

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

FÁBIO ANTÔNIO BELINELLI SILVA

**REDES POLIMÉRICAS DE POLI(DIMETILSILOXANO)
FUNCIONALIZADAS COM GRUPO TIOL OU SULFÔNICO
PARA ADSORÇÃO DE ÍONS CÁDMIO EM SOLUÇÃO
ETANÓLICA.**

Alfenas/MG

2012

FÁBIO ANTÔNIO BELINELLI SILVA

**REDES POLIMÉRICAS DE POLI(DIMETILSILOXANO)
FUNCIONALIZADAS COM GRUPO TIOL OU SULFÔNICO
PARA ADSORÇÃO DE ÍONS CÁDMIO EM SOLUÇÃO
ETANÓLICA.**

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. Área de concentração: Química Inorgânica. Orientador: Fábio Luiz Pissetti.

Alfenas/MG

2012

Silva, Fábio Antônio Belinelli.

Redes poliméricas de poli(dimetilsiloxano) funcionalizadas com grupo tiol ou sulfônico para adsorção de íons cádmio em solução etanólica / Fábio Antônio Belinelli Silva. - 2012.

61 f. -

Orientador: Fábio Luiz Pissetti

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2012.

Bibliografia.

1. Silicones. 2. Compostos de Sulfidrina. 3. Ácidos Sulfônicos. 4. Adsorção. I. Pissetti, Fábio Luiz. II. Título.

CDD: 546

FÁBIO ANTÔNIO BELINELLI SILVA

**REDES POLIMÉRICAS DE POLI(DIMETILSILOXANO)
FUNCIONALIZADAS COM GRUPO TIOL OU SULFÔNICO
PARA ADSORÇÃO DE ÍONS CÁDMIO EM SOLUÇÃO
ETANÓLICA.**

A banca examinadora abaixo-assinada aprova a 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. Área de concentração: Química Inorgânica.

Aprovado em 27 de fevereiro de 2012.

Fábio Luiz Pissetti – UNIFAL-MG

Inez Valéria Pagotto Yoshida – UNICAMP

Fábio Herbst Florenzano – UNIFAL-MG

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti pela orientação, atenção e exemplo.

Aos companheiros de laboratório e aulas: Ariadne, Camila, Iara, João Luiz e Talita. E aos colegas do grupo de pesquisa: Mariana, Ana, Ricardo, Gabriela, Pedro e Aline.

A meus pais, Antônio e Marcilene, pelo carinho, apoio e incentivo.

A Deus pelo dom da vida, força e amparo. A Nossa Senhora pela sua fiel intercessão. A PUCA pelo crescimento espiritual.

A CAPES pela bolsa concedida e apoio financeiro.

A todos que de alguma forma colaboraram para este trabalho.

RESUMO

Foram preparadas redes poliméricas com propriedades elastoméricas de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) funcionalizadas com os grupos tiol ou sulfônico. Os materiais preparados foram caracterizados por Espectroscopia na região do Infravermelho (IV), Análise Termogravimétrica (TG), Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Difração de Raios X (DRX) e Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{29}Si (RMN). Os resultados destas análises sugerem que os materiais foram funcionalizados com os grupos citados e que são constituídas de segmentos lineares de PDMS reticulados por nós silsesquioxanos que contém silícios do tipo T^3 e/ou T^2 . As redes poliméricas se apresentam no estado amorfo e com alta estabilidade térmica em atmosfera inerte. A potencialidade dos materiais como adsorventes de íons metálicos de soluções etanólicas foram avaliadas obtendo-se isotermas de adsorção para o íon Cd^{2+} . O material com o grupo ácido sulfônico apresentou maior eficiência em reter este metal quando comparado com os materiais contendo o grupo tiol. A quantidade total de cádmio adsorvido foi de 0,89 mmol g^{-1} e 0,33 mmol g^{-1} , respectivamente. Pelo estudo da linearização dos dados das isotermas, o modelo que melhor representa a interação adsorvente-adsorvato para os materiais preparados é o descrito por Langmuir.

PALAVRAS-CHAVE: Silicones. Compostos de Sulfidril. Ácidos Sulfônicos. Adsorção.

ABSTRACT

Poly (dimethylsiloxane) (PDMS) networks functionalized with thiol or sulfonic groups have been prepared. The materials were characterized by Infrared Spectroscopy (IR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-Ray Diffraction (XRD) and ^{13}C / ^{29}Si Nuclear Magnetic Resonance (NMR). The results suggest that the materials were functionalized with above cited groups and the networks are constituted of linear segments of PDMS crosslinked by nodes of silsesquioxanes which contains T^3 and/or T^2 silicon types. The polymeric networks are in an amorphous state and with high thermal stability, when in an inert atmosphere. The potential of the materials to act as adsorbents for metal ions from ethanol solutions were studied by obtaining adsorption isotherms for Cd^{2+} ion. The material functionalized with the sulfonic group was the most efficient when compared to the thiol group. The total amount of cadmium adsorbed was 0.89 mmol g^{-1} and 0.33 mmol g^{-1} , respectively. Evaluation of the linearized isotherms data shows that the model which better represents the interaction between the adsorbate-adsorbent for the prepared materials is the described by Langmuir.

KEYWORDS: Silicones. Sulfhydryl Compounds. Sulfonic Acids. Adsorption.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	Poli(dimetilsiloxano) (PDMS)	11
1.2	Tetraetilortossilicato (TEOS)	15
1.3	Grupo funcional tiol e sulfônico	16
2	OBJETIVOS	18
3	EXPERIMENTAL	19
3.1	Preparação das redes de PDMS	19
3.2	Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)	21
3.3	Termogravimetria (TG)	21
3.4	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	21
3.5	Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{29}Si (RMN)	21
3.6	Difração de Raios X (DRX)	22
3.7	Adsorção de metais	22
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
4.1	Preparação das redes de PDMS	24
4.2	Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)	29
4.3	Termogravimetria (TG)	33
4.4	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	38
4.5	Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{29}Si (RMN)	40
4.6	Difração de Raios X (DRX)	46
4.7	Adsorção de metais	47
5	CONCLUSÃO	56
	REFERÊNCIAS	57

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	- Representação da estrutura molecular do poli(dimetilsiloxano) (PDMS).....	11
Figura 2	- Representação da estrutura molecular e propriedades importantes do poli(dimetilsiloxano) (PDMS) e do poliisobuteno (PIB).....	12
Figura 3	- Representação da reação de hidrólise de uma molécula tetrafuncional contendo funções alcóxido.....	13
Figura 4	- Representação da reação de condensação entre o PDMS e uma molécula tetrafuncional hidrolisada ou não.	14
Figura 5	- Representação da estrutura molecular de TEOS.....	15
Figura 6	- Representação da estrutura molecular do 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.....	16
Figura 7	- Representação da ressonância na estrutura do grupo sulfônico.	17
Figura 8	- Representação da reação de obtenção do grupo sulfônico a partir da oxidação do tiol.	17
Figura 9	- Proporção reacional para PS1, PS2 e PS3.....	19
Figura 10	- Proporção reacional para PST1, PST2 e PST3.	20
Figura 11	- Representação de reações de reticulação de PS1, PS2 e PS3.....	25
Figura 12	- Representação de reações de reticulação de PST1, PST2 e PST3. ...	26
Figura 13	- Ilustração da estrutura idealizada dos materiais de PDMS funcionalizados.	27
Figura 14	- Fotografias dos materiais de PDMS funcionalizados com o grupo tiol: A) PS1; B) PST1; C) PS2; D) PST2; E) PS3 e F) PST3.....	28
Figura 15	- Espectros na região do infravermelho para PS1, PS2 e PS3.	30
Figura 16	- Espectros na região do infravermelho para PST1, PST2 e PST3.....	30
Figura 17	- Espectros na região do infravermelho para PT e PCI.	31
Figura 18	- Espectros de infravermelho para PSO e PS2.	32
Figura 19	- Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para PT.....	34
Figura 20	- Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para PCI.	35

Figura 21 - Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para PS3.	36
Figura 22 - Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para PST3.	36
Figura 23 - Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para PSO.....	37
Figura 24 - Calorimetria Diferencial de Varredura para PST3 e PS3.	39
Figura 25 - Calorimetria Diferencial de Varredura para PSO.	39
Figura 26 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C para PT.....	40
Figura 27 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C para PCI.....	41
Figura 28 - Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C para PS1, PS2 e PS3	42
Figura 29 - Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C para PST1, PST2 e PST3	42
Figura 30 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C para PSO.....	43
Figura 31 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si para PCI.....	44
Figura 32 - Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si para PST3 e PS3.....	45
Figura 33 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si para PSO.	45
Figura 34 - Difractogramas de raios-X para PST1, PST2 e PST3.	47
Figura 35 - Isotermas de adsorção de íons cádmio, em solução etanólica, para os materiais: (◇) PT; (■) PCI; (▼) PS3; (►) PST3 e (●) PSO.....	48
Figura 36 - Forma linearizada da isoterma de adsorção de CdCl_2 em PT, aplicando o Modelo de Langmuir.....	50
Figura 37 - Forma linearizada da isoterma de adsorção de CdCl_2 em PT, aplicando o Modelo de Freundlich.....	50
Figura 38 - Forma linearizada da isoterma de adsorção de CdCl_2 em PCI, aplicando o Modelo de Langmuir.	51
Figura 39 - Forma linearizada da isoterma de adsorção de CdCl_2 em PCI, aplicando o Modelo de Freundlich.	51
Figura 40 - Forma linearizada da isoterma de adsorção de CdCl_2 em PS3, aplicando o Modelo de Langmuir.	52
Figura 41 - Forma linearizada da isoterma de adsorção de CdCl_2 em PS3, aplicando o Modelo de Freundlich.	52

Figura 42 - Forma linearizada da isoterma de adsorção de CdCl_2 em PST3, aplicando o Modelo de Langmuir.	53
Figura 43 - Forma linearizada da isoterma de adsorção de CdCl_2 em PST3, aplicando o Modelo de Freundlich.	53
Figura 44 - Forma linearizada da isoterma de adsorção de CdCl_2 em PSO, aplicando o Modelo de Langmuir.	54
Figura 45 - Forma linearizada da isoterma de adsorção de CdCl_2 em PSO, aplicando o Modelo de Freundlich.	54

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 - Principais atribuições de bandas observadas nos espectros na região do infravermelho das redes poliméricas preparadas.....32
- Tabela 2 - Atribuições de deslocamento químico referentes aos espectros de RMN de ^{13}C e ^{29}Si dos materiais estudados.....46
- Tabela 3 - Comparação dos coeficientes de correlação para os materiais estudados, aplicando os modelos de Langmuir e Freundlich.....55

1 INTRODUÇÃO

1.1 Poli(dimetilsiloxano) (PDMS)

Siliconas ou poli(organoossiloxanos) são definidos como polímeros inorgânicos sintéticos que possuem a fórmula mínima $R_n(\text{SiO}_{(4-n)})_m$, onde n varia de 1 a 3 e m é maior ou igual a 2. Tais polímeros possuem uma cadeia principal formada por ligações Si-O-Si e diferentes grupos (R) laterais orgânicos ligados pela ligação Si-C. Estes polímeros, em sua maioria, se apresentam como líquido viscoso devido à pequenas interações intermoleculares provocadas principalmente pelos grupos orgânicos presentes em sua cadeia principal (EL-NAHHAL; EL-ASHGAR, 2007; PRADO ET AL., 2000).

O mais estudado desta classe de compostos é o poli(dimetilsiloxano) (PDMS) $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$, sendo conhecido por apresentar algumas características interessantes, como alta estabilidade térmica e oxidativa, baixa reatividade biológica e química, dentre outras, além de gerar materiais com propriedades elastoméricas (ZHANG ET AL., 2009). Uma representação da estrutura molecular do PDMS é mostrada na Figura 1.

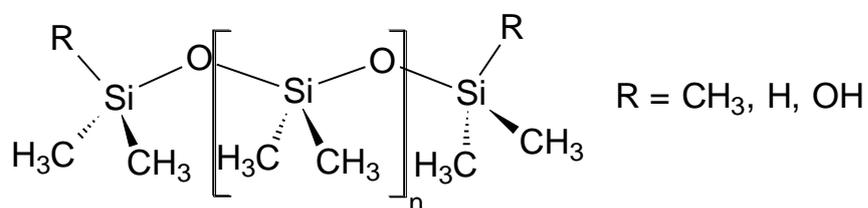


Figura 1 - Representação da estrutura molecular do poli(dimetilsiloxano) (PDMS).

Os grupos metila laterais do PDMS sofrem baixo impedimento estérico devido à alternância de átomos substituídos e não-substituídos na cadeia principal e do maior comprimento da ligação Si-O. As ligações Si-O e Si-C também apresentam baixa barreira de energia rotacional. Estas características permitem movimentos rotacionais e vibracionais com maior liberdade para as cadeias de PDMS, o que não é possível em polímeros a base de carbono. Isto faz com que as cadeias do PDMS

sejam uma das mais flexíveis conhecidas, possuindo uma temperatura de transição vítrea (T_g) de aproximadamente $-127\text{ }^\circ\text{C}$ (MARK, 2004).

