

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

GALVANI PEREIRA ALVES

**REDE DE POLI(DIMETILSILOXANO) FUNCIONALIZADO COM O GRUPO
AMINO SOBRE PARTÍCULAS DE CARVÃO ATIVADO PARA ADSORÇÃO DE
ÍONS METÁLICOS**

Alfenas/MG

2017

GALVANI PEREIRA ALVES

**REDE DE POLI(DIMETILSILOXANO) FUNCIONALIZADO COM O GRUPO
AMINO SOBRE PARTÍCULAS DE CARVÃO ATIVADO PARA ADSORÇÃO DE
ÍONS METÁLICOS**

Dissertação apresentado como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas.

Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti.

Alfenas/MG

2017

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Biblioteca Central da Universidade Federal de Alfenas

Alves, Galvani Pereira.

Rede de poli(dimetilsiloxano) funcionalizado com o grupo amino sobre partículas de carvão ativado para adsorção de íons metálicos / Galvani Pereira Alves. -- Alfenas/MG, 2017.

72 f.

Orientador: Fábio Luiz Pissetti .

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2017.

Bibliografia.

1. Dimetilpolisiloxanos. 2. Adsorção. 3. Íons metálicos. I. Pissetti, Fábio Luiz. II. Título.

CDD-546

Galvani Pereira Alves

“Rede de poli (dimetilsiloxano) funcionalizado com o grupo amino sobre partículas de carvão ativado para adsorção de íons metálicos”

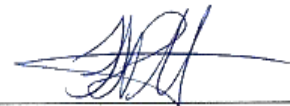
A Banca examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovado em: 30/05/2017

Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti

Instituição: Universidade Federal de Alfenas –
UNIFAL-MG

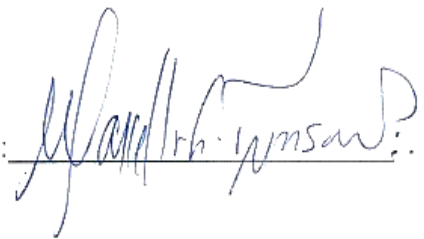
Assinatura: _____



Prof. Dr. Marcello Garcia Trevisan

Instituição: Universidade Federal de Alfenas –
UNIFAL-MG

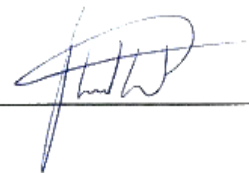
Assinatura: _____



Prof. Dr. Ubirajara Pereira Rodrigues Filho

Instituição: Universidade de São Paulo - USP

Assinatura: _____



RESUMO

Neste trabalho, o poli(dimetilsiloxano), um polímero inorgânico com característica não porosa e hidrofóbica, foi funcionalizado com o agente reticulante 3-(aminopropil)triétoxissilano, obtendo um material com características hidrofílicas e capacidade de adsorver íons metálicos em meio aquoso. A rede elastomérica funcionalizada serviu como base para o revestimento de partículas de carvão ativado, com o objetivo de mimetizar seus poros, aumentando a superfície de contato e a capacidade adsorptiva, tornando disponíveis mais sítios ativos de adsorção. Foram sintetizados quatro materiais, cuja variável foi o tempo da mistura reacional. Definido o melhor tempo de mistura reacional, novos materiais foram preparados variando a massa de carvão ativado. A caracterização por análises termogravimétricas (TGA) e espectroscopia na região do infravermelho com transformada de fourier via refletância total atenuada (FT-IR) confirmaram a formação da rede polimérica proposta e os dados obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia ótica na região do ultravioleta (UV-Vis) indicam que esta rede recobriu as partículas de carvão ativado. Por fim, foram realizados estudos de pH e de tempo de contato, além de modelagem do processo de adsorção utilizando modelos teóricos de Langmuir, Freundlich, SIPS e Redlich-Peterson a partir das isotermas de concentração em relação ao processo adsorptivo, onde foi possível definir o melhor material adsorvente, denominado CPND1.

Palavras-chaves: Poli(dimetilsiloxano), 3-(Aminopropil)triétoxissilano, Carvão ativado, Adsorção, Íons metálicos.

ABSTRACT

Crosslinked 3-aminopropyltrimethoxysilane poly(dimethyl)siloxane was coated on activated charcoal and hydrophobic characteristics, is functionalized with the crosslinking reagent 3-(aminopropyl) triethoxysilane, obtaining a material with hydrophilic characteristics and the capacity to adsorb metal ions from aqueous media. The elastomeric functionalized network will be spread over the activated carbon particles, with the objective to mimic the porous, increasing the contact surface and adsorptive capacity, making more active sites available for the adsorption. It was synthesized four materials, in which the variable was the reaction mixture time. Established the best reaction time, new materials were prepared by varying the mass of activated carbon. The characterization by thermogravimetry (TGA) and infrared spectroscopy with Fourier transformed infrared spectroscopy - attenuated total reflectance (FT-IR) confirmed the formation of the polymeric network proposed and the data obtained by Scanning electron microscopy (SEM) and UV-visible optical spectroscopy (UV-Vis) indicate that the network covered the activated carbon particles. pH and contact time studies were carried out, as well as modeling of the adsorption process using theoretical models of Langmuir, Freundlich, SIPS and Redlich-Peterson from the concentration isotherms in relation to the adsorption process, where it was possible to define the more efficient adsorbent material, called CPND1.

Keywords: Poly(dimethylsiloxane), 3-(Aminopropyl)triethoxysilane, activated carbon, Adsorption, Metal ions.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APTES	- 3-aminopropiltriétoxisilano
AM	- Azul de metileno
α_R	- Constante do modelo de isoterma de Redlich–Peterson (mmol.L^{-1})
CA	- Carvão Ativado
C_e	- Concentração de adsorvato no equilíbrio (mmol.L^{-1})
DSC	- Calorimetria exploratória diferencial
EDTA	- Ácido etilendiamino tetra-acético diidratado
F_{error}	- Função de erro
FTIR-ATR	- Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier - - Refletância total atenuada
g	- Expoente do modelo de isoterma de Redlich–Peterson
k_1	- Constante de velocidade de pseudoprimeira ordem (h^{-1})
k_2	- Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mmol}^{-1}.\text{h}^{-1}$)
k_{AV}	- Constante cinética de Avrami (h^{-1})
K_F	- Constante do modelo de isoterma de Freundlich (mmol.g^{-1}) (L.mmol^{-1})
K_L	- Constante do modelo de isoterma de Langmuir (L.mmol^{-1})
K_R	- Constante do modelo de isoterma de Redlich–Peterson (L.g^{-1})
K_S	- Constante do modelo de isoterma de Sips (L.mmol^{-1})
m	- Massa do adsorvente (g)
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
n	- Número de pontos experimentais
n_{AV}	- Ordem fracionária de reação de Avrami relacionada ao mecanismo de adsorção
n_f	- Número de moles finais de adsorvato em solução (mmol)
n_i	- Número de moles iniciais de adsorvato em solução (mmol)
n_F	- Expoente do modelo de isoterma de Freundlich
n_S	- Expoente do modelo de isoterma de Sips
p	- Número de parâmetros de ajuste do modelo
PDMS	- Poli(dimetilsiloxano)
q	- Quantidade de adsorvato removido por grama de adsorvente (mmol.g^{-1})

q_e	- Quantidade de adsorvato no equilíbrio por grama de adsorvente (mmol.g^{-1})
$q_{i,exp}$	- Capacidade de adsorção experimental (mmol.g^{-1})
$q_{i,model}$	- Capacidade de adsorção fornecida pelo modelo (mmol.g^{-1})
q_s	- Capacidade de saturação teórica (mmol.g^{-1})
q_t	- Quantidade de adsorvato no tempo por grama de material (mmol.g^{-1})
R^2	- Coeficiente de determinação (o quadrado do coeficiente de correlação)
t	- Tempo de contato (h)
TGA	- Análise termogravimétrica
T_g	- Transição Vítrea
THF	- Tetrahidrofurano
α	- Taxa de adsorção inicial ($\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) da equação de Elovich
β	- Constante de Elovich relacionada ao grau de cobertura superficial e também com a energia de ativação envolvida na quimissorção (g.mmol^{-1})

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da configuração espacial da cadeia principal de PDMS.....	15
Figura 2 - Representação de uma parte da estrutura molecular do PDMS.....	16
Figura 3 - Representação da estrutura de uma molécula de APTES.....	18
Figura 4 - Esquema representativo da reação química de funcionalização entre PDMS e APTES.....	19
Figura 5 - Representação dos grupos funcionais encontrados nas partículas de carvão ativado.	21
Figura 6 - Representação dos poros que podem estar presentes no carvão ativado.	21
Figura 7 - Revestimento de partículas de CA.....	24
Figura 8 - Material final macerado.....	25
Figura 9 - Fluxograma de produção dos materiais.	25
Figura 10 - Representação idealizada do revestimento de PDMS funcionalizado com o grupo amino sobre partículas de carvão ativado.....	26
Figura 11 - Representação esquemática de algumas reações de hidrólise/condensação.	38
Figura 12 - Estrutura idealizada da rede polimérica revestindo partículas de CA.	39
Figura 13 - Curvas de TGA e DTG para o carvão ativado.....	40
Figura 14 - Análise termogravimétrica dos materiais obtidos. A) TGA B) DTG.....	41
Figura 15 - Curvas de TGA e DTG para a rede entre PDMS e APTES.....	42
Figura 16 - Curva de DSC para CPND1.	43
Figura 17 - FTIR/ATR do carvão ativado antes e após o revestimento.	44
Figura 18 - FTIR/ATR para os materiais sintetizados.	45
Figura 19 - Adsorção do corante A.M. pelos materiais CA, CPN, CPND1, CPND2, CPND3. .	46
Figura 20 - Curva de calibração para o corante azul de metileno.	47
Figura 21 - Varredura dos espectros de UV-vis para o corante A.M.....	48
Figura 22 - Percentual de remoção do corante azul de metileno e cada material.....	48
Figura 23 - Micrografias de MEV da superfície do carvão ativado.	49
Figura 24 - Micrografias de MEV da superfície do material CPND1.....	50
Figura 25 - Efeito do pH na adsorção de cobre (II).....	51
Figura 26 - Estudo cinético de adsorção para íons cobre (II) com CPND1.	52
Figura 27 - Estudo cinético de adsorção para íons cobre (II) com CPND2.	53
Figura 28 - Estudo cinético de adsorção para íons cobre (II) com CPND3.	53
Figura 29 – CPND1 com íons cobre (II) adsorvido.	56
Figura 30 - Isoterma de adsorção de cobre (II) para CA.....	57
Figura 31 - Isoterma de adsorção de cobre (II) para CPND1.....	57

Figura 32 - Isoterma de adsorção de cobre (II) para CPND2.....	58
Figura 33 - Isoterma de adsorção de cobre (II) para CPND3.....	58
Figura 34 - Espectro na região do infravermelho do material CPND1 após a adsorção de íons cobre (II).....	60
Figura 35 - Isoterma de adsorção de cádmio (II) para o material CPND1.....	61
Figura 36 - Isoterma de adsorção de níquel (II) para o material CPND1.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Principais atribuições de FTIR/ATR para os materiais CPND1, CPND2, CPND3	--45
Tabela 2 - Quantidade de corante A.M. após a adsorção-----	47
Tabela 3 - Parâmetros cinéticos de adsorção de íons cobre (II)-----	54
Tabela 4 - Parâmetros de equilíbrio de adsorção de cobre (II)-----	59

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	POLI(DIMETILSILOXANO) (PDMS).....	14
2.2	MATERIAIS QUIMICAMENTE MODIFICADOS	16
2.3	MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO PDMS COM GRUPO AMINO	18
2.4	CARVÃO ATIVADO (CA).....	20
3	OBJETIVOS	22
4	METODOLOGIA	23
4.1	PREPARO DA REDE POLIMÉRICA ADSORVENTE.....	23
4.2	REVESTIMENTO DO CARVÃO ATIVADO	23
4.3	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL POLIMÉRICO.....	26
4.3.1	Análise Termogravimétrica (TGA)	26
4.3.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	27
4.3.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier-Refletância Total Atenuada (FTIR/ATR)	27
4.3.4	Espectroscopia UV-visível (UV-vis)	28
4.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	28
4.4	ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS	28
4.4.1	Efeito do pH na adsorção	30
4.4.2	Cinética de adsorção	30
4.4.2.1	Pseudoprimeira ordem.....	31
4.4.2.2	Pseudosegunda ordem.....	31
4.4.2.3	Elovich	31
4.4.2.4	Ordem fracionária	32
4.4.2.5	Difusão intrapartícula.....	32
4.4.3	Isotermas de Adsorção	33
4.4.3.1	Isoterma de Langmuir	33
4.4.3.2	Isoterma de Freundlich.....	34
4.4.3.3	Isoterma de Sips	34
4.4.3.4	Isoterma de Redlich-Peterson.....	35
4.5	AValiação estatística dos modelos cinéticos e de EQUILÍBRIO	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37

5.1	SÍNTESE DOS MATERIAIS	37
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	39
5.2.1	Análise termogravimétrica (TGA)	39
5.2.2	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)	42
5.2.3	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR)	43
5.2.4	Espectroscopia na região do UV-visível (UV-vis)	46
5.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	49
5.3	APLICAÇÃO DOS MATERIAIS	50
5.3.1	Efeito do pH na adsorção de cobre (II)	51
5.3.2	Cinética de adsorção	52
5.3.3	Isoterma de adsorção	55
5.3.3.1	Adsorção de íons cobre (II).....	56
5.3.3.2	Adsorção de íons cádmio (II) e níquel (II)	60
6	CONCLUSÃO	63
	REFERÊNCIAS	64

1 INTRODUÇÃO

A poluição da água pode ter origem química, física ou biológica. A água pode ter sua qualidade afetada pelas mais diversas atividades do homem, sejam elas domésticas, comerciais ou industriais. O crescente aumento populacional das cidades e o grande avanço tecnológico e industrial trouxe consigo inúmeras contribuições positivas à sociedade, por outro lado, também inúmeras contribuições negativas, tal como a poluição dos corpos d'água com metais pesados. Isto pode acarretar em degradação ambiental significativa e diminuição na disponibilidade de água potável e, ou, de boa qualidade (FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. 2010).

A Associação Brasileira de Empresas de Tratamento, Recuperação e Disposição de Resíduos Especiais (ABETRE), em 2004, estima que 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos são gerados anualmente no Brasil e somente 850 mil toneladas recebem tratamento adequado. Em geral, os danos ambientais causadas por íons metálicos dependem das suas concentrações (PEREIRA, 2004).

Estes íons de metais são despejados na água através de diversas atividades industriais como a mineração, descarte de baterias, chapeamento de metal, fertilizantes, pesticidas, dentre outros (FU, F.; WANG, Q., 2011). Entre os diversos íons de metais descartados, destaca-se o cobre, no estado de oxidação +2. Dentre os estados de oxidação do cobre, o íon cúprico é a espécie mais tóxica aos seres vivos (HASHIM, M.A. et al., 2011). A Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda que a concentração máxima de íons cobre (II) em água potável, não ultrapasse $2,00 \text{ mg.L}^{-1}$ (ORGANIZATION, W. H., 2008).

Diversos tipos de tratamentos são empregados para a remoção e degradação de matéria orgânica e/ou de íons metálicos presentes em efluentes industriais, tais como, precipitação química, adsorção, deposição eletroquímica, flotação e processos físico-químicos, como membranas de filtração e fotocatalise (BARAKAT, 2011). O método mais utilizado atualmente é a precipitação química que pode ser feita, por exemplo, pela adição de uma base ao efluente, de modo que haja a formação de produtos insolúveis sob a forma de hidróxidos e óxidos. Processos subsequentes de sedimentação e filtração são realizados para que posteriormente a água tratada possa ser recuperada. Contudo, estas técnicas tradicionais são inadequadas para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo metais

pesados em baixas concentrações, devido à baixa eficiência operacional e aos elevados custos de extração resultante deste processo (NERBITT, 1994).

O carvão ativado é amplamente utilizado como adsorvente em diversos meios, como na purificação de água eliminando substâncias orgânicas dissolvidas e no tratamento de impurezas encontradas no ar. Porém, possui baixa seletividade e interação relativamente fraca com íons metálicos. (CARLOS MORENO-PIRAJAN.; GIRALDO, L., 2013).

Para tentar superar estas limitações, materiais orgânicos-inorgânicos têm-se mostrados interessantes na busca por adsorventes que sejam seletivos e estáveis em soluções aquosas. Nestes compostos, é combinado a estabilidade térmica e mecânica do substrato inorgânico, assim como a seletividade e hidrofiliabilidade dos grupos funcionais do substrato orgânico (CHENG, C.H.; SAMIEY, B.; WU, J., 2014).

Dessa forma, este trabalho se baseia na síntese de uma rede polimérica funcionalizada entre o poli(dimetilsiloxano) (PDMS) com terminação -OH e 3-(aminopropil)trióxissilano (APTES), um componente orgânico funcional, para o revestimento de partículas de carvão ativado (CA). Espera-se que a capacidade adsorvente de íons metálicos aumente devido à presença de uma rede polimérica funcionalizada, que mimetiza os poros do CA, tornando disponíveis mais sítios ativos de adsorção.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta revisão bibliográfica apresenta fatos relacionados a origem e algumas características importantes dos precursores (poli(dimetilsiloxano); e 3-(aminopropil) trietoxissilano, assim como da matriz que será revestida (carvão ativado).

2.1 POLI(DIMETILSILOXANO) (PDMS)

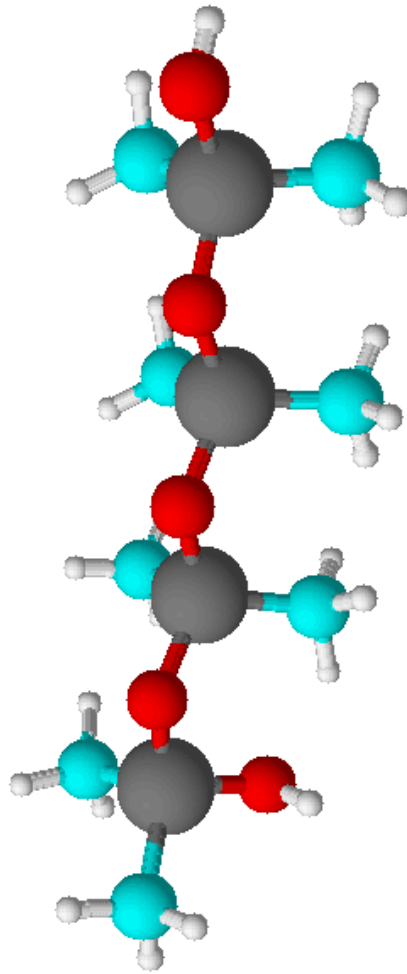
Os polímeros são definidos como macromoléculas compostas por dezenas ou milhares de unidades de repetição, ligadas entre si por ligações covalentes. Moléculas que apresentam dois ou mais grupos funcionais reativos podem, em condições ideais, reagir entre si formando uma cadeia, denominada polímero (CANEVAROLO JR., 2006).

O poli(dimetilsiloxano) (PDMS), da classe dos organosiloxanos e conhecido por silicona, é um polímero inorgânico que apresenta fórmula mínima $R_n(\text{SiO}_{(4-n)})_m$, onde n varia de 1 a 3 e m é maior ou igual a 2. Sua cadeia principal é formada pela ligação Si-O-Si e se diferem pelos grupos (R) laterais ligados por Si-C. Os grupos (R) laterais podem ser os mais diversos possíveis, dentre eles metila, vinila, fenil, dentre outros (PISSETTI et al., 2007). Cada um deles podem ser introduzidos devido a uma necessidade de obtenção de um material com propriedade específica desejada.

A cadeia do PDMS apresenta alta estabilidade térmica dado a sua ligação covalente ser mais estável, em função da maior energia de dissociação, o que os difere dos polímeros orgânicos, que apresentam baixa estabilidade térmica. As siliconas sofrem degradação térmica em temperaturas próximas a 350-400 °C quando em atmosfera inerte. A literatura especifica que a degradação térmica não envolve a quebra da ligação Si-C e, ou, C-H, ocorrem reações de troca das ligações Si-O e/ou Si-OH, orientadas por fatores cinéticos e não termodinâmicos (DVORNIC, P. R.; LENZ, R. W. 1990; PISSETTI et al., 2007).

