



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

João Batista Lourenço Neto

**Síntese e modificação química de resinas magnéticas de
poli(divinilbenzeno) para adsorção de herbicidas triazínicos**

Rio de Janeiro

2024

João Batista Lourenço Neto

**Síntese e modificação química de resinas magnéticas de poli(divinilbenzeno)
para adsorção de herbicidas triazínicos**

Dissertação apresentada, como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Linha de pesquisa: Polímeros

Orientador: Prof. Dr. Marcos Antonio da Silva Costa

Rio de Janeiro

2024

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

L892 Lourenço Neto, João Batista.

Síntese e modificação química de resinas magnéticas de poli(divinilbenzeno) para adsorção de herbicidas triazínicos. – 2024.
123 f.

Orientador (a): Marcos Antonio da Silva Costa

Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Adsorção – Teses. 2. Herbicidas – Teses. I. Costa, Marcos Antonio da Silva. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. III. Título.

CDU 536.658

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.



Documento assinado digitalmente
JOAO BATISTA LOURENCO NETO
Data: 03/07/2024 13:12:35-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Assinatura

03/07/2024
Data

João Batista Lourenço Neto

**Síntese e modificação química de resinas magnéticas de poli(divinilbenzeno)
para adsorção de herbicidas triazínicos**

Dissertação apresentada, como um dos requisitos para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Linha de pesquisa: Polímeros

Aprovado em 23 de maio de 2024.

Banca examinadora:

Documento assinado digitalmente
 **MARCOS ANTONIO DA SILVA COSTA**
Data: 30/06/2024 21:25:46-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof. Dr. Marcos Antonio da Silva Costa (Orientador)
Instituto de Química – UERJ

Documento assinado digitalmente
 **MARCIA ANGELICA FERNANDES E SILVA NEVES**
Data: 01/07/2024 13:59:18-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof.^a Dra. Marcia Angelica Fernandes e Silva Neves
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro

Documento assinado digitalmente
 **ELEN BEATRIZ ACORDI VASQUES PACHECO**
Data: 01/07/2024 14:58:31-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

Prof.^a Dra. Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

2024

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe, Zélia, que me dedicou uma vida inteira de sacrifícios para que eu pudesse chegar aqui.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de expressar a minha mais sincera gratidão a todos que, de alguma maneira, contribuíram para a realização desta dissertação.

À minha família e amigos que me incentivaram e apoiaram durante todo esse processo.

À minha namorada e amiga, Elânia, por me acompanhar e me encorajar nos momentos de medo e por me confortar nos momentos de ansiedade.

Agradeço imensamente ao meu orientador, Marcos Costa, sempre gentil, respeitoso e disposto a ajudar. Obrigado pela oportunidade, paciência e pelos ensinamentos. Sua orientação foi crucial durante toda essa jornada, mas principalmente nos momentos de maior pressão, como no exame de qualificação e na defesa da dissertação, me tranquilizando e passando confiança. Seus conselhos, correções e elogios foram fundamentais na minha evolução durante o mestrado e essenciais para a realização desta dissertação. Um ótimo professor, orientador impecável e um grande ser humano.

Ao meu amigo, Henrique Cunha, mais conhecido como “gostosão do 303”, por toda a ajuda, do meu primeiro dia no laboratório até a entrega deste trabalho. Obrigado por ter sido praticamente um co-orientador. Além de ter me ensinado demais, foi o alívio cômico durante inúmeros dias cansativos e tediosos, sempre chegando de bom humor dizendo “fala comigo, Jhon” seguido de uma frase completamente maluca e muitas vezes impublicável que me tirava uma gargalhada.

Aos meus companheiros de laboratório Pedro, Sabrina, Taty, Belle e Aline, agradeço pelos momentos de descontração que ajudaram a tornar cada dia mais leve e por sempre ficarem de olho nos experimentos em andamento e alertando sobre qualquer imprevisto.

À prof^a. Jacira Castanharo, pelo auxílio na obtenção e interpretação dos resultados das análises dos materiais magnéticos.

À prof^a. Mônica Calderari, pela utilização do espectrofotômetro UV-VIS do Laboratório de Tecnologia Ambiental e ao doutorando Rafael Pinto, pela boa vontade e auxílio na utilização do equipamento.

Ao prof. Marcos Colaço, pelo auxílio com a técnica de DRX, e ao Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X (LMDRX) do Instituto de Química da UERJ, pela realização das análises de DRX.

Aos técnicos Thiago Chaves, Marina Barbosa e Felipe Azeredo, do Laboratório de Caracterização Instrumental, sempre solícitos e dispostos a ajudar, agradeço por cada análise realizada.

Ao prof. Alexandre Viegas, pela ajuda na realização das análises de VSM no Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física da UFRGS

Ao Luiz oliveira, secretário do PPGQ, pela paciência e atenção despendidos no esclarecimento de cada dúvida e problema burocrático.

À CAPES, pelo apoio financeiro, à UERJ e ao PPGQ, por disponibilizarem toda estrutura disponível para a execução deste trabalho.

RESUMO

LOURENÇO NETO, J. B. *Síntese e modificação química de resinas magnéticas de poli(divinilbenzeno) para adsorção de herbicidas triazínico*. 2024. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

As triazinas são compostos orgânicos muito usados como herbicidas em diversas culturas, devido à sua eficácia. No entanto, sua alta estabilidade e capacidade de migração para corpos d'água as tornam grandes contaminantes de águas superficiais e subterrâneas globalmente. Estudos recentes indicam que podem ser disruptores endócrinos e carcinogênicos, ameaçando o meio ambiente e a saúde humana. Isso tem aumentado a demanda por novas tecnologias e materiais para extração ou pré-concentração desses poluentes em ambientes complexos. Neste trabalho, foram sintetizadas microesferas magnéticas modificadas quimicamente para a adsorção de triazinas. O material magnético foi sintetizado pelo método de coprecipitação e, posteriormente, tratado com ácido oleico para sua utilização na síntese de microesferas poliméricas magnéticas. Foram produzidas microesferas de poli(divinilbenzeno) (PDVB) com e sem propriedades magnéticas através da polimerização em suspensão. Foram utilizados n-heptano (100 e 150% de grau de diluição) e tolueno (100% de grau de diluição) como diluente a fim de obter resinas com diferentes morfologias. As microesferas resultantes foram então modificadas quimicamente com objetivo de se obter grupos carboxílicos capazes de adsorver moléculas de triazinas. As resinas obtidas apresentaram contagem de grupos carboxílicos entre 0,82 e 1,50 mmol/g. O material magnético e sua modificação com ácido oleico foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), difração de raios-X (XRD), magnetometria de amostra vibrante (VSM) e termogravimetria (TG). O material magnético sintetizado possui comportamento superparamagnético com magnetização de saturação de 45 emu/g e tamanho médio de partícula em torno de 18nm. As resinas e suas modificações também foram caracterizadas pelas técnicas citadas anteriormente. Além disso, suas morfologias foram identificadas por meio de microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (SEM). A morfologia das resinas variou de acordo com o diluente e grau de diluição utilizados. As resinas mantiveram sua resistência térmica, morfologia, propriedades superparamagnéticas e capacidade de separação magnéticas após as modificações químicas. Os ensaios de adsorção foram realizados utilizando atrazina como adsorbato. Tanto as resinas funcionalizadas, quanto as não funcionalizadas se ajustaram melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem. As resinas não funcionalizadas obtiveram eficiência na remoção de atrazina entre 93 e 97%, valores de constante de velocidade entre 0,2 e 0,6 (g.mg⁻¹.min⁻¹) e capacidade máxima calculada entre 0,9 e 1,0 (mg/g). A funcionalização das resinas não resultou na melhora da capacidade de adsorção ou velocidade de adsorção.

Palavras-chave: adsorção; atrazina; material magnético; poli(divinilbenzeno).

ABSTRACT

LOURENÇO NETO, J. B. *Synthesis and chemical modification of magnetic poly(divinylbenzene) resins for adsorption of triazine herbicides*. 2024. 123 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

Triazines are organic compounds widely used as herbicides in various crops due to their effectiveness. However, their high stability and ability to migrate into water bodies make them major contaminants of surface and groundwater globally. Recent studies indicate that they may be endocrine disruptors and carcinogenic, threatening the environment and human health. This has increased the demand for new technologies and materials for the extraction or pre-concentration of these pollutants in complex environments. In this work, chemically modified magnetic microspheres were synthesized for the adsorption of triazines. The magnetic material was synthesized using the coprecipitation method. Subsequently, the magnetic material was treated with oleic acid for use in the synthesis of polymeric microspheres with magnetic properties. Poly(divinylbenzene) (PDVB) microspheres with and without magnetic properties were produced by suspension polymerization. n-heptane (100 and 150% dilution degree) and toluene (100% dilution degree) were used as diluents to obtain resins with different morphologies. The resulting microspheres were then chemically modified to obtain carboxylic groups capable of adsorbing triazine molecules. The resins obtained had carboxylic group counts between 0.82 and 1.50 mmol/g. The magnetic material and its modification with oleic acid were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), vibrating sample magnetometry (VSM), and thermogravimetric analysis (TG). The magnetic material composed of maghemite and/or magnetite exhibited superparamagnetic behavior with a saturation magnetization of 45 emu/g and an average particle size of around 18nm. The polymeric resins and their modifications were also characterized by the aforementioned techniques. Additionally, their morphologies were identified by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). Functionalized and non-functionalized polymeric resins with and without magnetic properties were obtained with different morphologies, which varied according to the diluent and dilution degree used. The resins maintained their thermal resistance and morphology after chemical modifications. Furthermore, their superparamagnetic properties and magnetic separation capability remained unchanged. Adsorption tests were performed using atrazine as the adsorbate. Both carboxyl-functionalized and non-functionalized resins fit better to the pseudo-second-order model. Non-functionalized resins achieved atrazine removal efficiency between 93 and 97%, with rate constant values between 0.2 and 0.6 (g.mg⁻¹.min⁻¹) and maximum calculated capacity between 0.9 and 1.0 (mg/g). The functionalization of the resins did not result in improved adsorption capacity or adsorption rate.

Keywords: adsorption; atrazine; magnetic material; poly(divinylbenzene).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação das moléculas base de triazinas	19
Figura 2 - Estrutura química das moléculas de atrazina e ametrina.....	20
Figura 3 - Representação da separação magnética de resinas magnéticas (preto) em meio contendo outros sólidos insolúveis não magnéticos (amarelo).....	21
Figura 4 - Polimerização do estireno para formação de um polímero linear	23
Figura 5 - Representação de formação de polímero com cadeia reticulada	24
Figura 6 - Representação de polimerização em suspensão	26
Figura 7 – Representação da formação de (a) resina microporosa e (b) resina macroporosa	28
Figura 8 – Micrografias de SEM de resina de PDVB sintetizadas com diferentes razões de massa de diluente/monômero: (a) heptano; (b) tolueno	29
Figura 9 - Representação das reações para funcionalização das resinas de PDVB com grupos carboxílicos: (a) Mecanismo proposto por Stranix (1997a e 1997b) para modificação do PDVB com anidrido maleico; (b) hidrólise básica; (c) troca iônica ...	31
Figura 10 - Complexo formado entre resina modificada e molécula de atrazina, representação dos átomos: carbono (marrom), hidrogênio (branco), nitrogênio (azul), oxigênio (vermelho) e cloro (verde).	32
Figura 11 - Complexo formado entre resina modificada e duas moléculas de atrazina, representação dos átomos: carbono (marrom), hidrogênio (branco), nitrogênio (azul), oxigênio (vermelho) e cloro (verde).	32
Figura 12 – Representação de diferentes morfologias possíveis para resinas poliméricas com propriedades magnéticas: (a) núcleo polimérica com casca magnética; (b) núcleo magnético com casca polimérica; (c) partículas magnéticas homogeneamente distribuídas pela microesfera	34
Figura 13 - Maghemita sob ação de campo magnético externo.....	36
Figura 14 – Estrutura química do ácido oleico (C ₁₈ H ₃₄ O ₂)	38
Figura 15 – Representação de nanopartículas magnéticas não modificadas e modificadas com ácido oleico.....	39
Figura 16 - Representação dos possíveis modos de coordenação do oleato aos íons de ferro na superfície das partículas de óxido de ferro	40

Figura 17 - Sistema utilizado na síntese das resinas poliméricas	44
Figura 18 - Sistema de extração Soxhlet, utilizado para a purificação das resinas...	46
Figura 19 – Sistema utilizado para reação de modificação das resinas com anidrido maleico	47
Figura 20 – Sistema utilizado na realização da troca iônica entre resina e solução de HCl	48
Figura 21 – Volume de interação e origem dos sinais.....	52
Figura 22 – Camada de sobrenadante sobre o material magnético (esquerda) e Imã sendo suspenso pela interação com material magnético (direita).....	56
Figura 23 - Material magnético tratado com ácido oleico sob ação do campo magnético de um ímã	57
Figura 24 – Comparação das raia de difração do material magnético com as referências da base de dados que apresentaram maior correspondência (magnetita e maghemita)	58
Figura 25 - Difratograma de raios-X do material magnético, resina de poli(divinilbenzeno) (PDVB) e resina de poli(divinilbenzeno) magnética (RM)	59
Figura 26 – Espectro de FTIR do material magnético (MM), material magnético modificado com ácido oleico (MM-OL) e do ácido oleico (Ác ol).....	61
Figura 27 - Curvas de TG (a) e dTG (b) do material magnético, material magnético tratado, resina não magnética e resina magnética.....	63
Figura 28 – Curvas de magnetização e propriedades magnéticas do material magnético (MM) e material magnético tratado com ácido oleico (MMOL)	65
Figura 29 - Micrografias de microscopia óptica de resinas sintetizadas com n-heptano com diferentes graus de diluição: (A) PDVBH (100%) e (B) PDVB150H (150%).....	67
Figura 30 – Micrografia de microscopia óptica de microesferas de PDVB sintetizadas com 100% de grau de diluição em tolueno (PDVBT)	67
Figura 31 – Micrografias de SEM de microesferas de PDVB sintetizadas com 100% de grau de diluição em tolueno (PDVBT) com aumento de (a) 50x, (b) 250x e (c) 5000x	68
Figura 32 – Micrografias de SEM de rachaduras em microesferas de PDVB sintetizadas com 100% de grau de diluição em tolueno (PDVBT) com (a) aumento de 500x, (b) aumento de 1000x.....	69

Figura 33 – Micrografias de SEM de microesferas de PDVB sintetizadas com 100% de grau de diluição em n-heptano (PDVBH) com aumento de (a) 50x, (b) 200x e (c) 5000x	70
Figura 34 – Micrografias de SEM de microesferas de PDVB sintetizadas com 150% de grau de diluição em n-heptano (PDVB150H) com aumento de (a) 50x, (b) 200x e (c) 5000x	71
Figura 35 – Espectro de EDS e estimativa da composição das resinas não magnéticas: resina com grau de diluição de (a) 100% em n-heptano (PDVBH), (b) 100% tolueno (PDVBT) e (c) 150% em n-heptano (PDVB150H)	72
Figura 36 – Curvas de TG das resinas sintetizadas com adição 25% (RMII), 50 % (RMIII) e 100% (RMIV) de material magnético (em lama) em relação a massa de monômero	74
Figura 37 – Micrografia de microscopia óptica de Resinas magnéticas sintetizadas com grau de diluição de 100% (RMH) (a) e 150% (RM150H) (b) em n-heptano	75
Figura 38 – Micrografia de microscopia óptica de resinas magnéticas sintetizadas com grau de diluição de 100% em tolueno (RMT)	76
Figura 39 – Micrografias de SEM de microesferas magnéticas sintetizadas com 100% de grau de diluição em n-heptano (RMH) com aumento de (a) 50x, (b) 200x e (c) 5000x	77
Figura 40 – Micrografias de SEM de microesferas magnéticas sintetizadas com 150% de grau de diluição em n-heptano (RM150H) com aumento de (a) 50x, (b) 200x e (c) 5000x.....	78
Figura 41 – Micrografias de SEM de microesferas magnéticas sintetizadas com 100% de grau de diluição em tolueno (RMT) com aumento de (a) 200x, (b) 500x, (c) 1000x, (d) 5000x e (e) 10000x	79
Figura 42 – Espectro de EDS das resinas magnéticas com grau de diluição de (a) 100% em n-heptano (RMH), (b) 100% em tolueno (RMT) e (c) 150% em n-heptano (RM150H).....	79
Figura 43 – Avaliação da lixiviação do material magnético da resina magnética: (a) antes do contato com ácido (controle), (b) solução de HCl (0,001 mol/L), (c) ácido acético 100% e (d) HCl concentrado.....	80
Figura 44 – Espectro de FTIR de resina de produzida com 100% de n-heptano como diluente (PDVBH)	83

Figura 45 – Espectros de FTIR de resinas produzidas com 150% de diluição em n-heptano (PDVB150H) e 100% de diluição em tolueno (PDVBT).....	83
Figura 46 - Espectro de FTIR de resinas de PDVB contendo material magnético	84
Figura 47 – Curvas de TG (a) e dTG (b) das resinas sintetizadas	85
Figura 48 – Representação da reação das resinas com o anidrido maleico.	87
Figura 49 – Espectro de FTIR de resinas magnética produzida com 100% de grau de diluição em n-heptano antes (RMH) e depois (RMH mod) da reação de modificação com anidrido maleico	88
Figura 50 – Representação da hidrólise básica, seguida de troca iônica nas resinas modificadas com anidrido maleico para a formação dos grupos carboxílicos	89
Figura 51 – Espectro de FTIR de resina de PDVB modificada com anidrido maleico após hidrólise básica.	89
Figura 52 – Espectro de FTIR de resina magnética produzida com 100% de diluição em n-heptano após reações de funcionalização (RMH MF)	90
Figura 53 – Comparação lado a lado (resinas não funcionalizadas/resinas funcionalizadas) das resinas com grau de diluição (A/A'') 100% em n-heptano (PDVBH/PDVBH MF), (B/B'') 150% em n-heptano (PDVB150H/PDVB150H MF) e (C/C'') 100% em tolueno (PDVBT/PDVBT MF)	91
Figura 54 – Comparação lado a lado (resinas magnéticas não funcionalizadas/resinas magnéticas funcionalizadas) das resinas com grau de diluição (A/A'') 100% em n-heptano (RMH/RMH MF), (B/B'') 150% em n-heptano (RM150H/RM150H MF) e (C/C'') 100% em tolueno (RMT/RMTMF)	92
Figura 55 – Separação magnética de resinas magnéticas funcionalizadas (a) RMH MF (100% n-heptano), (b) RM150H MF (150% n-heptano) e (c) RMT (100% tolueno)	92
Figura 56 – Micrografias de microscopia óptica de resinas funcionalizadas produzidas com grau de diluição (a) 100% n-heptano (PDVBH MF), (b) 150% n-heptano (PDVB150H MF) e (c) 100% tolueno (PDVBT MF)	93
Figura 57 – Micrografias de microscopia óptica de resinas magnéticas funcionalizadas produzidas com grau de diluição (a) 100% n-heptano (RMH MF), (b) 150% n-heptano (RM150H MF) e (c) RMT MF 100% tolueno (RMT MF)	94
Figura 58 – Micrografias de SEM da superfície das resinas funcionalizadas (aumento de 5000x) sintetizadas com grau de diluição 100% em n-heptano: (a) resina não magnética (PDVBH MF) e (b) resina magnética (RMH MF).....	95

Figura 59 – Micrografias de SEM da superfície das resinas funcionalizadas (aumento de 5000x) sintetizadas com grau de diluição 150% em n-heptano: (a) resina não magnética (PDVB150H MF) e (b) resina magnética (RM150H MF).....	95
Figura 60 – Micrografias de SEM de resina funcionalizada com grau de diluição 100% em tolueno (PDVBT MF) com aumentos de (a) 50x, (b) 200x e (c) 5000x.....	96
Figura 61 – Micrografias de SEM de resina magnética funcionalizada com grau de diluição 100% em tolueno (RMT MF) com aumentos de (a) 100x, (b) 300x, (c) 2000x e (d)5000x	97
Figura 62 - Espectro de EDS das resinas não magnéticas funcionalizadas: resina com grau de diluição de (a) 100% em n-heptano (PDVBH MF), (b) 100% tolueno (PDVBT MF) e (c) 150% em n-heptano (PDVB150H MF).....	98
Figura 63 - Espectro de EDS das resinas magnéticas funcionalizadas: resina com grau de diluição de (a) 100% em n-heptano (RMH MF), (b)100% em tolueno (RMT MF), e (c) 150% em n-heptano (RM150H MF)	99
Figura 64 – Curvas de TG (a) e dTG (b) das resinas funcionalizadas	100
Figura 65 – Curvas de magnetização das resinas magnéticas	101
Figura 66 – Curva analítica de atrazina.....	103
Figura 67 – Curva cinética de adsorção de atrazina por resinas de PDVB	105
Figura 68 – Curva cinética de adsorção de atrazina por resinas de PDVB funcionalizadas com grupos carboxílicos	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de síntese das resinas	45
Tabela 2 – Dados de XRD do material magnético	59
Tabela 3 – Parâmetros utilizados nos testes de síntese de resinas magnéticas.....	73
Tabela 4 - Densidade aparente das resinas.....	81
Tabela 5 – Dados de Tonset, T _{máx} e teor de resíduo das resinas obtidos nas análises de TG e dTG	86
Tabela 6 – Dados de Tonset, T _{máx} e teor de resíduo das resinas funcionalizadas obtidos por TG e dTG.....	101
Tabela 7 – Parâmetros obtidos pela análise de VSM das resinas magnéticas não funcionalizadas e funcionalizadas com grupos carboxílicos	102
Tabela 8 – Parâmetros da curva analítica	104
Tabela 9 – Parâmetros de pseudo-segunda ordem e eficiência na adsorção de atrazina por resinas de PDVB não funcionalizadas.....	106
Tabela 10 – Quantidade de grupos carboxílicos, parâmetros de pseudo-segunda ordem e eficiência na adsorção de atrazina por resinas de PDVB funcionalizadas com grupos carboxílicos.....	107

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DVB	Divinilbenzeno
EDS	Espectroscopia de raios X por dispersão em energia
FTIR	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier
MM	Material magnético
MM-OL	Material magnético tratado com ácido oleico
PDVB	Poli(divinilbenzeno)
PVA	Poli(álcool vinílico)
RM	Resina magnética
SEM	Microscopia eletrônica de varredura
TG	Termogravimetria
$T_{\text{máx}}$	Temperatura na qual a velocidade de degradação é máxima
T_{onset}	Temperatura inicial de degradação
VSM	Magnetometria de amostra vibrante
XRD	Difração de Raios-X

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	19
1. OBJETIVOS	22
1.1 Objetivo geral	22
1.2 Objetivos específicos	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 Características físico-químicas gerais das resinas utilizadas como suporte polimérico	23
2.2 Resinas poliméricas porosas	24
2.3 Polimerização em suspensão	25
2.3.1 <u>Influência dos diluentes na porosidade das resinas</u>	27
2.3.2 <u>Influência do grau de diluição na porosidade das resinas</u>	28
2.4 Resinas de poli(divinilbenzeno)	29
2.5 Funcionalização das resinas de poli(divinilbenzeno) a partir da reação com anidrido maleico	30
2.6 Microesferas poliméricas com propriedades magnéticas	34
2.6.1 <u>Síntese de resinas com propriedades magnéticas por polimerização em suspensão</u>	37
2.6.2 <u>Tratamento do material magnético com ácido oleico</u>	38
3. METODOLOGIA	41
3.1 Materiais	41
3.1.1 <u>Reagentes</u>	41
3.1.2 <u>Equipamentos</u>	42
3.2 Procedimentos	43
3.2.1 <u>Síntese e modificação do material magnético</u>	43
3.2.2 <u>Síntese das resinas por polimerização em suspensão</u>	44
3.2.3 <u>Purificação das resinas</u>	45

3.2.4 <u>Teste para avaliar a lixiviação do material magnético em meio ácido</u>	46
3.2.5 <u>Funcionalização das resinas</u>	47
3.2.6 <u>Ensaio de caracterização</u>	48
3.2.6.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier	48
3.2.6.2 Difração de raios-X	49
3.2.6.3 Magnetometria de amostra vibrante	49
3.2.6.4 Termogravimetria.....	49
3.2.6.5 Microscopia óptica	50
3.2.6.6 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva de raios-X.....	50
3.2.7 <u>Ensaio de adsorção</u>	52
3.2.7.1 Preparo das soluções analíticas	52
3.2.7.2 Condições de análise por espectroscopia no UV-VIS	52
3.2.7.3 Curva analítica.....	53
3.2.7.4 Ensaio cinéticos de adsorção	53
3.2.8 <u>Quantificação de grupos carboxílicos</u>	54
3.2.9 <u>Densidade aparente</u>	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1 Síntese, modificação e caracterização do material magnético e material magnético modificado com ácido oleico	56
4.1.1 <u>Caracterização do material magnético por difração de raios-X</u>	57
4.1.2 <u>Caracterização do material magnético modificado com ácido oleico por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier</u>	60
4.1.3 <u>Caracterização do material magnético modificado com ácido oleico por termogravimetria</u>	61
4.1.4 <u>Análise do material magnético por magnetometria de amostra vibrante</u>	64
4.2 Síntese e caracterização das resinas poliméricas	65

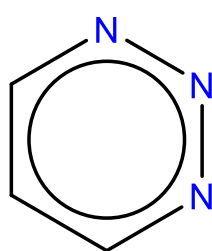
4.2.1 <u>Resinas de poli(divinilbenzeno)</u>	65
4.2.1.1 Microscopia óptica das resinas de poli(divinilbenzeno)	66
4.2.1.2 Caracterização das resinas de poli(divinilbenzeno) por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva de raios-X.....	68
4.2.2 <u>Resinas de poli(divinilbenzeno) contendo material magnético</u>	72
4.2.2.1 Influência da quantidade de material magnético adicionado na síntese das resinas magnéticas sobre o teor de material magnético incorporado.....	73
4.2.2.2 Síntese das resinas magnéticas	74
4.2.2.3 Microscopia óptica das resinas magnéticas	75
4.2.2.4 Caracterização das resinas magnéticas por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva de raios-X.....	76
4.2.2.5 Teste para avaliar a lixiviação do material magnético em meio ácido.....	80
4.2.3 <u>Densidade aparente</u>	81
4.2.4 <u>Caracterização das resinas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier</u>	82
4.2.5 <u>Caracterização das resinas por termogravimetria</u>	84
4.2.6 <u>Funcionalização das resinas</u>	86
4.2.6.1 Modificação das resinas com anidrido maleico	86
4.2.6.2 Hidrólise básica e troca iônica com HCl	88
4.2.6.3 Aspectos gerais das resinas funcionalizadas	91
4.2.6.4 Microscopia óptica das resinas funcionalizadas	93
4.2.6.5 Microscopia eletrônica de varredura das resinas funcionalizadas	94
4.2.6.6 Termogravimetria das resinas funcionalizadas.....	99
4.2.6.7 Análise das resinas magnéticas por magnetometria de amostra vibrante...	101
4.3 Ensaio de Adsorção	103
4.3.1 <u>Curva analítica</u>	103

4.3.2 <u>Cinética de adsorção de atrazina</u>	104
CONCLUSÕES	109
REFERÊNCIAS	111
APÊNDICE - Espectros de FTIR.....	119

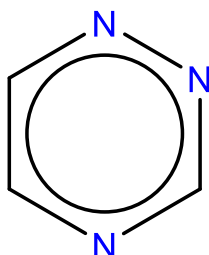
INTRODUÇÃO

As triazinas são uma classe de moléculas compostas por um anel heterocíclico de seis membros contendo três nitrogênios, que substituem a unidade carbono-hidrogênio no anel benzênico. Baseado na posição dos nitrogênios, elas podem possuir três formas isoméricas, sendo elas 1,2,3-triazina (triazina vicinal), 1,2,4-triazina (triazina assimétrica ou isotriazina) e 1,3,5-triazina (simétrica ou s-triazina ou cianidina) (Figura 1) (Kushwaha, 2020). As triazinas e seus derivados são amplamente utilizados na produção de corantes, resinas, agentes sequestradores de sulfeto e herbicidas (Schmidt, 2018).

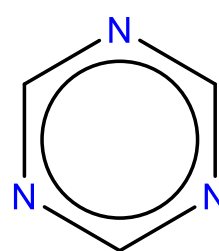
Figura 1 - Representação das moléculas base de triazinas



1,2,3-triazina



1,2,4-triazina

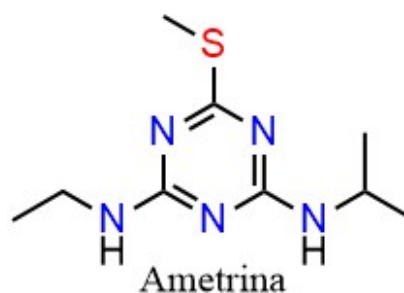
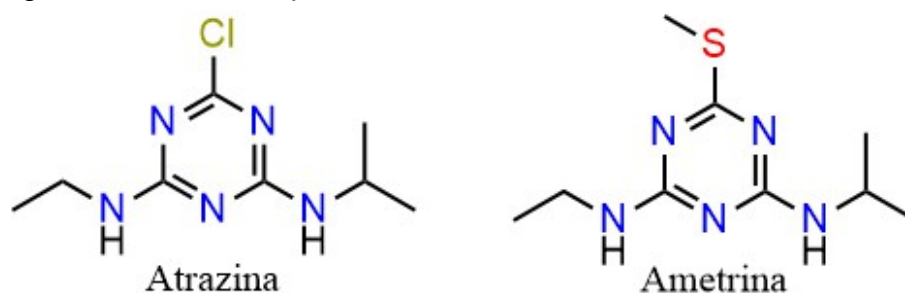


1,3,5-triazina

Fonte: O autor, 2024.

Como herbicidas, esses compostos são largamente utilizados há décadas, chegando a ser o segundo pesticida mais utilizado nos EUA na forma de atrazina e estando entre os dez pesticidas mais utilizados no Brasil, principalmente na forma de atrazina e ametrina (Figura 2) (Brasil, 2016; Brasil, 2018 e United States, 2017). Ainda que possuam alta eficácia, a utilização desses compostos tem sido cada vez mais estudada e questionada nos últimos anos devido aos vários estudos que relacionam compostos dessa classe a vários problemas de saúde em animais e humanos, por exemplo, interferência na síntese hormonal e perturbação das funções reprodutivas em sapos, camundongos, e humanos, além de resultados adversos no nascimento, neurotoxicidade, imunotoxicidade, problemas respiratórios, efeitos na glândula mamária e carcinogenicidade (Gupta, 2017; Hayes, 2010; United States, 2018; Brasil, 2021).

Figura 2 - Estrutura química das moléculas de atrazina e ametrina



Fonte: O autor, 2024.

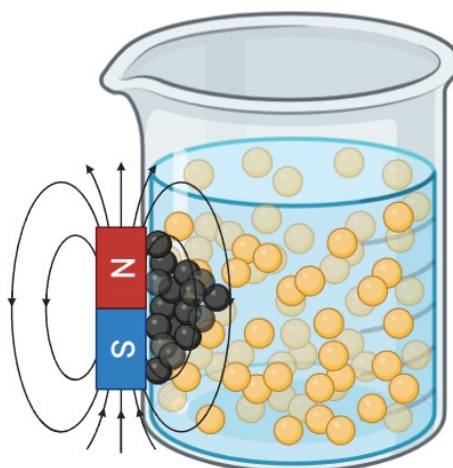
Outro motivo de preocupação é em relação a poluição ambiental, já que essas substâncias, assim como seus metabolitos, se propagam facilmente do solo para águas de superfície e subterrâneas e possuem alta estabilidade química e bioquímica nesses meios, podendo permanecer por anos. A atrazina, por exemplo, é classificada como muito perigosa para o meio ambiente (classe II) no nível de periculosidade ambiental do Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) e deixou de ser utilizada pela união europeia em 2003 (Brasil, 2019; Sass, 2006).

Por esses motivos, o desenvolvimento de materiais capazes de adsorver essas substâncias, tanto como método de purificação quanto para fins analíticos é de extrema importância. O uso de reagentes suportados em polímeros é uma abordagem que tem se mostrado cada vez mais consolidada em situações similares (Aversa, 2014; Marzougui, 2015b; Ronka, 2016a; Ronka, 2016b).

A grande capacidade de modificação dos reagentes suportados em polímeros os torna altamente seletivos e extremamente versáteis. Eles são amplamente utilizados na remoção compostos específicos em meios reacionais e têm a vantagem de serem facilmente removidos do meio reacional por filtração, sem alterar os produtos em reações aquosas ou orgânicas (Eames, 2001; Hodge, 2005; Ley, 2000). Além disso, a possibilidade de magnetização desses reagentes através da incorporação de materiais magnéticos em suas matrizes poliméricas abre espaço para uma nova gama de aplicações em outros ambientes e situações, permitindo que sejam separados de meios complexos, que contenham outros sólidos insolúveis, pela aplicação de um campo magnético (Figura 3) (Aguiar, 2019; Ma, 2015; Qin, 2020). Ademais, a alta área específica, porosidade variável e capacidade

de regeneração do suporte polimérico são- características que ajudam a tornar esses adsorventes altamente eficientes (Bakai, 2014; Gokmen, 2012).

Figura 3 - Representação da separação magnética de resinas magnéticas (preto) em meio contendo outros sólidos insolúveis não magnéticos (amarelo)



Fonte: O autor, 2024.

OBJETIVOS

1.1 Objetivo geral

Esta Dissertação tem o objetivo de sintetizar e funcionalizar resinas magnéticas compostas de poli(divinilbenzeno) (PDVB)/material magnético e avaliar sua utilização no processo de adsorção de herbicidas triazínicos.

1.2 Objetivos específicos

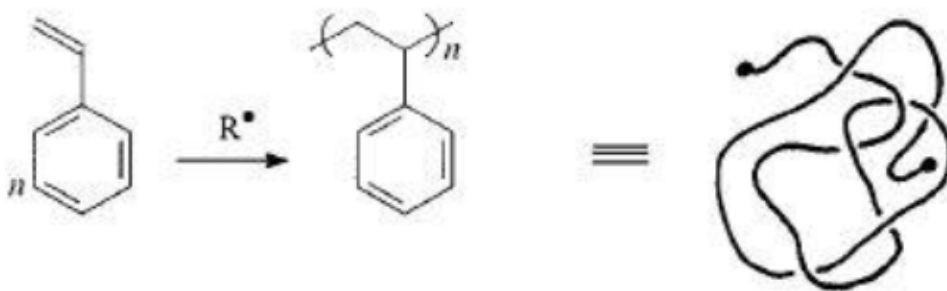
- Avaliar se o material magnético e as resinas magnéticas sintetizadas possuem propriedades superparamagnéticas;
- Investigar a influência da quantidade de material magnético adicionado na síntese das resinas magnéticas sobre o teor de material magnético incorporado;
- Avaliar o efeito do tipo de diluente e grau de diluição na morfologia de resinas com e sem propriedades magnéticas;
- Avaliar se as reações de funcionalização das resinas afetaram a morfologia, resistência térmica e/ou as propriedades magnéticas, no caso das resinas magnéticas;
- Estudar a adsorção de atrazina pelas resinas, comparando resinas com e sem propriedades magnéticas, funcionalização com grupos carboxílicos e morfologia das resinas.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Características físico-químicas gerais das resinas utilizadas como suporte polimérico

As resinas poliméricas possuem diferenças que podem afetar suas características químicas e/ou físicas. Generalizando, as resinas podem ser descritas como uma estrutura complexa formada por polímeros lineares compostos por várias unidades monoméricas. O polímero linear de poliestireno, obtido a partir da polimerização por adição via radical livre do estireno, pode ser usado como exemplo (Figura 4) (Sherrington, 1998).

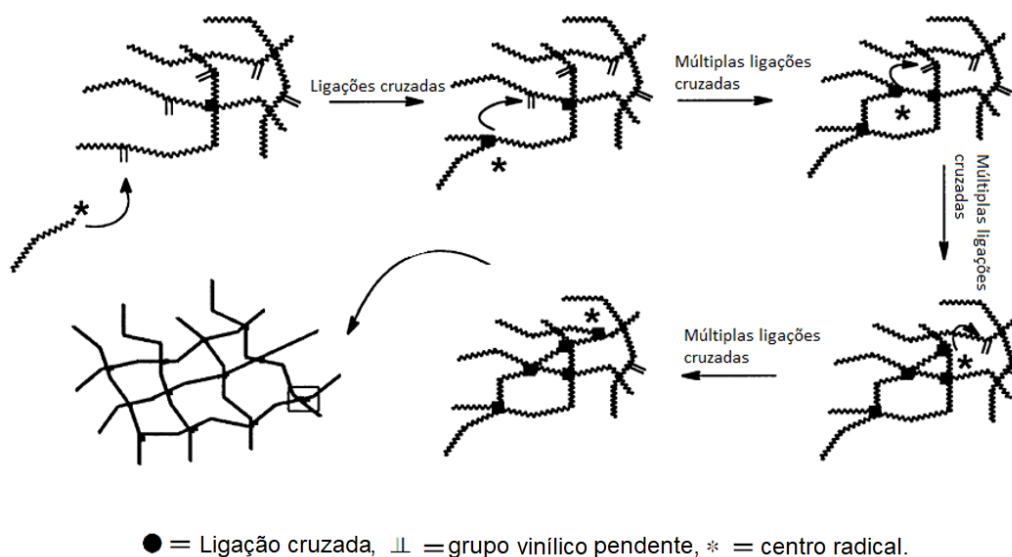
Figura 4 - Polimerização do estireno para formação de um polímero linear



Fonte: Sherrington, 1998.

