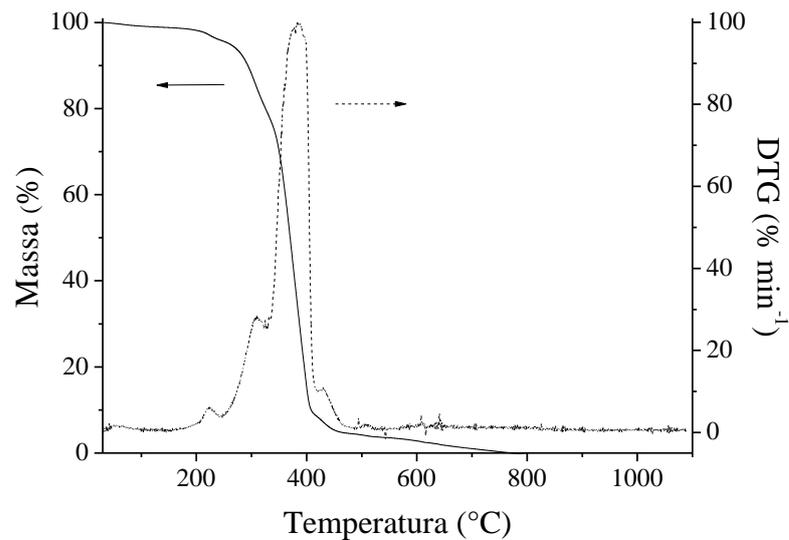
Aparentemente o PMAA-RAFT (Figura 15), apresenta uma maior estabilidade térmica do que o PMAAM-PRL. Essa maior estabilidade térmica de polímeros RAFT comparados com polímeros PRL já foi relatada na literatura por alguns autores (KATSIKAS et al,2008; BRESSY,2013; KOIRY et al.,2013).

Figura 14 - Resultado da análise de TGA/DTG do PMAA-PRL.



Fonte: do autor.

Figura 15 - Resultado da análise de TGA/DTG PMAA-RAFT.

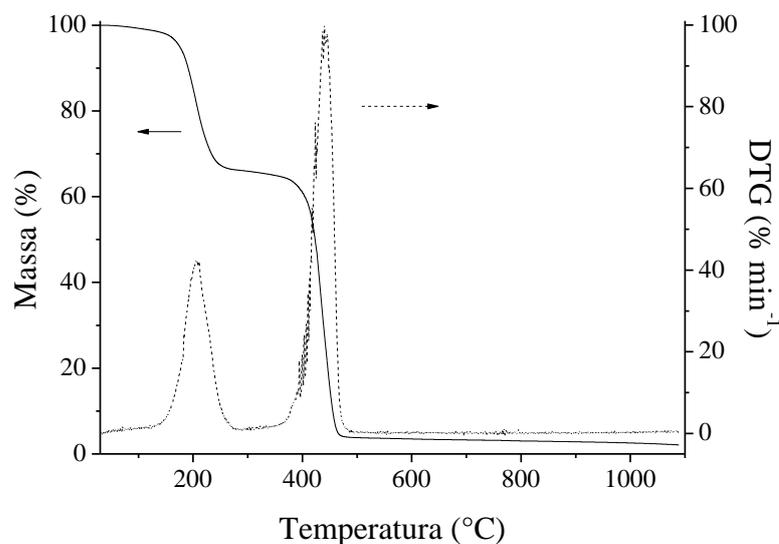


Fonte: do autor.

Na Figura 16 mostra a curva de TGA /DTG do PMAA-*co*-PMAAm pode-se observar dois processos de perda de massa, o primeiro entre 123-291°C, com perda de 33 % de massa. E a segunda perda de massa na faixa de temperatura de 361-490°C com perda de 61% de massa.

Na literatura não foi encontrado trabalho que pudessem explicar esses dados, mas podemos observar pela curva de TGA e DTG que o copolímero apresenta uma menor estabilidade térmica comparada aos homopolímeros, porém, o padrão de degradação térmica se repete apenas as temperaturas dos eventos são mais baixas.

Figura 16: Resultado da análise de TGA/DTG do PMAA-*co*-PMAAMm.



Fonte: do autor.

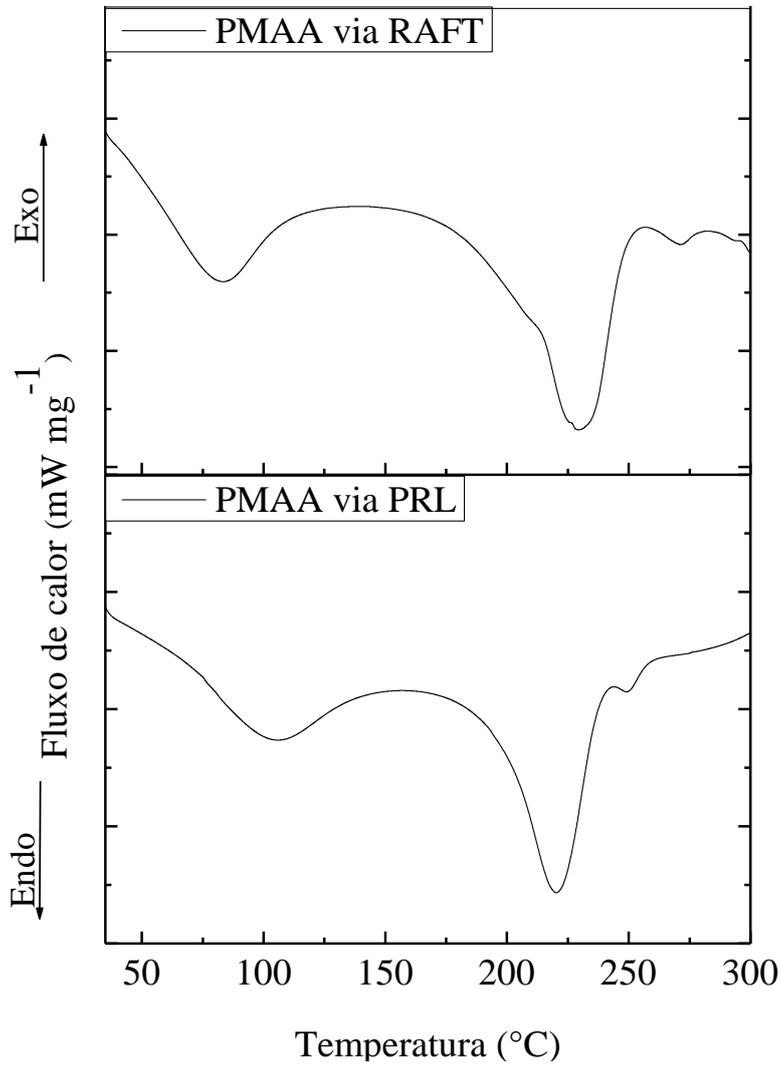
5.4 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

Os resultados do DSC do PMAA-RAFT e PMAA-PRL são apresentados na Figura 17. Para esses materiais foram observados dois eventos endotérmicos, sendo o primeiro em aproximadamente 102 e 90°C para o PMAA-RAFT e o PMAA-PRL respectivamente, esse evento pode ser relacionado à dessorção de água. Observa-se o segundo evento na extremidade da decomposição, em aproximadamente 230 e 220°C para o PMAA-RAFT e PMAA-PRL respectivamente, de acordo com a literatura esse pico endotérmico está relacionado à primeira fase da degradação dos homopolímeros (LAZZARI et al.,1998). É importante destacar que o comportamento térmico do segundo evento do PMAA-RAFT ocorre em uma temperatura maior do que o PMAA-PRL, esta diferença no comportamento térmico pode estar relacionada com a presença do CTA RAFT.

A figura 18 mostra o resultado de DSC do PMAA-co-PMAAm. Pode-se observar dois picos endotérmico, o primeiro em aproximadamente 87°C e o segundo em aproximadamente 193°C, que estão relacionados à dessorção de água e a primeira fase de degradação da análise de TGA do copolímero, respectivamente.

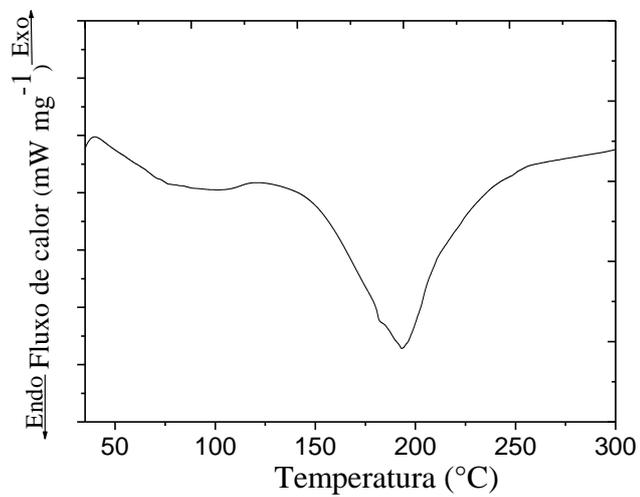
Na faixa de temperatura de 50-300°C não foi possível observar a Tg e nenhum outro evento além desses relatados, isso também foi reportado na literatura (LAZZARI et al.,1998).

Figura 17 - DSC do PMAA-RAFT e PMAA-PRL.



Fonte - do autor.

Figura 18 - DSC do PMAA-co-PMAAm.



Fonte: do autor.