A Figura 1 representa a configuração espacial da cadeia principal do poli(dimetilssiloxano), onde (R) é uma metila.

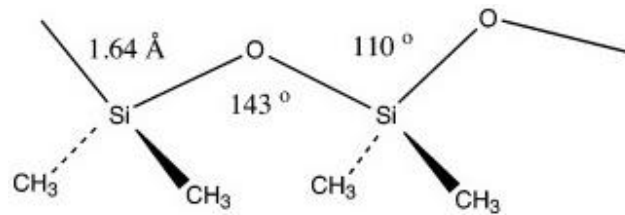
Figura 1 - Representação da configuração espacial da cadeia principal de PDMS.



Fonte: Do autor.

O PDMS possui propriedades interessantes e particulares, além da estabilidade térmica, as siliconas possuem resistência a radiação ultravioleta, ao intemperismo, alta permeabilidade a gases e é uma das cadeias mais flexíveis, possuindo temperatura de transição vítrea (T_g) de aproximadamente $-127\text{ }^\circ\text{C}$, uma das mais baixas conhecidas. O baixo valor da T_g e a sua flexibilidade podem ser justificados por algumas características de sua estrutura molecular, tais como, o comprimento das ligações Si-O de 1.64 \AA , maior que o comprimento da ligação C-C, e o ângulo entre as ligações Si-O-Si de aproximadamente 143° , podendo alcançar os 180° . Por fim, o potencial de torção sobre a ligação Si-O é significativamente menor que os das ligações C-C, o que torna as cadeias de PDMS mais flexíveis (MARK, J. E. 2004; PISSETTI et al., 2007). A Figura 2 apresenta uma parte da estrutura molecular do PDMS.

Figura 2 - Representação de uma parte da estrutura molecular do PDMS.



Fonte: Adaptado da referência (MARK, 2004).

Os poli(organoossiloxanos) apresentam viscosidade elevada devido à interação intermolecular provocada principalmente pelos grupos metilas presentes na cadeia principal deste polímero. Na síntese de siliconas, dependendo do comprimento de sua cadeia principal, pode haver variedade em suas composições e propriedades, gerando materiais que variam do estado líquido (Fluido) e elastomérico (Borracha) ao rígido (Resina) (CALLISTER JR., 2002; ODIAN, 1993; PEARCE, 1972).

O PDMS tem sido usado em vários setores da vida cotidiana, como base para várias aplicações, devido a suas características químicas e físicas interessantes. Podemos citar, como exemplo de aplicação, os biomateriais poliméricos em seres humanos, na medicina, na odontologia e demais ramos (MARK, 1990).

2.2 MATERIAIS QUIMICAMENTE MODIFICADOS

Diversos materiais têm sido usados na adsorção de íons metálicos em água. Adsorventes, tais como argilas, sílicas, zeólitas têm sido usados para a remoção de íons cobre (II) (BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S., 2007; WONG, K. K. et al., 2003). O carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados para este propósito, no entanto, estes materiais apresentam certas limitações, como baixa capacidade de remoção, baixa seletividade, longos tempos de equilíbrio e instabilidade mecânica e térmica (RADI, S. et al., 2014). Como alternativa a estes materiais, a modificação química é utilizada para elevar a seletividade e a capacidade adsortiva. Para que um material seja selecionado para uma determinada aplicação específica, o mesmo deverá conter propriedades favoráveis para a funcionalidade na qual ele será empregado, tais como a estabilidade térmica, resistência

mecânica, resistência a solventes, dentre outras. Porém, este material nem sempre apresenta todas as características pretendidas, havendo a necessidade de modificações químicas para alcançar todos os objetivos pretendidos. (PENN, L. S.; WANG, H., 1994).

O progresso na modificação química de materiais têm-se baseado no crescente entendimento das relações entre a estrutura físico-química e a performance de superfície, além do desenvolvimento de instrumentos analíticos adequados para a caracterização destes materiais (PENN, L. S.; WANG, H., 1994).

Um material muito utilizado neste tipo de modificação é a sílica gel, que em condições normais, apresenta grupos silanóis não condensados em sua superfície, capazes de exercerem funções de adsorção, enquanto sua estrutura principal é composta por ligações alternadas entre silício e oxigênio (ALKAN, M., DOGAN. M., 2002). Os principais tipos de ligações entre a superfície da sílica gel e as moléculas orgânicas são do tipo ($\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}\equiv$), ($\equiv\text{Si}-\text{NH}-\text{C}\equiv$), ($\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$) (ANDREOTTI, I. E., 1989). Estes materiais são representados pela fórmula geral $\text{Y}_3\text{Si}-\text{R}-\text{X}$, onde os grupos X são encontrados no final da cadeia orgânica, R é normalmente composto por três grupos metilênicos ligados à cadeia de silício, e Y é normalmente os grupos alcóxidos (JAL, P. K., PATEL, S., MISHRA, B., 2004).

Os poliorganossiloxanos são uma das classes mais importantes e intensivamente estudadas de polímeros. O grande interesse nestes materiais está no amplo campo de aplicação dos poliorganossiloxanos e a necessidade de melhorar suas propriedades. A presença de grupos alquilas nos átomos de silício, dão características hidrofóbicas a estes compostos. No entanto, podem exibir propriedades hidrofílicas quando funcionalizados com grupos amino, por exemplo (OWEN, M. J., 1990).

Adsorventes poliméricos têm sido estudados como possibilidade na adsorção de metais. Para melhorar ainda mais o desempenho na adsorção, a funcionalização vem sendo uma abordagem eficaz, onde os grupos organofuncionais ligados as matrizes poliméricas fornecem interações específicas com os adsorvatos (PAN, B. et al., 2009).

Na literatura, encontramos vários trabalhos utilizando diversos grupos funcionais na incorporação de materiais para a remoção de íons cobre (II), como por exemplo o imidazol e benzimidazol (PISSETTI, F. L. et al., 2015), etilenodiamina (PISSETTI, F. L. et al., 2008), viniltrimetoxissilano (ZHOU, H. et al., 2010), amino (NEGHLANI, P. K.; RAFIZADEH, M.; TAROMI, F. A., 2011), tiol (LEE, J.Y. et al., 2015), dentre outros.

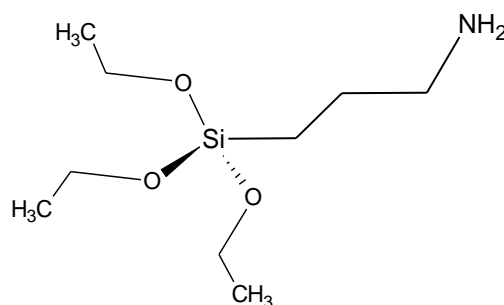
2.3 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DO PDMS COM GRUPO AMINO

O PDMS é um material com características hidrofóbicas, ou seja, ele não interage com água. Já um material hidrofílico, tende a adsorver água ou a ser molhada por água, devido a interação entre a camada limite do sólido com o líquido ou umidade (ARKLES, 2006).

Considerando a aplicação de materiais a base de PDMS como adsorvente em meio aquoso, as características hidrofóbicas do PDMS tornam-se um obstáculo. A literatura descreve processos de modificações nos grupos terminais do PDMS com agentes reticulantes a fim de funcionalizá-los, fazendo com que este material passe a ter características hidrofílicas e adsortivas. Por exemplo, um dos métodos mais utilizados para aumentar a hidrofilicidade do PDMS é a adição de agentes surfactantes, que são constituídos por partes hidrofóbicas e hidrofílicas, uma vez que a combinação das propriedades intrínsecas de cada composto resultará em um material com características diferentes. (SEO; LEE, 2006). Desse modo, há possibilidade de se produzir materiais multifuncionais, gerando um aumento de suas potenciais aplicações.

O 3-(aminopropil)trietoxissilano (APTES) consiste em três partes principais: um grupo amino, uma cadeia alquila e três grupos etoxi ligados a Si por meio de átomos de oxigênio (DEMIREL et al., 2007) como ilustrado na Figura 3.

Figura 3 - Representação da estrutura de uma molécula de APTES.



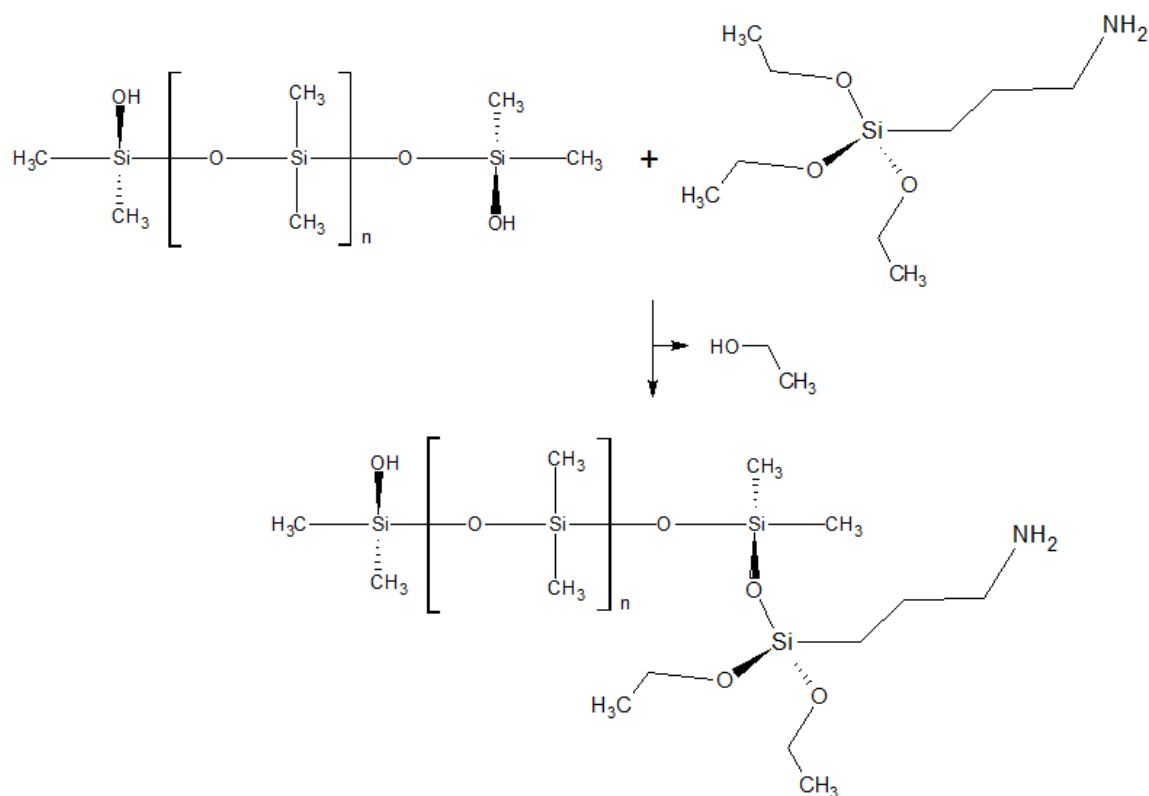
Fonte: Do autor.

O APTES é um agente reticulante que possui em sua estrutura um grupo alcoxisilano, capaz de reagir com substratos sob condições apróticas (ARKLES, 2006).

Para a obtenção ou síntese de redes poliméricas, a partir do PDMS, é necessário que se promova a reticulação (cura) do material para que este se torne um material com

características sólidas. Uma das maneiras mais simples de se promover a reticulação do material é por meio da cura por condensação. Esta reação envolve os grupos terminais do PDMS, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$, com agentes reticulantes contendo funções alcoxi, silanol ou aciloxi, liberando, ROH , H_2O ou ROOH , respectivamente. A reação de condensação entre os grupos terminais ($-\text{OH}$) do PDMS ocorre com o agente reticulante contendo grupos terminais etoxi havendo liberação de um grupo ROH . Estas reações podem ser aceleradas por catalisadores à base de sais de alquil estanho em meio a um solvente orgânico (KIM, J. H.; LEE, Y. M., 2001; PISSETTI et al., 2007; VANKELECOM, I. F. J., 2002). Na Figura 4 é representada a primeira reação acima citada, considerando o agente reticulante APTES, esta ocorre sucessivamente até a cura completa.

Figura 4 - Esquema representativo da reação química de funcionalização entre PDMS e APTES.



Fonte: Do autor.

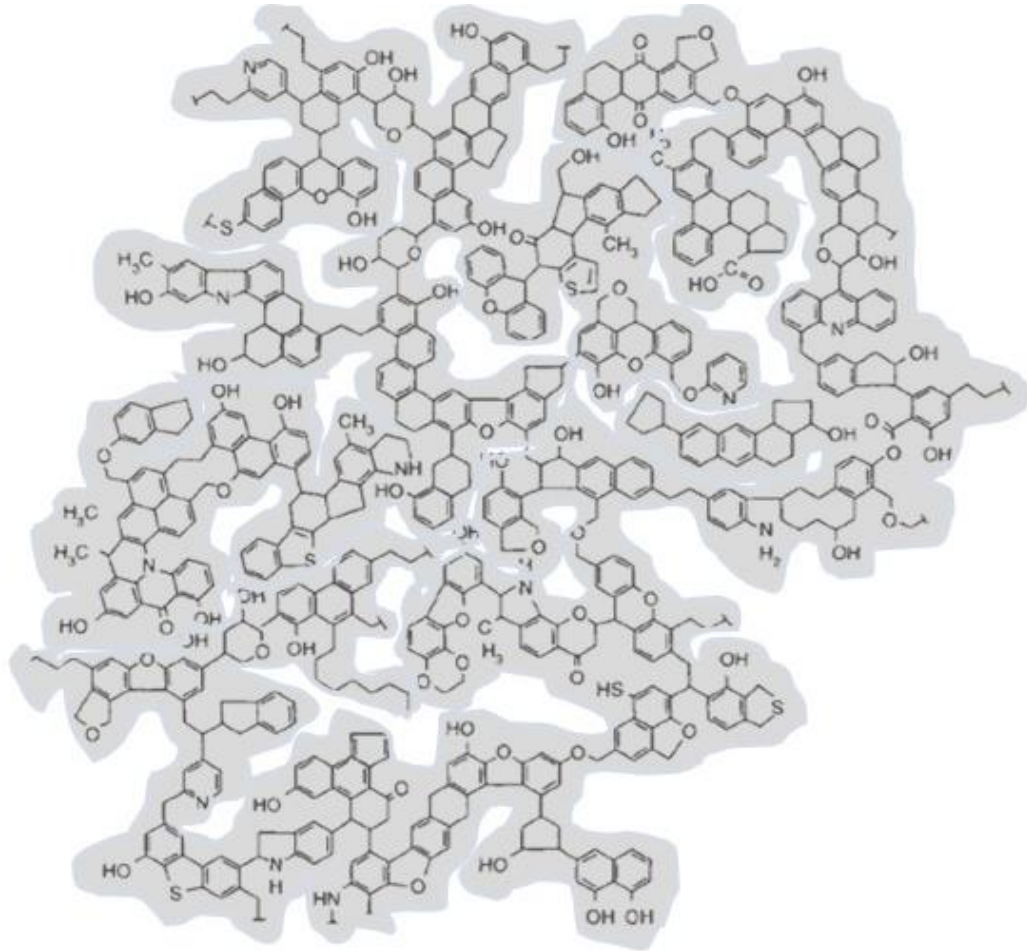
Na literatura existem alguns trabalhos que relatam a funcionalização do PDMS com outros agentes reticulantes para a adsorção de íons metálicos, como o grupo tiol para a remoção de íons cádmio (II) (SILVA, F. A. B.; PISSETTI, F. L., 2014) e o imidazol, ou benzimidazol, para a remoção de íons cobre (II) (PISSETTI et al., 2015).

2.4 CARVÃO ATIVADO (CA)

O carvão ativado é um material basicamente composto por carbono, onde há uma pequena quantidade de heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, que são usualmente denominados grupos funcionais. Sua capacidade adsortiva é proveniente da variedade de grupos funcionais, encontrados principalmente na forma de carbonilas (-CO), enóis ($\text{CH}_2=\text{CH-OH}$), carboxilas (-COOH) e hidroxilas (-OH), e elevada área superficial específica (SNOEYINK.; WEBER., 1967) como demonstra a figura 5. Tal material apresenta alto índice de porosidade, sendo uma das escolhas mais utilizadas na adsorção de compostos orgânicos e íons inorgânicos na atualidade, devido ao seu baixo custo e elevada adsorção. (SHAWABKEH, R.A.; ROCKSTAW, D. A.; BHADA, R. K. 2002).

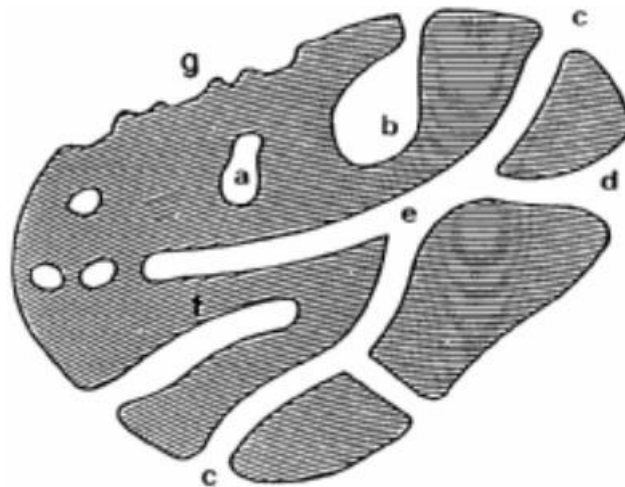
Existem vários tipos de CAs, estes podem ser classificados de acordo com o diâmetro de seus poros, variando de microporosos a macroporosos, caracterizam-se por uma grande área superficial entre 300 e $\sim 4000 \text{ m}^2/\text{g}$, medida pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller), considerados um dos maiores entre todos absorventes (Yang, 2003). O CA produzido convencionalmente apresenta, em sua maioria, a presença de microporos, o que implicada em um impedimento a adsorção de certos compostos. É necessário então certos tratamentos específicos, físicos e/ou, químicos, para o alargamento dos microporos, permitindo o acesso de macromoléculas (LEGROURI, K., et al., 2005; CHANG, C.Y.; LEE, S.L.; TSAÍ, W.T. 1997; ROUQUEROL, J. 1994). A figura 6 mostra uma representação dos tipos de poros que podem ser encontrados nos CAs.

Figura 5 - Representação dos grupos funcionais encontrados nas partículas de carvão ativado.



Fonte: Adaptado da referência (MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. 2006).

Figura 6 - Representação dos poros que podem estar presentes no carvão ativado.



Fonte: Adaptado da referência (ROUQUEROL, 1994).

Nota: Legenda - (a) poros fechados; (b) a (g) poros abertos.

3 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi o de preparar e caracterizar um polímero funcionalizado recobrimdo a superfície porosa do carvão ativado proporcionando ao material maior capacidade adsortiva em meio aquoso.

Os objetos específicos são:

- a) Sintetizar uma rede polimérica a partir da funcionalização do Poli(dimetilsiloxano) (PDMS) com terminação -OH e do 3-(aminopropil)trietoxisilano (APTES) e revestir as partículas de carvão ativado comercial com a rede polimérica sintetizada.
- b) Caracterizar o material através das técnicas: Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier-Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR), Espectroscopia na região do Ultravioleta-Visível (UV-vis) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
- c) Otimizar o processo de adsorção, através de estudos da variação de pH e tempo de contato.
- d) Estudar a adsorção de íons metálicos, em meio aquoso, por meio das isotermas de adsorção.
- e) Avaliar os modelos de adsorção, tais como Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips, e também os modelos cinéticos de adsorção, como pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, quimissorção, difusão intra-partícula e ordem fracionária para inferir na interação entre adsorvente e adsorbato.

4 METODOLOGIA

A metodologia deste trabalho apresenta os reagentes utilizados, a forma como foram feitas as sínteses dos materiais, além da descrição detalhada da caracterização e dos estudos de adsorção.