As estruturas do PDMS e do poliisobuteno (PIB) são representadas comparativamente na Figura 2, assim como algumas propriedades importantes destes. Observa-se que os comprimentos das ligações Si-O e Si-C ($1,63$ e $1,90\text{ \AA}$) são significativamente mais longas do que a ligação C-C ($1,53\text{ \AA}$) e que o ângulo da ligação Si-O-Si (143°) é muito maior do que o ângulo da ligação C-C-C (109°), além disso, este ângulo de ligação do siloxano é tão flexível que pode chegar aos 180° (ZHENG; MCCARTHY, 2010).

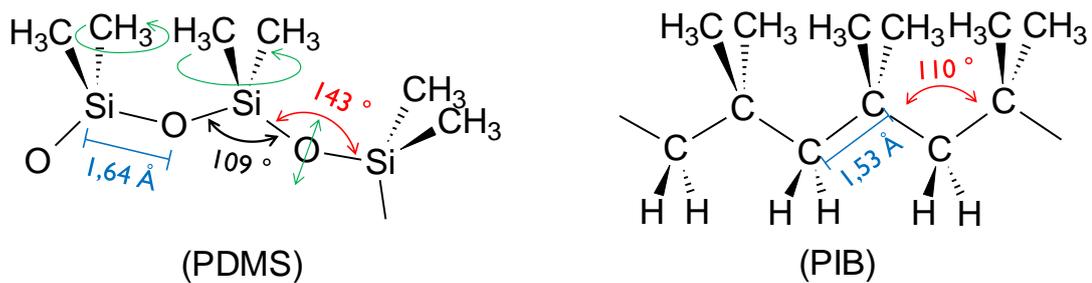


Figura 2 - Representação da estrutura molecular e propriedades importantes do poli(dimetilsiloxano) (PDMS) e do poliisobuteno (PIB).

Fonte: ZHENG; MCCARTHY (2010, p.18586).

Com relação à estabilidade térmica, em geral, os polímeros orgânicos contendo ligações C-C sofrem degradação térmica em torno de $250\text{ }^\circ\text{C}$. Enquanto que com o PDMS isso ocorre apenas numa temperatura de cerca de $350\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$, quando em atmosfera inerte. A literatura descreve que o início do processo de degradação térmica de poli(organoossiloxanos) não envolve a quebra das ligações Si-C ou C-H. Envolvem reações de troca ou redistribuição das ligações siloxano (Si-O) e/ou silanol (Si-OH) a partir do ataque nucleofílico do oxigênio ao silício (CHENG ET AL., 2011). Isto é justificado pela diferença de eletronegatividade de Pauling entre o silício (1,8) e o oxigênio (3,5) da ligação Si-O no PDMS, apresentando um caráter predominantemente iônico. Este ataque leva a rearranjos intracadeias e/ou intercadeias. Uma rápida despolimerização das cadeias de PDMS ocorre pela formação de oligômeros voláteis do tipo D₃ ((CH₃)₂SiO)₃ e D₄ ((CH₃)₂SiO)₄. Grupos silanóis (Si-OH), quando presentes, podem acelerar os processos de rearranjo, levando a uma degradação ainda mais rápida. Apesar da flexibilidade do PDMS, sua cadeia principal formada por Si-O é termodinamicamente mais forte que a com C-C,

o que gera uma estabilidade térmica maior quando comparado aos polímeros derivados de hidrocarbonetos (ZHENG; MCCARTHY, 2010).

Para preparar redes poliméricas a partir de poli(organoossiloxanos) é necessário fazer a reticulação das cadeias, usualmente conhecida como cura, formando um material sólido. Um dos principais métodos utilizados é pela reação de condensação dos grupos silanóis terminais da cadeia de PDMS, com agentes reticulantes contendo, por exemplo, funções alcóxido ou silanol, liberando ROH ou H₂O, respectivamente. Tais agentes reticulantes podem ser moléculas trifuncionais, como MeSi(OR)₃ ou tetrafuncionais, como Si(OR)₄, que em presença de umidade do ar ou da própria água sofrem uma reação de hidrólise, gerando grupos silanóis (KIM ET AL., 1999). Como exemplo, na Figura 3, esta reação é representada utilizando-se uma molécula tetrafuncional contendo funções alcóxido, liberando ROH como subproduto. Estas moléculas, hidrolisadas ou não, podem participar da condensação de cadeias de silicóna contendo grupos silanóis terminais, promovendo sua cura (WAN IBRAHIM ET AL., 2011). A Figura 4 mostra uma reação de condensação entre o PDMS e uma molécula tetrafuncional. Estas reações podem ser aceleradas por catalisadores à base de sais de alquil estanho (VANKELECOM, 2002).

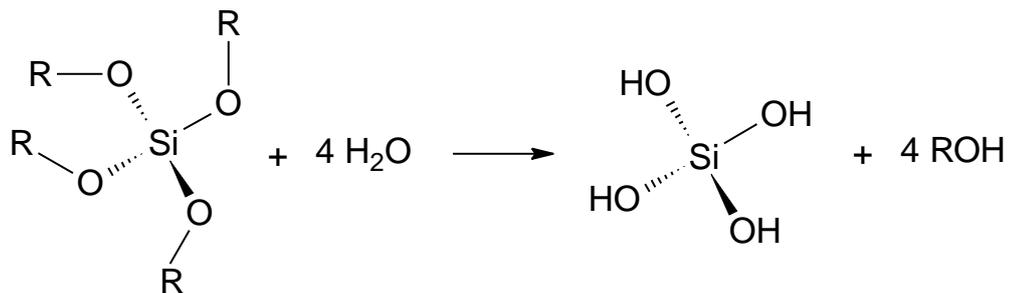


Figura 3 - Representação da reação de hidrólise de uma molécula tetrafuncional contendo funções alcóxido.

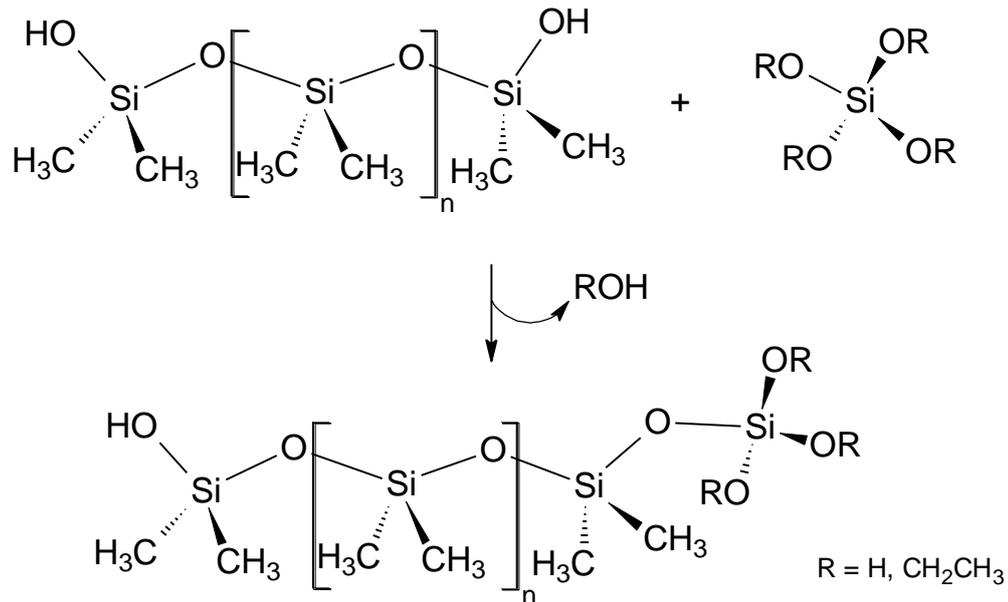


Figura 4 - Representação da reação de condensação entre o PDMS e uma molécula tetrafuncional hidrolisada ou não.

O poli(dimetilsiloxano) é utilizado nas mais diversas aplicações. Na área técnica são utilizadas em formulações de adesivos, membranas, elastômeros de alto desempenho, repelentes de água, entre outras. Na área médica, destacam-se aplicações em lentes de contatos, próteses, órgãos artificiais, liberação controlada de drogas, cateteres, entre outras. Outro exemplo seria na área da pesquisa, como biossensores (MADHAVAN ET AL., 2011; TANG; LEE, 2009).

Materiais de PDMS apresentam, em geral, características hidrofóbicas por possuírem cadeias apolares. Estes podem ser entumescidos em solventes orgânicos, como THF (tetrahidrofurano), tolueno entre outros, o que pode facilitar a remoção de metais, pelo aumento na acessibilidade de sítios ativos quando estes materiais estiverem funcionalizados.

A possibilidade de combinar as propriedades do PDMS, como boas propriedades térmicas, mecânicas e químicas, a diferentes grupos funcionais, que agiriam como sítio ativo para reter metais torna-se uma possibilidade interessante. Isto se justifica devido à política ambiental crescente de redução das quantidades de metais pesados em efluentes e em combustíveis, como, por exemplo, o etanol.

1.2 Tetraetilortossilicato (TEOS)

Em princípio, qualquer elemento metálico ou semi-metálico pode formar um alcóxido que, devido ao forte efeito de polarização da ligação oxigênio-elemento, sofre facilmente a interação com a molécula de água na reação de hidrólise.

Dentre os compostos de constituição simples, utilizados para a preparação de novos materiais via processo sol-gel, destacam-se os alcóxidos, sendo mais conhecidos os dos elementos silício, alumínio, zircônio e titânio. Os alcóxidos de silício são utilizados de maneira mais intensa e, portanto, são os mais estudados.

Os tetraortoalcóxidos são representados pela fórmula geral $\text{Si}(\text{OR})_4$. Enumerando os grupos alcóxidos mais comuns encontram-se o metóxido (OCH_3), o etóxido (OCH_2CH_3), o n-propóxido ($\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$) e o sec-butóxido ($\text{H}_3\text{C}(\text{O})\text{CHCH}_2\text{CH}_3$). Por outro lado, um dos alcóxidos mais largamente estudados é o tetraetilortossilicato, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, que é representado usualmente pela sigla TEOS (ALONGI ET AL., 2012). Sua estrutura molecular é representada na Figura 5.

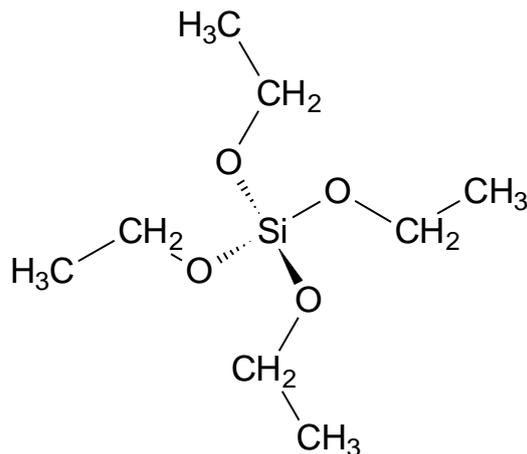


Figura 5 - Representação da estrutura molecular de TEOS.

O TEOS pode ser usado como agente reticulante de polímeros de sílica. A reação com estes polímeros pode ocorrer pelo grupos etóxidos ou pelas hidroxilas, após a adição de água. O produto secundário é o etanol ou H_2O . No ponto de reticulação ou no de rede, formam-se ligações Si-O-Si (WAN IBRAHIM ET AL., 2011). Tais reações foram ilustradas nas Figuras 3 e 4.

Os materiais obtidos a partir de uma sílica reticulada têm potencial para combinar propriedades desejadas e específicas do sistema inorgânico (térmica e mecânica) com as características do grupo funcional orgânico (RAO ET AL., 2007).

O interesse em se desenvolver uma rede polimérica ligando o TEOS ao PDMS está na obtenção de um material sólido elastomérico.

1.3 Grupo funcional tiol e sulfônico

A obtenção de materiais sólidos adsorventes cuja aplicação é mediar a separação de íons metálicos em solução tem sido cada vez maior (ARAKI ET AL., 2005; ATTA ET AL., 2012; BEE ET AL., 2011; MELLOUK ET AL., 2011; MILOSAVLJEVIC ET AL., 2011). Muitos esforços por parte de pesquisadores têm sido feitos para desenvolver materiais que tenham uma seletividade específica. Uma das estratégias bastante utilizada para aumentar a seletividade é a funcionalização de uma matriz através da incorporação de sítios ligantes à sua estrutura (SATA; YANG, 2002; YEH; CHEN, 2012; ZHAO ET AL., 2011).

O grupo tiol ou *mercaptana* pode ser descrito como um grupo funcional de grande potencialidade para ser introduzido em materiais com a finalidade de adsorver íons metálicos, especialmente os caracterizados como moles (KE ET AL., 2011; LI ET AL., 2011; ZHUANG ET AL., 2010). Isto muitas vezes é feito com o uso do 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$, representado usualmente pela sigla MPTMS ou -SH (ROSTAMIAN ET AL., 2011; ZHAI ET AL., 2011) e ilustrado na Figura 6.