Essas cadeias poliméricas, por sua vez, podem ser ligadas entre si por monômeros bis/multifuncionais, formando as chamadas ligações cruzadas (*cross-linking*) que dão à estrutura polimérica a forma de uma rede (Figura 5). Em polímeros com baixa densidade de ligações cruzadas, há a tendência de que o polímero possua propriedades elásticas. Por outro lado, em polímeros que possuem alta densidade de ligações cruzadas ocorre um aumento na resistência mecânica devido a maior rigidez da estrutura polimérica, pois suas cadeias estão tão reticuladas que impedem o deslizamento de umas sobre as outras. O aumento na densidade de ligações cruzadas pode tornar um polímero insolúvel e infusível (termorrígido) (Canevarolo, 2006; Mano e Mendes, 1999; Odian, 2004).

Figura 5 - Representação de formação de polímero com cadeia reticulada



Fonte: Adaptado de Okay, 2000.

No geral, as características físicas das resinas (resistência à pressão, resistência mecânica, resistência térmica, comportamento quando em contato com solventes etc.) são determinadas pela sua estrutura. Quanto mais ligações cruzadas houver na estrutura do polímero, maior a sua resistência física. Em relação as características químicas (tipo do grupo funcional capaz de reagir e/ou ser adsorvido pela resina, grupo funcional formado após a clivagem, condições de clivagem etc.), essas são determinadas pelos ligantes, por esse motivo um polímero é muitas vezes modificado pela adição de um comonômero (durante a polimerização), de uma funcionalidade específica ou de um precursor que possa ser facilmente modificado (Marquardt, 2001; Sherrington, 1998).

2.2 Resinas poliméricas porosas

As resinas poliméricas porosas são classificadas quanto ao tamanho de seus poros, sendo divididas em macroporosas (>50 nm), mesoporosas (50-2 nm) e microporosas (<2 nm). Existem duas principais características que as diferenciam das resinas do tipo gel (resinas não porosas), a sua estrutura permanentemente porosa e o alto grau de ligações cruzadas em suas cadeias poliméricas (Gokmen, 2012).

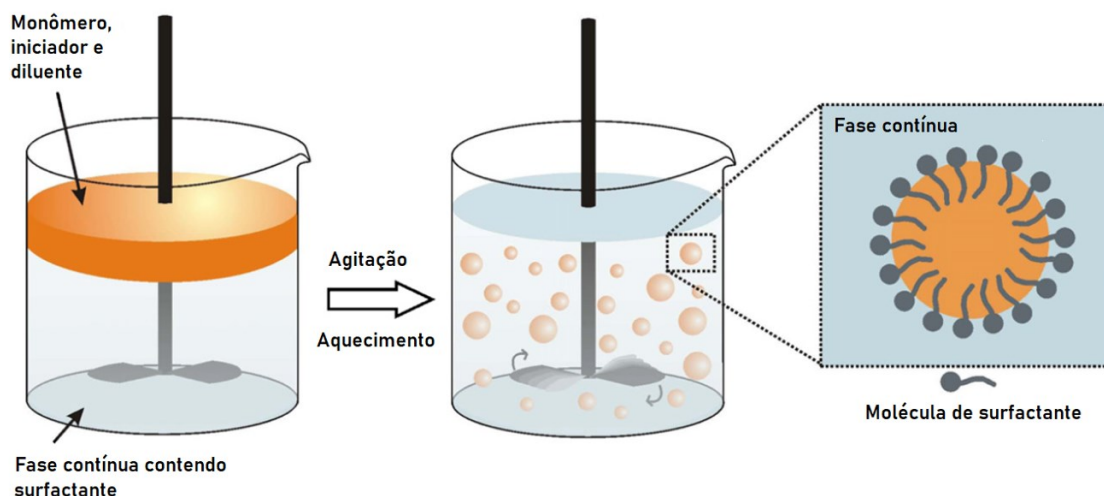
A estrutura altamente reticulada dessas resinas lhes oferece uma alta rigidez física e, consequentemente, uma capacidade de estabilizar poros formados durante a polimerização. Além da alta estabilidade de seus poros, a alta resistência física torna essas resinas resistentes à compressão possibilitando sua utilização em colunas empacotadas, uma vez que seus poros permanentes praticamente não sofrem alteração na presença de solventes. Resinas desse tipo possuem grande área específica em seu estado seco, diferente de resinas do tipo gel, além de não precisarem da presença de um bom solvente para permitir o acesso das moléculas ao seu interior, pois possuem uma estrutura porosa permanente, podendo ser aplicadas nos mais diversos meios reacionais. Já o tamanho de partícula, dispersão de tamanho, natureza química e capacidade de funcionalização são características importantes que as resinas porosas compartilham com as resinas do tipo gel (Gokmen, 2012; Marquardt, 2001; Sherrington, 1998).

Devido às suas características, esse tipo de resina tem como uma de suas principais aplicações o tratamento de efluentes (Macharia, 2024; Suteu, 2013).

2.3 Polimerização em suspensão

A forma das partículas de resina no uso como suporte polimérico é de grande importância na maioria das aplicações, além do fato de que partículas irregulares têm uma probabilidade muito maior de sofrer danos por atrito mecânico. Para a produção desse tipo de resina, a técnica de polimerização em suspensão é amplamente empregada, pois permite a obtenção de partículas com boa esfericidade, bom controle de tamanho de partícula, boa reprodutibilidade e rapidez na produção desses materiais em diferentes escalas. A polimerização em suspensão combina as vantagens das técnicas de polimerização em massa e emulsão, superando algumas de suas desvantagens. Por exemplo, na polimerização em suspensão há uma maior facilidade na remoção completa de resíduos dos componentes do meio reacional, que é um dos problemas da técnica de emulsão, além de melhorar o controle de temperatura e uniformidade no tamanho de partícula, que são grandes limitações da polimerização em massa (Mano, 1999; Zhu, 2012). A Figura 6 mostra uma representação de polimerização em suspensão.

Figura 6 - Representação de polimerização em suspensão



Fonte: Gokmen, 2012.

A polimerização em suspensão envolve a dispersão de monômeros em uma fase contínua que facilita a agitação e auxilia na transferência de calor durante a reação. A reação é iniciada por um iniciador solúvel na fase dispersa. Um estabilizador de suspensão solúvel na fase contínua também está presente com função de reduzir a tensão interfacial entre a fase contínua e a fase dispersa, além de ajudar na dispersão das gotas formadas (Mano, 1999; Gokmen, 2012; Zhu, 2012).

A fase dispersa, composta pelo(s) monômero(s), diluente(s) e iniciador, também é conhecida como fase orgânica, enquanto a fase contínua, geralmente, composta por água e agente de suspensão/estabilizador/surfactante é normalmente chamada de fase aquosa. A adição de um sal à fase aquosa muitas vezes é feita com intuito de diminuir a solubilidade dos monômeros em água (efeito *salting-out*). Existe ainda a possibilidade da dispersão de monômeros solúveis em água em uma fase contínua constituída de solvente orgânico, esses casos são conhecidos como polimerizações heterogêneas inversas na qual está inclusa a polimerização em suspensão inversa (Gokman, 2012; Machado, 2007).

Inicialmente a fase orgânica é dispersa na fase aquosa a uma velocidade de agitação constante, formando gotas monoméricas. A reação é, então, iniciada pela decomposição do iniciador, geralmente, através de aquecimento e cada gota se comporta como uma microrreator. Nesse momento a polimerização se trata de um

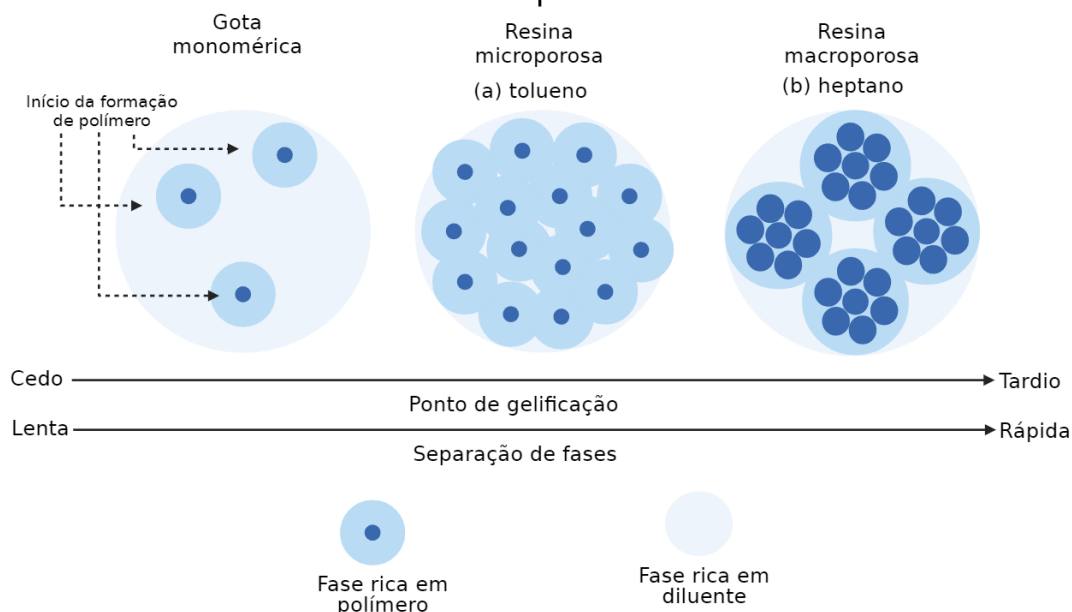
sistema líquido/líquido. Com a conversão dos monômeros em polímeros, há um aumento na viscosidade dessas gotículas dispersas, que são estabilizadas por um agente estabilizante. Nessa fase, a velocidade de agitação, a natureza e concentração do agente estabilizante, a viscosidade das fases e outros fatores definem um equilíbrio entre a coalescência e a quebra das gotículas, que definirá o tamanho e a dispersão de tamanho das microesferas finais. À medida que as moléculas restantes de monômero reagem, aumentando a cadeia do polímero formado, as pequenas esferas viscosas começam a se solidificar, se transformando em pequenas esferas poliméricas suspensas, que podem ser separadas do meio reacional por filtração (Gokmen, 2012; Okay, 2000; Sherrington, 1998; Zhu, 2012).

2.3.1 Influência dos diluentes na porosidade das resinas

A capacidade de solvatação do diluente utilizado durante a polimerização afetará diretamente as características morfológicas da resina resultante. De modo geral, um solvente com boa capacidade de solvatação é caracterizado pela proximidade do seu parâmetro de solubilidade de Hildebrand com o do polímero produzido. Quando diluentes com boa capacidade de solvatação são utilizados, as cadeias poliméricas são inchadas, mantendo-se solvatadas por mais tempo, atingindo um estado de gelificação homogênea. As ligações cruzadas continuam a se formar até o ponto onde há a precipitação do polímero com as cadeias em um estado expandido, resultando em uma estrutura com poros de baixo volume (Figura 7 (a)).

Por outro lado, se um diluente pouco solvatante é utilizado, há uma separação mais rápida de fases, uma vez que as cadeias poliméricas não são solvatadas. A precipitação do polímero ocorre na forma de pequenos núcleos que se ligam a outros núcleos através das ligações cruzadas, gerando aglomerados. O diluente, que não é capaz de solvatar as cadeias poliméricas geradas, se acomoda nos espaços entre estes aglomerados, e sua saída ao final da síntese produz resinas com altos volumes de poros (Figura 7 (b)) (Hao, 2009; Okay, 2000).

Figura 7 – Representação da formação de (a) resina microporosa e (b) resina macroporosa



Diluentes com alta capacidade de solvatação tendem a produzir resinas conhecidas como microporosas, que são resinas que possuem baixos volumes de poros e altas áreas específicas em seu estado seco. Em contrapartida, diluentes com menor poder de solvatação ou diluentes não solvatantes possuem maior propensão à produção de resinas com altos volumes de poros e menores áreas específicas, conhecidas como resinas macroporosas (Gokmen, 2012; Sherrington, 1998).

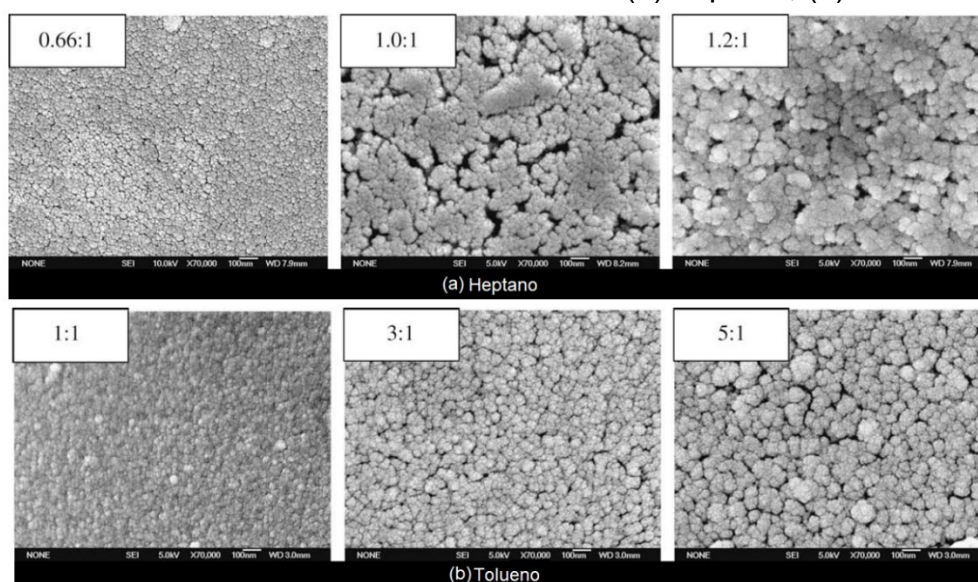
No estudo realizado por Hao e colaboradores (2008), utilizando diferentes diluentes na síntese de PDVB, foi observado que a utilização de tolueno levou a produção de microesferas com diâmetro de poros menor, porém com área específica consideravelmente maior quando comparado com a resinas sintetizadas com heptano no mesmo grau de diluição.

2.3.2 Influência do grau de diluição na porosidade das resinas

Outro fator importante no controle da porosidade é o grau de diluição dos monômeros no diluente. Por exemplo, maior diluição dos monômeros em relação ao diluente resulta em resinas mais porosas, como observado na formação de

microesferas de poli(estireno-co-divinilbenzeno) na presença de n-heptano (diluyente não solvatante) via polimerização em suspensão (Rabelo, 1993). Um comportamento similar foi descrito por Hao *et al.* (2009) ao avaliar a influência do grau de diluição de heptano e tolueno na polimerização de PDVB. Ao variar o grau de diluição dos diluentes, foi observado que em ambos os casos houve um aumento da rugosidade das microesferas ao observa-las por SEM, indicando que o aumento no grau de diluição resulta em resinas com diâmetro de poros aparentemente maior (Figura 8).

Figura 8 – Micrografias de SEM de resina de PDVB sintetizadas com diferentes razões de massa de diluyente/monômero: (a) heptano; (b) tolueno



Fonte: Hao, 2009.

2.4 Resinas de poli(divinilbenzeno)

Existem três motivos principais para a utilização de resinas de PDVB como suporte polimérico. Primeiramente, devido a utilização do monômero divinilbenzeno (DVB), que possui funcionalidade maior que dois, as resinas de PDVB são altamente reticuladas possibilitando a obtenção de resinas permanentemente porosas com altas áreas específicas. Além disso a utilização do DVB permite a realização das reações de pós-reticulação (*hypercrosslinking*), que permite a obtenção de resinas com área específica ainda maiores (Huang, 2017; Ma, 2015; Zhang, 2013). Em

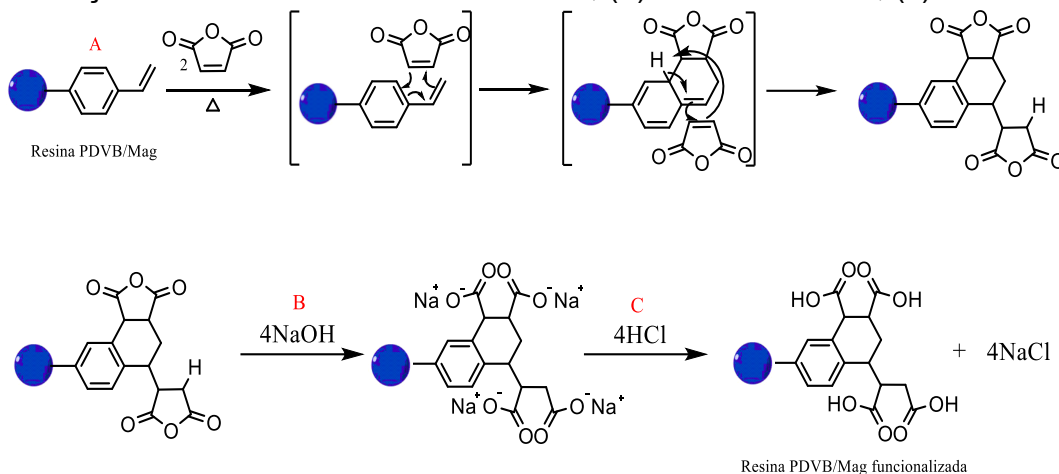
segundo lugar, a presença do anel benzênico na matriz polimérica concede às resinas de PDVB a capacidade de adsorver diversos grupos de compostos aromáticos, graças às interações π - π entre resina e adsorbato. Apesar de existirem outras resinas com essa capacidade, alguns trabalhos já demonstraram uma maior eficiência de resinas de PDVB quando comparadas com resinas similares na adsorção de óleo, tolueno e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) em meio aquoso (Pinto, 2022; Qin, 2020; Silva, 2015; Silva, 2019). Por último, as resinas de PDVB contêm em sua superfície uma grande quantidade de grupos vinílicos residuais. Esses grupos são bastante utilizados na modificação das resinas para obtenção de polímeros grafitizados ou para funcionalização das resinas com grupos específicos através de reações em clique (Durmaz, 2011; Goldmann, 2009; Karagoz, 2009; Kica, 2014; Ronka, 2014; Wang, 2011). Por esses e outros motivos, as resinas de PDVB têm encontrado aplicações em variadas áreas. A purificação de compostos aromáticos em amostras vegetais, a síntese de resinas catalisadoras em reações para produção de biodiesel, e o uso como suporte polimérico na captura de SO_2 e no tratamento de rejeitos radioativos são alguns exemplos que servem para mostrar a versatilidade desse material (Lan, 2021; Oliveira, 2018; Reis, 2009; Zhang, 2009).

2.5 Funcionalização das resinas de poli(divinilbenzeno) a partir da reação com anidrido maleico

Por serem ricas em grupos vinílicos residuais em sua superfície, as resinas de PDVB são excelentes para serem funcionalizadas a partir da reação de cicloadição de Diels-Alder. É uma reação relativamente simples, que não necessita da adição de iniciadores ou catalisadores, na qual os grupos vinilbenzeno da resina podem reagir como dienos ou dienófilos com anidridos cíclicos, imidas, heterocíclicos, acilas ou haletos de alquila para a formação de uma resina funcionalizada. A síntese de uma resina adsorvente de grupos triazina pode ser feita a partir da modificação da resina contendo grupos vinilbenzeno (dieno) com anidrido maleico (dienófilo) (Kica, 2014; Ronka, 2014). Foi observado que ao fazer a reação em excesso de anidrido maleico, há a incorporação de mais de um mol de anidrido maleico para cada mol de grupo vinílico inicial na resina. Após a modificação da resina com anidrido maleico, é realizada uma hidrólise básica seguida de uma troca iônica com HCl para a

produção de grupos carboxílicos (Figura 9) (Kica, 2014; Ronka, 2014; Stranix, 1997a; Stranix, 1997b).

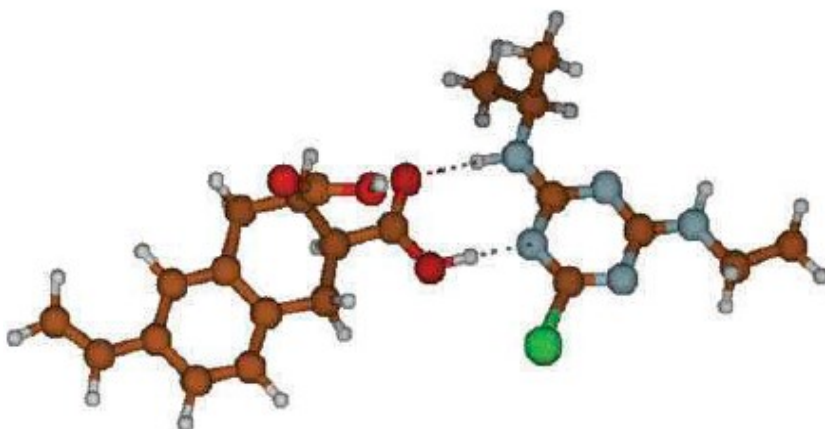
Figura 9 - Representação das reações para funcionalização das resinas de PDVB com grupos carboxílicos: (a) Mecanismo proposto por Stranix (1997a e 1997b) para modificação do PDVB com anidrido maleico; (b) hidrólise básica; (c) troca iônica



Fonte: Adaptado de Kica (2014) e Stranix (1997a e 1997b).

Os grupos carboxílicos, agora presentes na superfície da resina, são capazes de interagir com os grupos amina presentes na estrutura dos herbicidas triazínicos formando ligações de hidrogênio, adsorvendo essas moléculas. Além disso, os grupos carboxílicos estão dispostos em um arranjo característico onde são capazes de formar interações direcionais específicas, formando complexos com as moléculas de adsorbato, o que pode aumentar a capacidade de adsorção e seletividade da resina (Figura 10).

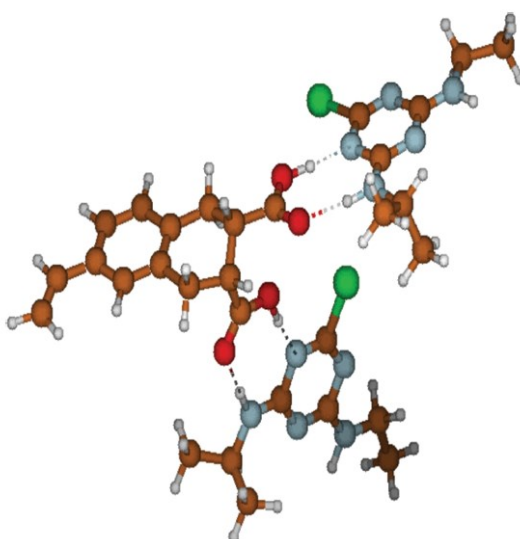
Figura 10 - Complexo formado entre resina modificada e molécula de atrazina, representação dos átomos: carbono (marrom), hidrogênio (branco), nitrogênio (azul), oxigênio (vermelho) e cloro (verde).



Fonte: Kica, 2014.

Há ainda a possibilidade de adsorção de duas moléculas de triazinas de maneira simultânea através de interações com os dois grupos carboxílicos inseridos, para cada molécula de anidrido maleico, sem que ocorra estereoidimpedimento (Figura 11) (Kica, 2014; Ronka, 2014; Ronka, 2016a; Ronka, 2016b).

Figura 11 - Complexo formado entre resina modificada e duas moléculas de atrazina, representação dos átomos: carbono (marrom), hidrogênio (branco), nitrogênio (azul), oxigênio (vermelho) e cloro (verde).



Fonte: Kica, 2014.

Foram também realizados estudos comparando a adsorção de triazinas em resinas contendo grupos carboxílicos na forma ácida e na forma de sal de sódio. Nos adsorventes contendo grupos ácidos, há a possibilidade de formação de duas ligações de hidrogênio, uma entre o hidrogênio da hidroxila do grupo carboxílico e o nitrogênio contendo um par eletrônico do anel triazínico (O-H---N) e outra entre o hidrogênio do grupo amina e o átomo de oxigênio da carbonila (O---H-N). Por outro lado, as resinas de PDVB contendo grupos carboxílicos na forma de sal de sódio são incapazes de formar a ligação de hidrogênio entre o hidrogênio da hidroxila do grupo carboxílico e o nitrogênio contendo par de elétrons livres, realizando apenas uma ligação de hidrogênio com o adsorbato. O efeito na diminuição de interações específicas entre adsorvente e adsorbato foi percebido na adsorção de moléculas de atrazina e terbutilazina, diminuindo a eficiência da resina. Também foi notado que em moléculas com maior estereoiimpedimento, como a propazina, esse efeito é menos proeminente já que o próprio estereoiimpedimento impede a formação de interações direcionais específicas (Kica, 2014).

Resinas modificadas com anidrido maleico têm sido utilizadas com sucesso na adsorção de diversas triazinas e seus metabolitos, tanto em colunas de leito fixo quanto em batelada. Resinas regeneradas utilizando etanol como eluente no processo de dessorção foram reutilizadas sem apresentar decréscimo significativo em suas capacidades de adsorção (Ronka, 2014; Ronka, 2016a; Ronka, 2016b; Ronka, 2021). É importante ressaltar que essas resinas mencionadas anteriormente são resinas sem propriedade magnéticas.

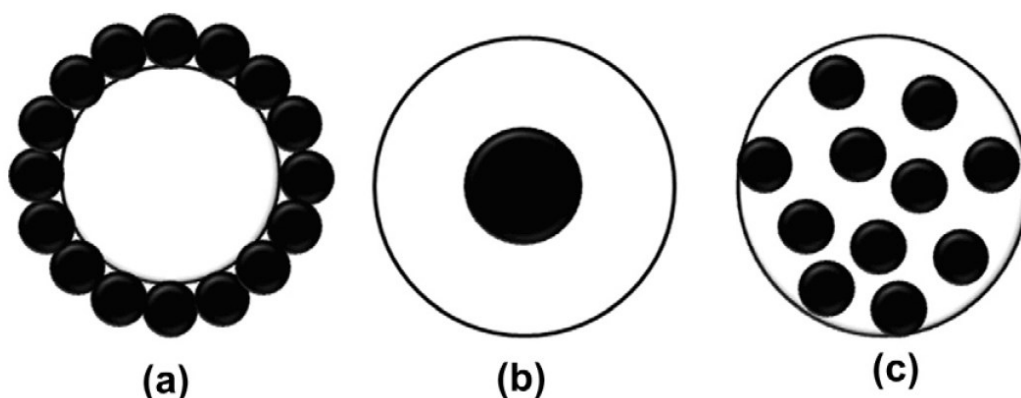
A produção de resinas análogas contendo propriedades magnéticas poderia permitir a aplicação desses materiais para a adsorção de triazinas com alta seletividade em ambientes aquáticos ou em amostras de água contendo sólidos insolúveis, como areia, cascalho, rochas etc. Tal modificação resultaria na diminuição no tempo de separação, facilitação na recuperação das resinas, alta escalabilidade e possibilidade de automação do processo, eliminando a necessidade de pré tratamentos como centrifugação e filtração.

2.6 Microesferas poliméricas com propriedades magnéticas

Resinas magnéticas são produzidas através da incorporação de materiais magnéticos ou superparamagnéticos, como magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ferro metálico, ferritas de cobalto, entre outros, em matrizes poliméricas, podendo ser dispersos em seu interior ou superfície (Castanharo, 2015; Mendes, 2022; Pastukhov, 2021; Urian, 2021).

De maneira geral, as resinas poliméricas magnéticas apresentam três morfologias distintas. Na primeira, existe uma estrutura casca-núcleo, na qual o material magnético se encontra na parte exterior (casca) da microesfera (Figura 12 (a)). Na segunda, há uma estrutura semelhante, mas com o material magnético localizando-se no interior (núcleo) da microesfera (Figura 12 (b)). O material magnético pode ainda estar uniformemente distribuído pela matriz polimérica (Figura 12 (c)) (Philippova, 2011).

Figura 12 – Representação de diferentes morfologias possíveis para resinas poliméricas com propriedades magnéticas: (a) núcleo polimérica com casca magnética; (b) núcleo magnético com casca polimérica; (c) partículas magnéticas homogeneamente distribuídas pela microesfera



Fonte: Philippova, 2011.

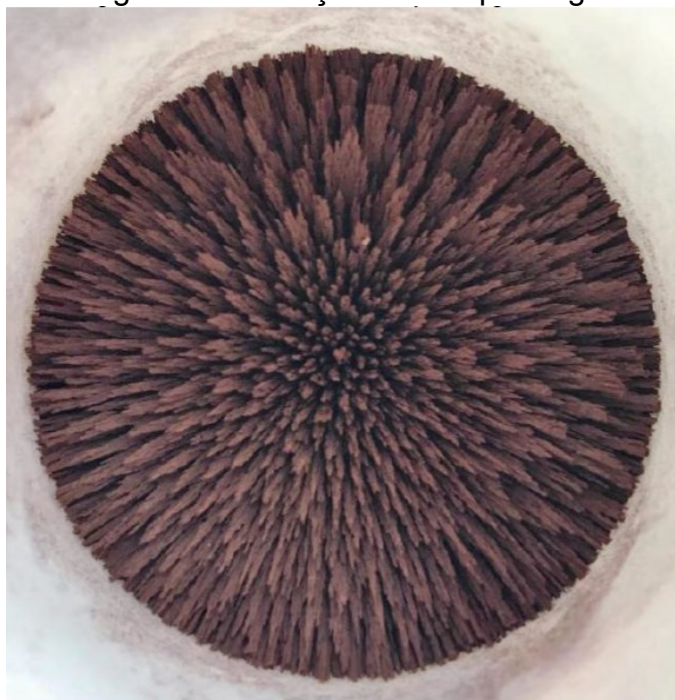
Apesar do poli(estireno-co-divinilbenzeno) (Marinho, 2018) ser a matriz polimérica mais utilizada para a produção de resinas com propriedades magnéticas, a imensa maioria das resinas poliméricas, produzidas com polímeros naturais ou

sintéticos, permite a incorporação de materiais magnéticos. Entre elas estão quitosana (Lan, 2023), poli(estireno-co-2-hidroxietilmetacrilato) (Wang, 2013), poli(cloreto de vinilbenzila) (Costa, 2019), poli(metacrilado de glicidila-co-trimetacrilado de trimetilolpropano) (Jia, 2019), poli(estireno-co-divinilbenzeno-co-ácido metacrílico) (Kong, 2008), poli(metacrilato de glicidila-co-divinilbenzeno) (Queiroz, 2011), Poli(metacrilato de metila-co-divinilbenzeno) (Costa, 2012) e poli(divinilbenzeno) (Choi, 2019; Ma, 2015).

Além de sua aplicação na área da química, resinas poliméricas magnetizadas têm desempenhado um importante papel na indústria de biotecnologia e medicina, como por exemplo em imagens de ressonância magnética, isolamento de DNA e RNA, biossensores, entrega de genes e drogas e tratamento de tumores por hipertermia (Philippova, 2011; Rodriguez, 2014; Xiao, 2023). Outras áreas de interesse para o uso desse tipo de material incluem o tratamento de água, solo e purificação de resíduos. Isso se deve à facilidade de uso, alta escalabilidade, possibilidade de automação e rapidez de separação do meio reacional por meio da aplicação de campos magnéticos (Marzougui, 2015a; Qin, 2020; Yu, 2013; Zhang, 2013; Zhou, 2012). Além disso, permite a separação de partículas magnéticas em meios contendo outros sólidos insolúveis (não magnéticos), dispensando a utilização de filtração ou centrifugação (Horak, 2007; Leun, 2000; Pastukhov, 2021).

As nanopartículas de magnetita e maghemita são as mais utilizadas na síntese de resinas magnetizadas e possuem as vantagens de não serem tóxicas aos humanos, possuírem uma alta área específica e serem biocompatíveis. Por essas razões, também são amplamente utilizadas na área de biomedicina. Essas nanopartículas exibem um fenômeno conhecido como superparamagnetismo, o que significa que o material só deve possuir magnetismo enquanto lhe é aplicado um campo magnético externo (Figura 13). Após a retirada desse campo magnético, o magnetismo do material deve cessar, impedindo que o material se mantenha aglomerado, dificultando sua recuperação para reuso (Chen, 2013; Mendes, 2019; Mohammadi, 2021; Souza Jr., 2014).

Figura 13 - Maghemita sob ação de campo magnético externo



Fonte: Mendes, 2019.

Um dos métodos mais utilizados na síntese desses materiais magnéticos é a coprecipitação. Esse método consiste na dissolução de sais de ferro, resultando em uma solução com uma proporção definida de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . Posteriormente é adicionada uma base, geralmente hidróxido de amônio, que provoca a precipitação desses íons na forma de óxidos de ferro. Por meio desse processo, pode-se obter nanopartículas de maghemita e/ou magnetita com altos valores de magnetização de saturação (M_s), além de baixa coercividade (H_c) e magnetização remanescente (M_R), características das partículas com propriedades superparamagnéticas (Castanharo, 2015; Lai, 2017; Mohammadi, 2021; Nkurikiyimfura, 2020).

Através da síntese por coprecipitação Lai e colaboradores (2017) foram capazes de sintetizar nanopartículas de magnetita com valores de (M_s) 80,2 emu/g, (H_c) 1,8 emu/g e (M_R) 14,7 Oe. Já Nkurikiyimfura e colaboradores (2020), ao estudar a dependência da temperatura na síntese de magnetita por coprecipitação, obtiveram na temperatura de 300K, um valor de magnetização de saturação um pouco inferior (65,5 emu/g), porém com coercividade e magnetização remanescente próximos de zero.

2.6.1 Síntese de resinas com propriedades magnéticas por polimerização em suspensão

Há uma grande variedade de métodos para a produção de resinas poliméricas com propriedades magnéticas, cuja escolha depende das propriedades desejadas e aplicações do produto final. Dentre as técnicas empregadas, a polimerização em suspensão é uma das mais utilizadas devido às suas vantagens, que incluem facilidade de separação do material polimérico, dissipação de calor, controle de temperatura e baixos níveis de impureza (Aguilar, 2019; Castanharo, 2012; Costa, 2019; Liu, 2012; Queiroz, 2011).

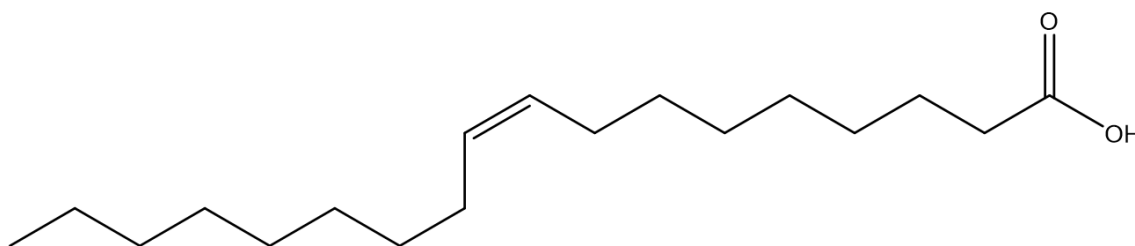
Normalmente, o material magnético é adicionado à fase orgânica juntamente com os monômeros, diluentes e iniciador em uma etapa conhecida como pré polimerização (polimerização em massa). Essa etapa tem o objetivo de otimizar a dispersão das partículas magnéticas na fase orgânica, possibilitando uma incorporação mais eficiente do material magnético na estrutura final da resina. Após a pré-polimerização, a fase aquosa, contendo um estabilizante, é adicionada à mistura reacional sob agitação, resultando na dispersão da fase orgânica, contendo o material magnético, na forma de gotículas suspensas. A polimerização inicia-se por meio do mecanismo de radical livre e prossegue de forma convencional, gerando microesferas com material magnético incorporado em sua matriz polimérica. Essas microesferas são capazes de responder à campos magnéticos externos. Em casos nos quais são utilizados monômeros que possuam baixa polaridade, como o DVB, há uma tendência do material magnético de se separar da fase orgânica durante a polimerização. Nesses casos, o pré-tratamento do material magnético com um composto lipofílico antes da polimerização pode melhorar sua incorporação no polímero (Castanharo, 2015; Costa, 2019; Wang, 2012).

No trabalho desenvolvido por Costa *et al.* (2019), material magnético modificado com ácido oleico foi empregado na síntese de microesferas com propriedades superparamagnéticas, utilizando a técnica de polimerização em suspensão. As resinas à base de poliestireno clorometilado apresentaram alto valor de M_s (24.3 emu/g) e foram separadas do meio reacional, utilizando um ímã, após sua utilização na adsorção de ácido para-aminobenzoico.

2.6.2 Tratamento do material magnético com ácido oleico

Devido à natureza hidrofílica das partículas de material magnético, ao se utilizar monômeros hidrofóbicos durante a polimerização, muitas vezes é realizada uma modificação na superfície das partículas magnéticas para que se tornem hidrofóbicas, melhorando assim a compatibilidade entre elas. O ácido oleico é um ácido graxo insaturado (Figura 14) que possui uma alta afinidade à superfície de óxidos de ferro, graças ao grupo carboxílico, capaz de se ligar aos íons metálicos superficiais contidos nesses materiais. Sua eficiência, aliada ao baixo custo e a simplicidade da sua utilização, tornam o ácido oleico a substância mais utilizada na modificação de materiais magnéticos como magnetita e maghemita (Lobato, 2017; Wang, 2012; Zhang, 2006).