4.1 PREPARO DA REDE POLIMÉRICA ADSORVENTE

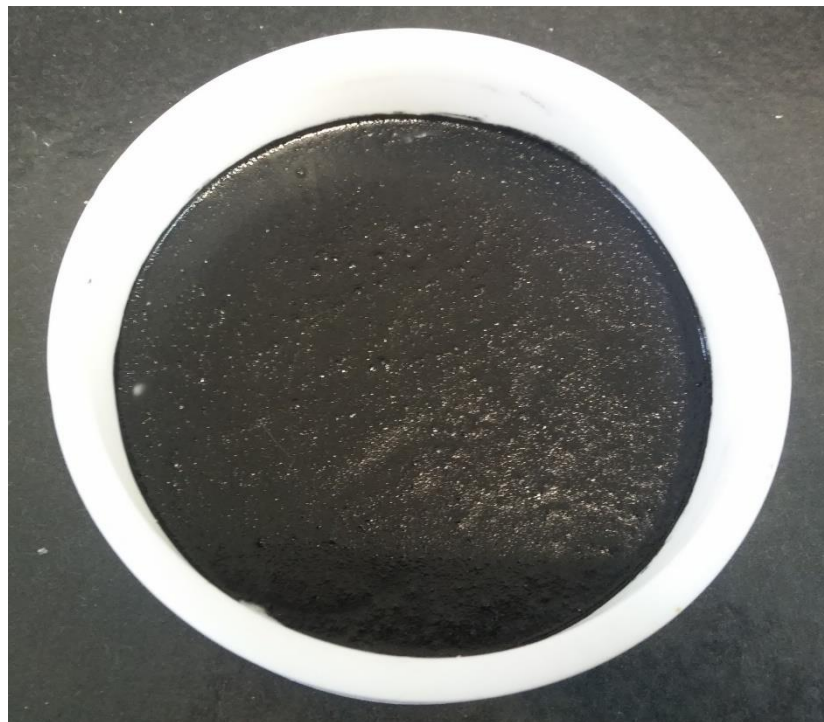
A síntese da rede polimérica foi realizada a partir da mistura de aproximadamente 1 g de Poli(dimetilsiloxano), contendo grupos silanóis terminais ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$), (Sigma-Aldrich, viscosidade ~ 65 cSt), e aproximadamente 0,5 g do 3-(aminopropil)triétoxissilano, um silano que contém o grupo organofuncional amino (Sigma-Aldrich, $\text{MM} = 221,37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). A mistura, na proporção 1:0,5 em massa, foi feita dentro de um béquer de TeflonTM, com acréscimo do solvente orgânico tetrahidrofurano (THF) (aproximadamente 1 mL) (Synth, 99%), e do catalisador dibutildiacetato de estanho (aproximadamente 0,01 mL) (Sigma-Aldrich, $\text{MM} = 351,03 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) e foi denominada CPN.

4.2 REVESTIMENTO DO CARVÃO ATIVADO

As partículas de carvão ativado (Granulado 1-2 mm, Synth), previamente pulverizadas, foram adicionadas ao meio reacional (PDMS/ NH_2), anteriormente citado, a fim de revestir o máximo de partículas possíveis. A mistura ficou sob agitação magnética, em temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$), para iniciar a reticulação do material. Primeiramente, foram preparados quatro materiais, cuja variável foi o tempo da mistura reacional, mantendo-se uma massa padronizada de CA (aproximadamente 0,5 g). O primeiro, denominado CPN1, com tempo de agitação magnética de 3 minutos, o segundo, denominado CPN2, com agitação magnética de 6 minutos, o terceiro, denominado CPN3, com agitação magnética de 9 minutos, e o quarto, denominado CPN4, com agitação magnética de 12 minutos, todos em um béquer de TeflonTM.

Passado o tempo de agitação para cada material, os mesmos foram transferidos para placas de petri de Teflon™, deixando-os em repouso, a temperatura ambiente (25 °C), por aproximadamente 24 horas para cura do PDMS/NH₂ (Figura 7). Terminado as 24 horas, os quatro materiais obtidos foram pulverizados manualmente (Figura 8), e transferidos para béqueres contendo tolueno P.A (aproximadamente 30 mL) (Synth, 99,5%) e deixados em repouso por 2 horas para que o excesso de reagentes que não foram reticulados sejam removidos. Dado as 2 horas, os materiais foram transferidos para uma estufa a vácuo e secos a 65 °C. Definido o melhor tempo de mistura reacional (CPN4), estudou-se a variação de massa de CA adicionada (0,25; 0,50; 1,00 g) em duas etapas: adição de CA no início e após a síntese, totalizando seis novos materiais, chamados de CPNA1; CPNA2; CPN4A3; CPND1; CPND2; CPND3. O fluxograma apresentado na Figura 9 resume o processo de produção de todos os materiais.

Figura 7 - Revestimento de partículas de CA.



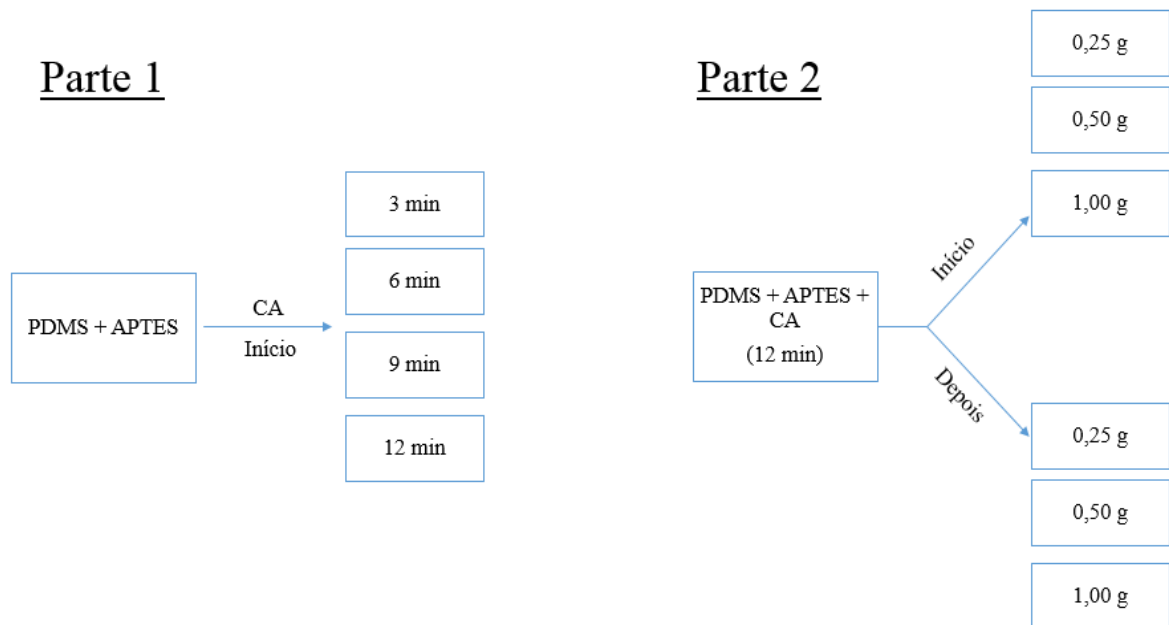
Fonte: Do autor.

Figura 8 - Material final macerado.



Fonte: Do autor.

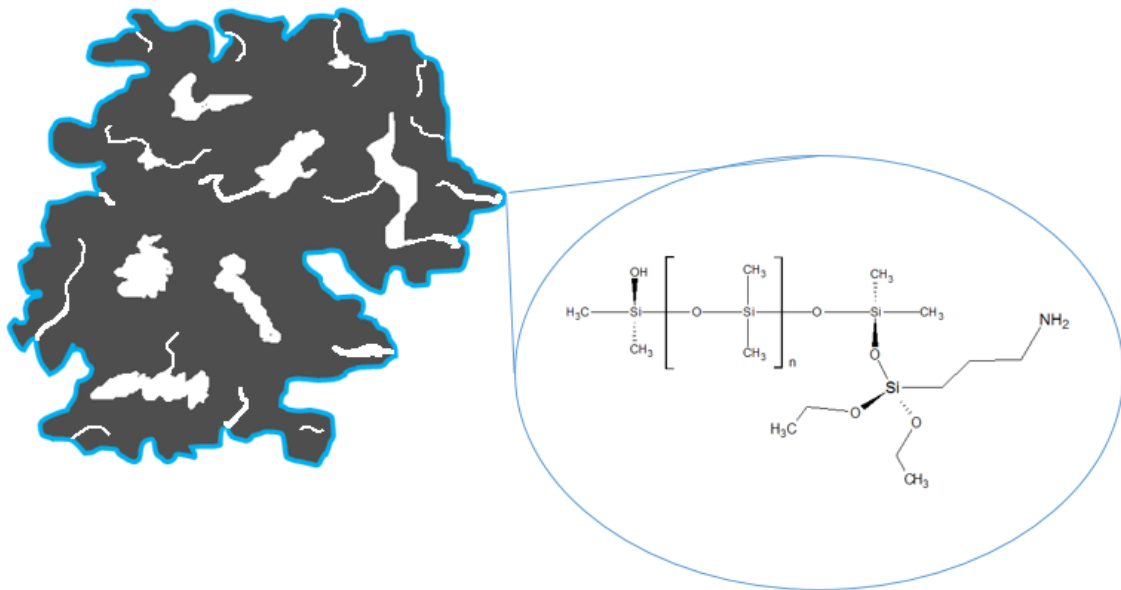
Figura 9 - Fluxograma de produção dos materiais.



Fonte: Do autor.

A Figura 10 mostra uma representação idealizada do carvão ativado revestido com PDMS funcionalizado com o grupamento amino.

Figura 10 - Representação idealizada do revestimento de PDMS funcionalizado com o grupo amino sobre partículas de carvão ativado.



Fonte: Adaptado da referência (MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. 2006).

4.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL POLIMÉRICO

A caracterização do material polimérico preparado foi feita através das seguintes técnicas:

4.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica a qual é possível medir a variação da propriedade física (massa) de uma amostra submetida a uma programação controlada de temperatura. Tal técnica permite conhecer a faixa de temperatura a qual a amostra adquire composição química fixa, além da temperatura de decomposição ou degradação e o andamento das reações de oxidação, combustão dentre outras. Através dos dados obtidos é possível avaliar a estabilidade térmica e o grau de reticulação do material sintetizado (IONASHIRO, 2005). As curvas termogravimétricas foram medidas utilizando o

equipamento T. A. Instruments modelo SDTQ600 e cadinhos de alumina. Nas análises de TG utilizou-se aproximadamente 0,01 g das amostras pulverizadas, uma razão de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio ($100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) em uma rampa de aquecimento de 30 a $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. As medidas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Química – LabiQ, localizado na Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG.

4.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencia (DSC)

Outra análise térmica empregada foi a de DSC, uma técnica na qual é possível medir a energia liberada ou absorvida em função da temperatura controlada ou tempo. Tal aplicação nos permitiu identificar a temperatura de transição vítrea do material devido a presença de um composto elastomérico. Utilizou-se aproximadamente 4 mg de amostra usando pan e lid de alumínio, atmosfera de nitrogênio ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$), faixa de temperatura de -170 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ e razão de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. As análises foram feitas na UNIFAL-MG com equipamento T.A. Instruments modelo Q20.

4.3.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier-Refletância Total Atenuada (FTIR/ATR)

Esta técnica é necessária para visualizar a existência de grupos funcionais na estrutura molecular, dado a análise dos modos vibracionais presentes no material polimérico. Desse modo é possível inferir sobre a formação da rede funcionalizada. As amostras foram analisadas utilizando o espectrofotômetro da Thermo Scientific, modelo Nicolet iS50 FT-IR com acessório Pike GladiATR, obtendo espectros vibracionais por reflectância total atenuada com transformada de Fourier (FTIR-ATR). As medidas foram feitas em 64 varreduras, com resolução de 4 cm^{-1} , em uma faixa de varredura de 4000 a 400 cm^{-1} em aproximadamente 2 mg dos materiais. As análises foram realizadas no Laboratório de Análise e Caracterização de Fármacos (LACFar), localizado na Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG.

4.3.4 Espectroscopia UV-visível (UV-vis)

As análises de espectroscopia UV-vis foram feitas através de ensaios de adsorção, utilizando concentrações conhecidas ($20,00 \text{ mg.L}^{-1}$) do corante azul de metileno (A.M) e 0,05 g dos materiais, no comprimento de onda de 665 nm, a fim de comprovar o revestimento das partículas de carvão ativado pelo PDMS funcionalizado com APTES, visto que o carvão ativado é um bom adsorvente de corante. Os materiais ficaram em contato com a solução de corante por 48 horas a temperatura ambiente ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$). O equipamento utilizado foi o Thermo Scientific™ Evolution 60S UV-visible spectrophotometer, com o branco sendo água destilada. As medidas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Química – LabiQ, localizado na Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG.

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias das superfícies foram obtidas por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL, modelo JSM6330F operado a 5 kV. Uma suspensão aquosa das amostras foram gotejadas sobre uma placa de silício de 5x5 mm e secas a temperatura ambiente. As análises foram realizadas em colaboração no IQ-USP (Instituto de Química - Universidade de São Paulo).

4.4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

Os estudos de aplicação dos materiais CPND1, CPND2 e CPND3 foram realizados para analisar os efeitos da variação de pH, a influência do tempo de contato e a concentração da solução. Para estes experimentos, utilizaram-se 0,01 g dos materiais macerados imersos em 0,05 L de soluções aquosas de cloreto de cobre (II) anidro (Merk Schuchardt OHG, MM = $134,45 \text{ g.mol}^{-1}$) em erlenmeyers de 0,125 L. As soluções ficaram em agitação constante

horizontal, a temperatura controlada de 30 °C, utilizando banho Dubnoff (Quimis, modelo Q226M) com 80 ciclos por minuto.

O tempo de contato entre os adsorventes e adsorvatos foi realizado em um intervalo de 0 a 170 horas, em soluções de cloreto de cobre (II) com concentração inicial de 4,0 mmol.L⁻¹.

Isotermas de adsorção foram realizadas para estudar a capacidade adsortiva dos materiais frente a íons cobre (II), cádmio (II) e níquel (II) após o equilíbrio, q_e , em relação a concentração de adsorvato da solução em equilíbrio, C_e . Neste estudo foram utilizadas soluções ajustadas conforme os resultados obtidos nos testes de pH e tempo de contato para íons cobre (II).

Para que a capacidade adsortiva do material polimérico seja determinada, a adsorção de íon metálicos foi feita através de isotermas de adsorção. A quantidade de íons retidos pelo material, em meio aquoso, poderá ser obtida através da equação (1) matemática de capacidade específica de adsorção (N_f)

$$N_f = (n_o - n_i)/m \quad (1)$$

onde n_o é a número de moles do metal no equilíbrio, n_i é o número de moles do metal no início da reação e m é a massa do solvente utilizado. Para as isotermas de adsorção, foi necessário a realização de titulação complexométrica, determinando a presença de íons metálicos em solução aquosa. As isotermas de adsorção foram obtidas através de três soluções aquosas diferentes, cloreto de cobre (II) anidro (Merk Schuchardt OHG, MM = 134,45 g.mol⁻¹), cloreto de cádmio (II) monohidratado (Nuclear, MM = 201,33 g.mol⁻¹), e uma de cloreto de níquel (II) hexahidratado (Synth, MM = 237,70 g.mol⁻¹), com concentrações iniciais variando de 0,80 a 4,40 mmol.L⁻¹, em erlenmeyers de 0,125 L. Em seguida, alíquotas de 0,01 L foram retiradas do sobrenadante e a quantidade de adsorvato no equilíbrio por grama de adsorvente (q_e) foi determinada por titulação complexométrica usando solução padrão de EDTA, ácido etilenodiamino tetra-acético diidratado, na concentração 1.10⁻² mol.L⁻¹ para íons Cobre (II). Para que haja a complexação do EDTA com os íons metálicos, os seus grupos carboxílicos (-COO⁻) devem estar na forma desprotonada, fato que ocorre em pH básicos. Sendo assim, houve a necessidade de ajustar os pHs das alíquotas em pH = 10, utilizando como solução tampão, hidróxido de amônio (NH₄OH) (Synth, P.A., MM = 35,04 g.mol⁻¹) e cloreto de amônio (NH₄Cl) (Synth, P.A., MM = 53,49 g.mol⁻¹). O uso deste tampão é necessário pois mantém o pH da solução constante durante a titulação e forma um complexo, de estabilidade

intermediária, com os íons do metal. Quando o EDTA é adicionado à solução, os íons metálicos são libertados da solução tampão e complexados com o EDTA (OHLWEILER, 1981). Como indicador, utilizou-se murexida ($C_8H_8N_6O_6$) (Synth, $MM = 284,20 \text{ g.mol}^{-1}$) para cobre (II), negro de eriocromo T ($C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$) para cádmio (II) e uma mistura de cloreto de sódio (NaCl) e murexida para níquel (II) que formam complexos com os íons metálicos livres.

A análise foi realizada no Laboratório Interdisciplinar de Química – LabiQ, localizado na Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG.

4.4.1 Efeito do pH na adsorção

A influência do pH (2 – 5) na adsorção de íons cobre (II) foi investigado usando soluções de concentrações iniciais iguais a $3,00 \text{ mmol.L}^{-1}$. O pH destas soluções foi ajustado adicionando HCl e NaOH, ambos $1.10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ (diluídas conforme a necessidade do ajuste de pH). Em erlenmeyers de 0,125 L, foram colocados, separadamente, 0,05 L da solução contendo íons com pH ajustado, e adicionados 0,10 g dos materiais, deixando-os em repouso por 48 horas a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Passado as 48 horas, alíquotas de 0,01 L foram retiradas do sobrenadante e a quantidade de adsorvato no equilíbrio por grama de adsorvente (q_e) foi determinada por titulação complexométrica usando solução padrão de EDTA $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

As medidas foram realizadas utilizando um pHmetro mPA210 da MS TECNOPON Instrumentação no Laboratório Interdisciplinar de Química – LabiQ, localizado na Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG.

4.4.2 Cinética de adsorção

Os modelos cinéticos teóricos utilizados no estudo do processo adsorptivo foram: pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, quimissorção, ordem fracionária e difusão intrapartícula foram utilizados para investigar a cinética de adsorção.

4.4.2.1 Pseudoprimeira ordem

Este modelo assume que a velocidade de adsorção das moléculas presentes em solução é proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo (LAGERGREN, 1898). Este modelo pode ser expresso pela seguinte equação (2):

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (2)$$

onde q_t é a quantidade de metal adsorvido no tempo t por grama de material (mmol.g^{-1}), q_e é a quantidade de metal adsorvido no equilíbrio por grama de material (mmol.g^{-1}), t é o tempo de contato (h) e o k_1 é a constante de velocidade do modelo de pseudoprimeira ordem (h^{-1}).

4.4.2.2 Pseudosegunda ordem

O modelo cinético de pseudosegunda ordem consiste na capacidade adsortiva de fase sólida define o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato (HO; MCKAY, 1999). Este modelo pode ser expresso pela seguinte equação (3):

$$q_t = \frac{k_2 t q_e^2}{1 + k_2 t q_e} \quad (3)$$

onde q_t é a quantidade de metal adsorvido no tempo t por grama de material (mmol.g^{-1}), q_e é a quantidade de metal adsorvido no equilíbrio por grama de material (mmol.g^{-1}), t é o tempo de contato (h) e k_2 é a constante de velocidade ($\text{g.mmol}^{-1}.\text{h}^{-1}$).

4.4.2.3 Elovich

Este modelo é governado pela adsorção química. É indicado para superfícies heterogêneas e está relacionado a processos cinéticos lentos (ELOVICH; ZHABROVA, 1939). Além disso, pode ser aplicado para descrever cinética de adsorção em sistemas sólidos e em soluções aquosas (HO, 2006). A equação (4) descreve este modelo como:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (4)$$

onde q_t e t tem o mesmo significado para os modelos anteriores, α é a velocidade de adsorção inicial ($\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$) e β é a constante de Elovich que está relacionada com a extensão da superfície e com a energia de ativação envolvida na quimissorção (g.mol^{-1}).

4.4.2.4 Ordem fracionária

Este modelo não segue um modelo cinético linear, e sim múltiplas ordens cinéticas que se alteram durante a interação entre adsorvente e adsorvato (LOPES et al, 2003). A equação (5) descreve este modelo como:

$$q_t = q_e \{1 - \exp[-(k_{av}t)]^{n_{av}}\} \quad (5)$$

na qual k_{av} é a constante de Avrami (mol.g^{-1}) e n_{av} é a ordem de reação fracionária de Avrami relacionada ao mecanismo de adsorção (adimensional).