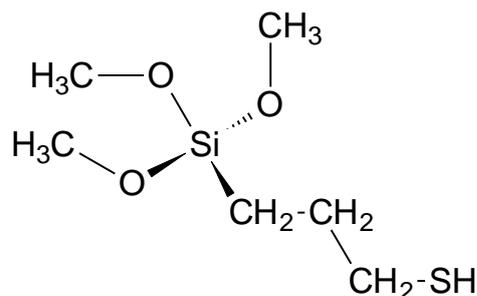


Figura 6 - Representação da estrutura molecular do 3-mercaptopropiltrimetoxissilano.

Na literatura são descritos alguns trabalhos com este grupo funcional para esta aplicação específica, onde diferentes superfícies são modificadas para se obter um material com potencial para remoção metais em solução (FERREIRA GUIMARAES ET AL., 2009; YANTASEE ET AL., 2007; YU ET AL., 2001), tais como argilas, zeólitas e sílicas. Um destes trabalhos relata a funcionalização usando argila contendo magnésio, sendo altamente eficaz para a adsorção de íons Hg^{2+} , Pb^{2+} , e Cd^{2+} , exibindo capacidades de adsorção de 603, 365 e 210 mg de metal/g de adsorvente, respectivamente (LAGADIC ET AL., 2001). Outro trabalho relata sílica mesoporosa tiol-funcionalizada, exibindo capacidades de adsorção de íons Hg^{2+} e Pb^{2+} , em sistema aquoso, de 260 e 91,5 mg/g, respectivamente (LI ET AL., 2011).

O grupo sulfônico pode ser considerado como tendo caráter de ácido forte. Isto se deve ao efeito de ressonância de sua base conjugada, estabilizando sua carga. Uma representação deste efeito é apresentada na Figura 7.

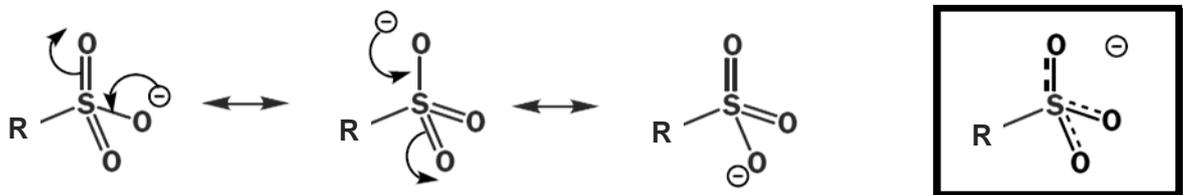


Figura 7 - Representação da ressonância na estrutura do grupo sulfônico.

Alguns trabalhos citam a possibilidade de obtenção do grupo sulfônico a partir da oxidação do tiol (SHYLESH ET AL., 2004; TSAI ET AL., 2011), assim como apresentado na Figura 8.

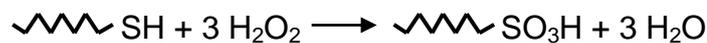


Figura 8 - Representação da reação de obtenção do grupo sulfônico a partir da oxidação do tiol.

O grupo sulfônico também apresenta potencialidade para adsorver íons metálicos em solução, geralmente incorporados a uma matriz. Poucos trabalhos são citados usando este grupo para esta finalidade (NASEF ET AL., 2010).

Desta forma, a obtenção de uma rede polimérica de sílica funcionalizada com o grupo tiol e com o sulfônico seria de interesse para alcançar maior eficiência no processo de adsorção de metais em solução.

2 OBJETIVOS

- 2.1 Preparar e caracterizar redes poliméricas de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) funcionalizadas com tiol (-SH), visando combinar as propriedades do PDMS com a capacidade de adsorção deste grupo funcional.
- 2.2 Estudar a influência da adição do agente reticulante TEOS nas propriedades das redes poliméricas obtidas.
- 2.3 Preparar e caracterizar redes de PDMS com o grupo sulfônico (-SO₃H), pela oxidação do grupo tiol.
- 2.4 Estudar os materiais preparados como adsorventes de íons cádmio em solução etanólica, visando aplicação destes na pré-concentração de metais.

3 EXPERIMENTAL

3.1 Preparação das redes de PDMS

As redes elastoméricas de PDMS modificadas com o grupo funcional tiol foram preparadas a partir do PDMS contendo silanóis terminais ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$) com $M_n \sim 2200 \text{ gmol}^{-1}$ (Dow Corning) e 3-mercaptopropiltrimetoxissilano (SH) (Aldrich). Como solvente foi utilizado tetrahidrofurano (THF) (Synth).

A preparação das redes foi realizada pela mistura reacional PDMS:SH:THF na proporção de 1:1:1, 1:0,5:1, 1:0,25:1, massa:massa:volume, sendo os materiais obtidos representados por PS3, PS2 e PS1, respectivamente. Dibutildiacetato de estanho foi usado como catalisador (3% em massa em relação a quantidade de PDMS). Esta mistura foi agitada por 30 minutos. A solução viscosa resultante foi acondicionada em placas de Petri TeflonTM e levada diretamente à estufa a 100 °C. Estes materiais foram macerados, lavados com THF e com etanol e secos no vácuo por 24 horas a 100°C. A proporção de reação para estes materiais estão representados em um fluxograma na Figura 9.

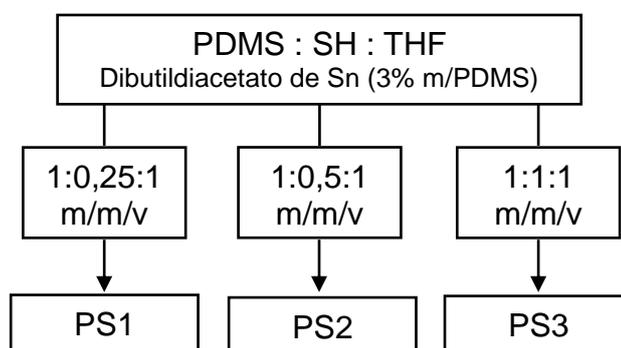


Figura 9 - Proporção reacional para PS1, PS2 e PS3.

A adição de TEOS visa estudar a influência deste nas propriedades físicas e de adsorção dos materiais obtidos. O mesmo procedimento descrito acima foi utilizado, mas com a adição de 40% em massa de TEOS em relação à quantidade de PDMS e mantendo a mesma proporção entre os demais reagentes. Estes materiais preparados foram designados como PST3, PST2 e PST1, de acordo com

a quantidade de -SH adicionados os materiais. A proporção reacional também é representada num fluxograma, este na Figura 10.

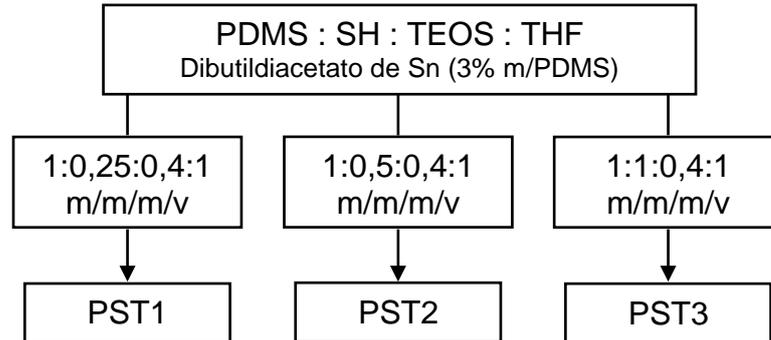


Figura 10 - Proporção reacional para PST1, PST2 e PST3.

Também foi preparado um material com a mesma constituição do PS2, mas com a adição de água oxigenada (proporção reacional entre SH:H₂O₂ de 1:10, massa:volume), visando a oxidação do grupo tiol (-SH) para obter o grupo sulfônico (-SO₃H) ligado à rede polimérica. Para este material não foi necessário aquecimento após agitação, pois já apresentava viscosidade muito superior a inicial após 10 minutos, provavelmente devido à ação catalítica do grupo sulfônico. Em seguida foi acondicionado em placa de Petri de TeflonTM. O término da reticulação demorou cerca de 2 horas. Por fim, foi macerado, lavado e seco da mesma forma como citado para os outros materiais anteriormente. Este material foi denominado PSO.

Foram preparados outros dois materiais para serem usados como referência na caracterização e aplicação das outras redes poliméricas. O material definido como PT foi preparado com a proporção reacional entre PDMS:TEOS:THF de 1:0,4:1, massa:massa:volume e o material PCI com a proporção reacional entre PDMS:CPTMS:THF de 1:0,5:1, massa:massa:volume (CPTMS é a abreviação de 3-cloropropiltrimetoxisilano). Ambos também utilizaram dibutildiacetato de estanho como catalisador (3% em massa em relação a quantidade de PDMS). Foram agitados por 10 min, vertidos em placa de Petri de TeflonTM e levados à estufa a 100°C até sua cura, o que demorou cerca de 3 horas, para ambos. Por fim, foram macerados, lavados e secos.

3.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

Os materiais obtidos foram analisados em um espectrofotômetro Shimadzu Prestige, usando pastilhas de KBr contendo entre 0,5 e 1% em massa do material estudado, com uma resolução de 4 cm^{-1} , com 20 varreduras e numa faixa de varredura de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.3 Termogravimetria (TG)

As análises de TG dos materiais foram efetuadas em um equipamento da marca TA Instruments, modelo TGA2950. As medidas foram obtidas sob um fluxo contínuo (100 mL min^{-1}) de argônio, com uma velocidade de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ numa faixa de temperatura de 25 a $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura foi realizada usando o equipamento DSC 2910, da TA Instruments em atmosfera de argônio, com temperatura inicial de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$; velocidade de resfriamento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$; velocidade de aquecimento de $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3.5 Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{29}Si (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de ^{13}C para os materiais PT, PCI e PSO, e de ^{29}Si para os materiais PCI e PSO foram obtidos usando a técnica de alto poder de desacoplamento com rotação em ângulo mágico (HPDEC) à

temperatura ambiente. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Bruker, modelo AC 300/P, operando a 59,6 MHz para ^{29}Si e 75,5 MHz para o núcleo de ^{13}C . Para o núcleo do ^{29}Si o tempo de aquisição foi de 50 ms e um ciclo de relaxamento de 20 segundos, com uma janela espectral de 15×10^3 Hz. Para ^{13}C o tempo de aquisição foi de 50 ms e um ciclo de relaxamento de 10 segundos, com uma janela espectral de 26×10^3 Hz.

A técnica de polarização cruzada com rotação em ângulo mágico (CPMAS) foi utilizada para obter os espectros de RMN de ^{13}C para os materiais PS1, PS2, PS3, PST1, PST2 e PST3, e de ^{29}Si para os materiais PS3 e PST3. Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente em um espectrômetro Bruker, modelo AC 300/P, operando a 59,6 MHz para ^{29}Si e 75,5 MHz para o núcleo de ^{13}C . Para o núcleo do ^{29}Si os parâmetros de tempo de aquisição e o ciclo de relaxamento foram os mesmos usados na técnica de alto poder de desacoplamento com rotação em ângulo mágico, com um tempo de contato de 5 ms e com uma janela espectral de 15×10^3 Hz. Para ^{13}C os parâmetros de tempo de aquisição e o ciclo de relaxamento foram os mesmos usados na técnica HPDEC também, com um tempo de contato de 3 ms e uma janela espectral de 26×10^3 Hz. O tetrametilsilano foi usado como referência externa para os deslocamentos químicos.

3.6 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas foram registrados empregando um Difrátômetro de Raios X, empregando um *scanning* contínuo de 1 a 150 graus, um passo de $0,02^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ e uma velocidade de $10^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. As medidas foram feitas à temperatura ambiente.

3.7 Adsorção de metais

O estudo da capacidade de adsorção dos materiais PT, PCI, PS3, PST3 e PSO foram realizados obtendo-se isotermas de adsorção.

As isotermas de adsorção para os materiais estudados foram obtidas imergindo-se 100 mg de cada material em 50 mL de solução etanólica do sal $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mantendo-se a mistura sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente. As soluções etanólicas foram preparadas com diferentes concentrações molares de cádmio, variando de 2×10^{-5} a $2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, totalizando dez condições de adsorção para cada material. A concentração foi determinada por análise em um espectrômetro de absorção atômica em chama (FAAS), modelo AA-7000, da Shimadzu. Foi utilizado o gás acetileno.

A quantidade de metal adsorvido por grama de material, N_F , foi determinada aplicando a equação (1):

$$N_F = \frac{(N_i - N_s)}{m}, \quad (1)$$

onde N_i é o número de moles iniciais de $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em solução; N_s é o número de moles de $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em equilíbrio com a fase sólida e m é a massa do adsorvente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparação das redes de PDMS

Nos testes iniciais, a preparação dos materiais contendo o grupo tiol foi feita com a agitação dos precursores e posterior acondicionamento em placas de Petri de Teflon™, onde permanecia à temperatura ambiente. Mas, após a formação do filme observaram-se duas fases bem distintas. A parte superior do filme formado com maior quantidade de PDMS e a inferior com maior quantidade de silsesquioxano contendo o grupo funcional, sendo este procedimento descartado.

Após outras preparações variando o solvente e o aquecimento da mistura reacional, optou-se por preparar a rede polimérica sob aquecimento a 100 °C imediatamente após a adição dos precursores e agitação, obtendo materiais sem segregação de fases visível.