5.5 CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)

Conforme citado no item 4.2.5, todos os cromatogramas foram obtidos utilizando a mesma fase móvel (solução tampão borato 100 mM pH 9, NaNO₃ 200mM, Azid: (3) 0,05% e trietanolamina 0,1% (v/v)). Optou-se por utilizar fase móvel com pH 9 pois o ácido polimetacrílico contém grupos carboxílicos, os quais podem ser ionizáveis dependendo do pH da solução. Neste valor de pH, os grupos carboxílicos se encontram desprotonados; já que dados da literatura mostram que o pK_a do ácido poli(metacrílico) é 4,66 (EL-MOHDY et al., 2012). Outro fator importante é que em pH 9, o polímero foi totalmente solúvel na fase móvel e que em valores de pH abaixo do pK_a do polímero a solubilidade diminui. A GPC só pode ser realizada com compostos totalmente solúveis na fase móvel. Para a determinação das massas molares numérica média e ponderada média das amostras poliméricas foram utilizados 3 conjuntos diferentes de padrões de PEG (polietileno glicol/óxido de polietileno com M_p na faixa de 200 – 1.200.000 KDa), perfazendo um total de 8 padrões. A Figura 19 apresenta a curva de calibração obtida através de uma regressão linear conforme a equação (3):

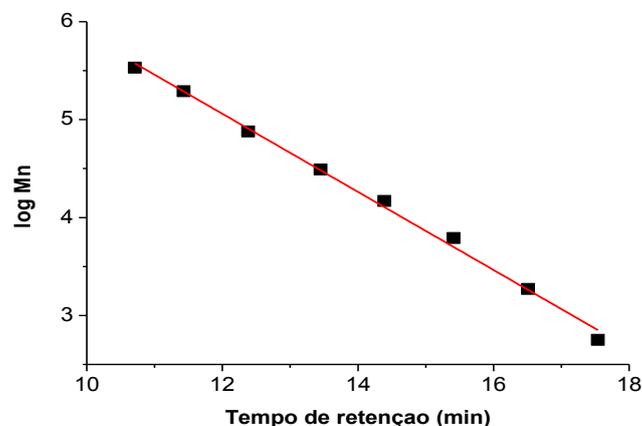
$$\log M_n = 9,8463 - 0,3989 * t_r$$

onde:

M_n é a massa molar numérica média

t_r é o tempo de retenção.

Figura 19 - Curva de calibração da técnica de GPC utilizando padrões de PEG.



Fonte – do autor.

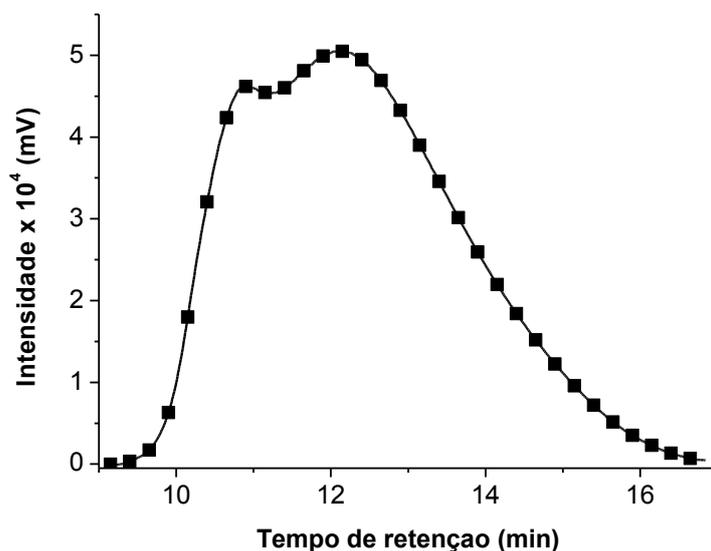
A Figura 20 apresenta o cromatograma do PMAA-PRL com uma larga distribuição de massa molar, no qual é possível observar a presença de um ombro e uma banda com 10,88 e

12,17 minutos de tempo de retenção, respectivamente. A presença de um ombro com tempo de retenção de 10,88 minutos pode ser atribuída à presença de cadeias poliméricas de alta massa molar que são eluídas no volume de exclusão, pois ultrapassam o limite de separação da coluna (<400kDa). O valor de massa molar calculado ($M_{trm\acute{a}x.}$) para o tempo de retenção no pico de concentração deste homopolímero é de 98,2 kDa, relativo aos padrões de PEG. Sendo assim, é possível atribuir que este homopolímero possui 1142 meros (ou unidades repetitivas) contendo o grupo carboxílico. O número de meros na cadeia polimérica representa o Grau de Polimerização (GP) (LUCAS et al. 2001; CALLISTER et al., 2002), calculado a partir da equação (4):

$$\text{GP} = \text{Massa Molar do Polímero} / \text{Massa molar da unidade repetitiva} \quad (4)$$

Os valores de massa molar numérica média (M_n) e massa molar ponderada média (M_w) e índice de polidispersidade deste homopolímero são apresentados na Tabela 5. O alto índice de polidispersidade encontrado (PDI 4,26) é característico de polimerização radicalar livre, já que este tipo de polimerização ocorre na ausência de controle (FLORENZANO et al 2008).

Figura 20 - Cromatograma do PMAA-PRL.



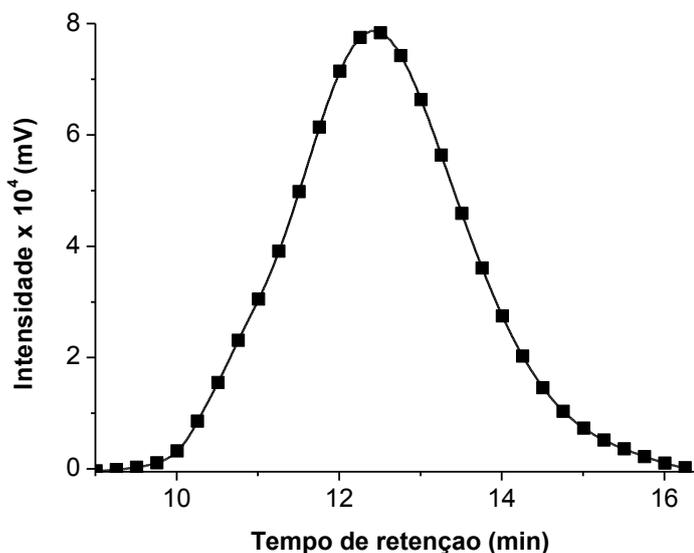
Fonte - do autor.

O homopolímero PMAA-RAFT apresentou uma distribuição de massa molar monomodal (Figura 21) que é característica da polimerização radicalar, já que a presença do agente de transferência de cadeia (CTA) modula o tamanho das cadeias poliméricas. Os valores de índice de polidispersidade, de M_n e de M_w calculado para este homopolímero são 2,58; 41.400 e 107.200, respectivamente, em relação aos padrões de PEG (Tabela 5).

Considerando que a técnica RAFT de polimerização seja conhecida por produzir polímeros com baixa polidispersidade (usualmente $PDI < 1,2$) (MOAD et al. 1998), o valor de PDI encontrado neste trabalho não é usual. Dados da literatura mostram que a polimerização do ácido metacrílico em solução aquosa pH 7 apresentou valor de PDI igual a 2,59, ao passo que em polimerizações conduzidas em metanol e misturas de água:dioxano apresentaram valores de PDI dentro da faixa esperada (LANSALOT et al. 2012) citado em materiais e métodos, neste trabalho utilizou-se a polimerização em massa (ausência de solvente) e experimentos realizados em nosso grupo de trabalho, observou-se que polimerização em massa apresenta valor de PDI relativamente mais alto do que polimerização em solução. Entretanto não há relatos na literatura de polimerização RAFT em massa que comprovem esta discrepância.

O valor de massa molar para o tempo de máxima retenção do homopolímero PMAA-RAFT, considerando o tempo de máxima retenção (12,46 minutos), é igual a 75,3 KDa, em relação aos padrões de PEG, conseqüentemente é possível estimar a presença de 875 unidades monoméricas repetitivas $[CH_2C(CH_3COOH)]$ em sua cadeia polimérica.

Figura 21 - Cromatograma do PMAA-RAFT.

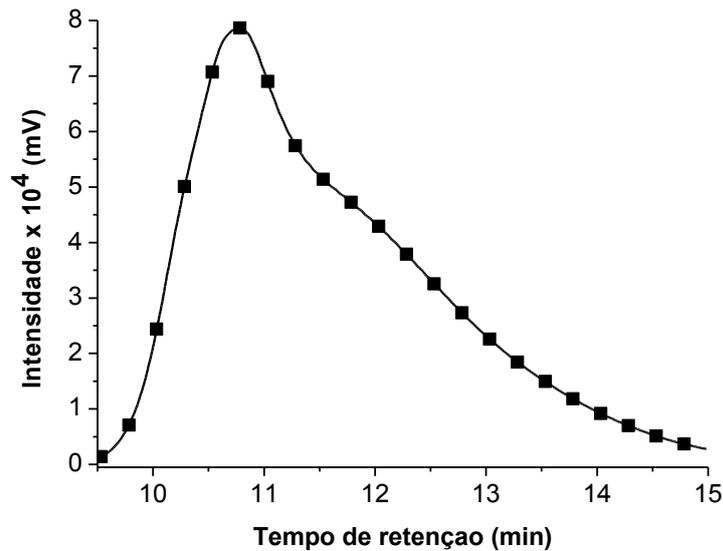


Fonte - do autor.

