

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS - UNIFAL/MG
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUCAS FERRAREZI

**ADSORÇÃO DE ÍONS MERCÚRIO EM UMA REDE DE
POLI(DIMETILSILOXANO) FUNCIONALIZADA COM
TIOL CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE PRATA**

ALFENAS/MG

2019

LUCAS FERRAREZI

**ADSORÇÃO DE ÍONS MERCÚRIO EM UMA REDE DE
POLI(DIMETILSILOXANO) FUNCIONALIZADA COM TIOL CONTENDO
NANOPARTÍCULAS DE PRATA**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em Química pelo
Programa de Pós Graduação em Química da
Universidade Federal de Alfenas, campus Alfenas.
Área de concentração: Química Inorgânica.
Orientador: Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti

ALFENAS/MG

2019

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas

F374a Ferrarezi, Lucas.
Adsorção de íons mercúrio em uma rede de poli(dimetilsiloxano) funcionalizada com tiol contendo nanopartículas de prata. / Lucas Ferrarezi. -- Alfenas/MG, 2019.
74 f.: il. --

Orientador: Fábio Luiz Pissetti.
Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, 2019.

Bibliografia.

1. Dimetilpolisiloxanos. 2. Nanopartículas Metálicas. 3. Prata. 4. Íons. 5. Mercúrio. 6. Adsorção. 7. Tiol. 8. Sulfônico. I. Pissetti, Fábio Luiz. II. Título.

CDD-546

Lucas Ferrarezi

**“Adsorção de ions mercúrio em uma rede de PDMS
funcionalizada com grupos tiol contendo nanopartículas de
prata”**

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: 26/02/2019

Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti

Instituição: Universidade Federal de Alfenas –
UNIFAL-MG

Assinatura: 

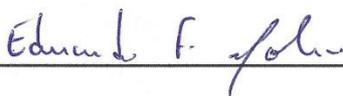
Profa. Dra. Giovana de Fátima Lima Martins

Instituição: Universidade Federal de Alfenas -
UNIFAL-MG

Assinatura: 

Prof. Dr. Eduardo Ferreira Molina

Instituição: Universidade Federal de Franca -
UNIFRAN

Assinatura: 

AGRADECIMENTOS

Ao professor Fábio Luiz Pissetti pela paciência e disposição durante todo o período de orientação, sempre atencioso e um exemplo de professor.

Aos amigos de laboratório, que transformaram essa jornada em um processo de aprendizado e boas experiências: Ana Cristina, Luana, Ricardo, Luis Sarto, Alberth, Wladmir, Adriano, Juliana, Rafaela, Matheus e Cinthia.

Ao meus pais, Celso e Rosilene, pelo incentivo, cuidado, carinho e apoio.

A todos que participaram indiretamente do preparo e da convivência durante a elaboração deste trabalho.

A Deus, acima de tudo, pelo dom da vida e da saúde, que possibilitaram o início, meio e conclusão deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Tendo em vista a grande variedade de utilização de matrizes e suportes compostos por poli(dimetilsiloxano), este trabalho sintetizou uma rede polimérica funcionalizada com grupos tiol ou sulfônico contendo nanopartículas de prata. Os materiais preparados foram caracterizados pelas técnicas de Análise Termogravimétrica (TGA), em que apresentaram estabilidade térmica até cerca de 210 °C. Dentre os materiais sintetizados e estudados, o contendo catalisador dibutil dilaurato de estanho e nanopartículas de prata apresentou a maior estabilidade térmica. A caracterização por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) demonstrou a formação de uma rede reticulada de polidimetilsiloxano, sem modificação na dimensão das cadeias de PDMS. A Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR) mostrou que a funcionalização dos materiais foi eficiente e a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) apontou um aumento da área de contato dos materiais, com a inserção das nanopartículas de prata. A capacidade de adsorção de íons mercúrio em solução aquosa, para os materiais preparados, foi obtida por isotermas de adsorção. Foram aplicados os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips no dados de adsorção. Os materiais contendo grupos sulfônicos com nanopartículas de prata apresentaram-se os mais promissores como materiais adsorventes de íons mercúrio em solução aquosa.

PALAVRAS-CHAVE - Dimetilpolisiloxanos. Nanopartículas metálicas. Prata. Tiol. Sulfônico. Íons. Mercúrio. Adsorção.

ABSTRACT

Considering the variety of matrixes uses constituted by poly(dimethylsiloxane)(PDMS), this work synthesized a polymeric network functionalized with thiol or sulfonic groups containing silver nanoparticles. The produced materials were characterized by the Thermogravimetric Analysis (TGA), showing thermal stability until 210°C. Amongst the synthesized and researched materials, the one containing dibutyltin dilaurate and silver nanoparticles exhibited higher thermal stability. Differential Scanning Calorimetry (DSC) showed the formation of a poly(dimethylsiloxane) network without modification of the PDMS chain dimension Fourier-Transform Infrared (FTIR) showed that the material functionalization was efficient and Scanning Electron Microscopy (SEM) indicated an increase on the contact area of the materials with the insertion of the silver nanoparticles. The adsorption potential for mercury ions in aqueous solutions, for the polymeric networks, was obtained by adsorption isotherms. Was applied the Langmuir, Freundlich and Sips models in the adsorption data. The sulfonated polymeric network containing silver nanoparticles presented as the most promising adsorbent for mercury ions in aqueous solutions.

KEY WORDS - Dimethylpolisiloxanes. Metallic nanoparticles. Silver. Thiol. Sulphonic. Ions. Mercury. Adsorption.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PDMS	Poli(dimetilsiloxano)
TG	Termogravimetria
DSC	Calorimetria diferencial exploratória
FT-IR	Infravermelho por Transformata de Fourier
UV-Vis	Ultravioleta-visível
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
3-MPTMS	3-mercaptopropiltrimetoxissilano
THF	Tetraidrofurano
AgNP	Nanopartícula de prata
DBTL	Dibutildilaurato de estanho
IV	Infravermelho

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da estrutura da cadeia de poli(dimetilsiloxano).....	15
Figura 2 - Esquema da reação redox para produção de nanopartículas de prata, onde íons boroidreto estabilizam a solução coloidal por forças repulsivas.	17
Figura 3 - Reação de redução para formação de nanopartículas de prata.	17
Figura 4 - Fórmula estrutural do 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.	19
Figura 5 - Foto da síntese do polímero MSH, contendo no béquer: PDMS, 3-MPTMS, tetrahidrofurano e 3% de catalisador em relação à massa de PDMS.	24
Figura 6 - Estrutura idealizada para as redes elastoméricas de PDMS funcionalizadas, onde R representa o grupo tiol (-SH) / (-SO ₃ H).	25
Figura 7 - Reações de reticulação referentes ao material MSH e MHSO ₃ , responsáveis pela formação dos polímeros elastoméricos.	34
Figura 8 - Polímero MSH após lavagem e secagem.....	35
Figura 9 - Materiais MSH 0,125 (a), MSH (b) e MSH 0,5 (c) respectivamente.	36
Figura 10 - Material MHSO ₃ durante o processo de cura (a) e após o processo de lavagem e secagem (b).....	36
Figura 11 - Fotografia das nanopartículas de prata sintetizadas (a) pelo protocolo de (MELO JR et al., 2012). Espectro de UV-VIS dessas nanopartículas (b).....	38
Figura 12 - Apresentação dos métodos de fixação das AgNPs no material MSH. Em (a), o experimento por procedimento adsortivo. Em (b), o filme elastomérico resultante da adição de AgNPs durante o processo reacional.....	39
Figura 13 - Estrutura idealizada das redes elastoméricas de PDMS funcionalizadas com grupos tiol contendo nanopartículas de prata.	40
Figura 14 - Curva termogravimétrica dos materiais funcionalizados com grupo tiol.	41
Figura 15 - Curva de DTG dos materiais funcionalizados com grupo tiol.	42
Figura 16 - Curva termogravimétrica dos materiais funcionalizados com grupo tiol catalisados por DBTL.	43
Figura 17 - Curva de DTG dos materiais funcionalizados com grupo tiol catalisados por DBTL.....	43
Figura 18 - Curva termogravimétrica dos materiais funcionalizados com grupo sulfônico sem e com nanopartículas de prata e o PDMS.	44
Figura 19 - Curva de DTG dos materiais funcionalizados com grupo sulfônico sem e com nanopartículas de prata e o PDMS.....	

Figura 20 - Curva termogravimétrica dos materiais funcionalizados com grupo sulfônico catalisados por DBTL sem e com nanopartículas.....	46
Figura 21 - Curva de DTG dos materiais funcionalizados com grupo sulfônico catalisados por DBTL sem e com nanopartículas de prata.	46
Figura 22 - Curvas de DSC para os materiais funcionalizados com grupo tiol em comparação com o PDMS 65 cSt.	47
Figura 23 - Curvas de DSC para os materiais funcionalizados com grupo sulfônico em comparação com o PDMS 65 cSt.	48
Figura 24 - Curvas de DSC comparativa entre os materiais funcionalizados com grupo sulfônico em comparação com o PDMS 65 cSt.	49
Figura 25 - Espectros de infravermelho para os materiais com funcionalização tiol.....	50
Figura 26 - Espectros de infravermelho para os materiais com funcionalização sulfônica.	51
Figura 27 - Espectros de infravermelho para os materiais com funcionalização tiol catalisados por DBTL.	52
Figura 28 - Espectros de infravermelho para os materiais com funcionalização sulfônica catalisados por DBTL.	52
Figura 29 - Micrografias para o material MSH, com zoom de 100x (a), 500x (b) e 1000x (c);(d).	55
Figura 30 - Micrografias para o material MSHAgNP, com zoom de 100x (a), 500x (b), 1000x (c) e 5000x (d).	56
Figura 31 - Micrografias para o material MHSO ₃ , com zoom de 100x (a), 500x (b), 1000x (c) e 5000x (d).	57
Figura 32 - Micrografias para o material MHSO ₃ , com zoom de 100x (a), 500x (b), 1000x (c) e 5000x (d).	58
Figura 33 - Micrografias dos polímeros MSHAgNP (a) e MHSO ₃ AgNP (b). Destaque na micrografia (a) para o aparecimento de “grãos” esféricos presentes, também, no material funcionalizado com tiol.	59
Figura 34 - Isoterma de adsorção de íons mercúrio em solução pelos materiais MSH e MSHAgNP.....	60
Figura 35 - Isoterma de adsorção de íons mercúrio em solução pelos materiais MHSO ₃ e MHSO ₃ AgNP.	61
Figura 36 - Isoterma de adsorção de íons mercúrio em solução pelos materiais MSH e MSHAgNP catalisados por DBTL.	

Figura 37 - Isoterma de adsorção de íons mercúrio em solução pelos materiais $MHSO_3$ e $MHSO_3AgNP$ catalisados por DBTL.	63
Figura 38 - Modelagem de adsorção de maior coeficiente de correlação para os materiais MSH, $MSHAgNP$, $MHSO_3$ e $MHSO_3AgNP$ catalisados por dibutil diacetato de estanho.	65
Figura 39 - Aplicação do modelo de adsorção de maior coeficiente de correlação para os materiais MSH, $MSHAgNP$, $MHSO_3$ e $MHSO_3AgNP$ catalisados por dibutilacetato de estanho.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Proporções e tempo de reação para os diferentes materiais funcionalizados com grupos tiol.	23
Tabela 2 - Proporções e tempo de reação para os diferentes materiais funcionalizados com grupos sulfônico.....	26
Tabela 3 - Proporções e tempo de reação para os diferentes materiais sintetizados com o catalisador DBTL.....	27
Tabela 4 - Atribuições das principais bandas observadas nos espectros de IV dos polímeros catalisados por dibutilacetato de estanho.....	53
Tabela 5 - Atribuições das principais bandas observadas nos espectros de IV dos polímeros catalisados por dibutil dilaurato de estanho.....	54
Tabela 6 - Valores obtidos de q_e e tipo de superfície para os materiais estudados.	64
Tabela 7 - Comparação dos valores obtidos na adsorção de íons mercúrio em solução aquosa para o material sintetizado neste trabalho e demais materiais encontrados na literatura.....	64

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	POLI(DIMETILSILOXANO) E SUA UTILIZAÇÃO COMO MATRIZ	14
2.2	NANOPARTÍCULAS	16
2.3	GRUPOS FUNCIONAIS TIOL E SULFÔNICO.....	18
2.4	MERCÚRIO	20
3	OBJETIVOS	22
3.1	OBJETIVOS GERAIS	22
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	22
4	METODOLOGIA	23
4.1	SÍNTESE DA MATRIZ DE PDMS FUNCIONALIZADA COM GRUPOS TIOL.....	23
4.2	SÍNTESE DA MATRIZ DE PDMS FUNCIONALIZADA COM GRUPOS SULFÔNICO	25
4.3	SÍNTESE DA MATRIZ DE PDMS FUNCIONALIZADA UTILIZANDO CATALISADOR DIBUTIL DILAURATO DE ESTANHO (DBTL)	26
4.4	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA	27
4.5	FIXAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA AOS SÍTOS TIOL E SULFÔNICO DA MATRIZ DE PDMS	28
4.6	CARACTERIZAÇÃO DA REDE DE PDMS FUNCIONALIZADA COM GRUPOS TIOL E SULFÔNICO CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE PRATA	28
4.6.1	Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)	28
4.6.2	Análise termogravimétrica (TG)	29
4.6.3	Calorimetria diferencial exploratória (DSC)	29
4.6.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	29
4.6.5	Espectroscopia na região do ultra-violeta e visível (UV-VIS).....	29
4.7	ESTUDO DA ADSORÇÃO DOS ÍONS MERCÚRIO	30

4.7.1	Isotermas de adsorção.....	30
4.7.2	Isoterma de Langmuir.....	31
4.7.3	Isoterma de Freundlich.....	31
4.7.4	Isoterma de Sips.....	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
5.1	SÍNTESE DOS POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS (MSH E $MHSO_3$).....	33
5.2	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA ($AgNP$).....	37
5.3	FIXAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS NOS POLÍMEROS.....	38
5.4	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS MSH E $MHSO_3$ POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	41
5.5	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS MSH E $MHSO_3$ POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC).....	47
5.6	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS MSH E $MHSO_3$ POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRA-VERMELHO.....	49
5.7	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS MSH E $MHSO_3$ POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	54
5.8	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA ÍONS MERCÚRIO.....	59
5.9	APLICAÇÃO DOS MODELOS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E SIPS.....	65
6	CONCLUSÃO.....	69
	REFERÊNCIAS.....	70

1 INTRODUÇÃO

Contaminações em ambientes aquáticos, especialmente quando relacionada a íons metálicos, como cobre, zinco, mercúrio, cádmio, ferro, níquel e cromo, tem sido alvo de estudo, visto que estes são elementos de natureza não biodegradável, o que pode resultar em acúmulos em organismos vivos (SILVA et al., 2016).

Estas contaminações podem ocorrer devido a vários processos sendo os mais conhecidos, despejos industriais e garimpo. Por ter caráter não biodegradável, estes metais acumulam-se nesses ambientes e vêm a tornar-se um problema toxicológico aos seres humanos, tanto em contato com a água em si, bem como no consumo de alimentos provenientes desses ambientes, por exemplo pescados (MORGANO et al., 2007).

Desta maneira, é imprescindível que se encontrem métodos para remoção destes metais, especialmente em ambientes aquosos, onde estes se encontram solubilizados e são facilmente ingeridos por organismos vivos que se encontram nesses locais. É notável também o fato de que a intoxicação por mercúrio, especialmente nas regiões de garimpo, ser conhecida há décadas e estudada desde então como doença gravíssima. Além disso, o fato de que a atuação garimpeira acaba por contaminar não somente o trabalhador em si, mas o efluente como um todo e, portanto, acaba por afetar a todos que fazem consumo regular de pescados. Estas regiões do garimpo encontram-se majoritariamente ao norte do Brasil e é justamente nessa região onde o consumo de pescados é mais elevada se comparada a outras regiões (ROSA, COUTO, 1988). Logo, o desenvolvimento de métodos de baixo custo e de fácil manejo são interessantes quando o assunto tratado é remoção de metais em ambientes aquosos. Assim sendo, a utilização de materiais com alta capacidade de remoção, que sejam capazes de absorver, ou adsorver os íons metálicos contaminantes torna-se interessante, aí preparação de novos materiais com características apropriadas (NAM et al., 2003).

Nas últimas décadas, as tentativas que se apresentaram mais eficientes para a remoção de íons metálicos pesados em soluções tem envolvido uma série de adsorventes sólidos, como carvão ativado, polímeros orgânicos de troca iônica e variados suportes baseados em sílica funcionalizados com grupos tiol, sendo comuns gels de sílica, cerâmicas e sílica mesoporosa. (SCHRODEN et al., 2002). O material desenvolvido neste trabalho encaixa-se nesta classe de materiais sólidos capazes de adsorver íons mercúrio em solução aquosa sendo, por suas características, facilmente removido do ambiente de adsorção.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLI(DIMETILSILOXANO) E SUA UTILIZAÇÃO COMO MATRIZ

O uso de matrizes funcionalizadas tem se tornado cada vez mais amplo, tendo em vista a versatilidade em diversas áreas de pesquisa. Essas matrizes podem ser compostas dos mais diversos materiais, que vão de sintéticos, por exemplo, polímeros de sílica, a biológicos, como redes de celulose e bagaço de cana (GUN, et al., 2013; PAUL, et al., 2016; GURGEL, GIL, 2009).

A classe de materiais sintéticos, em especial os polímeros, em geral apresenta uma metodologia de obtenção simplificada. A maioria destes polímeros é sintetizada através de reações clássicas e com reagentes de baixo custo, como monômeros vinílicos. Como apresentam baixa reatividade, o estudo da funcionalização de polímeros, utilizando-os como matriz, tornou-se interessante. O processo de funcionalização pode ser realizado por métodos químicos ou biológicos, no qual grupos funcionais reativos são inseridos em uma cadeia polimérica. Isto confere ao material diferente reatividade frente a determinados agentes ou introduzindo novas propriedades, além da capacidade de potencializar as já existentes. Logo, as vantagens obtidas no uso de materiais funcionalizados são significativas, dada sua extensiva gama de aplicações nos mais variados campos de pesquisa (MARTINELLI, et al., 2003).

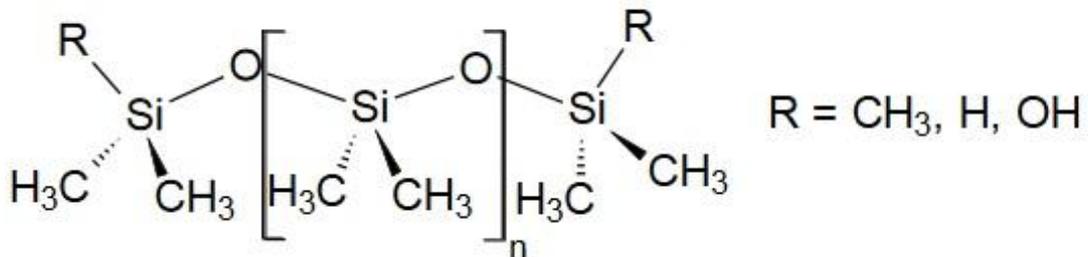
Neste contexto, podemos citar as matrizes formadas por polímeros como Poli(dimetilsiloxano) (PDMS). Embora apresente propriedades hidrofóbicas, suportes e matrizes funcionalizadas de PDMS podem ser usados em ambientes aquosos (PANOU et al., 2013). Materiais derivados desse polímero são de grande interesse, visto seu baixo custo de síntese e propriedades físico-químicas adequadas, tais como boa resistência mecânica e térmica e que permite seu uso em diversas áreas de pesquisa (HEMMILÄ et al., 2012).

De uma maneira geral, silicones ou poli(organosiloxanos) são definidos como polímeros inorgânicos, com fórmula geral $(\text{SiRR}'\text{O})_m$, que possuem cadeias formadas por ligações Si-O-Si com grupos orgânicos R/R' ligados ao átomo de silício, sendo o PDMS o composto mais estudado nessa classe. O PDMS é composto por monômeros $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$ que formam a cadeia polimérica. Este apresenta propriedades úteis para uma vasta gama de estudos, tais como propriedades elastoméricas, estabilidade térmica e oxidativa, é biologicamente e quimicamente inerte, possuindo baixa energia de superfície e alta

permeabilidade a gases. Assim sendo, alguns trabalhos descrevem o uso do PDMS como matriz a fim de obter um material funcionalizado no intuito de remover íons metálicos em soluções aquosas (SILVA, PISSETTI, 2014; KLONOS, KYRITSIS, PISSIS, 2015; PAULA et al., 2012).

Uma representação da estrutura desse polímero é mostrada na Figura 1:

Figura 1 - Representação da estrutura da cadeia de poli(dimetilsiloxano).



Fonte: (SILVA, 2012).

É válido ressaltar o baixo impedimento estérico dos grupos metila laterais na estrutura do PDMS. Este fato decorre da alternância de átomos substituídos e não-substituídos na cadeia principal e do maior comprimento das ligações Si-O, quando comparada a ligações C-C. Também apresenta pequena barreira de energia rotacional nas ligações Si-O e Si-C. Portanto, essas características conferem às cadeias de PDMS movimentos vibracionais e rotacionais com maior liberdade, tornando a cadeia consideravelmente flexível e resultando numa temperatura de transição vítrea (T_g) em -127°C (MARK, 2004).

No intuito de se obter redes poliméricas partindo de poli(organossiloxanos) é necessário que haja reticulação das cadeias de PDMS. Este processo é conhecido como “cura”, onde ocorre a formação de um material sólido. Um dos métodos mais utilizados é a reação de condensação dos grupos silanóis terminais presentes na cadeia de PDMS, graças à ação de agentes reticulantes que geram ROH, por possuírem funções alcóxido ou silanol (SILVA, 2012). Esses agentes reticulantes podem ser moléculas trifuncionais, como $\text{MeSi}(\text{OR})_3$ ou tetrafuncionais, como $\text{Si}(\text{OR})_4$, que na presença de umidade ambiente ou água possibilitam uma reação de hidrólise, gerando grupos silanóis. (KIM et al., 1999). Essas moléculas podem participar da condensação das cadeias de siloxano contendo grupos silanóis terminais, gerando a cura. (IBRAHIM et al., 2011)

Deste modo, as redes poliméricas de PDMS, agora sólidas após o processo de cura, podem ser utilizadas como matrizes em diversas áreas, desde remoção de impurezas em

maiores escalas, como em embarcações a ambientes controlados de laboratório na produção de compósitos (NENDZA, 2007; SCOTT, GUPTA, KULKARNI, 2010).