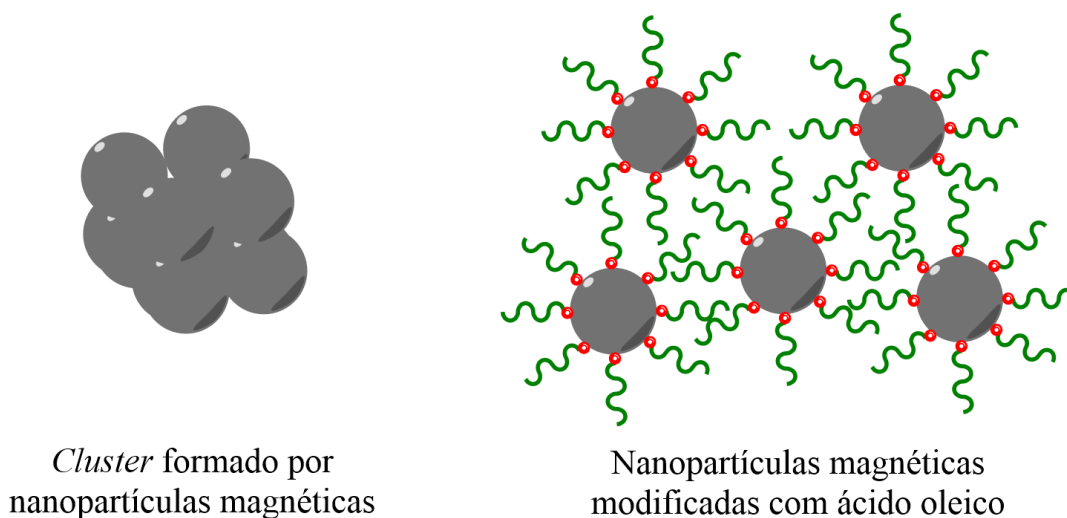
Figura 14 – Estrutura química do ácido oleico (C₁₈H₃₄O₂)



Fonte: O autor, 2024.

Além de melhorar a natureza lipofílica das nanopartículas magnéticas devido à sua extensa cadeia carbônica, a modificação com ácido oleico oferece uma melhora na estabilidade química das partículas magnéticas, evitando oxidação e diminuindo a lixiviação em meios ácidos. Essa modificação também é capaz de criar um impedimento na aproximação de outras partículas magnéticas, evitando aglomerações e a possível formação de *clusters* (Figura 15). A formação de *clusters* é indesejável porque pode fazer com que as partículas percam suas características superparamagnéticas (Lai, 2017; Queiroz, 2011).

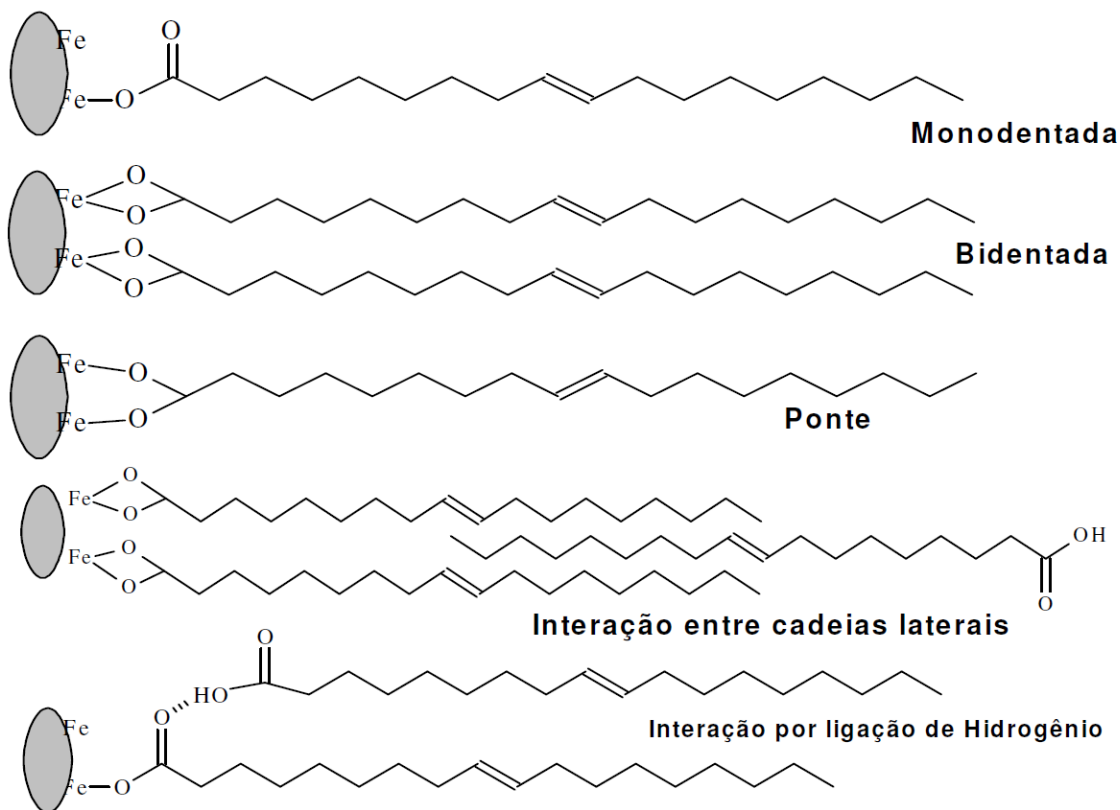
Figura 15 – Representação de nanopartículas magnéticas não modificadas e modificadas com ácido oleico



Fonte: O autor, 2024.

A adsorção química do ácido oleico na superfície das partículas magnéticas pode ocorrer de forma monodentada, bidentada ou em ponte. Além disso, há a possibilidade da formação de outras camadas de adsorção física devido à interação de forças de Van der Waals entre as cadeias carbônicas ou ligações de hidrogênio entre moléculas de ácido oleico livre e moléculas quimissorvidas, como pode ser observado na Figura 16 (Viali, 2009).

Figura 16 - Representação dos possíveis modos de coordenação do oleato aos íons de ferro na superfície das partículas de óxido de ferro



Fonte: Vialli, 2009.

METODOLOGIA

3.1 Materiais

3.1.1 Reagentes

Acetona P.A - Vetec Química fina LTDA. Grau de pureza: P.A., usado como recebido.

Ácido acético – MERCK KGaA. Grau de pureza: P.A. (100%), usado como recebido.

Ácido clorídrico - Sigma-Aldrich Corporation. Grau de pureza: 37%, usado como recebido.

Ácido oleico – B Herzog produtos químicos. Grau de pureza: P.A., usado como recebido.

Anidrido maleico - Sigma-Aldrich Corporation. Grau de pureza: 95%, usado como recebido.

Atrazina - Sigma-Aldrich Corporation. Padrão analítico, usado como recebido.

2,2' – Azo-bis-isobutironitrila (AIBN) – Usado após purificação por recristalização.

Cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) - Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda. Grau de pureza: P.A., usado como recebido.

Cloreto de sódio (NaCl) – Comércio e indústria FARMOS Ltda, usado como recebido.

Divinilbenzeno (DVB) 55% - Cedido pela Nitriflex Indústria e comércio Ltda., Grau de pureza: Comercial, usado como recebido.

Divinilbenzeno (DVB) 80% - Sigma-Aldrich Corporation. Grau de pureza: Técnico, usado como recebido.

Etanol – Êxodo Científica. Grau de pureza: Comercial (96-100%), usado como recebido.

n-Heptano - Sigma-Aldrich Corporation. Grau de pureza: 99%, usado como recebido.

Hidróxido de amônio - Vetec Química fina Ltda. Grau de pureza: P.A. (30 – 32%), usado como recebido.

Hidróxido de sódio (NaOH) – Vetec Química fina Ltda. Grau de pureza: P.A., usado como recebido.

Metanol - Sigma-Aldrich Corporation. Grau de pureza: 99.8%, usado como recebido.

Poli(álcool vinílico) (PVA) – Kuraray Co. Ltd., Grau de hidrólise: 87%, usado como recebido.

Sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeO}_4\text{S} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) - Sigma-Aldrich Corporation. Grau de pureza: >99%, usado como recebido.

Tolueno - Sigma-Aldrich Corporation. Grau de pureza: > 99,5%, usado como recebido.

3.1.2 Equipamentos

Agitador mecânico – IKA, modelo RW 20.

Analizador termogravimétrico – TA instruments Q50.

Analizador XRD – Bruker, modelo D8 advance.

Balança analítica digital – Shimadzu, modelo AY220.

Banho com agitação – J.P Selecta, modelo Unitronic OR.

Banho termostatizado – HUBER MPC.

Espectrômetro por Transformada de Fourier da região do Infravermelho – PerkinElmer Frontier FT-IR.

Espectrofotômetro UV-VIS – HACH, modelo DR5000.

Estufa – Icamo, modelo 3.

Manta de aquecimento – Fisatom, modelo 52.

Magnetômetro de Amostra Vibrante – Modelo MicroSense EZ9.

Metalizador – Denton vacuum desk V.

Microscópio eletrônico de Varredura – Microscópio JEOL modelo JSM 6510 LV equipado com Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS).

Microscópio óptico – Nikon eclipse E200, lente Nikon E Plan 4x/0.10 (OFN20 WD 30).

Placa de aquecimento com agitação magnética – IKA C-MAG, modelo HS 7.

3.2 Procedimentos

3.2.1 Síntese e modificação do material magnético

A síntese do material magnético foi realizada pelo método de coprecipitação por hidrólise alcalina seguida de sua modificação com ácido oleico. Inicialmente, foram adicionados 13,5g de cloreto férrico (FeCl_3) e 7g de sulfato ferroso (FeSO_4) em dois béqueres separados. Adicionou-se em cada béquer 25 mL de água deionizada para dissolução dos sais. Em seguida, as soluções foram misturadas em um balão com auxílio de agitação mecânica (350 rpm) em atmosfera de nitrogênio e temperatura ambiente. Gotejou-se à mistura 65 mL de solução 30% de hidróxido de amônio (NH_4OH). Após a adição, a temperatura foi elevada para 70 °C e mantida por 1h. Depois dessa etapa, o precipitado obtido foi filtrado a vácuo e lavado diversas vezes com água deionizada até pH neutro e então foram adicionadas 2 gotas de HCl. Em seguida, adicionou-se 5 mL de ácido oleico ao material magnético obtido, sob agitação magnética branda a uma temperatura de 80 °C por 30 minutos. Ao fim do tratamento com ácido oleico a mistura foi filtrada a vácuo e lavada com etanol diversas vezes para retirar o excesso de ácido oleico. O material obtido foi deixado por cerca de 20 minutos na capela aguardando a evaporação do excesso de etanol e então, o material magnético tratado foi utilizado na forma de lama na síntese das resinas magnéticas. É importante mencionar que o material magnético não foi seco antes de sua utilização, a fim de evitar a formação de aglomerações (*clusters*), que poderiam dificultar sua incorporação na matriz polimérica durante a polimerização e também resultar na perda de suas propriedades superparamagnéticas. Dessa forma,

é esperado que o material magnético em lama possa conter água e/ou etanol, adsorvidos durante a síntese e a lavagem do mesmo (Castanharo, 2015).

3.2.2 Síntese das resinas por polimerização em suspensão

As resinas de poli(divinilbenzeno) foram sintetizadas pela técnica de polimerização em suspensão. A razão de fase aquosa/fase orgânica foi mantida 4:1. O processo inicia-se com a dissolução do iniciador térmico (AIBN) (1,7% mol/mol DVB) no monômero (DVB), seguida da adição do diluente (n-heptano ou tolueno) em um balão de fundo redondo de três vias (fase orgânica). Em seguida, a fase contínua, contendo água deionizada, NaCl (5% p/v da fase contínua) e uma solução do agente estabilizante poli(álcool vinílico) (PVA) (0,5% p/v da fase contínua) previamente preparada, foi lentamente adicionada ao balão sob agitação mecânica (325 rpm) e foi feita uma purga com nitrogênio durante 10 minutos. Após a purga o sistema foi fechado e aquecido com um banho termostatizado a 70 °C, iniciando assim a polimerização com duração de 24h. O sistema utilizado para a polimerização pode ser observado na Figura 17.

Figura 17 - Sistema utilizado na síntese das resinas poliméricas



Fonte: O autor, 2024.

Na síntese de resinas magnéticas, há a necessidade de uma etapa adicional antes da adição da fase contínua à fase orgânica, chamada de pré-polymerização (polimerização em massa), onde o material magnético tratado com ácido oleico foi misturado à fase orgânica, sob agitação mecânica e aquecimento de 50 °C por 30 minutos. (Castanharo, 2015).

As resinas foram nomeadas como PDVB (resinas não magnéticas) e RM (Resinas magnéticas). A última letra no nome de cada resina representa o diluente utilizado na síntese, H (n-heptano) e T (tolueno). As resinas sintetizadas com grau de diluição diferente de 100% apresentam o número correspondente ao grau de diluição utilizado antes da designação do diluente. As resinas foram sintetizadas segundo a Tabela 1. Todas as resinas foram sintetizadas utilizando DVB (80%) como monômero.

Tabela 1 – Parâmetros de síntese das resinas

Nome	Diluente	Grau de diluição (%) ¹	Material magnético (%) ²
PDVBH	Heptano	100	0
PDVB150H	Heptano	150	0
PDVB200H	Heptano	200	0
PDVBT	Tolueno	100	0
RMH	Heptano	100	50
RM150H	Heptano	150	50
RMT	Tolueno	100	50

Legenda: 1 - % volume de diluente/volume do monômero; 2 - % massa de material magnético (em lama) /massa de monômero; *obs.: Todas as sínteses foram realizadas com DVB (80%).

3.2.3 Purificação das resinas

Com intuito de livrar as resinas obtidas de resquícios de monômero, PVA e diluentes, as mesmas passaram pelo processo de purificação. Inicialmente, as resinas foram lavadas com água deionizada aquecida e filtradas a vácuo exaustivamente, até que a água saísse visualmente limpa, em seguida, foram lavadas com etanol e novamente filtradas a vácuo. As resinas foram secas em uma estufa a 60 °C por 24h. As resinas foram ainda, purificadas com metanol em um

aparelho de extração Soxhlet por um período de 4 horas (Figura 18) e posteriormente secas em estufa novamente a 60 °C por 24h.

Figura 18 - Sistema de extração Soxhlet, utilizado para a purificação das resinas



Fonte: O autor, 2024.

3.2.4 Teste para avaliar a lixiviação do material magnético em meio ácido

Testes realizados por Ortiz e colaboradores (2003) mostraram que partículas de magnetita possuem baixa estabilidade química e alta solubilidade em meios ácidos ($\text{pH} < 3$). Para estudar a possível lixiviação do material magnético e a consequente desmagnetização das resinas, 0,1g de resina magnetizada foi colocada em contato com 10 mL de três diferentes meios ácidos: ácido acético 100%, HCl 37% e uma solução aquosa de HCl com pH 3 (0,001 mol/L). A resina magnetizada foi mantida nos respectivos meios pelo período de uma hora sob a influência do campo magnético de um ímã. Durante o período descrito foram observadas as características visuais da resina e a resposta da resina ao campo magnético do ímã.

3.2.5 Funcionalização das resinas

As resinas de poli(DVB) foram modificadas com anidrido maleico através da reação de Diels-Alder, utilizando o sistema apresentado na Figura 19, seguida de uma hidrólise básica com NaOH e troca iônica com HCl. Em um balão de fundo redondo de três vias, foram adicionados 4,5g de anidrido maleico e 90mL de tolueno sob aquecimento de 60 °C e a mistura foi agitada mecanicamente até a dissolução completa do sólido. Em seguida foram adicionados 10g de resina e a reação foi mantida em refluxo (110 °C) por 48h. Ao término da reação a resina foi lavada a quente com tolueno e filtrada a vácuo, o processo foi repetido com acetona e água. Secou-se a resina em estufa a 60 °C por 24h (Kica, 2014, Stranix, 1997a; Stranix, 1997b).

Figura 19 – Sistema utilizado para reação de modificação das resinas com anidrido maleico

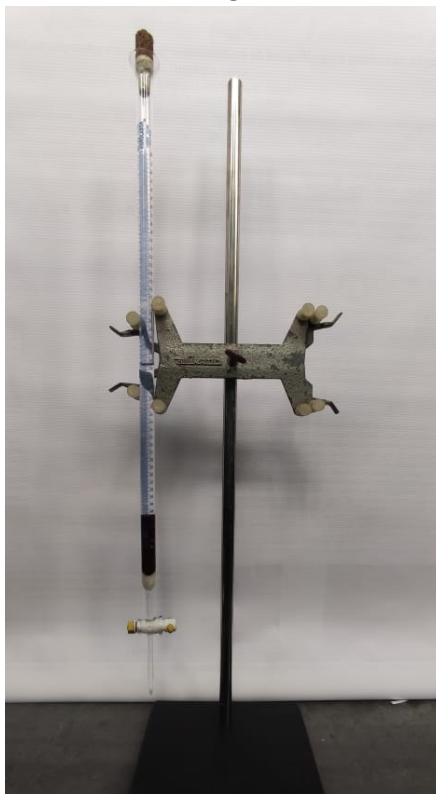


Fonte: O autor.

A resina modificada com anidrido maleico foi submetida a uma hidrólise básica a cerca de 60 °C por 2h, utilizando uma solução de NaOH (3,0 mol/L). Após a hidrólise básica a resina foi filtrada a vácuo e lavada com água até pH neutro e em seguida foi colocada em uma coluna de vidro (Figura 20), por onde foi realizada a troca iônica através da passagem de uma solução de HCl (0,001 mol/L), seguida de

água deionizada. A resina funcionalizada foi seca em estufa durante 24h a 60 °C (Kica, 2014; Stranix, 1997a; Stranix, 1997b).

Figura 20 – Sistema utilizado na realização da troca iônica entre resina e solução de HCl



Fonte: O autor, 2024.

3.2.6 Ensaio de caracterização

3.2.6.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier

O FT-IR foi utilizado na identificação dos polímeros sintetizados e suas modificações, além de ser usado para confirmar a síntese e modificação do material magnético com ácido oleico. Foi utilizado o método de Reflectância Total Atenuada (ATR) onde é possível observar a faixa de radiação infravermelha entre 4000 e 600 cm^{-1} , exceto em duas amostras (material magnético e material magnético tratado

com ácido oleico), onde foi usado a técnica de pastilha de KBr, permitindo expandir a faixa de visualização até 400cm^{-1} .

As amostras foram analisadas no Laboratório de Caracterização Instrumental I do Instituto de Química da UERJ.

3.2.6.2 Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-x (XRD) foi utilizada com intuito de caracterizar e determinar o tamanho das partículas de material magnético sintetizadas, além de verificar se a polimerização contendo material magnético é capaz de causar alguma alteração na estrutura dessas nanopartículas.

A análise foi realizada no Laboratório Multiusuário de Difração de Raios X do Instituto de Química da UERJ, sob as seguintes condições: Faixa de $2\theta = 10\text{-}60^\circ$; $0,02^\circ/\text{passo}$; Tempo de passo: $0,3\text{s}/\text{passo}$; Velocidade: $4^\circ/\text{min}$; Fonte: cobre.

3.2.6.3 Magnetometria de amostra vibrante

A técnica de magnetometria de amostra vibrante (VSM) permite a obtenção de informações sobre o comportamento magnéticos das amostras.

A análise foi realizada no Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física da UFRGS, sob as seguintes condições: Temperatura ambiente e campo magnético até 22kOe .

3.2.6.4 Termogravimetria

A termogravimetria (TG) permite a visualização da variação da massa de uma determinada amostra em função da temperatura e/ou tempo, permitindo assim observar as alterações causadas pelo aquecimento de uma substância ou material em uma determinada faixa de temperatura. Dessa maneira é possível acompanhar,

a decomposição térmica, o andamento de reações de combustão, desidratação, oxidação etc. (Canevarolo, 2007).

As amostras de material magnético e material magnético modificado com ácido oleico, foram mantidas em um dessecador sob vácuo e temperatura ambiente durante 24h antes da análise. As amostras de resinas poliméricas foram secas em estufa a 60 °C por 24h antes de serem analisadas. As análises foram realizadas nas seguintes condições:

- Velocidade de aquecimento de 20 °C/min;
- Faixa de aquecimento 50 °C – 800 °C;
- Atmosfera de nitrogênio com fluxo de 100mL/min;
- Padrões de calibração: Alumel (154,2 °C) e Níquel (354,4 °C).

As amostras foram analisadas no Laboratório de Caracterização Instrumental I do Instituto de Química da UERJ.

3.2.6.5 Microscopia óptica

As resinas foram analisadas em um microscópio Nikon eclipse E200 acoplado a um computador, por onde foi feita a visualização. As amostras foram postas sobre uma lâmina de vidro e observadas com aumento de 40x. Foram observados a esfericidade, presença de defeitos e interação das microesferas com a luz.

As micrografias foram realizadas no Laboratório de Caracterização Instrumental I do Instituto de Química da UERJ.

3.2.6.6 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva de raios-X

A grande vantagem do uso do microscópio eletrônico de varredura no estudo da morfologia de polímeros não é a alta capacidade de aumento, mas sim a grande profundidade de campo que permite uma visualização tridimensional das amostras, diferente do microscópio óptico (Goldstein, 2003).

As amostras foram presas a um suporte com a utilização de fitas de carbono e recobertas com ouro em um metalizador pelo período de 1 minuto. Isso foi feito para aumentar a condutividade das amostras, melhorando o sinal, diminuindo efeitos de carregamento e minimizando possíveis danos causados à amostra (Goldstein, 2003). Após o recobrimento, as amostras foram colocadas na câmara do microscópio, onde foram analisadas sob alto vácuo. As micrografias foram obtidas nas seguintes condições:

Fonte de elétrons: Filamento de tungstênio;

Tensão de aceleração de elétrons: 10 kV;

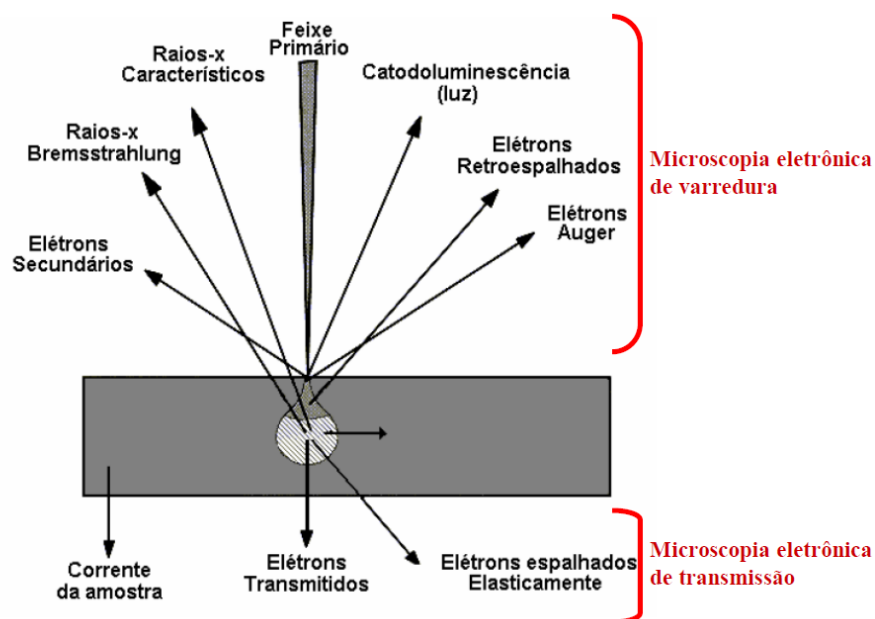
Distância de trabalho: 8-12 mm;

Detectores utilizados: Detector de elétrons secundários (SE) e detector de energia dispersiva.

Nas micrografias feitas com o sinal de elétrons secundários observou-se a morfologias das microesferas. A técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) permitiu verificar a presença de átomos de ferro, proveniente do material magnético, incorporado na matriz polimérica (Goldstein, 2003). Na Figura 21 pode-se observar uma representação dos sinais obtidos e o volume de interação deles com a amostra.

As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da UERJ.

Figura 21 – Volume de interação e origem dos sinais



Fonte: Maliska, 2005.

3.2.7 Ensaio de adsorção

3.2.7.1 Preparo das soluções analíticas

Uma solução padrão foi preparada a partir da dissolução de 0,01 g de atrazina sólida, pesada em balança analítica, em 100 mL de etanol. Em seguida, completou-se o volume do balão volumétrico de 1L com 900 mL de água deionizada. Dessa forma, obteve-se uma solução de atrazina com concentração de 10 mg/L em etanol/água (1:9, v/v). O balão volumétrico foi submetido a um banho ultrassônico durante 30 minutos para garantir a completa dissolução da atrazina. A solução padrão foi transferida para um frasco âmbar e então armazenada.

3.2.7.2 Condições de análise por espectroscopia no UV-VIS

Utilizou-se um espectrofotômetro UV-VIS de bancada modelo HACH DR5000 (Laboratório de Tecnologia Ambiental, Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da UERJ), nas análises de soluções padrão, na construção da

curva analítica e nos ensaios de adsorção. Em cada uma das análises, uma cubeta de quartzo com 1 cm de caminho óptico foi utilizada, para a qual foram transferidos cerca de 3 mL da solução de análise. Antes de cada análise, a cubeta foi enxaguada três vezes com a solução de análise e sua parte exterior foi seca com papel absorvente macio.

As leituras realizadas nas soluções de atrazina na faixa entre 200-800 nm confirmaram que o máximo de absortividade ocorreu no comprimento de onda de 222 nm, conforme encontrado na literatura. Por essa razão, todas as análises foram realizadas no comprimento de onda de 222nm (Romita, 2019; Ronka, 2014).

3.2.7.3 Curva analítica

Para a construção da curva analítica, foram pipetadas alíquotas de volumes diferentes da solução padrão de 10 mg/L de atrazina e transferidas para balões volumétricos, que foram então avolumados com uma solução de etanol/água (1:9, v/v). Foram obtidas soluções de atrazina com as seguintes concentrações: 10, 8, 6, 4, 2, 1 e 0,1 mg/L. A solução de etanol/água (1:9, v/v) foi utilizada como branco. As soluções de cada concentração foram preparadas em triplicata.

As soluções foram analisadas no espectrofotômetro UV-VIS, onde foram realizadas 5 leituras para cada solução. Os 5 melhores valores obtidos para cada concentração foram selecionados e utilizados na construção da curva analítica (Pinto, 2022).

3.2.7.4 Ensaios cinéticos de adsorção

Os ensaios foram realizados a partir da adição de 0,1g de resina polimérica em tubos com tampa contendo 10 mL de solução de atrazina 10mg/L. Cada tubo foi então colocado em um banho a 25°C sob agitação mecânica (metade da potência máxima do aparelho) durante diferentes períodos de tempo. Após o período de tempo estabelecido, as soluções foram filtradas e armazenadas em tubos de ensaio com tampa devidamente identificados. Além das amostras obtidas após os ensaios

de adsorção, também foram analisadas uma solução padrão e uma solução de etanol/água (1:9, v/v) utilizada como branco. Para cada solução, foram realizadas três leituras no espectrofotômetro UV-VIS. Os ensaios cinéticos foram conduzidos em duplicata para cada adsorvente.

A concentração de atrazina em equilíbrio (C_e) foi calculada utilizando a equação:

$$C_e = \frac{(abs_{média} - b)}{a} \quad (1)$$

Onde “abs_{média}” é a média dos valores de absorbância obtidos por espectroscopia UV-VIS, e “a” e “b” são os coeficientes angular e linear, respectivamente, obtidos pela equação da reta da curva analítica.

A capacidade de adsorção em determinado tempo (q_t) foi calculada utilizando a equação:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (2)$$

Onde C_0 e C_e (mg/L) são, respectivamente, a concentração inicial e em equilíbrio de atrazina, “V” é o volume de solução em litros e “m” é a massa, em gramas, de adsorvente.

A eficiência de remoção de atrazina (ER) foi calculada utilizando a equação:

$$ER (\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (3)$$

As curvas de cinética de adsorção e o cálculo dos parâmetros de pseudo-segunda ordem foram realizados no software Origin.

3.2.8 Quantificação de grupos carboxílicos

O método de quantificação de grupos carboxílicos foi adaptado de Kica e Ronka (2014). Em um erlenmeyer, foi pesado 1,0 g de resina funcionalizada com grupos carboxílicos. Em seguida, foram adicionados ao erlenmeyer 50mL de uma solução de NaOH 0,1mol/L. O frasco foi selado e colocado sob agitação mecânica durante

24h. Após esse período, foram pipetados 10 mL de solução do frasco e titulado contra uma solução de HCl 1,0 mol/L usando fenolftaleína como indicador. Esse processo foi realizado em triplicata.

3.2.9 Densidade aparente

Um volume de 10 cm³ de cada resina seca foi alocado em uma proveta de 10 cm³ e pesado em uma balança analítica. Com o auxílio de um bastão de vidro, foram dadas leves batidas na proveta, para garantir um melhor nivelamento no volume das resinas. Não foi realizada nenhum tipo de compressão nas resinas (Rabelo, 1993). A densidade aparente (d_a) das resinas foi calculada pela equação 4:

$$d_a = m/V \quad (4)$$

Onde “m” é a massa da amostra em gramas e “V” é o volume ocupado pela amostra em cm³

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese, modificação e caracterização do material magnético e material magnético modificado com ácido oleico

O material magnético obtido através do método de coprecipitação possui uma coloração preta, extremamente escura e houve a formação de uma fina camada de sobrenadante castanho o que pode indicar a formação de outros óxidos de ferro (Castanharo, 2015). O material magnético obtido é fortemente atraído quando aproximado do campo magnético de um ímã (Figura 22). Após diversas lavagens com água deionizada a camada de sobrenadante não pôde mais ser observada.

Figura 22 – Camada de sobrenadante sobre o material magnético (esquerda) e Ímã sendo suspenso pela interação com material magnético (direita)



Fonte: O autor, 2024.

Após o tratamento com ácido oleico, o material magnético em forma de lama manteve sua cor preta característica e suas propriedades magnéticas não parecem ter sido alteradas, visto que continuou interagindo fortemente com ímãs (Figura 23).

Figura 23 - Material magnético tratado com ácido oleico sob ação do campo magnético de um ímã



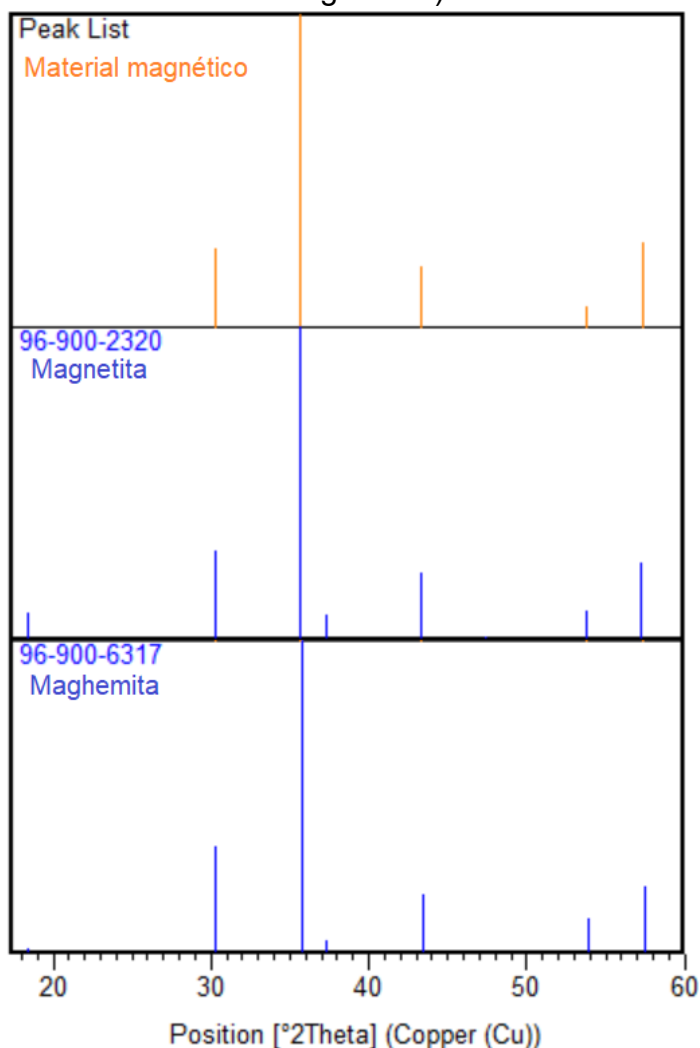
Fonte: O autor, 2024.

4.1.1 Caracterização do material magnético por difração de raios-X

A análise por XRD foi realizada com objetivo de identificar o material magnético obtido, estimar o tamanho médio dessas partículas e caracterizar as microesferas contendo material magnético. Foram obtidas também informações sobre a rede cristalina das partículas magnéticas.

Os dados obtidos pela análise de XRD foram submetidos ao software *PANalytical X'Pert HighScore Plus 3.0*, onde foram comparados com as bases de dados *PANalytical database version number: 2.1* e *COD2021.hsrdb* (Crystallography open database). As referências que melhor se alinharam aos dados das amostras apresentadas foram aquelas relacionadas à magnetita e maghemita (Figura 24). Além disso, foram obtidos os parâmetros de rede do material magnético (Tabela 2). O comprimento dos eixos da estrutura cristalina foi estimado em 8,34 Å, com ângulos de 90° entre os vértices. Esses valores estão de acordo com os encontrados na literatura para maghemita (8,33 Å e 90°) e magnetita (8,35 Å e 90°).

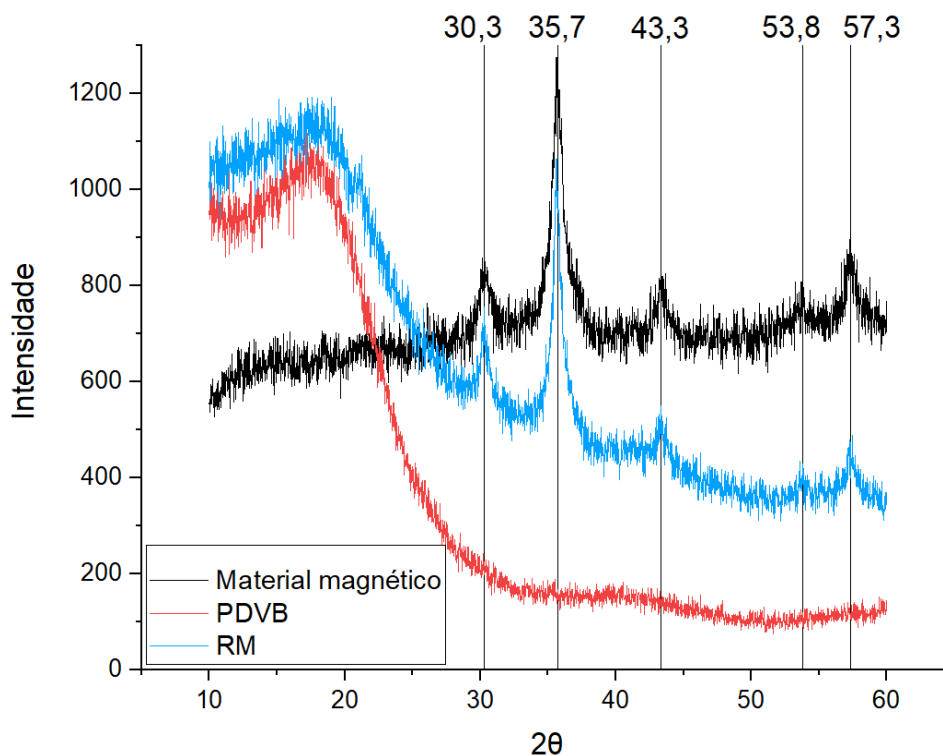
Figura 24 – Comparação das raia de difração do material magnético com as referências da base de dados que apresentaram maior correspondência (magnetita e maghemita)



Fonte: O autor, 2024.

Os difratogramas obtidos podem ser vistos na Figura 25. A fase do óxido de ferro foi identificada nos padrões de difrações de raios-X pelas raia nas posições de $2\theta = 30,3^\circ$; $35,7^\circ$; $43,3^\circ$; $53,8^\circ$ e $57,3^\circ$. Os valores encontrados são próximos aos relatados em outros trabalhos que analisaram amostras de magnetita e/ou maghemita, corroborando que o material magnético obtido seja um desses óxidos de ferro (Lobato, 2017; Mendes, 2019; Urian, 2021). Observou-se também a presença de uma raia larga, presente na resina magnética e no PDVB que é resultado da estrutura amorfa do material polimérico (Cullity, 1978). Além disso é possível observar que não houve mudanças na estrutura do material magnético durante a polimerização.

Figura 25 - Difratoograma de raios-X do material magnético, resina de poli(divinilbenzeno) (PDVB) e resina de poli(divinilbenzeno) magnética (RM)



Fonte: O autor, 2024.

O tamanho médio de cristalitos foi estimado em 18,26 nm através da equação de Scherrer (Cullity, 1978). O resultado obtido sugere que houve sucesso na síntese de nanopartículas de material magnético. Isso é importante porque é esperado que nanopartículas magnéticas de tamanho inferior a 30 nm possuam propriedade superparamagnética (Castanharo, 2015; Urian, 2021). Os dados obtidos por XRD podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2 – Dados de XRD do material magnético

	$2\theta^1$	$FWHM^2$ ($2\theta^1$)	d-spacing ³ (Å)	Índice de Miller (HKL)	Parâmetros de rede ^{4, 5} (Å) e (°)	Tamanho médio (nm)
Material magnético	30,26511	0,7872	2,95318	022	8,34 e 90	18,256
	35,66687	0,1968	2,51734	131		
	43,36724	0,62976	2,08654	040		
	53,77076	0,94464	1,70483	242		
	57,32193	0,62976	1,60737	151		

1-Ângulo 2Theta. 2- Largura a meia altura dos picos. 3- Distância entre planos. 4 - Parâmetros de rede (a, b e c). 5 - Parâmetros de rede (α , β e γ)

Fonte: O autor, 2024.

Apesar da confirmação de que as nanopartículas magnéticas sintetizadas neste trabalho se tratam de maghemita ou magnetita, ou mesmo uma mistura das duas, há uma impossibilidade técnica de caracterização por XRD, devido à grande proximidade dos seus parâmetros de rede e posições das raiais de difração. Para diferenciar a magnetita da maghemita, seria necessária a realização de uma análise pela técnica de espectroscopia Mössbauer, que não pôde ser realizada.