O copolímero PMAA-*co*-PMAAm apresentou uma larga distribuição de massa molar com uma banda de máxima intensidade centrada em 10,78 minutos e, uma região levemente abaulada por volta de 12 minutos (Figura 22). A massa molar para o tempo de máxima retenção é igual a 352,0 kDa, com uma estimativa de 2.058 unidades monoméricas repetitivas presentes neste copolímero, em relação aos padrões de PEG. Convém ressaltar que a presença destes meros refere-se aos grupos funcionais carboxílicos e amida somados. Os valores de M_n , M_w e PDI deste copolímero estão apresentados na Tabela 5. O alto valor de PDI encontrado

não é comum para polimerizações obtidas via RAFT, entretanto não foram encontrados dados na literatura sobre a copolimerização do ácido metacrílico e metacrilamida. Conforme discutido anteriormente, sugere-se que a polimerização em massa possa ser um fator de contribuição deste alto valor.

Figura 22 - Cromatograma do PMAA-*co*-PMAAm.



Fonte - do autor.

Tabela 5 - Dados de massa molar numérica média (M_n), massa molar ponderal média (M_w) e índice de polidispersidade (PDI) para os (co)polímeros.

Co)Polímero	M_n (kDa)	M_w (kDa)	PDI	$M_{tr\acute{m}ax}$ (kDa)	GP
PMAA-PRL	37,90	162	4,26	98,22	1.142
PMAA-RAFT	41,40	107	2,58	75,25	875
PMAA- <i>co</i> -PMAM	97,20	249	2,54	352,05	2.058

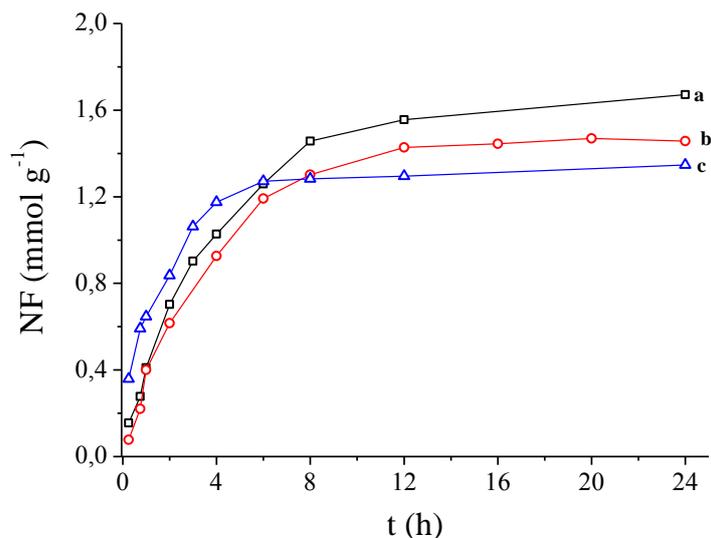
Fonte: do autor.

5.6 ESTUDO DA REMOÇÃO DOS METAIS Cd(II) e Cu(II)

5.6.1 Cinética de remoção

A Figura 23 mostra o gráfico de remoção de cobre pelo PMAA-PRL (a), PMAA-RAFT (b) e o PMAA-*co*-PMAAm. Observa-se que o primeiro polímero a atingir o equilíbrio metal-polímero ligante foi PMAA-*co*-PMAAm, em 6 horas de contato. Os homopolímeros sintetizados atingiram o equilíbrio após 12 horas de contato.

Figura 23: Cinética de remoção de Cu (II): a) PMAA-PRL b) PMAA-RAFT c) PMAA-*co*-PMAAm.

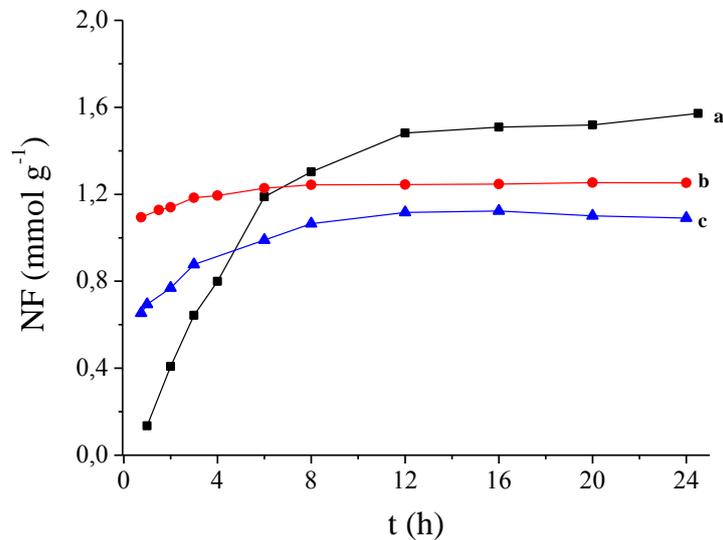


Fonte: do autor.

A figura 24 apresenta o gráfico da cinética de remoção de Cd(II) do PMAA-PRL (a), do PMAA-RAFT (b) e o PMAA-*co*-PMAAm (c). A partir do gráfico podemos observar que a cinética do PMAA-RAFT manteve praticamente constante, atingindo o equilíbrio em 6 horas de contato. O PMAA-*co*-PMAAm e o PMAA-PRL atingiram o equilíbrio após aproximadamente 12 horas de contato, sendo que o PMAA-*co*-PMAAm em comparação com o PMAA-PRL removeu uma maior quantidade de Cd(II) nos primeiros minutos.

A partir desses resultados foi estabelecido o tempo de contato de 12 horas para todos os polímeros nos ensaios de remoção de cátions, garantido assim que o máximo de remoção foi atingido.

Figura 24 - Cinética de remoção de Cd(II): a) PMAA-PRL b) PMAA-RAFT c) PMAA-co-PMAAm.



Fonte - do autor.

5.6.2 Determinação da quantidade de Cd(II) E Cu(II) removido

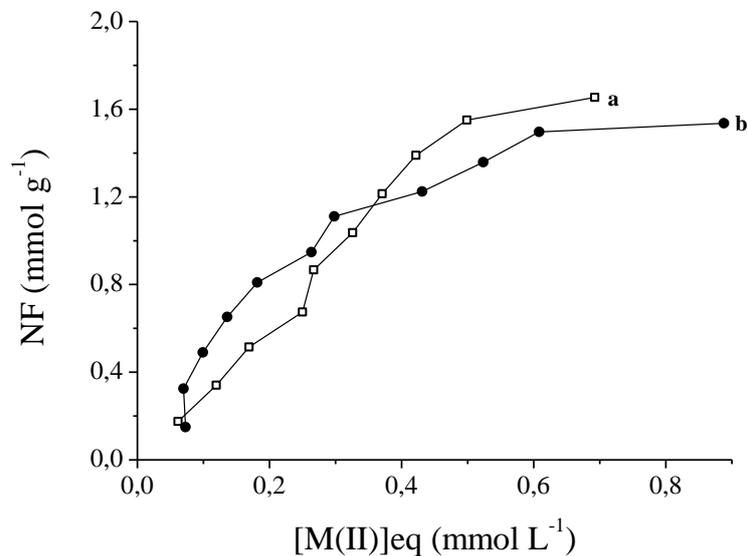
Com o objetivo de avaliar a capacidade de remoção dos íons de Cu(II) e Cd(II) foram realizados ensaios de remoção (isotermas de remoção). As isotermas de remoção são utilizadas quando desejamos comparar a quantidade de metal adsorvido por grama de adsorvente empregado (0,1g) em função da concentração do metal em equilíbrio (após o contato com o polímero). Com isso, através do uso de diferentes polímeros, podemos comparar qual apresenta maior capacidade máxima de remoção de íons de Cu(II) e Cd(II). Além disso, as isotermas dão pistas sobre o mecanismo da adsorção e a afinidade relativa dos adsorventes.

5.6.3 Isoterma de remoção de PMAA-PRL

A figura 25 mostra o comportamento da solução de Cu(II) e da solução de Cd(II) quando em contato com o PMAA-PRL em solução em função da concentração de cada metal em equilíbrio (mmol. L^{-1}).

A partir do gráfico (Figura 25) é possível observar que o PMAA-PRL tem uma maior capacidade máxima de remover íons metálicos de Cu(II) do que íons metálicos de Cd(II), sendo a capacidade máxima de remoção de Cu(II) foi de $1,65 \text{ mmol.g}^{-1}$ e de Cd(II) foi de $1,55 \text{ mmol.g}^{-1}$.

Figura 25 - Isoterma de remoção do PMAA-PRL: a) Remoção de Cu(II) b) remoção de Cd(II).



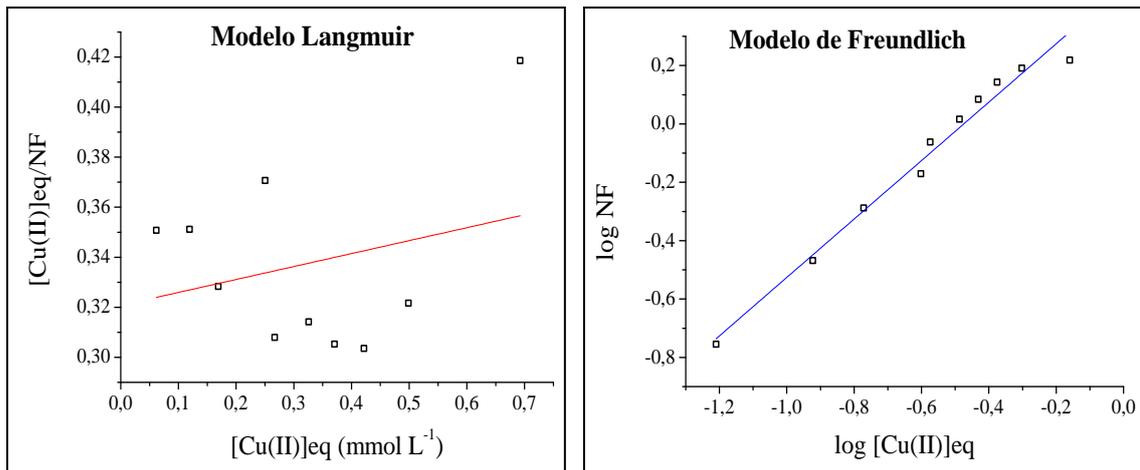
Fonte - do autor.