Como a preparação dos materiais ocorreu em presença da umidade do ar, os grupos alcoxilanos dos reagentes se hidrolisaram, gerando silanóis (Si-OH). Estes, por sua vez, se condensaram com outros silanóis (do PDMS ou de outra molécula do reticulante), ou mesmo com outros grupos alcoxilanos que ainda não sofreram hidrólise. Uma representação de reações de condensação/hidrólise para os materiais PS1, PS2 e PS3 e para PST1, PST2 e PST3 são mostradas nas Figura 11 e 12, respectivamente.

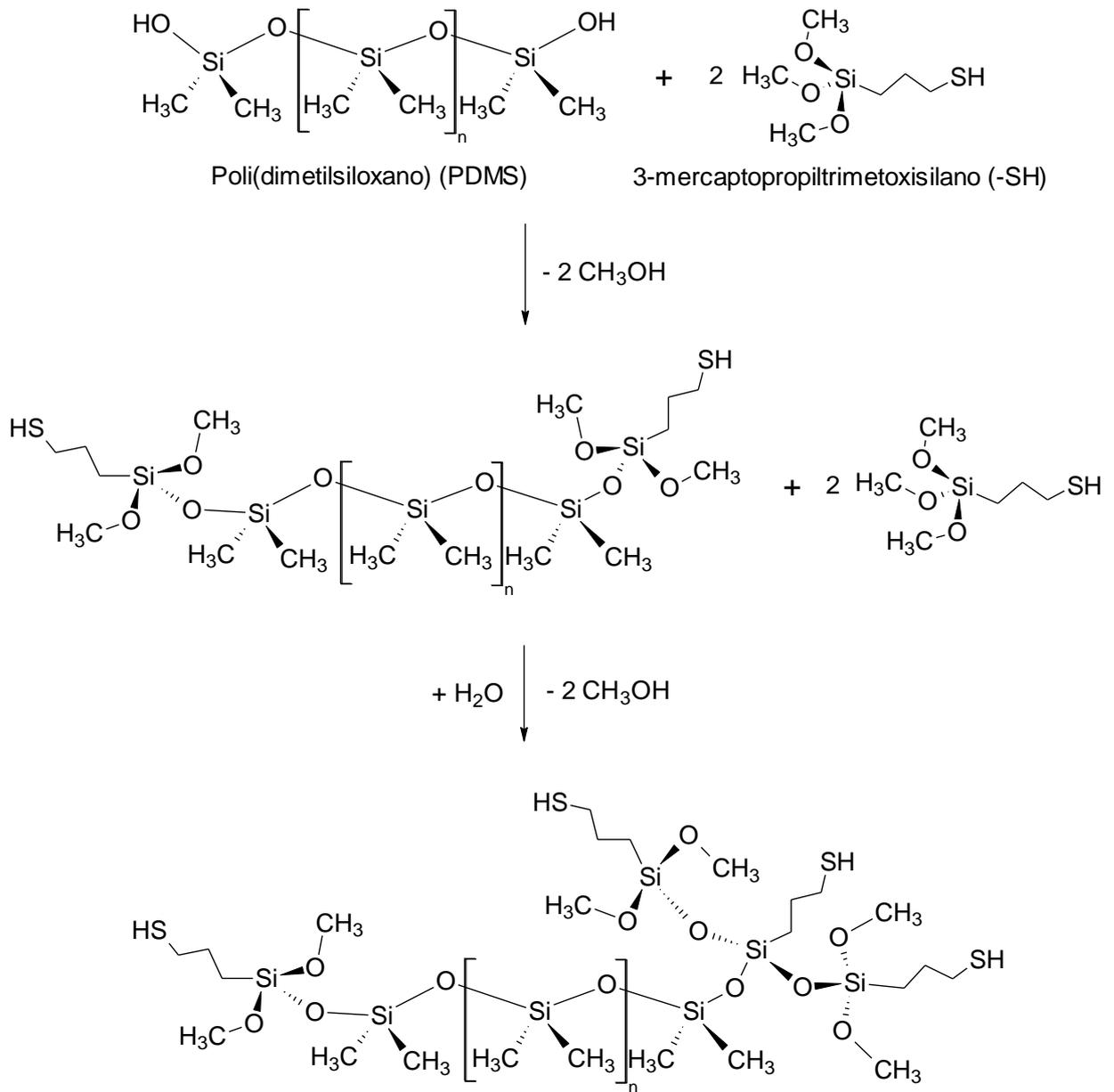


Figura 11 - Representação de reações de reticulação de PS1, PS2 e PS3.

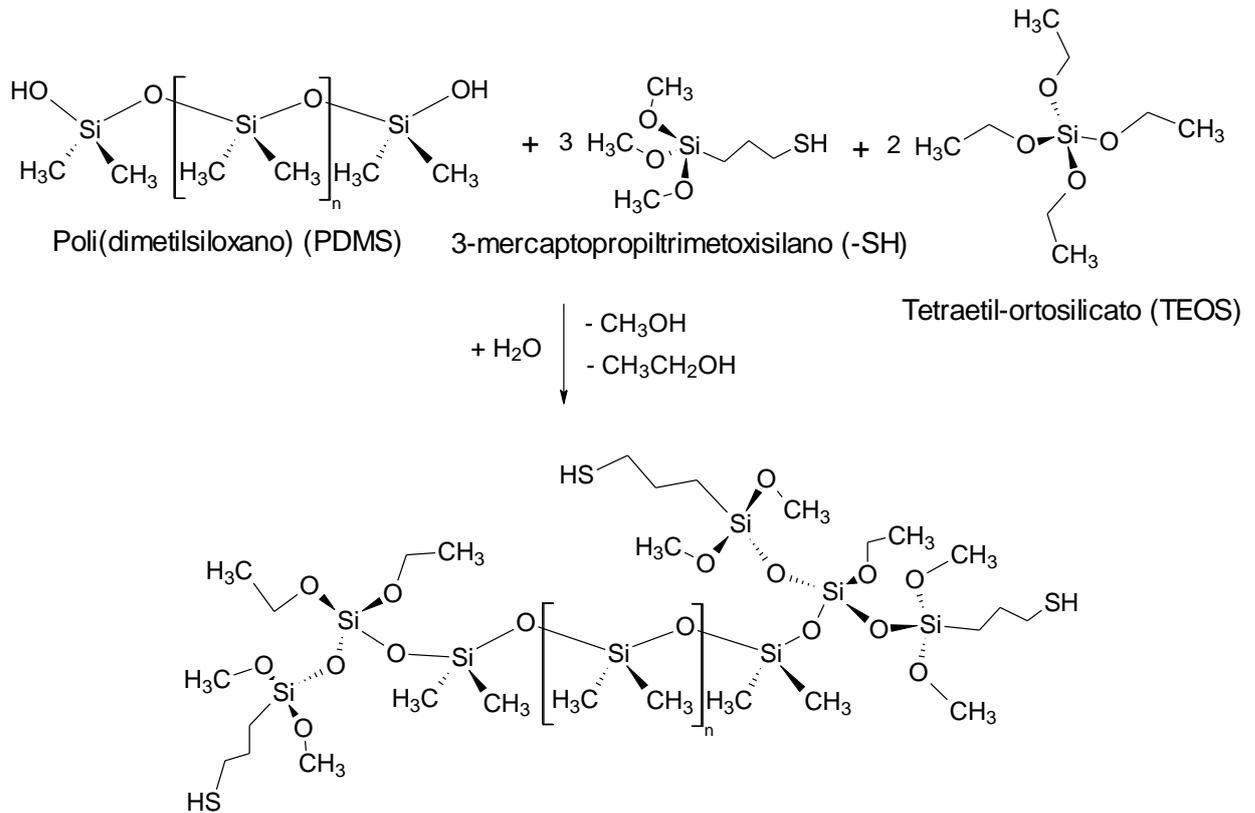


Figura 12 - Representação de reações de reticulação de PST1, PST2 e PST3.

A literatura relata que a hidrólise e condensação dos alcóxissilanos presentes no precursor contendo o grupo tiol, em condições neutras, são muito lentas, assim como o estudado no trabalho de (BROCHIER SALON ET AL., 2008). O tempo para obtenção de filmes mecanicamente estáveis e sem quebras foi de 96h, 60h e 48h para PS3, PS2 e PS1, respectivamente. E foram de 72h, 36h e 24h para PST3, PST2 e PST1, respectivamente. Comparativamente, os materiais com a adição de TEOS apresentaram uma cura mais rápida provavelmente devido à maior disponibilidade de silanóis provenientes de sua hidrólise e pelo TEOS atuar como um acelerador dos processos de condensação. Já os materiais com o grupo sulfônico e aqueles sem a presença destes grupos funcionais, demoraram apenas poucas horas para sua cura. Estas observações podem ser explicadas, provavelmente devido a ligações de hidrogênio do tiol com silanol e/ou outro tiol, o que não é observado para os demais materiais sem a presença deste grupo, outra possibilidade reside na catálise da reticulação devido à acidez do grupo sulfônico (BARRERA; TEIXIDOR, 1983; MOLLENDAL, 2008; ROZENBERG ET AL., 1999).

Deste modo, a condensação do PDMS com os precursores geram uma rede polimérica cujos nós são formados por “clusters” de silsesquioxano contendo os grupos funcionais (PISSETTI ET AL., 2007; VANKELECOM, 2002). Uma ilustração da estrutura idealizada dos materiais é apresentada na Figura 13.

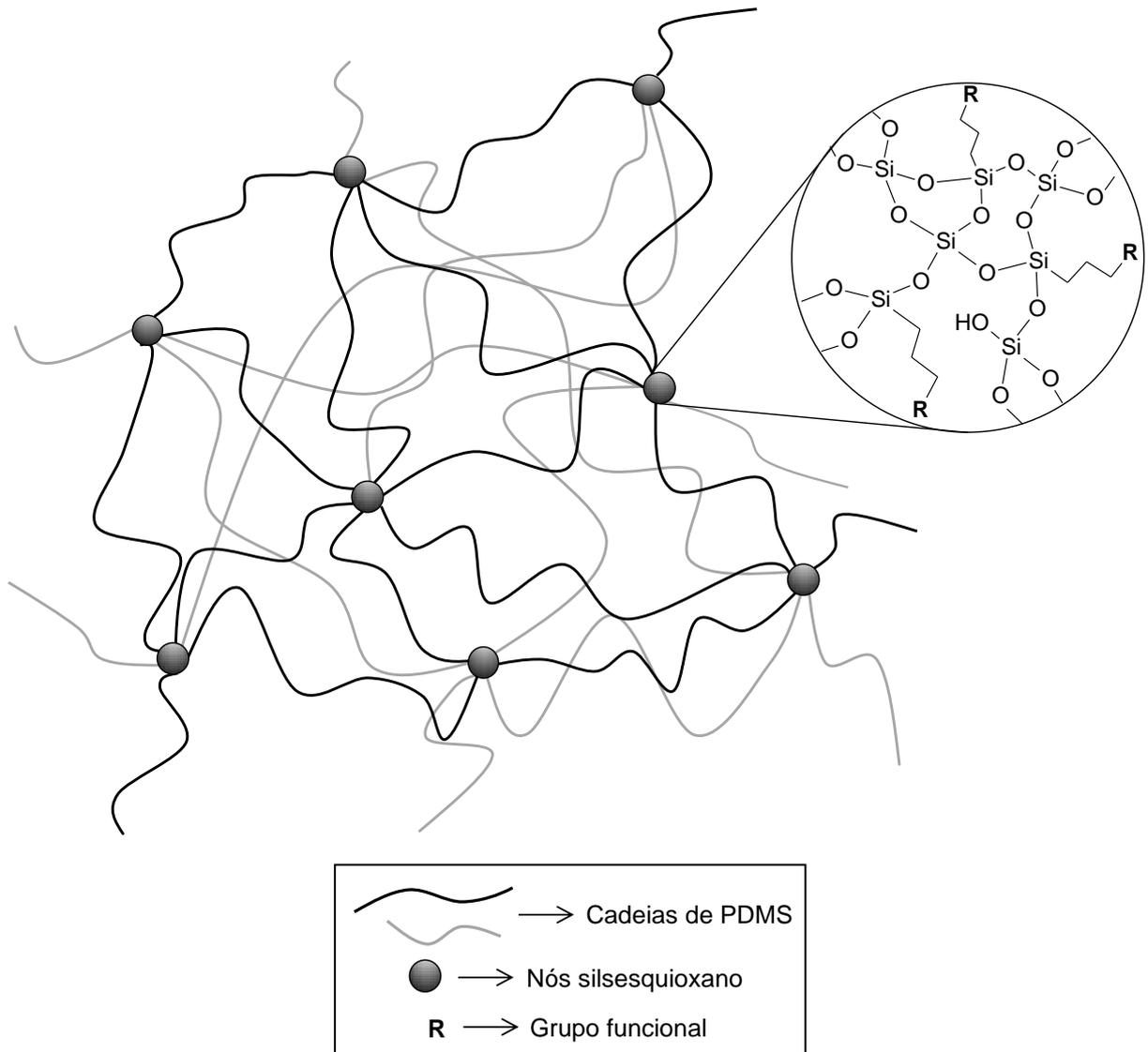


Figura 13 - Ilustração da estrutura idealizada dos materiais de PDMS funcionalizados.