4.4.2.5 Difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula é válido para avaliar a resistência a transferência de massa na interação adsorvente e adsorvato. A equação (6) que descreve este modelo é:

$$q_t = k_{id}\sqrt{t} + C \quad (6)$$

onde k_{id} é a constante de velocidade do modelo ($\text{mmol.g}^{-1}.\text{h}^{-0,5}$) e C é a constante relacionada com a espessura da camada limite (mmol.g^{-1}).

4.4.3 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção descrevem o fenômeno de retenção de substâncias, em meios aquosos, em fases sólidas, a determinadas temperaturas e pHs constantes (FOO; HAMEED, 2010b; LIMOUSIN et al., 2007). A razão entre a quantidade adsorvida e a quantidade não adsorvida se dá quando a fase contendo o adsorvato é colocada em contato com o adsorvente durante tempo suficiente para que haja equilíbrio dinâmico entre as fases (GHIACI, M. et al., 2004). Por meio dos dados experimentais obtidos pelas isotermas de adsorção foi possível avaliar os modelos de adsorção (Langmuir, Freundlich, SIPS e Redlich-Peterson) que melhor descrevem o material.

4.4.3.1 Isoterma de Langmuir

Este modelo assume uma adsorção em monocamada, adsorção homogênea, em que ocorre com um número determinado de sítios disponíveis, os quais são idênticos e equivalentes, não havendo impedimentos estéricos entre as moléculas adsorvidas. Além disso, o modelo retrata também que todos os sítios ativos possuem a mesma afinidade com o adsorvato, não ocorrendo migração no plano de superfície, uma vez que a molécula adsorvida ocupa determinado sítio, outra molécula não poderá ocupá-lo (FOO; HAMEED, 2010; LIMOUSIN et al., 2007). A isoterma de Langmuir pode ser expressa pela seguinte equação (7):

$$q_e = \frac{q_s K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

onde C_e é a concentração do metal no equilíbrio (mmol.L^{-1}), q_e é a quantidade de metal adsorvido no equilíbrio por grama de material (mmol.g^{-1}), q_s é a capacidade de saturação teórica (mmol.g^{-1}) e K_L é a constante do modelo de Langmuir (L.mmol^{-1}).

4.4.3.2 Isoterma de Freundlich

Este modelo é empregado em sistemas de adsorção em multicamadas, com distribuição não uniforme de calor de adsorção e afinidade sobre a superfície heterogênea (ADAMSON; GAST, 1997). Cada sítio de ligação apresenta uma energia de ligação, no qual os de maiores energias são ocupados primeiramente, e a medida que o processo de adsorção ocorre a energia de adsorção dos sítios diminui exponencialmente. A quantidade adsorvida é o somatório de adsorção em todos os sítios (FOO; HAMEED, 2010; ZELDOWITSCH, J. 1943). A isoterma de Freundlich pode ser expressa pela seguinte equação (8):

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (8)$$

onde K_F é a constante relacionada a capacidade de adsorção ($\text{mmol.g}^{-1}(\text{L.mmol}^{-1})^n$) e n_F é o expoente do modelo de Freundlich (adimensional).

4.4.3.3 Isoterma de Sips

O modelo de isoterma de Sips é conhecido por ser a extensão dos modelos de Langmuir e Freundlich, no qual é utilizado para estudar a adsorção em superfícies heterogêneas, contornando o limite de concentração imposta por Freundlich (FOO; HAMEED, 2010; GUILARDUCI et al., 2006). Em sistemas com baixas concentrações, segue o modelo de Freundlich (modelo de multicamadas), já em altas concentrações, segue o modelo de Langmuir (modelo de monocamadas) (GHAZNAVI; FATEMI; JODA, 2012). A isoterma de Sips pode ser expressa pela seguinte equação (9):

$$q_e = \frac{q_s K_S C e^{1/n_S}}{1 + K_S C e^{1/n_S}} \quad (9)$$

Onde K_S é a constante de afinidade ($L \cdot mmol^{-1}$) e n_S é a constante do modelo de Sips (adimensional).

4.4.3.4 Isoterma de Redlich-Peterson

Este modelo apresenta uma associação entre os modelos de Langmuir e Freundlich, no qual há a incorporação de três parâmetros na equação. No numerador, o modelo possui uma dependência linear da concentração e uma função exponencial no denominador para representar o equilíbrio de adsorção sobre uma ampla gama de concentrações, podendo ser aplicado em sistemas heterogêneos e homogêneos. Quando o expoente g tende a um, este modelo se aproxima do de Langmuir em baixas concentrações. Quando o expoente g tende a zero, o modelo se aproxima do de Freundlich em altas concentrações (FOO; HAMEED, 2010). A isoterma de Redlich-Peterson pode ser expressa pela seguinte equação (10):

$$q_e = \frac{K_R C e}{1 + a_R C e^g} \quad \text{na qual } 0 \leq g \leq 1 \quad (10)$$

Onde a_R ($mmol \cdot L^{-1}$) e K_R ($L \cdot g^{-1}$) são constantes e g (adimensional) é o expoente do modelo.

4.5 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS MODELOS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO

Após analisar os dados experimentais e ajustá-los aos modelos teóricos citados anteriormente, é preciso decidir qual deles foi satisfatório. Para isso, é necessário fazer uso do coeficiente de determinação, ou seja, o quadrado do coeficiente de correlação de Pearson (R^2). Quanto mais próximo esse valor de 1, mais os modelos teóricos se aproximam do comportamento experimental (NCIBI, 2008).

Além do coeficiente de correlação, os modelos foram avaliados por uma função de erro (F_{error}) que avalia a diferença da quantidade de adsorvato removido pelos materiais previstos pelos modelos teóricos, seus parâmetros e a quantidade determinada experimentalmente (ROYER, 2009). A equação (11) demonstra como a função F_{error} pode ser obtida.

$$F_{error} = \sqrt{\frac{1}{n-p}} \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,model})^2 \quad (11)$$

na qual $q_{i,model}$ é o valor de q previsto pelos modelos teóricos, $q_{i,exp}$, é o valor de q obtido experimentalmente, n é o número de experimentos realizados e p é o número de parâmetros do modelo.

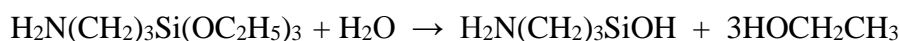
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão deste trabalho, referentes a síntese, caracterização e aplicação dos materiais na adsorção de íons metálicos são descritos a seguir.

5.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS

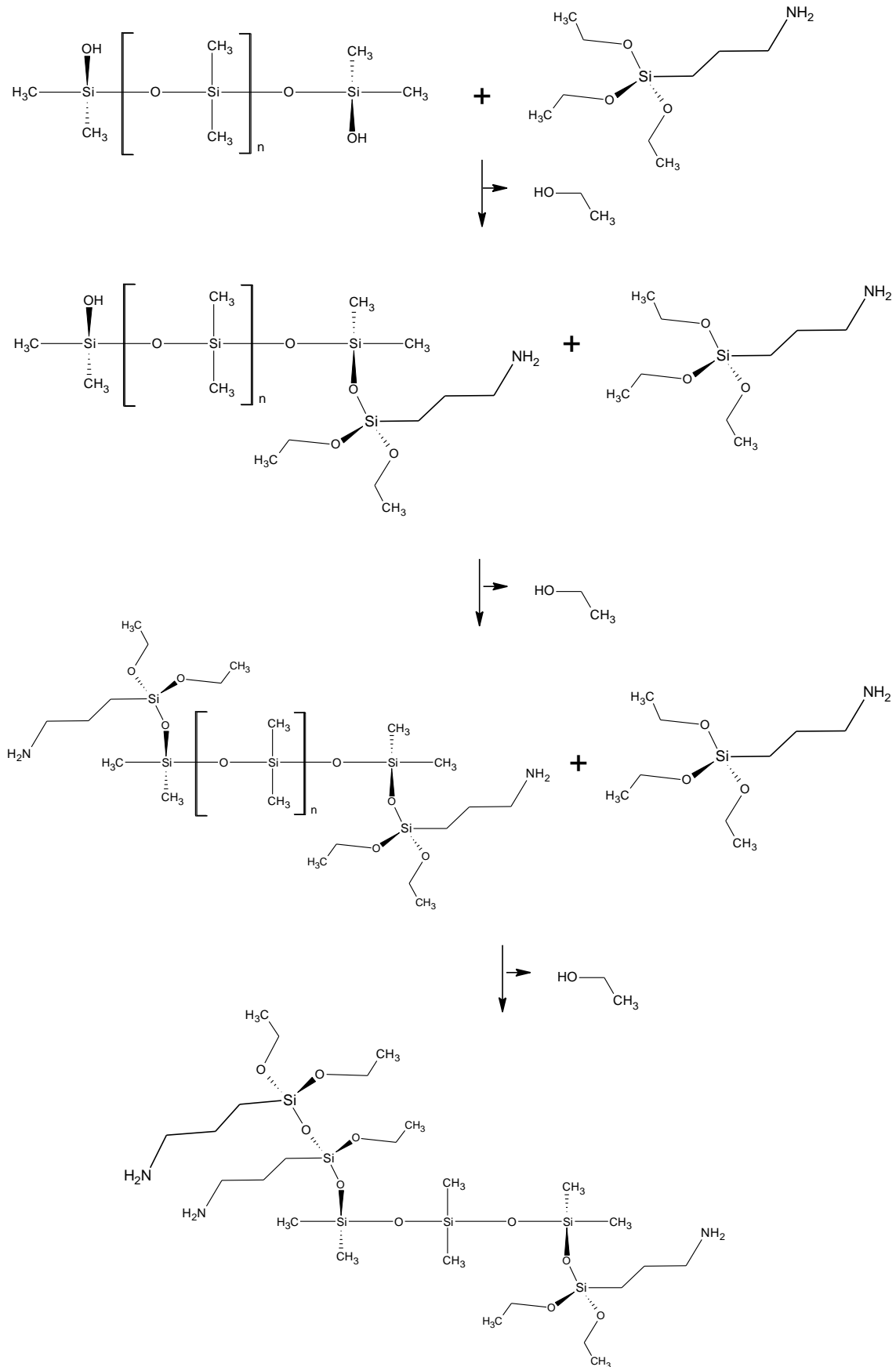
Inicialmente, a rede polimérica foi preparada a partir do PDMS, com hidroxila terminal (-OH), reticulados por 3-(aminopropil)trióxissilano e catalisada por dibutildiacetato de estanho em solvente tetrahidrofurano nas proporções 1:0,5:0,01:1 em massa, respectivamente.

Concomitantemente ao processo de condensação do PDMS, ocorre a reação de hidrólise dos grupos etóxissilanos do agente reticulante, com a formação de grupos reativos do tipo silanol, demonstrados pela equação balanceada abaixo:



Na Figura 11 é mostrado uma representação das reações de hidrólise e condensação. Os grupos silanóis formados no agente reticulante podem reagir com outros grupos silanóis, tanto do PDMS quanto do próprio reticulante, ou com os grupos etóxissilanos (-Si(OC₂H₅)₃) que ainda não sofreram hidrólise. Assim, há a formação da rede polimérica (PDMS/NH₂) cujos nós silsesquioxanos são providos de grupos aminopropil.

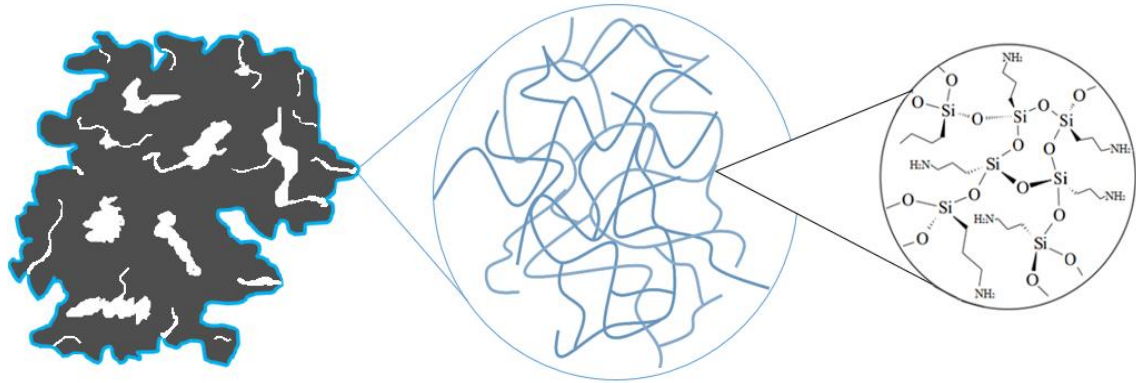
Figura 11 - Representação esquemática de algumas reações de hidrólise/condensação.



Fonte: Do autor.

As partículas de carvão ativado foram adicionadas simultaneamente à formação da rede polimérica descrita acima. Espera-se que tais partículas foram revestidas pela combinação PDMS/NH₂, como representado na Figura 12.

Figura 12 - Estrutura idealizada da rede polimérica revestindo partículas de CA.



Fonte: Do autor.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais caracterizados foram aqueles que apresentaram os melhores resultados baseados nos estudos iniciais de adsorção de íons metálicos e de corante A.M.

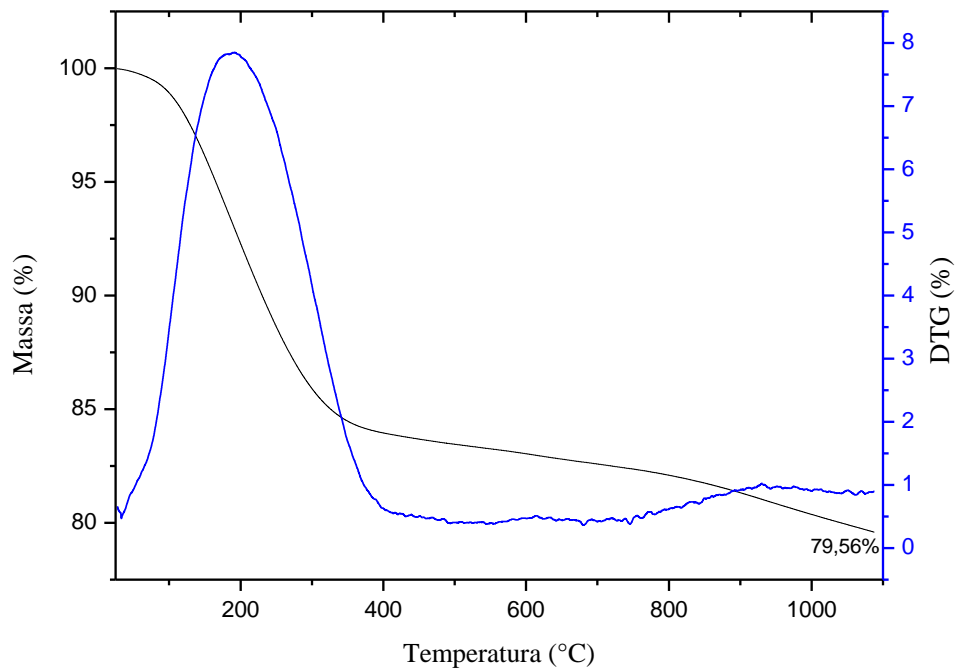
5.2.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Foram feitas análises termogravimétricas de TGA e DTG para os materiais CA; CPND1; CPND2; CPND3, além da rede polimérica (CPN) de revestimento das partículas de CA.

A Figura 13 mostra as curvas de TGA e DTG para o carvão ativado. A perda de massa (aproximadamente 1 %) observada entre 30 – 100 °C pode ser da água absorvida pelos poros do CA e/ou adsorvidas em sua superfície porosa. Entre 100 °C e 400 °C, houve uma perda mássica (aproximadamente 15 %) correspondente a volatilização da matéria orgânica presente na superfície da estrutura do material carbonáceo (MAHANI , N. M.; OFTADEH,

M. 2011). Acima de 400 °C ocorreu uma pequena perda de massa (aproximadamente 5 %) que pode estar relacionada as reações químicas, tais como a pirólise, que ocorrem no interior do carvão a elevadas temperaturas (GIRALDO, L., 2007), gerando um resíduo final de 79,56 %.

Figura 13 - Curvas de TGA e DTG para o carvão ativado.



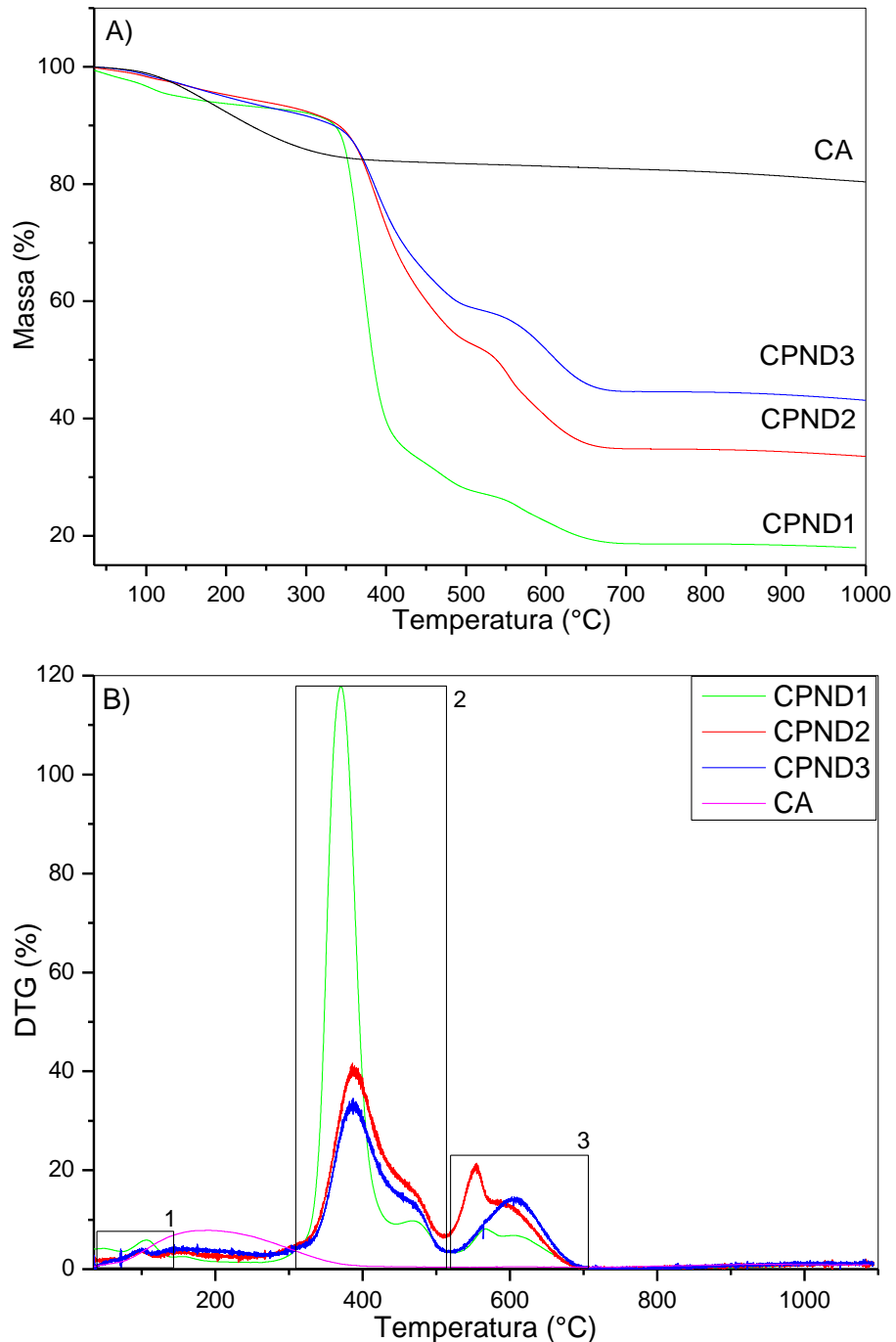
Fonte: Do autor.