Formas linearizadas das isotermas de adsorção foram obtidas para analisar qual modelo descreve mais adequadamente o processo de remoção nos materiais estudados. Para o chamado Modelo de Langmuir, foram obtidos gráficos ($[\text{metal}]_{\text{eq}} / \text{NF}$) versus $[\text{metal}]_{\text{eq}}$. Para o Modelo de Freundlich, gráficos $\log \text{NF}$ versus $\log [\text{metal}]_{\text{eq}}$ (YOUSSEF et al., 2004).

O modelo segundo Freundlich considera a heterogeneidade da superfície, portanto se os dados de uma solução se ajustam à equação, é possível que seja esta uma superfície heterogênea (PARFITT & ROCHESTER, 1983; BOPARAI et al. 2011), com diversos tipos de sítios de ligação com afinidades diferentes. Outro modelo de remoção possível é o descrito por Langmuir que considera que a remoção acontece pela formação de uma monocamada homogênea na superfície e que cada sítio acomoda uma espécie adsorvida (PARFITT & ROCHESTER, 1983; KWON et al., 2010; BOPARAI et al., 2011).

Na Figura 26 são apresentadas as linearizações para o material PMAA-PRL na remoção de Cu(II) usando modelos de Langmuir e de Freundlich, respectivamente.

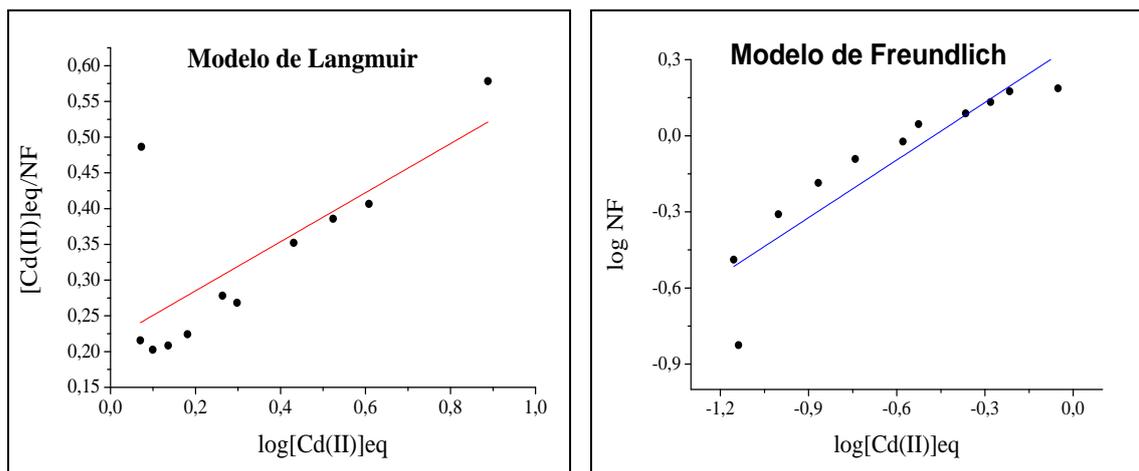
Figura 26 - Linearização da isoterma de remoção de Cu(II) para o PMAA-PRL. (A) Modelo de Langmuir e (B) Modelo de Freundlich.



Fonte - do autor.

Na Figura 27 são apresentadas as linearizações para o material PMAA-PRL na remoção de Cd(II) usando modelos de Langmuir e de Freundlich, respectivamente.

Figura 27 - Linearização da isoterma de remoção de Cd (II) para o PMAA-PRL. (A) Modelo de Langmuir e (B) Modelo de Freundlich.



Fonte - do autor.

As análises dos dados obtidos das isotermas de adsorção e do estudo de linearização indicaram que os processos de remoção, no material estudado (PMAA-PRL), pode ser descritos segundo o modelo de Freundlich, uma vez que apresentaram o maior coeficiente de

correlação. Os resultados obtidos para linearização das isotermas são sumarizados na Tabela 6.

Tabela 6 - Comparação dos coeficientes de correlação para o PMAA-PRL estudados, aplicando os modelos de Langmuir e Freundlich.

Modelo	PMAA-PRL remoção de Cu(II)	PMAA-PRL remoção de Cd(II)
Langmuir	0,0717	0,5159
Freundlich	0,9799	0,8353

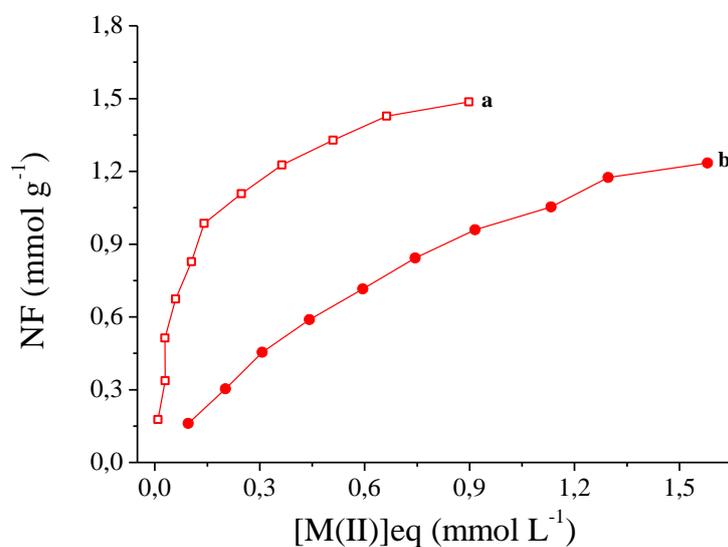
Fonte - do autor.

5.6.4 Isoterma de remoção de PMAA-RAFT

A Figura 28 apresenta o comportamento da solução de Cu(II) e da solução de Cd(II) quando em contato com o saco de diálise com PMAA-RAFT em função da concentração de cada metal em equilíbrio (mmol. L^{-1}).

A partir do gráfico observa-se que o PMAA-RAFT apresentou uma maior afinidade na remoção dos íons de Cu(II), sendo a capacidade máxima de remoção igual a $1,48 \text{ mmol.g}^{-1}$, a capacidade máxima de remoção de íons de Cd(II) foi de $1,23 \text{ mmol.g}^{-1}$.

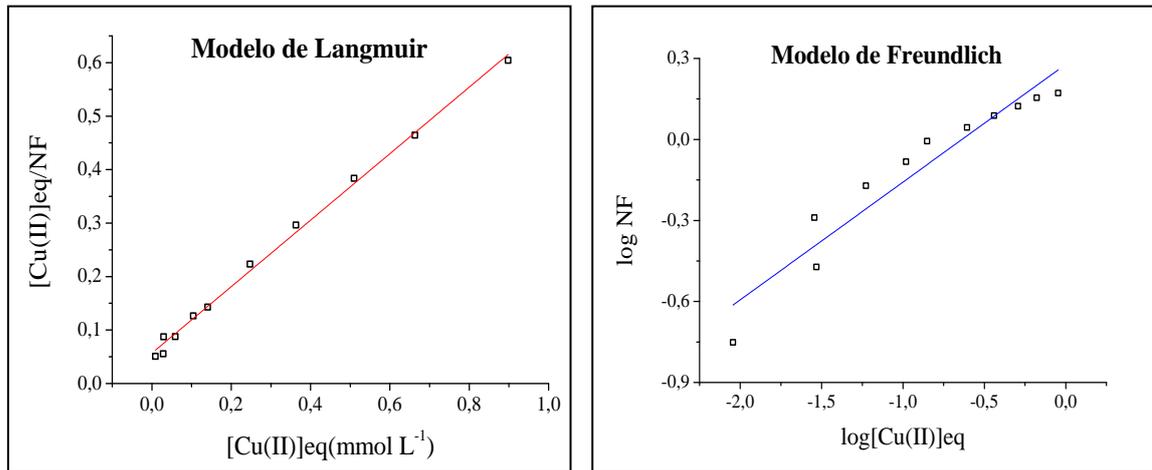
Figura 28: Isoterma de remoção do PMAA-RAFT: a) Remoção de Cu(II) b) remoção de Cd(II).



Fonte: do autor.

Na Figura 29 são apresentadas as linearizações para o material PMAA-RAFT na remoção de Cu(II) usando modelos de Langmuir e de Freundlich, respectivamente.