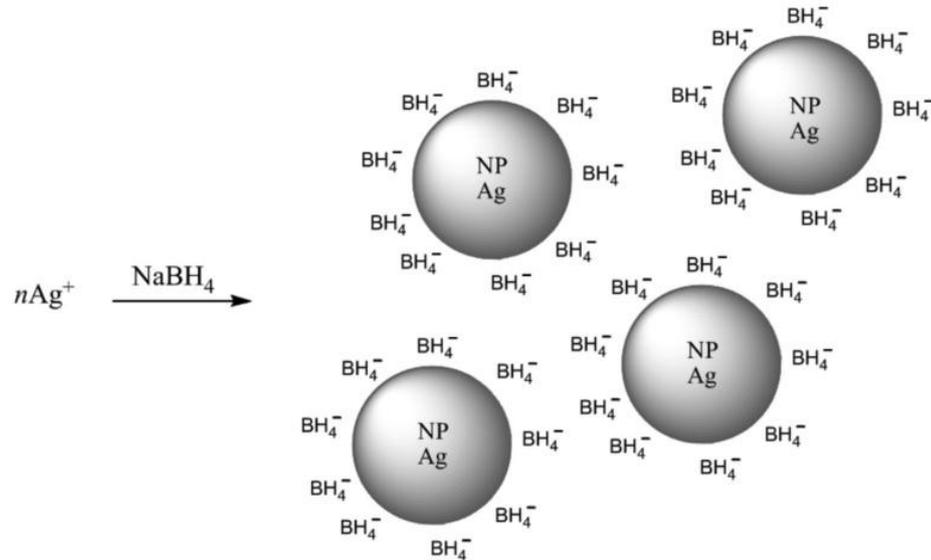
2.2 NANOPARTÍCULAS

Estudos baseados em nanotecnologia tem tomado notoriedade por possuir a capacidade de oferecer a confecção de materiais, orgânicos ou inorgânicos, que apresentam maior eficiência em uso ambiental, na área de saúde e mesmo em processos industriais (DASTAFKAN, KHAJEHM, GHAFARI-MOGHADDAM, 2015).

Nanopartículas, definidas como partículas que possuem ao menos uma dimensão na faixa de tamanho nanométrica, abaixo do tamanho crítico capaz de alterar alguma de suas propriedades são alvo de pesquisa em grandes áreas de conhecimento como a Química, Eletrônica, Medicina, Biologia (ZARBIN, 2007). Isto ocorre porque o tamanho das nanopartículas e a sua composição geram um leque de possibilidades de aplicação em cada uma dessas grandes áreas, aí incluso a funcionalização de materiais já conhecidos e/ou possivelmente em uso (DASTAFKAN, KHAJEHM, GHAFARI-MOGHADDAM, 2015).

Atualmente, sabe-se que nanopartículas podem ser obtidas por métodos físicos, químicos ou até mesmo biológicos, possuindo este último grande foco nos últimos anos dado sua característica ambientalmente correta. Dentre os métodos de síntese citam-se: *hard-template*, a biorredução e os sistemas de solução-fase. Este último sendo comumente utilizado para a síntese de nanopartículas por reações do tipo redox em solução (SUN, XIA, 2014). A Figura 2 apresenta um esquema de uma reação redox para obtenção de nanopartículas de prata estabilizadas por íons boroidetro:

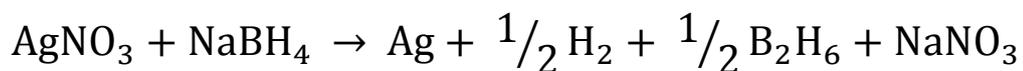
Figura 2 - Esquema da reação redox para produção de nanopartículas de prata, onde íons boroidreto estabilizam a solução coloidal por forças repulsivas.



Fonte: (MELO et al., 2012).

A reação de redução das nanopartículas de prata é a apresentada a seguir, na Figura 3:

Figura 3 - Reação de redução para formação de nanopartículas de prata.



Fonte: (SOLOMON et al., 2007).

Uma das propriedades mais importantes das nanopartículas de prata é a de que a maioria dos átomos de prata que constituem a partícula possui alta atividade química e estão na superfície da partícula, desta forma encontram-se insaturados. Assim, estes estão sujeitos a combinação com íons de outros elementos através de interações eletrostáticas para estabilizar a partícula. Portanto, as nanopartículas de prata podem adsorver muitas substâncias, incluindo íons metálicos e moléculas orgânicas polares. Estudos adsorptivos referentes a esta classe de nanopartículas comprovam a eficiência dessas na remoção de muitos íons, incluso o de

interesse deste trabalho: íons mercúrio (DASTAFKAN, KHAJEHM, GHAFARI-MOGHADDAM, 2015).

Estas nanopartículas podem então ser utilizadas em diferentes tipos de materiais. Sob reações em condições adequadas é possível realizar a funcionalização de materiais com as nanopartículas. O objetivo em geral é o de aumentar a eficiência, seja qual for o objetivo do material preparado em questão. Aí pode-se citar o aumento de capacidade catalítica, óptica, eletromagnética, adsorptiva entre outras. Este aumento de eficiência é resultante das diversas propriedades que cada nanopartícula pode possuir, e que em geral, podem ser alteradas quando modificam-se forma, tamanho e composição. Muitas pesquisas realizam-se em torno das chamadas nanopartículas de metais nobres, como a prata, ouro e a platina, cada uma com diferentes propriedades catalíticas, ópticas e adsorptivas. (BRUST et al., 1995).

O uso de nanopartículas de prata como agentes catalíticos é variado, porém sua eficiência tem tornado-se notória, especialmente na área ambiental. Decomposição e remoção de substâncias tóxicas, como gases são características interessantes.

2.3 GRUPOS FUNCIONAIS TIOL (~SH) E SULFÔNICO (~SO₃H)

Polímeros funcionalizados com grupos tiol possuem uma vasta gama de utilização, esses podem ser utilizados como componentes ópticos, adesivos, materiais adsorventes, absorventes de alta capacidade de energia (mecânica, térmica), entre outros (HOYLE, BOWMAN, 2010).

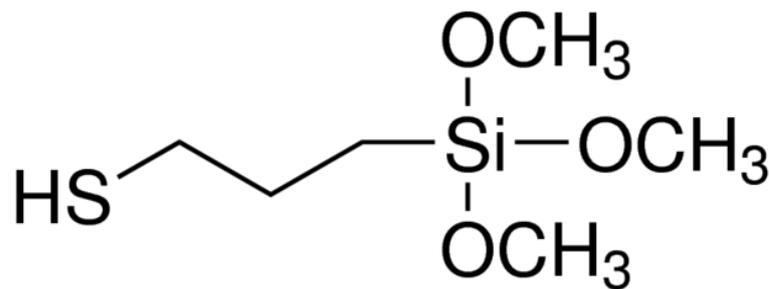
A premissa por trás da utilização de grupos tiol como adsorventes de mercúrio parte de forte afinidade entre o grupo funcional e o metal. Tomando-se o princípio de ácidos e bases duros/moles de Pearson, mercúrio (que é um ácido mole) tem preferência por ligar-se a uma base mole (aí o enxofre) através de uma ligação covalente. Embora existam variados métodos de separação de mercúrio em meios aquosos, como troca iônica, extração por solvente, adsorção, precipitação e separação por membranas, a utilização de materiais físico-quimicamente estáveis funcionalizados com esse grupo em questão tem ganhado espaço na redução das concentrações de mercúrio em diferentes ambientes aquosos (NAM et al., 2003).

A funcionalização de polímeros derivados de sílica com grupos tiol tem sido uma alternativa na busca de materiais estáveis e capazes de adsorver mercúrio em ambientes

aquosos. Em geral, estes polímeros funcionalizados são sintetizados para a obtenção de materiais que apresentem alta área de superfície, podendo-se obtê-los com poros bem definidos e altas concentrações de tiol sem que haja perda de estabilidade (BILLINGE et. al, 2005). As reações de funcionalização para síntese desses polímeros de sílica ocorrem pela deposição de reagentes tiol-funcionais diretamente na superfície do polímero ou por sua incorporação durante a síntese, mediados por reações radiculares ou catalíticas (HOYLE, BOWMAN, 2010).

A Figura 4 é um exemplo de reagente tiol-funcional, sendo este o utilizado para a síntese do polímero funcionalizado deste trabalho:

Figura 4 - Fórmula estrutural do 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.



Fonte: Sigma-Aldrich

Ao tratar-se de mudanças na superfície de um polímero, especialmente no intuito de aumento de hidrofiliabilidade, álcoois constituem um importante grupo funcional, tornando-se uma saída mais simples e barata. Porém, nucleófilos oxigenados (como alcóxidos) podem gerar processos de despolimerização em siliconas, além de serem difíceis de gerar e controlar em superfícies poliméricas. Já seus análogos sulfonados (tióis) são de mais fácil utilização, nucleófilos menos básicos e também de síntese e controle simplificados (ZHANG, CHEN, BROOK, 2013).

A utilização do grupo sulfônico em conjunto com matrizes sílicas é considerada interessante em vista da estabilidade térmica desses materiais, além de apresentar alta área superficial e alta acessibilidade. A funcionalização dessas matrizes pode ocorrer por processos oxidativos, como a adição de H₂O₂, em materiais que possuam grupos tiólicos. Este método

permite numerosas aplicações em reações de catálises ácidas pois ácidos de Brønsted puros podem ser seletivamente criados utilizando-se desse processo. (SHYLESH et al., 2004).

Estes materiais sulfonados são promissores na adsorção de íons metálicos em solução (NASEF et al., 2010). Na literatura trabalhos já apresentam a sua eficácia em relação ao grupo funcional tiol (SILVA, PISSETTI, 2014; SCOTT, GUPTA, KULKARNI, 2010; KONG et al., 2018).

2.4 MERCÚRIO

O mercúrio é um metal raro, com configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2$, sendo extraído na forma do minério cinábrio, de coloração vermelho-vivo, com composição HgS . É encontrado em maior abundância nos países da ex-URSS, Espanha, México e Argélia. O cinábrio possui seu mercúrio extraído através de processos de trituração e é concentrado por sedimentação, dada sua alta densidade ($8,1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) (LEE et al., 1996).

Embora conhecido e usado há milhares de anos, o mercúrio é capaz de intoxicar seres vivos e causar sintomas graves. Apenas a partir de meados da década de 50 que tal capacidade ganhou amplitude mundial. Ao estudar-se a doença de Minamata no Japão, observou-se que o metilmercúrio, que é originado como um subproduto de compostos utilizados em fertilizantes químicos, fora por longo período de tempo despejado em ambiente marítimo. O despejo acabou levando a poluição do ecossistema, que se estendia dos peixes aos mariscos. O fato é que estes são produtos de consumo da população local, o que acabou resultando na morte de cerca de 5000 pessoas por intoxicação de metais pesados (YE et al., 2016).

Portanto, dada a vasta gama de utilizações do mercúrio, como por exemplo, termômetros, barômetros, manômetros, produtos cosméticos e amálgamas dentários, mesmo com a procura por materiais mais seguros e com menor risco de intoxicação, este ainda é um problema atual. Recentemente, além de países que possuem exploração de ouro em garimpos, como o Brasil, países em desenvolvimento, como a Coreia, têm apresentado níveis alarmantes do aumento da taxa de mercúrio no sangue, dada a exposição dos habitantes locais a tal metal, apresentando-se como uma questão mundial (YE et al., 2016).

No Brasil, a intoxicação se dá basicamente pela ingestão de pescados contaminados e na chamada exploração artesanal de ouro, comumente conhecida como garimpo. Sabe-se que, no primeiro caso, a intoxicação se dá por longos períodos de consumo de pescados contaminados. Porém, no segundo, o uso de técnicas rudimentares acaba sendo o fator determinante (STECKLING et al., 2017).

O processo de remoção e purificação do ouro das pepitas acaba por gerar vapores que contaminam não só o meio ambiente, em especial os efluentes, e que posteriormente acaba por contaminar a fauna em si por ser muito mais rapidamente absorvido pelos garimpeiros. Em concentrações mais elevadas, a alta taxa de mercúrio no sangue acaba por produzir uma intoxicação de caráter mais agudo e em maior velocidade, o que vem a gerar sintomas como problemas neurológicos, problemas nos rins, pele e outros sintomas (STECKLING et al., 2017).

A intoxicação pode partir do consumo prolongado de pescados presentes em ambientes contaminados e a ingestão não tratada dessas águas sendo os métodos atuais mais utilizados para remoção de íons mercúrio em solução aquosa previamente citados no ponto 2.3 (PAULO et al., 2007).

Logo, embora útil e ainda necessário para diversas áreas de produção e diferentes extrações, o mercúrio, ao ser utilizado de maneira irresponsável, torna-se um problema ambiental que deve ser lidada da maneira mais eficiente o possível, evitando danos à fauna e flora além da possível intoxicação de seres humanos.

Dados demais trabalhos que já apresentaram resultados positivos para a adsorção de outros íons metálicos em soluções aquosas e etanólicas este trabalho pode contribuir com o desenvolvimento de novas tecnologias para a remoção de íons metálicos, em específico mercúrio, de soluções aquosas (SILVA, PISSETTI, 2014; SILVA et al., 2016; PAULA et al., 2012).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o uso de matrizes PDMS como eficientes adsorventes na remoção de íons mercúrio em solução aquosa, utilizando redes poliméricas de PDMS funcionalizadas com grupos tiol ou sulfônico contendo nanopartículas de prata.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

a) Preparação de redes poliméricas funcionalizadas a partir do PDMS, que contenham silanóis terminais ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$) utilizando o 3-mercaptopropiltrimetoxissilano a fim de que se resulte em grupos funcionais tiol ($-\text{SH}$) ou ($-\text{SO}_3\text{H}$) incorporados a rede;

b) A partir da rede funcionalizada de PDMS-SH/SO₃H, fixar nanopartículas de prata aos grupos funcionais, no intuito de aumentar a capacidade adsorptiva de íons mercúrio em solução aquosa;

c) Caracterizar o material desenvolvido, utilizando-se das técnicas de Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia Vibracional na região do Infra Vermelho (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);

d) Avaliar a capacidade de adsorção do material obtido, em meio aquoso, para íons de mercúrio, utilizando-se de isotermas de adsorção e modelos teóricos.

4 METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DA MATRIZ DE PDMS FUNCIONALIZADA COM GRUPOS TIOL

A síntese da rede polimérica derivada do PDMS foi baseada no trabalho de (SILVA, PISSETTI, 2014). A formação da rede elastomérica funcionalizada com tiol se dá pela utilização de PDMS com um grupo silanol terminal ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$), 3-mercaptopropiltrimetilsiloxano, e um solvente que seja capaz de manter a solução líquida até que o processo de “cura” ocorra. (IBRAHIM et al., 2011);

Neste ponto, em um béquer de Teflon™ são adicionados o PDMS (Sigma-Aldrich, cSt 65), 3-mercaptopropiltrimetilsiloxano (3-MPTMS) (Sigma-Aldrich) e tetrahidrofurano (Vetec, P.A). O catalisador utilizado foi o dibutildiacetato de estanho (Sigma-Aldrich), na proporção de 3% em relação a massa de PDMS. A este material foi designado como “MSH”.

Diferentes tempos de reação e proporções foram avaliados como parâmetro para as sínteses. A Tabela 1 fornece as proporções e tempos utilizados:

Tabela 1 - Proporções e tempo de reação para os diferentes materiais funcionalizados com grupos tiol.

Polímero	PDMS	THF	3-MPTMS	DIBUTIL	Tempo
MSH	1 (4g)	1 (4mL)	0,25 (1g)	3% (0,012g)	30 min
MSH	1 (4g)	1 (4mL)	0,25 (1g)	3% (0,012g)	60 min
MSH	1 (4g)	1 (4mL)	0,25 (1g)	3% (0,012g)	120 min
MSH 0,125	1 (4g)	1 (4mL)	0,125 (0,5g)	3% (0,012g)	60 min
MSH 0,5	1 (4g)	1 (4mL)	0,5 (2g)	3% (0,012g)	60 min

Fonte: do autor.

A Figura 5 demonstra o equipamento experimental utilizado na síntese do polímero:

Figura 5 - Foto da síntese do polímero MSH, contendo no béquer: PDMS, 3-MPTMS, tetrahydrofurano e 3% de catalisador em relação à massa de PDMS.

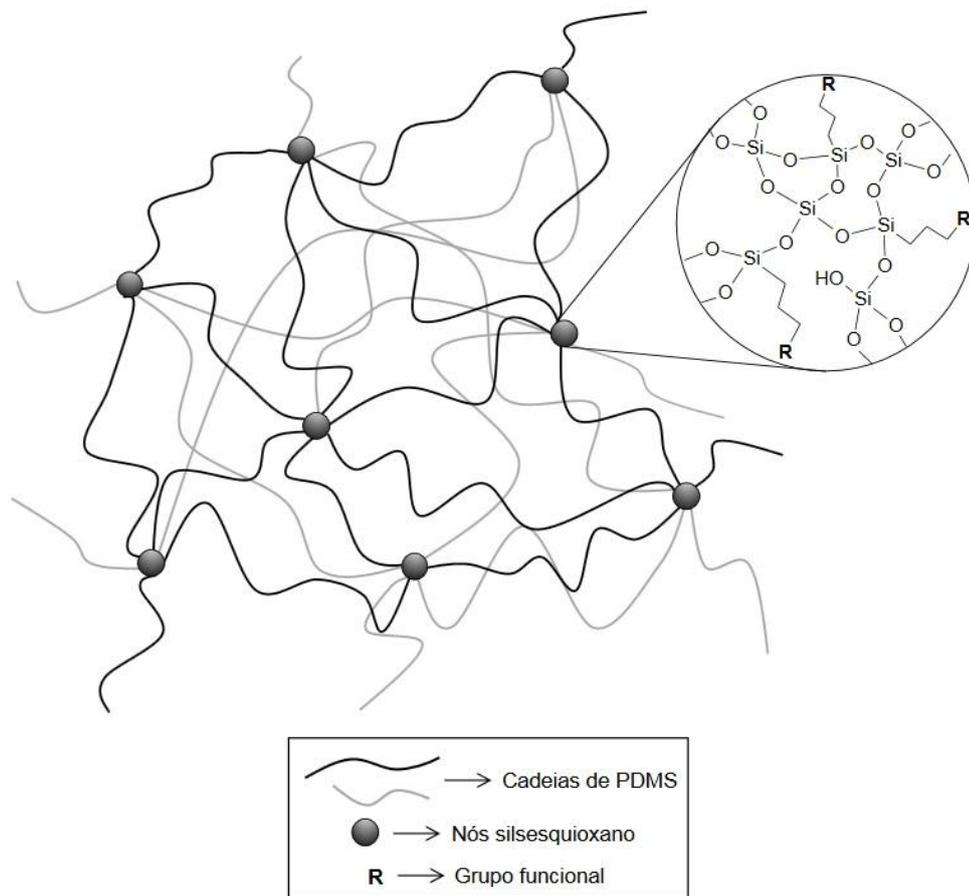


Fonte: do autor.

Esta mistura é então levada a agitação até que se atinja aumento de viscosidade. Após isto, é aquecida em estufa a 100°C por 24h. Em seguida, o material é resfriado e macerado. Segue-se com lavagem em THF e etanol durante 1h, em cada solvente, a fim de que quaisquer resíduos de precursores que não tenham se ligado a rede polimérica venham a ser removidos. Novamente, o material é levado à estufa, porém a vácuo, na temperatura de 60°C por 24h para secagem.

Assim sendo, obtém-se uma matriz de PDMS funcionalizada com grupos tiol, segundo o modelo idealizado apresentado na Figura 6:

Figura 6 - Estrutura idealizada para as redes elastoméricas de PDMS funcionalizadas, onde R representa o grupo tiol (-SH) / (-SO₃H).



Fonte: (SILVA, 2012).

4.2 SÍNTESE DA MATRIZ DE PDMS FUNCIONALIZADA COM GRUPOS SULFÔNICO

De semelhante modo, a funcionalização da matriz de PDMS com grupos sulfônicos foi feita utilizando o procedimento descrito no trabalho de (SILVA, PISSETTI 2014). A formação da rede elastomérica funcionalizada com grupos sulfônicos (~SO₃H) se dá de modo similar ao processo descrito no método anterior (4.1).

Aqui, também diferentes proporções de 3-MPTMS e tempos de reação, após os 60 minutos de condensação inicial foram utilizados. Estes dados são apresentados na Tabela 2:

Tabela 2 - Proporções e tempo de reação para os diferentes materiais funcionalizados com grupos sulfônico.

Polímero	PDMS	THF	3-MPTMS	DIBUTIL	H ₂ O ₂	Tempo
MHSO ₃	1 (4g)	1 (4mL)	0,5 (2g)	3% (0,012g)	2,5 (10mL)	10 min
MHSO ₃	1 (4g)	1 (4mL)	0,5 (2g)	3% (0,012g)	2,5 (10mL)	20 min
MHSO ₃	1 (4g)	1 (4mL)	0,5 (2g)	3% (0,012g)	2,5 (10mL)	30 min
MHSO ₃ 0,125	1 (4g)	1 (4mL)	0,125 (1g)	3% (0,012g)	2,5 (10mL)	15 min
MHSO ₃ 0,5	1 (4g)	1 (4mL)	1 (4g)	3% (0,012g)	2,5 (10mL)	15 min

Fonte: do autor.