Os três materiais sintetizados apresentaram comportamento parecidos. Até 130 °C, nota-se uma perda de massa de 5% relacionada a água adsorvida. Para temperaturas entre 320 – 515 °C a perda mássica corresponde a degradação dos grupos aminopropil do APTES, e simultaneamente, uma provável degradação da matéria orgânica presente na superfície do carvão ativado. Em temperaturas acima de 520 °C ocorre a degradação das cadeias poliméricas e mineralização dos resíduos gerados, formando provavelmente oxicarbeto de silício, além das reações químicas que ocorrem no interior do CA à elevadas temperaturas (REDONDO, S. U. A. et al., 2001.; DEMIREL, G. et al., 2007.; GIRALDO, L., 2007).

Foi observado estabilidade térmica até 320 °C e teor residual de 43% para o material CPND3, 33% para CPND2 e 18% para CPND1 em 1100 °C. Quanto maior o grau de reticulação, maior a estabilidade térmica e maior o teor residual gerado. Isto se deve ao fato da rede polimérica apresentar dificuldades em seus arranjos intra e intercadeias. Sem reticulação ou baixo grau de reticulação ocorre degradação térmica rápida no PDMS linear

(SCHIAVON, M. A. et al. 2002.; PRADO, L. A. S. A. et al. 2008). A Figura 14 apresenta as curvas de TGA e DTG para os materiais sintetizados.

Figura 14 - Análise termogravimétrica dos materiais obtidos. A) TGA B) DTG.

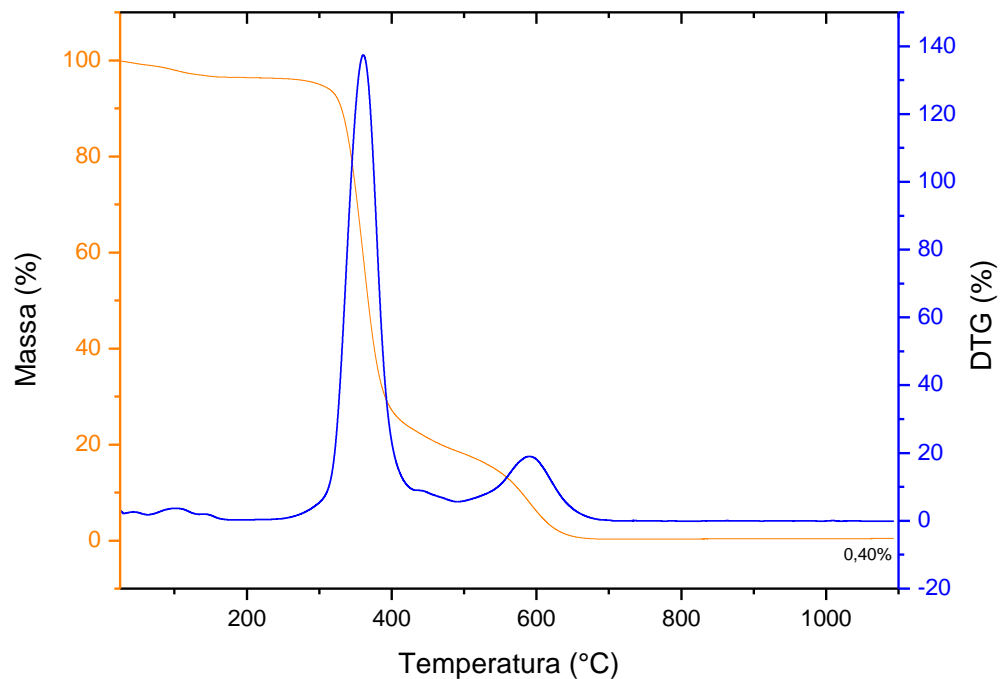


Fonte: Do autor.

Na curva de TGA e DTG para o material de revestimento das partículas de carvão ativado, observamos uma perda mássica de 1% até 160 °C relacionado adsorção de água,

entre 260 a 430 °C, a perda mássica de aproximadamente 75%, está relacionada a degradação dos grupos aminopropil do APTES e em temperaturas acima de 430 até 680 °C, ocorre a degradação das cadeias poliméricas e mineralização dos resíduos gerados (REDONDO, S. U. A. et al. 2001.; DEMIREL, G. et al. 2007). Nota-se que não há a presença do pico nas temperaturas entre 420 a 520 °C, como mostrado na Figura 14, o que dá indícios que este seja referente a degradação da matéria orgânica do CA. O baixo índice de resíduos gerados, apenas 0,4%, demonstra que houve baixo grau de reticulação da rede polimérica para esta preparação (SCHIAVON, M. A. et al. 2002.; PRADO, L. A. S. A. et al. 2008). Observou-se que a presença de CA na rede polimérica aumentou as temperaturas de degradação da rede. A Figura 15 apresenta as curvas de TGA e DTG para o material formado entre PDMS e APTES (CPN).

Figura 15 - Curvas de TGA e DTG para a rede entre PDMS e APTES.



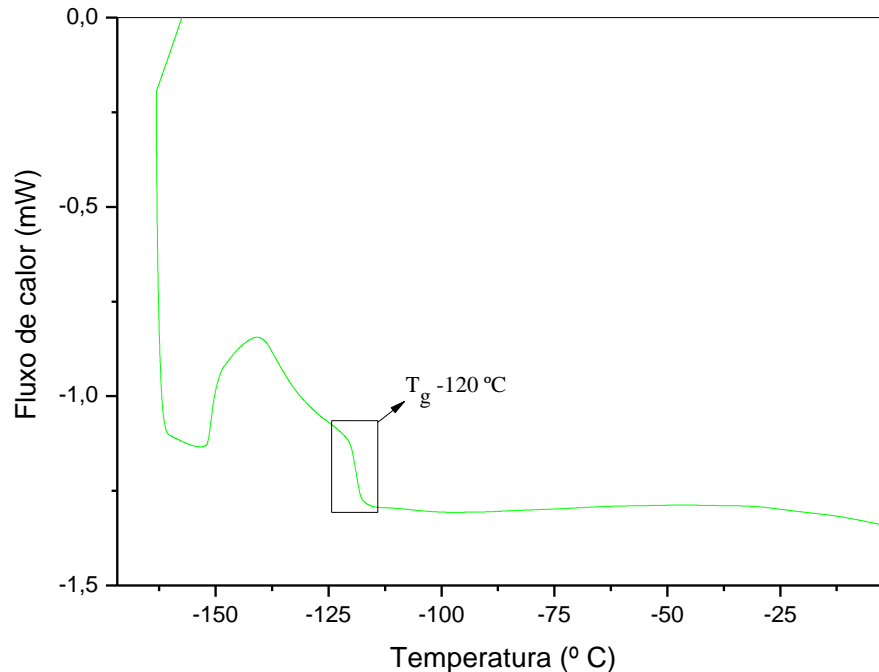
Fonte: Do autor.

5.2.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A calorimetria diferencial exploratória mostra a temperatura de transição vítrea (T_g) em, aproximadamente, -120 °C para o material CPND1. Isto está relacionado à relaxação das

cadeias de PDMS, indicando que as características elastoméricas foram preservadas parcialmente sobre o carvão ativado, tendo em vista que o valor da T_g aumentou quando comparada ao PDMS que possui T_g em $-127\text{ }^\circ\text{C}$ (JOSÉ; PRADO; YOSHIDA, 2004), como mostra a Figura 16. Esta análise foi realizada somente para o material CPND1 devido a este apresentar os melhores resultados nas isotermas de adsorção.

Figura 16 - Curva de DSC para CPND1.

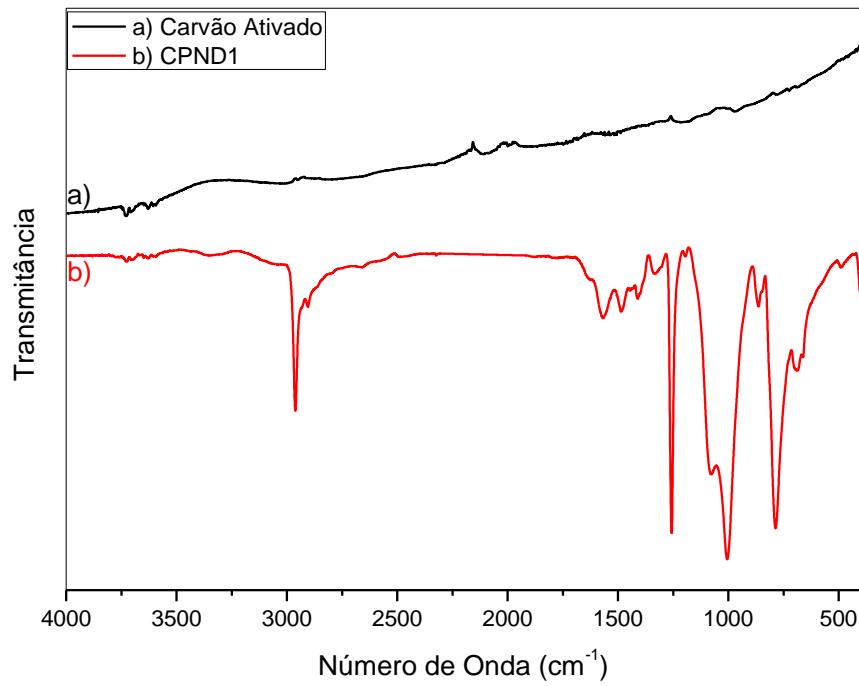


Fonte: Do autor.

5.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR-ATR)

Foram realizadas análises para o carvão ativado antes do revestimento com a rede polimérica e após o revestimento de suas partículas. A Figura 17 apresenta um comparativo entre os espectros obtidos na região do infravermelho. Os resultados obtidos mostraram que houve a obtenção de um material que contém a rede polimérica, ou seja, o revestimento das partículas de CA.

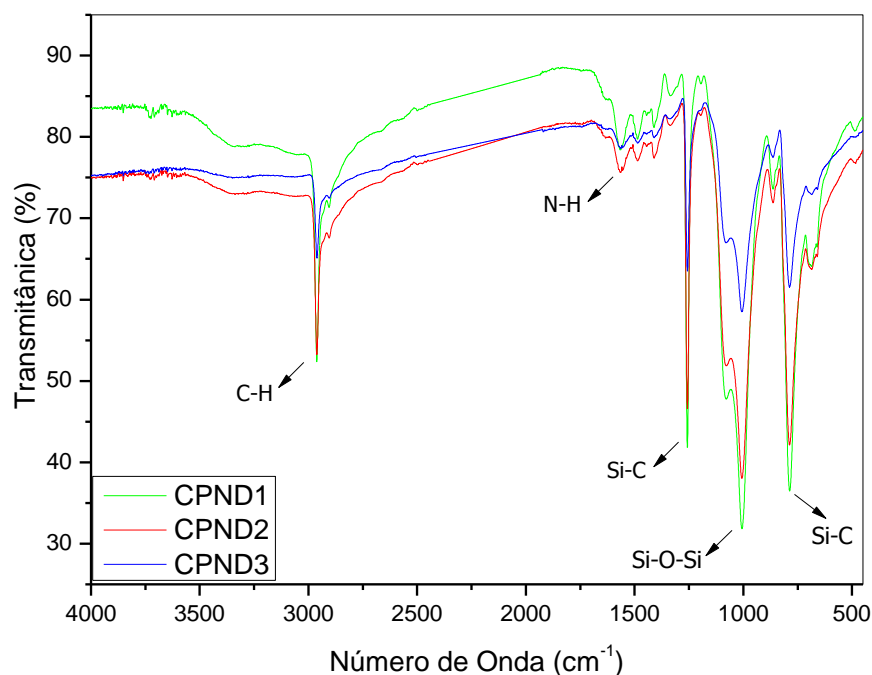
Figura 17 - FTIR/ATR do carvão ativado antes e após o revestimento.



Fonte: Do autor.

A Figura 18 e a Tabela 1 apresentam os espectros de infravermelho e as principais atribuições para as amostras CPND1, CPND2, CPND3. Nota-se que ambos os materiais apresentaram números de ondas similares.

Figura 18 - FTIR/ATR para os materiais sintetizados.



Fonte: Do autor.

Tabela 1 - Principais atribuições de FTIR/ATR para os materiais CPND1, CPND2, CPND3.

Atribuições	Número de onda (cm ⁻¹)
ν ligação N-H	3339
ν_a ligação C-H	2963
ν_s ligação C-H	2904
δ_s da ligação N-H	1644
δ_a do grupo N-H	1567
ν ligação C-N	1481
δ_s ligação C-H	1409
ν dos grupos Si(CH ₃) ₂	1259 - 781
ν_a ligação Si-O-Si	1100 - 1020
ρ ligação C-H	859
ν ligação Si-C	781

Fonte: Do autor.

Nota: ν - estiramento vibracional, podendo ser simétrico (ν_s) ou assimétrico (ν_a);

δ - deformação angular, podendo ser simétrico (δ_s) ou assimétrico (δ_a);

ρ - deformação do tipo balança.

Os materiais funcionalizados com amino apresentaram bandas características de cada um de seus precursores. Observa-se em 3339 cm⁻¹ o estiramento das moléculas de N-H das

aminas (NH_2) e em 1481 cm^{-1} os estiramentos promovidos pelas ligações C-N. Além disso, os espectros mostram bandas em 1644 cm^{-1} e 1567 cm^{-1} que estão relacionadas as deformações angulares simétricas e assimétricas das ligações N-H, respectivamente (KO et al. 2013). Em 2963 cm^{-1} , a banda refere-se aos estiramentos assimétricos e em 2904 cm^{-1} , os estiramentos simétricos das ligações C-H presentes nos grupos $\text{Si}(\text{CH}_2)_3$ do APTES, respectivamente. A absorção em 1409 cm^{-1} é proveniente da deformação angular dos grupos CH_2 do alcoxilanos presentes. Na região de $1100 - 1020\text{ cm}^{-1}$ aparecem duas bandas correspondentes aos estiramentos assimétricos das ligações Si-O-Si típicas do PDMS, já em 1259 e 781 cm^{-1} são referentes aos estiramentos Si-C dos grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ (KIM, J. M. et al. 2015.; BARCZAK, M. et al. 2014). Outra banda, como em 859 cm^{-1} e 410 cm^{-1} , é associada as deformações do tipo balança das ligações C-H (REDONDO, S. U. A. et al. 2001.; SILVA; PISSETTI, 2014a).

5.2.4 Espectroscopia na região do UV-visível (UV-vis)

A Figura 19 mostra os materiais após 48 horas em contato com a solução de corante.

Figura 19 – Adsorção do corante A.M. pelos materiais CA, CPN, CPND1, CPND2, CPND3.



Fonte: Do autor.

Nota: Foto Ilustrativa.

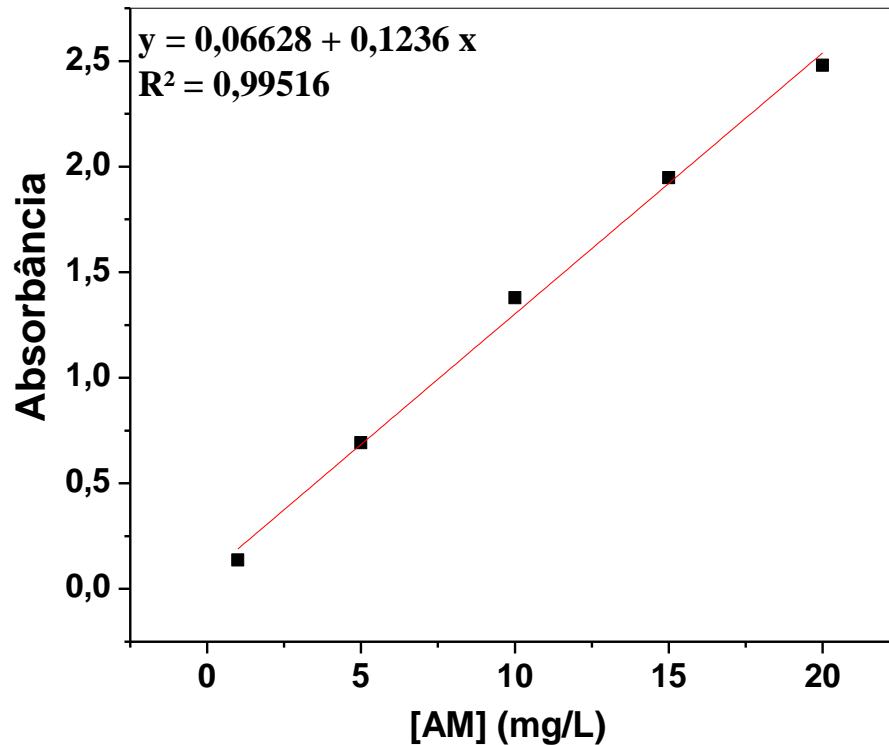
A Tabela 2 apresenta os valores de concentração para o corante azul de metileno em relação aos materiais CA, CPND1, CPND2, CPND3 e para a rede polimérica (CPN). Utilizando os valores de adsorção no comprimento de onda 665 nm , foram construídas as curvas analíticas apresentadas na Figura 20.

Tabela 2 - Quantidade de corante A.M. após a adsorção.

	CA	CPND1	CPND2	CPND3	CPN	Padrão
Concentração (mg.L⁻¹)	0,00	18,90	17,85	18,15	19,64	19,64

Fonte: Do autor.

Figura 20 - Curva de calibração para o corante azul de metileno.

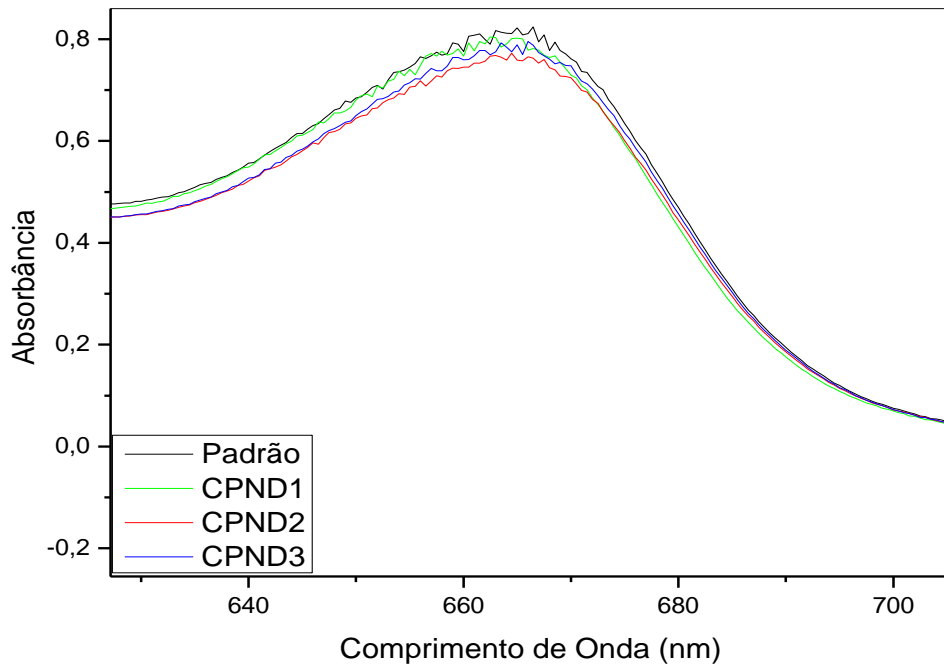


Fonte: Do autor.

A regressão linear apresentou a equação da reta $A = 0,06628 + 0,1236C_e$ com coeficiente de regressão linear de correlação (R^2) de 0,9952.