4.1.2 Caracterização do material magnético modificado com ácido oleico por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

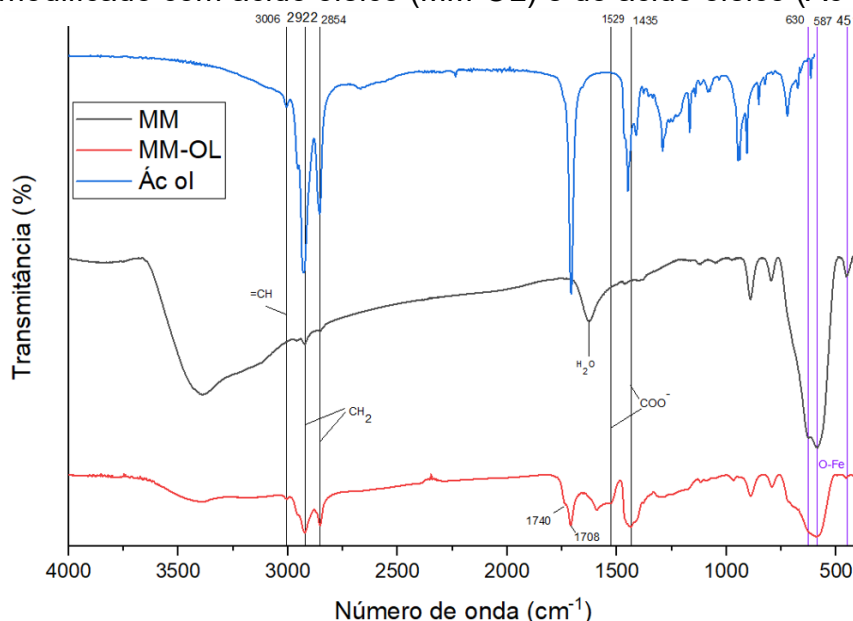
A análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada na confirmação da síntese do material magnético e a modificação do material magnético com ácido oleico (Figura 26). As bandas 451, 587, 630 cm^{-1} presentes tanto em MM quanto em MM-OL são bandas referentes as vibrações da ligação Fe-O, características dos óxidos de ferro. A banda em 798 cm^{-1} indica a presença de ligações Fe-OH em MM e MM-OL (Castanharo, 2015; Jing, 2004). A banda larga em torno de 3400 cm^{-1} , característica do estiramento da ligação O-H, e a banda localizada em 1630 cm^{-1} , correspondente ao alongamento assimétrico da molécula de H_2O , indicam a presença de H_2O no material magnético (Queiroz, 2011; Roonasi, 2009; Soler, 2007).

No espectro de ácido oleico pode ser observado a banda do estiramento da carbonila do ácido carboxílico associada às ligações de hidrogênio, localizada em 1708 cm^{-1} . A mesma banda aparece presente com um ombro próximo a 1740 cm^{-1} em MM-OL. Essas bandas indicam a presença de moléculas de ácido oleico realizando ligações de hidrogênio de diferentes intensidades. Supõe-se que essas vibrações se refiram às moléculas de ácido oleico interagindo com a superfície do material magnético por ligações de hidrogênio e aos dímeros contido no ácido oleico puro. A presença de ácido oleico puro em MM-OL, pode significar que há moléculas de ácido oleico interagindo com outras moléculas de ácido oleico quimissorvidas através de interações de Van der Waals (Soler, 2007).

As bandas 2854, 2922 e 3006 cm^{-1} , presentes no ácido oleico e em MM-OL, representam as vibrações de estiramento simétricas e assimétricas de grupos

metileno ($-\text{CH}_2-$) e estiramento dos grupos vinílicos ($=\text{C}-\text{H}$), respectivamente (Castanharo, 2015; Roonasi, 2009; Urian, 2021). As bandas em 1529 e 1435 cm^{-1} no espectro de MM-OL são atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos do grupo carboxilato ($-\text{COO}^-$), indicando a presença de grupos carboxilato quimissorvido no material magnético (Lobato, 2017; Roonasi, 2009; Urian, 2021).

Figura 26 – Espectro de FTIR do material magnético (MM), material magnético modificado com ácido oleico (MM-OL) e do ácido oleico (Ác ol)



Fonte: O autor, 2024.

4.1.3 Caracterização do material magnético modificado com ácido oleico por termogravimetria

Os resultados da termogravimetria (Figura 27 (a) e (b)) mostraram que o material magnético (MM) obtido praticamente não sofre alterações durante a totalidade da análise, perdendo apenas uma quantidade mínima de massa na fase inicial, o que provavelmente se deve à umidade remanescente na amostra.

No entanto, na curva de degradação térmica do material magnético tratado com ácido oleico (MM-OL), podem ser distinguidas três etapas de perda de massa. A primeira etapa, com início de degradação (T_{onset}) a $211\text{ }^{\circ}\text{C}$ e velocidade máxima de degradação ($T_{\text{máx}}$) a $243\text{ }^{\circ}\text{C}$, resulta em uma perda de massa de aproximadamente

4,5%. Isso está relacionado ao ácido oleico interagindo fisicamente com a superfície do material magnético (Castanharo, 2015; Lobato, 2017; Queiroz, 2011).

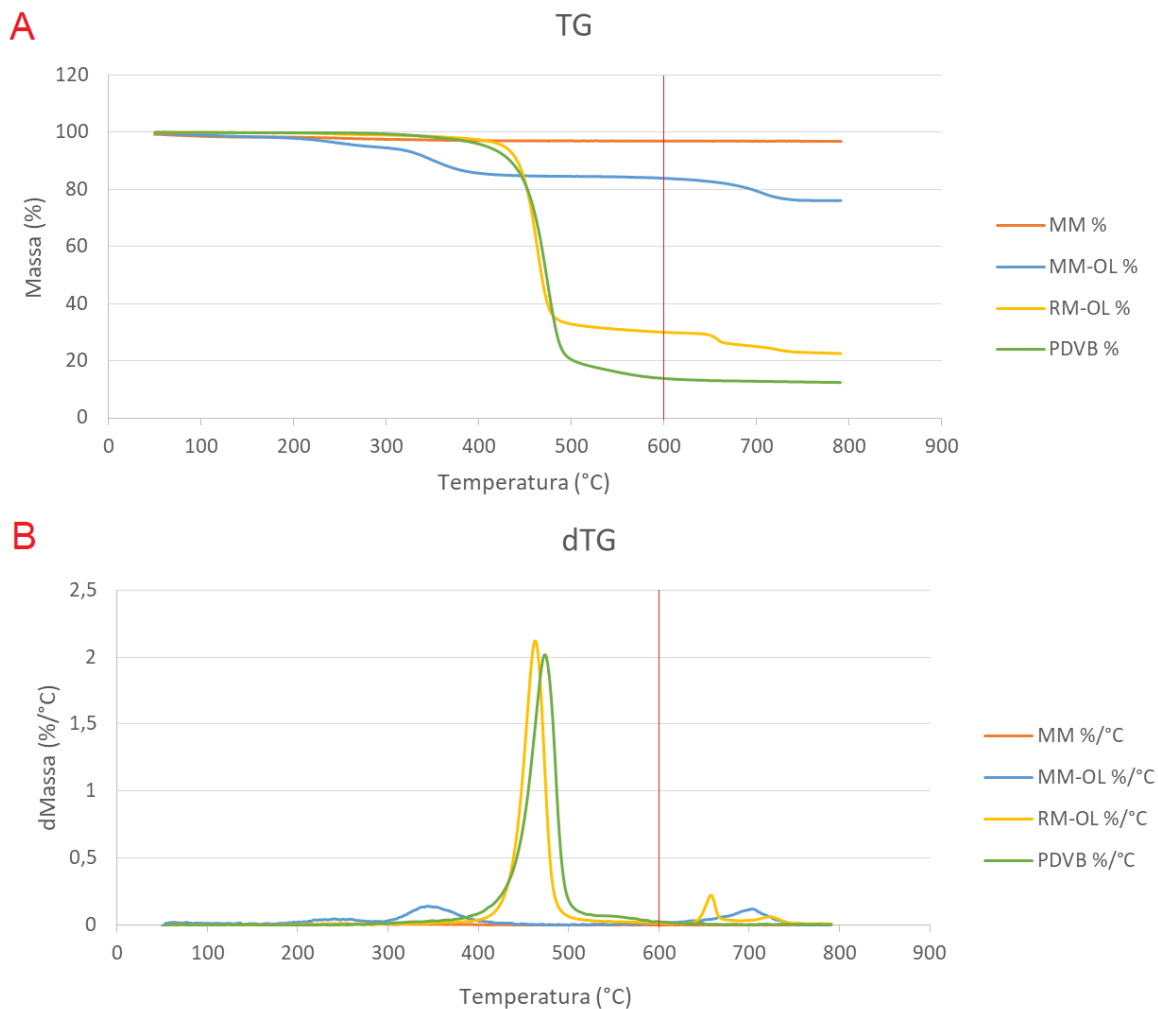
A segunda etapa, referente ao ácido oleico quimissorvido na superfície do material magnético representa cerca de 10,5% de perda de massa, ocorrendo entre 300-400 °C com $T_{\text{máx}}$ em 347 °C (Castanharo, 2015; Queiroz, 2011; Roonassi, 2009).

O terceiro estágio de degradação ocorre entre 625-750 °C ($T_{\text{máx}} = 707$ °C), e pode ser atribuído à redução das partículas de material magnético por gases provenientes da decomposição do ácido oleico (Ayyappan, 2008; Lai, 2017; Lobato, 2017; Urian, 2021).

Pode-se ainda comparar as curvas termogravimétricas de uma resina não magnética (PDVB) e de uma resina sintetizada com a adição de 50% de material magnético tratado com ácido oleico (RM-OL). A curva de degradação de PDVB apresenta apenas uma etapa de perda de massa relacionada a degradação térmica do material polimérico na faixa entre 400-500 °C. Já a curva RM-OL mostra duas etapas de degradação térmica, a primeira na mesma faixa onde ocorre a degradação térmica do PDVB e uma segunda etapa de perda de massa em uma faixa de temperatura semelhante àquela observada em MM-OL, o que sugere que o mesmo processo de redução do material magnético pelos gases de degradação do ácido oleico possa estar acontecendo. Não houve perda de resistência térmica considerável na comparação entre PDVB e RM-OL.

Como pode ser observado na Figura 27 (a) e (b), acima de 600 °C todo material polimérico já sofreu degradação térmica (Chaiyasat, 2011). Considerando também a ocorrência de uma reação que altera a quantidade relativa de material magnético residual (Ayyappan, 2008; Lai, 2017; Lobato, 2017; Urian, 2021), além de metodologias utilizadas em trabalhos semelhantes (Castanharo, 2015; Cunha, 2020; Queiroz, 2011), optou-se nesta dissertação considerar a temperatura de 600 °C como a temperatura máxima da análise termogravimétrica, ou seja, dados obtidos acima dessa temperatura foram desconsiderados.

Figura 27 - Curvas de TG (a) e dTG (b) do material magnético, material magnético tratado, resina não magnética e resina magnética.



Fonte: O autor, 2024.

O nível de resíduo calculado a 600 °C para cada amostra foi de 97% (MM), 84 (MM-OL), 12% (PDVB) e 33% (RM-OL). Dessa maneira, pode-se assumir que aproximadamente 16% da massa perdida em MM-OL seja proveniente do ácido oleico, enquanto o restante se deve ao material magnético. Quanto à resina magnética, espera-se que a massa de material magnético incorporada seja aproximadamente a diferença entre os resíduos da resina magnética (RM-OL) e o resíduo do material polimérico puro (PDVB), ou seja, algo em torno de 20% de material magnético incorporado.

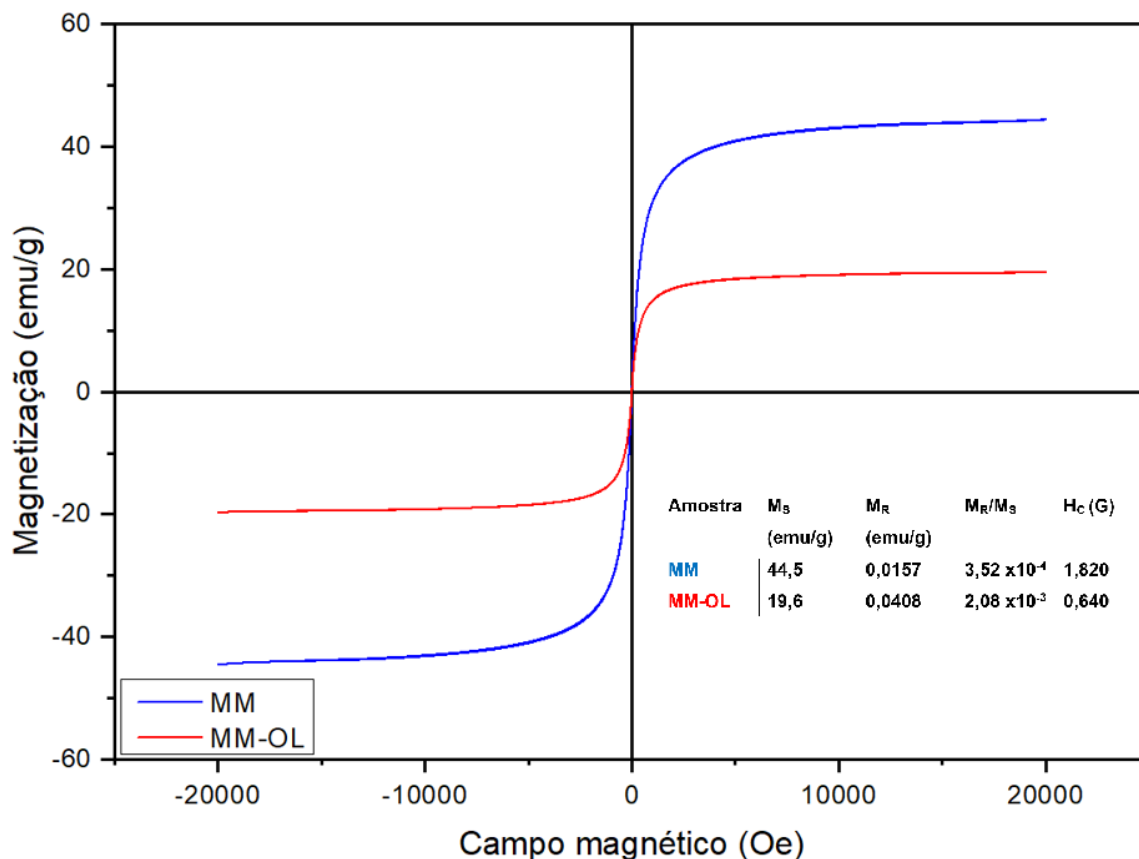
4.1.4 Análise do material magnético por magnetometria de amostra vibrante

As curvas de magnetização e dados obtidos pela análise de VSM do material magnético e material magnético tratado com ácido oleico podem ser vistas na Figura 28. Não foi observada a presença de ciclos de histerese nas curvas de magnetização das amostras analisadas.

O material magnético obtido possui valor de magnetização de saturação (M_s) próximo de valores consultados em literatura para nanopartículas de maghemita e magnetita (Castanharo, 2015; Costa, 2019; Formiga, 2013). Observou-se também uma redução na magnetização de saturação na amostra tratada com ácido oleico (19,6 emu/g) em relação a amostra contendo apenas material magnético (44,5 emu/g), o que pode ser explicado pela adição de ácido oleico à massa total da amostra analisada. Visto que a magnetização de saturação de uma amostra é dada em relação à sua massa, é esperado que uma amostra que tenha uma mistura de material magnético e qualquer outra substância sem propriedades magnéticas possua uma magnetização de saturação menor do que uma amostra do referido material magnético puro (Castanharo, 2015; Lobato, 2017).

A análise de VSM também revelou que os valores de magnetização remanescente (M_R), relação de remanescência (M_R/M_s) e força coerciva (H_c), de ambas as amostras são próximos de zero. O baixo valor desses parâmetros, aliados a ausência de histerese e aos resultados de difração de raios-x evidenciam que o material sintetizado apresenta comportamento superparamagnético.

Figura 28 – Curvas de magnetização e propriedades magnéticas do material magnético (MM) e material magnético tratado com ácido oleico (MMOL)



Legenda: M_S – Magnetização de saturação; M_R – Magnetização remanescente;
 M_R/M_S – Relação de remanescência; H_C – Força coerciva.

Fonte: O autor, 2024.

4.2 Síntese e caracterização das resinas poliméricas

4.2.1 Resinas de poli(divinilbenzeno)

Foram produzidas nesta dissertação três resinas de PDVB sem propriedades magnéticas e com diferentes diluentes e graus de diluição via polimerização em suspensão. As resinas sintetizadas utilizando como agente porogênico o n-heptano nos graus de diluição de 100% e 150% receberam os códigos PDVBH e PDVB150H, respectivamente. A resina sintetizada com tolueno como diluente e 100% de grau de diluição recebeu o código PDVBT. O objetivo foi produzir microesferas de PDVB com volumes de poros diferentes, que pudessem ser posteriormente funcionalizadas para avaliar sua capacidade de adsorção de atrazina.

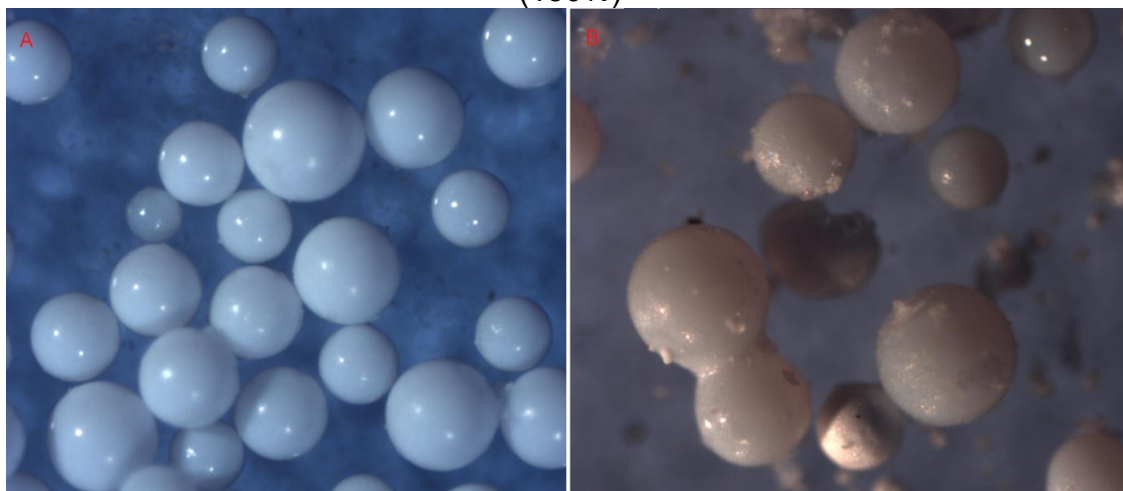
Houve ainda a tentativa da polimerização de uma quarta resina utilizando n-heptano com grau de diluição de 200%, sem sucesso. Nas condições de reação utilizadas não houve a formação de microesferas.

4.2.1.1 Microscopia óptica das resinas de poli(divinilbenzeno)

As resinas foram avaliadas em relação a sua esfericidade, presença de defeitos e interação das microesferas com a luz. A interação das resinas com a luz está diretamente relacionada com sua porosidade, uma vez que resinas não porosas e microporosas possuem uma estrutura mais homogênea, permitindo assim a passagem da luz. Enquanto em resinas meso e macroporosas a presença de poros volumosos criam uma estrutura mais heterogênea capaz de espalhar a luz, impedindo sua passagem através do grânulo do polímero (Riqueza, 2004).

Observou-se que as resinas PDVBH e PDVB150H, sintetizadas com n-heptano como agente porogênico, possuem microesferas brancas e totalmente opacas (Figura 29 (a) e (b)). As microesferas das resinas PDVB150H (150% de grau de diluição) apresentam um brilho fosco e aparência mais áspera em comparação com as microesferas de PDVBH (100% de grau de diluição), o que seria um indício de que a utilização de n-heptano com maior grau de diluição foi capaz de gerar uma resina com maior porosidade. As microesferas de PDVBH são perfeitamente esféricas, brilhantes e não possuem defeitos aparentes (Figura 29 (a)). As microesferas de PDVB150H também apresentam formato esférico, exceto por uma pequena parcela de microesferas quebradas e aglomeradas (Figura 29 (b)).

Figura 29 - Micrografias de microscopia óptica de resinas sintetizadas com n-heptano com diferentes graus de diluição: (A) PDVBH (100%) e (B) PDVB150H (150%)

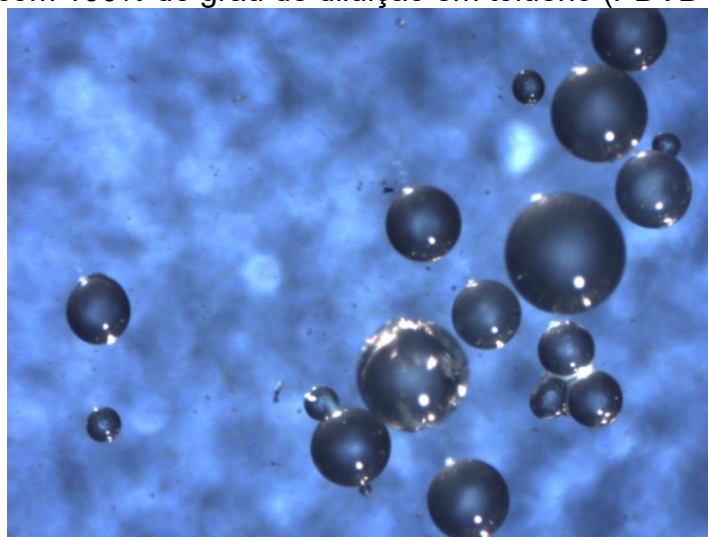


Fonte: O autor, 2024.

A resina sintetizada com 100% de grau de diluição em tolueno (PDVBT), por outro lado, possui microesferas translúcidas características de resinas microporosas. Essa característica é esperada, visto que o tolueno é considerado um diluente com boa capacidade de solvatação na polimerização de PDVB.

As microesferas de PDVBT apresentam uma aparência esférica, embora tenha sido possível notar uma quantidade considerável de microesferas com rachaduras. Outros defeitos não foram observados (Figura 30).

Figura 30 – Micrografia de microscopia óptica de microesferas de PDVB sintetizadas com 100% de grau de diluição em tolueno (PDVBT)



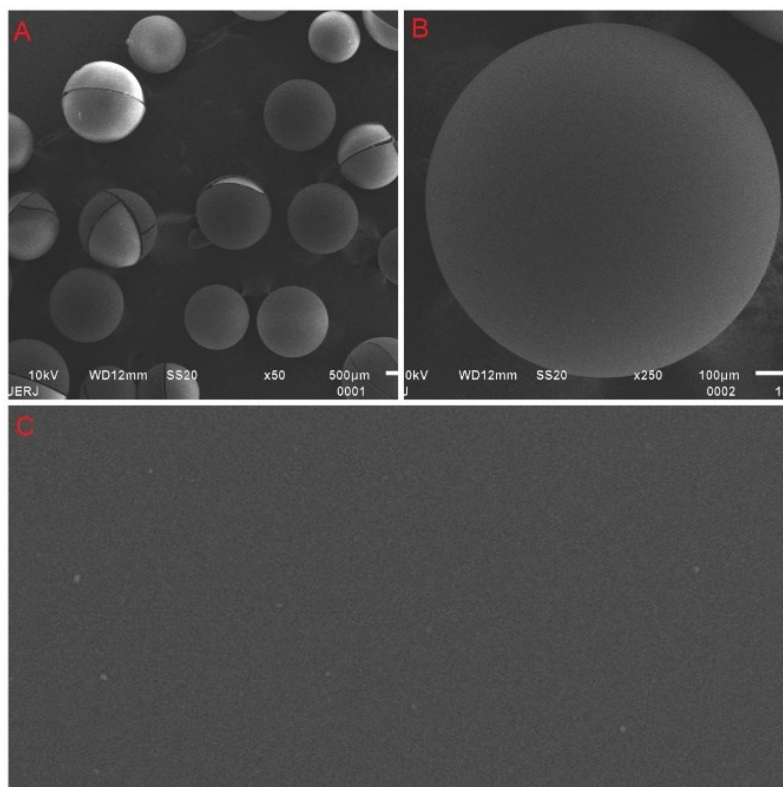
Fonte: O autor, 2024.

4.2.1.2 Caracterização das resinas de poli(divinilbenzeno) por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva de raios-X

As micrografias obtidas por SEM usando sinal de elétrons secundários permitiram a observação da variação na morfologia das microesferas em relação ao diluente e grau de diluição utilizados na síntese das resinas.

Como pode ser observado na Figura 31 (a - c), as microesferas produzidas com tolueno como diluente (PDVBT) possuem superfície bastante lisa e uniforme. Em nenhuma das ampliações mostradas foi possível observar a presença de uma estrutura porosa aparente na superfície das microesferas, um indício da presença de poros de baixo volume (microporos). Esse resultado é exatamente o que se espera no caso de resinas sintetizadas por polimerização em suspensão na presença de um diluente com boa capacidade de solvatação.

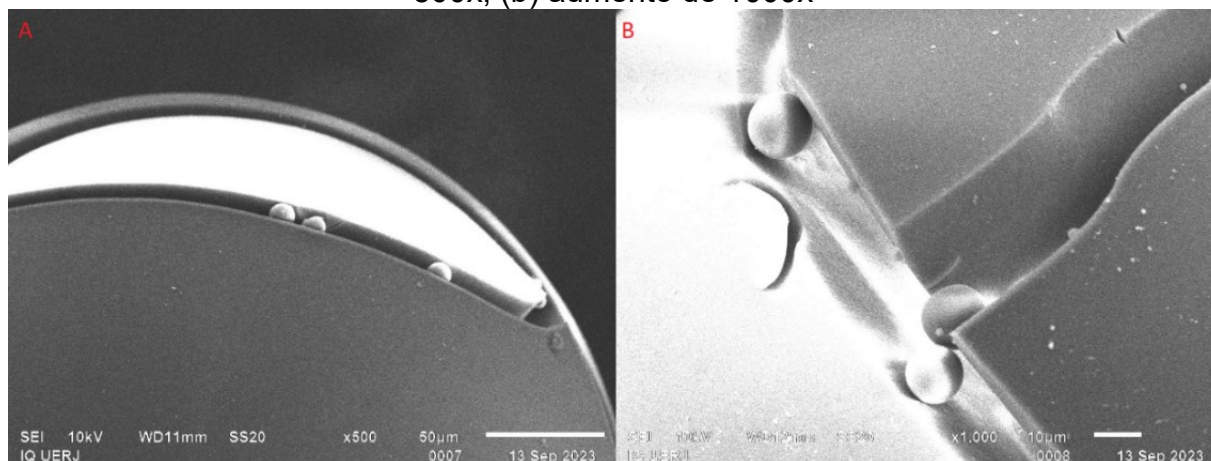
Figura 31 – Micrografias de SEM de microesferas de PDVB sintetizadas com 100% de grau de diluição em tolueno (PDVBT) com aumento de (a) 50x, (b) 250x e (c) 5000x



Fonte: O autor, 2024.

As rachaduras anteriormente notadas em uma parcela considerável das microesferas por microscopia óptica se tornaram mais evidente nas micrografias por SEM (Figura 31 (a)). Essas rachaduras são profundas, com bordas lisas, e a área interior exposta, bem como a superfície, mantém uma aparência lisa e uniforme (Figura 32 (a) e (b)). É possível notar também a presença de pequenas partículas arredondadas presas entre essas rachaduras, provavelmente se tratam de microesferas em fase inicial de formação. A causa exata desse fenômeno não foi determinada. Mas é possível que essas rachaduras tenham sido causadas por atrito do agitador com o balão durante a polimerização ou alguma outra falha metodológica.

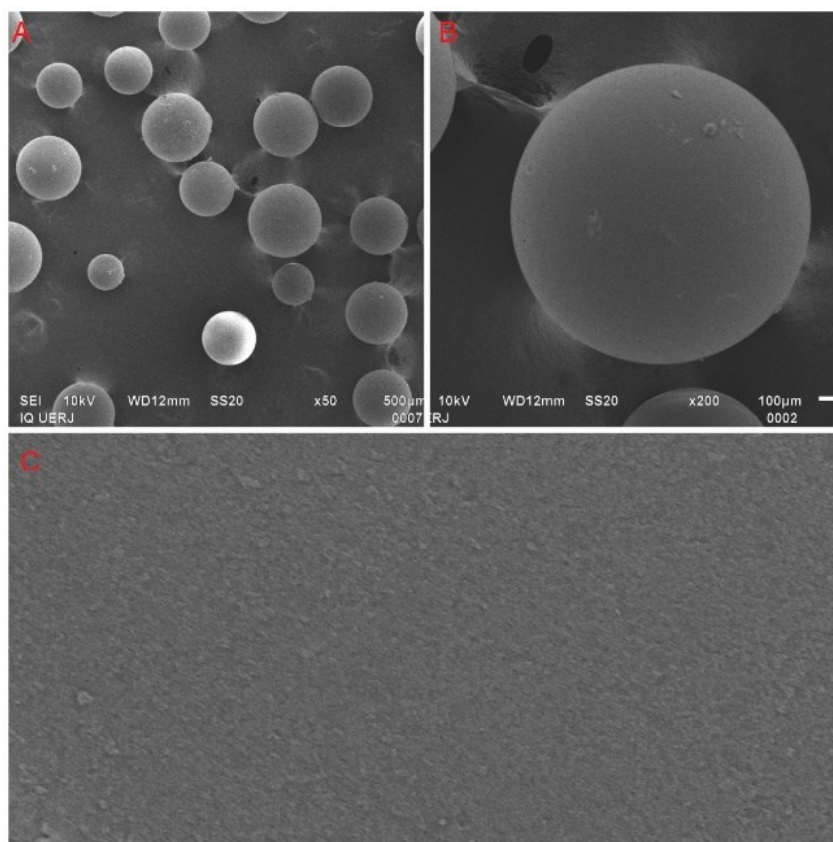
Figura 32 – Micrografias de SEM de rachaduras em microesferas de PDVB sintetizadas com 100% de grau de diluição em tolueno (PDVBT) com (a) aumento de 500x, (b) aumento de 1000x



Fonte: O Autor, 2024.

Por outro lado, as micrografias da resina produzida com 100% de grau de diluição em n-heptano (PDVBH), apesar de mostrarem, à primeira vista, uma superfície relativamente lisa (Figura 33 (a) e (b)), mostram uma leve rugosidade ao serem examinadas em uma magnificação maior (Figura 33 (c)).

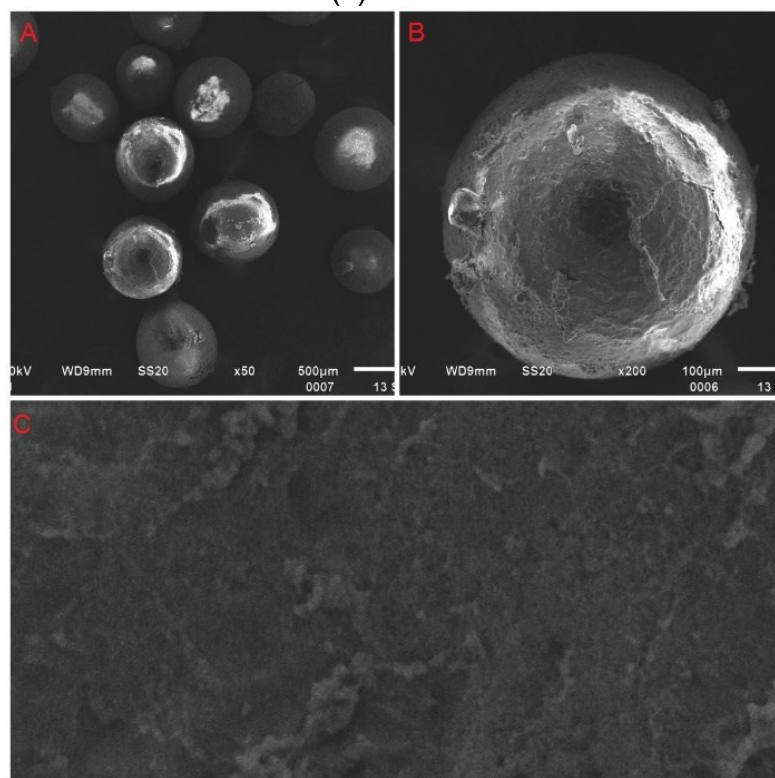
Figura 33 – Micrografias de SEM de microesferas de PDVB sintetizadas com 100% de grau de diluição em n-heptano (PDVBH) com aumento de (a) 50x, (b) 200x e (c) 5000x



Fonte: O autor, 2024.

Nas micrografias da resina produzida com 150% de grau de diluição em n-heptano (PDVB150H), é possível observar que, mesmo em magnificações mais baixas, há a presença de elevações e crateras na superfície das microesferas, o que pode explicar as regiões brilhantes destacadas na imagem (efeito de borda) (Figura 34 (a) e (b)). A micrografia com maior ampliação revela ainda mais a heterogeneidade superficial, evidenciando um caráter bastante rugoso (Figura 34 (c)).

Figura 34 – Micrografias de SEM de microesferas de PDVB sintetizadas com 150% de grau de diluição em n-heptano (PDVB150H) com aumento de (a) 50x, (b) 200x e (c) 5000x



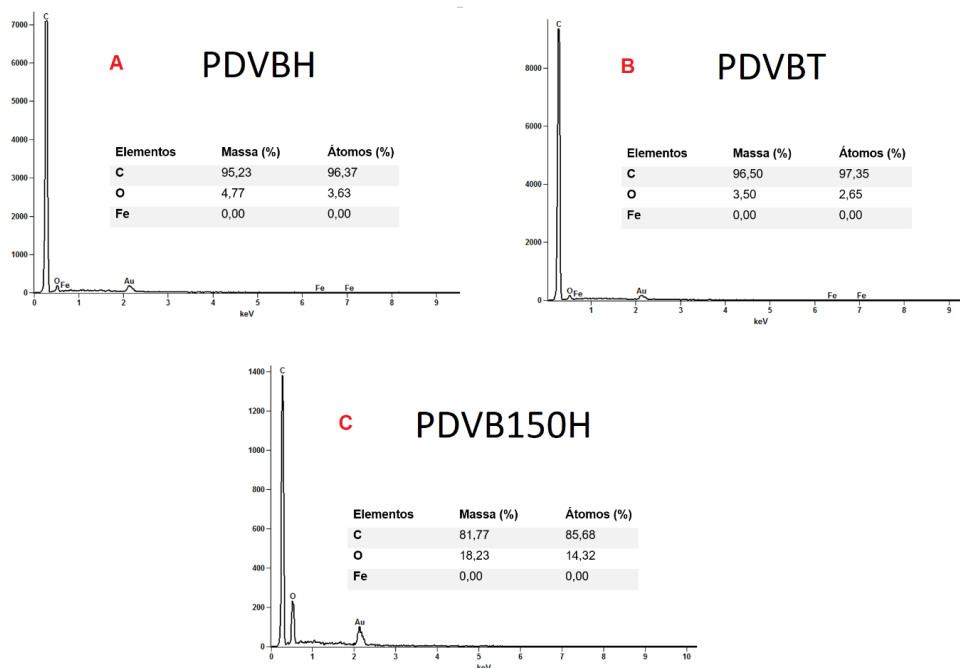
Fonte: O autor, 2024.

As imagens apresentadas mostram uma tendência de aumento da rugosidade das microesferas com a utilização de um diluente menos solvatante (n-heptano), com essa tendência se acentuando à medida que aumenta o grau de diluição utilizado. Esse aumento de heterogeneidade é um indicativo do aumento do diâmetro dos poros na estrutura porosa das resinas, já que geralmente resinas não porosas e microporosas tendem a possuir superfícies homogêneas que acabam se tornando cada vez mais heterogêneas com o aumento na porosidade das resinas (Rabelo, 1993; Sherrington, 2004).

A técnica de EDS foi utilizada para estimar a composição atômica das resinas. Embora seja uma técnica que pode ser usada com caráter quantitativo em casos específicos, nesse caso, a quantificação representa apenas a composição de uma área de análise específica em uma microesfera, não necessariamente representando o todo.

Como esperado a espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), mostrou que as resinas possuem o carbono como seu principal constituinte. Foi observada ainda a presença de uma pequena quantidade de átomos de oxigênio, provavelmente, provenientes de resquícios de ar atmosférico ou umidade no interior das resinas. Como não foi adicionado material magnético nessas resinas, pode ser observado a ausência de átomos de ferro (Figura 35 (a), (b) e (c)). O ouro detectado provém da etapa de metalização das amostras. A estimativa da composição das resinas foi calculada levando em consideração apenas os átomos de carbono, oxigênio e ferro. É importante ressaltar que a detecção de carbono nas análises pode ter sido afetada pela presença da fita de carbono utilizada para fixar as amostras ao porta-amostras durante as análises.

Figura 35 – Espectro de EDS e estimativa da composição das resinas não magnéticas: resina com grau de diluição de (a) 100% em n-heptano (PDVBH), (b) 100% tolueno (PDVBT) e (c) 150% em n-heptano (PDVB150H)



Fonte: O autor, 2024.

4.2.2 Resinas de poli(divinilbenzeno) contendo material magnético

Antes da síntese das resinas magnéticas, foram realizados testes preliminares com intuito de otimizar a quantidade de material magnético incorporado às resinas.