Para ilustrar as características dos materiais, na Figura 14 são mostradas fotografias dos materiais preparados contendo o grupo tiol. Estas mostraram que à medida que a proporção do reagente contendo o grupo tiol aumenta, a transparência do material diminui. Isto ocorre provavelmente devido a formação de um número maior de nós silsesquioxanos e a segregação destes no interior da rede, causando maior dispersão da luz. Por uma análise qualitativa, os materiais com maior

quantidade de tiol apresentam maior rigidez e, conseqüentemente, menor flexibilidade, provavelmente devido a formação de um número maior de nós silsesquioxanos nestes. Já o material PSO apresenta coloração marrom claro.

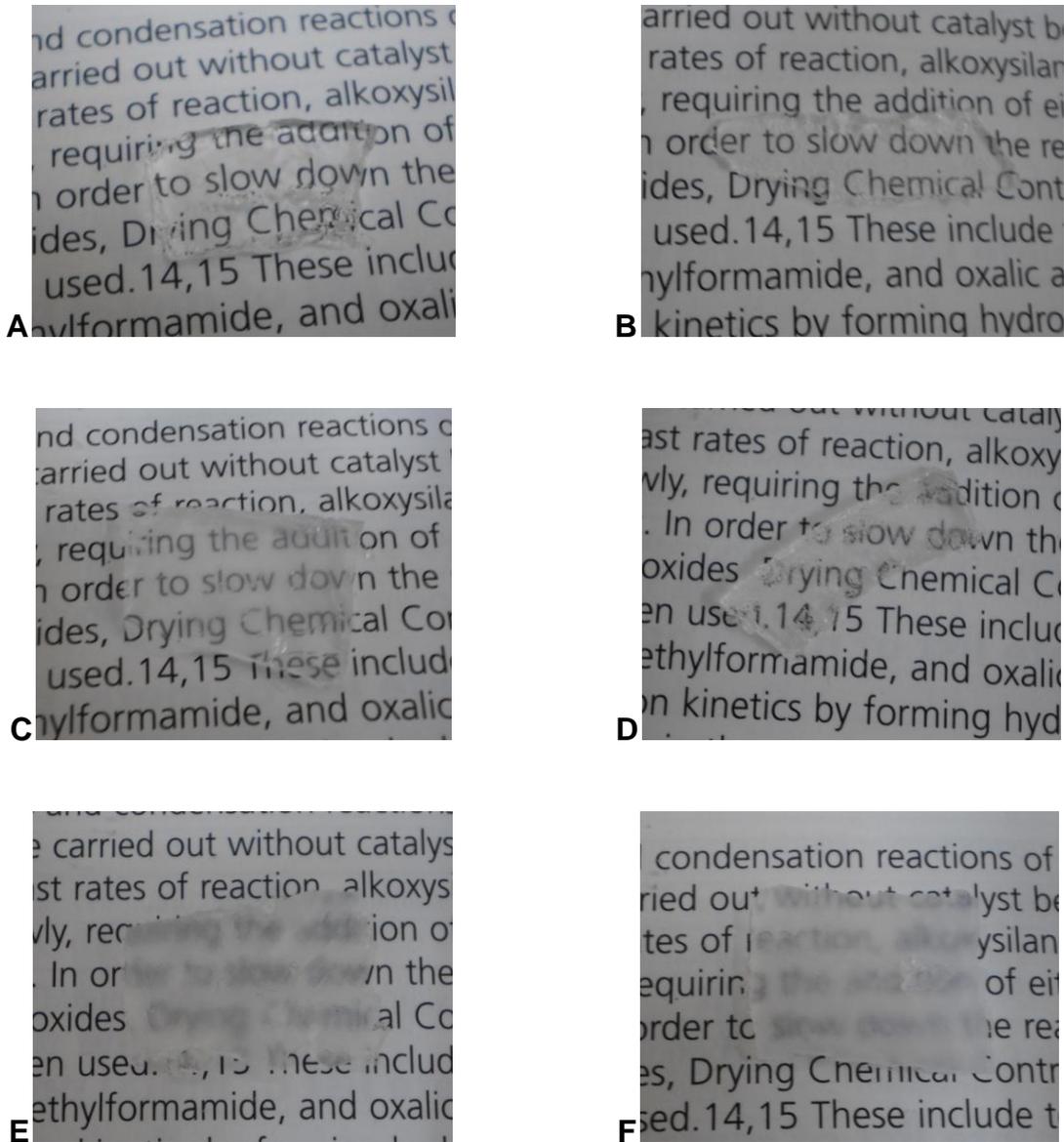


Figura 14 - Fotografias dos materiais de PDMS funcionalizados com o grupo tiol: A) PS1; B) PST1; C) PS2; D) PST2; E) PS3 e F) PST3.

Em princípio, o mecanismo de formação das redes poliméricas dos materiais PT, PCI e PSO devem ser similares ao descrito para os materiais contendo o grupo tiol.

4.2 Espectroscopia na região do Infravermelho (IV)

Os espectros na região do IV para os materiais funcionalizados com o grupo tiol, preparados sem TEOS (PS3, PS2 e PS1) e os com TEOS (PST3, PST2 e PST1) são mostrados na Figura 15 e Figura 16, respectivamente. Os materiais PS apresentaram banda de adsorção em 2964 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento assimétrico (ν_a) da ligação C-H dos grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ e a banda observada em 2906 cm^{-1} atribuída ao estiramento simétrico (ν_s) de C-H do mesmo grupo. As absorções em 1405 cm^{-1} e 1261 cm^{-1} são referentes às deformações assimétrico (δ_a) e simétricas (δ_s) da ligação C-H dos grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, respectivamente. Na região entre $1100\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$ observam-se duas bandas devido ao modo de estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si, característicos de cadeias lineares de polisiloxanos. Outras bandas em 865 cm^{-1} e 801 cm^{-1} são referentes à deformação angular tipo balanço (ρ) da ligação C-H e ao estiramento da ligação Si-C, respectivamente (LI ET AL., 2005; PISSETTI ET AL., 2008; PRADO ET AL., 2000). A banda em aproximadamente 3400 cm^{-1} pode ser atribuída ao grupo Si-OH. Esta aumenta com o aumento da quantidade de precursor do grupo funcional, indicando um aumento na quantidade de silanol residual, proveniente da hidrólise incompleta do alcóxissilano. Não se observa a banda referente à ligação S-H, entre 2560 a 2650 cm^{-1} , provavelmente por esta banda se apresentar como de baixa intensidade e pela baixa concentração relativa desta no material (SHYLES ET AL., 2004).

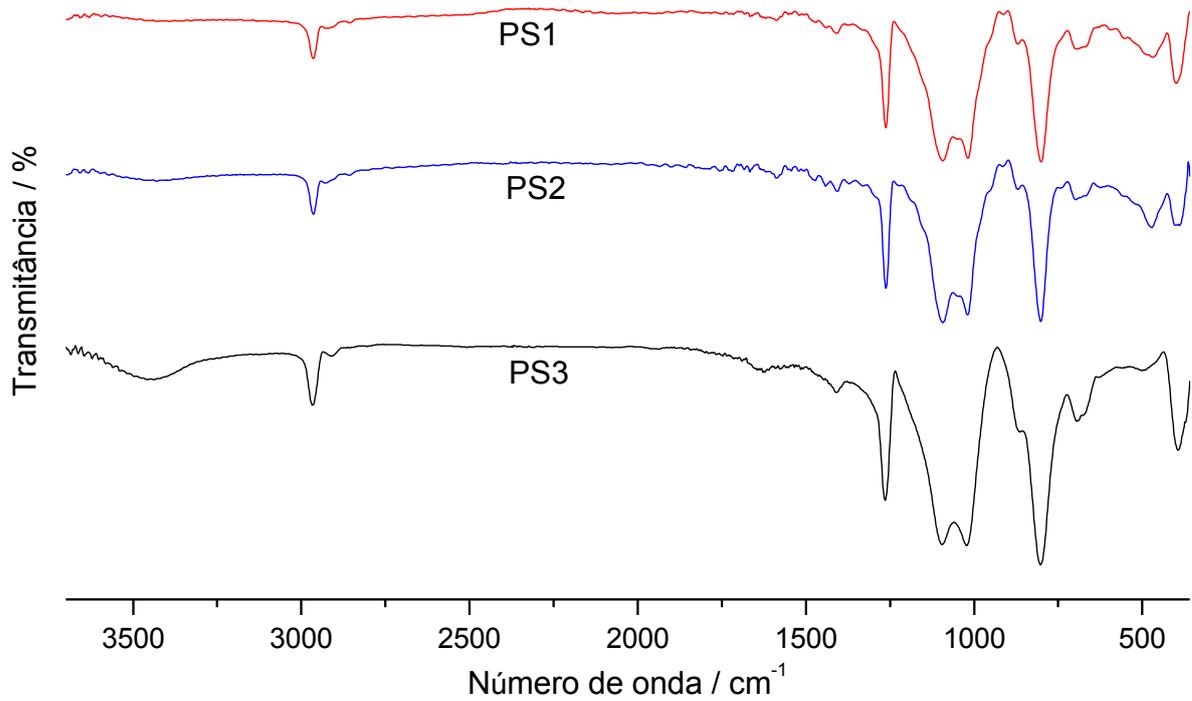


Figura 15 - Espectros na região do infravermelho para PS1, PS2 e PS3.

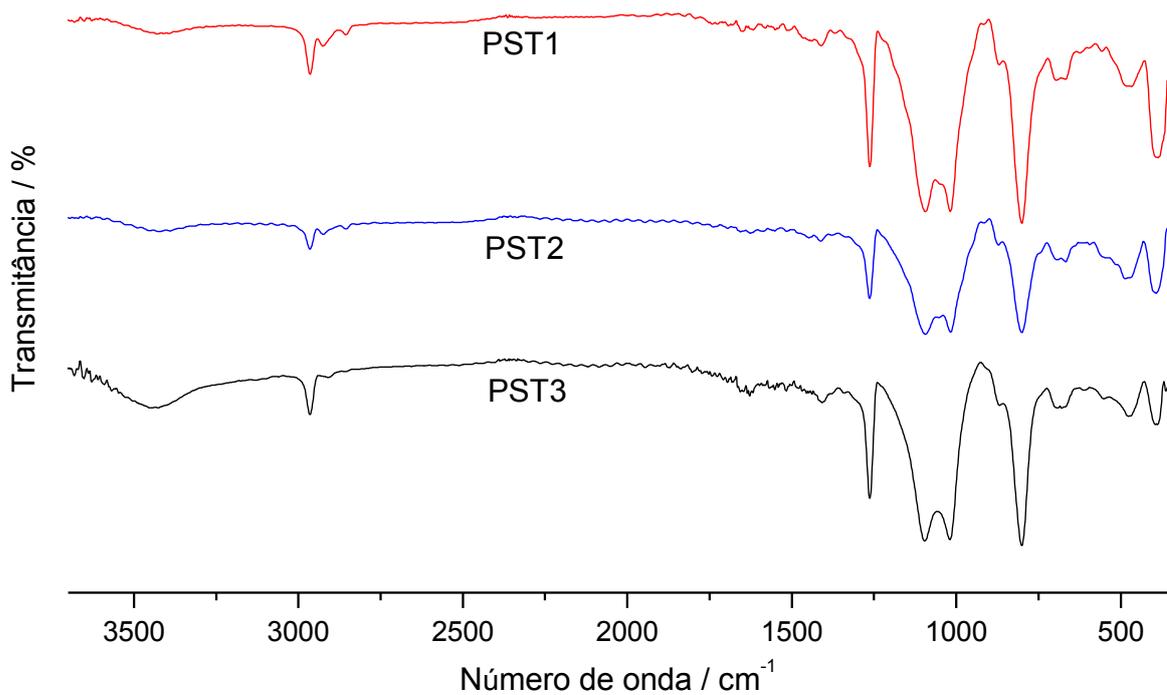


Figura 16 - Espectros na região do infravermelho para PST1, PST2 e PST3.

Os espectros na região do infravermelho para os materiais PT e PCI apresentaram as bandas das ligações referentes à rede de PDMS, Figura 17.