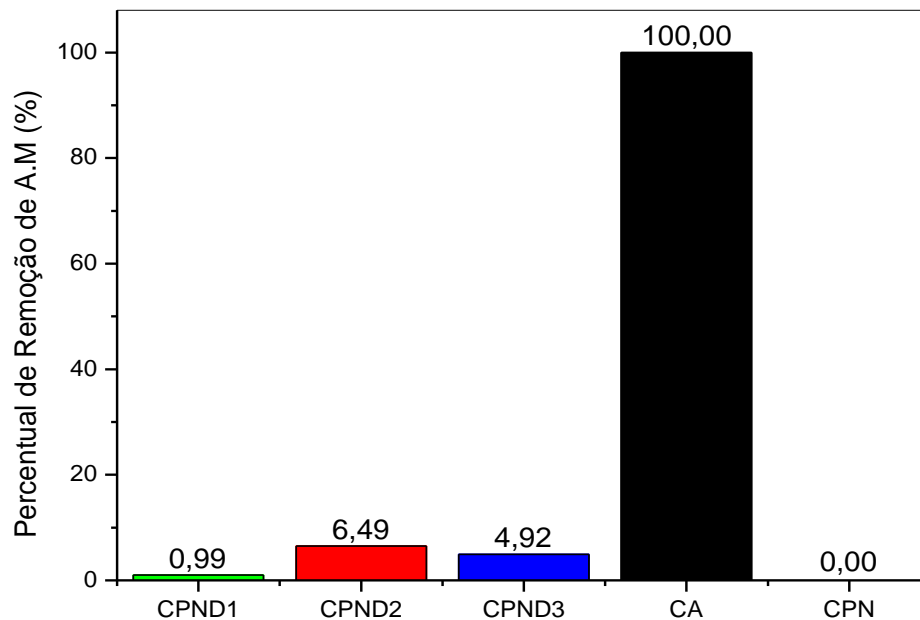
As soluções de corante azul de metileno foram avaliadas utilizando espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) obtendo os comprimentos de onda de maior absorção, como mostra a Figura 21. Por meio dos valores de absorbância foi possível calcular a concentração de cada solução, calcular o percentual de remoção para cada material testado e estão apresentados na Figura 22.

Figura 21 - Varredura dos espectros de UV-vis para o corante A.M.



Fonte: Do autor.

Figura 22 - Percentual de remoção do corante azul de metileno e cada material.



Fonte: Do autor.

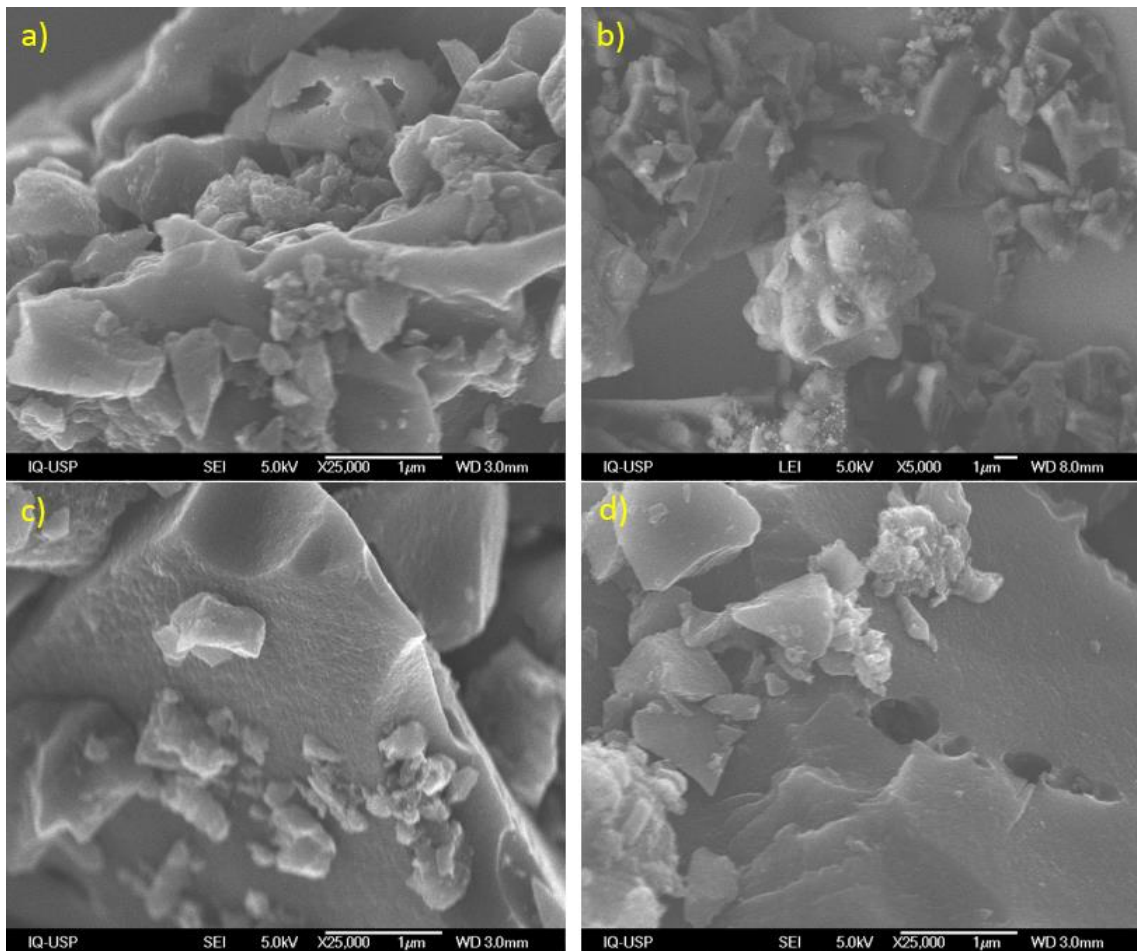
Pode-se inferir que houve o recobrimento das partículas de CA pela rede polimérica, porém não de forma completa, já que os materiais CPND1, CPND2, CPND3 adsorveram uma pequena quantidade de corante. Possivelmente após a pulverização dos materiais, houve a quebra da rede polimérica, fato que possibilita maior acesso do corante as partículas de carvão

ativado, considerando que o PDMS funcionalizado com o grupo amino, sem a presença do carvão ativado, não adsorveu corante.

5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

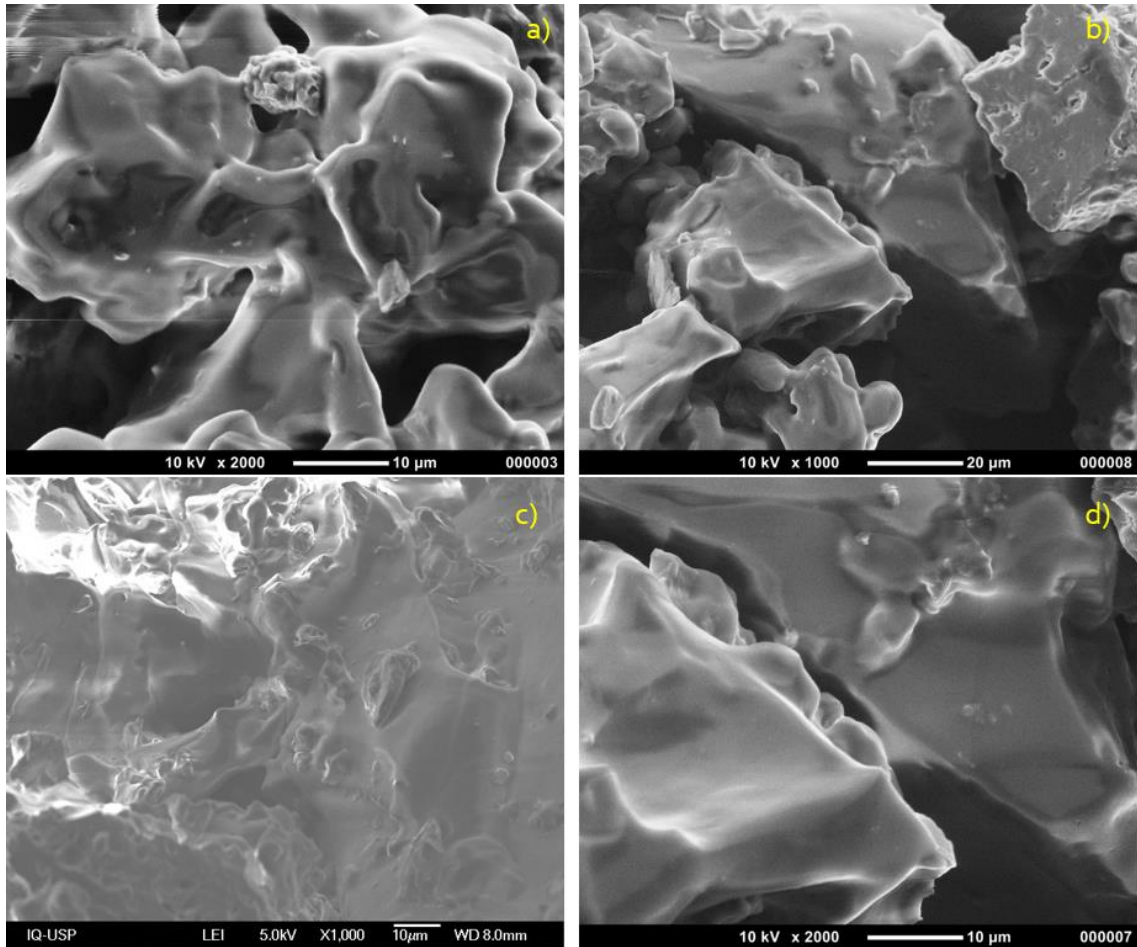
Materiais a base de PDMS puro possuem superfície uniforme e homogênea, não apresentando morfologia porosa (YAZDANBAKHSH, F. et al., 2016). A Figura 23 e 24 apresentam as micrografias do CA e do material CPND1, respectivamente, em diferentes ampliações.

Figura 23 - Micrografias de MEV da superfície do carvão ativado.



Fonte: Do autor.

Figura 24 - Micrografias de MEV da superfície do material CPND1.



Fonte: Do autor.

As partículas de CA apresentaram uma superfície rugosa e heterogênea. Já para o material CPND1 as micrografias obtidas mostraram que a rede polimérica revestiu as partículas de CA, diminuindo a rugosidade da superfície, como observado na Figura 23.

5.3 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS

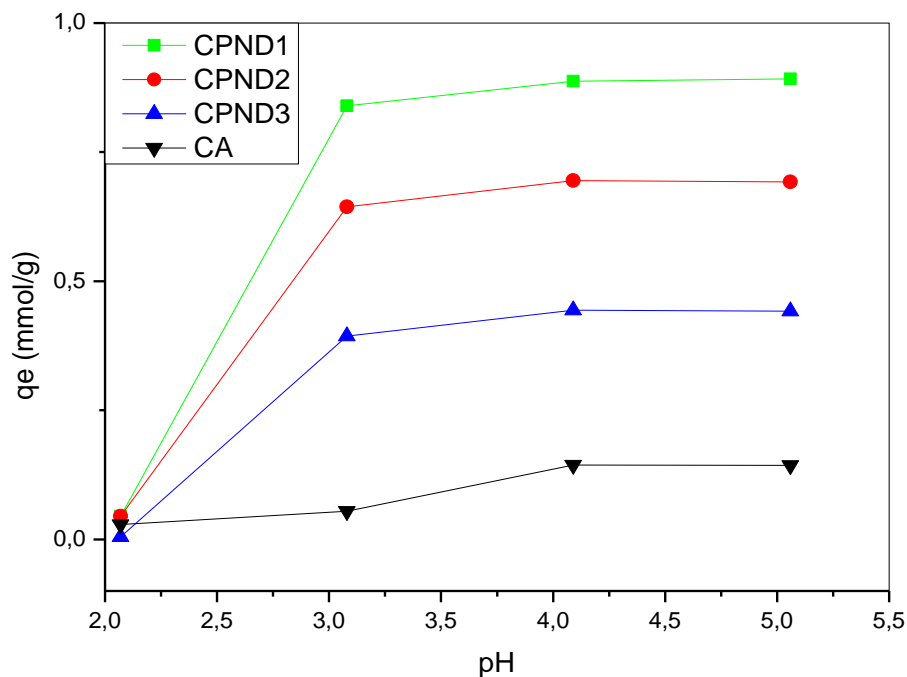
Os materiais foram aplicados em soluções aquosas para a adsorção de íons metálico.

5.3.1 Efeito do pH na adsorção de cobre (II)

O controle do pH em soluções aquosas é um parâmetro importante no processo de adsorção, pois este afeta as cargas superficiais do adsorvente, alterando a cinética e o equilíbrio da reação durante um processo adsorptivo. Em pHs baixos, pode ocorrer a protonação dos sítios ativos, já em pHs altos, pode ocorrer a desprotonação dos sítios ativos, gerando uma competição entre os íons H^+/OH^- e os íons metálicos a serem adsorvidos (REDDAD, Z. et al. 2002.; SRIVASTAVA, V. C. et al. 2006).

A Figura 25 apresenta os resultados da variação do pH inicial sobre a capacidade de adsorção para os materiais CA, CPND1, CPND2, CPND3.

Figura 25 - Efeito do pH na adsorção de cobre (II).



Fonte: Do autor.

Nota: Condições experimentais: 0,10 mg de adsorvente; 4,00 mmol.L⁻¹ de adsorvato; 0,05 L de solução; Temperatura ambiente (~ 25 °C); Tempo de contato de 48 horas.

Os experimentos foram realizados a fim de investigar a adsorção de íons cobre (II) num intervalo de 2 a 5. Os pHs maiores que cinco não foram estudados devido a precipitação na forma de hidróxidos, como $Cu(OH)^+$ e $Cu(OH)_2$ (RAHMAN, M. S. 2007).

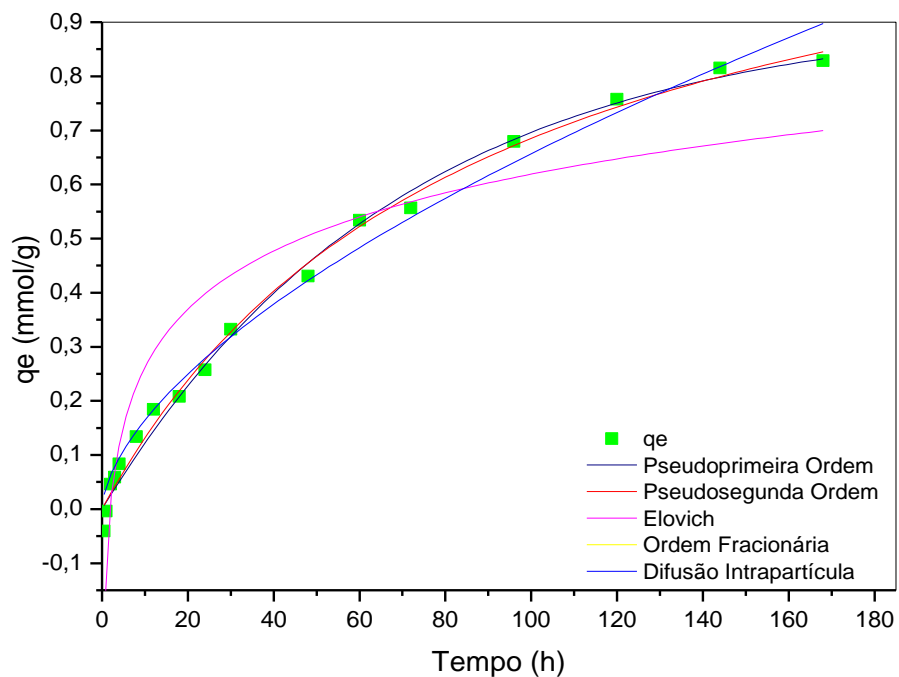
Para pH baixos, observou-se uma baixa quantidade de íons cobre (II) adsorvidos pelos materiais. Isto ocorre devido à protonação dos grupos funcionais ($-NH_2$) pelos prótons H^+ , que

apresentam maior mobilidade que os íons cobre (II) (PENG, W., et al. 2015). Aumentando os valores de pH, conseqüentemente ocorre a diminuição de íons H^+ e menor protonação dos sítios ativos, verificando-se um aumento na adsorção do metal, alcançando um máximo em $pH = 5$. Portanto, o $pH = 5$ foi selecionado como valor ótimo para os estudos posteriores.

5.3.2 Cinética de adsorção

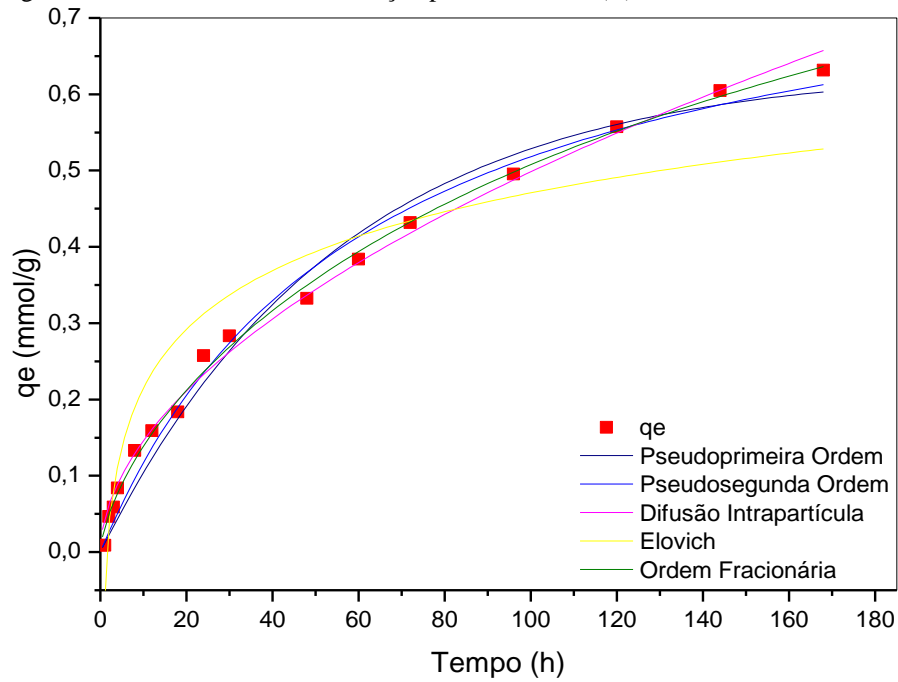
Para estabelecer o tempo de equilíbrio da adsorção para os materiais, foram utilizadas isotermas que relacionam a quantidade de íons adsorvidos por grama de material, q_t , em função do tempo. As Figuras 26, 27 e 28 apresentam os estudos cinéticos na adsorção de íons cobre (II) pelos materiais CPND1, CPND2, CPND3 juntamente com os dados experimentais obtidos.

Figura 26 - Estudo cinético de adsorção para íons cobre (II) com CPND1.



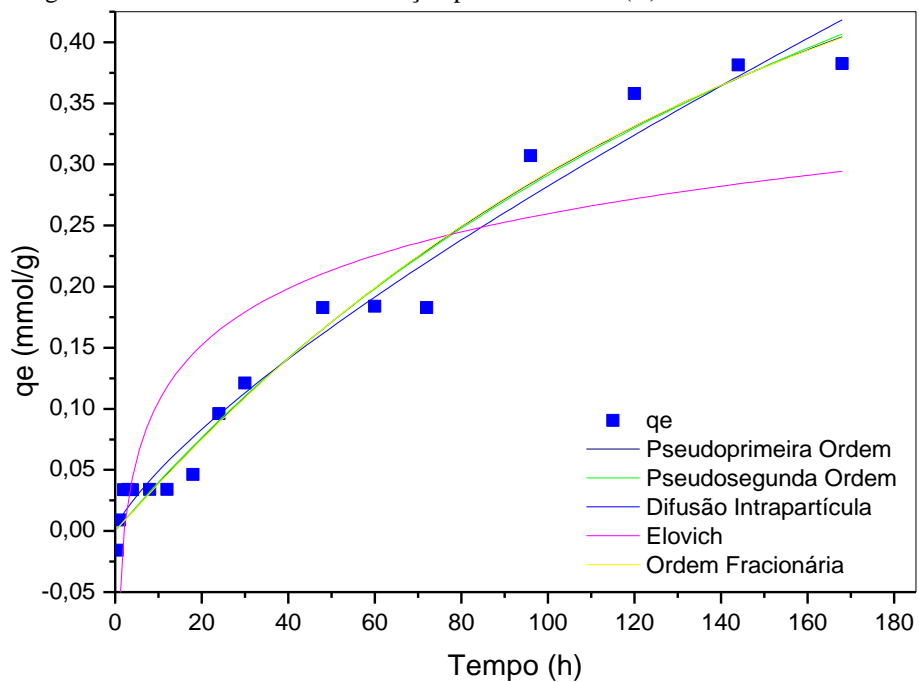
Fonte: Do autor.

Figura 27 - Estudo cinético de adsorção para íons cobre (II) com CPND2.



Fonte: Do autor.

Figura 28 - Estudo cinético de adsorção para íons cobre (II) com CPND3.