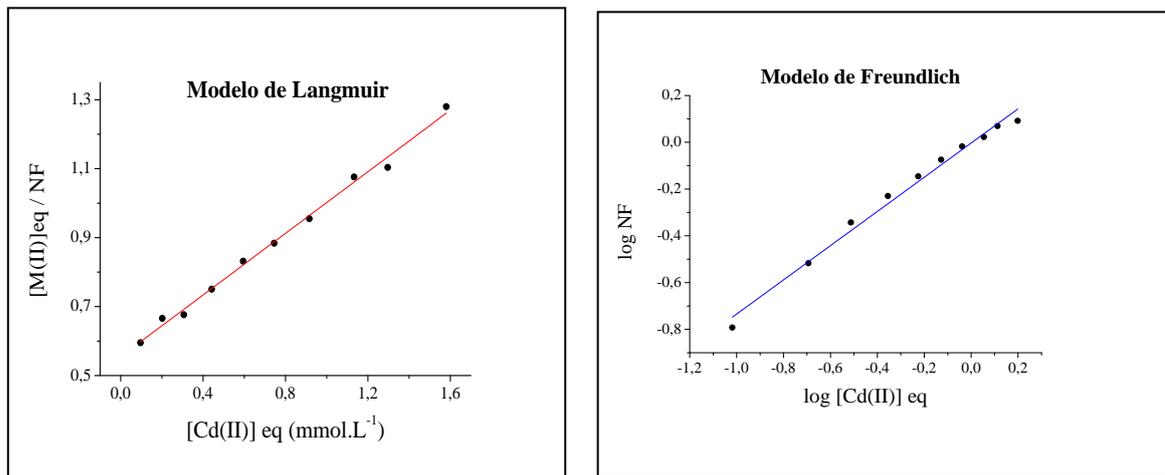
Figura 29 - Linearização da isoterma de remoção de Cu (II) para o PMAA-RAFT. (A) Modelo de Langmuir e (B) Modelo de Freundlich.



Fonte - do autor.

Na Figura 30 são apresentadas as linearizações para o material PMAA-RAFT na remoção de Cd(II) usando modelos de Langmuir e de Freundlich, respectivamente.

Figura 30 - Linearização da isoterma de remoção de Cd(II) para o PMAA-RAFT. (A) Modelo de Langmuir e (B) Modelo de Freundlich.



Fonte - do autor.

As análises dos dados obtidos das isotermas de adsorção do PMAA-RAFT e do estudo de linearização indicaram que o processo de remoção, no material estudado, pode ser descritos segundo o modelo de Langmuir, uma vez que apresentaram o maior coeficiente de correlação. Sendo assim, nesse caso, os sítios de ligação devem ser bastante similares no polímero. Os resultados obtidos para linearização das isotermas são sumarizados na Tabela 7.

Tabela 7 - Comparação dos coeficientes de correlação para o PMAA-RAFT, aplicando os modelos de Langmuir e Freundlich.

Modelo	PMAA-RAFT remoção de Cu(II)	PMAA-RAFT remoção de Cd(II)
Langmuir	0,9963	0,9945
Freundlich	0,9212	0,9885

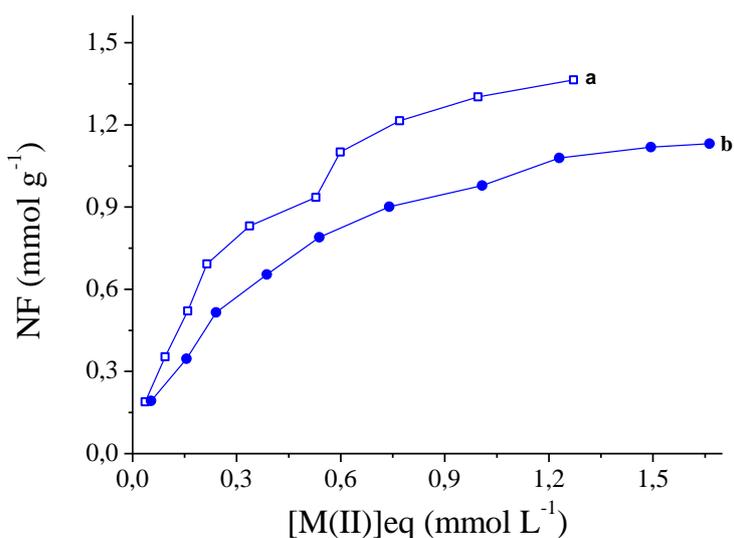
Fonte - do autor

5.6.5 Isoterma de remoção de PMAA-co-PMAAm

O comportamento da solução de cobre (II) e da solução de cádmio (II) quando em contato com o saco de diálise PMAA-PRL em solução em função da concentração de cada metal em equilíbrio (mmol. L^{-1}) é apresentado na Figura 31.

O copolímero PMAA-co-PMAAm foi o que apresentou a menor capacidade de remoção dos íons metálicos em comparação com os homopolímeros. Sendo a capacidade máxima de remoção dos íons de Cu(II) e Cd(II) foi de $1,36 \text{ mmol.g}^{-1}$ e $1,13 \text{ mmol.g}^{-1}$, respectivamente.

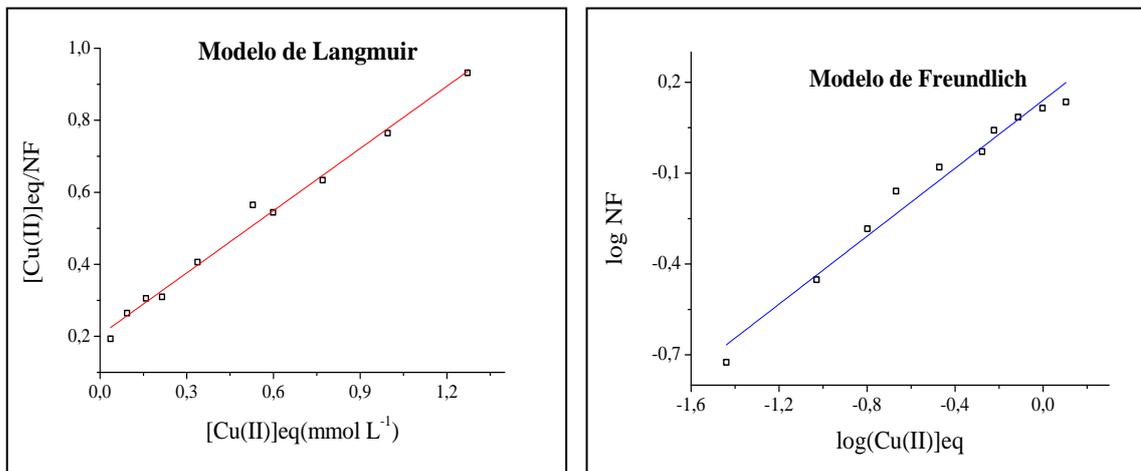
Figura 31 - Isoterma de remoção do PMAA-co-PMAAm: a) Remoção de Cu(II) b)remoção de Cd(II).



Fonte: do - autor.

Na Figura 32 são apresentadas as linearizações para o material PMAA-*co*-PMAAm na remoção de Cu(II) usando modelos de Langmuir e de Freundlich, respectivamente.

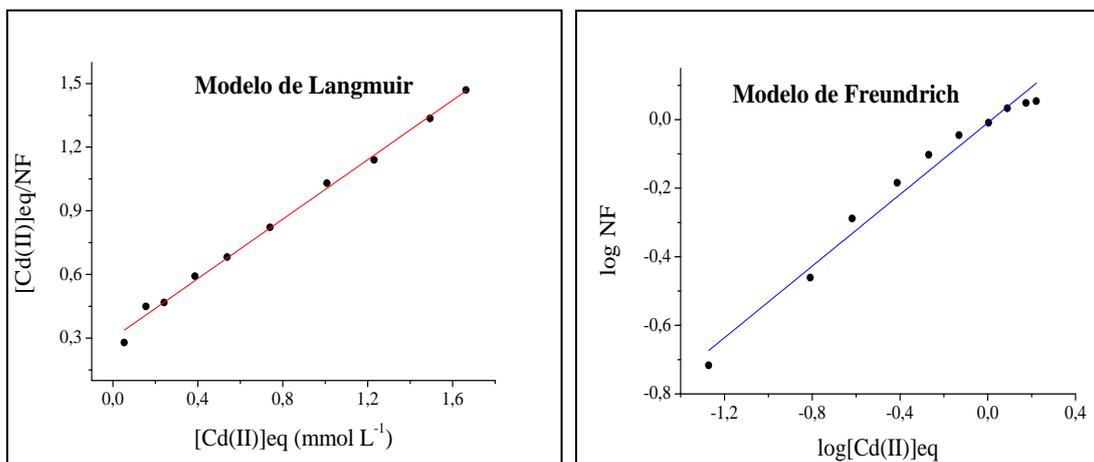
Figura 32 - Linearização da isoterma de remoção de Cu (II) para o PMAA-*co*-PMAAm. (a) Modelo de Langmuir e (b) Modelo de Freundlich.



Fonte - do autor.

Na Figura 33 são apresentadas as linearizações para o material PMAA-*co*-PMAAm na remoção de Cd(II) usando modelos de Langmuir e de Freundlich, respectivamente.

Figura 33 - Linearização da isoterma de remoção de Cd(II) para o PMAA-*co*-PMAAm. (a) Modelo de Langmuir e (b) Modelo de Freundlich



Fonte - do autor.

As análises dos dados obtidos das isotermas de adsorção do PMAA-*co*-PMAAm e do estudo de linearização indicaram que o processo de remoção, no copolímero, pode ser descritos segundo o modelo de Langmuir, uma vez que apresentaram o maior coeficiente de correlação, mais uma vez indicando que neste caso os sítios de ligação devem ser bastante similares no copolímero. Os resultados obtidos para linearização das isotermas são sumarizados na Tabela 8.