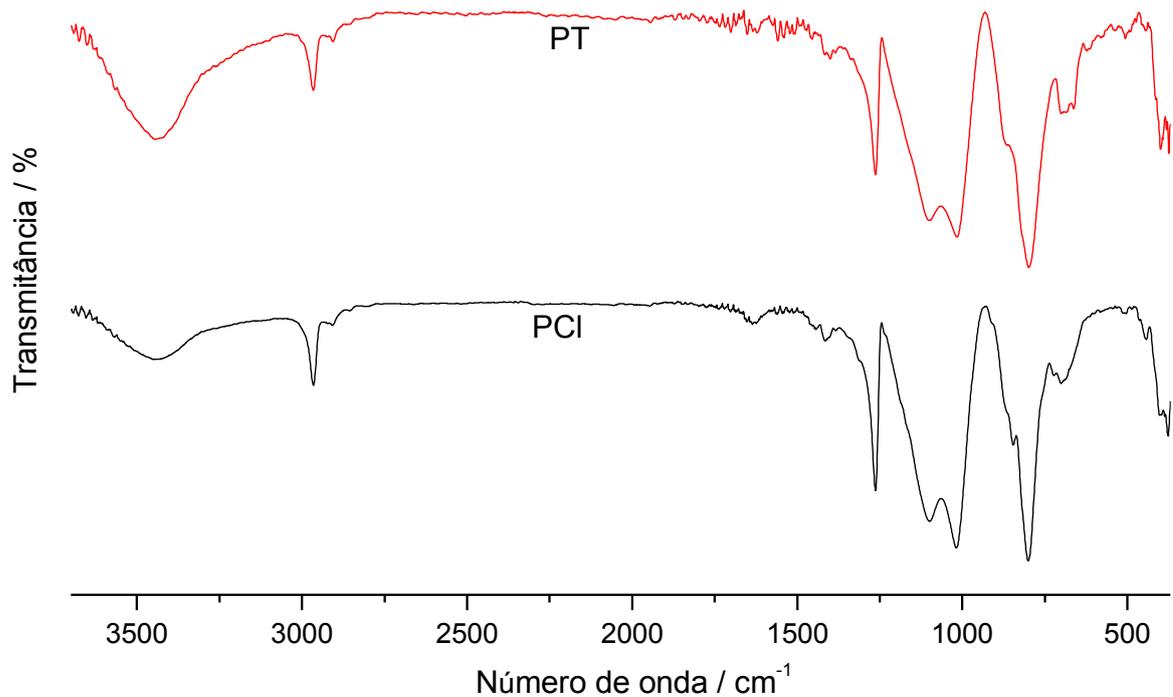


Figura 17 - Espectros na região do infravermelho para PT e PCI.

O material contendo o grupo sulfônico (PSO) apresenta bandas similares as dos outros materiais, provenientes da presença do PDMS (FIGURA 18). Além disso, apresentam bandas referente à presença do grupo sulfônico: em 1349 cm⁻¹, atribuída ao estiramento assimétrico (ν_a) de SO₂; 1193 cm⁻¹, referente a atribuída ao estiramento simétrico (ν_s) de SO₂; e duas bandas fracas entre 600-515 cm⁻¹, relacionado a deformação (δ) de SO₂. Outra banda que poderia ser usada para indicar a presença do grupo -SO₃H no material seria uma banda larga referente ao estiramento da ligação S-O entre 1165-1150 cm⁻¹, mas esta se apresenta sobreposta pelas duas bandas atribuídas ao modo de estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si (SHYLESH ET AL., 2004).

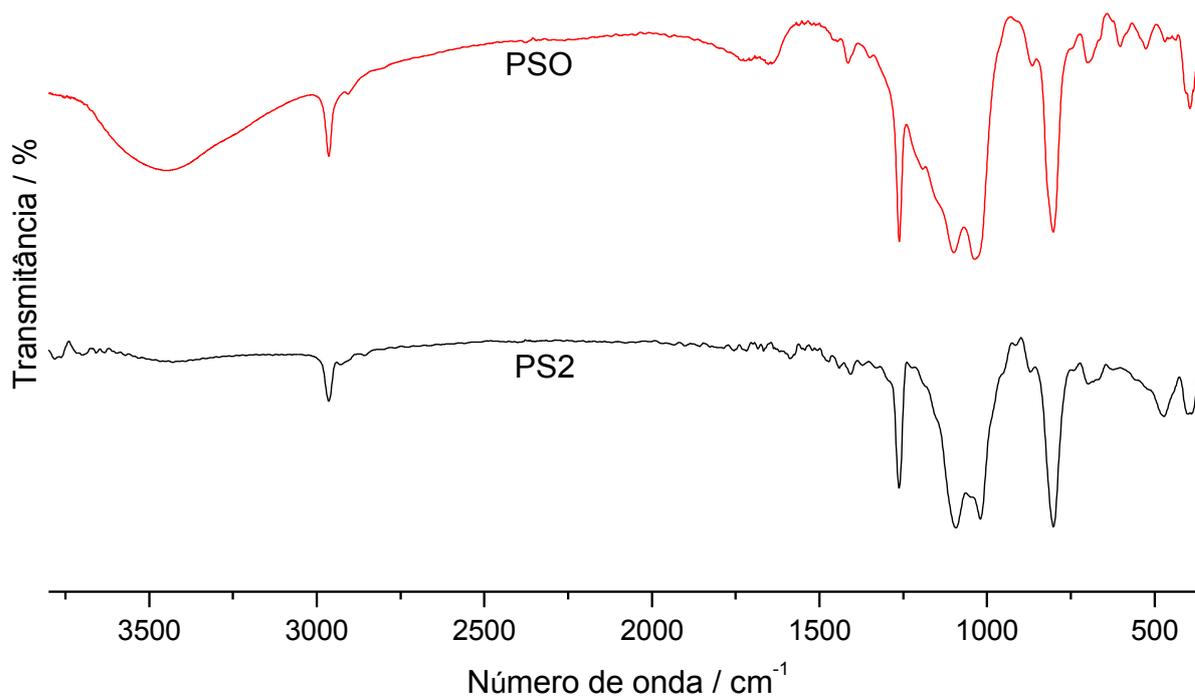


Figura 18 - Espectros de infravermelho para PSO e PS2.

A partir da análise das bandas de IV presentes em todos os materiais, pode inferir que as redes poliméricas de PDMS tiol-funcionalizadas foram obtidas. Além disso, os dados evidenciam a presença do grupo sulfônico no material PSO. A Tabela 1 apresenta as principais associações feitas nos espectros de infravermelho para os materiais preparados.

Tabela 1 - Principais atribuições de bandas observadas nos espectros na região do infravermelho das redes poliméricas preparadas.

(continua)

Atribuições	Número de onda / cm^{-1}				
	PS1, PS2 e PS3	PST1, PST2 e PST3	PT	PCI	PSO
ν_a C-H	2964	2965	2966	2966	2964
ν_s C-H	2906	2906	2909	2908	2906
δ_s C-H	1405	1405	1406	1406	1405

Tabela 1 - Principais atribuições de bandas observadas nos espectros na região do infravermelho das redes poliméricas preparadas.

(continuação)

Atribuições	Número de onda / cm^{-1}				
	PS1, PS2 e PS3	PST1, PST2 e PST3	PT	PCI	PSO
δ_a C-H	1261	1265	1263	1263	1261
ν_a Si-O-Si	1100-1020	1100-1020	1100-1020	1100-1020	1100-1020
ρ de C-H	865	866	867	866	865
ν Si-C	801	799	800	799	801
ν_a SO ₂	-	-	-	-	1349
ν_s SO ₂	-	-	-	-	1193
δ SO ₂	-	-	-	-	600-515

4.3 Termogravimetria (TG)

A curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para o material PT são mostradas na Figura 19. Este material apresentou estabilidade térmica até 280°C, pois não se observou perda de massa significativa até esta temperatura. Acima desta, ocorre uma perda de massa de 98% até aproximadamente 700°C, que pode ser atribuída a processos de condensação forçada e início da despolimerização (até 500°C), degradação da cadeia redes poliméricas e mineralização, gerando o provável resíduo SiC_xO_y (2%).

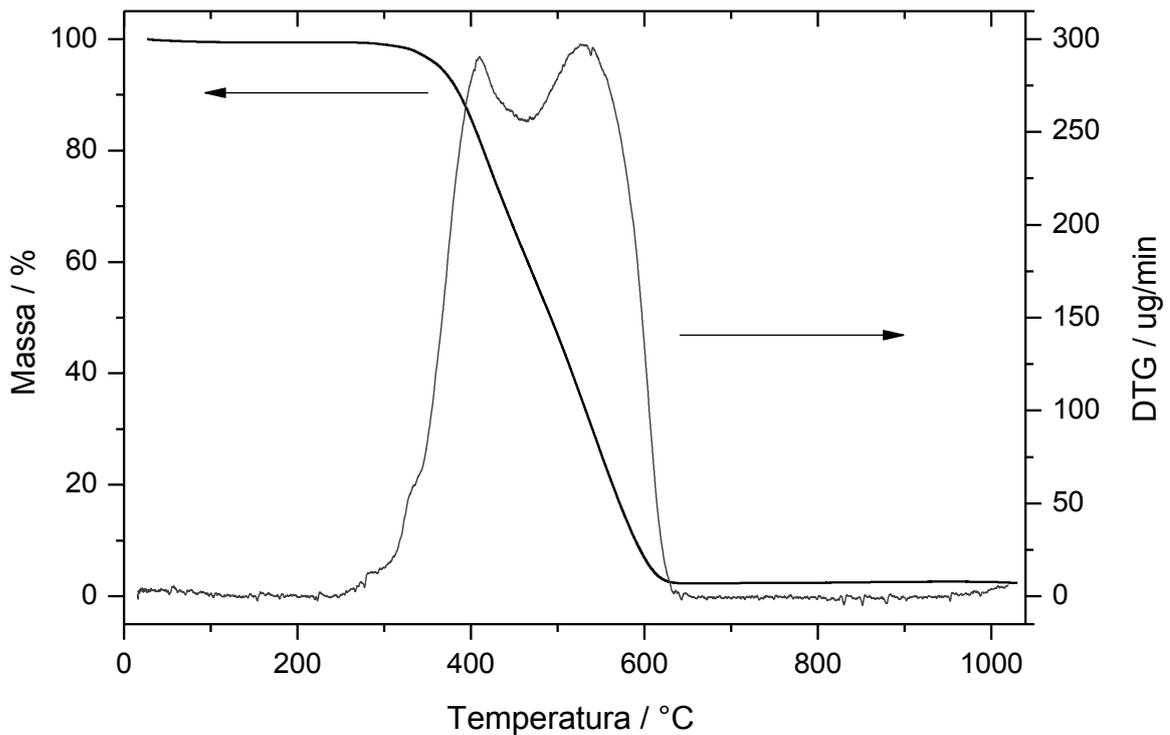


Figura 19 - Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para PT.

A literatura descreve que o processo de degradação térmica das redes de PDMS envolve ataques nucleofílicos do oxigênio ao silício da cadeia de PDMS e, no início, não envolve a quebra das ligações Si-C ou C-H. Ocorrem rearranjos intercadeias e/ou intracadeias, formando oligômeros voláteis do tipo D₃ ((CH₃)₂SiO)₃ e D₄ ((CH₃)₂SiO)₄, provocando um rápido consumo das cadeias longas do polímero. Estes processos de rearranjo podem ser acelerados com a presença de grupos silanóis livres (CHENG ET AL., 2011).

O baixo resíduo para PT se deve provavelmente a uma alta quantidade de silanóis livres presente neste material, provenientes de domínios de SiO₂ gerados pela hidrólise do TEOS, o que leva a um rápido consumo das cadeias poliméricas.

Na Figura 20 são apresentadas a TG e DTG para PCI. Este material é estável termicamente até 257°C. Em seguida, ocorre uma perda de massa de 2% até 327°C, provavelmente relacionado com a degradação dos grupos CH₂-Cl, seguida de processos sucessivos de despolimerização, gerando 75% de perda de massa até 700°C, restando um resíduo de aproximadamente 23%. A quantidade maior de resíduo indica uma maior reticulação para este material, com menor quantidade de silanóis.

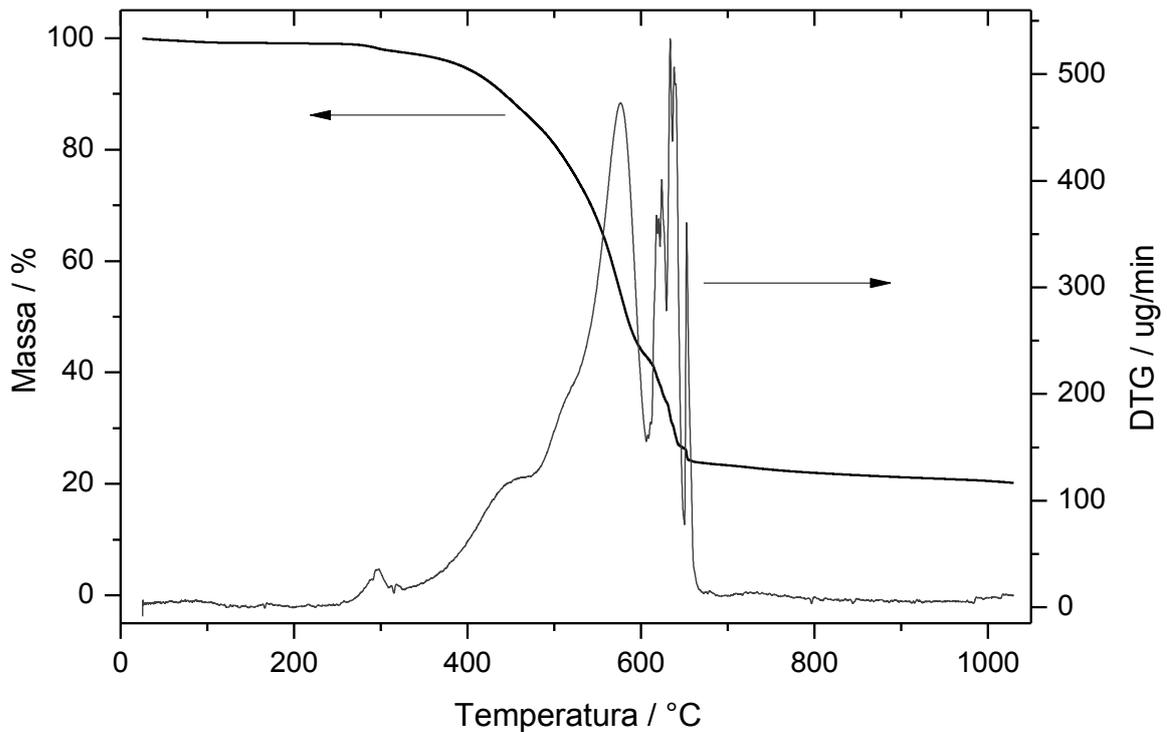


Figura 20 - Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para PCI.