Fonte: Do autor.

O tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio entre adsorvente e adsorvato foi de 170 horas para os materiais atingirem o equilíbrio. Observa-se que nas primeiras horas de contato, a taxa de adsorção dos três materiais é baixa, e isso provavelmente ocorre devido a

hidrofobicidade do PDMS que está presente na rede elastomérica que recobre as partículas de CA. A medida que o tempo de contato aumenta, há um aumento na adsorção de íons cobre (II) provocado pela funcionalização da rede com os grupos aminos, que gera um caráter mais hidrofílicos e permitem o intumescimento, disponibilizando mais sítios ativos de adsorção até atingir o equilíbrio (SILVA, F. A. B.; PISSETTI, F. L. 2014).

A Tabela 3 apresenta os parâmetros e seus valores obtidos através dos estudos dos modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais na adsorção de íons Cobre (II).

Tabela 3 - Parâmetros cinéticos de adsorção de íons cobre (II).

Modelos Cinéticos	Parâmetros	CPND1	CPND2	CPND3
Pseudoprimeira	q_e (mmol.g ⁻¹)	0,8322	0,6032	0,4045
Ordem	k_1 (h ⁻¹)	0,01432	0,01791	0,00680
	R^2	0,99301	0,98079	0,97498
	F_{error}	0,02501	0,02947	0,02191
Pseudosegunda	q_e (mmol.g ⁻¹)	0,8451	0,6124	0,4066
Ordem	k_2 (g.mmol ⁻¹ .h ⁻¹)	0,00883	0,01947	0,00434
	R^2	0,99404	0,98870	0,97447
	F_{error}	0,02310	0,02261	0,02213
Elovich	q_e (mmol.g ⁻¹)	0,6995	0,5284	0,2944
	α (mmol.g ⁻¹ .h ⁻¹)	0,08412	0,07685	0,03255
	β (g.mmol ⁻¹)	6,45159	8,99857	14,9623
	R^2	0,87581	0,89221	0,75098
	F_{error}	0,10543	0,06981	0,06911
Ordem	q_e (mmol.g ⁻¹)	-0,5868	0,4863	0,4061
Fracionária	k_{av} (h ⁻¹)	-0,03891	0,00570	0,00711
	n_{av}	0,12537	0,67267	1,01319
	R^2	-1,75599	0,99646	0,97320
	F_{error}	0,73654	0,14814	0,02286
Difusão	q_e (mmol.g ⁻¹)	1,1353	1,0869	0,8701
Intrapartícula	k_{id} (mmol.g ⁻¹ .h ^{-0,5})	0,04120	0,04268	0,00856
	C (mmol.g ⁻¹).	0,60125	0,53368	0,75917
	R^2	0,98617	0,99340	0,97154
	F_{error}	0,54031	0,53633	0,71756

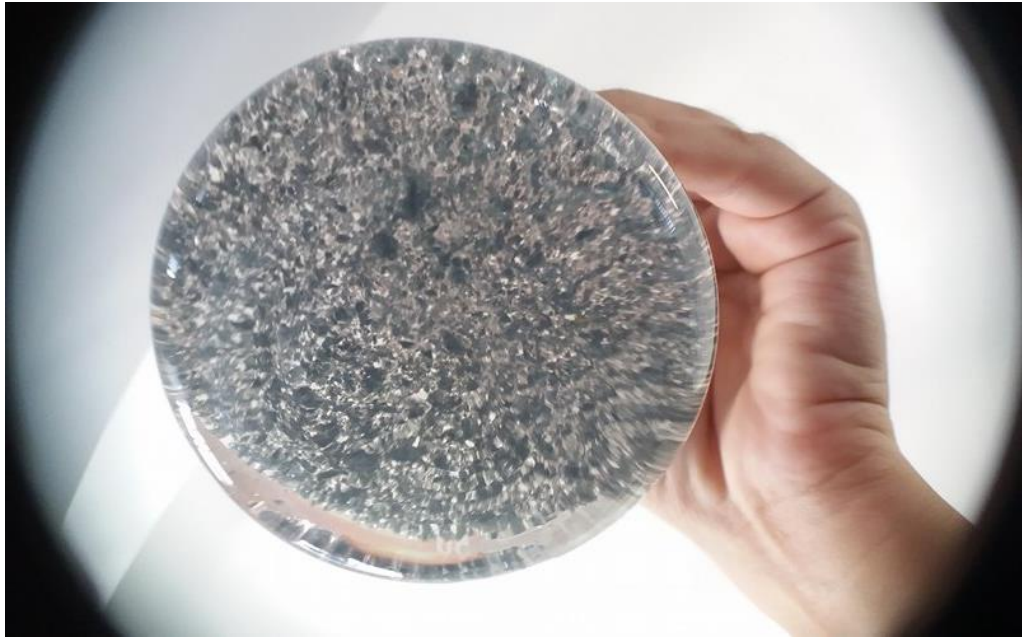
Fonte: Do autor.

Para o material CPND1, os valores de q_e calculados a partir dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, quimissorção, ordem fracionária e difusão intrapartícula foram 0,8322, 0,8451, 0,6995, -0,5868 e 1,1353 mmol.g^{-1} , respectivamente. Os modelos que mais se aproximaram do q_e experimental (0,8290 mmol.g^{-1}) foram o de pseudoprimeira ordem e o de pseudosegunda ordem. Entretanto, o modelo de pseudosegunda ordem apresentou maior valor de R^2 (0,99404) e menor de F_{error} (0,02310), sendo considerado o modelo que melhor descreve o processo cinético de adsorção. Para o CPND2, os valores de q_e calculados a partir dos mesmos modelos foram 0,6032, 0,6124, 0,5284, 0,4863 e 1,0869 mmol.g^{-1} , respectivamente. Comparando-os com o valor de q_e experimental (0,6315 mmol.g^{-1}), observa-se que os modelos de pseudoprimeira ordem e o de pseudosegunda ordem foram os mais próximos. Contudo, o modelo de pseudosegunda ordem possui maior valor de R^2 (0,98870) e menor F_{error} (0,02261). Já para o material CPND3, os valores de q_e calculados dos mesmos modelos foram 0,4045, 0,4066, 0,2944, 0,4061 e 0,8701 mmol.g^{-1} , respectivamente. Os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem e ordem fracionária foram os que mais se aproximaram do q_e experimental (0,3825 mmol.g^{-1}), porém o modelo de pseudoprimeira ordem possui maior valor de R^2 (0,97498) e menor F_{error} (0,02191). O modelo cinético de pseudosegunda ordem presume que a taxa limite de velocidade de adsorção seja controlada pela quimissorção, envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato (ZHU, C.; WANG, L.; CHEN, W. 2009). No modelo de pseudoprimeira presume-se que a adsorção seja controlada pela adsorção física (HO, 2004).

5.3.3 Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção descrevem o fenômeno governado pela retenção de uma substância em solução por uma fase sólida. O equilíbrio da adsorção é atingido após estabelecer inalterabilidade no balanço dinâmico entre adsorvato e adsorvente, e expresso pela razão entre a quantidade de soluto adsorvido e o restante em solução (JUANG, R. 2002). A Figura 29 mostra um dos materiais na adsorção de íons cobre (II).

Figura 29 – CPND1 com íons cobre (II) adsorvido.



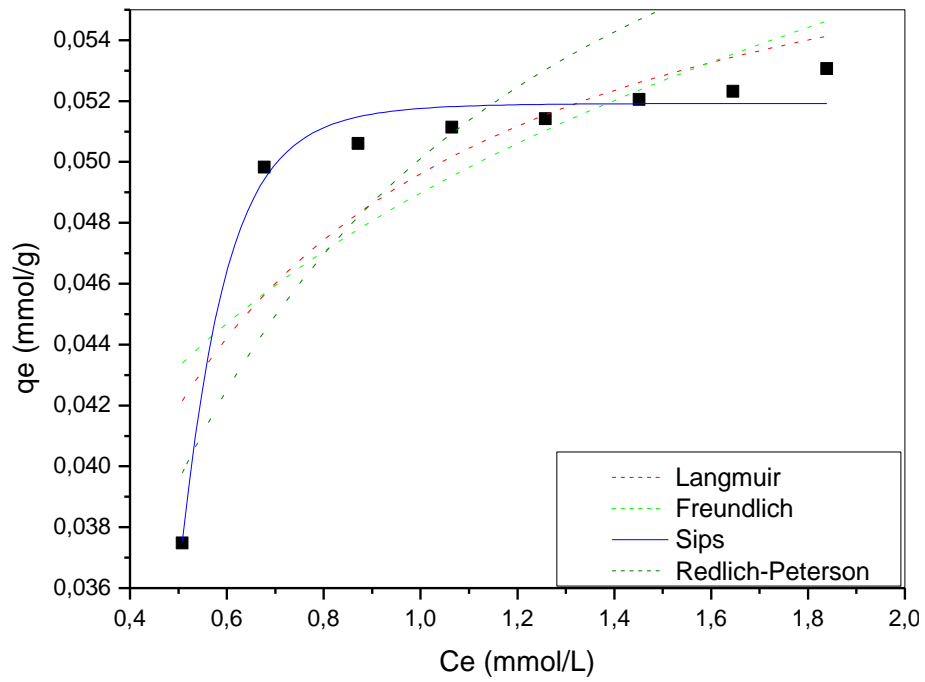
Fonte: Do autor.

5.3.3.1 Adsorção de íons cobre (II)

As Figuras de 30 a 33 apresentam as isotermas de adsorção de íons cobre (II) para o carvão ativado e para os materiais sintetizados, além de simulações dos modelos de equilíbrio de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson, para a análise dos dados experimentais.

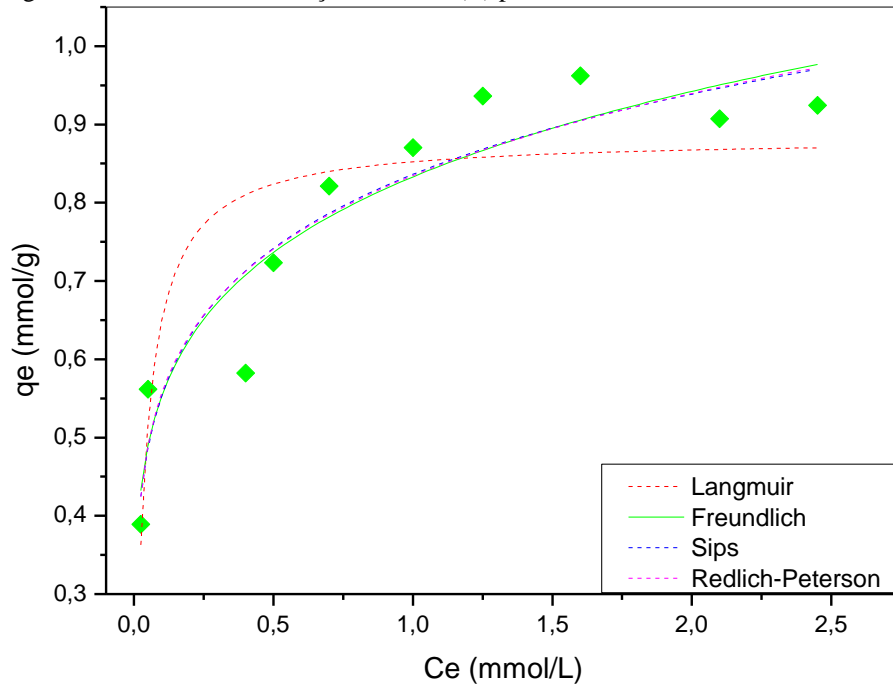
A capacidade de adsorção máxima foi de 0,053 mmol de íons cobre (II) por grama de carvão ativado e de 0,92, 0,62 e 0,42 mmol de íons cobre (II) por grama dos materiais CPND1, CPND2 e CPND3, respectivamente.

Figura 30 - Isoterma de adsorção de cobre (II) para CA.



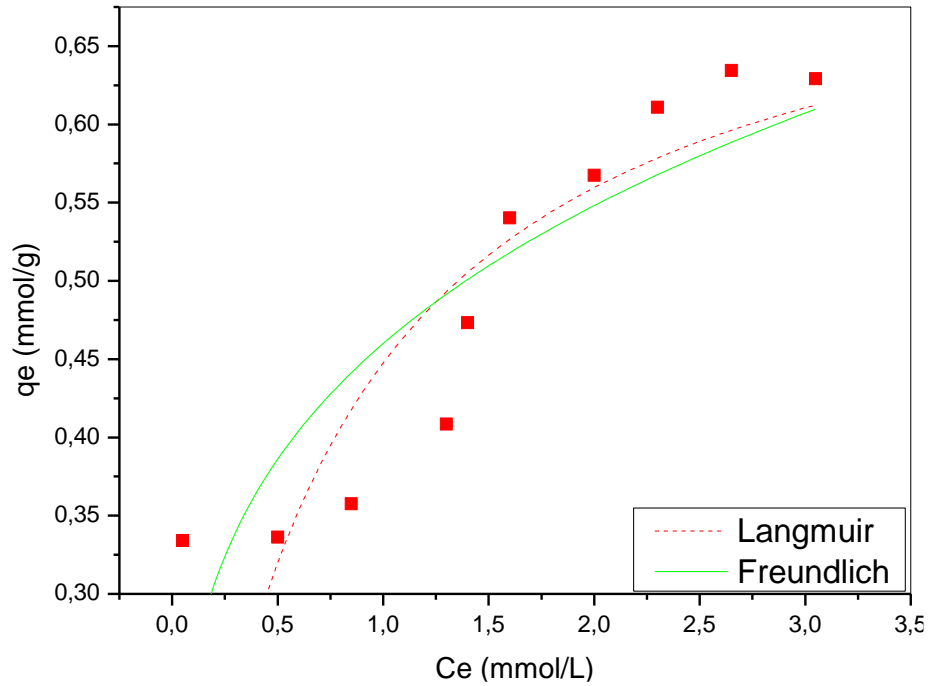
Fonte: Do autor.

Figura 31 - Isoterma de adsorção de cobre (II) para CPND1.



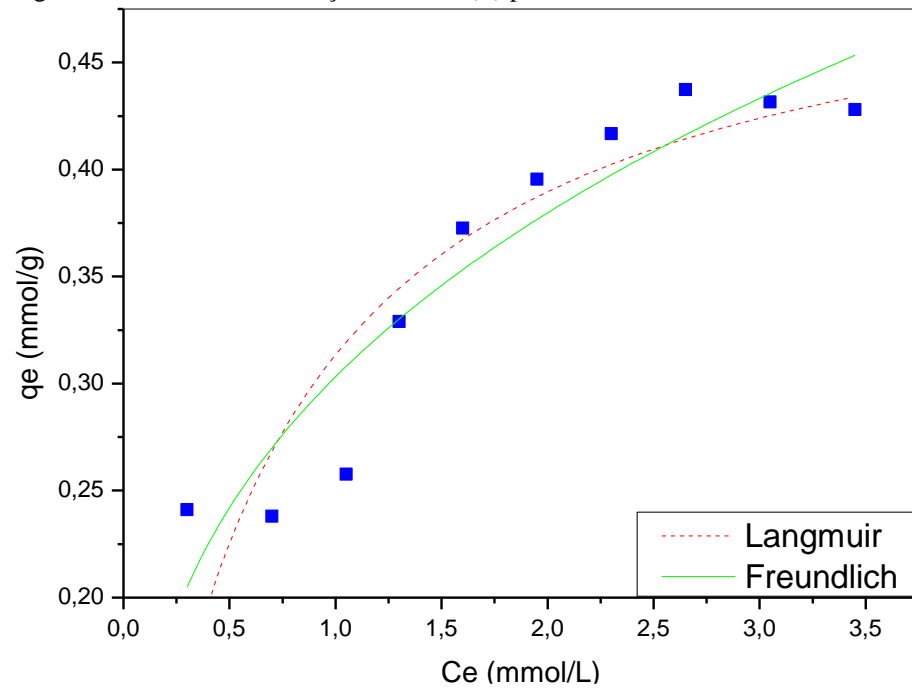
Fonte: Do autor.

Figura 32 - Isoterma de adsorção de cobre (II) para CPND2.



Fonte: Do autor.

Figura 33 - Isoterma de adsorção de cobre (II) para CPND3.



Fonte: Do autor.

Os valores dos parâmetros de cada modelo de equilíbrio, obtidos pelo método de ajuste não linear, estão apresentados na tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros de equilíbrio de adsorção de cobre (II).

Modelos de equilíbrio	Parâmetros	CA	CPND1	CPND2	CPND3
Langmuir	q_s (mmol.g ⁻¹)	0,05837	0,88288	0,74650	0,51471
	K_L (L.mmol ⁻¹)	6,28819	27,87891	1,49713	1,55728
	R^2	0,92072	0,71999	0,21461	0,78019
	F_{error}	0,03025	0,10381	0,10895	0,03808
Freundlich	K_F (mmol.g ⁻¹)(L.mmol ⁻¹)	0,04941	0,83297	0,45998	0,30317
	n_F	5,99914	5,62341	3,95569	3,07673
	R^2	0,76806	0,87413	0,69817	0,86871
	F_{error}	0,03032	0,06486	0,06550	0,03094
Sips	q_s (mmol.g ⁻¹)	0,05270	3,62647		
	K_S (L.mmol ⁻¹)	37,40569	0,29971		
	n_S	2,38435	0,22103		
	R^2	0,9917	0,85714		
	F_{error}	0,03364	1,53154		
Redlich-Peterson	K_R (L.g ⁻¹)	0,21298	327,734		
	α_R	3,14093	319,6555		
	g	1,00000	1,00000		
	R^2	0,97313	0,85674		
	F_{error}	0,03338	0,20973		

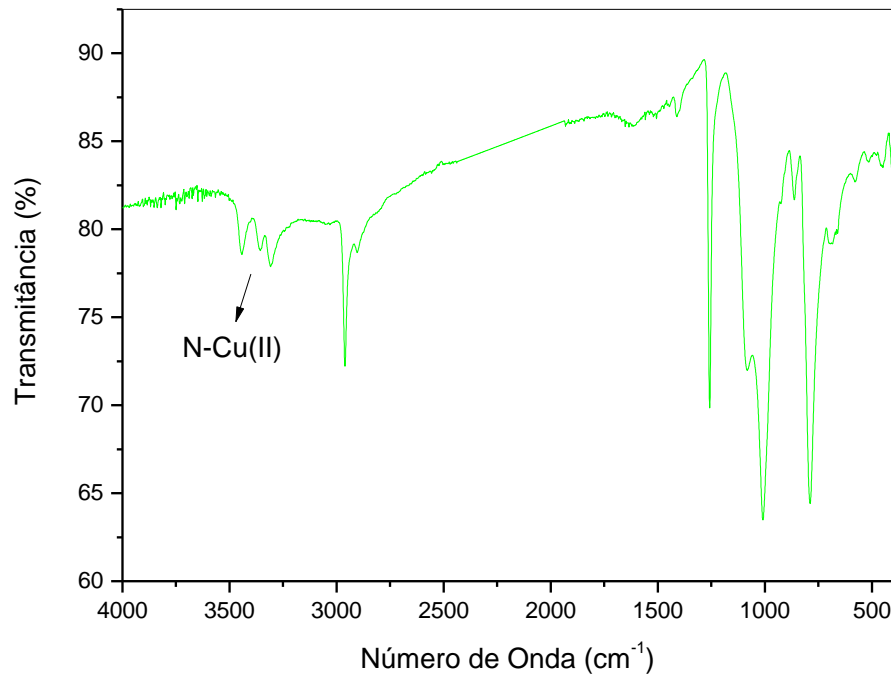
Fonte: Do autor.

Para o CA, de acordo com os valores dos coeficientes de correlação ($R^2 = 0,9917$) e da função de erro ($F_{error} = 0,03364$), a equação de Sips melhor se ajustou aos dados de equilíbrio experimentais. O modelo de isoterma de Sips, é uma derivação das isotermas de Langmuir e Freundlich, onde em baixas concentrações de adsorvato, a adsorção ocorre em multicamadas, assim como o modelo de Freundlich, indicando uma superfície heterogênea. Já para altas concentrações, ocorrerá adsorção em monocamadas até atingir um ponto de saturação, indicando que o material possui sítios homogêneos, característico do modelo de Langmuir (FOO; HAMEED. 2010). Os materiais sintetizados obtiveram, como melhores resultados de R^2 , 0,87413 para CPND1 e 0,69817 e 0,86871 para CPND2 e CPND3, respectivamente, indicando que nenhum dos modelos se ajustou aos dados obtidos experimentalmente. Em muitos casos, a curva sigmoideal é indício de adsorção cooperativa, onde o adsorbato tende a

ser adsorvido em fila ou em aglomerados (GILES, C. H.; D'SILVA, A. P.; EASTON, I. A. 1973).