4.2.2.1 Influência da quantidade de material magnético adicionado na síntese das resinas magnéticas sobre o teor de material magnético incorporado

Foram sintetizadas cinco resinas variando a quantidade de material magnético. Essas resinas foram sintetizadas utilizando DVB 55% como monômero. As curvas de TG podem ser vistas na Figura 36, e a quantidade de material magnético adicionado, assim como os níveis de resíduo, podem ser consultados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros utilizados nos testes de síntese de resinas magnéticas		
Nome	Material magnético (%) ¹	Resíduo TG (%)
PDVB	0	12
RMI	10	-
RMII	25	21
RMIII	50	33
RMIV	100	33

Legenda: 1 – % massa de material magnético (na forma de lama) / massa de monômero;

*obs.: Todas as sínteses foram realizadas com DVB (55%) e com heptano como diluente (100%).

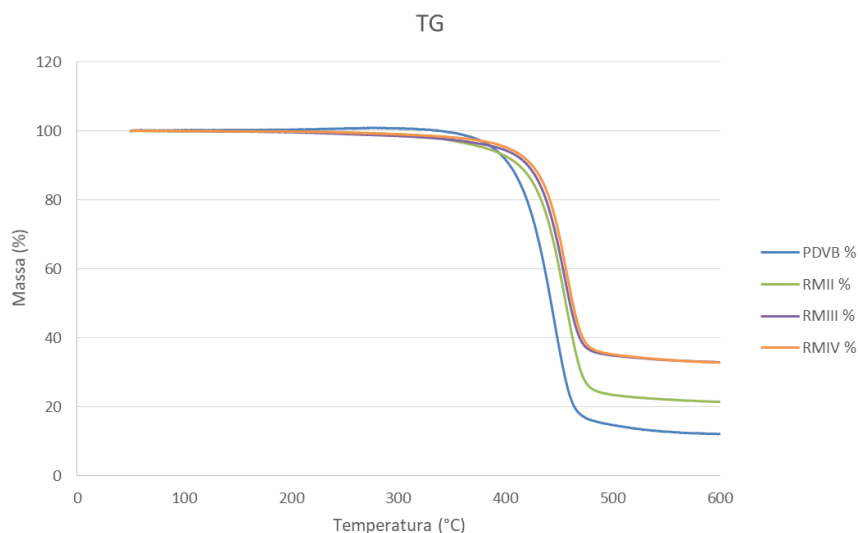
A resina RMI não demonstrou capacidade de interagir com o campo magnético de um ímã de maneira satisfatória e, portanto, foi desconsiderada. As demais resinas interagiram de maneira satisfatória, sendo atraídas pelo ímã, possibilitando sua separação de um meio aquoso.

Apesar de não ser possível quantificar com extrema precisão a quantidade de material magnético incorporado nas resinas através da termogravimetria, a técnica foi utilizada com um caráter comparativo para avaliar a incorporação de material magnético entre as resinas. A análise revelou um aumento de 12% de resíduo ao fim da análise na comparação entre as resinas RMIII (50% de material magnético) e RMII (25% de material magnético). Ao comparar as resinas RMIII e RMIV (100% de material magnético), observa-se que o nível de resíduo permaneceu inalterado, ainda que a quantidade de material magnético adicionado tenha dobrado.

Uma vez que o material magnético sintetizado não sofre degradação nas condições utilizadas na análise (Figura 27), é possível supor que a variação no nível de resíduo nas resinas seja causada por uma variação na incorporação de material

magnético por parte delas. Portanto, é possível estimar que a quantidade de material magnético incorporado pelas resinas foi de aproximadamente 9% para a resina RMII e de 21% para as resinas RMIII e RMIV. É provável que a baixa miscibilidade do material magnético com a matriz polimérica possa ser um impeditivo na incorporação de uma quantidade maior de material magnético pelas resinas nas condições utilizadas no teste (Wang, 2012). Apesar disso, a incorporação de material magnético pelas resinas foi considerada satisfatória para as aplicações requeridas nesta Dissertação.

Figura 36 – Curvas de TG das resinas sintetizadas com adição 25% (RMII), 50 % (RMIII) e 100% (RMIV) de material magnético (em lama) em relação a massa de monômero



Fonte: O autor, 2024.

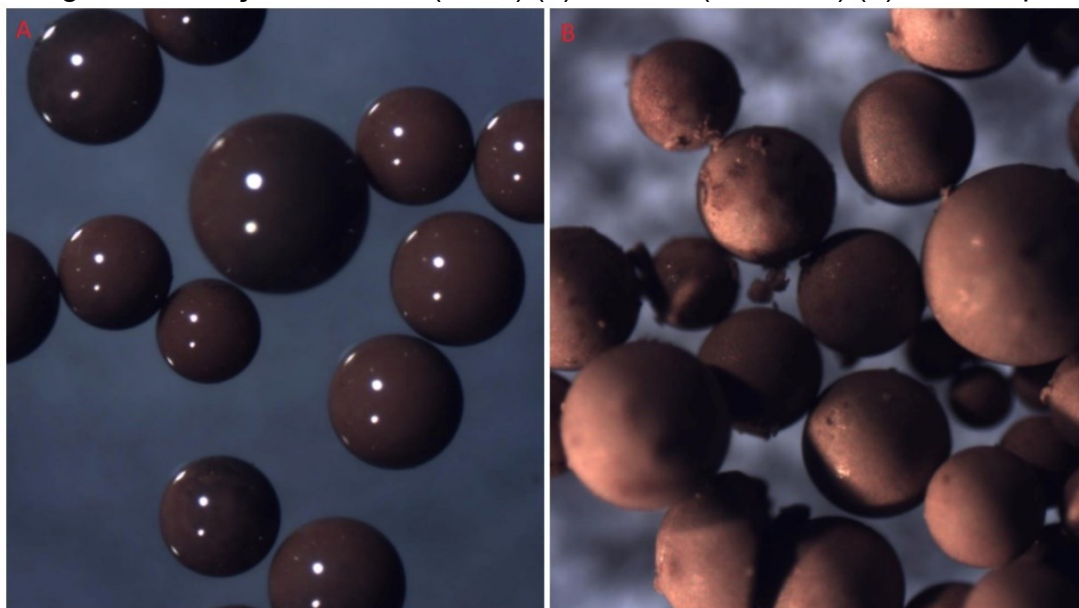
4.2.2.2 Síntese das resinas magnéticas

Baseando-se nos resultados do teste preliminar foram sintetizadas três resinas magnéticas usando 50% de massa de material magnético em relação a massa de monômero, variando os mesmos parâmetros de tipo de diluente e grau de diluição utilizados na síntese de resinas não magnéticas (PDVBH, PDVB150H e PDVBT) (Tabela 1). Essas resinas foram produzidas utilizando DVB (80%) como monômero.

4.2.2.3 Microscopia óptica das resinas magnéticas

As micrografias da resina magnética com 100% de grau de diluição em n-heptano (RMH) mostraram microesferas marrom escuro perfeitamente esféricas com superfície visualmente lisa e brilhante (Figura 37 (a)), excetuando-se a cor, aspecto muito semelhante ao visto nas micrografias de PDVBH (100% de diluição em n-heptano). Não foram observados defeitos na amostra analisada. De maneira semelhante, a resinas RM150H possui características análogas as observadas em PDVB150H (150% de diluição em n-heptano), possuindo um aspecto áspero, com coloração marrom fosco. As microesferas possuem uma boa esfericidade e foi possível observar um pequeno número de microesferas quebradas (Figura 37 (b)).

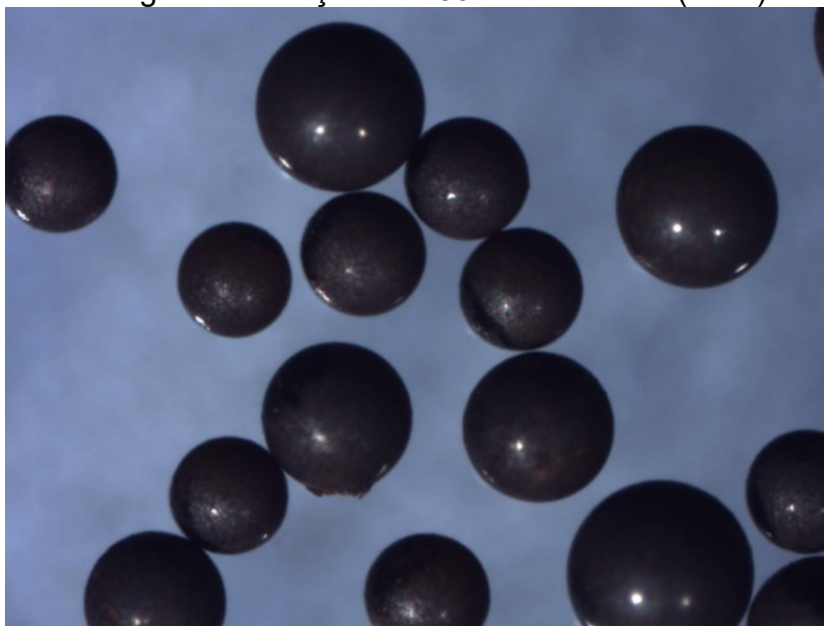
Figura 37 – Micrografia de microscopia óptica de Resinas magnéticas sintetizadas com grau de diluição de 100% (RMH) (a) e 150% (RM150H) (b) em n-heptano



Fonte: O autor, 2024.

Na micrografia da resina RMT (100% de diluição em tolueno) é visível que esta resina é composta de microesferas de formato perfeito e coloração escura, mas nesse caso a superfície das microesferas não é totalmente homogênea, mostrando partes brilhantes e outras levemente foscas. Não foram observados outros tipos de defeito nas microesferas de RMT (Figura 38).

Figura 38 – Micrografia de microscopia óptica de resinas magnéticas sintetizadas com grau de diluição de 100% em tolueno (RMT)



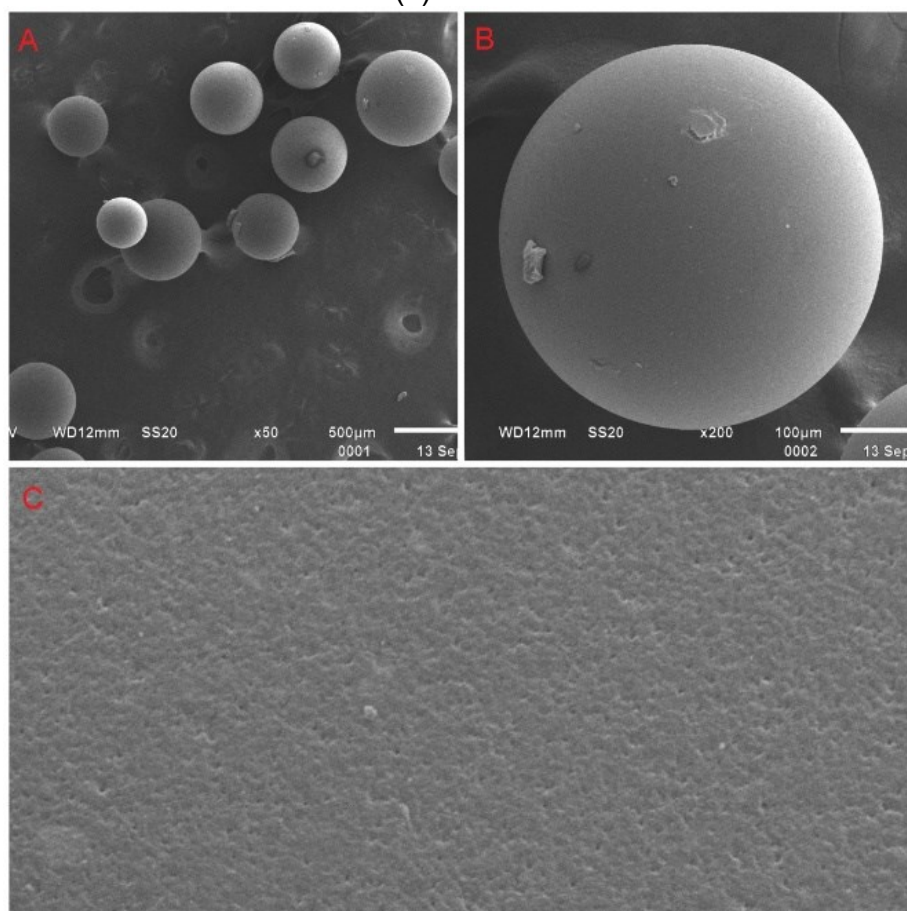
Fonte: O autor, 2024.

4.2.2.4 Caracterização das resinas magnéticas por microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva de raios-X

Assim como no caso das resinas não magnetizadas, as micrografias foram realizadas utilizando o sinal de elétrons secundários com objetivo de observar as características superficiais das microesferas.

A resina magnética com 100% de grau de diluição em n-heptano (RMH), conforme o esperado, mostrou uma morfologia semelhante a encontrada em sua variante não magnética (PDVBH), possuindo microesferas relativamente lisas nas ampliações de 50x e 200x (Figura 39 (a) e (b)), mas quando vistas sob uma magnificação de 5000x revelam uma superfície mais texturizada (Figura 39 (c)).

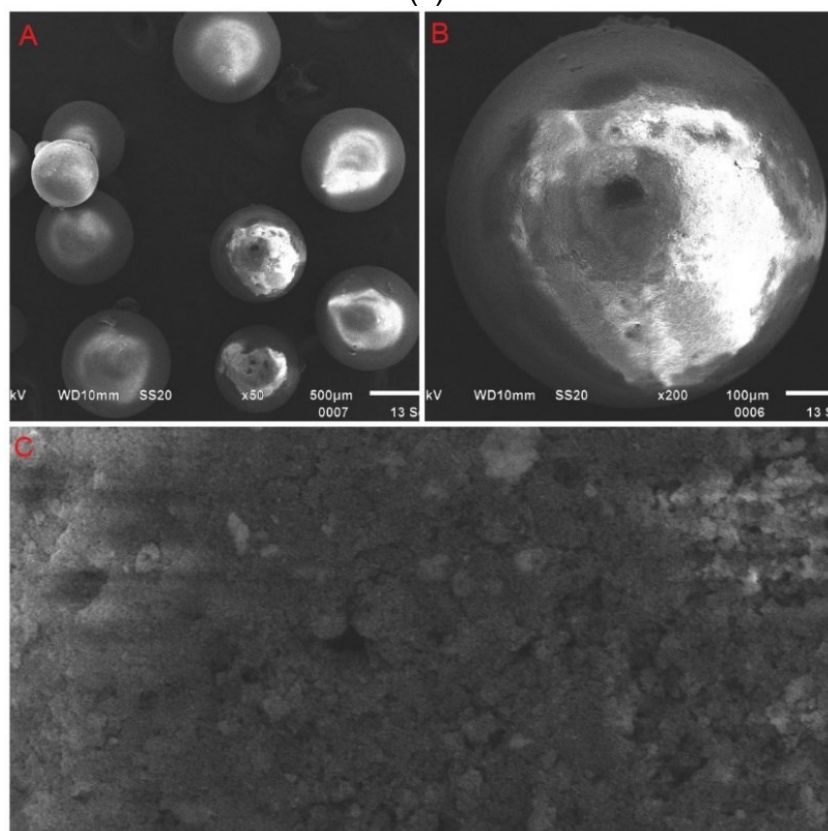
Figura 39 – Micrografias de SEM de microesferas magnéticas sintetizadas com 100% de grau de diluição em n-heptano (RMH) com aumento de (a) 50x, (b) 200x e (c) 5000x



Fonte: O autor, 2024.

A mesma tendência de aumento da rugosidade superficial, vista nas resinas não magnéticas, voltou a ser observada nas resinas magnéticas, com a resina RM150H (150% de grau de diluição em n-heptano) possuindo uma superfície com aparência altamente rugosa (Figura 40 (a) e (b)) com a presença de pequenas crateras (Figura 40 (c))

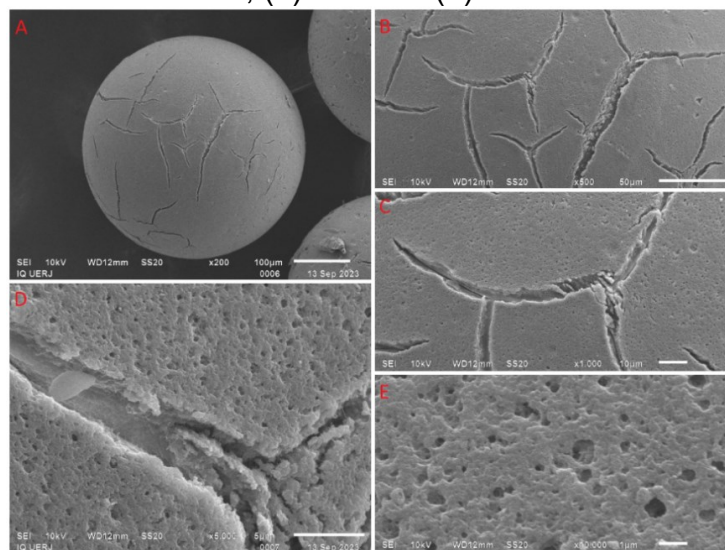
Figura 40 – Micrografias de SEM de microesferas magnéticas sintetizadas com 150% de grau de diluição em n-heptano (RM150H) com aumento de (a) 50x, (b) 200x e (c) 5000x



Fonte: O autor, 2024.

Já a resina magnética sintetizada com 100% de grau de diluição em tolueno (RMT), assim como a resina PDVBT, apresentou microesferas com fissuras. Entretanto, nesse caso as fissuras eram menores e mais superficiais (Figura 41 (a), (b) e (c)). Um fator que chamou atenção nas resinas RMT foi sua aparência porosa (Figura 41 (d) e (e)), inclusive na parte interior, que pode ser vista através das fissuras na superfície, totalmente diferente da morfologia apresentada por PDVBT e do esperado para resinas sintetizadas utilizando um diluente com boa capacidade de solvatação (tolueno). Não foi encontrada uma explicação plausível para a morfologia de RMT.

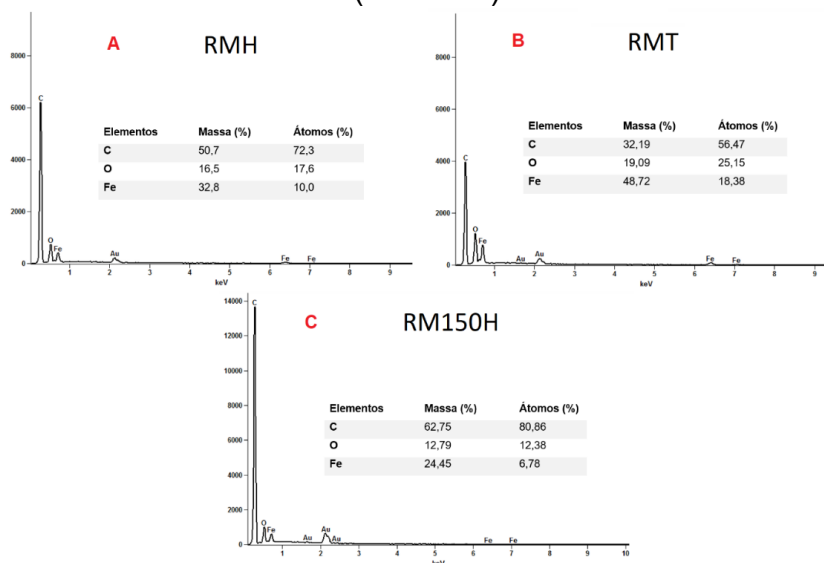
Figura 41 – Micrografias de SEM de microesferas magnéticas sintetizadas com 100% de grau de diluição em tolueno (RMT) com aumento de (a) 200x, (b) 500x, (c) 1000x, (d) 5000x e (e) 10000x



Fonte: O autor, 2024.

Nos espectros de EDS, é possível observar que ambas as resinas possuem uma quantidade considerável de átomos de ferro em sua composição, provenientes do material magnético. Esses dados indicam que houve a incorporação de uma quantidade significativa de material magnético nas resinas durante a polimerização (Figura 42 (a), (b) e (c)).

Figura 42 – Espectro de EDS das resinas magnéticas com grau de diluição de (a) 100% em n-heptano (RMH), (b) 100% em tolueno (RMT) e (c) 150% em n-heptano (RM150H)



Fonte: O autor, 2024.

4.2.2.5 Teste para avaliar a lixiviação do material magnético em meio ácido

Durante o período de uma hora sob exposição a meios ácidos de HCl concentrado, solução de HCl (0,001 mol/L) e ácido acético 100%, as resinas foram avaliadas visualmente e também mediante a aplicação de um campo magnético gerado por um ímã (Figura 43). As amostras submetidas à solução de HCl (0,001mol/L) (Figura 43 (b)) e ao ácido acético (Figura 43 (c)) não apresentaram alterações perceptíveis, mantendo suas cores e formatos originais. Além disso, continuaram a exibir resposta magnética ao longo de todo o período do teste.

Por outro lado, a amostra de resina magnética testada em meio contendo HCl concentrado apresentou alteração imediata na coloração, tornando-se branca, e cessou imediatamente sua resposta ao campo magnético do ímã após entrar em contato com meio de teste. A cor do meio, inicialmente incolor, adquiriu um tom levemente amarelo, indicando a solubilização de íons de ferro. Após o período de uma hora não foram observadas outras alterações (Figura 43 (d)).

O resultado do teste foi importante para confirmar que o HCl concentrado causa lixiviação do material magnético da resina, não podendo, portanto, ser utilizado na etapa de troca iônica durante a funcionalização da resina.

Figura 43 – Avaliação da lixiviação do material magnético da resina magnética: (a) antes do contato com ácido (controle), (b) solução de HCl (0,001 mol/L), (c) ácido acético 100% e (d) HCl concentrado.



Fonte: O autor, 2024.

4.2.3 Densidade aparente

A porosidade das resinas pode ser estimada a partir de sua densidade aparente. De maneira geral, a densidade aparente diminui com o aumento da porosidade em amostras que possuem a mesma composição química. A densidade aparente das resinas pode ser observada na Tabela 4.

Tabela 4 - Densidade aparente das resinas			
	Amostra	Diluyente (grau de diluição %)	d_a (g/cm³)
Resinas não magnéticas	PDVBH	Heptano (100)	0,32
	PDVB150H	Heptano (150)	0,29
	PDVBT	Tolueno (100)	0,45
Resinas magnéticas	RMH	Heptano (100)	0,36
	RM150H	Heptano (150)	0,30
	RMT	Tolueno (100)	0,43

Foi observado que a utilização de um diluyente com menor poder de solvatação, como o heptano, gerou resinas de menor densidade aparente e teoricamente mais porosas do que as produzidas utilizando tolueno, um diluyente com boa capacidade de solvatação. Com o aumento no grau de diluição do heptano, foram obtidas resinas com densidade aparente ainda menor, indicando um aumento na porosidade dessas resinas. Os resultados obtidos corroboram as observações feitas nas micrografias ópticas e nas imagens de microscopia eletrônica de varredura.

O aumento na densidade aparente das resinas magnéticas, em comparação com suas correspondentes não magnéticas, observado para as resinas produzidas com heptano, é atribuído ao material magnético incorporado, que possui densidade mais elevada do que a matriz polimérica. Por outro lado, a diminuição de densidade aparente observada na resina magnética produzida com tolueno (RMT) em relação à sua contraparte não magnética (PDVBT), mesmo com a incorporação do material magnético, provavelmente se deve aos defeitos e à morfologia aparentemente mais porosa observada em RMT nas imagens de SEM.

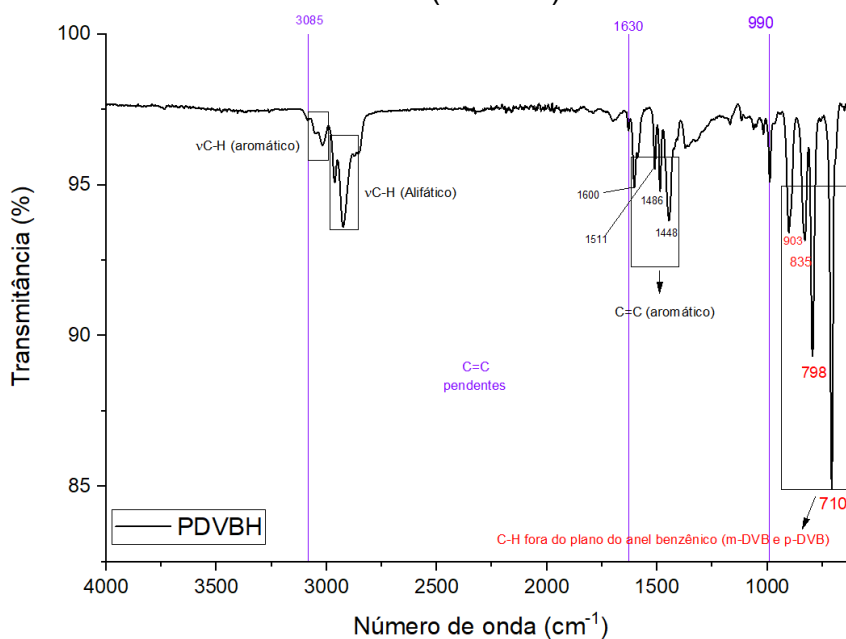
4.2.4 Caracterização das resinas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A síntese do poli(divinilbenzeno) foi confirmada nas resinas por meio da análise do espectro de infravermelho (Figuras 44, 45 e 46). O movimento de alongamento das ligações C=C do anel aromático pode ser observado nos comprimentos de onda 1600, 1511 (para), 1486 (meta) e 1448 cm^{-1} (Chaiyasat, 2011; Nyhus, 2000; Pavia, 2008; Pinto, 2022;). Enquanto as vibrações de estiramento das ligações C-H podem ser observadas na região 2800-3000 cm^{-1} (alifáticos) e 3000-3080 cm^{-1} (aromáticos) (Boguslavsky, 2008; Chaiyasat, 2011).

Os picos relacionados às vibrações de deformação da ligação C-H fora do plano do anel aromático encontrados em 710 cm^{-1} (anel aromático 1,3-dissubstituído), 798 cm^{-1} (anel aromático 1,3-dissubstituído), 835 cm^{-1} (anel aromático 1,4-dissubstituído) e 903 cm^{-1} (anel aromático 1,3-dissubstituído), confirmam a presença dos isômeros meta e para divinilbenzeno (Nyhus, 2000; Pavia, 2008; Pinto, 2022).

A presença de grupos vinílicos (R-C=C) pendentos nas resinas foi constatado principalmente pelo aparecimento da banda característica em 990 cm^{-1} , além das bandas fracas em 3085 e 1630 cm^{-1} . Esses grupos são de extrema importância, uma vez que será por meio deles que as resinas serão funcionalizadas (Kica, 2014; Pinto, 2022; Stranix, 1997a; Stranix, 1997b).

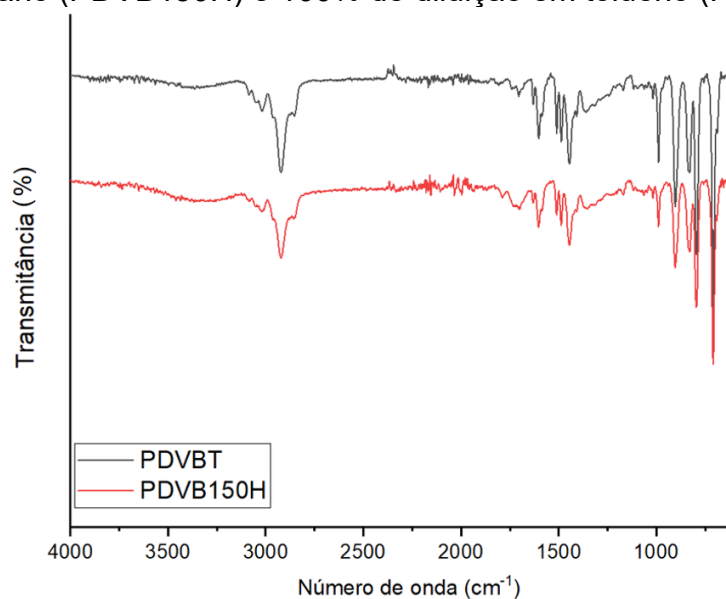
Figura 44 – Espectro de FTIR de resina produzida com 100% de n-heptano como diluente (PDVBH)



Fonte: O autor, 2024.

A mudança no grau de diluição ou mesmo a mudança de diluente não parece influenciar significativamente no espectro de FTIR das resinas obtidas (Figura 45). Ambas as resinas apresentam espectros semelhante ao da resina produzida com 100% de n-heptano como diluente (PDVBH).

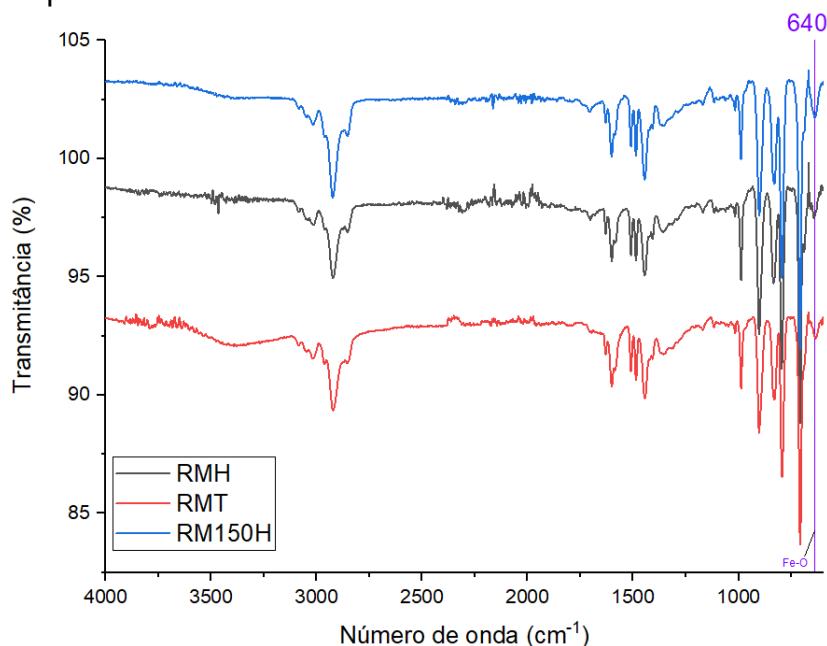
Figura 45 – Espectros de FTIR de resinas produzidas com 150% de diluição em n-heptano (PDVB150H) e 100% de diluição em tolueno (PDVBT)



Fonte: O autor, 2024.

A presença de uma banda em torno de 640 cm^{-1} nas resinas magnéticas, que corresponde à ligação O-Fe, confirma a incorporação de material magnético nos polímeros (Figura 46) (Castanharo, 2015; Jing, 2004). Exceto pela banda destacada (640 cm^{-1}), as outras bandas no espectro indicam que em todas as resinas magnéticas o material polimérico sintetizado trata-se de PDVB.

Figura 46 - Espectro de FTIR de resinas de PDVB contendo material magnético



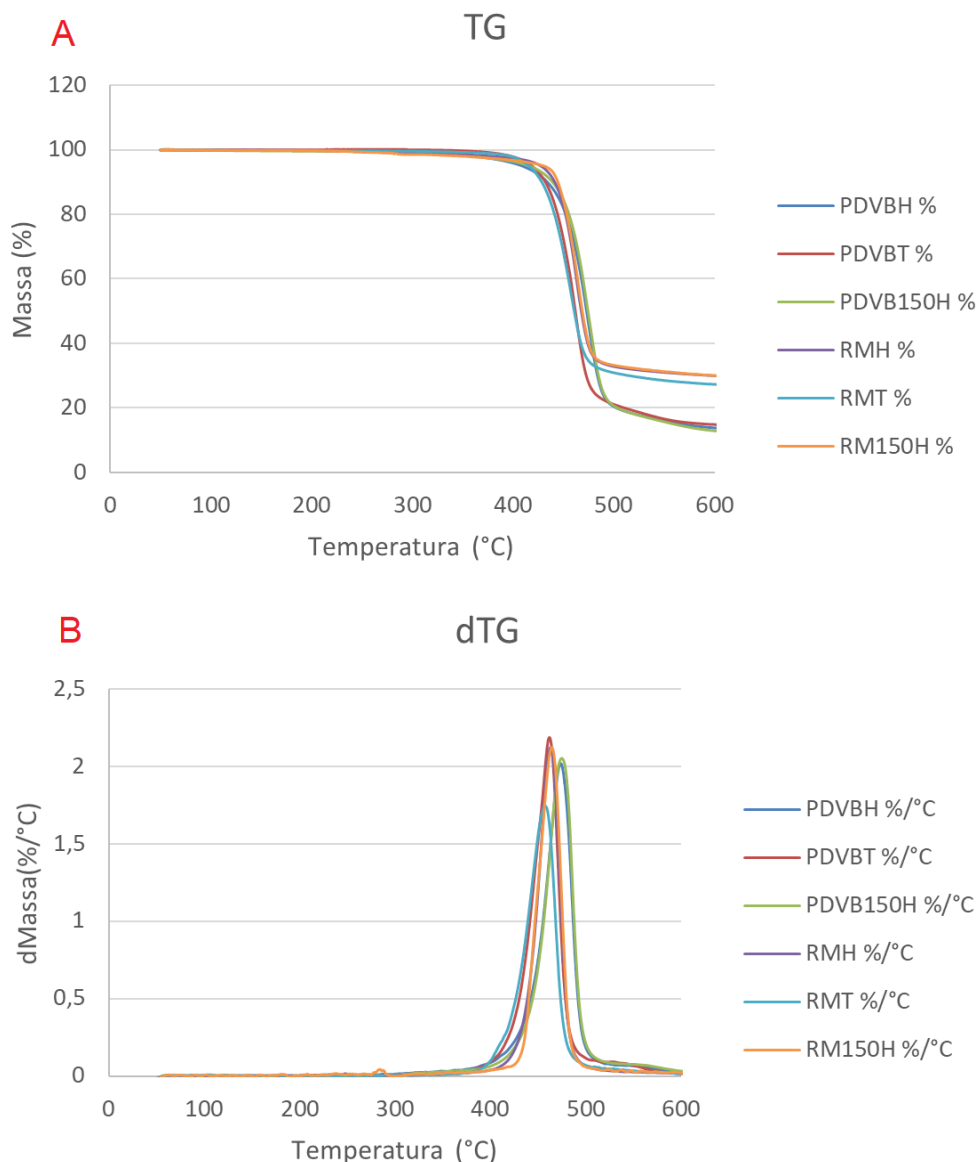
Legenda: RMH – 100% diluição em n-heptano; RM150H MF - 150% diluição em n-heptano; RMT - 100% diluição em tolueno.

Fonte: O autor, 2024.

4.2.5 Caracterização das resinas por termogravimetria

As curvas TG e dTG das resinas sintetizadas (3 magnéticas e 3 não magnéticas) podem ser observadas na Figura 47 (a) e (b). Os dados de T_{onset} , $T_{\text{máx}}$ e a taxa de resíduo podem ser vistos na Tabela 5.

Figura 47 – Curvas de TG (a) e dTG (b) das resinas sintetizadas



PDVBH – 100% diluição em n-heptano; PDVB150H - 150% diluição em n-heptano; PDVBT - 100% diluição em tolueno; RMH - 100% diluição em n-heptano; RM150H - 150% diluição em n-heptano; RMT - 100% diluição em tolueno.

Fonte: O autor, 2024.

Pode-se notar que as curvas de degradação exibem o comportamento esperado para o tipo de material polimérico sintetizado, com todas as resinas sofrendo degradação em uma mesma faixa de temperatura. Observou-se uma única etapa de perda de massa, com o início da degradação na faixa entre 432-450 °C, $T_{\text{máx}}$ situando-se entre 457 e 475 °C, e fim da degradação antes dos 600 °C. Esse comportamento térmico é compatível com o observado em microesferas de PDVB na literatura (Chaiyasat, 2011; Cho, 2005; Li, 2002; Pinto, 2022)

Em todas as resinas magnéticas, foi observada uma tendência de diminuição na resistência térmica em relação as resinas não magnéticas. No entanto, a redução nos valores foi inferior a 5%, estando dentro da margem de erro do equipamento. Apesar do material magnético possuir uma resistência térmica elevada, a sua baixa miscibilidade com a matriz polimérica poderia causar a diminuição da resistência térmica das resinas, entretanto a diminuição observada (abaixo de 5%) não seria suficiente para influenciar na utilização das resinas.

Em relação ao efeito dos diluentes na resistência térmica das resinas, a mudança no grau de diluição para as resinas sintetizadas com n-heptano, não afetou significativamente a resistência térmica das resinas. O mesmo foi observado na comparação entre resinas produzidas com tolueno (100%) e n-heptano (100%).

O nível de resíduo foi significativamente maior em todas as resinas magnéticas, o que sugere uma boa incorporação de material magnéticos (Tabela 5).

Tabela 5 – Dados de Tonset, T_{máx} e teor de resíduo das resinas obtidos nas análises de TG e dTG

Nome	T _{onset} ¹ (°C)	T _{máx} ² (°C)	Resíduo TG (%)
PDVBH	448	474	12
PDVBT	438	462	15
PDVB150H	450	475	10
RMH	448	463	30
RMT	432	457	27
RM150H	446	464	30

Legenda: 1 - Temperatura de início de degradação; 2 - Temperatura onde a taxa de degradação é mais elevada; PDVBH - 100% diluição em n-heptano; PDVB150H - 150% diluição em n-heptano; PDVBT - 100% diluição em tolueno; RMH – 100% diluição em n-heptano; RM150H - 150% diluição em n-heptano; RMT - 100% diluição em tolueno.