No béquer de Teflon™, foram misturados o PDMS, 3-mercaptopropiltrimetilsiloxano, tetrahydrofurano e catalisador dibutildiacetato de estanho, na proporção de 3% em relação a massa de PDMS. Após notar-se aumento de viscosidade no ambiente reacional (fixada em 60 minutos para este material), fruto da condensação das cadeias de PDMS, é adicionada água oxigenada (H₂O₂) (Synth, 35% P.A). Esta adição promove oxidação dos grupos tiol a grupos sulfônicos que estão ligados a rede polimérica (SILVA, 2012). Este material será designado “MHSO₃”. Sua síntese utiliza o mesmo aparato reacional apresentado na Figura 5.

4.3 SÍNTESE DA MATRIZ DE PDMS FUNCIONALIZADA UTILIZANDO CATALISADOR DIBUTIL DILAURATO DE ESTANHO (DBTL)

De modo semelhante às sínteses anteriores, também preparou-se os materiais MSH e MHSO₃, utilizando-se do catalisador dibutildilaurato de estanho. Este catalisador possui características mais neutras, se comparado ao dibutildiacetato de estanho, porém, gera materiais com propriedades similares aos preparados por sínteses com catalisadores mais básicos (SALAZAR et al., 2016).

Dada as diferenças de cinética química entre os catalisadores utilizados, para a obtenção do aumento de viscosidade adequada na síntese de ambos os materiais, o tempo reacional foi aumentado de 60 minutos para 90 minutos. Não houve necessidade de se aumentar o tempo de reação após a adição de H₂O₂.

As proporções de síntese para ambos os materiais, catalisados pelo DBTL, estão apresentados na Tabela 3:

Tabela 3 - Proporções e tempo de reação para os diferentes materiais sintetizados com o catalisador DBTL.

Polímero	PDMS	THF	3-MPTMS	DBTL	H ₂ O ₂	Tempo
MSH	1 (4g)	1 (4mL)	0,25 (1g)	3% (0,012g)	-	-
MHSO ₃	1 (4g)	1 (4mL)	0,5 (2g)	3% (0,012g)	2,5 (10mL)	20 min

Fonte: do autor.

4.4 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA

O preparo das nanopartículas de prata, AgNPs, é realizado segundo (MELO JR et al., 2012). Esta síntese se baseia no método de redução da prata em ambiente aquoso na presença de um agente estabilizante, impedindo a coalescência e, portanto, a agregação das partículas de prata entre si. Evitar a coalescência entre as AgNPs, é fundamental, visto que este efeito reduz a capacidade adsortiva, óptica, catalítica, ou numa última instância, as inativa (DASTAFKAN, KHAJEHM, GHAFARI-MOGHADDAM, 2015).

Antes do início da síntese das nanopartículas, é necessário um rígido controle sobre as impurezas possivelmente presentes nas vidrarias a serem utilizadas. Todas as vidrarias utilizadas nesta síntese permanecem em banho ácido de HNO₃ 10% por 24h. A lavagem após tal período deve ser realizada com água destilada. As vidrarias a serem limpas incluem até mesmo as utilizadas para o preparo das soluções individuais, já prontas antes da reação de redução em si.

A reação de redução é realizada tomando-se 75 mL de uma solução 2,0 mmol.L⁻¹ de boroidetro de sódio (Sigma-Aldrich) em um Erlenmeyer de 250 mL. Esta solução é colocada em um banho de gelo por cerca de 10 a 15 minutos, a fim de reduzir a efervescência produzida pelo NaBH₄. Após decorrido o tempo de resfriamento, é iniciada a agitação e com o auxílio de uma bureta, é adicionado, gota a gota, 25 mL de uma solução 1,0 mmol.L⁻¹ de nitrato de prata (Sigma-Aldrich). Esse processo de gotejamento do AgNO₃ deve durar cerca de 4 a 5 minutos.

4.5 FIXAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA AOS SÍTOS TIOL E SULFÔNICO DA MATRIZ DE PDMS

A fixação das nanopartículas aos sítios (-SH) e sulfônico (~HSO₃) da matriz de PDMS foi realizada de duas formas. O primeiro método deu-se pela inserção da solução contendo as nanopartículas durante a reação de formação das redes elastoméricas, após atingir a viscosidade desejada. O segundo método foi realizado pela adição da solução contendo as nanopartículas de prata após formação da rede polimérica. Neste caso, as partículas seriam fixadas por adsorção ao material.

A síntese contendo nanopartículas de prata, foi feita adicionando no ambiente reacional PDMS, 3-mercaptopropiltrimetilsiloxano, THF, a solução de AgNP na proporção 1:0,25:1:0,25 m/m/v/v, e dibutildiacetato de estanho com 3% de massa em relação à massa de PDMS. Neste caso, a proporção PDMS e a solução contendo nanopartículas é de 1:1.

No caso de síntese em que as nanopartículas de prata foram fixadas nos grupos tiol por adsorção, após o processo de cura descrito nos itens 4.1 e 4.2, adicionou-se nanopartículas de prata em solução com volume equivalente a proporção relacionada ao PDMS inicialmente adicionado.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DA REDE DE PDMS FUNCIONALIZADA COM GRUPOS TIOL E SULFÔNICO CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE PRATA

4.6.1 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

Os polímeros sintetizados foram analisados num Espectrofotômetro Shimadzu modelo IR Prestige 21, utilizando-se de pastilhas de KBr. Também foram obtidos espectros por método ATR- FTIR em um Espectrofotômetro da marca Thermo Scientific™, modelo Nicolet™ iS™50 FTIR Spectrometer, módulo de Refletância Total Atenuada (ATR). Em ambos os casos, as análises foram realizadas em uma faixa de varredura de 4000 a 400 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e 32 scans por amostra.

4.6.2 Análise termogravimétrica (TG)

O comportamento térmico dos materiais obtidos foi analisado por termogravimetria. Os resultados foram obtidos através da análise no equipamento da marca TA Instruments, modelo Q600. As medidas foram realizadas sob um fluxo contínuo (100 mL min⁻¹) de nitrogênio, com uma razão de aquecimento de 20 °C min⁻¹ numa faixa de temperatura de 25 a 1000 °C.

4.6.3 Calorimetria diferencial exploratória (DSC)

As medidas para verificação de temperatura de transição vítrea foram obtidas utilizando uma termobalança – T.A. Instruments – SDTQ20 e panelinha fechada de alumínio. As análises foram realizadas com razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹ em atmosfera inerte (50 mL min⁻¹) de -150 a 0 °C.

4.6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura foram obtidas com o auxílio do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (IQUFU), realizadas no microscópio eletrônico Zeiss EVO/MA10, com voltagem de aceleração 20kV.

4.6.5 Espectroscopia na região do ultra-violeta e visível (UV-VIS)

A solução de nanopartículas sintetizada, descrita na seção 4.4, foi analisada utilizando-se do espectrofotômetro UV Thermo Scientific™ Evolution 60S UV-Visible Spectrophotometer. As leituras foram realizadas com uso de cubeta de quartzo de 1cm, e intervalo de varredura de 1nm na área de 200 a 900nm.

4.7 ESTUDO DA ADSORÇÃO DOS ÍONS MERCÚRIO

A adsorção de íons mercúrio em solução aquosa foi realizada imergindo 100mg de material em Erlenmeyers contendo 50 mL de solução com concentrações de HgCl_2 variando de 10 mmol.L^{-1} a 40 mmol.L^{-1} para os materiais tiólicos e 10 mmol.L^{-1} a 100 mmol.L^{-1} para os materiais sulfonados, por 72h a 25°C , sem agitação.

As isotermas tiveram seus resultados obtidos por método espectrofotométrico na região do ultravioleta-visível (UV-VIS). A utilização de 1,5-difenilcarbazida para detecção colorimétrica de mercúrio é conhecida há décadas (LETONOFF, 1941). O uso de tal agente colorimétrico se dá pela sua grande afinidade e capacidade de complexação com íons mercúrio, em especial em pHs neutros ou próximos a neutralidade (6~8) (BILLINGE, et al., 2005; ZHAI, et al., 2010). Aqui, uma solução de 1,5-difenilcarbazida (1 mg.mL^{-1} em acetona) é gotejada (2 gotas) em alíquotas de 10 ml retiradas das isotermas, onde é deixada em repouso por 90 minutos para que a reação de complexação com os íons mercúrio ocorra de modo satisfatório (ROCHA, TEIXEIRA, 2004). O produto final é analisado em $\lambda = 560 \text{ nm}$.

A quantidade de íons mercúrio adsorvidos na superfície da rede de PDMS funcionalizada, em meio aquoso, pode ser determinada matematicamente pelo valor da capacidade específica de adsorção, seguindo-se o cálculo apresentado por (PISSETTI et al., 2015) representada por (N_f):

$$N_f = \frac{(n_i - n_s)}{m}$$

Onde n_s é o número de mols do metal no equilíbrio (mmol), n_i é o número de mols inicial na solução (mmol) e m é a massa do adsorvente (gramas).

4.7.1 Isotermas de adsorção

A capacidade de adsorção do material obtido foi determinado por isotermas de concentração, onde graficamente foi analisada a quantidade adsorvida (em mmol.g^{-1}) *versus* a concentração no equilíbrio (C_e , mmol.L^{-1}). Os resultados obtidos foram comparados com os

modelos de adsorção disponíveis na literatura, no intuito de obter-se informações sobre as interações adsorbato-adsorvente na superfície dos materiais preparados.

4.7.2 Isoterma de Langmuir

O modelo teórico descrito para adsorção por Langmuir assume uma superfície totalmente homogênea, com interações específicas entre o a superfície do adsorvente e o adsorbato, sem que haja interação lateral nem impedimento estérico entre as moléculas adsorvidas, formando uma monocamada de material adsorvido. Essa adsorção vem a ocorrer nos limites dos sítios disponíveis e que são considerados idênticos e equivalentes energeticamente (LIU, LIU, 2008). A equação abaixo representa este modelo

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Onde q_e é a quantidade adsorvida (mmol.g^{-1}), q_m é a quantidade máxima adsorvida (mmol.g^{-1}), K_L é a constante de Langmuir (L.mmol^{-1}), C_e é a concentração no equilíbrio (mmol.L^{-1}).

4.7.3 Isoterma de Freundlich

O modelo adsorativo de Freundlich é baseado numa equação empírica, que diferente do modelo de Langmuir, não é restrito a formação de apenas uma camada, mas sim, multicamadas. Isto é fundamentado na distribuição do adsorbato entre o adsorvente e a fase aquosa no equilíbrio, em que sítios com maior energia são primeiramente ocupados e sofrem diminuição da força de ligação (energia de adsorção) à medida que os sítios são ocupados. Neste modelo, quantidade adsorvida (q_e), se dá pelo somatório dos n sítios de adsorção presentes no material (FOO, HAMEED, 2010).

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

Onde q_e é a quantidade adsorvida (mmol.g^{-1}), K_F é a constante de Freundlich (L.mmol^{-1}), C_e é a concentração no equilíbrio (mmol.L^{-1}) e n é o intercepto (adimensional).

4.7.4 Isoterma de Sips

O modelo de Sips é também conhecido como Langmuir-Freundlich, visto que este modelo associa as teorias de Langmuir e Freundlich. Em concentrações baixas a adsorção é semelhante ao modelo de Freundlich, e em altas concentrações de adsorvato, espera-se uma adsorção em monocamadas, como descrita por Langmuir. Este tipo de isoterma é comumente utilizada para estudos adsorptivos em superfícies heterogêneas, em que dependendo do valor de n , obtêm-se informações sobre a formação, ou não, de monocamadas (GUILARDUCI et al., 2006).

Assim, tem-se:

$$q_e = \frac{q_m(K_F C_e)^n}{1 + (K_F C_e)^n}$$

Onde q_e é a quantidade adsorvida (mmol.g^{-1}), K_F é a constante de Freundlich (L.mmol^{-1}), C_e é a concentração no equilíbrio e n é o intercepto (adimensional).

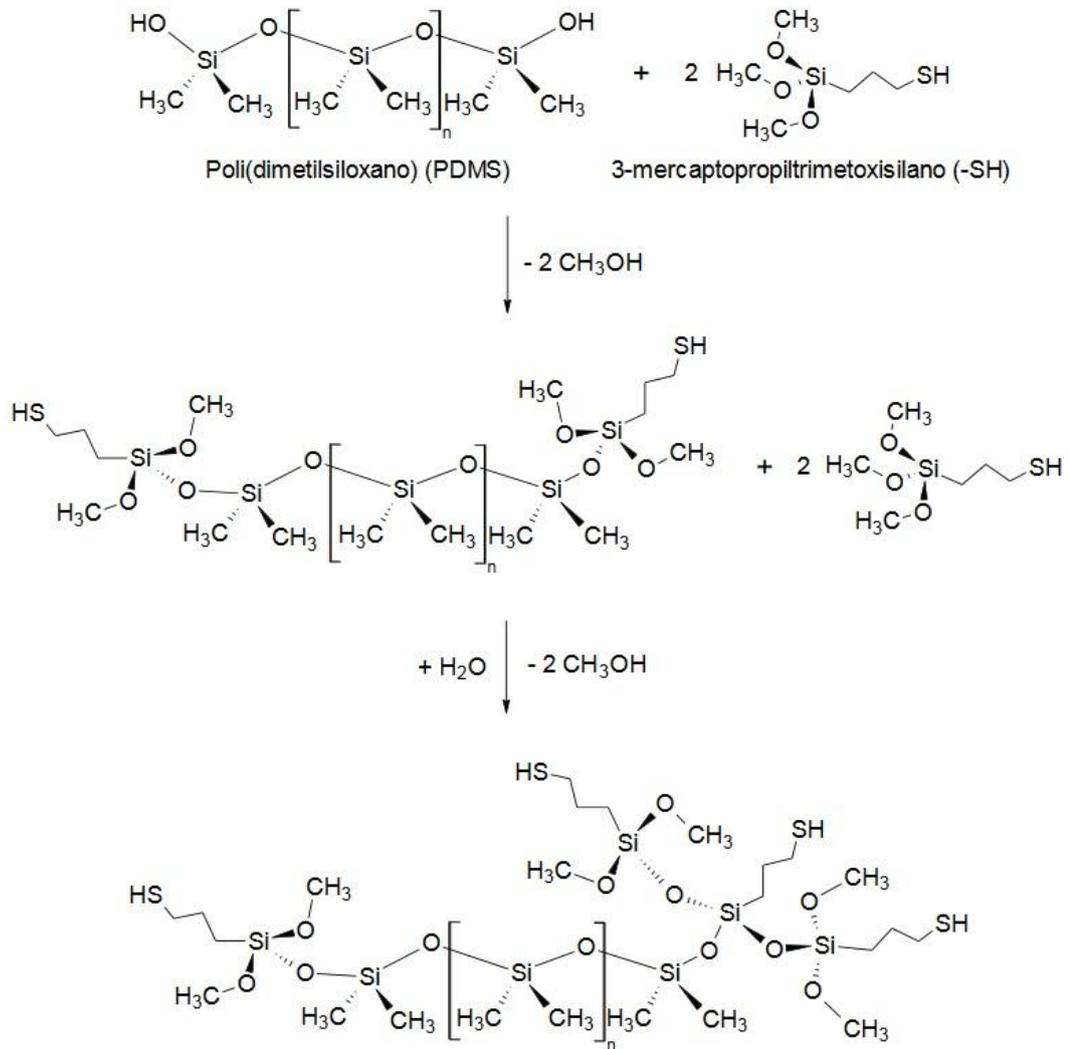
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DOS POLÍMEROS FUNCIONALIZADOS (MSH E MHSO₃)

A síntese dos polímeros funcionalizados foi realizada em ambiente aberto, assim sendo, em contato com a umidade do ar durante as etapas da preparação. Essa umidade auxilia a hidrólise dos grupos alcoxilanos, gerando silanóis (Si-OH). Estes silanóis condensam-se com outros silanóis, que podem ser do PDMS ou de outra molécula reticulante. A hidrólise de condensação presente nestes precursores contendo os grupos tiol, em condições neutras, são lentas (BROCHIER SALON et al., 2008). Desta forma, há a necessidade de aquecimento em estufa por pelo menos 24h a 100°C para que haja a formação de um filme mecanicamente estável. Este processo ocorre mais rapidamente no material MHSO₃ dada uma provável catálise da reticulação devido a acidez inerente ao grupo sulfônico (ROZENBERG et al., 1999).

A Figura 7 apresenta uma ilustração da reação de reticulação que ocorre no material MSH. A mesma reação ocorre de modo similar no material MHSO₃.

Figura 7 - Reações de reticulação referentes ao material MSH e MHSO₃, responsáveis pela formação dos polímeros elastoméricos.



Fonte: (SILVA, 2012).

Tomando-se as sínteses do material MSH em diferentes condições, notou-se que em tempos menores a 60 min de reação, o polímero não apresenta um grau de reticulação satisfatório para a formação de um material mecanicamente estável como o sintetizado por (SILVA, PISSETTI, 2014). Assim sendo, boa parte do material era perdido durante o processo de lavagem e sua falta de consistência gerava diferentes materiais nas sínteses subseqüentes, não possuindo reprodutibilidade. Isto provavelmente ocorreu devido a mudança no PDMS utilizado anteriormente no trabalho descrito.

Em tempos acima de 60 min, não se observava mudança significativa, apenas um aumento de viscosidade (que é um indicativo de reticulação das cadeias de PDMS) (IBRAHIM et al., 2011) no próprio ambiente reacional. Os polímeros MSH após 60 e 120 minutos de reação apresentaram um produto final muito semelhante. Logo, por apresentar características mais adequadas para o uso desejado neste trabalho, as reações seguintes passaram a ser realizadas com tempo reacional de 60 minutos. Na Figura 8 se pode observar o polímero final MSH com 60 minutos de reação, após lavagem e secagem:

Figura 8 - Polímero MSH após lavagem e secagem.



Fonte: do autor.

É interessante notar que este material apresenta uma rigidez baixa, lhe conferindo compressibilidade sem que haja ruptura. Assim, apresentou um aspecto “borrachoso”, comum para as reações de 60 e 120 minutos, enquanto os polímeros confeccionados nas reações de 30 min adquirem um comportamento de um líquido viscoso (baixa reticulação).

Em relação às diferentes proporções de 3-MPTMS utilizadas, o polímero com proporção 0,5 em relação ao PDMS apresentou maior rigidez, além de ser necessária para sua cura um tempo superior a 24h em estufa na temperatura de 100°C (Fig. 9c). O polímero MSH 0,125 (Fig. 9a) apresentou a menor rigidez, pouco elastomérico e tornando-se muito quebradiço e de fácil maceração. A Figura 9 exhibe os materiais após lavagem e secagem.

Figura 9 - Materiais MSH 0,125 (a), MSH (b) e MSH 0,5 (c) respectivamente.

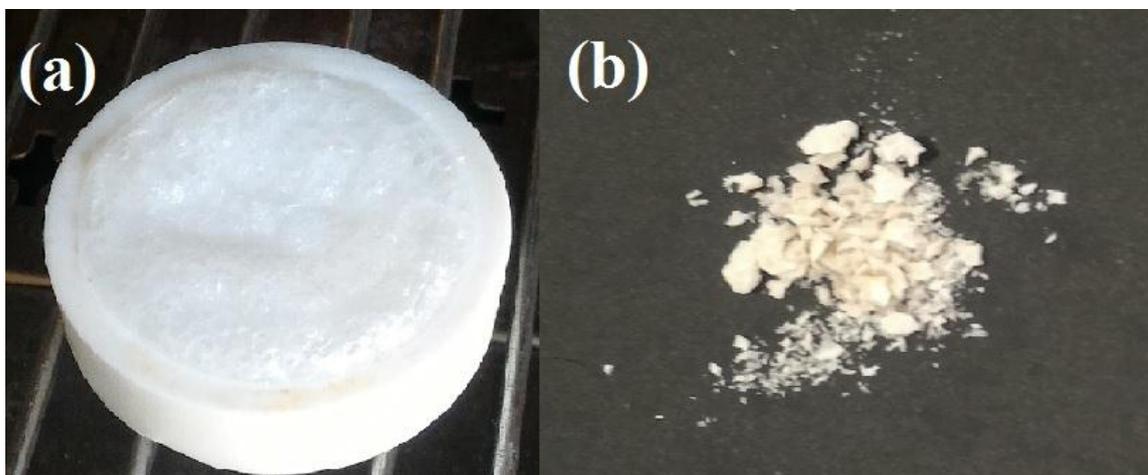


Fonte: do autor.

De maneira semelhante, os materiais obtidos com o grupo funcional MHSO_3 em diferentes tempos de reação para a adição da H_2O_2 influenciaram na viscosidade final e nas condições mecânicas da polímero. Reações com tempo menor de 10 minutos após a adição de água oxigenada não permitiram a oxidação dos grupos tiol e culminaram numa reação incompleta, não gerando o filme polimérico esperado. Sínteses a partir de 15 minutos geram um aumento muito elevado de viscosidade. A partir de 20 minutos após a adição de H_2O_2 a agitação do sistema é bruscamente reduzida ou mesmo parada, dada a incapacidade do agitador magnético permanecer em rotação mesmo sob maiores intensidades de agitação. A partir deste ponto, também não se observa mudanças no polímero final.

A Figura 10 apresenta o polímero de MHSO_3 após poucas horas de cura em estufa a 100°C e após lavagem e secagem.

Figura 10 - Material MHSO_3 durante o processo de cura (a) e após o processo de lavagem e secagem (b).



Fonte: do autor.

Em relação as diferentes proporções de 3-MPTMS utilizadas na síntese de MHSO_3 , observou-se condições semelhantes as observadas no material MSH. Maiores concentrações de 3-MPTMS levavam a materiais mais rígidos, mais quebradiços, com coloração amarelada ou marrom clara mais intensa. Neste caso, a presença de H_2O_2 não requeriu um maior tempo em estufa, visto a maior velocidade de reticulação na mistura reacional. Mesmo com menores quantidades de 3-MPTMS, estes materiais são muito mais rígidos e quebradiços quando comparados ao MSH. Essa característica pode ser justificada pela maior quantidade de nós silsequioxanos formados durante a reação de hidrólise e condensação. Este fator também interfere na transparência do material como observado na Figura 10b.