A Figura 34 apresenta um espectro na região do infravermelho do material CPND1 após a adsorção de íons cobre (II).

Figura 34 - Espectro na região do infravermelho do material CPND1 após a adsorção de íons cobre (II).



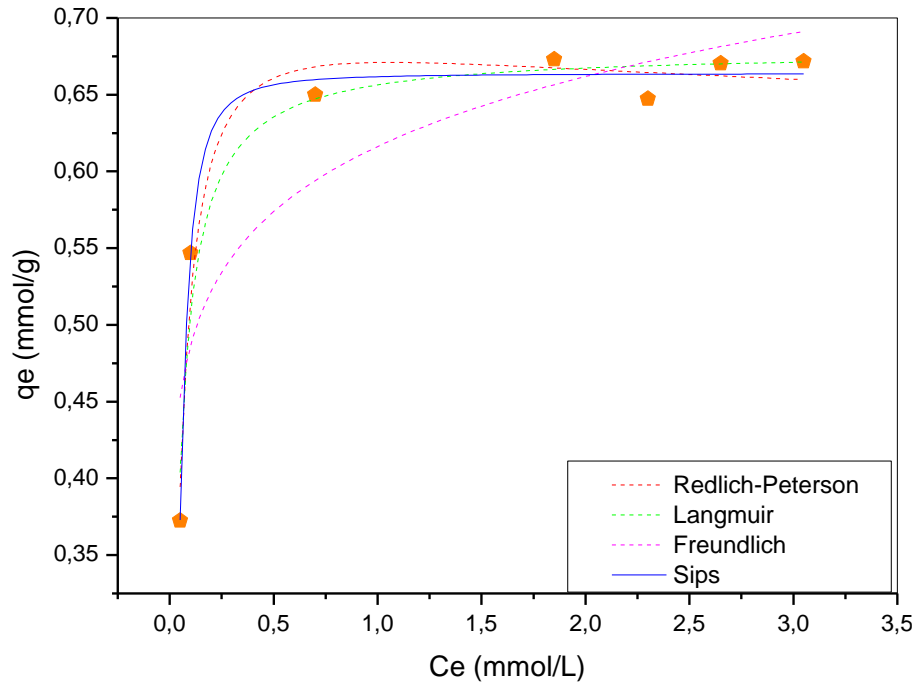
Fonte: Do autor.

O espectro apresenta bandas em 3443, 3357 e 3309 cm^{-1} , referentes a ligação N-Cu (II) (KO et al. 2013). Também apresentou uma banda em 580 cm^{-1} referente ao alongamento da ligação N-Cu (II) formada durante o processo de complexação (GE et al. 2014)

5.3.3.2 Adsorção de íons cádmio (II) e níquel (II)

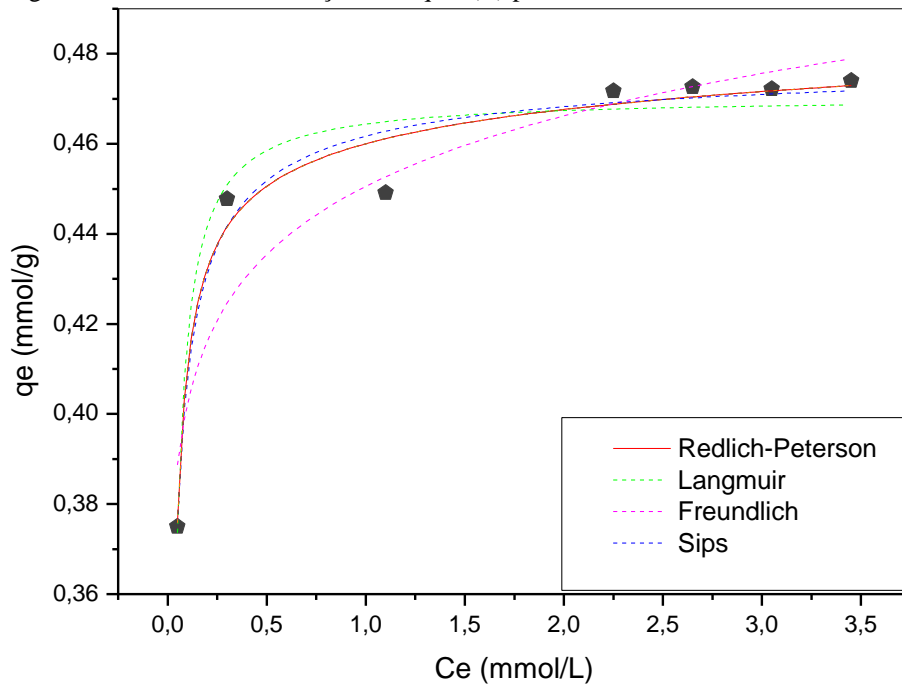
Além de íons cobre (II), outros metais apresentam riscos a saúde dos seres vivos, como é o caso de cádmio e níquel. Para adsorção de íons cádmio (II) e níquel (II), foram feitas análises apenas para o material CPND1, pois este apresentou os melhores resultados nos testes anteriores. As Figuras 35 e 36 apresentam os resultados obtidos.

Figura 35 - Isoterma de adsorção de cádmio (II) para o material CPND1.



Fonte: Do autor.

Figura 36 - Isoterma de adsorção de níquel (II) para o material CPND1.



Fonte: Do autor.

As isotermas de ambos os metais assemelharam-se as realizadas com íons cobre (II). A capacidade de adsorção máxima foi de 0,67 mmol de íons cádmio (II) e de 0,47 mmol de íons níquel (II) por grama de material.

Os modelos teóricos de Sips e Redlich-Peterson foram os mais próximos comparados aos dados obtidos experimentalmente, com coeficiente de correlação de 0,98869 para adsorção de cádmio (II) e de 0,96105 para níquel (II), respectivamente.

6 CONCLUSÃO

O trabalho apresenta a preparação de materiais cujo carvão ativado foi revestido por uma rede polimérica funcionalizada entre PDMS e APTES. Os dados de termogravimetria indicaram que os materiais apresentam estabilidade térmica até 320 °C. As análises de espectroscopia na região do infravermelho, UV-Vis e MEV permitiram caracterizar que a rede polimérica funcionalizada revestiu as partículas de carvão ativado. O pH afeta diretamente a adsorção de íons metálicos e o pH adequado para adsorção foi 5. O tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio foi de 170 horas para os três materiais, além de permitirem inferir que o mecanismo de adsorção, para os materiais CPND1 e CPND2, ocorrem segundo o modelo de pseudosegunda ordem e para CPND3 ocorrem segundo o modelo de pseudoprimeira ordem. Já as isotermas de adsorção mostraram que os materiais apresentam capacidade adsortiva promissora para íons cobre (II), cádmio (II) e níquel (II) e não se ajustaram a nenhum dos modelos teóricos estudados. O material CPND1 foi considerado o com melhor desempenho por ser o que apresentou maior eficiência na adsorção dos íons.

REFERÊNCIAS

ADAMSON, A.W.; GAST, A.P. *Physical Chemistry of Surfaces*, 6. ed. **Wiley-Interscience**, New York, 1997.

ALKAN, M., DOGAN, M., Surface chemistry of silica gels. **Encyclopedia of surface and colloid science**. Bakujesir University, p. 5014-5027, 2002.

ANDREOTTI, I.E., **Sílica gel funcionalizada com piperazina-propriedades de adsorção de íons metálicos em meio etanólico**, Tese (Mestrado), Instituto de Química, Campinas. 1989.

ARKLES, B. **Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silane Surface Modification**. p. 1–76, 2006.

ALBOUY, P.A. The conformation of poly(dimethylsiloxane) in the crystalline state. **Polymer**, v. 41, p. 3083–3086, 2000.

BHATTACHARYYA, K. G.; GUPTA, S. S. “Adsorptive Accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from Water on Montmorillonite: Influence of Acid Activation”. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 301, p. 411-424, 2007.

BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, n. 4, p. 361–377, 2011.

BARCZAK, M. et al. Functionalized SBA-15 organosilicas as sorbents of mercury(II), cadmium(II) and copper(II). **Glass Physics and Chemistry**, v. 40, n. 1, p. 41-48, 2014.

CALLISTER, JR., W.D. **Ciência e engenharia de materiais: Uma introdução**. 2. ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2002.

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artiber Editora Ltda, 2006.

DEMIREL, G. et al. An ab initio study of 3-aminopropyltrimethoxysilane molecule on Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) surface. **Surface Science**, v. 601, n. 18, p. 3740–3744, 2007.

DVORNIC, P. R.; LENZ, R. W. **High Temperature Siloxane Elastomes**, CIP, New York, cap. 2, 1990.

ELOVICH, S. Y. AND ZHABROVA, G. M. Mechanism of the catalytic hydrogenation of ethylene on nickel. I. Kinetics of the process. **Zhurnal Fizicheskoi Khimii**, v. 13, p. 1761-1775, 1939.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2–10, 2010.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal Of Environmental Management**, p.407-418, 2011.

GE, Y. et al. Heavy metal ions retention by bi-functionalized lignin: Synthesis, applications, and adsorption mechanisms. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 6, p. 4429-4436, 2014.

GILES, C. H.; D'SILVA, A. P.; EASTON, I. A. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm Part II. Experimental Interpretation. **Journal Of Colloid And Interface Science**, v. 47, p. 766-776, 1973.

GIRALDO, L. et al. Synthesis and characterization of activated carbon fibers from Kevlar. **Eletica Química**, v. 32, p. 55-62, 2009.

GIRALDO, L.; CARLOS MORENO-PIRAJAN, J. Study on the Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution on Modified SBA-15. **Materials Research-Ibero-American Journal of Materials**, v. 16, n. 4, p. 745-754, 2013.

GHAZNAVI, F.; FATEMI, S.; JODA, M. CO₂-CH₄ phase equilibria on modified multi-walled carbon nanotubes using Gibbs excess energy models based on vacancy solution theory. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 90, n. 3, p. 769-776, 2012.

GHIACI, M. et al. Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41, Sep. **Purif. Technol.** v. 40, p. 217–229, 2004.

GUILARDUCI, V. V. DA S. et al. Adsorção de fenol sobre carvão ativado em meio alcalino. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1226–1232, 2006.

HASHIM, M.A. et al. Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. **J. Environ. Manage.** p. 2355–2388, 2011.

HO, Y. S. AND MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of hazardous materials**, v. 136, n. 3, p. 681, 2006.

HO, Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. **Scientometrics**, v. 59, n. 1, p. 171-177, 2004.

HUANG, H. H.; ORLER, B.; WILKES, G. L. **Macromolecules**. v. 20, p. 1322, 1987.

IONASHIRO, M. G. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial**. São Paulo: Giz Editorial, 2005.

JAL, P. K., PATEL, S. AND MISHRA, B. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. **Talanta**, v. 62, n. 5, p. 1005-1028, 2004.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A.; YOSHIDA, I. V. P. Polymer Physics. **Journal of Polymer Science**. v. 42, p. 4281, 2004.

JUANG, R. Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 70, p. 391-399, 2002.

KIM, J. H.; LEE, Y. M. Gas permeation properties of poly(amide-6-b-ethylene oxide)-silica hybrid membranes. **J. Membr. Sci.** v.193, p. 209, 2001.

KIM, J. M., WOLF, F., BAIER, S. K. Effect of varying mixing ratio of PDMS on the consistency of the soft-contact Stribeck curve for glycerol solutions. **Tribology International**, v. 89, n. p. 46-53, 2015.

KO, Y. G.; LEE, H. J.; OH, H. C.; CHOI, U. S. Cu²⁺ sequestration by amine-functionalized silica nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 489–497, 2013.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.

LEE, J. Y. et al. Adsorption of Pb(II) and Cu(II) metal ions on functionalized large-pore mesoporous silica. **International Journal of Environmental Science and Technology**. v. 13, p. 65-76, 2015.

LEGROURI, K. et al. Production of activated carbon from a new precursor molasses by activation with sulphuric acid. **Journal of Hazardous Materials**. v. 118 p. 259–263, Agosto, 2005.

LIMOUSIN, G. et al. Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. **Applied Geochemistry**, v. 22, p. 249–75, 2007.

LOPES, E. C. N. et al. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, n. 2, p. 542-547, 2003.

MAHANI , N. M.; OFTADEH, M. Kinetic and Thermodynamic Study of Activated Carbon from Pistachio Shell by Thermogravimetric Method . Iran. **Journal Of Materials Science And Engineering**, v. 32, p. 887-891, 2011.

MARSH, H.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. Activated Carbon. **Elsevier Science & Technology Books**, v. 94, p. 536, 2006.

MARK, J.E. Silicon Based Polymer Science, A Comprehensive Resource, Adv. Chem. Ser., **Am. Chem. Soc.**, Washington, DC, 1990.

MARK, J. E. Some interesting things about polysiloxanes. **Accounts of Chemical Research**, v. 37, n. 12, p. 946–953, 2004.

NCIBI, M. C. Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1-2, p. 207-212, 2008.

NEGHLANI, P. K.; RAFIZADEH, M.; TAROMI, F. A. Preparation of aminated-polyacrylonitrile nanofiber membranes for the adsorption of metal ions: Comparison with microfibers. **Journal Of Hazardous Materials**, p. 182–189, Iran, 2011.

NERBITT, C. C.; DAVIS, T. E. Removal of heavy metals from metallurgical effluents by the simultaneous precipitation and flotation of metal sulfides using column cells. **Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Waste, The Mineral, Metals and Materials Society**. p. 331-342, Pennsylvania, 1994.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. 3. ed. Nova York: Ed. Wiley–Interscience Publication, 1993.

OHLWEILER, O. A. **Quimica analitica quantitativa**. Livros Tecnicos e Cientificos Ed, 1981.

ORGANIZATION, W. H., Guidelines for Drinking-water Quality: Recommendations-Addendum. Geneva, 2008.

OWEN, M. J. Siloxane surface activity” in “Silicon-based polymer science: a comprehensive resource. **ACS Adv. Chem. Ser**, p.705, 1990.

PAN, B. et al. Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, p. 19-29, 2009.

PEARCE, C.A. **Silicon chemistry and applications - Monographs for teachers**. Ed. The chemical society, London, 1972.

PENG, W., XIE, Z., CHENG, G., SHI, L. AND ZHANG, Y. Amino-functionalized adsorbent prepared by means of Cu (II) imprinted method and its selective removal of copper from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 294, p. 9-16, 2015.

PENN, L. S.; WANG, H. Chemical Modification of Polymer Surfaces: A Review. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 5, p. 809-817, 1994.

PEREIRA, R. S. Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. **Revista Eletrônica de Recursos Hídricos**. IPH-UFRGS. v. 1, n. 1, p 20-36, 2004.

PISSETTI, F. L. et al. Synthesis of Poly(Dimethylsiloxane) Networks Functionalized with Imidazole or Benzimidazole for Copper(II) Removal from Water. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 26, n. 2, p. 266-272, São Paulo, 2015.

PISSETTI, F. L.; MAGOSSO, H. A.; YOSHIDA, I. V. P.; GUSHIKEM, Y.; MYERNYI, S. O.; KHOLIN, Y. V. J. n-Propylpyridinium chloride-modified poly(dimethylsiloxane) elastomeric networks: Preparation, characterization, and study of metal chloride adsorption from ethanol solutions. **Colloid Interface Sci**, 2007.

PISSETTI, F. L. et al. Metal ions adsorption from ethanol solutions on ethylenediamine-modified poly(dimethylsiloxane) elastomeric network. **Colloids And Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 328, p. 21-27, 2008.

PRADO, L. A. S. A. et al. Poly(dimethylsiloxane) networks modified with poly(phenylsilsesquioxane): Synthesis, structural characterisation and evaluation of the thermal stability and gas permeability. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 10, p. 3080-3086, 2008.

RADI, S. et al. New Polysiloxane Surfaces Modified with ortho-, meta- or para-Nitrophenyl Receptors for Copper Adsorption. France: **Journal Of Surface Engineered Materials And Advanced Technology**. v. 4, p. 21-28, 2014.

RAHMAN, M. S. The prospect of natural additives in enhanced oil recovery and water purification operations. **M.A.Sc.** Thesis, Dalhousie University, Canada, 2007.

REDDAD, Z.; GERENTE, C.; ANDRES, Y.; LECLOIREC, P. Adsorption of several metal ions onto a low cost adsorbent, kinetic and equilibrium studies, **Environ. Sci. Technol.** v. 36, p. 2067–2073, 2002.

REDONDO, S. U. A., RADOVANOVIC, E., TORRIANI, I. L. AND YOSHIDA, I. V. P. Polycyclic silicone membranes. Synthesis, characterization and permeability evaluation. **Polymer**, v. 42, n. 4, p. 1319-1327, 2001.

ROUQUEROL, J. et al. Recommendations for the characterization porous solids. **Pure Appl. Chem.**, v.31, p.1739-52, 1994.

ROYER, B. et al. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions - kinetic and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2-3, p. 1213-1222, 2009.

SAMIEY, B., CHENG, C.-H. AND WU, J. Organic-Inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions: A Review. **Materials**, v. 7, n. 2, p. 673-726, 2014.

SCHIAVON, M. A. et al. Investigation on kinetics of thermal decomposition in polysiloxane networks used as precursors of silicon oxycarbide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 304, n. p. 92-100, 2002.

SEO, J.; LEE, L.P. Effects on wettability by surfactant accumulation / depletion in bulk polydimethylsiloxane (PDMS). **Sensors and Actuators B**, v. 119, p. 192 – 198, 2006.

SHARMA, S.K., MAMMONE, J.F., NICOL, M. Raman investigation of ring configurations in vitreous silica. **Nature**, v. 292, p. 140-141, 1982.

SHAWABKEH, R.A.; Rockstaw, D.A.; Bhada, R.K. **Copper and strontium adsorption by novel carbon material manufacture from pecan shells**. *Carbon*, v. 40, p. 781, 2002.

SILVA, F. A B.; PISSETTI, F. L. Adsorption of cadmium ions on thiol or sulfonic-functionalized poly(dimethylsiloxane) networks. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 416, p. 95–100, 2014.

SNOEYINK, V. L.; WEBER, W. J. The surface chemistry of active carbon; a discussion of structure and surface functional groups. **Environmental Science & Technology**, v. 1, n. 3, p. 228-234, 1967.

SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D., MISHRA, I. M. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, n. 1-3, p. 257-267, 2006.

TSAÍ, W.T.; Chang, C.Y.; Lee, S.L. **Preparation and characterization of activated carbons from corn cob**, *Carbon*. v.35, p.1198-200, 1997.

VANKELECOM, I. F. J. Polymeric Membranes in Catalytic Reactors. **Chem. Rev.** v. 102, p. 3779, 2002.

WONG, K. K.; LEE, C. K.; LOW, K. S.; HARON, M. J. Removal of Cu and Pb from Electroplating Wastewater Using Tartaric Acid Modified Rice Husk. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 4, p. 437-445, 2003.

YANG, R. T. Activated carbon. In: **Adsorbents: Fundamentals and applications**. New Jersey: John Wiley & Sons Inc, p. 79–130, 2003.

YAZDANBAKHSI, F. et al. A clinoptilolite-PDMS mixed-matrix membrane for high temperature water softening. **Water Science & Technology**, 2015.

ZELDOWITSCH, J. Adsorption site energy distribution, **Acta Phys. Chim. URSS** 1, p. 961–973, 1934.

ZHOU, H. et al. Modification of silicalite-1 by vinyltrimethoxysilane (VTMS) and preparation of silicalite-1 filled polydimethylsiloxane (PDMS) hybrid pervaporation membranes. **Separation And Purification Technology**, p. 286-294, 2010.

ZHU, C.; WANG, L.; CHEN, W. Removal of Cu(II) from aqueous solution by agricultural by-product: peanut hull. **J. Hazard. Mater.** v. 168, p. 739–746, 2009.