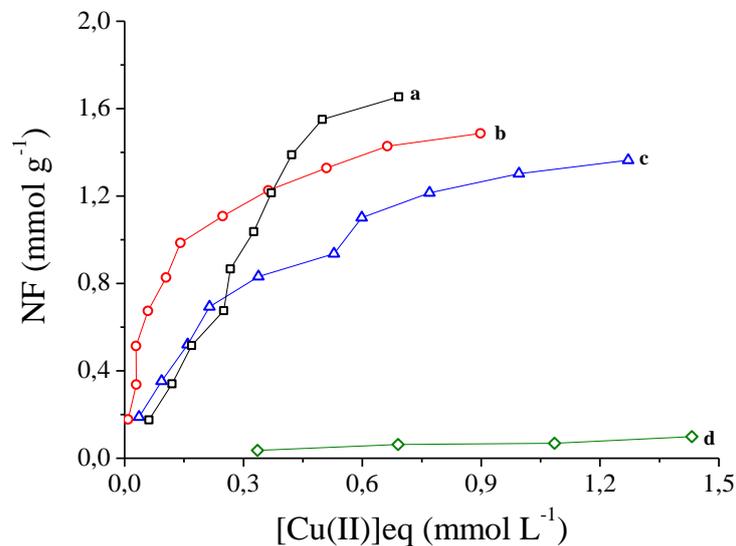
Tabela 8 - Comparação dos coeficientes de correlação para o PMAA-*co*-PMAAm, aplicando os modelos de Langmuir e Freundlich.

Modelo	PMAA- <i>co</i> -PMAAm Remoção de Cu(II)	PMAA- <i>co</i> -PMAAm Remoção de Cd(II)
Langmuir	0,9900	0,9954
Freundlich	0,9753	0,9771

Fonte - do autor.

A partir das isotermas de todos os polímeros (Figura 34) na remoção dos íons de Cu(II) (a, b, e c) e a isoterma de remoção dos sacos de diálise contendo apenas tampão, é possível observar que o saco de diálise sem polímero (d) não influenciou de maneira significativa na remoção de Cu(II), ao contrário dos sacos de diálise contendo solução polimérica. A partir desses resultados pode-se garantir que é a presença do polímero que gera a capacidade de remoção de íons metálicos em solução. A figura 35 mostra a aparência dos sacos de diálise após o contato de 12 horas entre a solução do metal e o polímero ligante.

Figura 34 - Isotermas de remoção de Cu(II) a) PMAA-PRL
b) PMAA-RAFT c) PMAA-*co*-PMAAm d) Sacos de diálise sem polímero.



Fonte - do autor.

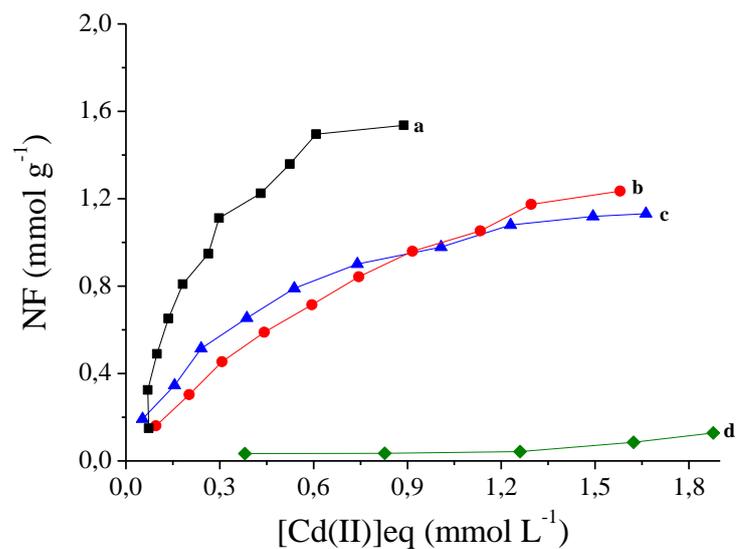
Figura 35 - Cu (II) impregnado no polímero imobilizado no saco de diálise, após 12 horas de contato.



Fonte - do autor.

A Figura 36 apresenta as isotermas de todos os polímeros com íons de Cd(II) e a isoterma de remoção dos sacos de diálise contendo apenas tampão. É possível observar que o saco de diálise sem polímero (d) novamente não influenciou de maneira significativa na remoção de Cd(II). A Figura 37 mostra a aparência dos sacos de diálise contendo polímero, após o contato de 12 horas com a solução de Cd(II).

Figura 36 - Isotermas de remoção de Cd(II) a) PMAA-PRL
b) PMAA-RAFT c) PMAA-co-PMAAm d) Sacos de diálise sem polímero.



Fonte - do autor.

Figura 37 – Cd(II) impregnado no polímero imobilizado no saco de diálise, após 12 horas de contato.



Fonte - do autor.

A partir das isotermas podemos observar que todos os polímeros apresentaram capacidades de remoção de íons de Cu(II) e Cd(II). De acordo com a literatura, os polímeros com grupamentos funcionais como carboxilas, hidroxilas, carbonilas entre outros, são capazes de interagir com metais como Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) (RIVAS et al., 1998; CLARISSE et al., 2000; RIVAS et al., 2012).

Estudos realizados com polímeros capazes de remover metais de soluções aquosas mostram que a estrutura dos complexos polímero/metalo dependem essencialmente das espécies de íons metálicos e do pH da solução em estudo (CLARISSE et al., 2000; RIVAS, et al., 2012). Sendo o pH 5,7 utilizado neste trabalho, o PMAA (pka 4,66) encontra-se na forma desprotonada (COO^-), dessa forma os grupos carboxílatos estão livres para troca de íons metálicos (RIVAS et al., 2012).

Essa troca iônica ocorre, pois o PMAA é um polímero de condensação (RIVAS et al., 2003), portanto há cátions ligados à cadeia sob todas as condições (devido a presença de íons polimetacrilato) e a ligação de diferentes cátions (bivalentes) pode ser compreendida como uma troca entre os cátions anteriormente ligados (sódio, a partir da solução-tampão) e do cobre ou cádmio adicionado. A constante troca favorece os cátions bivalentes sobre o sódio monovalente, de modo que os íons bivalentes (cobre e cádmio nesse caso) trocam com o sódio ligado aos sítios de ligação (grupos carboxílicos desprotonados) em um processo que depende tanto da concentração de cada metal e a constante troca mútua.

A partir das isotermas podemos observar que os polímeros sintetizados apresentaram uma maior capacidade máxima de remoção para os íons metálicos de Cu(II) quando se

compara ao Cd(II). A seletividade desses polímeros pode estar relacionada ao Princípio de Pearson's, que estabelece que ácidos duros preferem ligar-se a bases duras e os ácidos moles com bases moles (PEARSON, 1963; RIVAS et al., 2012). Os grupos carboxílicos (COO⁻) são considerados bases duras, portanto, segundo essa teoria, eles mostram uma maior interação com Cu(II) que é um ácido intermediário do que com o Cd(II) que é um ácido mole.

O copolímero PMAA-*co*-PMAAm, foi o que apresentou a menor capacidade de remoção de íons metálicos de Cu(II) e de Cd(II), esse resultado pode estar relacionado com o teor de ácido metacrílico no copolímero (CLARISSE et al., 2000). Em comparação com os homopolímeros, o PMAA-*co*-PMAAm apresenta uma menor quantidade de carboxilas presentes na cadeia polimérica.

Na Tabela 9, as capacidades de remoção de Cu(II) e Cd(II) para PMAA-PRL, PMAA-RAFT e o PMAA-*co*-PMAAm estão listadas em comparação com os valores (mmol.g⁻¹) obtidos para diferentes polímeros orgânicos e é possível observar que os polímeros sintetizados apresentam a capacidade máxima de remoção de Cu(II) melhores comparado com outros trabalhos.

Tabela 9: Comparação da capacidade máxima de remoção de íons de Cu(II) e Cd(II) com outros polímeros orgânicos

Polímero	pH	N _f Cu ²⁺ mmol g ⁻¹	N _f Cd ²⁺ mmol g ⁻¹	Referências
Hidrogel de poli (N-isopropilacrilamida- <i>co</i> -ácido acrílico)	5	1,05	-	CHEN et al., 2013
Rede polimérica semi-interpenetrante de poli (vinil álcool) (PVA)	5	0,692	0,525	BESSBOUSSE et al., 2012
Membrana Híbrida de PVA/TEOS/TMPTMS	5	-	0,54	IRANIA et al., 2011
Poli (acrilamida- <i>co</i> -2-acrilamida-2metil-1-propano ácido sulfônico)	5	-	1,32	RIVAS et al., 2011
Poli (ácido metacrílico)	5,7	1,65	1,55	Neste trabalho
Poli (ácido metacrílico)	5,7	1,48	1,23	Neste trabalho
Ácido poli(metacrílico)- <i>co</i> -poli(metacrilamida)	5,7	1,36	1,13	Neste trabalho

6 CONCLUSÃO

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

Foram testados 3 polímeros diferentes que variaram quanto à sua massa molar média, índice de polidispersão e composição, na busca pelo fatores que influenciam na ligação aos cátions.

Os polímeros metacrílicos sintetizados pela polimerização via radical livre e polimerização via radical controlada-RAFT, apresentaram significativa remoção de íons de Cu(II) e Cd(II) de soluções aquosas em pH=5,7.