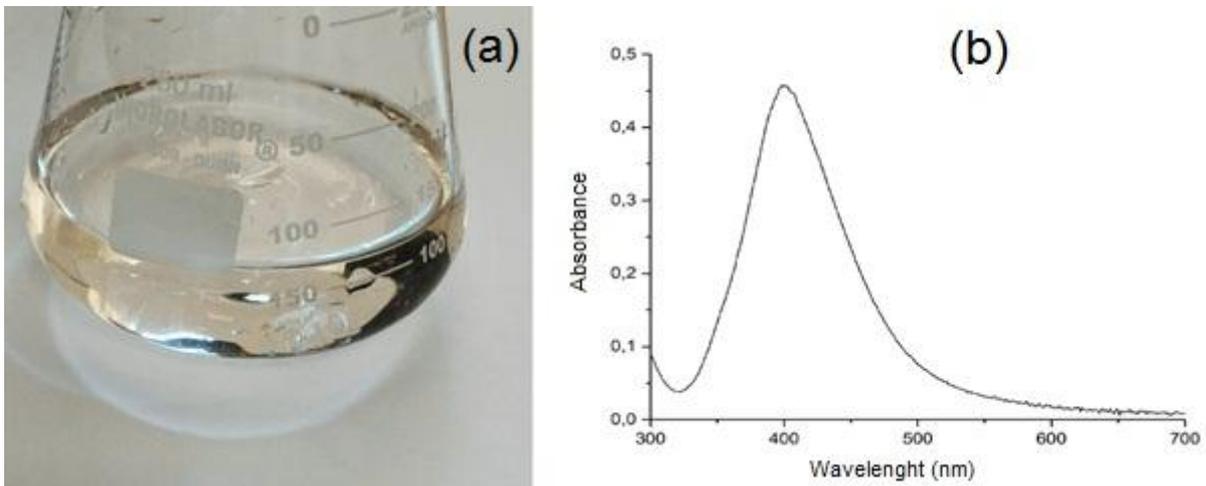
Com exceção dos materiais sintetizados em um tempo de reação, após adição de H_2O_2 , inferior a 10 minutos, todos os polímeros MHSO_3 possuem uma característica quebradiça, com coloração marrom clara após lavagem e secagem.

Os materiais obtidos pela síntese com o catalisador DBLT não apresentaram variação significativa de características visuais, além de apresentarem características similares aos materiais produzidos utilizando-se a catálise por dibutil diacetato, porém, notou-se um pequeno aumento na característica elastomérica deste material.

5.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE PRATA (AgNP)

A Figura 11 apresenta uma foto das nanopartículas sintetizadas (a) pelo procedimento descrito e o respectivo espectro de absorção (b):

Figura 11 - Fotografia das nanopartículas de prata sintetizadas (a) pelo protocolo de (MELO JR et al., 2012). Espectro de UV-VIS dessas nanopartículas (b).



Fonte: do autor.

As nanopartículas de prata foram sintetizadas utilizando-se do método descrito na seção 4.3, que ao final da síntese obteve-se uma solução de coloração amarelada. Foi observado uma banda em 401 nm, como esperado no procedimento descrito por (MELO JR et al., 2012), condizente com nanopartículas de prata de diâmetro em torno de 20 nm.

A banda de transição observada é referente às interações eletrostáticas do tipo plasmon de superfície. A coloração amarela observada decorre do efeito de confinamento quântico e é responsável pela mudança de coloração observada na solução contendo as nanopartículas de prata, diferente da cor prateada que é notada quando este metal possui dimensões macroscópicas (MELO JR et al., 2012)

5.3 FIXAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS NOS POLÍMEROS

A fixação das AgNP nos materiais MSH e $MHSO_3$ foi realizada por dois métodos, sendo que o primeiro se mostrou ineficiente, gerando um polímero muito heterogêneo, resultando em baixa reprodutibilidade nos experimentos de adsorção.

A Figura 12 apresenta o resultado de ambos os métodos de fixação das AgNPs no polímero MSH. Comportamento semelhante foi apresentado no material $MHSO_3$.

Figura 12 - Apresentação dos métodos de fixação das AgNPs no material MSH. Em (a), o experimento por procedimento adsortivo. Em (b), o filme elastomérico resultante da adição de AgNPs durante o processo reacional



Fonte: do autor.

A princípio, as nanopartículas de prata foram fixadas utilizando da capacidade adsortiva da própria superfície polimérica e da interação eletroestática entre os grupos funcionais e as AgNPs. O produto final, em ambos os materiais, foi um polímero com baixa concentração dessas partículas em sua superfície. Em algumas preparações foram observados pontos de agregação em que a coloração amarelada das partículas era evidente, enquanto no restante do material não se observava diferença nenhuma do material sem a presença de AgNPs.

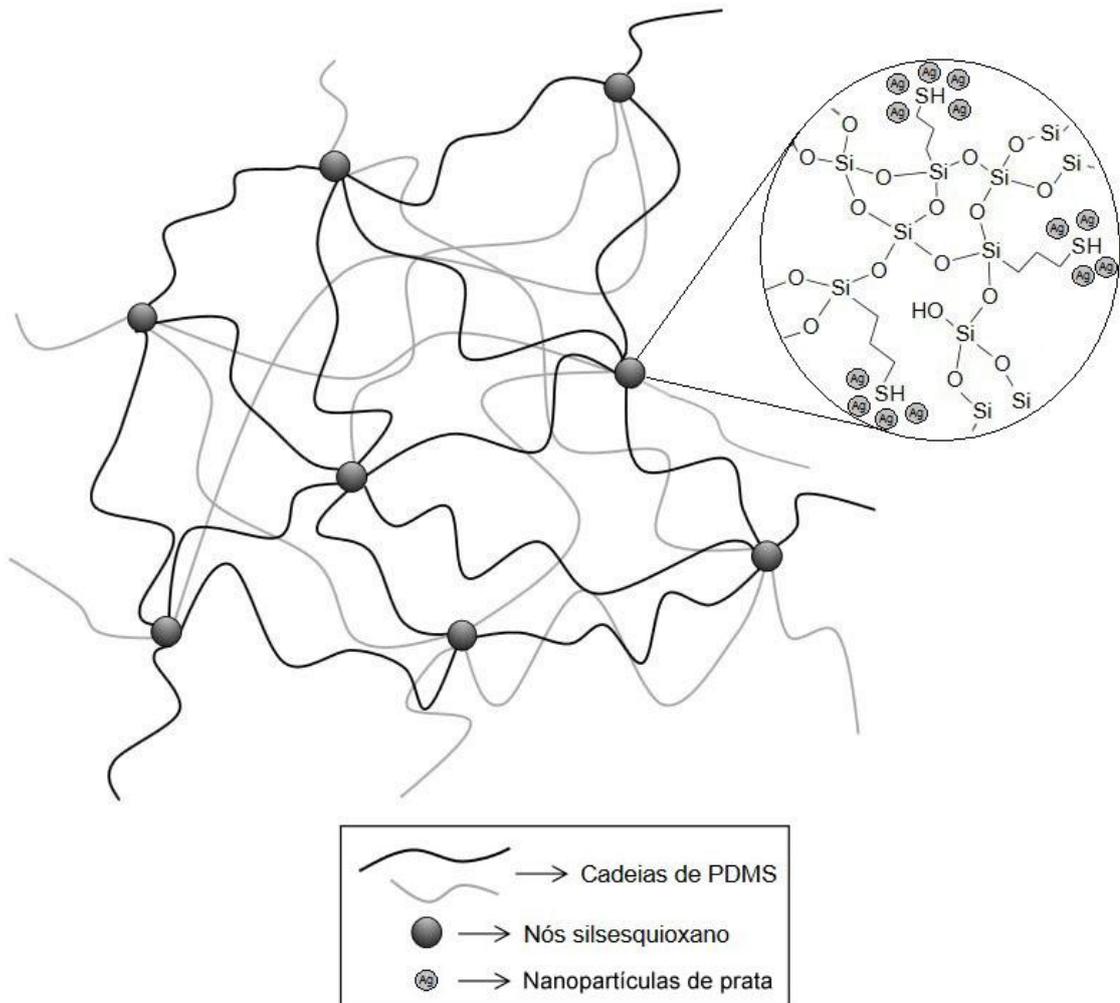
O melhor resultado foi obtido ao se incorporar um volume de nanopartículas na reação de formação do polímero, mais especificamente após uma formação inicial da rede (reticulação das cadeias). Deste modo, foi observada uma coloração amarelada por todo o filme, sugerindo que de fato a solução de AgNP se apresenta mais homogeneamente distribuída por todo o polímero.

Logo, foi utilizado o método de adição das nanopartículas de prata durante a síntese para as preparações seguintes. Vale ressaltar que proporções muito elevadas de AgNP (mais de duas vezes em proporção às quantidades de 3-MPTMS) impossibilitavam a reação. Este evento decorre do fato de as AgNP estarem estabilizadas em ambiente aquoso. A

hidrofobicidade do PDMS na presença de maiores volumes da solução contendo AgNP gera uma reação heterogênea onde o PDMS encontra-se segregado dos demais reagentes e a reação de reticulação é impedida, mesmo sob adição com porcentagem maior de catalisador.

Como já apresentado, a inserção das nanopartículas gerou uma pequena alteração na coloração do polímero MSH, tornando-o levemente amarelado, além de um aumento na rigidez. A Figura 13 apresenta uma representação estrutural da rede elastomérica de PDMS funcionalizada com grupos tiol contendo nanopartículas de prata fixadas nesses grupos funcionais. Foi observado o mesmo para a rede funcionalizada com grupos sulfônicos.

Figura 13 - Estrutura idealizada das redes elastoméricas de PDMS funcionalizadas com grupos tiol contendo nanopartículas de prata.

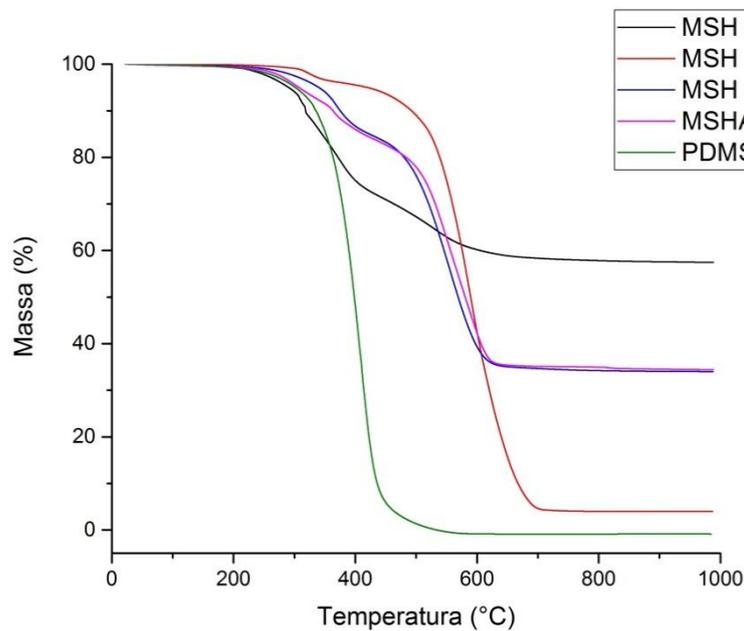


Fonte: Adaptado de (SILVA, 2012)

5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS MSH E MHSO_3 POR ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

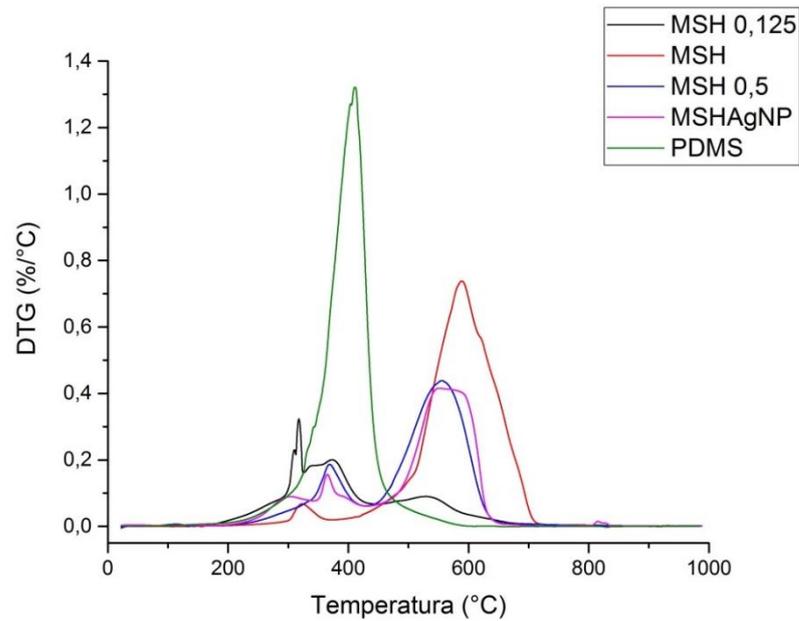
As curvas de TG e DTG são apresentadas nas Figuras 14 e 15. Para os materiais tiólicos, percebe-se que os polímeros possuem estabilidade térmica até 210°C . Em comparação ao PDMS, observa-se que os materiais possuem uma degradação mais lenta, além de ocorrerem em uma faixa diferente de temperatura, indicando que houve de fato a formação de um polímero reticulado sem separação de fases ou quantidade significativa de cadeias não hidrolisadas (SILVA, 2012). A perda de massa observada de 350°C a 700°C é referente a processos simultâneos de degradação da rede polimérica, como condensação dos grupos SiOR e SiOH, rearranjo da cadeia de PDMS e decomposição do 3-MPTMS (SILVA, PISSETTI. 2014).

Figura 14 - Curva termogravimétrica dos materiais funcionalizados com grupo tiol.



Fonte: do autor.

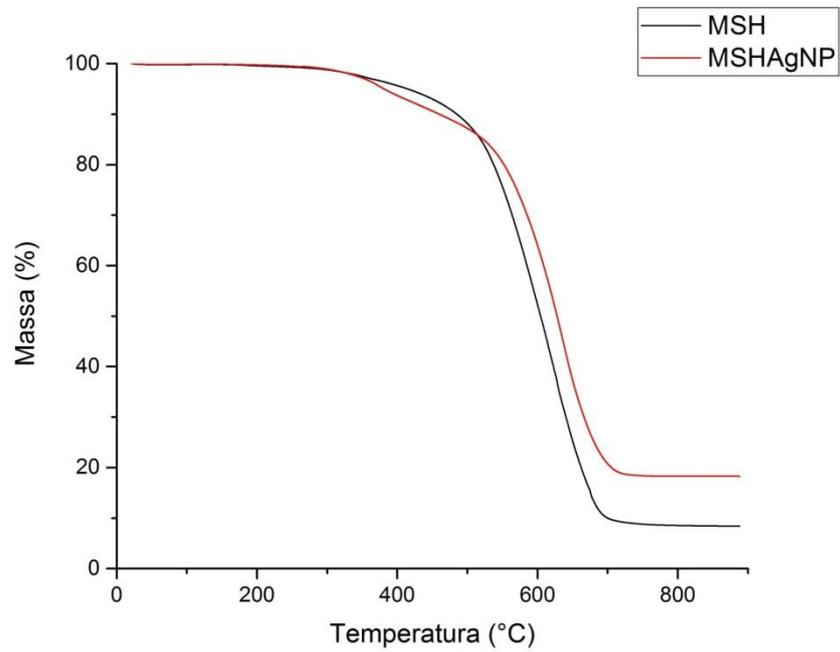
Figura 15 - Curva de DTG dos materiais funcionalizados com grupo tiol.



Fonte: do autor.

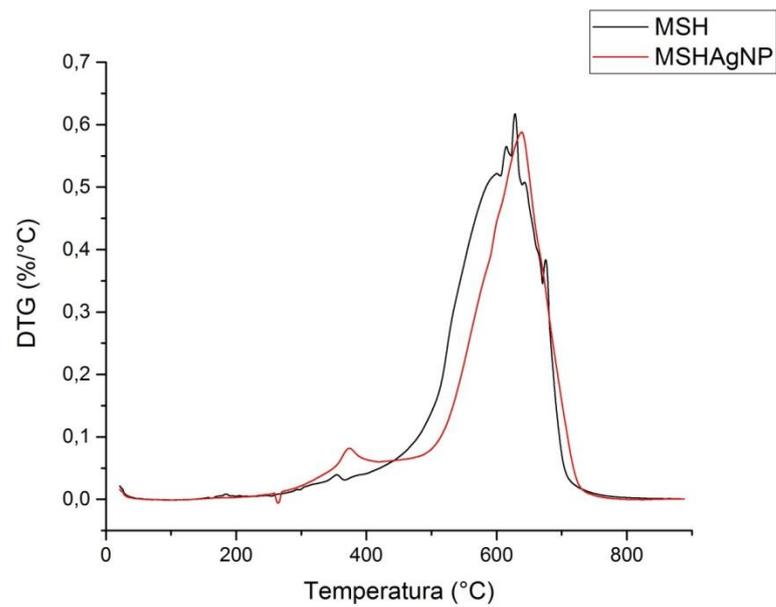
Aa Figura 16 apresenta as curvas termogravimétricas para os materiais tiólicos catalisados com DBTL. Nota-se estabilidade térmica até cerca de 280°C. A diferença de temperatura para o início da degradação pode ser atribuída à maior reticulação, se comparada ao dibutil diacetato (SALAZAR et al., 2016). As perdas de massa de aproximadamente 92% e 83% entre 350~690°C e 350°C~710°C para MSH e MSHAgNP, respectivamente, decorrem das mesmas despolimerizações das cadeias de PDMS apresentadas anteriormente para os materiais catalisados por dibutil diacetato. Os materiais apresentam resíduo final de 8% para MSH e 17% para MSHAgNP. As curvas de DTG para os materiais tiólicos catalisados por DBTL é apresentada na Figura 17.

Figura 16 - Curva termogravimétrica dos materiais funcionalizados com grupo tiol catalisados por DBTL.



Fonte: do autor.

Figura 17 - Curva de DTG dos materiais funcionalizados com grupo tiol catalisados por DBTL

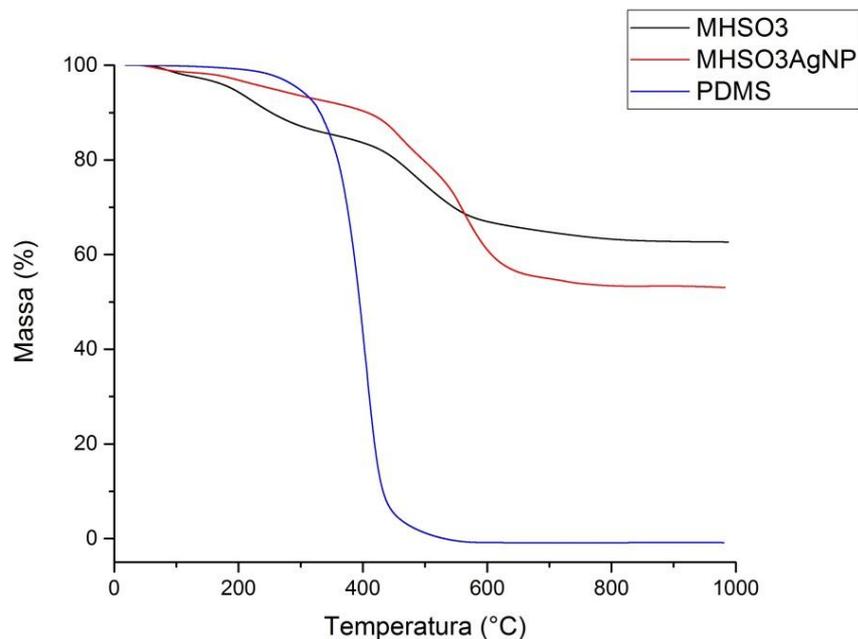


Fonte: do autor.

Para os materiais funcionalizados com grupos sulfônicos, nota-se uma perda de massa de 8% até a temperatura de 220°C. Essa perda se deve a presença de água e/ou solvente oriunda de umidade/lavagem. A alta temperatura necessária para esta dessorção está relacionada pela presença de três átomos de oxigênio do grupo sulfônico, capazes de realizar ligações de hidrogênio e que apresentam ressonância (SILVA, PISSETTI, 2014). Pode-se observar uma perda de 12% entre 220°C e 460°C, provavelmente referente a degradação do grupo SO_2 (SILVA, PISSETTI, 2014). Uma terceira perda de massa de 18% para MHSO_3 e 23% para MHSO_3AgNP pode ser notada até a temperatura de 720°C, provavelmente relacionada a despolimerização das redes de PDMS, resultando num resíduo de 62% para MHSO_3 e 57% para MHSO_3AgNP , apresentados na Figura 18.

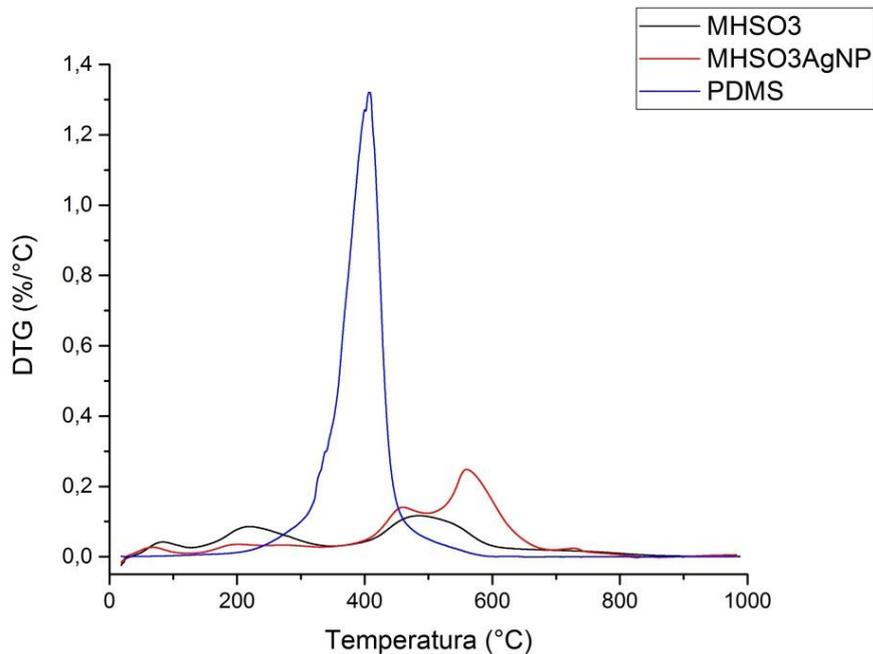
A diferença residual entre os materiais MSH e MHSO_3 está relacionada ao maior grau de reticulação entre as cadeias poliméricas, o que aumenta sua estabilidade térmica.