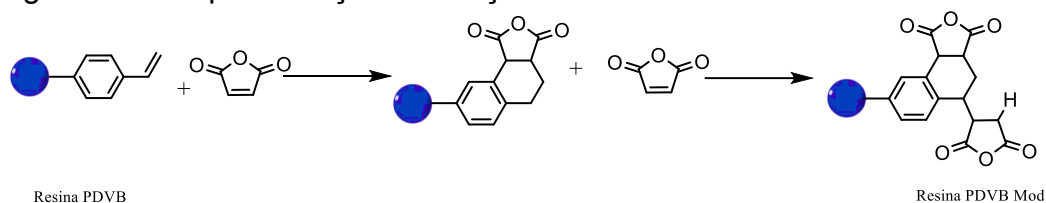
4.2.6 Funcionalização das resinas

4.2.6.1 Modificação das resinas com anidrido maleico

As resinas PDVBH, PDVBT e PDVB150H, assim como as resinas magnéticas RMH, RMT e RM150H foram, primeiramente, modificadas através de uma reação

com anidrido maleico, gerando as resinas modificadas com anidrido maleico (resinas mod) (Figura 48).

Figura 48 – Representação da reação das resinas com o anidrido maleico.



Fonte: O autor, 2024.

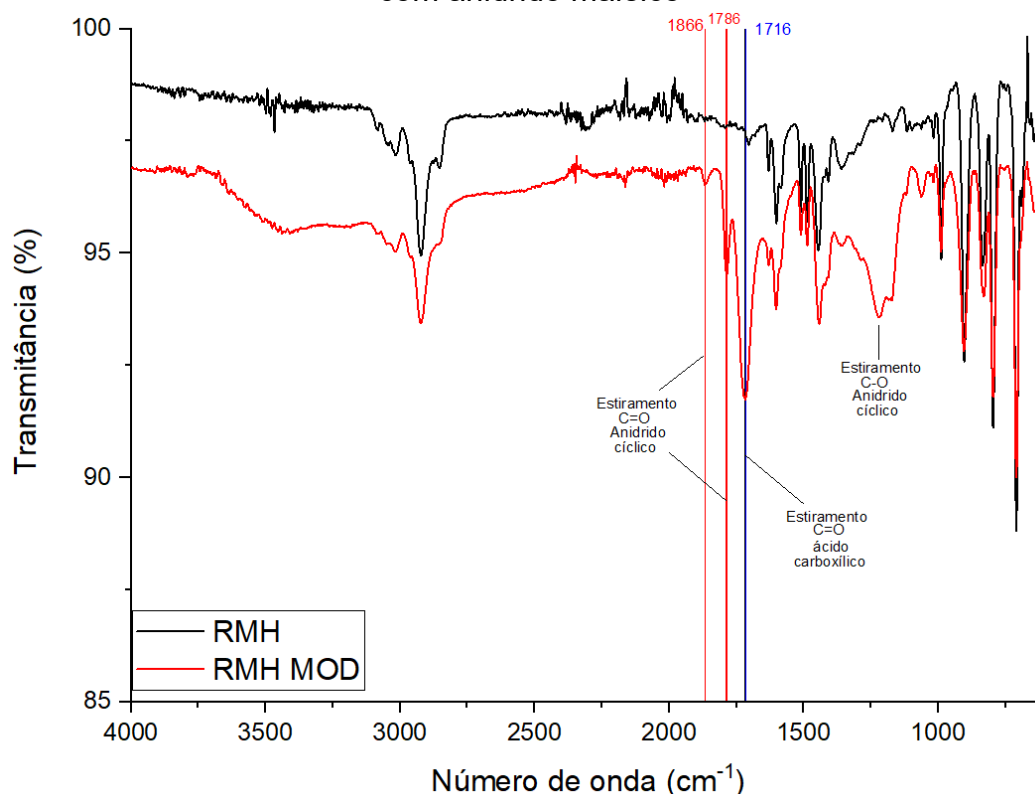
A reação foi confirmada com o uso do FTIR (Figura 49), a partir do qual pode-se observar uma diminuição nas bandas em 3085, 1630 e 900 cm^{-1} , que representam os grupos vinílicos pendentes reagindo com as moléculas de anidrido maleico (Kica, 2014; Stranix, 1997a; Stranix, 1997b). Destaca-se a banda em 990 cm^{-1} , onde a visualização é mais clara.

Há, ainda, o surgimento de duas bandas características de anidridos cíclicos, relacionadas às vibrações de estiramento simétrico e assimétrico da carbonila ($\text{C}=\text{O}$) nos comprimentos de onda de 1786 e 1866 cm^{-1} (Kica, 2014; Pavia, 2008).

É possível notar, também, no espectro da resina modificada com anidrido maleico, a presença de picos largos na faixa de frequência 900-1300 cm^{-1} . Na região mais próxima de 1300 cm^{-1} é onde, comumente, se localizam as bandas relativas às vibrações de estiramento da ligação C-O em anidridos cíclicos (Alpert, 1970; Pavia, 2008; Stuart, 2004).

Uma banda característica de ácidos carboxílicos pode ser observada próximo a 1715 cm^{-1} , indicando que parte dos grupos anidrido já pode ter sofrido hidrólise (Stranix, 1997b).

Figura 49 – Espectro de FTIR de resinas magnética produzida com 100% de grau de diluição em n-heptano antes (RMH) e depois (RMH mod) da reação de modificação com anidrido maleico



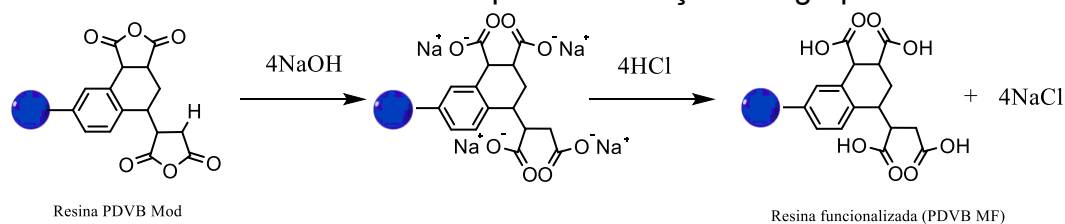
Fonte: O autor, 2024.

Os espectros de FTIR das outras resinas modificadas com anidrido maleico apresentaram aparência semelhante ao observado na (Figura 49) e podem ser vistos no Apêndice A.

4.2.6.2 Hidrólise básica e troca iônica com HCl

Após a modificação das resinas com anidrido maleico, elas foram submetidas a uma hidrólise básica para a quebra de cada anidrido cíclico em dois grupos carboxilatos, seguida por uma troca iônica com uma solução de HCl (Figura 50). Isso resulta na formação de grupos carboxílicos na resina modificada final (MF).

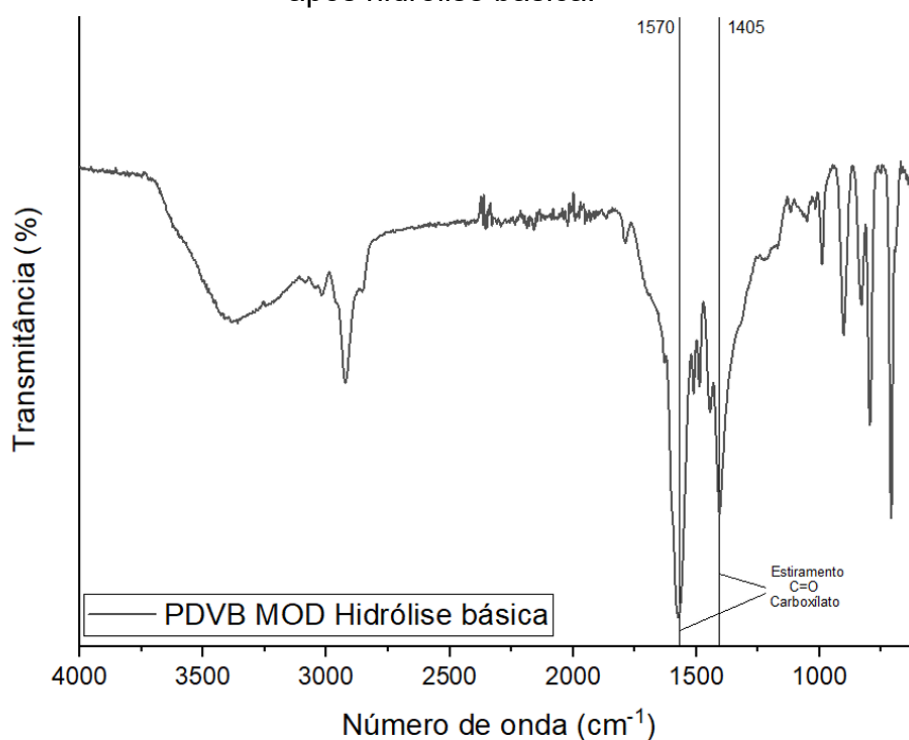
Figura 50 – Representação da hidrólise básica, seguida de troca iônica nas resinas modificadas com anidrido maleico para a formação dos grupos carboxílicos



Fonte: O autor, 2024.

Após a realização da hidrólise básica, foi observado o aparecimento de duas bandas fortes nas regiões próximas de 1570 e 1410 cm^{-1} (Figura 51). Essas bandas são características dos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação $\text{C}=\text{O}$ em grupos carboxilatos ($\text{R}-\text{COO}^-$). Nesse caso, a frequência da absorção $\text{C}=\text{O}$ é reduzida em relação ao valor encontrado para o ácido carboxílico correspondente, devido à ressonância (Alpert, 1970; Pavia, 2008; Stranix, 1997). A existência dessas bandas, indica que houve formação de grupos carboxilato de sódio a partir da hidrólise dos grupos anidrido existentes nas resinas modificadas com anidrido maleico.

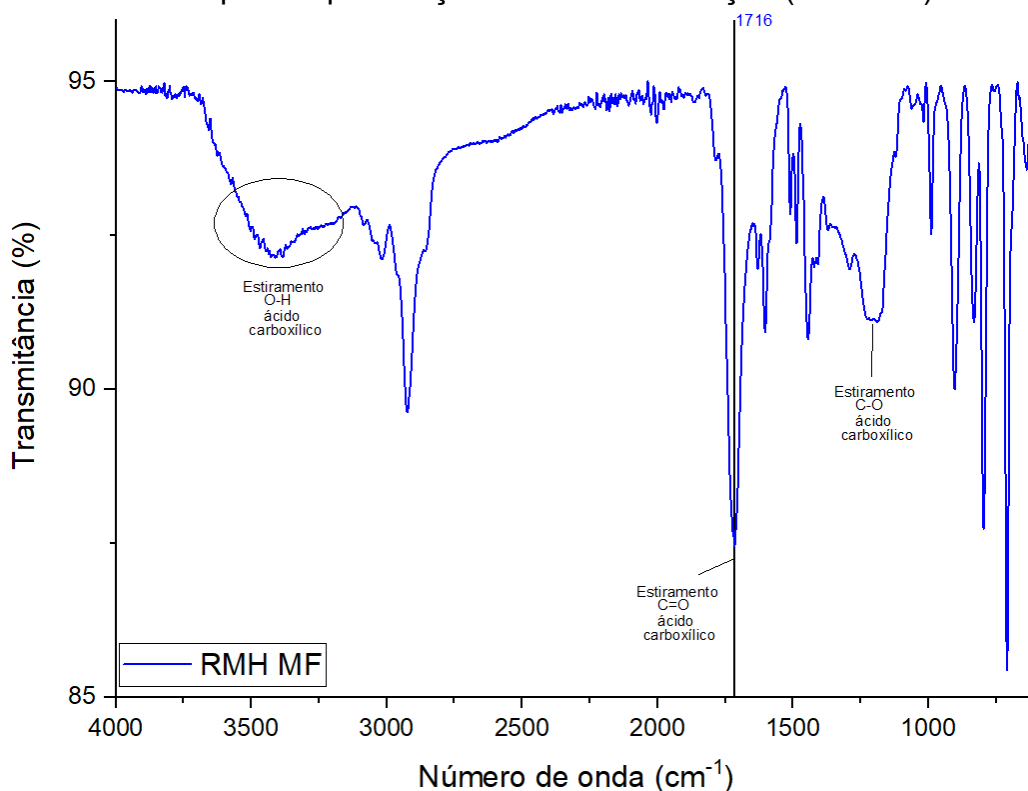
Figura 51 – Espectro de FTIR de resina de PDVB modificada com anidrido maleico após hidrólise básica.



Fonte: O autor, 2024.

A presença de ácidos carboxílicos no espectro de FTIR possui algumas bandas em frequências características, sendo as principais: uma banda bastante larga representando o estiramento da ligação O-H na faixa de 2500-3500 cm^{-1} , uma banda forte de estiramento da carbonila em torno de 1715 cm^{-1} e uma banda de estiramento C-O na faixa de 1320-1210 cm^{-1} (Alpert, 1970; Pavia, 2008; Stuart, 2004). A presença dessas bandas, aliada a diminuição ou desaparecimento na intensidade das bandas referentes ao anidrido maleico (1789 e 1860 cm^{-1}), indica que a funcionalização das resinas pode ter ocorrido de maneira satisfatória (Figura 52). A existência de uma pequena banda na região próxima de 1790 cm^{-1} pode indicar que ainda há grupos funcionais de anidridos que não foram hidrolisados.

Figura 52 – Espectro de FTIR de resina magnética produzida com 100% de diluição em n-heptano após reações de funcionalização (RMH MF)



Fonte: O autor, 2024.

Os espectros de FTIR do restante das resinas funcionalizadas podem ser vistos no Apêndice A.

4.2.6.3 Aspectos gerais das resinas funcionalizadas

Todas as resinas funcionalizadas apresentaram uma mudança perceptível de cor a olho nu. As resinas não magnéticas que inicialmente possuíam uma coloração branca (Figura 53 (a), (b) e (c)), passaram a ter uma coloração bege (Figura 53 (a''), (b'') e (c'')).

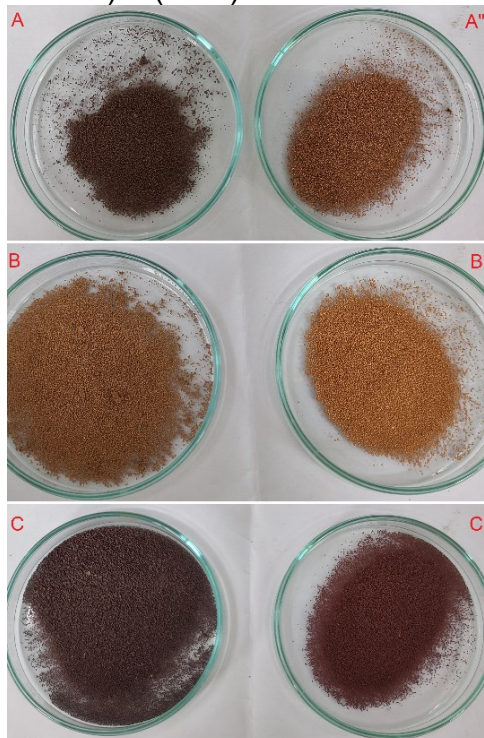
Figura 53 – Comparação lado a lado (resinas não funcionalizadas/resinas funcionalizadas) das resinas com grau de diluição (A/A'') 100% em n-heptano (PDVBH/PDVBH MF), (B/B'') 150% em n-heptano (PDVB150H/PDVB150H MF) e (C/C'') 100% em tolueno (PDVBT/PDVBT MF)



Fonte: O autor, 2024.

Quanto as resinas magnéticas, essas, que antes da funcionalização possuíam coloração marrom escura (Figura 54 (a), (b) e (c)), passaram a ter uma coloração marrom alaranjada (resinas sintetizadas com n-heptano como diluente) (Figura 54 (a'') e (b'')) e marrom avermelhada (resina sintetizada com tolueno como diluente) (Figura 54 (c'')).

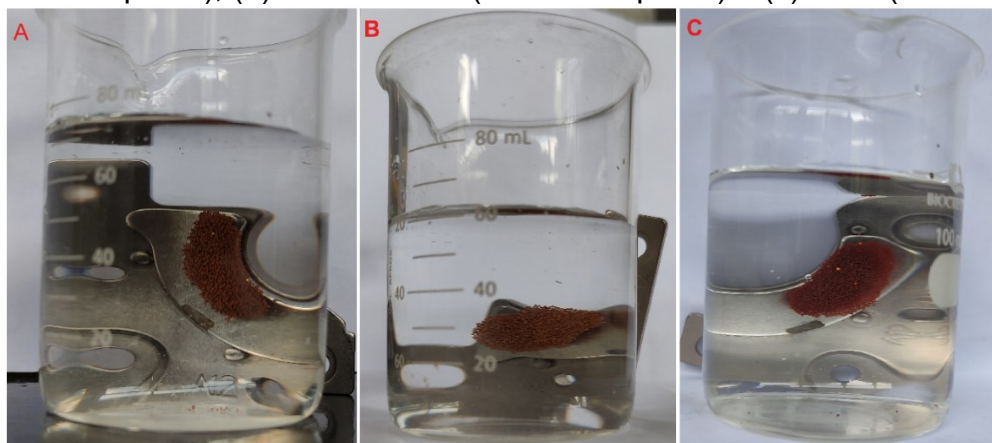
Figura 54 – Comparação lado a lado (resinas magnéticas não funcionalizadas/resinas magnéticas funcionalizadas) das resinas com grau de diluição (A/A'') 100% em n-heptano (RMH/RMH MF), (B/B'') 150% em n-heptano (RM150H/RM150H MF) e (C/C'') 100% em tolueno (RMT/RMTMF)



Fonte: O autor, 2024.

Todas as resinas magnéticas mantiveram uma boa capacidade de resposta à campos magnéticos externos após a funcionalização, sendo possível separá-las de um meio aquoso com o auxílio de um ímã (Figura 55).

Figura 55 – Separação magnética de resinas magnéticas funcionalizadas (a) RMH MF (100% n-heptano), (b) RM150H MF (150% n-heptano) e (c) RMT (100% tolueno)



Fonte: O autor, 2024.

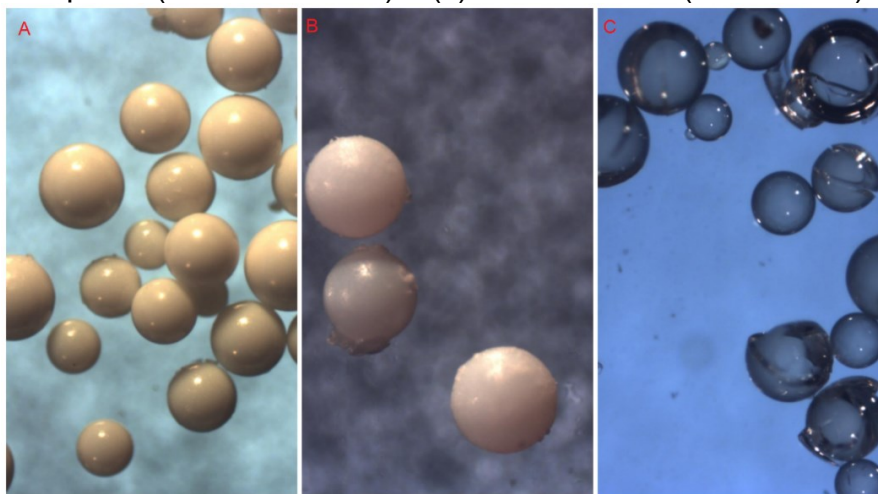
4.2.6.4 Microscopia óptica das resinas funcionalizadas

O principal objetivo da realização da microscopia óptica das resinas funcionalizadas foi verificar se as condições de reação e reagentes utilizados provocaram mudanças significativas nas microesferas em relação as microesferas das resinas antes da funcionalização.

As micrografias das resinas funcionalizadas não magnéticas podem ser vistas na Figura 56. Nas resinas sintetizadas com 100% (PDVBH MF) (Figura 56 (a)) e 150% de n-heptano (PDVB150H MF) (Figura 56 (b)), nenhuma mudança pôde ser observada em relação às características das respectivas resinas não modificadas (Figura 29 (a) e (b)). As microesferas dessas resinas não parecem ter sofrido nenhum tipo de dano durante as reações de modificação, e apenas uma leve alteração de coloração pode ser observada.

Quanto às microesferas de PDVBT MF (100% de diluição em tolueno) (Figura 56 (c)), as microesferas não apresentaram alterações morfológicas aparentes em comparação com as microesferas da resina PDVBT observadas anteriormente (Figura 30). No entanto, parece haver um maior número de microesferas com fissuras. É possível que o aquecimento por um longo período, ou mesmo a agitação mecânica, tenham intensificado os defeitos existentes na resina não modificada.

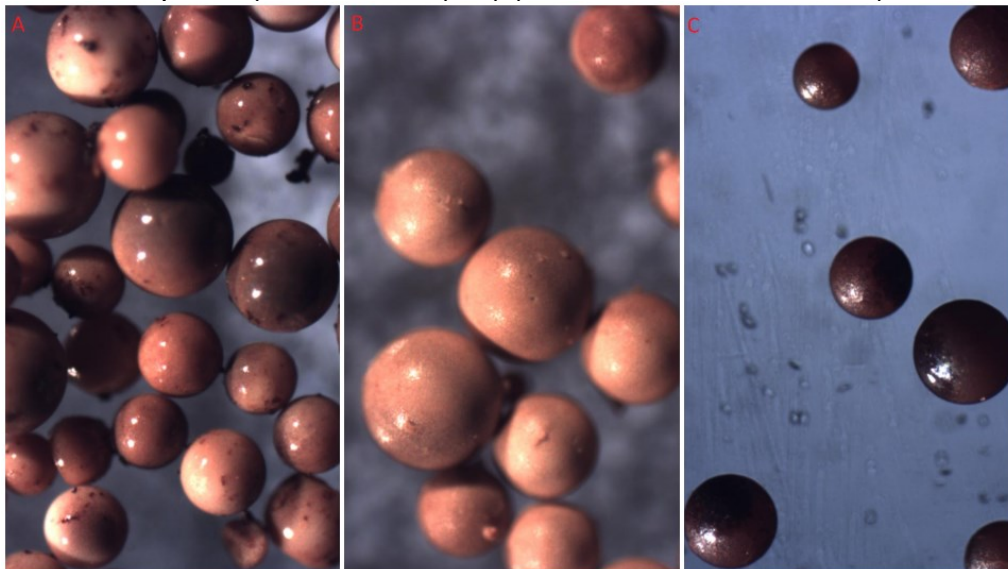
Figura 56 – Micrografias de microscopia óptica de resinas funcionalizadas produzidas com grau de diluição (a) 100% n-heptano (PDVBH MF), (b) 150% n-heptano (PDVB150H MF) e (c) 100% tolueno (PDVBT MF)



Fonte: O autor, 2024.

A respeito das resinas magnéticas funcionalizadas (Figura 57 (a), (b) e (c)), pode-se observar que as micrografias também não revelaram quaisquer alterações além de uma leve mudança na coloração das resinas.

Figura 57 – Micrografias de microscopia óptica de resinas magnéticas funcionalizadas produzidas com grau de diluição (a) 100% n-heptano (RMH MF), (b) 150% n-heptano (RM150H MF) e (c) RMT MF 100% tolueno (RMT MF)



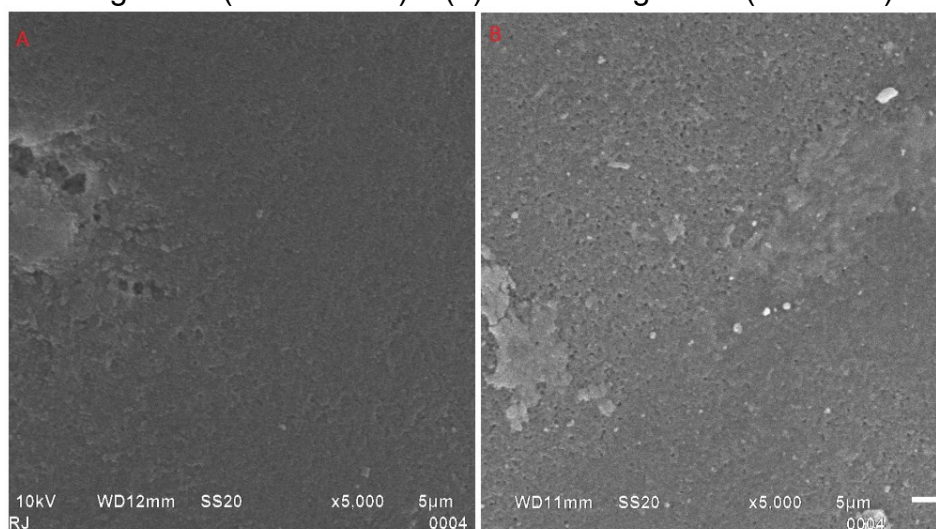
Fonte: O autor, 2024.

4.2.6.5 Microscopia eletrônica de varredura das resinas funcionalizadas

A morfologia das resinas funcionalizadas foi avaliada por meio de microscopia eletrônica de varredura, com objetivo de identificar possíveis alterações nas características morfológicas das resinas após as reações de modificação.

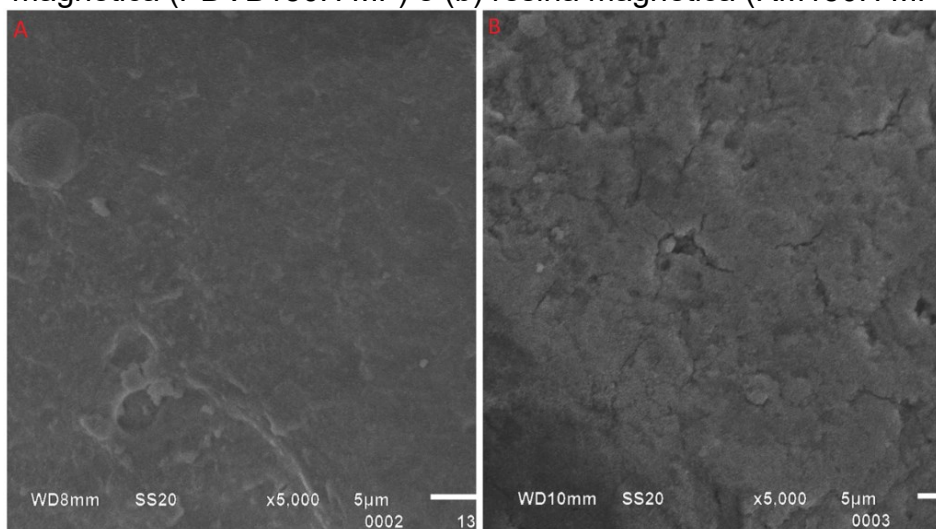
Assim como na microscopia óptica, não foram identificadas diferença significativas nas resinas sintetizadas com n-heptano como diluente (PDVBH MF, RMH MF, PDVB150H MF e RM150H MF) após as reações de funcionalização. A aparência superficial e estrutura de poros, em todos esses casos, permaneceram inalteradas (Figuras 58 (a) e (b) e 59 (a) e (b)) em relação às respectivas resinas antes das reações de funcionalização.

Figura 58 – Micrografias de SEM da superfície das resinas funcionalizadas (aumento de 5000x) sintetizadas com grau de diluição 100% em n-heptano: (a) resina não magnética (PDVBH MF) e (b) resina magnética (RMH MF)



Fonte: O autor, 2024.

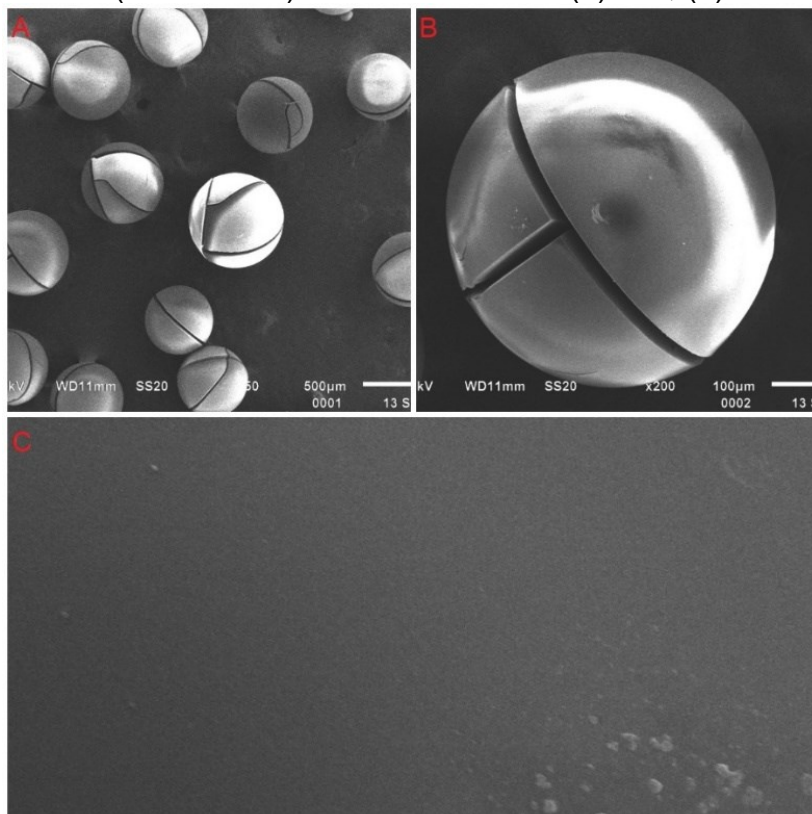
Figura 59 – Micrografias de SEM da superfície das resinas funcionalizadas (aumento de 5000x) sintetizadas com grau de diluição 150% em n-heptano: (a) resina não magnética (PDVB150H MF) e (b) resina magnética (RM150H MF)



Fonte: O autor, 2024.

No caso da resina com grau de diluição 100% em tolueno (PDVBT MF), o que já havia sido observado na microscopia óptica foi confirmado na microscopia por SEM, com praticamente todas as microesferas apresentando rachaduras (Figura 60 (a) e (b)). Apesar disso, a aparência superficial manteve-se praticamente inalterada em relação ao observado antes das reações de funcionalização (PDVBT), apresentando uma superfície bastante homogênea (Figura 60 (c)).

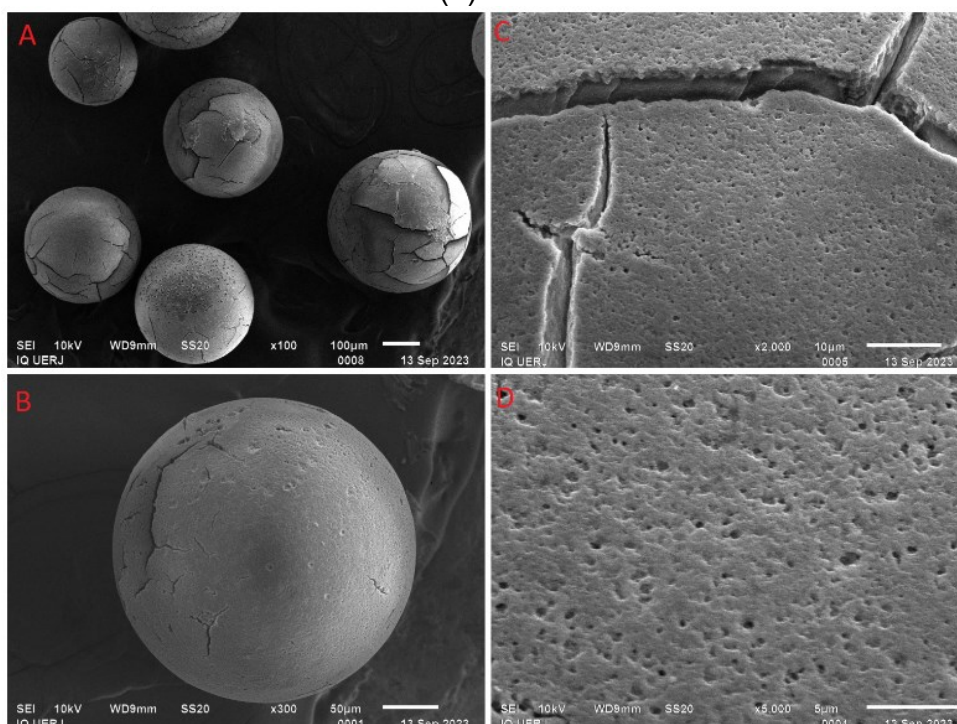
Figura 60 – Micrografias de SEM de resina funcionalizada com grau de diluição 100% em tolueno (PDVBT MF) com aumentos de (a) 50x, (b) 200x e (c) 5000x



Fonte: O autor, 2024.

As micrografias de SEM da resina magnética produzida com 100% de grau de diluição em tolueno (RMT MF) revelaram o mesmo problema observado em PDVBT MF, mostrando rachaduras em praticamente todas as microesferas que compõem essa resina (Figura 61 (a) e (b)). Assim como a sua predecessora (RMT), a resina manteve uma superfície bastante porosa, totalmente diferente do esperado para resinas obtidas utilizando um bom solvatante como diluente (figura 61 (c) e (d)).

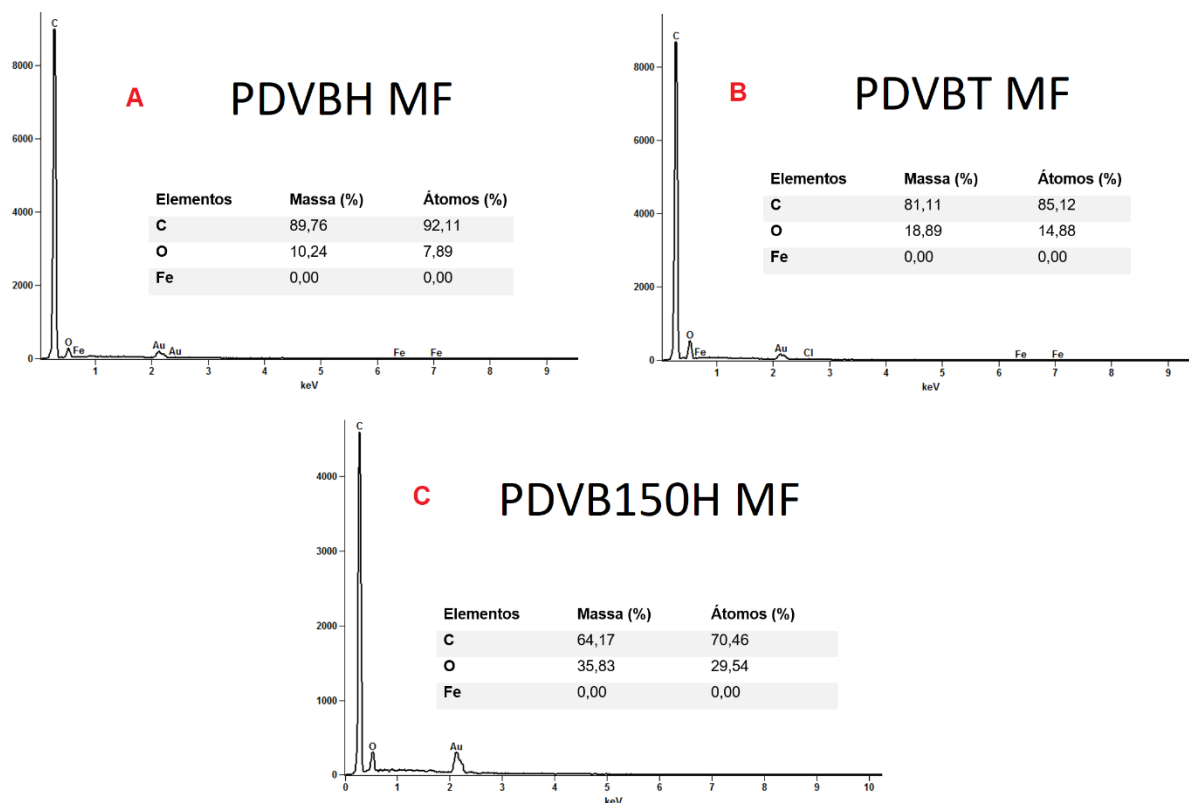
Figura 61 – Micrografias de SEM de resina magnética funcionalizada com grau de diluição 100% em tolueno (RMT MF) com aumentos de (a) 100x, (b) 300x, (c) 2000x e (d) 5000x



Fonte: O autor, 2024.

Os espectros de EDS das resinas funcionalizadas (Figuras 62 e 63) revelam um aumento de átomos de oxigênio em relação ao número de átomos de carbono em todas as resinas, quando comparados aos resultados obtidos antes das reações de funcionalização (Figuras 35 e 42). Esse aumento pode estar relacionado à introdução dos grupos carboxílicos nas resinas. Notou-se ainda, em algumas resinas, a presença de pequenas quantidades de átomos de sódio, provenientes das últimas etapas de modificação das resinas. Essas resinas passaram novamente pelo processo de troca iônica para garantir que todos os grupos carboxílicos estariam em sua forma protonada antes da utilização.