Para os polímeros sintetizados e estudados, verificou-se que o homopolímero PMAA via polimerização radical livre (PMAAM-PRL) foi o mais eficiente na remoção de cátions, seguido pelo PMAAM-RAFT. Mais estudos são necessários para se determinar a origem dessa diferença, mas, nesse caso em particular, as diferenças estruturais entre os polímeros são a massa molar (PMAA-PRL > PMAA-RAFT) e a polidispersidade (PMAA-PRL > PMAA-RAFT). Sendo isso pode-se sugerir que esses parâmetros estruturais sejam os responsáveis pelas diferenças na capacidade de ligação. O copolímero PMAA-co-PMAAm foi o que apresentou menor capacidade de ligação aos íons de cobre e cádmio. Nesse caso, a menor quantidade de grupos carboxilatos por massa pode explicar essa menor capacidade de ligação, dado que esses grupos são os sítios de ligações para os cátions.

REFERÊNCIAS

ABD EL-MOHDY, H. L. et al. Synthesis, Characterization and Properties of Radiation-Induced Starch/(EG-co-MAA) Hydrogels. **Arabian Journal of Chemistry**, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.04.022>>. Acesso em 18 de jan. de 2014.

ADERHOAD, D.; WILLIANS, C. J.; EDYVEN, R. G. J. The Removal of Heavy-metal Ions by Seaweeds and their Derivatives. **Bioresource Technology**, v.58, n.1, p. 1-6, 1996.

ALEMDAR, N.; ERCIYES, A. T.; BICAK, N. Styrenated Sunflower Oil Polymers from Raft Process for Coating Application. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 125, n. 1, p. 10-18, 2012.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

BAJPAI, S. K.; SINGH, S. Analysis of Swelling Behavior of Poly(methacrylamide-co-methacrylic acid) Hydrogels and Effect of Synthesis Conditions on Water Uptake. **Reactive & Functional Polymers**, v. 66, n. 4, p. 431-440, 2006.

BESSBOUSSE, H.; VERCHERE, J. F.; LEBRUN, L. Characterisation of Metal-Complexing Membranes Prepared by the Semi Interpenetrating Polymer Networks Technique. Application to the Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions. **Chemical Engineering Journal**, v. 187, n. 1, p.16-28, 2012.

BOPARAI, H. K.; JOSEPH, M.; O'CARROL, D. M. Kinetics and Thermodynamic of Cadmium ion Removal by Adsorption onto Nano Zerovalent Iron Particles. **Journal of Hazardous Material**, v.186, n. 1, p.458-465, 2011.

BRATSKAYA; S. Y et al.. Heavy Metals Removal by Flocculation/precipitation Using N-(2 carboxyethyl) Chitosans. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 339, n. 1-3, p.140-144, 2009.

BRESSY, C.; NGO, V. G.; MARGAILLAN, A. A First Insight Into the Thermal Degradation Mechanism of Silylated Methacrylic Homopolymers Synthesized via the RAFT Process. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 1, p. 115-121, 2013.

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

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

CHEN, J. J.; AHMAD, A.L; OOI, B. S. Poly(N-isopropylacrylamide-co acrylic acid) Hydrogels for Copper Ion Adsorption: Equilibrium Isotherms, Kinetic and Thermodynamic Studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.1, n. 3, p. 339-348, 2013.

CHIEFARI, J. et al. Living Free Radical Polymerization by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer: the RAFT Process. **Macromolecules**, v.31, s. n., p.5559-5562, 1998.

CLARISSE, M. D.; LUCAS, E. F.; AMORIM, M. C. V. Avaliação da Interação Macromolécula/íon Zn^{2+} em Meio Aquoso: poli(acrilamida-co-ácido acrílico) e Taninos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 3, p. 162-169, 2000.

DEMIRBAS, A. Heavy Metal Adsorption Onto Agro-based Waste materials: A Review. **Journal of Hazardous Materials**, v.157, n. 2-3, p. 220-229, 2008.

DIAS, R. S. **Investigação experimental e computacional da polimerização via radical livre controlada por nitróxidos (nmp) utilizando-se iniciadores difusionais**. 2008. 171f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 2008.

EL-MOHDY, A. H. L. et al. Synthesis, Characterization and Properties of Radiation-Induced Starch/ (EG-co-MAA) Hydrogels. **Arabian Journal of Chemistry**. 2012. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.04.022>>. Acesso em 14 de mar. de 2014.

ENNIGROU, D. J.; ALI, M. B. S.; DHAHBI, M. Copper and Zinc Removal from Aqueous Solutions by Polyacrylic Acid Assisted-ultrafiltratio. **Desalination**, 2013. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2013.11.006>>. Acesso em 18 de dezembro de 2013.

FLORENZANO, F. H.. Perspectivas Atuais para Obtenção Controlada de Polímeros e sua Caracterização. **Polímeros**, v.18, n. 2, p. 100-105, 2008.

FONSECA, M. G; OLIVEIRA, M. M; ARAKAKI, L. N. H. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6b, p.1145-1154, 2002.

FU, F.; WANG, Q. Removal of Heavy Metal Ions from Wastewaters: A Review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011.

GANDHI, M. R.; KOUSALYA, G. N.; MEENAKSHI, S. Removal of Copper (II) Using Chitin/chitosan Nano-hydroxyapatite Composite. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 48, n.1, p. 119-124, 2011.

GASPAR, A. T. S.. **Bioadsorção de Cromo em Algas Marinha Utilizando Coluna Extratora**. 2003. 125f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas, 2003.

GECKELER, K. E.; VOLCHEK, K. Removal of Hazardous Substances from Water Using Ultrafiltration in Conjunction with Soluble Polymers. **Environmental Science & Technology**, v. 30, n. 3, p. 725-734, 1996.

GODJEVARGOVA, T.; MIHOVA, S.; GABROVSKA, K. Fixed-bed Biosorption of Cu^{2+} by Polyacrylonitrile-immobilized Dead cells of *Saccharomyces Cerevisiae*. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, v. 20, n. 3, p. 273-29, 2004.

GRULKE, E. A. **Polymer process engineering**. New Jersey: PTR PH. 1994.

HADJICHRISTIDIS, N.; PISPAS, S.; FLOUDAS, G. A. – **Block Copolymers: Synthetic Strategies, Physical Properties and Applications**, New York : John Wiley and Sons. 2003.

HOSNY, A. M.; ZOROMBA, M. S. Polymetacrilic Acid as a New Precursor of CuO Nanoparticles. **Journal of Molecular Structure**, v. 1027, s. n., p.128-132, 2012.

HUDSON, R. J. M. Which Aqueous Species Control the Rates of Trace Metal Uptake by Aquatic Biota? Observations and Predictions of Non-equilibrium Effects. **Science of the Total Environment**, v. 219, n. 2-3, p. 95-115, 1998.

HUISMAN, J. L., SCHOUTEN, G., SCHULTZ, C. Biologically Produced Sulphide for Purification of Process Streams, Effluent Treatment and Recovery of Metals in the Metal and Mining Industry. **Hydrometallurgy**, v.83, n. 1-4, p.106-113, 2006.

IRANI, M.; KESHTKARB, A. R.; MOUSAVIANA, M. A. Removal of Cd(II) and Ni(II) from Aqueous Solution by PVA/TEOS/TMPTMS Hybrid Membrane. **Chemical Engineering Journal**, v. 175, s. n., p. 251–259, 2011.

JUANG, R.; YAN, G. Enhanced Flux and Selectivity of Metals Through a Dialysis Membrane by Addition of Complexing Agents to Receiving Phase. **Journal of Membrane Science**, v. 186, n. 1, p. 53-61, 2001.

KATSIKAS, L. et al. The Thermal Stability of Poly(methyl methacrylate) Prepared by RAFT Polymerisation. **Journal Serbian Chemical Society**, v.73, n. 8-9, p. 915–921, 2008.

KEDDIE, D. J. et al. RAFT Agent Design and Synthesis. **Macromolecules**, v.45, n. 13, p.5321–5342, 2012.

KOIRY, B. P.; MOUKWA, M.; SINGHA, N. K. Reversible Addition–fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization of 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyl acrylate (HFBA). **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 153, s. n., p. 137-142, 2013.

KOROS, W. J.; MA, Y. H.; SHIMIDZU, T. Terminology for Membranes and Membrane Process. **Pure and Applied Chemistry**, v. 68, n. 7, p. 1478-1489, 1996.

KORZENOWSKI, C. **Estudos da recuperação de soluções de cromo hexavalente contendo íons al(ii) e fe (ii) através da eletrodialise da incorporação dos íons na degradação de membranas catiônicas**, 2007. 2030f. Dissertação (Doutorado em Engenharia de minas, metalúrgica e de materiais)- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2007.

KORZENOWSKI, C. et al. Purification of Spent Chromium Bath Membrane Electrolysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 3, p.960-967, 2008.

KURNIAWAN, T. A. et al. Physico–chemical Treatment of Electroplating Waste Water laden with Heavy Metals. **Chemical Engineering Journal**, v. 118, n. 1-2, p. 83-195, 2006.

LANSALOT, M. et al. RAFT Polymerization of Methacrylic Acid in Water. **Macromolecules**, v.45, n. 3, p.1241-1247, 2012.

LAZZARI, M.; KITAYAMA, T.; HATADA, K. Effect of Stereoregularity on the Thermal Behavior of Poly(methacrylic acid)s. 2. Decomposition at Low Temperatures. **Macromolecules**, v.31, n. 23, p. 8075-8082, 1998.