Figura 18 - Curva termogravimétrica dos materiais funcionalizados com grupo sulfônico sem e com nanopartículas de prata e o PDMS.



Fonte: do autor.

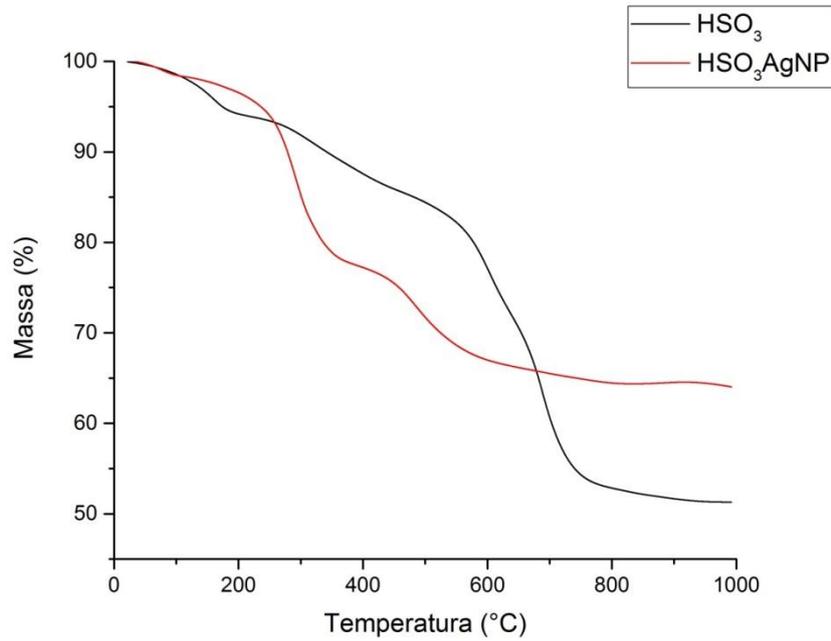
Figura 19 - Curva de DTG dos materiais funcionalizados com grupo sulfônico sem e com nanopartículas de prata e o PDMS.



Fonte: do autor.

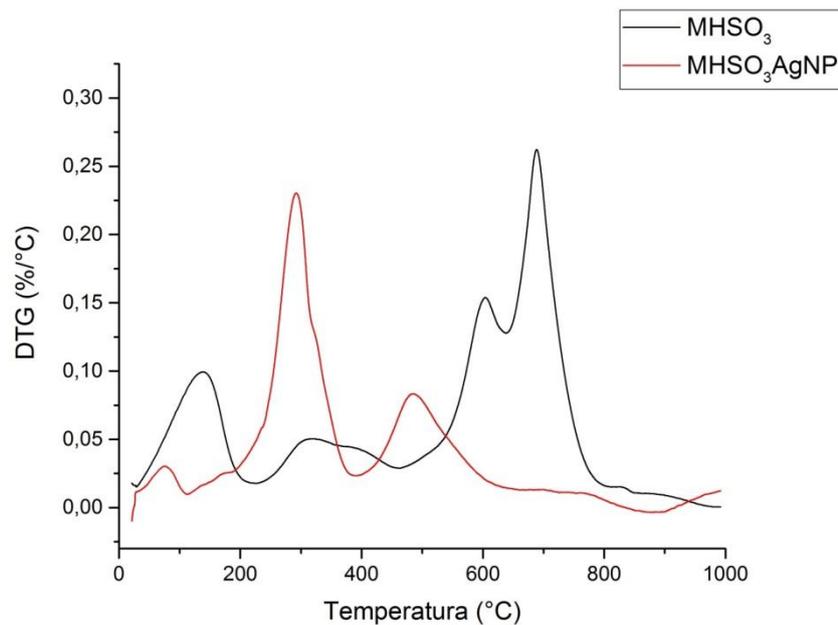
A Figura 20 apresenta a degradação para os materiais sulfonados catalisados por DBTL. Nestes, foram observados as mesmas etapas de degradação já citadas acima para os materiais MHSO_3 e MHSO_3AgNP . Para o material sem AgNPs apresenta-se uma perda de água de 7% até a temperatura de 215 °C, seguida de uma perda de 41% entre 280 e 750°C, referente a degradação do grupo SO_2 em conjunto com as despolimerizações das redes de PDMS, resultando num resíduo final de 52%. Em relação ao material contendo AgNPs, nota-se uma perda inicial de água de 4% até cerca de 240°C, seguida de uma perda de 20%, referente a degradação do grupo SO_2 , entre 280 e 430°C, onde uma última perda de 12% de massa é observada a partir de 430°C, fruto das despolimerizações das redes de PDMS, culminando num resíduo final de 64%. Neste caso, porém, observa-se a inversão dos resíduos finais em comparação ao resultados obtidos com os grupos catalisados pelo dibutilacetato. As curvas de DTG para os materiais sulfonados catalisados por DBTL são mostradas na Figura 21.

Figura 20 - Curva termogravimétrica dos materiais funcionalizados com grupo sulfônico catalisados por DBTL sem e com nanopartículas.



Fonte: do autor.

Figura 21 - Curva de DTG dos materiais funcionalizados com grupo sulfônico catalisados por DBTL sem e com nanopartículas de prata.



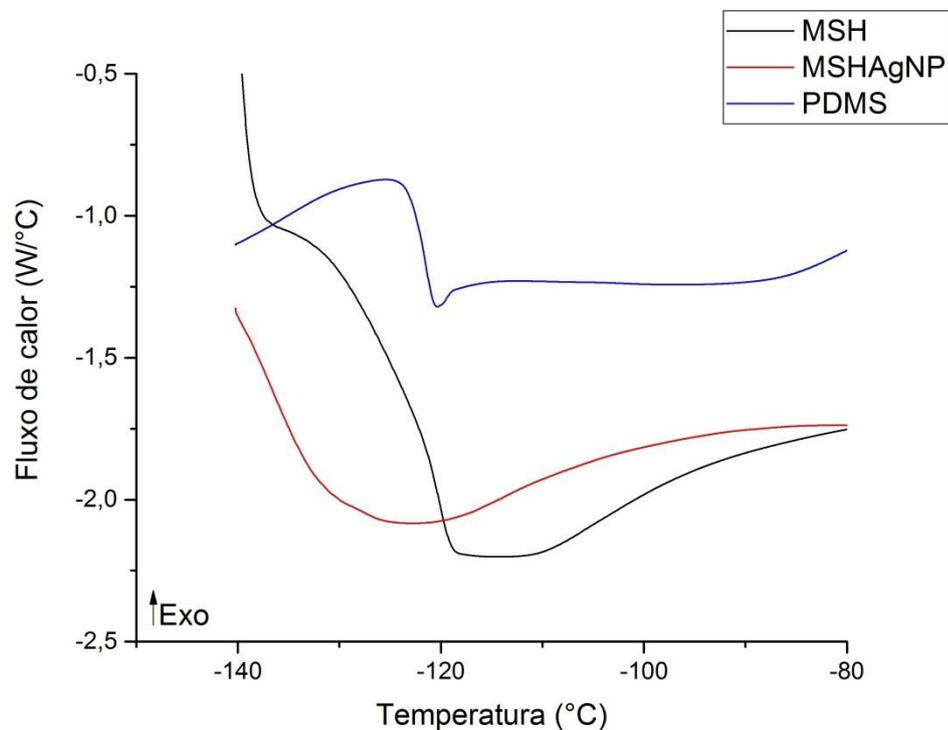
Fonte: do autor.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS MSH E MHSO₃ POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL EXPLORATÓRIA (DSC)

O PDMS é um elastômero, apresenta um ponto de fusão em cerca de -40°C , cristalizando-se por volta de -90°C e com transição vítrea em uma temperatura aproximada de -127°C . Na presença de agentes de reforço, pode ser gerada alta densidade de reticulação, o que confere maior rigidez ao material (BOSQ et al., 2014).

A Figura 22 apresenta as curvas de DSC para os materiais que possuem a funcionalização com grupos tiol. Nela observa-se a T_g do precursor do polímero, o PDMS 65 cSt em uma temperatura de -120°C . Nos materiais MSH e MSHAgNP não se pode afirmar com precisão a temperatura de T_g , resultado do envelhecimento das cadeias de PDMS, que ao atingir a temperatura de transição vítrea liberam energia em grande quantidade, o que dificulta sua visualização (SOUZA, SILVA, AMARAL, 2004).

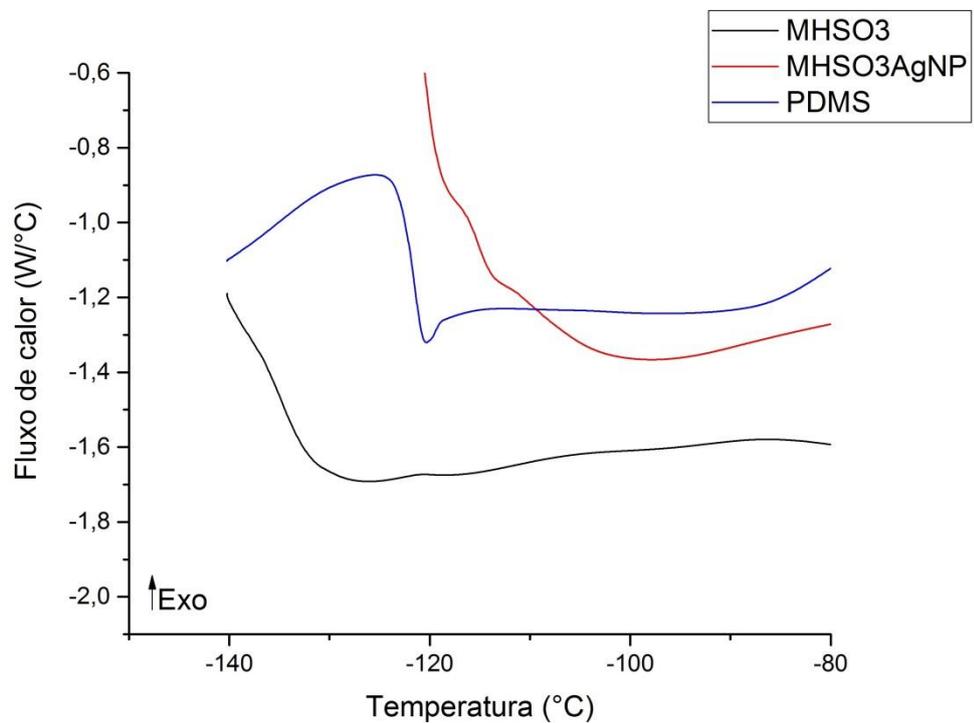
Figura 22 - Curvas de DSC para os materiais funcionalizados com grupo tiol em comparação com o PDMS 65 cSt.



Fonte: do autor

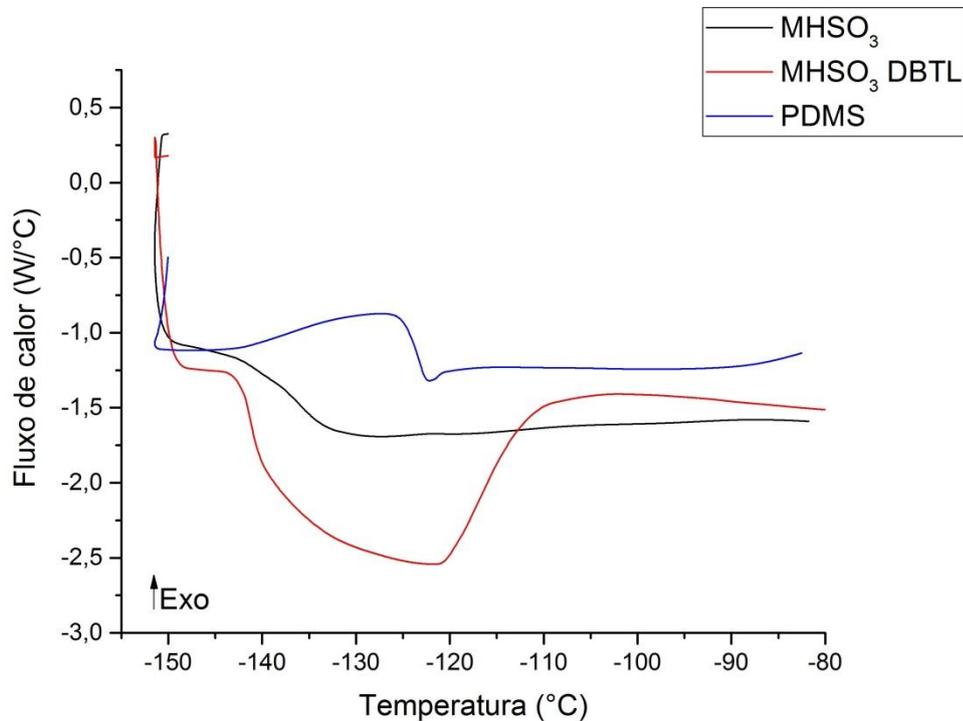
O mesmo comportamento pode ser observado para o material MHSO_3AgNP , como demonstrado nas curvas de DSC da Figura 23 e 24. Já o material MHSO_3 apresenta alteração da linha de base, inferindo uma transição vítrea, para ambos os catalisadores na temperatura de -120°C . Este evento condiz com a T_g do PDMS 65 cSt e aponta para a formação de pontos de reticulação no material, observados pela liberação de energia menor se comparada à T_g do PDMS 65 cSt dada a limitação de movimento das cadeias poliméricas.

Figura 23 - Curvas de DSC para os materiais funcionalizados com grupo sulfônico em comparação com o PDMS 65 cSt.



Fonte: do autor

Figura 24 - Curvas de DSC comparativa entre os materiais funcionalizados com grupo sulfônico em comparação com o PDMS 65 cSt.



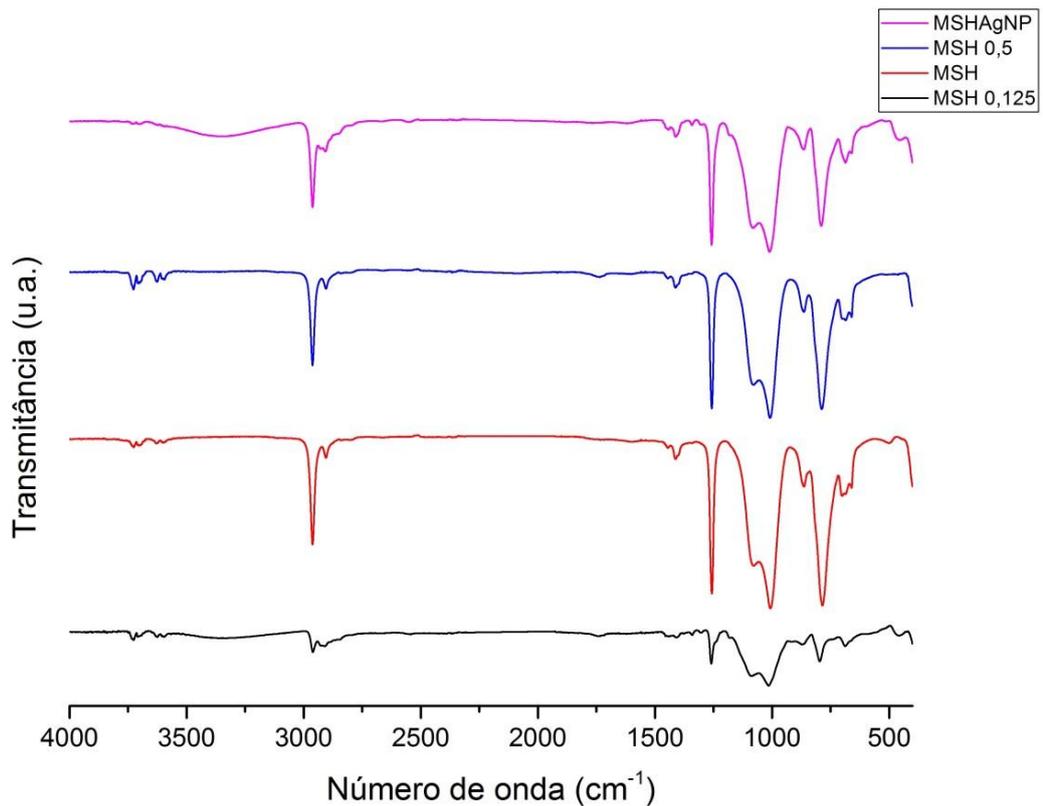
Fonte: do autor

5.6 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS MSH E MHSO₃ POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRA-VERMELHO

As Figuras 25 e 26 apresentam os espectros de absorção na região do infravermelho dos materiais MSH e MHSO₃, respectivamente. Nota-se que ambos os polímeros apresentam banda de absorção em cerca de 2960 cm⁻¹. Esta banda pode ser atribuída ao estiramento assimétrico (ν_a) das ligações C-H presentes nos grupos Si(CH₃)₂. A banda observada em torno de 2900 cm⁻¹, também comum aos dois polímeros pode ser atribuída ao estiramento simétrico (ν_s) nas ligações de C-H também do grupo Si(CH₃)₂. As absorções ocorrentes em torno de 1250 e 1410 cm⁻¹, também em ambos os polímeros, podem ser relacionadas com as deformações assimétricas (δ_a) e simétricas (δ_s), respectivamente, das ligações C-H do grupo Si(CH₃)₂ já acima apontado. Na região compreendida entre 1100-1000

cm^{-1} se percebe duas bandas. Estas são atribuídas ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si, características de cadeias lineares de polissiloxanos (ZHANG, et al., 2009). As bandas presentes em torno de 860 e 790 cm^{-1} podem ser relacionadas, em sequência, a deformação angular do tipo balanço (ρ) das ligações C-H e ao estiramento da ligação Si-C.

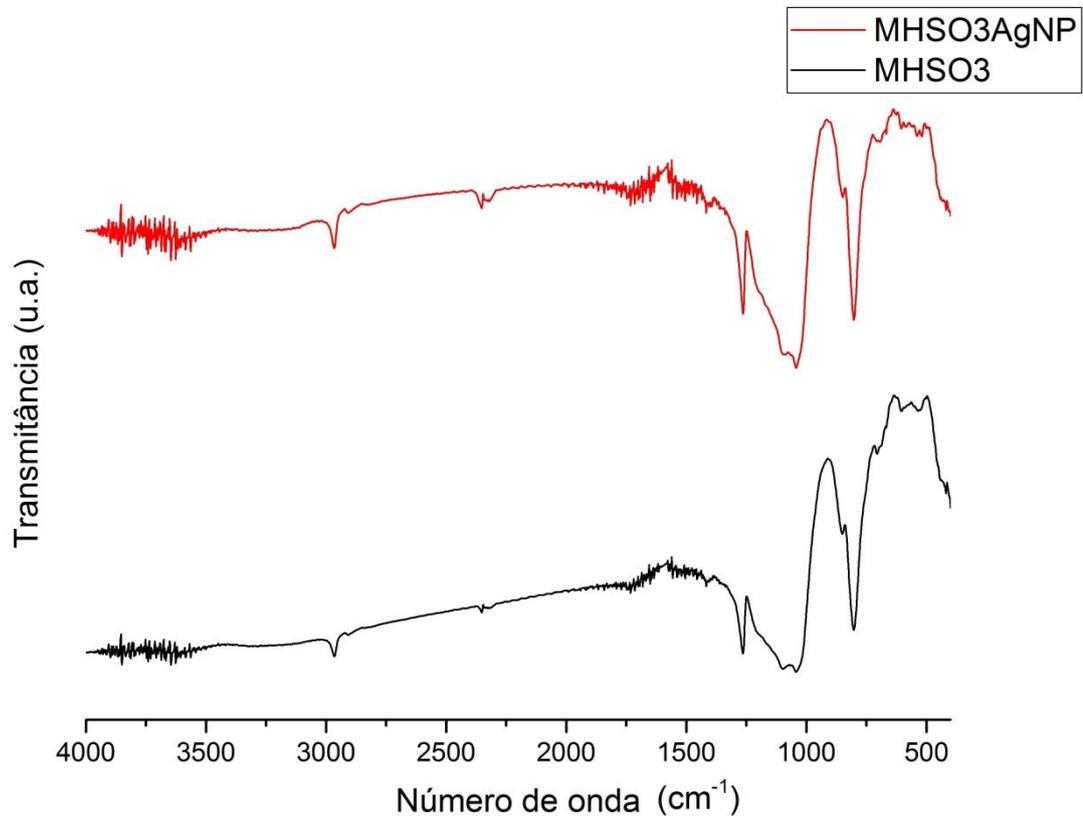
Figura 25 - Espectros de infravermelho para os materiais com funcionalização tiol.



Fonte: do autor.

Não é observada banda em torno de 2560 a 2650 cm^{-1} , referente as ligações S-H, provavelmente por que a intensidade da banda é baixa, além da baixa concentração relativa desta ligação em ambos os polímeros (LI, et al., 2005).

Figura 26 - Espectros de infravermelho para os materiais com funcionalização sulfônica.