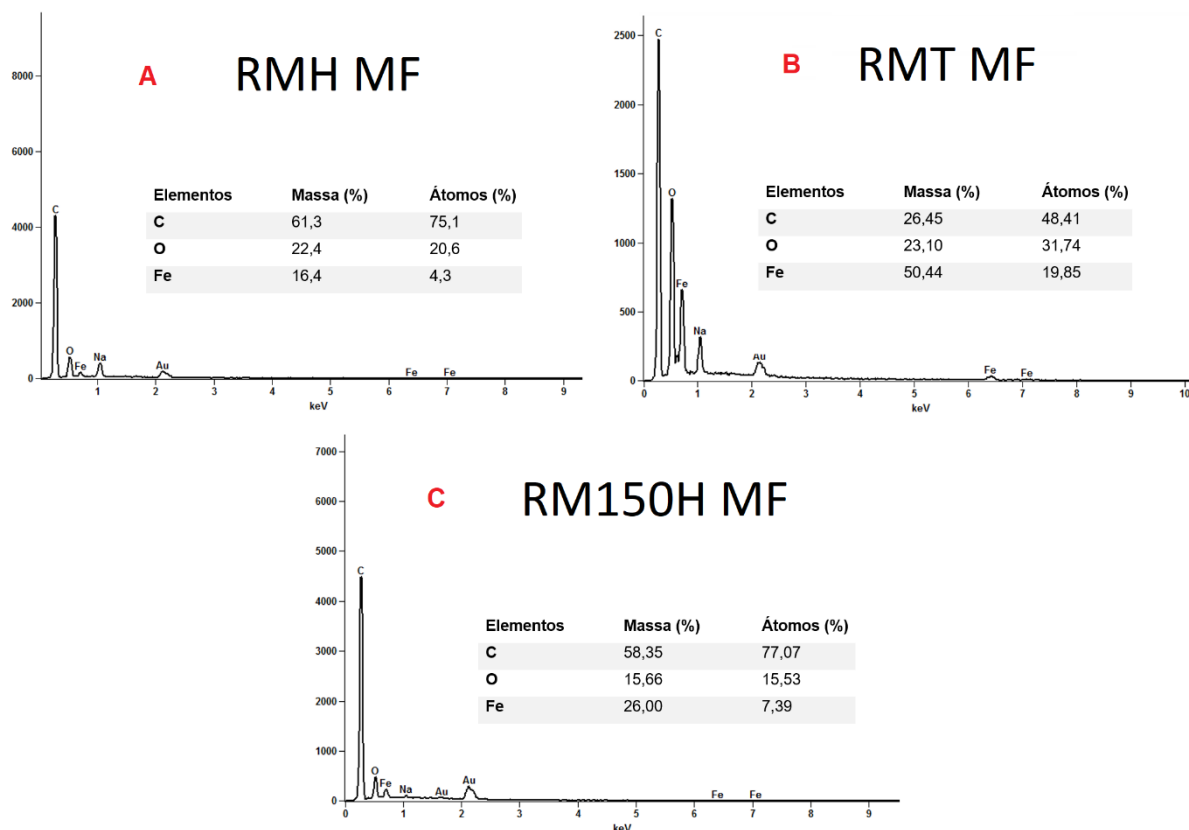
Figura 62 - Espectro de EDS das resinas não magnéticas funcionalizadas: resina com grau de diluição de (a) 100% em n-heptano (PDVBH MF), (b) 100% tolueno (PDVBT MF) e (c) 150% em n-heptano (PDVB150H MF)



Fonte: O autor, 2024.

Também foi notado que a proporção de átomos de ferro nas resinas magnéticas sofreu pouca alteração (Figura 63 (b) e (c)), com exceção da resina com grau de diluição 100 em n-heptano (RMH MF) (Figura 63 (a)), onde parece ter ocorrido uma redução considerável. Isso pode ter sido causado por uma característica individual da área analisada ou lixiviação de parte do material magnético durante a funcionalização da resina. Apesar disso, todas as resinas magnéticas funcionalizadas mantiveram uma proporção de ferro considerada suficiente, uma vez que continuaram reagindo fortemente com o campo magnético de imãs.

Figura 63 - Espectro de EDS das resinas magnéticas funcionalizadas: resina com grau de diluição de (a) 100% em n-heptano (RMH MF), (b) 100% em tolueno (RMT MF), e (c) 150% em n-heptano (RM150H MF)



Fonte: O autor, 2024.

4.2.6.6 Termogravimetria das resinas funcionalizadas

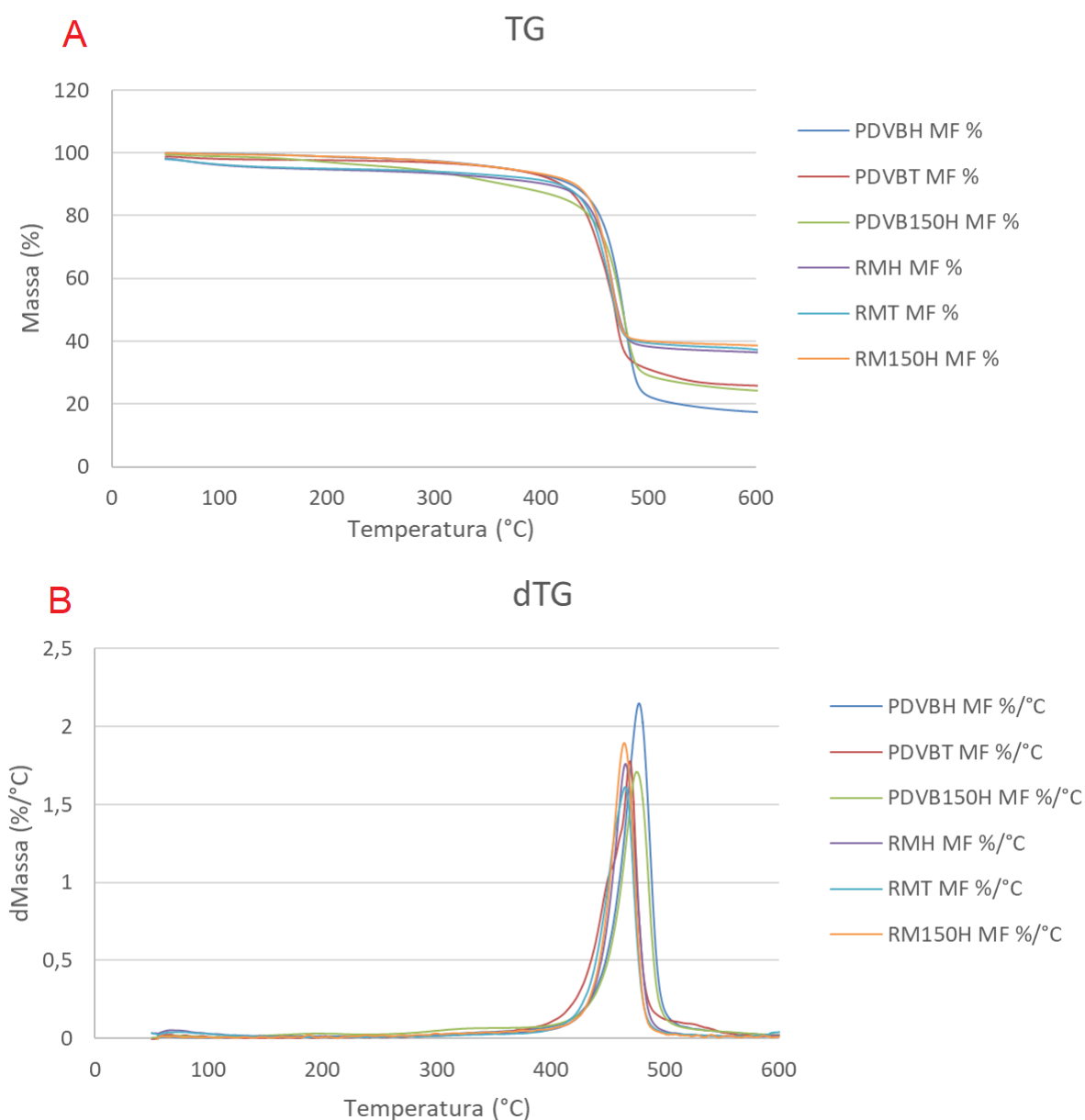
As curvas de TG e dTG das resinas funcionalizadas (Figura 64 (a) e (b)) mostram um comportamento semelhante ao observado nas resinas não funcionalizadas (Figura 47 (a) e (b)), com as resinas degradando-se em uma mesma faixa de temperatura e exibindo apenas uma etapa de perda de massa, correspondente à degradação do material polimérico.

De maneira geral as variações de Tonset e T_{máx} em relação as resinas não funcionalizadas não foram consideradas significativas (abaixo de 5%), sugerindo que as reações de funcionalização das resinas não afetaram sua resistência térmica. Além disso, todas as resinas apresentaram um aumento na quantidade de resíduo em comparação com suas precursoras. Esse aumento na quantidade de resíduos é

provavelmente atribuído ao aumento da cadeia carbônica das resinas, causado pelos grupos introduzidos na estrutura polimérica durante a funcionalização.

Os dados de T_{onset} , $T_{\text{máx}}$ e resíduo das resinas não funcionalizadas e funcionalizadas estão apresentados nas Tabelas 5 e 6, respectivamente.

Figura 64 – Curvas de TG (a) e dTG (b) das resinas funcionalizadas



Legenda: PDVBH MF - 100% diluição em n-heptano; PDVB150H MF - 150% diluição em n-heptano; PDVBT MF - 100% diluição em tolueno; RMH MF - 100% diluição em n-heptano; RM150H MF - 150% diluição em n-heptano; RMT MF - 100% diluição em tolueno.

Fonte: O autor, 2024.

Tabela 6 – Dados de Tonset, T_{máx} e teor de resíduo das resinas funcionalizadas obtidos por TG e dTG

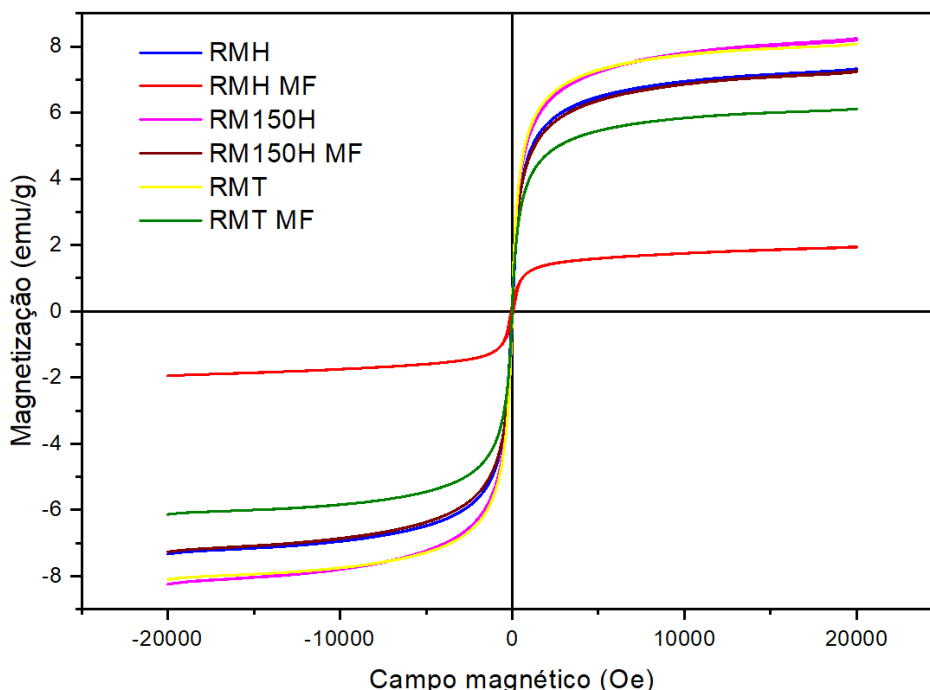
Nome	T _{onset} ¹ (°C)	T _{máx} ² (°C)	Resíduo TG (%)
PDVBH MF	454	477	16
PDVBT MF	437	469	26
PDVB150H MF	451	475	22
RMH MF	446	465	36
RMT MF	441	465	37
RM150H MF	446	464	39

Legenda: 1 - Temperatura de início de degradação; 2 - Temperatura onde a taxa de degradação é mais elevada; PDVBH MF – 100% diluição em n-heptano; PDVB150H MF - 150% diluição em n-heptano; PDVBT MF - 100% diluição em tolueno; RMH MF –100% diluição em n-heptano; RM150H MF - 150% diluição em n-heptano; RMT MF - 100% diluição em tolueno.

4.2.6.7 Análise das resinas magnéticas por magnetometria de amostra vibrante

A Figura 65 e a Tabela 7 mostram, respectivamente, as curvas de magnetização das resinas magnéticas e os dados obtidos pela análise de VSM.

Figura 65 – Curvas de magnetização das resinas magnéticas



Legenda: (Resinas magnéticas) RMH – 100% diluição em n-heptano; RM150H - 150% diluição em n-heptano; RMT - 100% diluição em tolueno; (Resinas magnéticas funcionalizadas com grupos carboxílicos) RMH MF – 100% diluição em n-heptano; RM150H MF - 150% diluição em n-heptano; RMT MF - 100% diluição em tolueno.

Fonte: O autor, 2024.

Tabela 7 – Parâmetros obtidos pela análise de VSM das resinas magnéticas não funcionalizadas e funcionalizadas com grupos carboxílicos

	Amostra	Diluyente (grau de diluição %)	M_s (emu/g)	M_R (emu/g)	M_R/M_s	H_c (Oe)
Resinas magnéticas	RMH	Heptano (100)	7,33	0,354	0,048	24,33
	RM150H	Heptano (150)	8,23	0,025	0,003	1,007
	RMT	Tolueno (100)	8,09	0,034	0,004	1,552
Resinas magnéticas funcionalizadas	RMH MF	Heptano (100)	1,95	0,176	0,090	59,52
	RM150H MF	Heptano (150)	7,26	0,022	0,003	1,006
	RMT MF	Tolueno (100)	6,09	0,021	0,003	1,356

Legenda: M_s – Magnetização de saturação; M_R – Magnetização remanescente; M_R/M_s – Relação de remanescência; H_c – Força coerciva.

Os dados obtidos revelam que a magnetização de saturação das resinas não funcionalizadas ficou entre 7,23 e 8,23 emu/g, indicando que as três resinas apresentaram capacidade semelhante de incorporação do material magnético, independente do diluyente e grau de diluição utilizados. A magnetização de saturação das resinas foi considerada satisfatória e está próxima de resultados mostrados para resinas magnéticas de PDVB com aplicações semelhantes (ZhanG, 2013; Zhou, 2014).

Após as reações de funcionalização, observou-se uma pequena diminuição na magnetização de saturação das resinas sintetizadas com 100% de grau de diluição em tolueno (RMT MF) e 150% de grau de diluição em n-heptano (RM150H MF). Isso pode ser explicado tanto por um possível aumento da cadeia carbônica na matriz polimérica, o que causaria uma diminuição no percentual de material magnético incorporado, quanto por uma possível lixiviação do material magnético durante as etapas das modificações químicas. Por outro lado, a resina RMH MF (100% de grau de diluição em n-heptano) apresentou uma diminuição considerável na magnetização de saturação, corroborando o que foi observado na análise de EDS. O mais provável é que parte do material magnético tenha sido incorporado de maneira pouco homogênea na matriz polimérica, causando lixiviação durante as

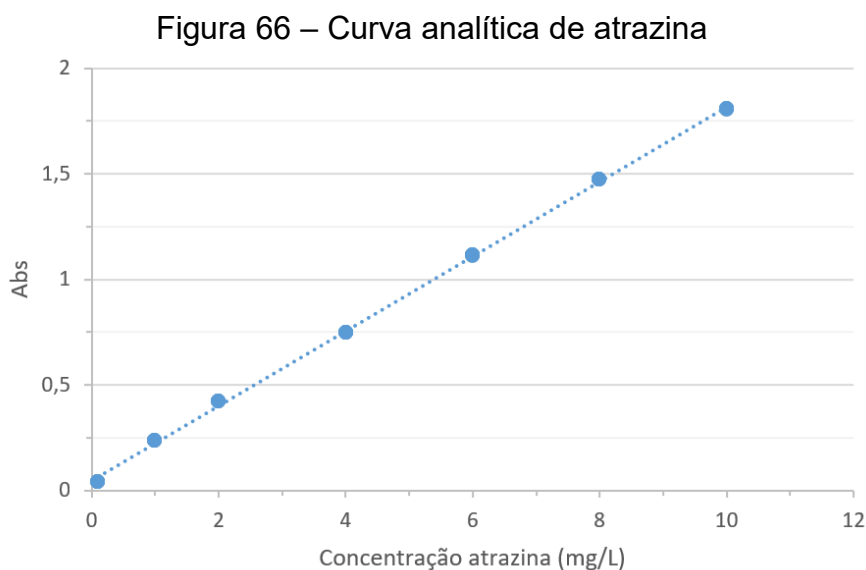
reações de funcionalização da resina. Isso também pode explicar o maior valor de força coerciva nas resinas RMH e RMH MF.

Todas as resinas funcionalizadas apresentaram valores de magnetização de saturação considerados satisfatórios. Além disso, a ausência de ciclos de histerese, os valores de magnetização remanescente e a relação de remanescência próximos de zero indicam que as capacidades superparamagnéticas do material magnético sintetizado foram mantidas nas resinas magnéticas mesmo após as reações de funcionalização.

4.3 Ensaios de Adsorção

4.3.1 Curva analítica

A partir da construção da curva analítica (Figura 66), foram obtidos os parâmetros para a determinação de atrazina (Tabela 8). Os resultados obtidos mostram que, na faixa de concentração analisada, a curva analítica possui comportamento linear, indicado pelo valor próximo de 1 do coeficiente de determinação (R^2).



Fonte: O autor, 2024.

Tabela 8 – Parâmetros da curva analítica

Parâmetro	Resultado
Faixa da curva analítica (mg/L)	0,1 - 10
Equação da reta	$y = 0,1768x + 0,0487$
Coeficiente angular (a)	0,1768
Coeficiente linear (b)	0,0487
Coeficiente de determinação (R²)	0,9994

Fonte: O autor, 2024.

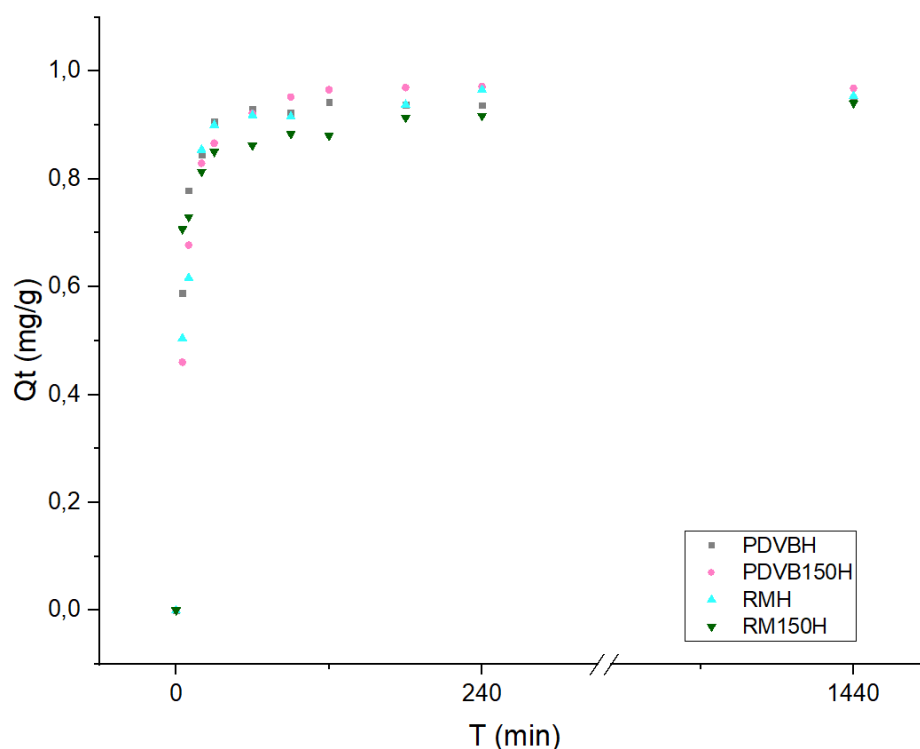
Utilizando a equação da reta, é possível calcular a concentração de uma solução de atrazina nas condições de análise utilizadas a partir do valor de absorbância através da Equação 5.

$$[\text{Atrazina}] = \frac{(\text{abs} - 0,0487)}{0,1768} \quad (5)$$

4.3.2 Cinética de adsorção de atrazina

As curvas de cinética de adsorção de atrazina das resinas não funcionalizadas e funcionalizadas com grupos carboxílicos foram apresentadas nas Figuras 67 e 68, respectivamente. Devido aos defeitos observados nas resinas sintetizadas com tolueno, que podem ocasionar o colapso das microesferas fragilizadas, causando inconsistências nos ensaios de adsorção, a cinética de adsorção das mesmas não foi estudada.

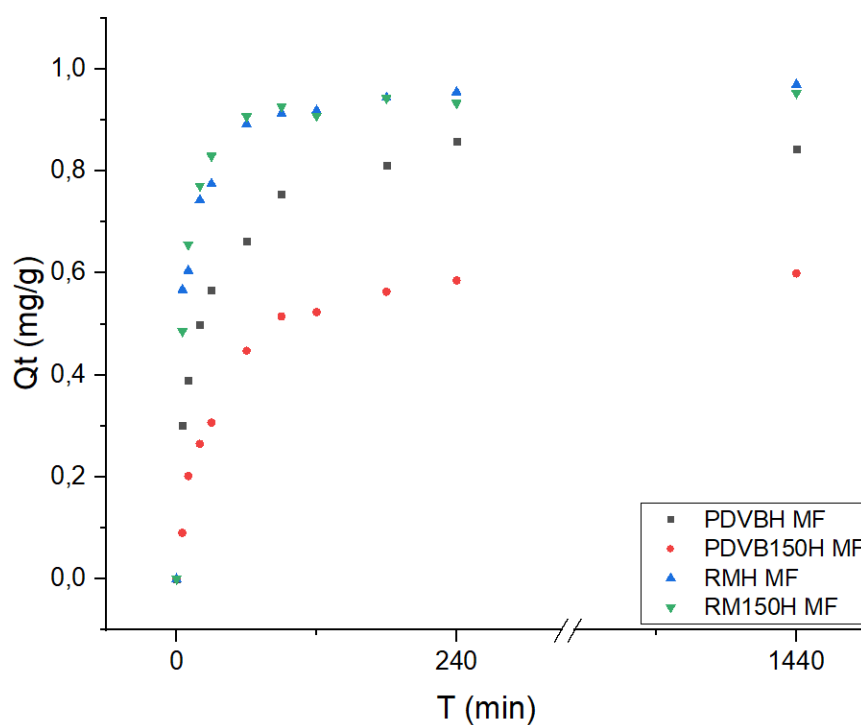
Figura 67 – Curva cinética de adsorção de atrazina por resinas de PDVB



Legenda: PDVBH e RMH (resina magnética) - 100% diluição em n-heptano;
 PDVB150H e RM150H (resina magnética) - 150% diluição em n-heptano.

Fonte: O autor, 2024

Figura 68 – Curva cinética de adsorção de atrazina por resinas de PDVB funcionalizadas com grupos carboxílicos



Legenda: PDVBH MF e RMH MF (resina magnética) - 100% diluição em n-heptano;
 PDVB150H MF e RM150H MF (resina magnética) - 150% diluição em n-heptano.

Fonte: O autor, 2024

A cinética de adsorção foi estudada utilizando os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. Observou-se que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou um ajuste mais adequado aos dados experimentais, evidenciado por um coeficiente de correlação mais elevado. O modelo de pseudo-segunda ordem, na maioria dos casos, é o que apresenta uma melhor correlação para sistemas de adsorção analisados durante toda a duração do processo adsorptivo, sendo o que melhor se adequa aos dados experimentais nos estágios iniciais de adsorção (Pinto, 2022).

Os parâmetros de pseudo-segunda ordem (Tabelas 9 e 10) foram calculados utilizando a Equação 6.

$$qt = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (6)$$

Onde t é o tempo (minutos), q_t é a capacidade de adsorção por grama de adsorvente em determinado tempo (mg/g), q_e é a capacidade máxima de adsorção no equilíbrio por grama de adsorvente (mg/g) e k_2 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Tabela 9 – Parâmetros de pseudo-segunda ordem e eficiência na adsorção de atrazina por resinas de PDVB não funcionalizadas

Adsorvente	$q_{e,calc}$ (mg/g)($\pm$ D.P)	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹) ($\pm$ D.P)	R^2	ER _{24h} (%)
PDVBH	0,960($\pm$ 0,008)	0,37456($\pm$ 0,030)	0,99642	93,4
PDVB150H	0,998($\pm$ 0,009)	0,19899($\pm$ 0,014)	0,99616	95,7
RMH	0,980($\pm$ 0,018)	0,22205($\pm$ 0,029)	0,98821	96,5
RM150H	0,907($\pm$ 0,010)	0,61757($\pm$ 0,090)	0,99183	93,1

Legenda: $q_{e,calc}$ – capacidade máxima de adsorção calculada; K_2 - constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem; D.P – desvio padrão; R^2 - coeficiente de correlação; ER_{24h} – eficiência na remoção de atrazina após 24h; PDVBH e RMH (resina magnética) - 100% diluição em n-heptano; PDVB150H e RM150H (resina magnética) - 150% diluição em n-heptano.

Fonte: O autor, 2024

Ao observar os dados relativos à adsorção de atrazina pelas resinas não funcionalizadas, é possível notar que elas mantiveram um comportamento semelhante no processo de adsorção. Mesmo sem a funcionalização com grupos

específicos, as resinas demonstraram uma alta eficiência na remoção de atrazina, superior a 90%, com capacidade máxima de adsorção entre 0,9 e 1,0 mg de atrazina por grama de resina. A adsorção da atrazina pelas resinas não modificadas pode ter ocorrido principalmente por meio de interações π - π entre os anéis aromáticos presentes tanto no adsorbato (atrazina) quanto no adsorvente (PDVB) (Akpinar, 2019; Pinto, 2022).

A incorporação do material magnético na matriz polimérica não parece ter influenciado significativamente na capacidade de adsorção ou velocidade de adsorção nos processos analisados. A variação na morfologia resultante do aumento do grau de diluição parece ter se refletido em um aumento considerável na constante de velocidade (K_2) de RM150H (150% n-heptano) em comparação com as outras resinas. Este aumento na constante de velocidade pode estar associado ao aumento do tamanho dos poros nesta resina, o que permitiria uma difusão mais rápida da atrazina. No entanto, o mesmo não foi observado para PDVB150H, que, apesar de possuir o mesmo grau de diluição, apresentou a menor constante de velocidade entre as resinas não funcionalizadas.

Tabela 10 – Quantidade de grupos carboxílicos, parâmetros de pseudo-segunda ordem e eficiência na adsorção de atrazina por resinas de PDVB funcionalizadas com grupos carboxílicos

Adsorvente	Grupos carboxílicos (mmol/g)	$q_{e,calc}$ (mg/g)($\pm$ D.P)	K_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹) ($\pm$ D.P)	R^2	ER _{24h} (%)
PDVBH MF	0,82	0,865($\pm$ 0,018)	0,08758($\pm$ 0,011)	0,98651	87,0
PDVB150H MF	1,26	0,636($\pm$ 0,013)	0,05988($\pm$ 0,006)	0,99240	58,7
RMH MF	1,50	0,955($\pm$ 0,017)	0,22232($\pm$ 0,030)	0,98538	92,6
RM150H MF	0,76	0,962($\pm$ 0,005)	0,21749($\pm$ 0,008)	0,99884	94,7

Legenda: $q_{e,calc}$ – capacidade máxima de adsorção calculada; K_2 - constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem; D.P – desvio padrão; R^2 - coeficiente de correlação; ER_{24h} – eficiência na remoção de atrazina após 24h; PDVBH MF e RMH MF (resina magnética) - 100% diluição em n-heptano; PDVB150H MF e RM150H MF (resina magnética) - 150% diluição em n-heptano.

Fonte: O autor, 2024

Após as reações de funcionalização, foi verificada uma notável piora na capacidade de adsorção de duas das resinas (PDVBH MF e PDVBH150 MF) com decréscimo considerável na capacidade máxima de adsorção calculada (q_e), assim como, na constante de velocidade (K_2). Na resina magnética RM150H MF, houve um aumento pouco significativo na q_e , mas também uma queda na K_2 .

Mesmo no caso da resina RMH MF, que apresentou a maior quantidade de grupos carboxílicos entre as resinas sintetizadas e um valor próximo ao obtido para resinas porosas por Kica e Ronka (2014) (1,8-2,8 mmol/g) e por Ronka (2014) (2,8 mmol/g), não foi observada uma melhora significativa no processo de adsorção quando comparada com sua antecessora não funcionalizada (RMH). Com exceção de RMH MF, que manteve o resultado similar, todas as resinas funcionalizadas demandaram mais tempo para atingir o equilíbrio do que suas versões não funcionalizadas.

É possível que os grupos carboxílicos introduzidos nas resinas através das reações de funcionalização não estejam presentes em quantidade suficiente para compensar o efeito de estereopimpimento causado por essa introdução de grupos carbônicos volumosos na superfície das mesmas. O aumento na dificuldade da aproximação e sobreposição dos anéis aromáticos da atrazina e do PDVB, responsáveis por formar as interações π - π , pode ter sido o responsável tanto pela diminuição da q_e quanto da K_2 das resinas.

Ao comparar as resinas sintetizadas nesta Dissertação à resina funcionalizada obtida por Ronka (2014), pode-se observar que apesar da maior capacidade de adsorção ($q_{e(Ronka2014)} = 31.3 \text{ mg/g}$), todas as resinas sintetizadas neste trabalho, possuem constante de velocidade de pseudo-segunda ordem mais elevada ($K_{2(Ronka2014)} = 0,00026 \text{ (g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$).

CONCLUSÕES

- Foram obtidas com sucesso microesferas poliméricas de PDVB, com e sem propriedades magnéticas, funcionalizadas com grupos carboxílicos. As resinas produzidas demonstraram possuir constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem maior do que o observado em literatura na adsorção de atrazina (Ronka, 2014). No entanto, os valores de grupos carboxílicos e capacidade máxima de adsorção foram menores do que o encontrado em literatura para resinas porosas (Kica, 2014; Ronka, 2014);
- O material magnético obtido, identificado como maghemita e/ou magnetita com tamanho de partícula em torno de 18nm, apresentou magnetização de saturação de 44,5 emu/g, além de magnetização remanescente e coercividade próximos de zero. As resinas apresentaram valores satisfatórios de magnetização de saturação (entre 7,33 – 8,23 emu/g) e propriedades superparamagnéticas;
- O teor máximo de material magnético incorporado nas resinas, de acordo com a termogravimetria foi obtido com 50% de material magnético (em lama) em relação a massa de monômero. Foi observado que mesmo dobrando o valor de material magnético adicionado, não houve aumento na incorporação;
- Foi observado através de microscopia óptica e SEM que a utilização de tolueno (bom solvatante), produziu microesferas com características de resinas microporosas, enquanto o n-heptano (mau solvatante) no mesmo grau de diluição, rendeu microesferas com aparência mais porosa. O aumento no grau de diluição do n-heptano gerou resinas com uma aparência ainda mais porosa. Exceto pela resina magnética sintetizada com tolueno, que apresentou áreas com aparência porosa quando observada por microscopia eletrônica de varredura, todas as resinas seguiram o comportamento citado. Os resultados obtidos de densidade aparente das resinas corroboram o que foi observado nas imagens de SEM;

- As resinas foram avaliadas novamente por microscopia óptica e SEM após as reações de funcionalização e foi verificado que não houve mudanças visíveis na morfologia delas. A resistência térmica foi avaliada através de TG e dTG. Nenhuma das resinas funcionalizadas apresentou redução significativa de resistência térmica. Em relação às propriedades magnéticas, foi observada a diminuição da magnetização de saturação e diminuição da quantidade de ferro na composição da resina sintetizada com n-heptano (100%). No entanto, todas as resinas funcionalizadas puderam ser retiradas de um meio aquoso por separação magnética;
- Os ensaios adsorção revelaram que as resinas sintetizadas se ajustaram bem ao modelo de pseudo-segunda ordem, com coeficientes de correlação considerados satisfatórios. Observou-se ainda que nas condições de obtenção e dos ensaios de adsorção utilizados nesta Dissertação, as resinas funcionalizadas não demonstraram vantagem em relação as resinas não funcionalizadas. De maneira geral, a funcionalização das resinas causou diminuição na capacidade máxima de adsorção calculada das resinas e/ou da constante de velocidade de adsorção. Não foi possível estabelecer uma relação entre adsorção de atrazina e morfologia das resinas.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, K. L. *et al.* Factorial design to obtain magnetized poly (ethyl acrylate-co-divinylbenzene). *Polímeros*, v. 29, p.1-8, Jul. 2019.
- AKPINAR, I. *et al.* Exploiting π - π Interactions to design an efficient sorbent for atrazine removal from water. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 11, n. 9, p. 6097-6103, Feb. 2019.
- ALPERT, N. L.; KEISER, W. E.; SZYMANSKI, H. A. *IR theory and practice of infrared spectroscopy*. 2. ed. New York: Plenum Press, 1970.
- AVERSA. T. M.; QUEIRÓS. Y. G. C.; LUCAS. E. F. Síntese e sulfonação de resinas polimérica macroporosas e avaliação na remoção de petróleo e de anilina em água. *Polímeros*, v.24, n.1, p. 45-51. 2014.
- AYYAPPAN, S. *et al.* Effect of surfactant monolayer on reduction of Fe₃O₄ nanoparticles under vacuum. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, p. 18376-18383, Sep. 2008.
- BAKAÏ, M. F. *et al.* Efficient preparation, uses, and recycling of a polymer-bound sulfonylhydrazide scavenger. *Tetrahedron*, v. 70, n. 49, p. 9421-9426, 2014.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Departamento de Vigilância em Saúde Ambiental e Saúde do Trabalhador. *Agrotóxicos na ótica do Sistema Único de Saúde*. Brasília, DF: 2016. 2 t. T.1: Relatório Nacional de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos.
- _____. *Agrotóxicos na ótica do Sistema Único de Saúde*. Brasília, DF: 2018. 2 t. T.2: Relatório Nacional de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos.
- BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde. Departamento de Saúde Ambiental, do Trabalhador e Vigilância das Emergências em Saúde Pública. *Atlas do Câncer Relacionado ao Trabalho no Brasil* Análise Regionalizada e Subsídios para a Vigilância em Saúde do Trabalhador. Brasília, DF: Ministério da Saúde, 2021. 260 p.: il.
- BRASIL. Ministério da Economia. Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada. *Agrotóxicos no Brasil: Padrões de uso, política da regulação e prevenção de captura regulatória*. 2506. Ed. Brasília, DF: IPEA, 2019. 76p.
- BOGUSLAVSKY, Y.; MARGEL, S. Synthesis and characterization of poly(divinylbenzene)-coated magnetic iron oxide nanoparticles as precursor for the formation of air-stable carbon-coated iron crystalline nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 317, p. 101-114, 2008.
- CANEVAROLO JUNIOR, S. V. *Ciência dos polímeros*. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.
- _____. *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo: Artliber editora, 2007.

CASTANHARO, J. A. *et al.* Preparação e caracterização de microesferas poliméricas a base de estireno, divinilbenzeno e acetato de vinila. *Polímeros*, vol. 22, n.3, p. 303-309, 2012.

CASTANHARO, J. A. *Preparação de microesferas poliméricas do tipo casca-núcleo à base de metacrilato de metila e metacrilato de glicidila com propriedades magnéticas*. 2015. 135f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

CHAIYASAT, P. *et al.* Preparation and characterization of poly(divinylbenzene) microcapsules containing octadecane. *Materials Sciences and Applications*, v. 2, p. 1007-1013, Aug. 2011.

CHEN, H. *et al.* Facile synthesis of high-magnetization Fe₃O₄@polydivinylbenzene core-shell submicrospheres. *Reactive e Functional Polymers*, v. 73, p. 18-22, Oct. 2013.

CHOI, J. *et al.* Suspensions of hollow polydivinylbenzene nanoparticles decorated with Fe₃O₄ nanoparticles as magnetorheological fluids for microfluidics applications. *ACS Applied Nano Materials*, v. 2, n. 11, p. 6939–6947, Oct. 2019.

COSTA, C. N. *et al.* Síntese e caracterização de copolímeros a base de metacrilato de metila e divinilbenzeno com propriedades magnéticas. *Polímeros*, v. 22, n. 3, p. 260-266, 2012.

COSTA, F. T. *et al.* Highly magnetizable crosslinked chloromethylated polystyrene based nanocomposite beads for selective molecular separation of 4-aminobenzoic acid. *ACS Omega*, v.4, n.3, p. 5640-5649, Mar, 2019.

CULLITY, B. D. *Elements of X-Ray diffraction*. 2. ed. Philippines: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

CUNHA, H. A. *Preparação e caracterização de microesferas de poli(estireno-co-divinilbenzeno) contendo grupos 2,4,6-trimercaptotriazina para remoção de paládio residual a partir de produtos obtidos em sínteses orgânicas*. 2020. 92 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade do estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2020.

DURMAZ, Y. Y. *et al.* Modification of polydivinylbenzene microspheres by a hydrobromination/click-chemistry protocol and their protein adsorption properties. *Macromolecular Bioscience*, v. 11, n. 1, p. 141-150. Oct, 2010.

EAMES, J.; WATKINSON, M. Polymeric scavenger reagents in organic synthesis. *European Journal of Organic Chemistry*, v.2001, n.7, p.1213-1224, Mar. 2001.

FORMIGA, W. J. F.; MELLO, I. L.; COSTA, M. A. S. Microesferas poliméricas magnéticas à base de estireno e divinilbenzeno com morfologia casca e núcleo. *Polímeros*, v. 23, n.2, p. 262-269, 2013.

GOKMEN, T. M.; Du Prez, F. E. Porous polymer particles – A comprehensive guide to synthesis, characterization, functionalization and application. *Progress in Polymer Science*, v. 37, p. 365-405, Jul. 2011.

GOLDMANN, A. S. *et al.* Surface modification of poly(divinylbenzene) microspheres via thiol-ene chemistry and alkyne-azide click reactions. *Macromolecules*, v. 42, n. 11, p. 3707-3714, Apr. 2009.