LOWE, A. B.; McCormick, C. L. Reversible Addition-fragmentation Chain Transfer (RAFT) Radical Polymerization and the Synthesis of Water-soluble (co) polymers Under Homogeneous Conditions in Organic and Aqueous Media. **Progress in Polymer Science**, v. 32, n. 3, p. 283-351, 2007.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. Análise térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). **Caracterização de Polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

MACEDO, J. A. B. **Introdução à química ambiental – química & meio ambiente & sociedade**. 2º Ed. Juiz de Fora: Jorge Macedo, 2006.

MACHADO, F.; LIMA, E. L.; PINTO, J. Uma Revisão sobre os Processos de Polimerização em Suspensão. **Polímeros**, v.17, n. 2, p. 166-179, 2007.

MADAENI, S. S. & GODINI, H. R. Characterization of Zinc Ion Transport via Dialysis Process. **Journal of the Chimese Chemical Society**, v.50, n. 5, p.1037-1042, 2003.

MAGRO, C. D. et al. Biossorção Passiva de Cromo (IV) Através da Microalga *Spirulina Platensis*. **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1139-1145, 2013.

MANAHAN, S. E.. **Fundamentals of Environmental Chemistry**. Michigan – USA: Lewis Pubnlshed, 1993.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2º Ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2004.

MATYJASZEWSKI, K. **American chemical society**. Washigton: Ed. ACS Symposium. 2000.

MATYJASZEWSKI, K.; DAVIS, T. P. **Handbook of Radical Polymerizations**. New York: John Wiley & Sons. 2002.

MATYJASZEWSKI, K.; SPANSWICK, J., Controlled/ Living Radical Polymerization: Features, Developments and Perspectives. **Progress. in Polymer. Science**, v. 32, n. 1, p. 93-146, 2007.

MCCORMICK, C. L.; LOWER A. B. Aqueous RAFT Polymerization: Recent Developments in Synthesis of Functional Water-soluble (co)polymers with Controlled Structures. **Accounts Chemical Research**, v. 37, n. 5, p.312-325, 2004.

McNEILL, I. C.; SADEGHI, S. M. T. Thermal Stability and Degradation Mechanisms of Poly(Acrilic Acid) and its Salts: Part 1- Poly (Acrylic Acid). **Polymer Degradation and Stability**, v. 29, n. 2, p.233-246, 1990.

MITSUKAMI, Y. et al. Water-Soluble Polymers. 81. Direct Synthesis of Hydrophilic Styrenic-Based Homopolymers and Block Copolymers in Aqueous Solution via RAFT. **Macromolecules**, v. 34, n. 7, p. 2248-2256, 2001.

MOAD, G.; RIZZARDO, E.; Alkoxyamine-initiated Living Radical Polymerization: Factors Affecting Alkoxyamine Homolysis Rates. **Macromolecules**, v. 28, n. 26, p. 8722-8728, 1995.

MOAD, G.; RIZZARDO, E.; Trangs, S. H. Living Radical Polymerization by the RAFT Process. **Australian Journal of Chemistry**, v.58, n. 6, p. 379-410, 2005.

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

MURALEEDHARAN, T. R.; IYENGAR, L.; VENKO B. C. Biosorption: an Attractive Alternative for Metal Removal and Recovery. **Current Science**, v.61, n. 6, p. 379-385, 1991.

ODIAN, G. **Principles of polymerization**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1991.

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

OGA, S. **Fundamentos de toxicologia**. São Paulo: Atheneu, 1996.

OLIVEIRA M. A. M.; NELE, M.; PINTO, J. C. Polimerização RAFT em Miniemulsão. **Polímeros**, v.23, n. 6, p. 784-797, 2013.

Organização Mundial da saúde. Elementos traços na nutrição e saúde humana, São Paulo. Editora ROCA Ltda. 1998. 318 p.

PARFITT, D.; ROCHESTER H, **Adsorption from Solution at the Solid/liquid Interface**. New York: Academic press.1983.

PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American Chemical Society**, v.85, n. 22, p. 3533–3539, 1963.

POZNIAK, G.; POZNIAK, R. Hybrid Membrane Processes in Removal of Iron from Aqueous Media. **Ars Separatoria Acta**, v.7, s. n., p. 39-48, 2009-2010.

REBOUÇAS, A. C.; BRAGA, B.; TUNDISI, J.G.. **Águas doces no Brasil**. 3. ed. São Paulo: Escrituras Editora, 2006.

REDDY, D. H.; LEE, K. S.. Synthesis and Characterization of a Chitosan Ligand for the Removal of Copper from Aqueous Media. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 130, n. 6, p. 4542-4550, 2013.

RIVAS, B. L.; SEGUEL, G. V. Polychelates of Poly(acrylic acid-co-acrylamide) With Cu(II), Co(II), and Ni(II). **Polymer Bulletin**, v. 40, n. 4-5, p. 431-437, 1998.

RIVAS, B. L. et al. Metal Ion Interactions with Poly (2-acrylamide-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-methacrylic acid). **Boletín de la Sociedad Chilena de Química**, v. 45, n. 2, p. 199-205, 2000.

RIVAS, B. L.; PEREIRA, E. D.; MORENO-VILLOSLADA, I. Water-soluble Polymer-metal Ion Interactions. **Progress in Polymers Science**, v.28, n. 2, p.173-208, 2003.

RIVAS, B. L. et al. Water-soluble Functional Polymer in Conjunction with Membranes to Remove Pollutant Ions from Aqueous Solution. **Progress in Polymers Science**, v. 36, n. 2, p. 294-332, 2011.

RIVAS, B. L. et al. Metal Ion Removal Properties of Crosslinked Poly(acrylamide-2-methyl-1-propane sulfonic acid). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 120, n. 1, p.586-591, 2011.

RIVAS, B. L.; PERIC, I. M.; MUÑOZ, C. Poly(N-hydroxymethyl acrylamide-co-acrylic acid) and Poly (N-hydroxymethyl acrylamide-co-acrylamidoglycolic acid): Synthesis, Characterization, and Metal Ion Removal Properties. **Polymer Bulletin**, v. 68, n. 2, p. 391-403, 2012.

RIVAS, B. L.; HUBE, S.; SÁNCHEZ, J. Chelating Water-soluble Polymers Associated with Ultrafiltration Membranes for Metal Ion Removal. **Polymer Bulletin**, v. 6, n. 8, p. 881-898, 2012.

SALJOUGH, E.; MOUSAVI, S. M. Preparation and Characterization of Novel Polysulfone Nanofiltration Membranes for Removal of Cadmium from Contaminated Water. **Separation and Purification Technology**, v. 90, s. n., p. 22-30, 2012.

SARGENTELLI, V.; MAURO, A. E.; MASSABNI, A. C. Aspectos do Metabolismo do Cobre no Homem. **Química Nova**, v. 19, n. 3, p. 290-293, 1996.

SCHLICHTER, B. et al. Regeneration of Bonding Agents Loaded with Heavy Metals by Electrodialysis with Bipolar Membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 232, n. 1-2 p. 99-105, 2004.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed., Rio de Janeiro: LTC, 2007.

SIMMONS, P.; TOBIN, J. M., SINGLETON, I. Consideration on the use of Commercially Available Yeast Biomass for the Treatment use of Metal-containing Effluents. **Journal Industrial Microbiology**, v. 14, n. 3-4, p. 140-246, 1995.

SMOLDERS C. A.; MULDER M. H. V.; VAN DER VELDER P. M. A Survey of Structure Characterization Methods for Ultrafiltration and Reverse Osmosis Membranes. **Desalination**, v.19, n. 1-3, p.481-491, 1976.

SOLHI, L.; ATAI, M.; NODEHI, A.; IMANI. M. A Novel Dentin Bonding System Containing Poly(methacrylic acid) Grafted Nanoclay: Synthesis, Characterization and Properties. **Dental Materials**, v. 28, n. 10, p. 1041-1050, 2012.

SORDI, M. L. T. **Síntese e Polimerização Radicalar de Monômeros Metacrilatos Contendo Heterociclo como Substituintes**. 2007. 153f. Dissertação (Doutorado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2007.

TANAKA, Y. A. A Computer Simulation of Continuous Ions Exchange Membrane Electrodialysis for Desalination of Saline Water. **Desalination**, v. 249, n. 2, p. 809-821, 2009.

TOMIDA, T. et al. Binding Properties of a Water-Soluble Chelating Polymer with Divalent Metal Ions Measured by Ultrafiltration. Poly(acrylic acid). **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 16, p. 3557-356, 2001.

UENO, D. et al. Gene Limiting Cadmium Accumulation in Rice. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 107, n. 38, p. 16500-16505, 2010.

VANDENBERGH, J.; OGAWA, T. M.; JUNKERS, T. Precision Synthesis of Acrylate Multiblock Copolymers from Consecutive Microreactor RAFT Polymerizations. **Journal of polymer science, part A: polymer chemistry**, v. 51, n. 11, p.2366–2374, 2013.

VON; S. M. **Introdução a qualidade das águas e ao tratamento de esgoto**. 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade Federal de Minas Gerais, 2005.

WAALKES, M. P.; Cadmium Carcinogenesis in Review. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 79, n. 1-4, p. 241-244, 2000.

WANG, J.; LIU, F.; WEI, J. Enhanced Adsorption Properties of Interpenetrating Polymer Network Hydrogels for Heavy Metal Ion Removal. **Polymer Bulletin**, v. 67, n;8, p.1709-1720, 2011.

YOUSSEF, A. M. et al. Sorption Properties of Chemically-activated Carbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 235, n. 1-3, p. 153-163, 2004.

ZHANG, M.; RAY, W. H. Modeling of “Living” Free- Radical Polymerization with RAFT Chemistry., **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 20, p. 43336 – 4352, 2001.

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