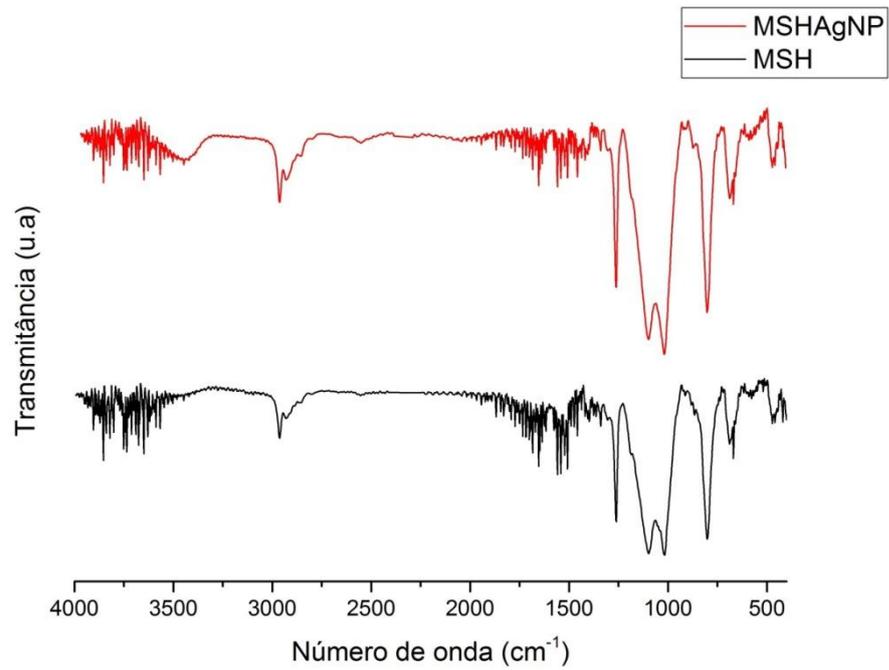


Fonte: do autor.

Em discrepância ao polímero MSH, o polímero MHSO_3 apresenta bandas características do grupo sulfônico. Estas bandas estão presentes em 1190 cm^{-1} , devido ao estiramento simétrico SO_2 , além de duas bandas fracas em cerca de 610 e 520 cm^{-1} , relacionadas a deformação do grupo SO_2 . A banda em torno de $1165-1150 \text{ cm}^{-1}$ resultada do estiramento das ligações S-O , deve estar sobreposta pelas bandas atribuídas ao modo de estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si já apresentada anteriormente (LI, et al., 2005).

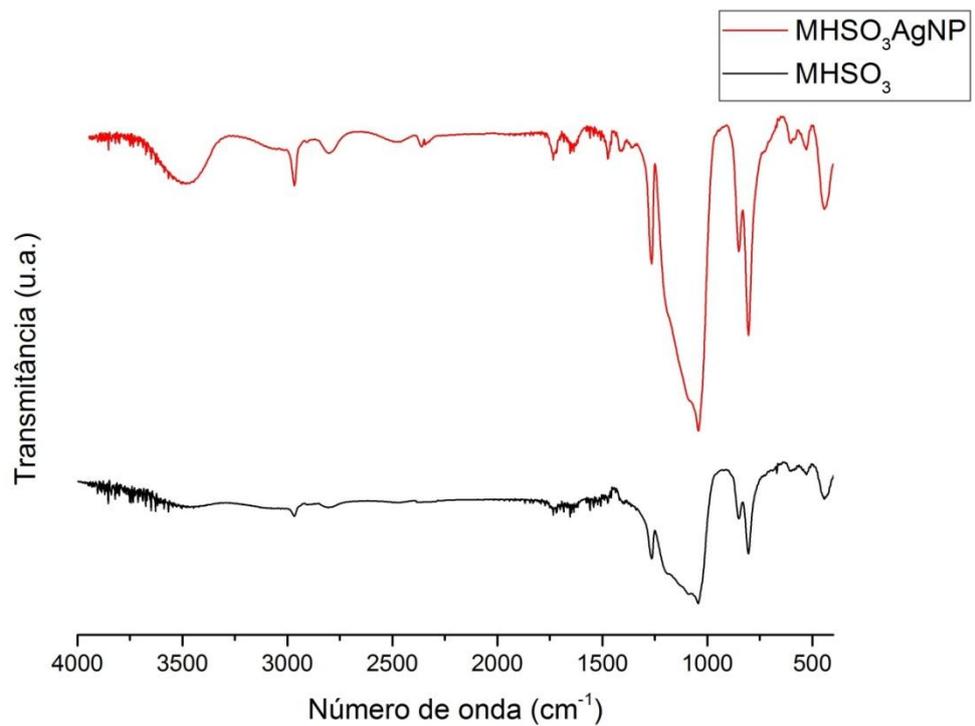
Estas mesmas bandas citadas anteriormente para ambas as funcionalizações das redes elastoméricas são também observadas nos materiais catalisados por DBLT. É válido notar que as bandas de estiramento simétrico nas ligações de C-H do grupo $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ não estão aparentes nestes materiais sulfonados, provavelmente resultantes da baixa concentração de material nas pastilhas de KBr , necessária para se obter esses espectros por este método. Os espectros de infravermelho destes materiais são apresentados nas Figuras 27 e 28.

Figura 27 - Espectros de infravermelho para os materiais com funcionalização tiol catalisados por DBTL.



Fonte: do autor.

Figura 28 - Espectros de infravermelho para os materiais com funcionalização sulfônica catalisados por DBTL.



Fonte: do autor.

A Tabela 4 apresenta os valores aproximados obtidos pelas análises em IV para os polímeros preparados catalisados por dibutil diacetato de estanho, e a Tabela 5 os polímeros preparados catalisados por dibutil dilaurato de estanho.

Tabela 4 - Atribuições das principais bandas observadas nos espectros de IV dos polímeros catalisados por dibutilacetato de estanho.

Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)			
	MSH 0,125 MSH MSH 0,5	MSHA _g NP	MHSO ₃	MHSO ₃ AgNP
ν_a C-H	2963	2962	2964	2968
ν_s C-H	2907	2905	2908	2904
δ_s C-H	1407	1413	1415	1415
δ_a C-H	1258	1256	1265	1265
ν_a Si-O-Si	1089-1014	1086-1007	1099-1045	1099-1039
ρ C-H	867	869	852	852
ν Si-C	798	789	804	800
ν_a SO ₂	-	-	1354	1348
ν_s SO ₂	-	-	1199	1201
δ SO ₂	-	-	603-526	605-520

Fonte: do autor.

Tabela 5 - Atribuições das principais bandas observadas nos espectros de IV dos polímeros catalisados por dibutil dilaurato de estanho.

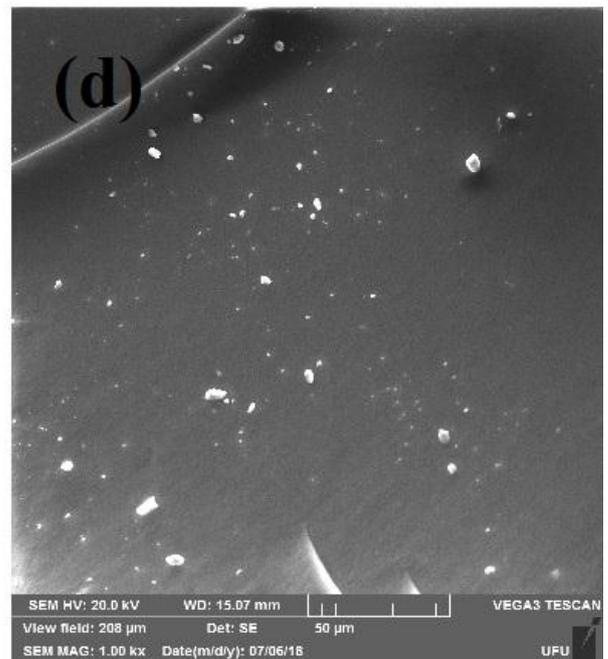
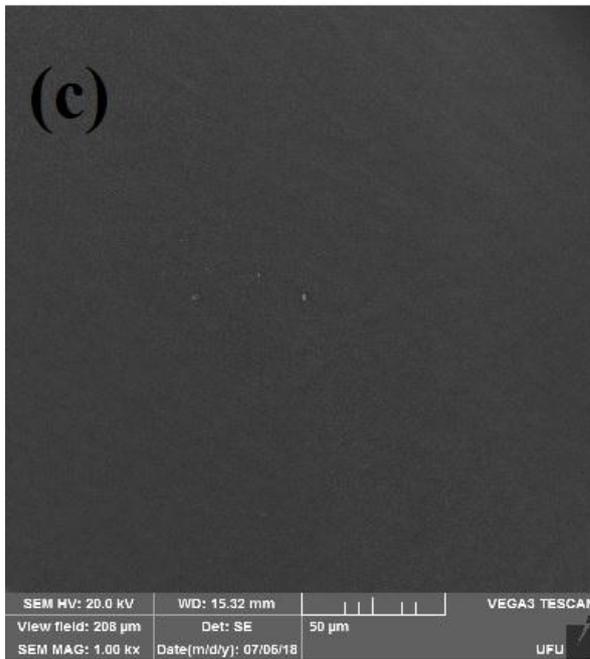
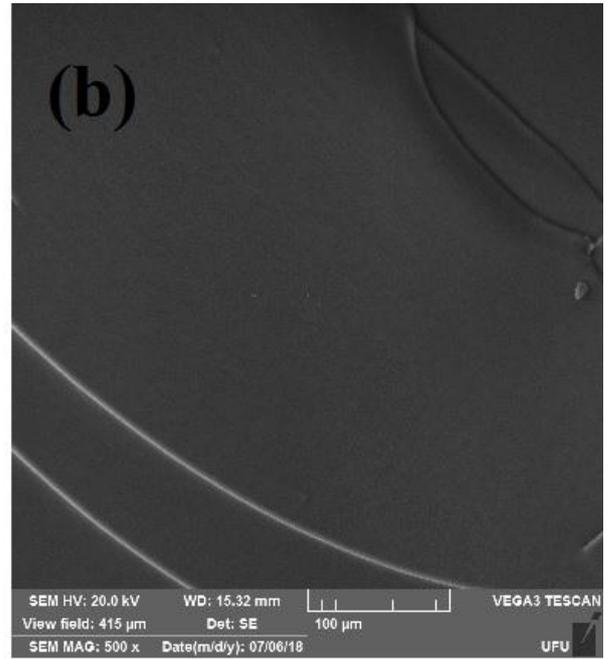
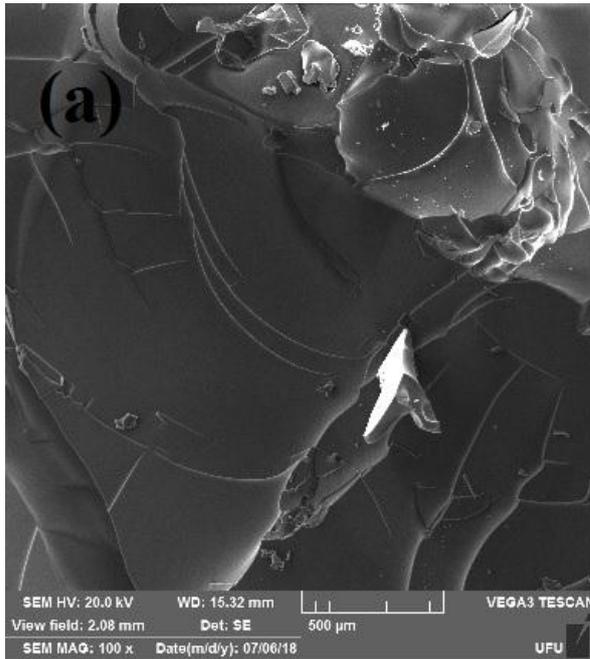
Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)			
	MSH	MSHAgNP	MHSO ₃	MHSO ₃ AgNP
ν_a C-H	2963	2962	2969	2962
ν_s C-H	2907	2905	-	-
δ_s C-H	-	-	1418	1417
δ_a C-H	1260	1259	1258	1262
ν_a Si-O-Si	1088-1012	1087-1011	1096-1042	1096-1044
ρ C-H	865	862	860	860
ν Si-C	796	796	802	801
ν_a SO ₂	-	-	1345	1341
ν_s SO ₂	-	-	1205	1202
δ SO ₂	-	-	607-524	604-522

Fonte: do autor.

5.7 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS MSH E MHSO₃ POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

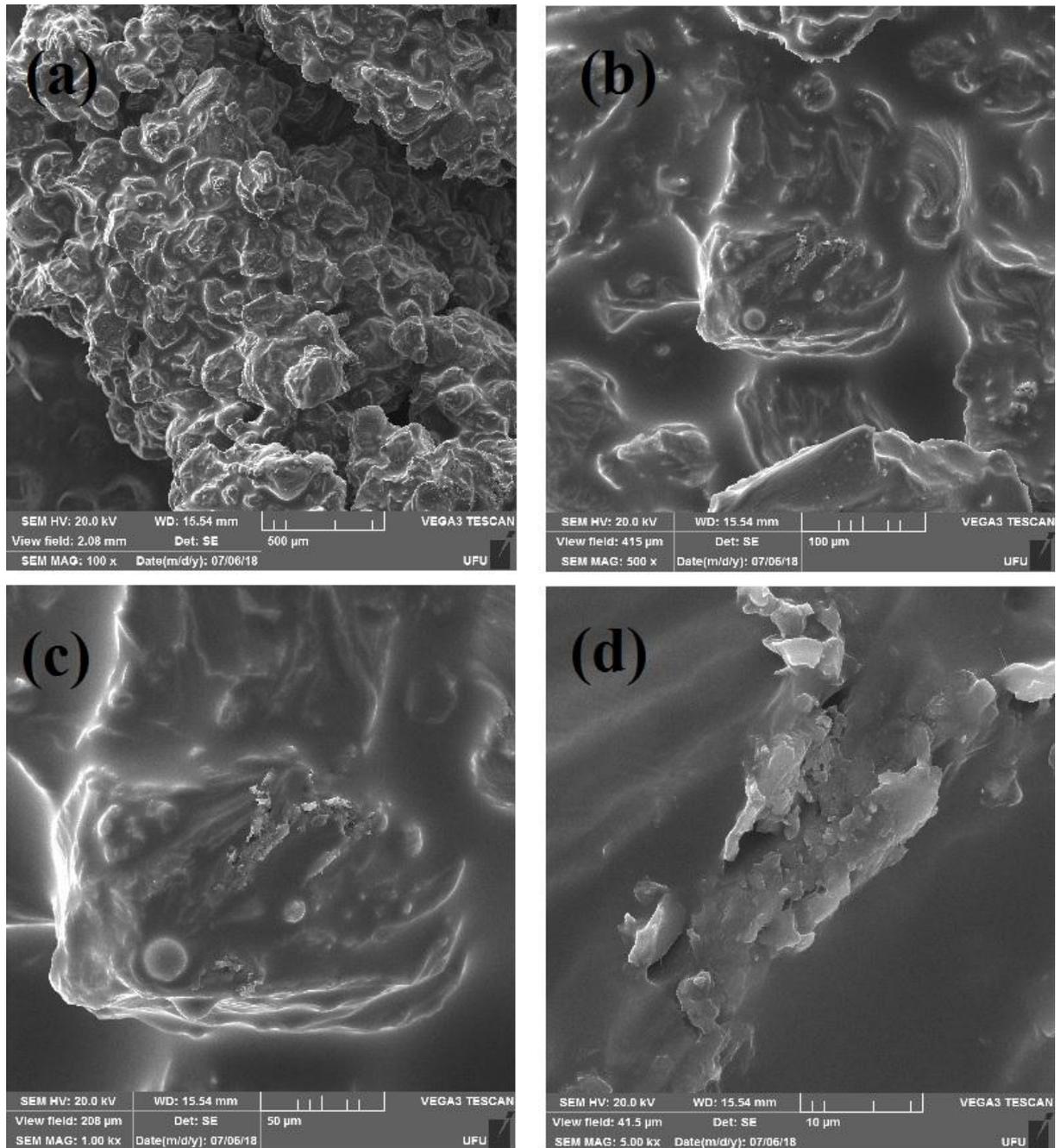
As Figuras 29 e 30 apresentam, respectivamente, imagens obtidas por MEV da superfícies dos polímeros MSH e MSHAgNP.

Figura 29 - Micrografias para o material MSH, com zoom de 100x (a), 500x (b) e 1000x (c);(d).



Fonte: do autor.

Figura 30 - Micrografias para o material MSHAgNP, com zoom de 100x (a), 500x (b), 1000x (c) e 5000x (d).

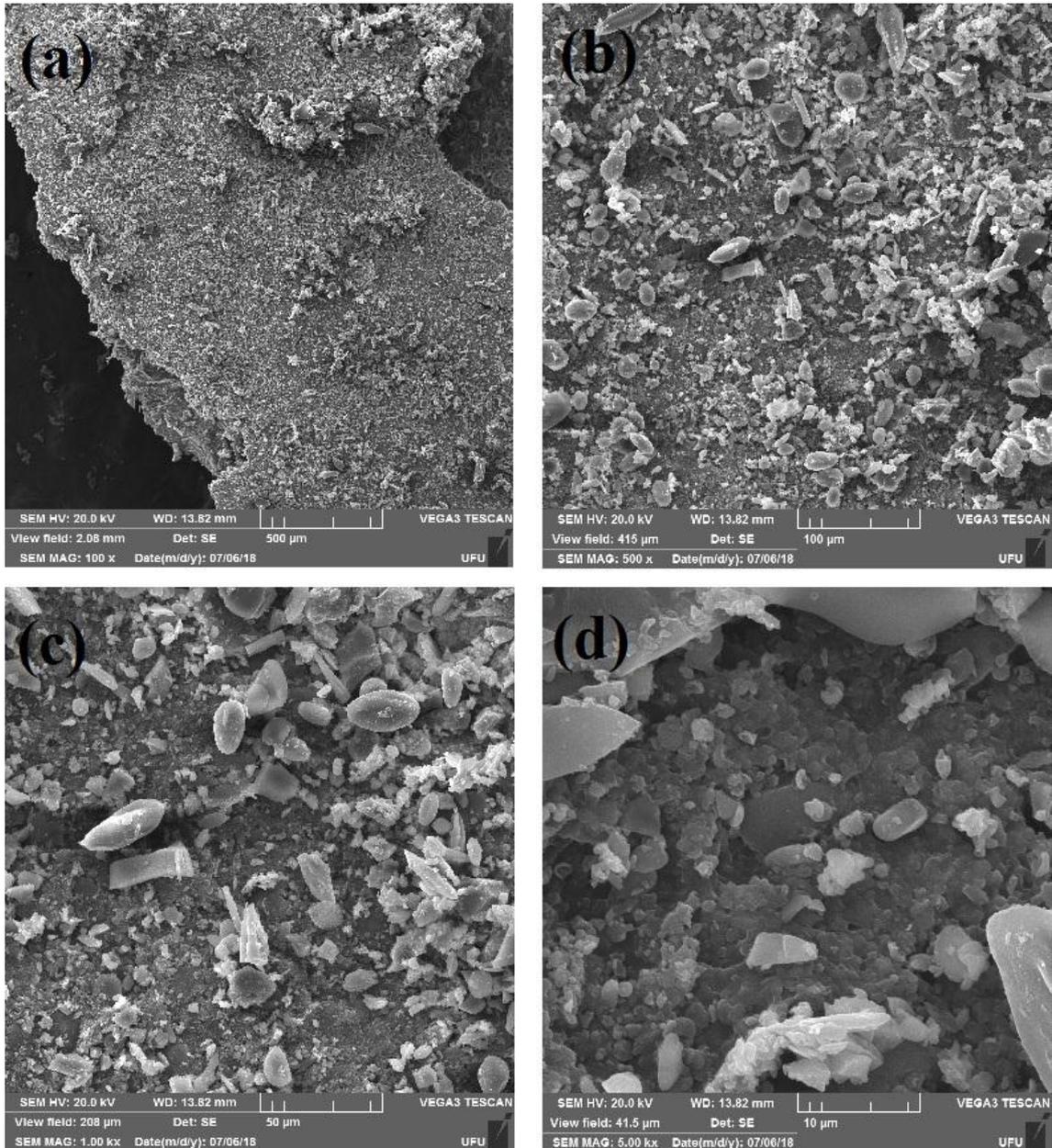


Fonte: do autor.

O material MSH apresenta uma superfície com baixa rugosidade. O material MSHAgNP, por sua vez, embora ainda possua segmentos com baixa rugosidade, ao inserir AgNPs, é exibido um aumento de rugosidade, provavelmente aumentando a capacidade para adsorção dos íons mercúrio. Este aumento é apresetando na Figura 30.