- GOLDSTEIN, J. I. *et al.* *Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis*. 3. ed. Nova York: Kluwer academic/Plenum publishers, 2003.
- GUPTA, P. K. Herbicides and fungicides. *Reproductive and Developmental Toxicology*, v. 2, p. 657-679, 2017.
- HAO, D. *et al.* Porogen effects in synthesis of uniform micrometer-sized poly(divinylbenzene) microspheres with high surface areas. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 323, p. 52-59, May 2008
- HAO, D. *et al.* The relationship between heterogeneous structures and phase separation in synthesis of uniform PolyDVB microspheres. *Polymer*, v.50, p. 3188-3195, May 2009.
- HAYES, T. B. *et al.* Atrazine induces complete feminization and chemical castration in male African clawed frogs (*Xenopus laevis*). *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, v. 107, n. 10, p.4612-4617, Mar. 2010.
- HODGE, P. Synthesis of organic compounds using polymer-supported reagents, catalysts, and/or scavengers in benchtop flow systems. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 8542-8553, may. 2005.
- HORÁK, D. *et al.* Preparation and properties of magnetic nano- and micro-sized particles for biological and environmental separations. *Journal of Separation Science*, v. 30, p. 1751-1772, 2007.
- HUANG, J.; TURNER, R. S. Hypercrosslinked polymers: A review. *Polymer Reviews*, v. 58, p. 1-41, Jul. 2017.
- JIA, B. *et al.* Adsorption characteristics of monodisperse magnetic cation-exchange microspheres prepared based on swell-penetration method. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 136, n. 40, p.1-9, May 2019.
- JING, Z.; Wu, SHIHUA. Synthesis, characterization and magnetic properties of γ -Fe₂O₃ nanoparticles via a non-aqueous medium. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 177, p. 1213-1218, Jul. 2004.
- KARAGOZ, B. *et al.* Functionalization of poly(divinylbenzene) microspheres by combination of hydrobromination and click chemistry processes: A model study. *Designed Monomers and Polymers*, v. 12, n. 6, p. 511-522, Apr. 2012.
- KICA, M.; RONKA, S. The removal of atrazine from water using specific polymeric adsorbent, *Separation Science and Technology*, v. 49, n. 11, p. 1633-1642, Jun. 2014.
- KONG, S. *et al.* Synthesis of functional magnetic porous SrFe₁₂O₁₉/P(St-DVB-MAA) microspheres by a novel suspension polymerization. *Central European Journal of Chemistry*, v. 6, n. 4, 627-633, Jun. 2008.
- KUSHWAHA, N.; SHARMA, C.S. The chemistry of triazine isomers: structures, reactions, synthesis and applications, *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, v. 20, n. 20, p. 2104-2122, 2020.
- LAI, C. W. *et al.* Iron oxide nanoparticles decorated oleic acid for high colloidal stability. *Advances in Polymer Technology*, v. 37, n. 6, p. 1712-1721, Apr. 2017.

- LAN, H. *et al.* Meso-macroporous polymer densely functionalized with tertiary amine groups as effective sorbents for SO₂ capture. *Chemical Engineering Journal*, v. 422, p. 1-9, Oct. 2021.
- LAN, Y. *et al.* Study on the polypeptide-functionalized magnetic chitosan microspheres that specifically adsorb Hg (II) ions. *Separation and Purification Technology*, v. 15, Jun. 2023.
- LEUN, D.; SENGUPTA, A. K. Preparation and characterization of magnetically active polymeric particles (MAPPs) for complex environmental separation. *Environmental Science e Technology*, v. 34, n. 15, p. 3276-3282, 2000.
- LEY, S. V. *et al.* Multi-step organic synthesis using solid-supported reagents and scavengers: a new paradigm in chemical library generation. *Journal of Chemical Society*, v. 1, p. 3815–4195, 2000.
- LIU, Q.; PAN, C. A novel route to treat wastewater containing cationic dyes. *Separation Science and Technology*, v. 47, n. 4, p. 629-635, Feb. 2012.
- LOBATO, N. C. C. *et al.* Characterization and chemical stability of hydrophilic and hydrophobic magnetic nanoparticles. *Materials research*, v. 20, n. 3, p. 736-746, Mar. 2017.
- MA, Y. *et al.* Development of a magnetic solid-phase extraction coupled with high-performance liquid chromatography method for the analysis of polyaromatic hydrocarbons. *Journal of Separation Science*, v. 38, n. 14. p. 2371-2558, Aug. 2015.
- MACHARIA, J. *et al.* Arsenate Anion– π Interactions on amine-modified polydivinylbenzene in aqueous systems: Experimental and Theoretical Investigation. *Langmuir*, v. 40, n. 2, p. 1150–1163, Jan. 2024.
- MALISKA, A. M. *Apostila microscopia eletrônica de varredura*. 97 f. Apostila – Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2015. Disponível em: https://www.usp.br/nanobiodev/wp-content/uploads/MEV_Apostila.pdf. Acesso em: 02 fev. 2024.
- MANO, E. B.; MENDES, L. C. *Introdução a polímeros*, 2. ed. São Paulo: Blucher, 1999.
- MARINHO. V. S. *et al.* Efeito do meio contínuo na incorporação de material magnético em resinas de estireno-divinilbenzeno. *Perspectivas da Ciência e Tecnologia*, v.10, p.110-125, Nov. 2018.
- MARQUARDT, M. M.; EIFLER-LIMA, V. L. A síntese orgânica e seus suportes poliméricos mais empregados. *Química Nova*, São Paulo, v. 24, n. 6, p.846-855, 2001.
- MARZOUGUI, Z. *et al.* Itaconic acid-functionalized magnetic latex particles for Pb²⁺ removal. *Science of Advanced Material*, v. 7, n. 3, p. 558-570, Mar. 2015a.
- MARZOUGUI, Z. *et al.* Removal of bisphenol A and some heavy metal ions by polydivinylbenzene magnetic latex particles. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 23, p. 15807–15819, Sep. 2015b.
- MENDES, M. S. *et al.* Síntese e caracterização de material nanoparticulado a base de γ -Fe₂O₃ e Fe₃O₄. *Perspectivas da Ciência e Tecnologia*, v.11, p.55-67. Jul. 2019.

MENDES, M. S. *et al.* Advances in magnetic polymeric styrene-divinylbenzene nanocomposites between magnetite and maghemite nanoparticles: An overview. *Current Applied Polymer Science*, v. 5, n. 1, p. 1-12, Mar. 2022.

MOHAMMADI, H. *et al.* Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles by co-precipitation method coated with biocompatible compounds and evaluation of in-vitro cytotoxicity, *Toxicology Reports*, v.8, p. 331-336, Feb. 2021.

MULLIGAN, R. F.; ILIADIS, A. A.; KOFINAS, P. Synthesis and characterization of ZnO nanostructures templated using diblock copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 89, n. 4, p.1058–1061, May 2003.

NKURIKIYIMFURA, I. *et al.* Temperature-dependent magnetic properties of magnetite nanoparticles synthesized via coprecipitation method. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 846, p. 1-10, Jul. 2020.

NYHUS, A. K.; HAGEN, S.; BERGE, A. Characterization of crosslinked, macroporous, monosized polymer particles. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 76, p. 152-169, 2000.

ODIAN, G. *Principles of polymerization*, 4. ed. Hoboken, New Jersey: Wiley-interscience, 2004.

OKAY, O. Macroporous copolymer networks. *Progress in Polymer Science*, v. 25, p. 711-779, May 2000.

OLIVEIRA, F. M. *Estudo da utilização do óxido de grafeno e do óxido de grafeno imobilizado em matriz de poli(divinilbenzeno) visando o tratamento de rejeito radioativo líquido contendo cézio-137*. 2018. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2018.

ORTIZ, N. *et al.* Estudo da estabilidade química da magnetite utilizada como adsorvedor na remoção de compostos orgânicos de soluções. *Cerâmica*, v. 49, p. 216-222, 2003.

PAVIA, D. L. *et al. Introduction to spectroscopy*, 4. ed. Bellingham, Washington: Cengage Learning, 2008.

PASTUKHOV, A. V. Magnetic sorbents based on hypercrosslinked copolymers of styrene and divinylbenzene with immobilized iron oxides. *Reactive and Functional Polymers*, v.160, p. 1-15, 2021.

PHILIPPOVA, O. *et al.* Magnetic polymer beads: Recent trends and developments in synthetic design and applications. *European Polymer Journal*, v. 47, p. 542-559. Jan. 2011.

PINTO, R. L. *Estudo da capacidade de adsorção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos presentes em solução aquosa utilizando resinas poliméricas reticuladas*. 2022. 138 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.

QIN, S. *et al.* Facile synthesis of polydivinylbenzene coated magnetic polydopamine coupled with pressurized liquid extraction for the extraction and cleanup of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils. *Journal of Chromatography A*, v. 22. Feb. 2020.

QUEIROZ, C. N. *Preparação e caracterização de microesferas poliméricas à base de metacrilato de glicidila e divinilbenzeno com propriedades magnéticas*. 2011. 126f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

RABELO, D. *Formação da estrutura porosa em copolímeros à base de estireno e divinilbenzeno*. 1993. 139f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1993.

REIS, M. C. *et al.* Síntese e caracterização de resinas sulfônicas de poli(divinilbenzeno) e avaliação na esterificação de ácidos graxos para a produção de biodiesel. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 10, 2009, Foz do Iguaçu. *Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros*, Paraná, 2009. p. 1-9.

RIQUEZA, C. E. *et al.* Microscopic characterization of porosity and chemical modification of acrylonitrile copolymer networks. *Material Letters*, v. 58, p. 502-506, 2004.

RODRIGUEZ, A. *et al.* Structural and magnetic investigation of styrene-divinylbenzene encapsulated iron oxide nanoparticles. *Material Letters*, v. 130, p. 135-138. Sep. 2014.

ROMITA, R. *et al.* Operational parameters affecting the atrazine removal from water by using cyclodextrin based polymers as efficient adsorbents for cleaner technologies. *Environmental Technology & Innovation*, v. 16, p. 1-17, Nov. 2019.

RONKA, S. KUJAWSKA, M.; JUSKIEWICZ, H. Triazines removal by selective polymeric adsorbent. *Pure Appl. Chem.*, v. 86, n. 11, p. 1755-1769, 2014.

RONKA, S. Removal of triazine-based herbicides on specific polymeric sorbent: Batch studies. *Pure and Applied Chemistry*, v. 88, n. 12, p. 1167-1177, 2016a

RONKA, S. Removal of triazine-based herbicides on specific polymeric sorbent: Fixed bed column studies. *Pure and Applied Chemistry*, v. 88, n. 12, p. 1179-1189, 2016b

RONKA, S.; Bodylska, W. Sorption properties of specific polymeric microspheres towards desethyl-terbuthylazine and 2-hydroxy-terbuthylazine: Batch and column studies. *Materials*, v. 14, p. 1-20, May 2021.

ROONASI, P.; HOLMGREN, A. A Fourier transform infrared (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA) study of oleate adsorbed on magnetite nanoparticle surface. *Applied Surface Science*, v. 255, p. 5891-5895, Jan. 2009.

SASS, J. B.; COLANGELO, A. European union bans atrazine, while the United States negotiates continued use. *International Journal of Occupation Environment Health*, v. 12, n. 3, p. 260-267, Jul-Sep. 2006.

SCHMIDT, N.; STOHR, M. Molecular self-assembly on grapheme: The role of the substrate. *Surface Science and Electrochemistry*, p. 110-119, 2018.

SHERRINGTON, D. C. Preparation, structure and morphology of polymers supports. *Chemical Communications*, London, v. 21, p. 2275-2286, 1998.

SHERRINGTON, D. C. Control of porous morphology in suspension polymerized poly(divinylbenzene) resins using oligomeric porogens. *Macromolecules*, v. 37, p. 7628-7636, 2004.

SILVA, C. M. *et al.* Removal of naphthalene from aqueous systems by poly(divinylbenzene) and poly(methyl methacrylate-divinylbenzene) resins. *Journal of Environmental Management*, v. 157, p. 205-212, 2015.

SILVA, C. *et al.* Removal of petroleum from aqueous systems by poly(divinylbenzene) and poly(methyl methacrylate-divinylbenzene) resins: Isothermal and kinetic studies. *Chemistry & Chemical Technology*, v. 13, n. 3, p. 399-406, 2019.

SOLER, M. A. G. *et al.* Study of molecular surface coating on the stability of maghemite nanoparticles. *Surface Science*, v. 601, p. 3921-3925, Apr. 2007.

SOUZA Jr. F. G.; da COSTA, R. C. Preparo de nanocompósitos de maghemita e polianilina assistido por ultrassom. *Polímeros*, v.24, n.2, p. 243-249. 2014.

STRANIX, B. R. Functional polymers from vinylpolystyrene. Diels-Alder reactions with olefins. *Journal of Organic Chemistry*, v. 62, p. 9001-9004, 1997a.

STRANIX, B. R. *Functional polymers from (vinyl)polystyrene. Solid-phase reagents, catalysts, supports and fluorescent sensors*. 1997. 168f. Tese (Doutorado em química) -Department of Chemistry, McGill University, Montreal, Quebec, 1997b.

STUART, B. H. *Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications*. John Wiley e Sons, 2004.

SUTEU, D.; BILBA, D.; COSERI, S. Macroporous polymeric ion exchangers as adsorbents for the removal of cationic dye basic blue 9 from aqueous solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 131, n. 1, p. 1-12, Jun. 2013.

UNITED STATES. *Environmental Protection Agency. Pesticides industry sales and usage*. Washington, DC: EPA, 2017. 24p

_____. *Environmental Protection Agency. Atrazine human health risk assessment (D418316)*. Washington, DC: EPA, 2018. 212p

URIAN, Y. A. *et al.* Study of the surface properties and particle-particle interactions in oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, v. 525, p. 1-11, Jan. 2021.

VIALI, W. R. *Síntese e caracterização de maghemita revestida com ácido oleico para obtenção de fluídos magnéticos a base de óleos isolantes*. 2009. 100 f. Dissertação (Mestrado em química) – Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2009.

WANG, H. *et al.* Determination of formaldehyde in fruit juice based on magnetic strong cation-exchange resin modified with 2,4-dinitrophenylhydrazine. *Food Chemistry*, v.131. n.1, p.380–385, mar. 2012.

WANG, Y. *et al.* A facile method for grafting of bisphenol A imprinted polymer shells onto poly(divinylbenzene) microspheres through precipitation polymerization. *Applied Surface Science*, v. 257, n. 15, p. 6704-6710, 2011.

WANG, L. *et al.* In situ magnetization technique for synthesis of magnetic polymer microspheres. *Powder Technology*, v. 235, p. 1017-1024, 2013.

XIAO, Q. *et al.* Design of an imaging magnetic microsphere based on photopolymerization for magnetic hyperthermia in tumor therapy. *Drug Delivery and Translational Research*, v. 13, p. 2664-2676, May, 2023.

YU, P. *et al.* Performance of poly(styrene–divinylbenzene) magnetic porous microspheres prepared by suspension polymerization for the adsorption of 2, 4-dichlorophenol and 2, 6-dichlorophenol from aqueous solutions. *Adsorption Science e Technology*, v. 21, n. 7, p. 641-656, 2013.

ZHANG, D. *et al.* Systematic purification of polydatin, resveratrol and anthraglycoside B from *Polygonum cuspidatum* Sieb. et Zucc. *Separation and Purification Technology*, v. 66, p. 329-339, 2009.

ZHANG, L.; HE, R.; GU, H. Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. *Applied Surface Science*, v. 252, p. 2611-2617, Jun. 2006.

ZHANG, M. A. *et al.* Magnetic sorbent for the efficient and rapid extraction of organic micropollutants from large-volume environmental water samples. *Journal of Chromatography A*. v. 1316, p. 42-52, Oct. 2013.

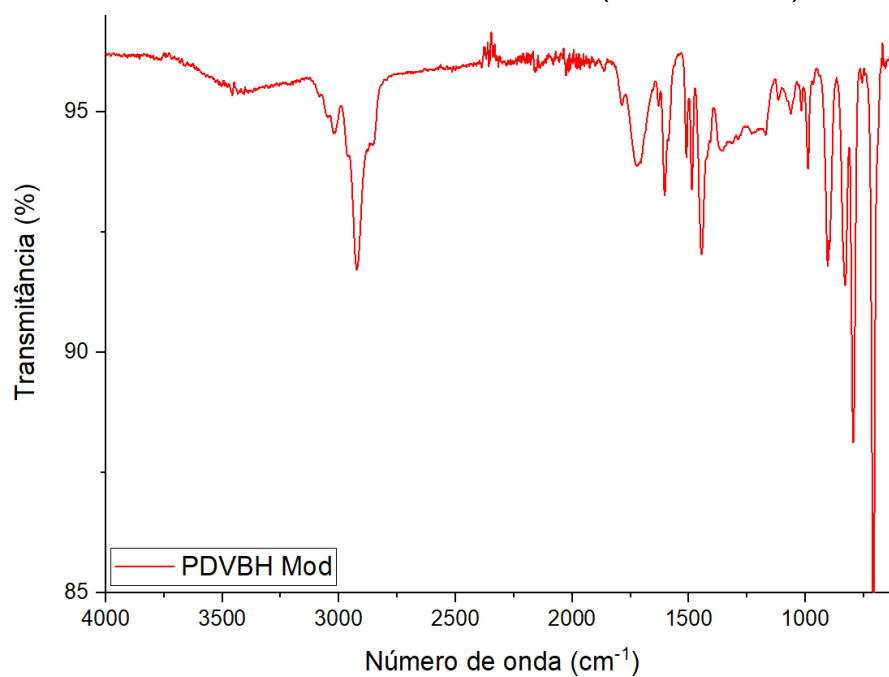
ZHOU, Q. *et al.* Preparation of a novel magnetic powder resin for the rapid removal of tetracycline in the aquatic environment. *Chinese Chemical Letters*, v.23, p. 745-748, 2012.

ZHOU, Q. *et al.* Reusable magnetic microspheres for efficient removal of atrazine in aqueous media. *Chemical Engineering Journal*, v. 253, p. 190-197, May 2014

ZHU, S.; HAMIELEC, A. Polymerization kinetic modeling and macromolecular reaction engineering. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, v.4, p.779-831, 2012.

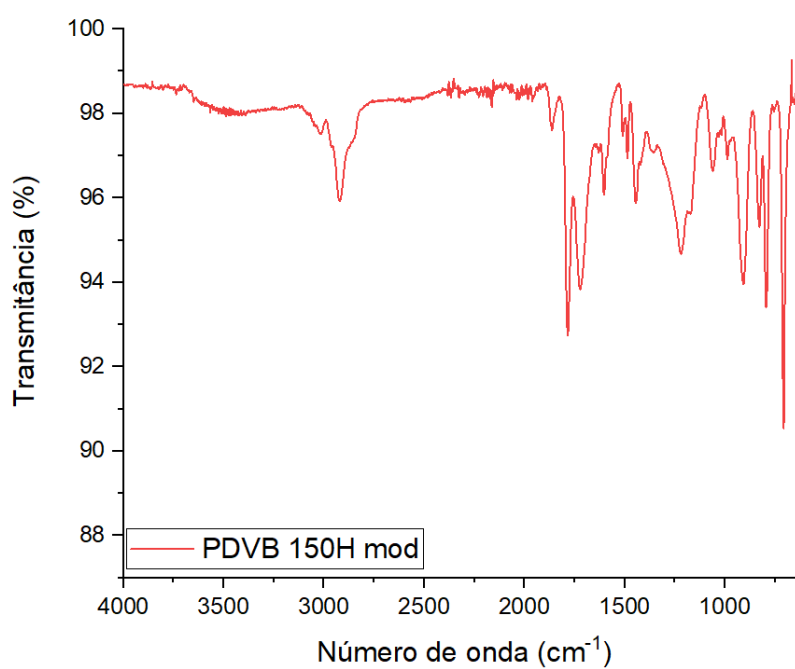
APÊNDICE – Espectros de FTIR

Espectro de FTIR da resina produzida com 100% de grau de diluição em n-heptano modificada com anidrido maleico (PDVBH Mod)



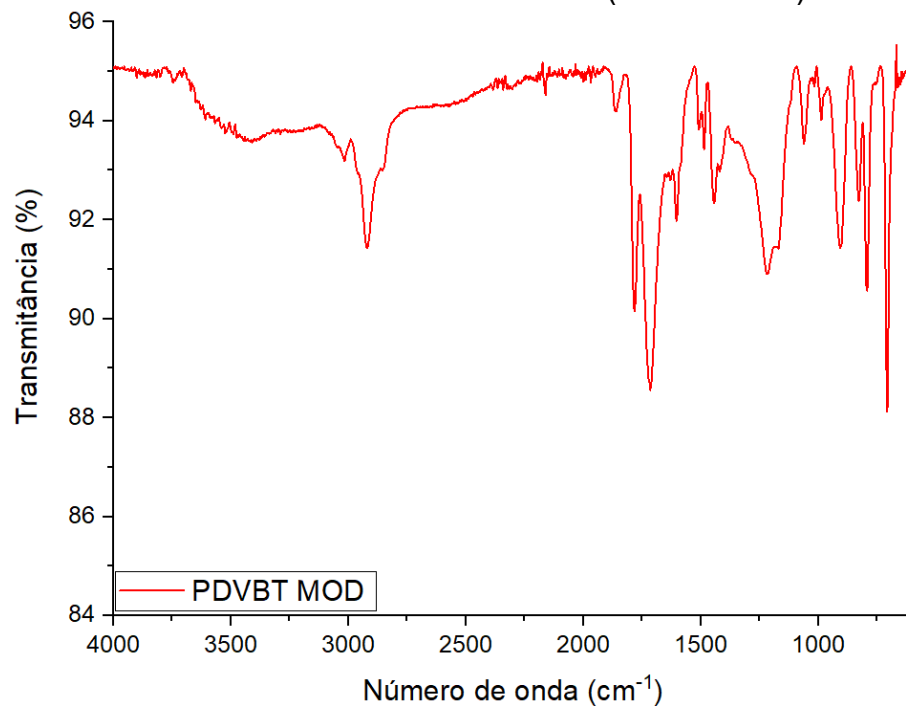
Fonte: O autor, 2024.

Espectro de FTIR da resina produzida com 150% de grau de diluição em n-heptano modificada com anidrido maleico (PDVB150H Mod)



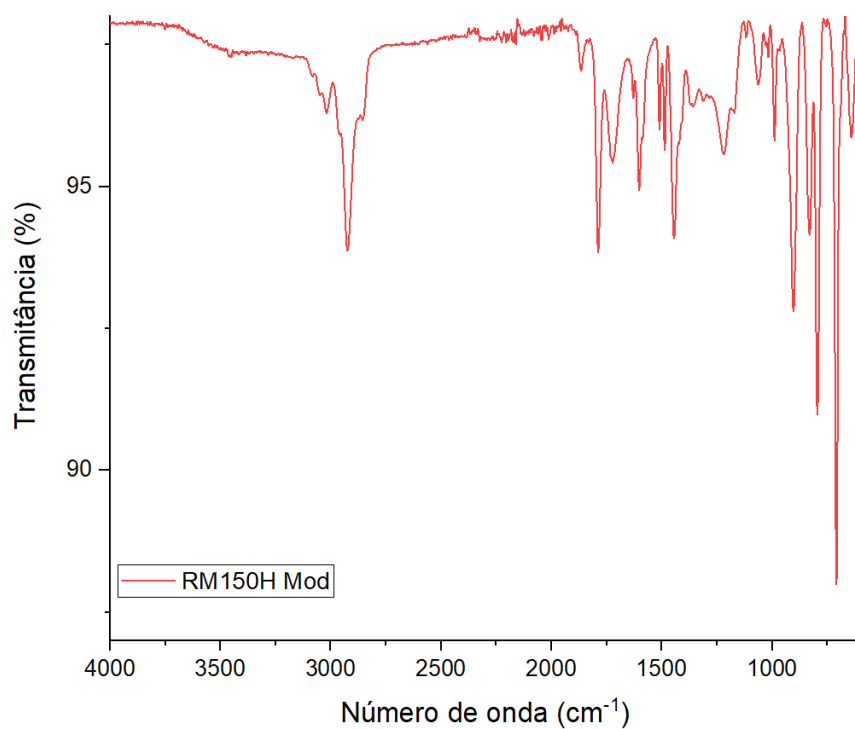
Fonte: O autor, 2024.

Espectro de FTIR da resina produzida com 100% de grau de diluição em tolueno modificada com anidrido maleico (PDVBT Mod)



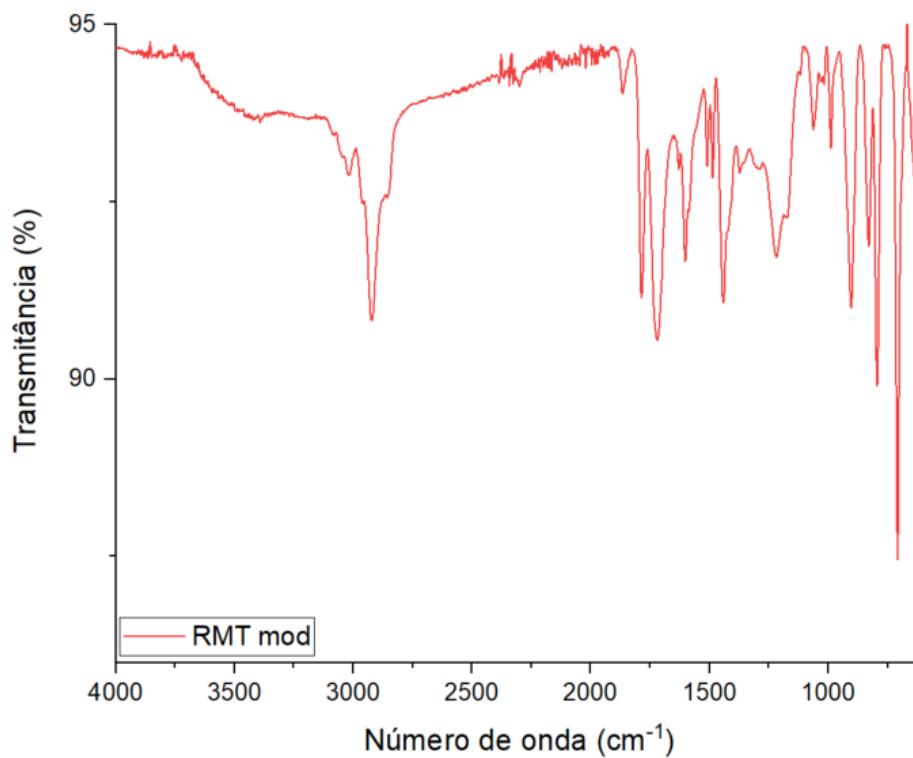
Fonte: O autor, 2024.

Espectro de FTIR da resina magnética produzida com 150% de grau de diluição em n-heptano modificada com anidrido maleico (RM150H Mod)



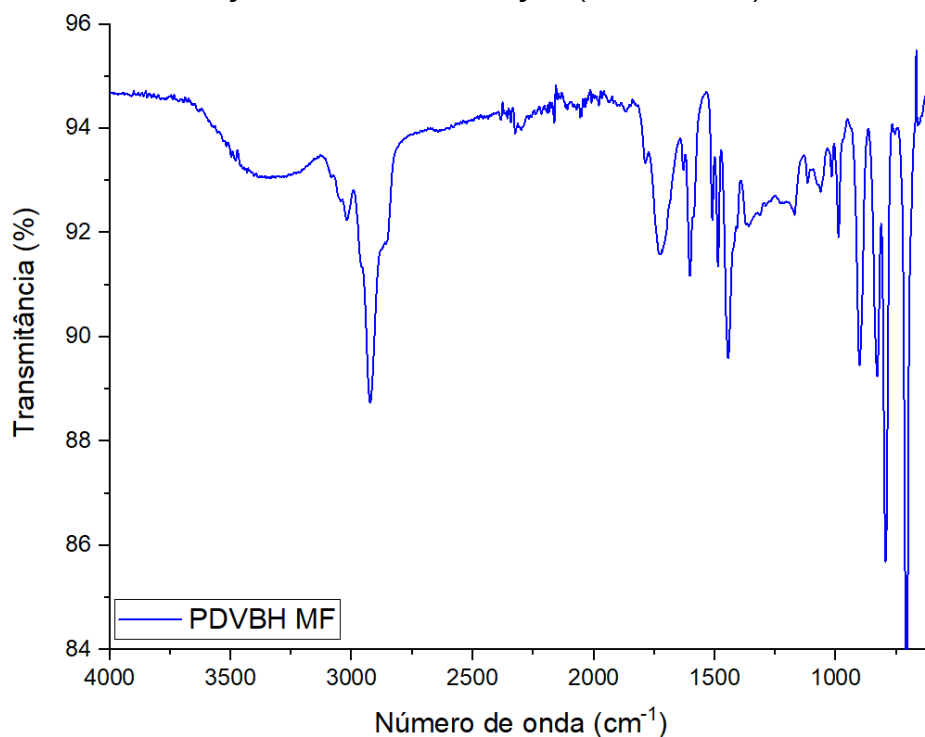
Fonte: O autor, 2024.

Espectro de FTIR da resina magnética produzida com 100% de grau de diluição em tolueno modificada com anidrido maleico (RMT Mod)



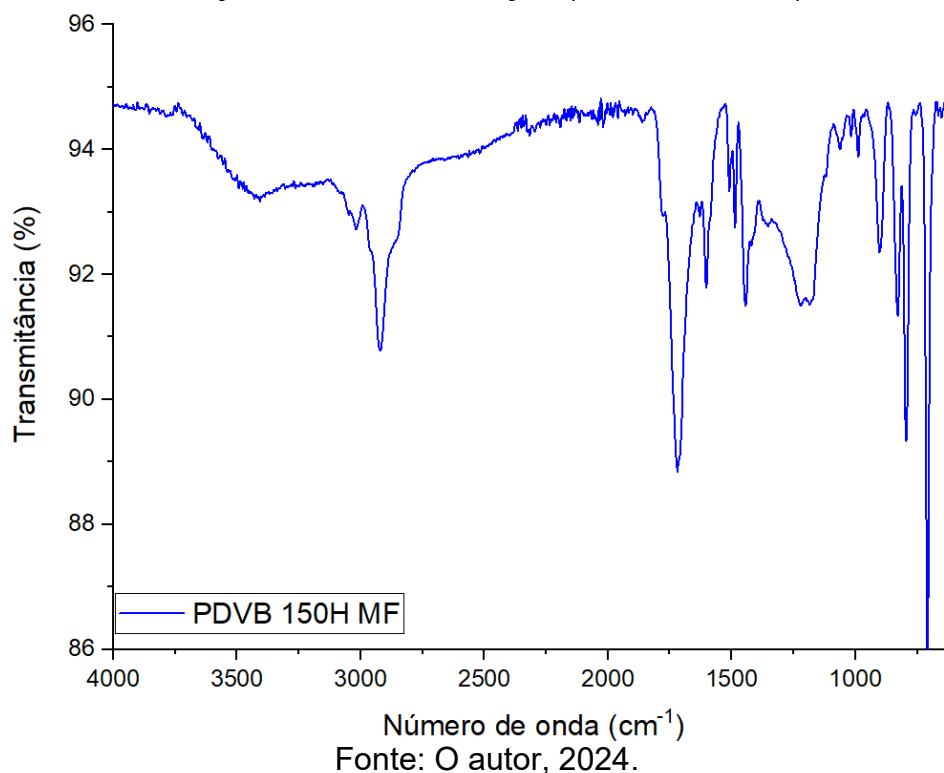
Fonte: O autor, 2024.

Espectro de FTIR de resina produzida com 100% de diluição em n-heptano após reações de funcionalização (PDVBH MF)

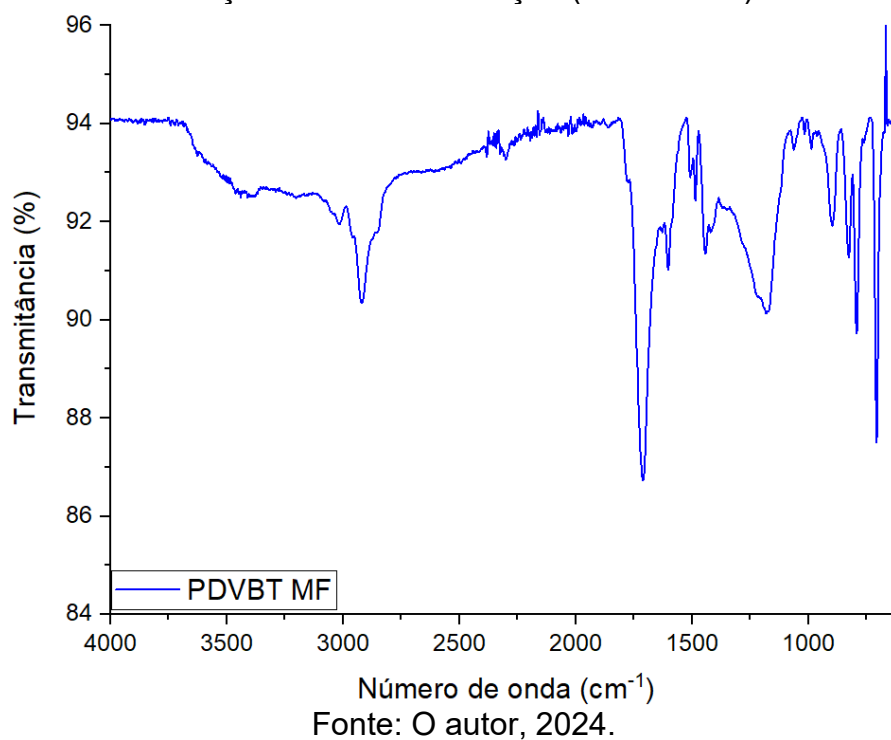


Fonte: O autor, 2024.

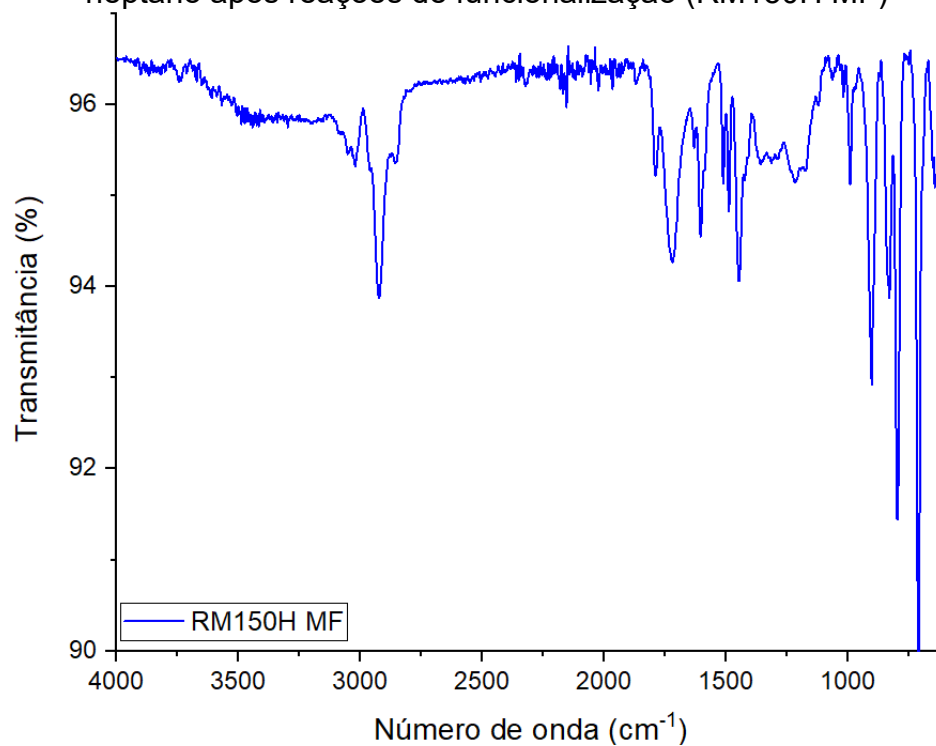
Espectro de FTIR de resina produzida com 150% de diluição em n-heptano após reações de funcionalização (PDVB150H MF)



Espectro de FTIR de resina produzida com 100% de diluição em tolueno após reações de funcionalização (PDVBT MF)

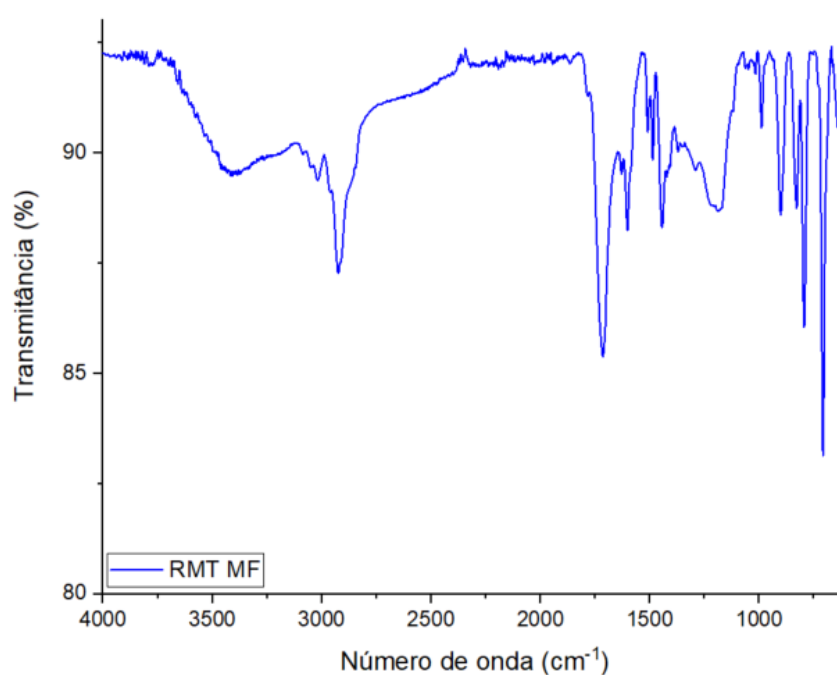


Espectro de FTIR de resina magnética produzida com 150% de diluição em n-heptano após reações de funcionalização (RM150H MF)



Fonte: O autor, 2024.

Espectro de FTIR de resina magnética produzida com 100% de diluição em tolueno após reações de funcionalização (RMT MF)



Fonte: O autor, 2024.