As curvas TG e DTG para os materiais PS3 e PST3 (FIGURAS 21 e 22) demonstram que estes são estáveis termicamente até 240°C. A seguir, ambas as curvas TG apresentam perdas de massa de 3%, até 365°C para o material PS3 e até 350°C para o PST3, relacionadas à degradação do grupo $-\text{CH}_2\text{-SH}$ (EVANS ET AL., 1999). A seguir ocorrem processos de degradação das redes poliméricas, com perda de massa de 76% para o material PS3 e 81% para o PST3, ambos até 800°C, gerando resíduos de 21% e 16%, respectivamente. Para determinar a capacidade de troca iônica dos materiais PS3 e PST3 foram utilizados os intervalos de perda de massa associados à eliminação do grupo $-\text{CH}_2\text{-SH}$, sendo encontrado o valor de $0,64 \text{ mmol g}^{-1}$, para ambos os materiais.

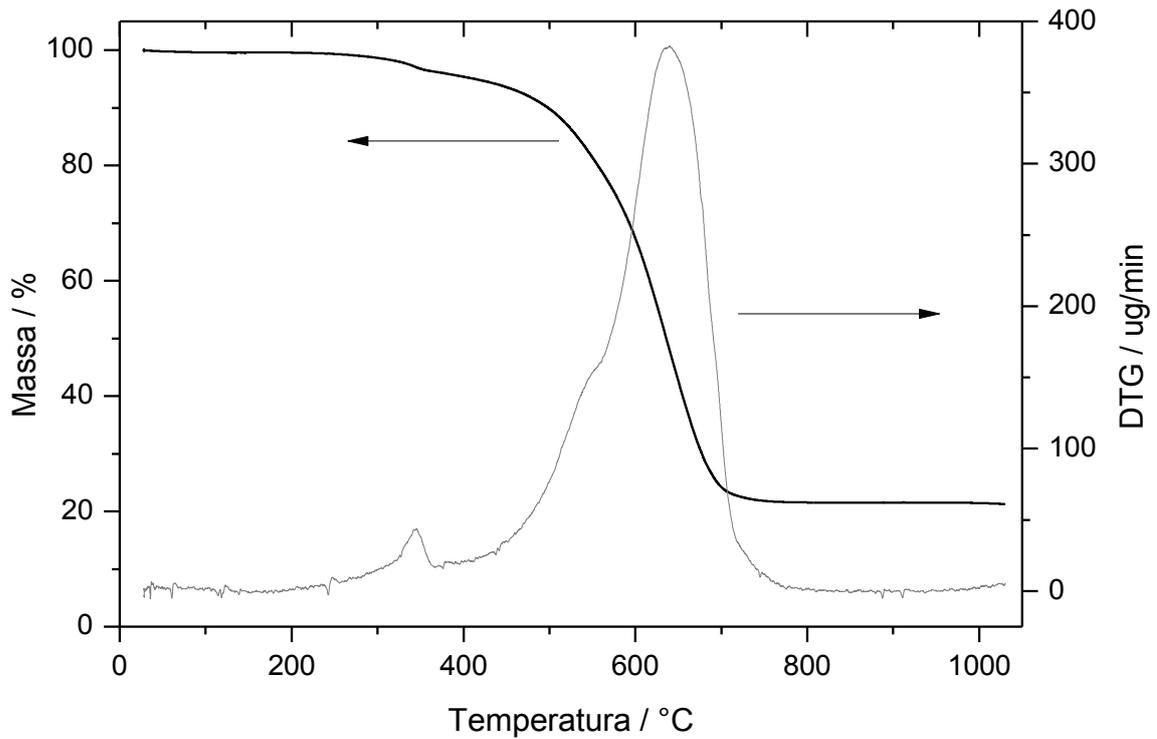


Figura 21 - Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para PS3.

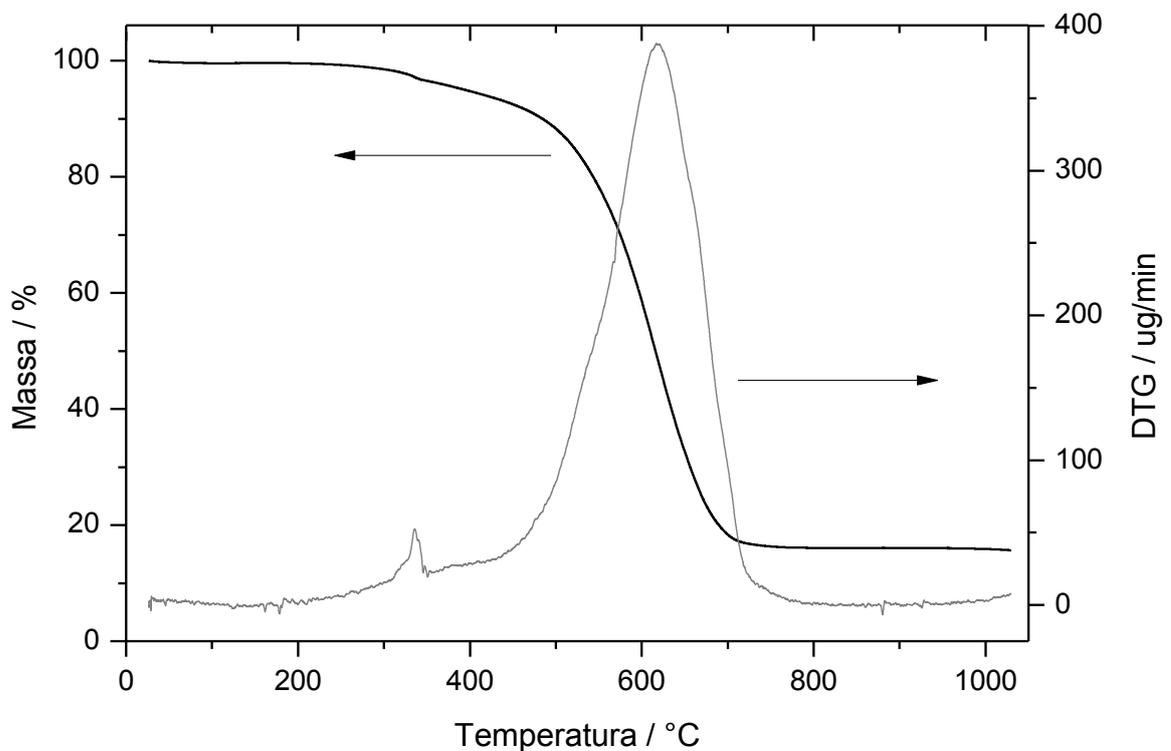


Figura 22 - Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para PST3.

A maior quantidade de resíduo do material que não contém TEOS (PS3) sugere um maior grau de reticulação e menor quantidade de silanóis livres, quando comparado ao com TEOS (PST3).

Os dados de TG e DTG para o material PSO são apresentados na Figura 23. Estes mostraram que ocorre uma perda inicial de massa de 17% até 250°C, que pode ser relacionada com a dessorção física de água proveniente de umidade. Esta temperatura elevada para este fenômeno é justificada pela presença de três oxigênios do grupo sulfônico, que apresentam ressonância, estabilizando o grupo e podendo reter água por ligações de hidrogênio. A seguir, foi observada uma perda de massa de 11% entre 350 °C e 475°C, provavelmente relacionada a degradação do grupo SO₂ (KAREN WILSON, 2002). Em seguida, ocorre uma perda de massa de 53% até aproximadamente 700°C, que pode ser atribuída a despolimerização das redes de PDMS, gerando um resíduo de 19%.

Para determinar a capacidade de troca iônica do material PSO foi utilizado o intervalo da degradação relacionada ao do grupo SO₂, obtendo-se o valor de 1,7 mmol g⁻¹.

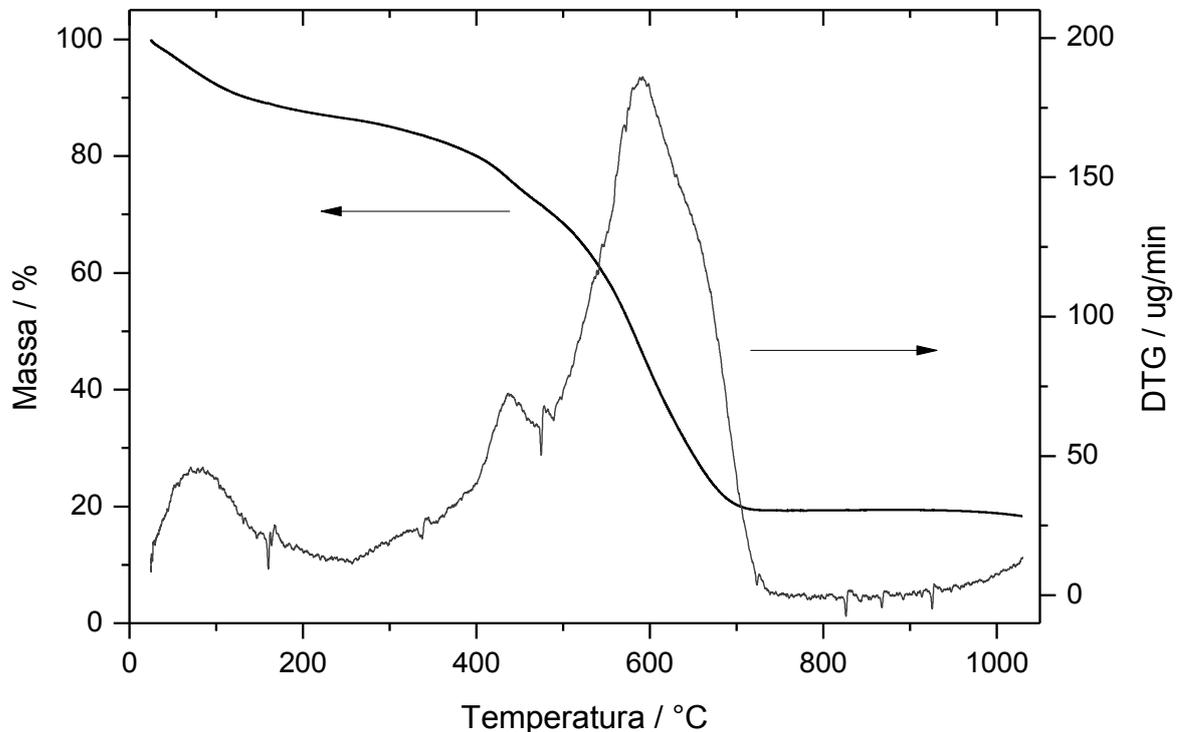


Figura 23 - Curva termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) para PSO.

4.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os resultados de DSC para PS3 e PST3 são apresentados na Figura 24 e para o PSO na Figura 25. Foi observada uma temperatura de transição vítrea, T_g , em aproximadamente $-119\text{ }^{\circ}\text{C}$, para todos os materiais. Este evento está associado à transição de um estado desordenado rígido (vítreo) para um estado desordenado no qual as cadeias poliméricas possuem uma mobilidade maior (viscoelástico). Este ganho de mobilidade é responsável pelo comportamento elastomérico do material (JOSE ET AL., 2004). Todos os materiais também apresentaram um pico endotérmico em aproximadamente $-47\text{ }^{\circ}\text{C}$, relacionado à fusão de cristaltos de PDMS nucleados após o resfriamento. O pico endotérmico observado para o material PSO, entre 115 e $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, pode ser relacionado à dessorção de água.

Os resultados não apresentaram evidências de cristalização das cadeias de PDMS para os materiais contendo o grupo tiol, o que sugere que estas não tiveram condição adequada de se organizarem a baixas temperaturas, permanecendo com uma estrutura amorfa.

Como as sínteses de todos os materiais seguiram um mesmo procedimento, pode-se inferir que os outros materiais, devem apresentar uma temperatura de transição vítrea próxima a observada para estes materiais.