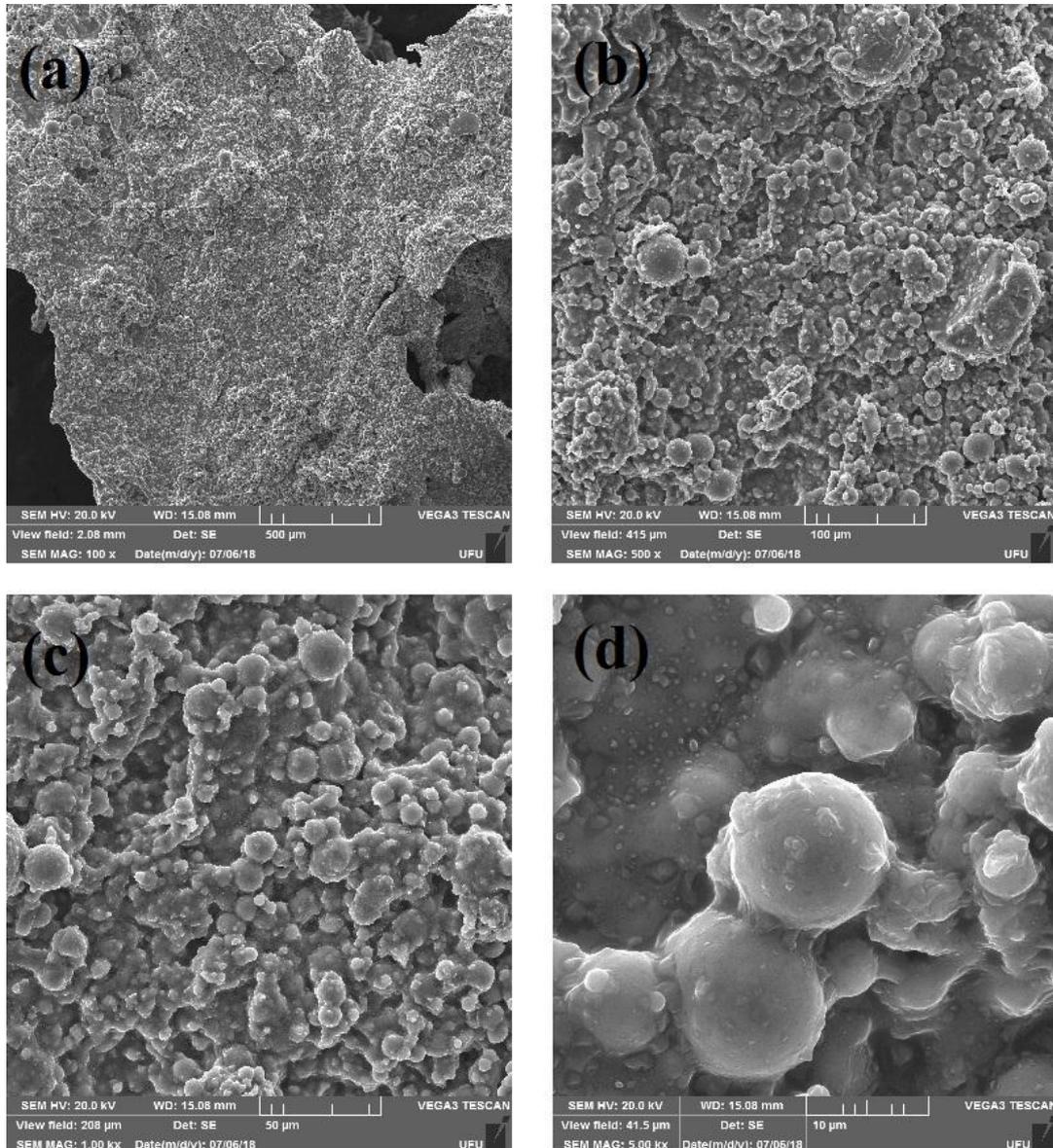
De maneira similar ao efeito de aumento de rugosidade gerado pela adição de AgNPs no material MSH, este também ocorre para o material MHSO_3 . As Figuras 31 e 32 apresentam, respectivamente, as micrografias da superfícies dos polímeros MHSO_3 e MHSO_3AgNP .

Figura 31 - Micrografias para o material MHSO_3 , com zoom de 100x (a), 500x (b), 1000x (c) e 5000x (d).



Fonte: do autor.

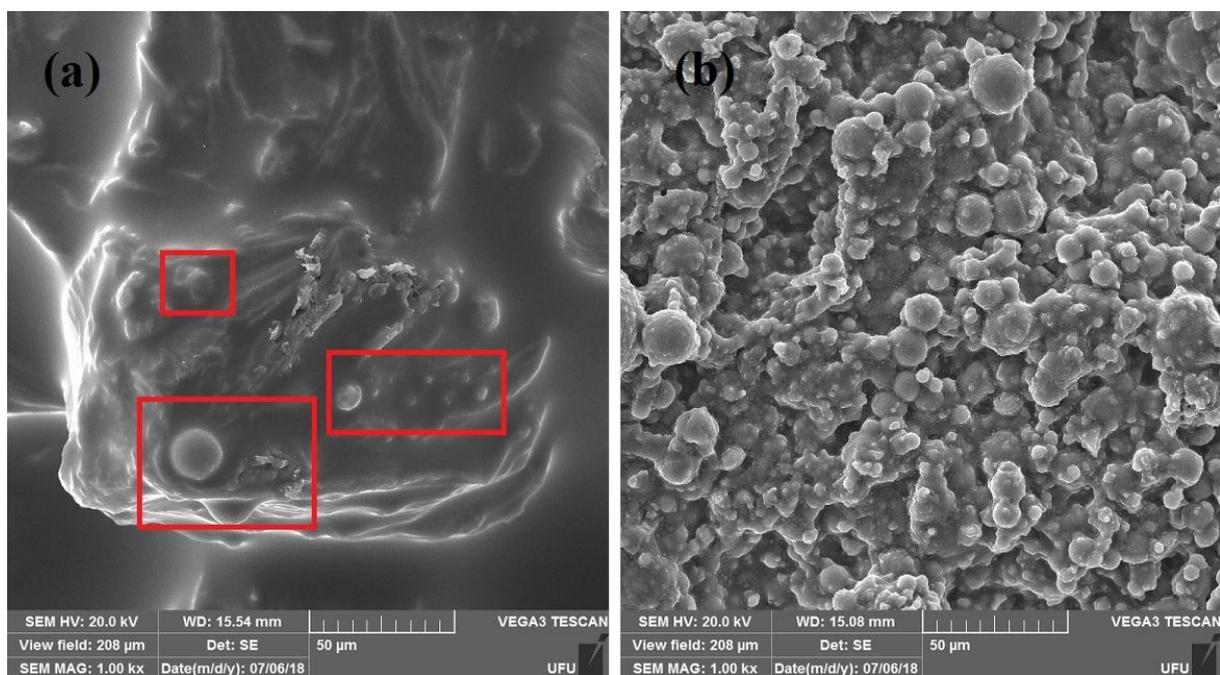
Figura 32 - Micrografias para o material $MHSO_3$, com zoom de 100x (a), 500x (b), 1000x (c) e 5000x (d).



Fonte: do autor.

Os materiais que contém AgNPs também apresentam a peculiaridade de possuir “grãos” esféricos nas áreas rugosas do material, como exposto na Figura 33:

Figura 33 - Micrografias dos polímeros MSHAgNP (a) e MHSO₃AgNP (b). Destaque na micrografia (a) para o aparecimento de “grãos” esféricos presentes, também, no material funcionalizado com tiol.



Fonte: do autor.

Estes grãos podem ser indicativo da fixação das nanopartículas nos grupos funcionais, tornando-os mais aparentes e, possivelmente, disponíveis para adsorção dos íons mercúrio em solução.

5.8 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO PARA ÍONS MERCÚRIO

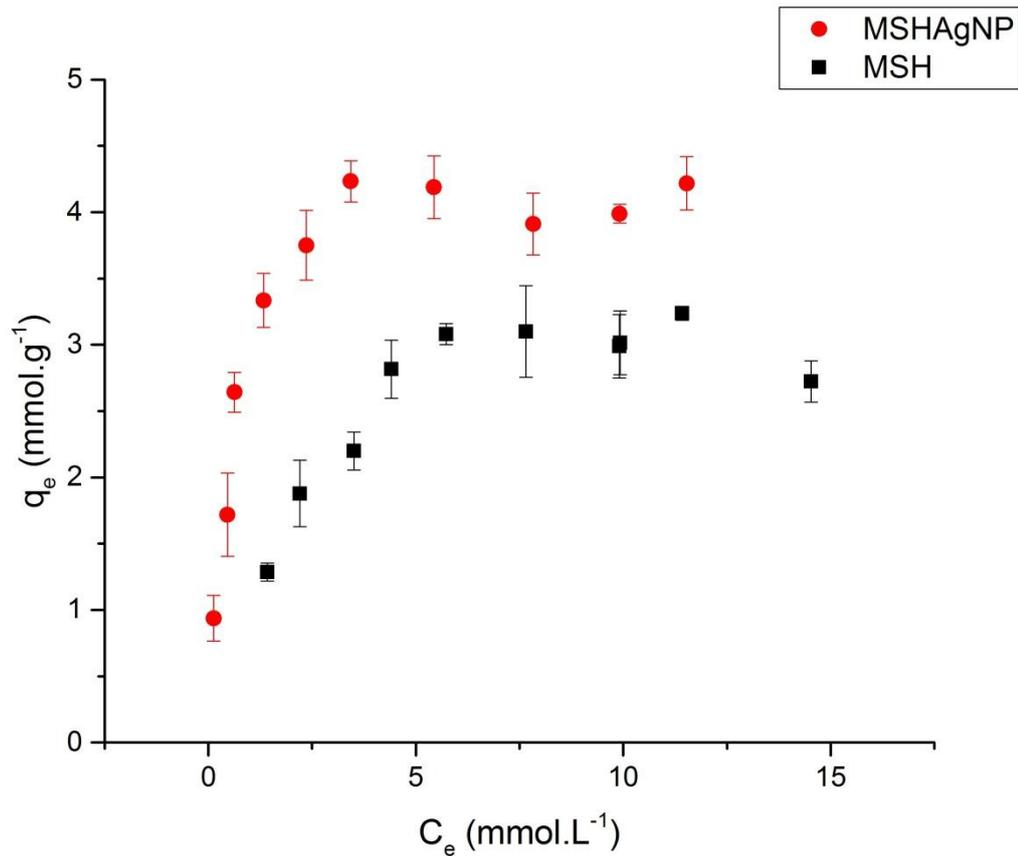
Ambos os polímeros sintetizados com grupos funcionais tiol e sulfônicos deste trabalho foram estudados para a adsorção de íons mercúrio.

Nas isotermas, utilizou-se os polímeros MSH, MSHAgNP, MHSO₃ e MHSO₃AgNP. Estes foram macerados no intuito de aumentar sua superfície de contato, facilitando a adsorção dos íons mercúrio nas soluções.

A Figura 34 apresenta a isoterma de adsorção para os polímeros MSH e MSHAgNP. O material contendo nanopartículas de prata apresenta maior adsorção para íons mercúrio em solução aquosa. Este resultado provavelmente decorre da maior capacidade de atração eletrostática gerada pela adição das nanopartículas (DASTAFKAN, KHAJEHM,

GHAFFARI-MOGHADDAM, 2015), além da maior afinidade de complexação, apontada na definição de Pearson (NAM et. Al, 2003).

Figura 34 - Isoterma de adsorção de íons mercúrio em solução pelos materiais MSH e MSHAgNP.

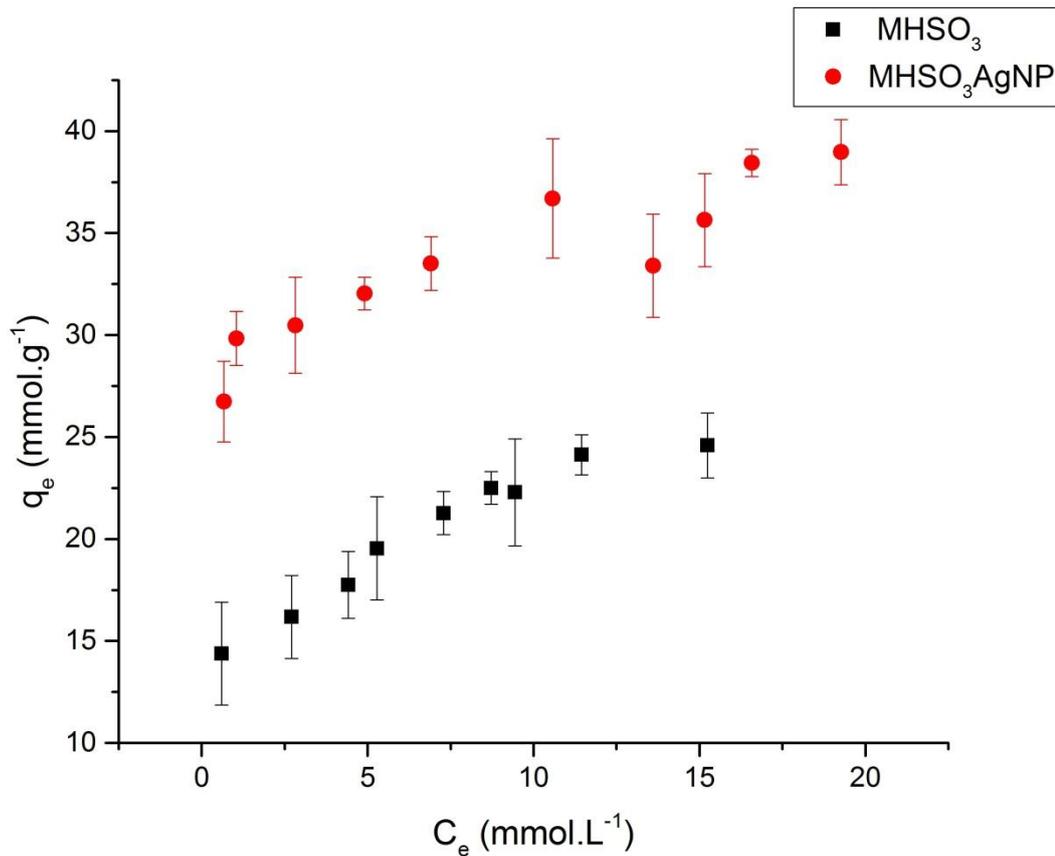


Fonte: do autor.

Pelas isotermas de adsorção dos materiais MSH e MSHAgNP, tem-se que os q_e obtidos foram de 3,10 mmol.g⁻¹ e 4,22 mmol.g⁻¹, respectivamente.

As isotermas de adsorção para os materiais MHSO₃ e MHSO₃AgNP são exibidos na Figura 35.

Figura 35 - Isoterma de adsorção de íons mercúrio em solução pelos materiais MHSO_3 e MHSO_3AgNP .



Fonte: do autor.

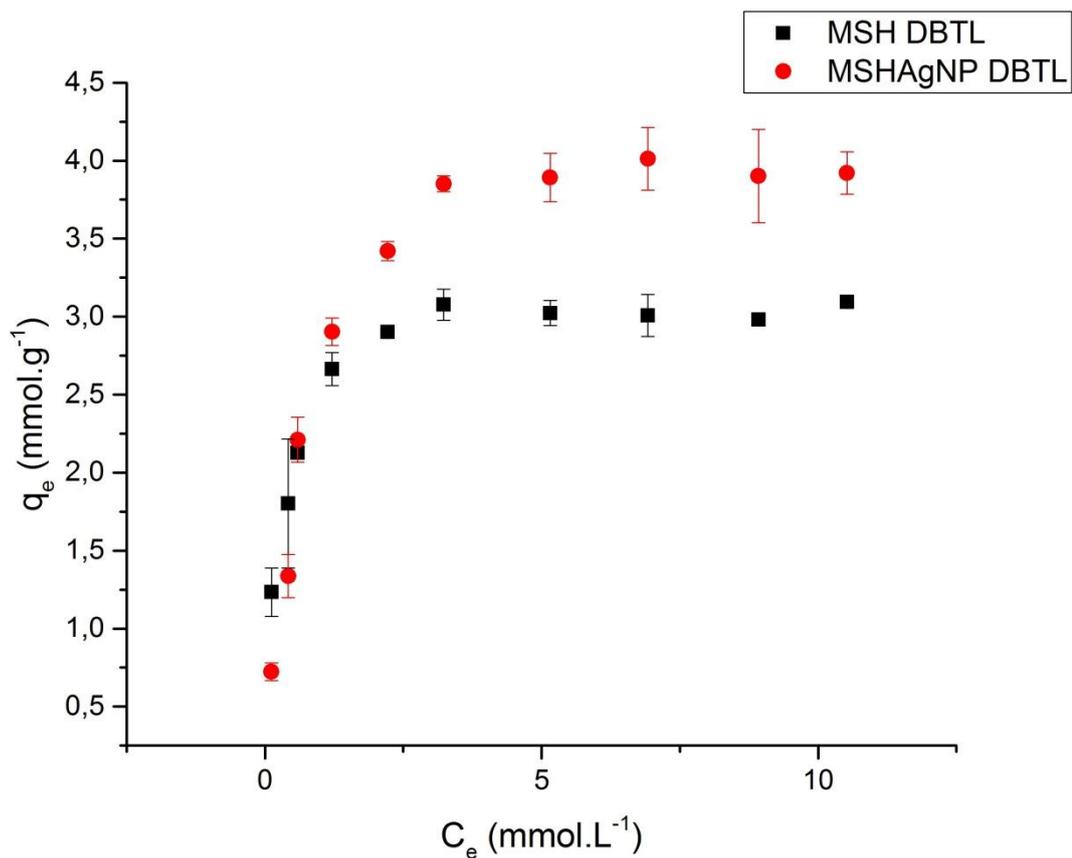
Comparando-se os resultados obtidos, apresentados nas Figuras 34 e 35, é perceptível a maior capacidade de adsorção de íons mercúrio dos materiais sulfonados em relação aos materiais tiólicos. Essa diferença provavelmente ocorre dada a carga negativa estabilizada pelo efeito de ressonância ocorrente em seus três átomos de oxigênio, o que o torna um sítio básico para adsorção de cátions (SILVA, 2012).

Também é válido ressaltar que as variações de rugosidade nas superfícies dos materiais tem impacto direto na adsorção dos íons mercúrio em solução. Este aumento de rugosidade torna os sítios de adsorção dos materiais mais disponíveis, aumentando a área de contato entre o adsorbato-adsorvente (FOO, HAMEED, 2010).

Os materiais sulfonados MHSO₃ e MHSO₃AgNP demonstraram, respectivamente, q_e para íons mercúrio de 24,59 mmol.g⁻¹ e 38,96 mmol.g⁻¹.

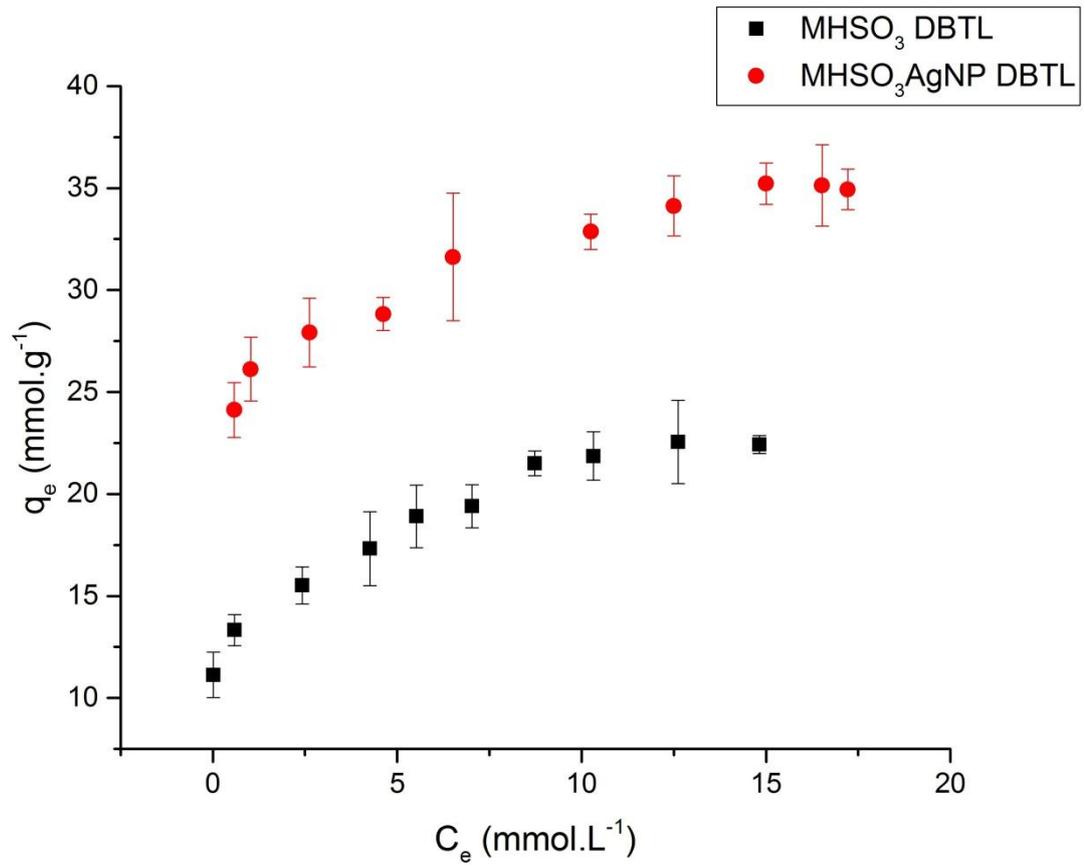
Os materiais catalisados por DBTL apresentam comportamento similar aos apresentados anteriormente, ocorrendo aumento de adsorção por parte da funcionalização sulfônica em relação à tiólica, intensificada pela adição de AgNPs. As Figuras 36 e 37 apresentam as isotermas de adsorção de íons mercúrio para os materiais catalisados por dibutil dilaurato de estanho.

Figura 36 - Isoterma de adsorção de íons mercúrio em solução pelos materiais MSH e MSHAgNP catalisados por DBTL.



Fonte: do autor.

Figura 37 - Isoterma de adsorção de íons mercúrio em solução pelos materiais MHSO_3 e MHSO_3AgNP catalisados por DBTL.



Fonte: do autor.

Como resultado para as isotermas de adsorção dos materiais catalisados por DBLT, MSH possui $q_e = 3,09 \text{ mmol.g}^{-1}$, MSHAgNP $4,01 \text{ mmol.g}^{-1}$, MHSO_3 $22,55 \text{ mmol.g}^{-1}$ e MHSO_3AgNP $q_e = 35,21 \text{ mmol.g}^{-1}$.

Os q_e s de cada material e sua característica de superfície é apresentada na Tabela 6:

Tabela 6 - Valores obtidos de q_e e tipo de superfície para os materiais estudados.

Catalisador	Material	q_e (mmol.g ⁻¹)	Superfície
	MSH	3,10	Lisa
Dibutildiacetato de estanho	MSHAgNP	4,22	Pouco rugosa
	MHSO3	24,59	Rugosa
	MHSO3AgNP	38,96	Muito rugosa
	MSH	3,09	*
Dibutildilaurato de estanho	MSHAgNP	4,01	*
	MHSO3	22,55	*
	MHSO3AgNP	35,21	*

*Imagens de MEV não disponíveis.

Fonte: do autor.

A Tabela 7 apresenta os valores de q_e para adsorção de íons mercúrios por outros materiais, contendo ou não PDMS e similares em sua estrutura, encontrados na literatura:

Tabela 7 - Comparação dos valores obtidos na adsorção de íons mercúrio em solução aquosa para o material sintetizado neste trabalho e demais materiais encontrados na literatura.

Material	q_e (mg.g ⁻¹)	Referência
Sílica mesoporosa funcionalizada com tiol revestida por Fe ₃ O	208,00	(HAKAMI, ZHANG, BANKS 2012)
Ditiocarbamato-sílica	80,00	(Bai <i>et al.</i> 2011)
Micropartículas de sílica funcionalizadas com MPTMS	27,60	(YU <i>et al.</i> , 2012)
Perlita expandida	8,46	(GHASSABZADEH <i>et al.</i> , 2010)
Sílica microesférica funcionalizada com tiol	0,29	(BIBBY, MERCIER, 2002)
Matriz de PDMS funcionalizada com nanopartículas de prata	7, 81	Este trabalho

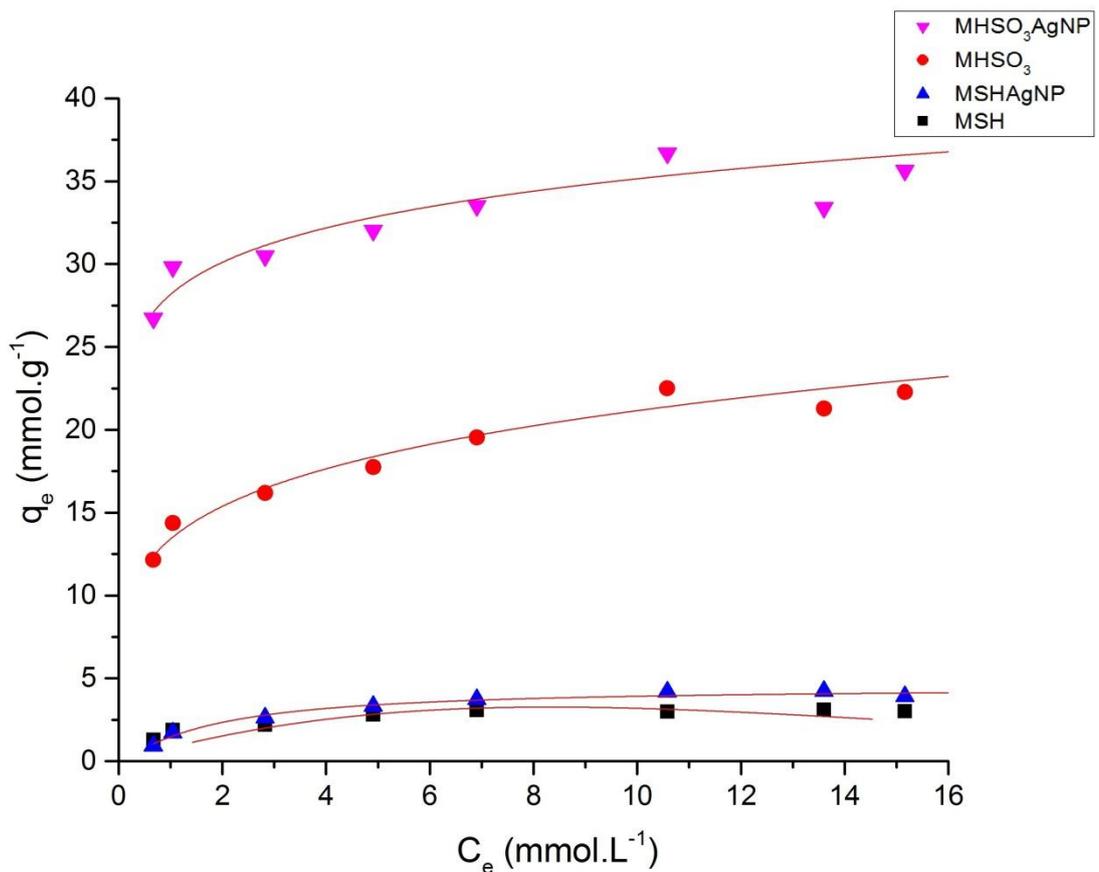
Fonte: do autor.

Em comparação, observa-se adsorção de íons mercúrio semelhante ao de materiais de sílica que apresentam porosidade e área superficial muito superiores ao material sintetizado neste trabalho, demonstrando a capacidade adsortiva da rede polimérica funcionalizada.

5.9 APLICAÇÃO DOS MODELOS DE LANGMUIR, FREUNDLICH E SIPS

A Figura 38 apresenta a aplicação dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para as isotermas de adsorção, obtidas na seção 5.8, para os materiais tiólicos e sulfonados, em que o modelo de maior coeficiente de correlação é exibido. A Tabela 6 apresenta os coeficientes de correlação para cada modelo aplicado.

Figura 38 - Modelagem de adsorção de maior coeficiente de correlação para os materiais MSH, MSHAgNP, MHSO₃ e MHSO₃AgNP catalisados por dibutil diacetato de estanho.



Fonte: do autor.

Tabela 6 - Coeficientes de correlação obtidos na aplicação dos modelos de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips para as isotermas de adsorção dos materiais MSH, MSHAgNP, MHSO₃ e MHSO₃AgNP catalisados por dibutil diacetato de estanho.

Modelo	Coeficiente de correlação			
	MSH	MSHAgNP	MHSO ₃	MHSO ₃ AgNP
Langmuir	0,91229	0,84315	-	-
Freundlich	-	0,87679	0,96337	0,84629
Sips	-	0,97578	-	-

Fonte: do autor.

A adsorção de íons mercúrio para o material MSH é mais aproximada do modelo de Langmuir, visto que ambos os modelos de Freundlich e Sips não descrevem adequadamente essa adsorção. Deste modo, infere-se que neste material existem poucos ou nenhum sítio de adsorção para o metal (LIU, LIU, 2008). Este resultado é esperado como visto nas micrografias eletrônicas já apresentadas na seção anterior. A baixa área superficial e ausência de um grupo funcional forte para a adsorção concentrada em sítios gera uma monocamada adsorptiva na superfície do material, o que também infere em uma adsorção de íons mercúrio em menor quantidade.

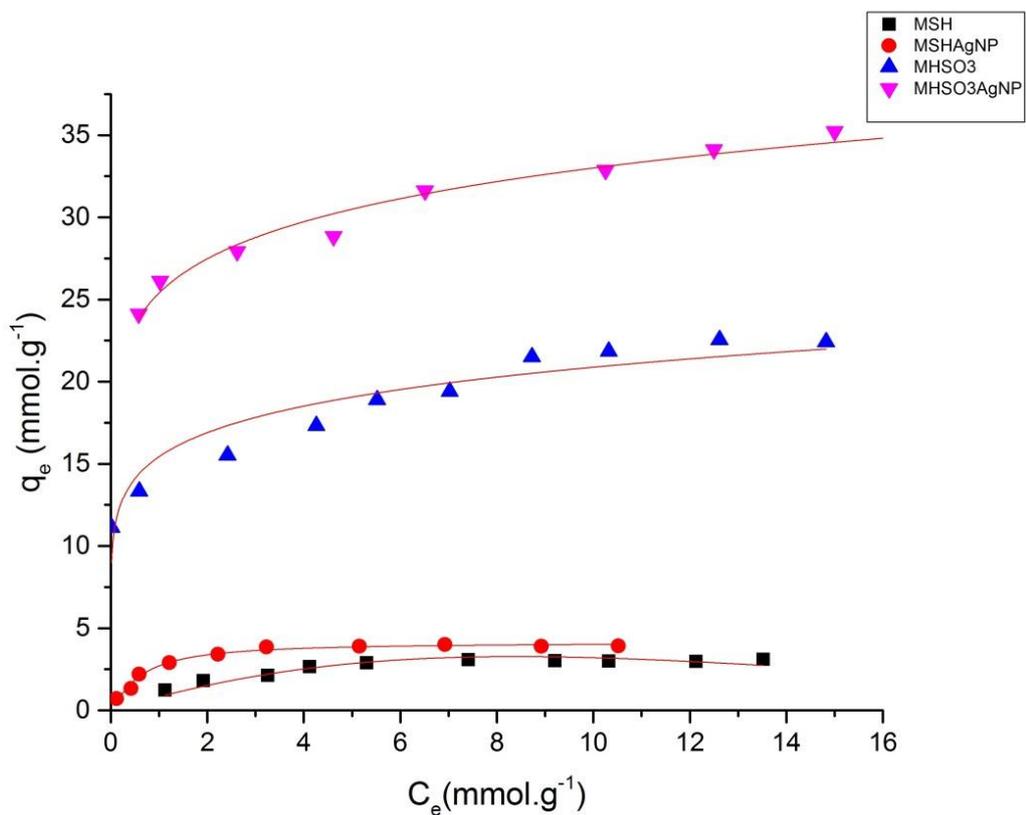
Este modelo de adsorção já não ocorre para o material MSHAgNP, visto que este melhor se aproxima ao modelo de Sips. Este conclui que em menores concentrações de adsorbato a adsorção se dá similar ao modelo de Freundlich, porém em concentrações mais elevadas o resultado é a formação de uma monocamada, como descrita por Langmuir (GUILARDUCI et al., 2006). Dado o aumento de rugosidade, resultado da inserção das nanopartículas de prata, o material passa a possuir uma maior área de contato, além de contar com forças eletrostáticas aumentadas, possibilitando em menores concentrações de íons mercúrio a adsorção majoritariamente nesses sítios. Porém, ao elevar-se a concentração de íons mercúrio, esses sítios não são capazes de reter concentrações muito mais elevadas de adsorbato, se comparados ao restante da superfície do material, o que leva a formação aproximada de uma monocamada.

Já os materiais sulfonados apresentam adsorções que tendem ao modelo de Freundlich. Aqui, indica-se que o material apresenta a adsorção de íons mercúrio em multi camadas, onde os sítios de maior energia de superfície são primariamente ocupados, até que ocorra sua saturação (FOO, HAMEED, 2010). Este resultado é justificado pelo fato de que o grupo funcional $\sim\text{SO}_3\text{H}$ apresenta energia eletrostática bem elevada se comparada ao grupo

~SH, além de apresentar maior área superficial. Ambas características são reforçadas pela adição de nanopartículas nesses grupos. Assim, a adsorção dos íons mercúrio em solução se dá primariamente e em maior concentração nesses grupos dispostos na superfície do material, formando multicamadas até que estes grupos estejam saturados e demais sítios de adsorção possam então ser ocupadas.

A Figura 39 apresenta a aplicação dos modelos de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips para os materiais preparados pela catálise com DBTL. A Tabela 7 apresenta os coeficientes de correlação para cada modelo aplicado.

Figura 39 - Aplicação do modelo de adsorção de maior coeficiente de correlação para os materiais MSH, MSHAgNP, MHSO₃ e MHSO₃AgNP catalisados por dibutilacetato de estanho.



Fonte: do autor.

Tabela 7 - Coeficientes de correlação obtidos na aplicação dos modelos de adsorção de Langmuir, Freundlich e Sips para as isotermas de adsorção dos materiais MSH, MSHAgNP, MHSO_3 e MHSO_3AgNP catalisados por DBTL.

Modelo	Coeficiente de correlação			
	MSH	MSHAgNP	MHSO3	MHSO3AgNP
Langmuir	0,86255	0,28362	-	-
Freundlich	-	0,83375	0,88821	0,97512
Sips	-	0,97865	-	-

Fonte: do autor.

Assim, fica evidente que a troca de catalisador não gerou alterações significativas nos processos de adsorção para cada material, inferindo que as diferenças de reticulação não impedem a funcionalização nem a inserção de nanopartículas nestes grupos funcionais, para cada material.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho evidenciou-se a possibilidade de síntese de redes poliméricas de PDMS funcionalizadas, tanto com grupos tiol quanto com grupos sulfônicos, contendo nanopartículas de prata, sendo possível realizar a catálise das sínteses desses materiais utilizando-se de dibutilacetato de estanho e dibutil dilaurato de estanho sem mudanças significativas para os objetivos propostos neste trabalho.

As caracterizações realizadas por técnicas termogravimétricas mostraram um aumento de estabilidade térmica no processo de adição de nanopartículas de prata em sua estrutura, por parte dos polímeros MSH e MHSO_3 , além de uma maior reticulação nos materiais catalisados por DBLT. A morfologia obtida permite inferir que a adição de AgNPs gera um aumento de superfície de contato para ambos os materiais preparados devido a um aumento de rugosidade.

As comparações de capacidade adsorptiva entre os materiais MSH e MHSO_3 mostraram que o material sulfonado apresentou maior adsorção. As adsorções não podem ser descritas com exatidão através dos modelos de Langmuir, Sips e Freundlich, mas para os materiais MSH, MSHAgNP e MHSO_3 (contendo ou não AgNPs) aproximam-se desses modelos, respectivamente.

Portanto, concluí-se que a adição de AgNPs às redes poliméricas funcionalizadas, catalisadas tanto por dibutil diacetato de estanho quanto por dibutil dilaurato de estanho, apresenta potencial para a aplicação como um material adsorvente para íons mercúrio em solução aquosa, sendo que os materiais contendo grupo funcional sulfônico demonstraram-se mais eficientes.

REFERÊNCIAS

- BAI, L. et al. Synthesis of a novel silica-supported dithiocarbamate adsorbent and its properties for the removal of heavy metal ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 195, p. 261-275, 2011.
- BIBBY, A.; MERCIER, L. Mercury (II) ion adsorption behavior in thiol-functionalized mesoporous silica microspheres. **Chemical Materials**, v. 14, p. 1591-1597, 2002.
- BILLINGE, S. et al. Mercury binding sites in thiol-functionalized mesostructured silica. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 23, p. 8492-8498, 2005.
- BOSQ, N. et al. Melt and glass crystallization of PDMS and PDMS silica nanocomposites. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n. 17, p. 7830-7840, 2014.
- BOWMAN, C. N.; HOYLE, C. E.; Thiol-ene chemistry. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 49, n. 9, p. 1540-1573.
- BROCHIER SALON, M. et al. Kinetics of hydrolysis and self condensation reactions of silanes by NMR spectroscopy. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 312, n. 2-3, p. 83-91, 2008.
- BRUST, M. et al. Synthesis and reactions of functionalised gold nanoparticles. **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, p. 1655-1656, 1995.
- CARMINA, R.; COUTO, S. Intoxicação mercurial: resultados preliminares em duas áreas garimpeiras - PA (*). **Cadernos de Saúde Pública** 4, p. 301-315, 1988.
- DASTAFKAN, K.; KHAJEH, M.; GHAFFARI-MOGHADDAM, M. Trends in analytical chemistry silver nanoparticles for separation and preconcentration processes. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 64, p. 118-126, 2015.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2-10, 2010.
- GHASSABZADEH, H. et al. Adsorption of Ag, Cu and Hg from aqueous solutions using expanded perlite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1-3, p. 950-955, 2010.

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

HAKAMI, O.; ZHANG, Y.; BANKS, C. J. Thiol functionalised mesoporous silica-coated magnetite nanoparticles for high efficiency removal and recovery of Hg from water. **Water Research**, v. 46, n. 12, p. 3913-3922, 2012.

HEMMILÄ, S. et al. Rapid, simple, and cost-effective treatments to achieve long-term hydrophilic PDMS Surfaces. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 24, p. 9864–9875, 2012.

IBRAHIM, W. A. W. et al. Preparation and characterization of a new sol–gel hybrid based tetraethoxysilane-polydimethylsiloxane as a stir bar extraction sorbent materials. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 58, p. 602–611, 2011.

KIM, G. D. et al. Synthesis and Applications of TEOS PDMS Hybrid Material by the Sol-Gel Process. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 13, p. 361–372, 1999.

KLONOS, P.; KYRITSIS, A.; PISSIS, P.; Interfacial dynamics of polydimethylsiloxane adsorbed on fumed metal oxide particles of a wide range of specific surface area. **Polymer**, v. 77, p. 10-13, 2015.

KONG, Q. et al. Adsorption of Cd^{2+} by an ion-imprinted thiol-functionalized polymer in competition with heavy metal ions and organic acids. **RSC Advances**, v. 8, n. 16, p. 8950-8960, 2018.

LEE, J. D. Química inorgânica não tão concisa. **Editora Edgard Blucher**, 5^a ed. São Paulo, p. 425-434, 1999.

LETONOFF, T. Colorimetric determination of lead by diphenylcarbazide. **Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition**, v. 13, n. 9, p. 631, 1941.

LI, Y. et al. Vibrational spectroscopic studies of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane sol-gel and its coating. **Spectrochimica Acta Part A**, v. 61, n. 13-14, p. 3032-3037, 2005.

LI, Y. H.; LEE, C. W.; GULLETT, B. K. Importance of activated carbons oxygen surface functional groups on elemental mercury adsorption. **Fuel**, v. 82, p. 451-457, 2003.

LIU, Y.; LIU, Y. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, v. 61, p. 229–242, 2008.

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

MARTINELLI, M. et. al. Materiales poliméricos funcionalizados. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 4, n. 4, p. 30-47, 2003.

MELO JR., M. A. et al. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1872–1878, 2012.

MORGANO, M. A. et al. Mercúrio total em pescado da cadeia produtiva da baixada santista, estado de São Paulo. **Revista Institucional Adolfo Lutz**, v. 66, n. 2, p. 164-171, 2007.

NASEF, M. M. et al. Removal of metal ions from aqueous solutions using crosslinked polyethylene-graft-polystyrene sulfonic acid adsorbent prepared by radiation grafting. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v. 4, n. 55, p. 421-427, 2010.

NENDZA, M. Hazard Assessment of silicone oils (Polydimethylsiloxanes, PDMS) used in antifouling-/foul-release-products in the marine environment.” **Marine Pollution Bulletin**, v. 54, n. 8, p. 1190-1196, 2007.

PAUL, U. C. et. al. Functionalized cellulose networks for efficient oil removal from oil-water emulsions. **Polymers**, v.8, n. 52, p. 1-12, 2016.

PAULA, M. S. Poly(dimethylsiloxane)(PDMS)-Schiff base, a new polymeric network and its adsorbent capability for copper ion from ethanol. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 398, p. 1-8, 2012.

PISSETTI, F. L. et al. Synthesis of poly(dimethylsiloxane) networks functionalized with imidazole or benzimidazole for copper(II) removal from water. **Journal of the Brazillian Chemical Society**, v. 26, n. 2, p. 266–272, 2015.

ROCHA, F. R. P.; TEIXEIRA, L. S. G. Estratégias para o aumento de sensibilidade em espectrofotometria UV-VIS. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 807-812, 2004.

ROZENBERG, M. S. et al. Structural and IR-spectroscopic evidence of S–H···Ph hydrogen bonding in the solid state. **New Journal of Chemistry**, v. 23, n. 9, p. 585-586, 1999

SALAZAR, C. H. et al. DBTL as neutral catalyst on TEOS/PDMS anticorrosive coating.

Journal of Sol-Gel Science Technology, v. 81, n. 2, p. 405-412, 2016.

SCHRODEN, R. C. et al. Hybrid macroporous materials for heavy metal ion adsorption. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n. 11, p. 3261-3267, 2002.

SCOTT, A.; GUPTA, R.; KULKARNI, G. U. Simple water-based synthesis of Au nanoparticle/PDMS composites for water purification and targeted drug release. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 211, n. 15, p. 1640-1647, 2010.

SHYLES, S. et al. Silica functionalised sulphonic acid groups : synthesis, characterization and catalytic activity in acetalization and acetylation reactions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 212, p. 219-228, 2004.

SILVA, F. A. B. Redes poliméricas de poli(dimetilsiloxano) funcionalizadas com grupo tiol ou sulfônico para adsorção de íons cádmio em solução etanólica. 2012, 63 folhas, Dissertação - UNIFAL/MG. Alfenas, 27 de fevereiro de 2012

SILVA, F. A. B. et al. Poly(dimethylsiloxane) and poly[vinyltrimethoxysilane-co-2-(dimethylamino)ethyl methacrylate] based cross-linked organic-inorganic hybrid adsorbent for copper(II) removal from aqueous solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 12, p. 2181–2191, 2016.

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.

SOLOMON, S. D. et al. Synthesis and study of silver nanoparticles. **Journal of Chemical Education**, v. 84, n. 2, p. 322, 2007.

SOUZA, P. P.; SILVA, G. G.; AMARAL, L. O. F. O cotidiano é meio amorfo: transição vítrea - uma abordagem para o Ensino Médio. **Química Nova na Escola**, v. 20, p. 21-15, 2004.

STECKLING, N. et al. Global burden of disease of mercury used in artisanal small-scale gold mining. **Annals of Global Health**, p. 1-14, 2017.

SUN, Y.; XIA, Y. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. **Science**, v. 2176, n. 2002, p. 2176–2179, 2014.

YE, B. et al. Evaluation of mercury exposure level , clinical diagnosis and treatment for mercury intoxication. **Annals of Occupational and Environmental Medicine**, v. 28, n. 5, p. 1–8, 2016.

YU, Y.; ADDAIN-MENSAH, J.; LOSIC, D. Functionalized diatom silica microparticles for removal of mercury ions. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 13, p. 1-12, 2012.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.

ZHAI, Y. et al. Solid phase extraction and preconcentration of trace mercury(II) from aqueous solution using magnetic nanoparticles doped with 1,5-diphenylcarbazide. **Microchimica Acta**, v. 169, n. 3, p. 353-360, 2010.

ZHANG, J.; CHEN, Y.; BROOK, M. A. Facile functionalization of PDMS elastomer surfaces using thiol-ene click chemistry. **Langmuir**, v. 29, n. 40, p. 12432-12442, 2013.

ZHANG, X. et al. Hydrogels prepared from polysiloxane chains by end linking them with trifunctional silanes containing hydrophilic groups. **Polymer**, v. 50, n. 23, p. 5414-5421, 2009.