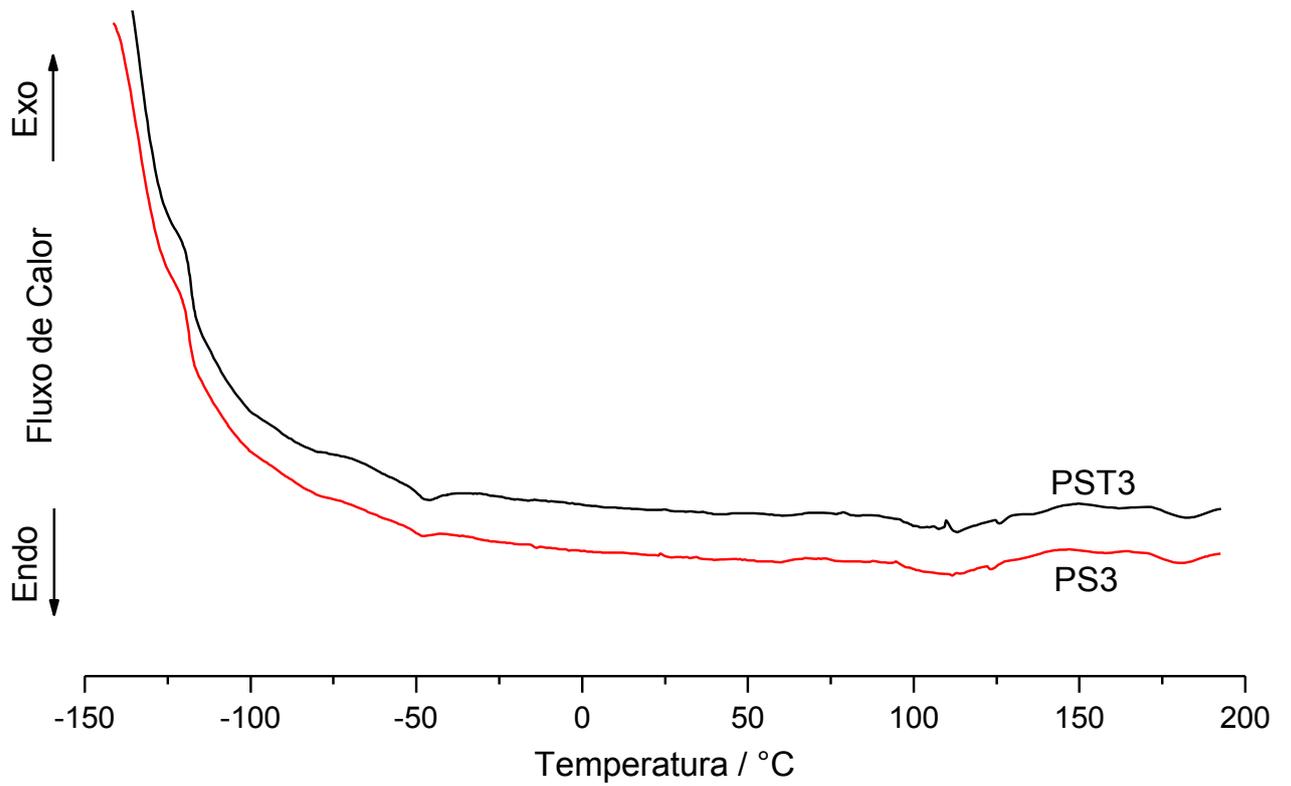


Figura 24 - Calorimetria Diferencial de Varredura para PST3 e PS3.

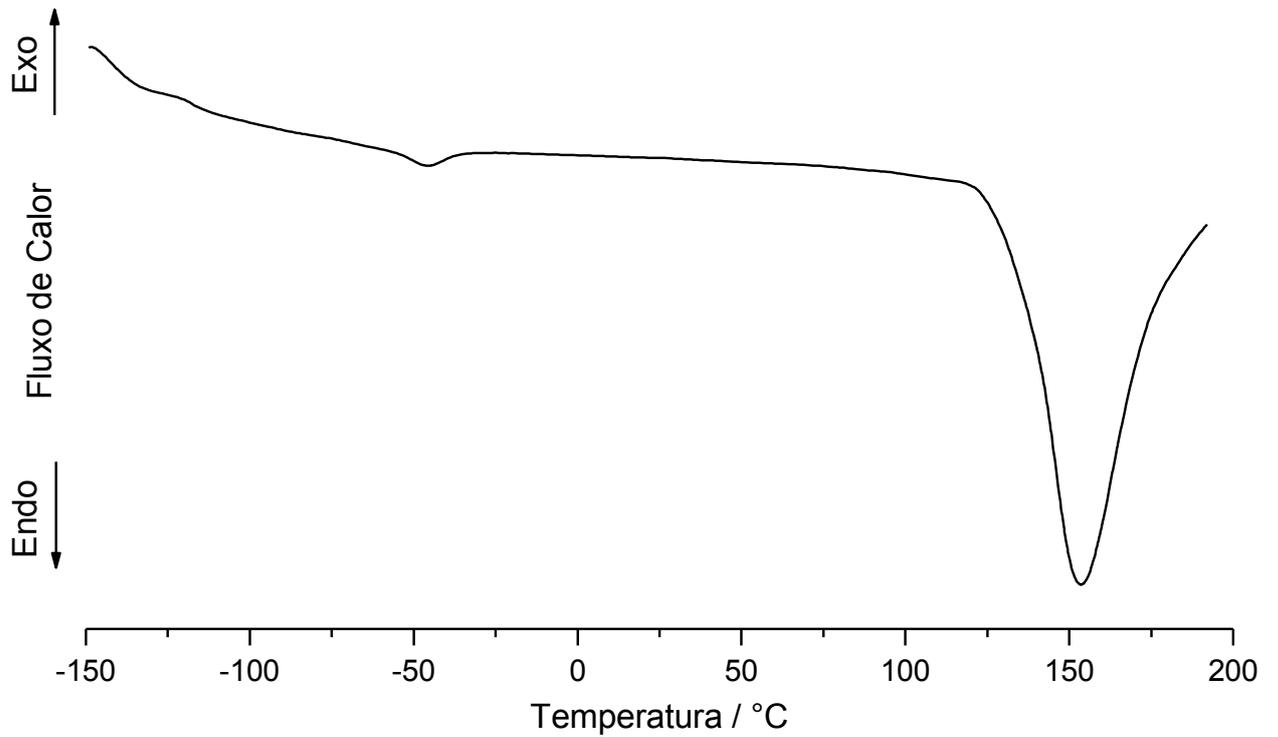


Figura 25 - Calorimetria Diferencial de Varredura para PSO.

4.5 Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^{29}Si (RMN)

O espectro de RMN ^{13}C para o material PT é mostrado na Figura 26. Observa-se um único sinal com deslocamento químico em 4 ppm, referente ao carbono dos grupos metil das cadeias de PDMS (PISSETTI ET AL., 2007).

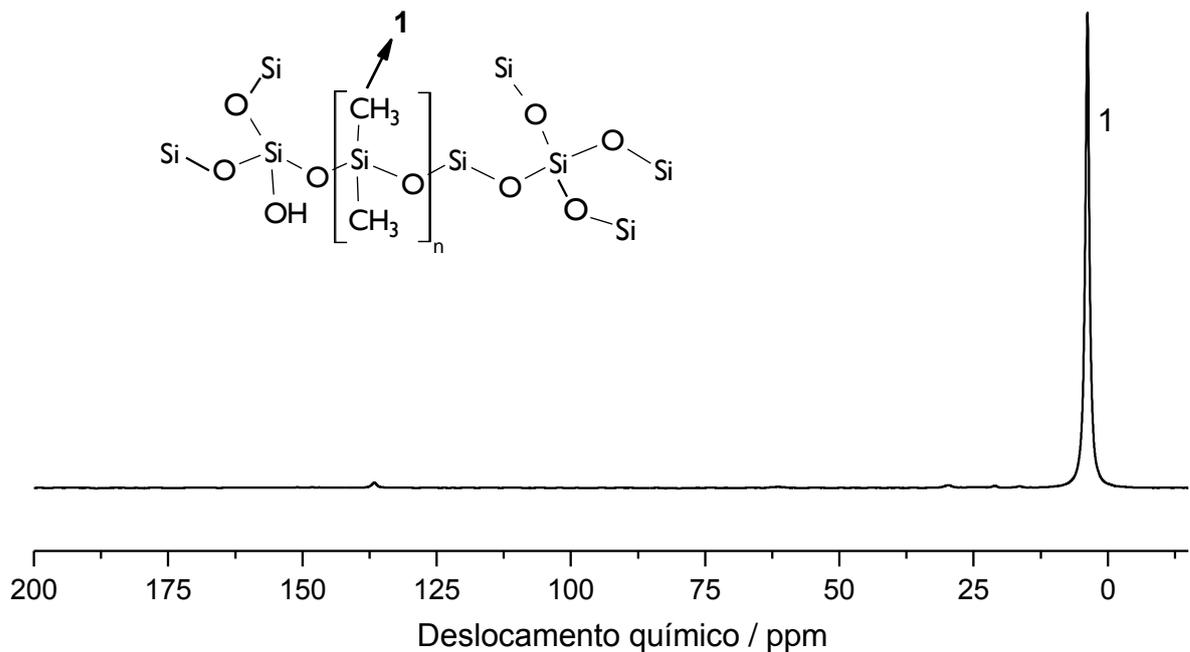


Figura 26 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C para PT.

Na Figura 27 é apresentado o espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C para PCI, bem como uma estrutura idealizada da rede polimérica funcionalizada, com os átomos de carbono numerados. O pico de maior intensidade, com deslocamento químico de 4 ppm (pico 1), é associado aos grupos Si-CH_3 presentes na cadeia de PDMS. O resultado também mostra sinais em 14, 29 e 49 ppm, indicados como pico 2, 3 e 4, respectivamente, e que podem ser associados aos carbonos do grupo cloropropil ligados à cadeia de PDMS.

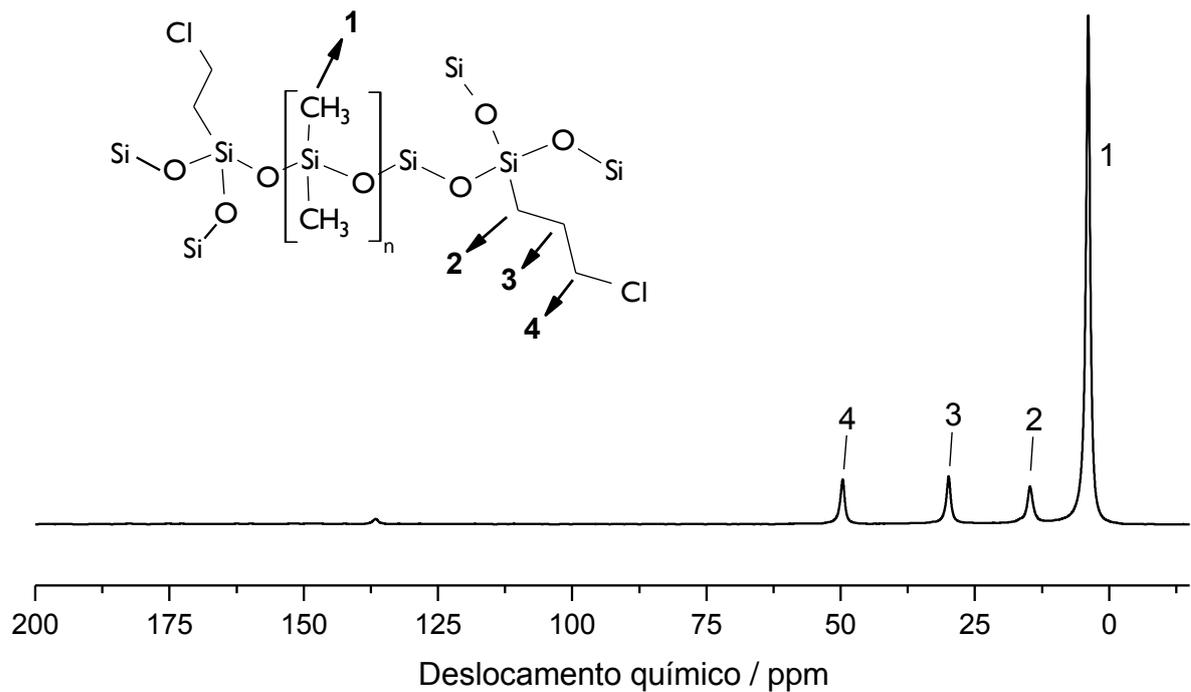


Figura 27 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C para PCI.

Os espectros de RMN ^{13}C para os materiais PS3, PS2 e PS1 são mostrados na Figura 28 e para PST3, PST2 e PST1 são mostrados na Figura 29. Os resultados mostram um sinal em 13 ppm (pico 2) e sinais sobrepostos entre 26 e 32 ppm (picos 3 e 4) que podem ser associados aos carbonos do grupo mercaptopropil ligados à cadeia de PDMS (BORREGO ET AL., 2010). Os carbonos 3 e 4 não podem ser separados devido à heterogeneidade conformacional existente (FENG ET AL., 1997). O pico de maior intensidade que aparece com o deslocamento químico de 1 ppm (pico 1) é associado aos grupos Si-CH_3 presentes na cadeia de PDMS.

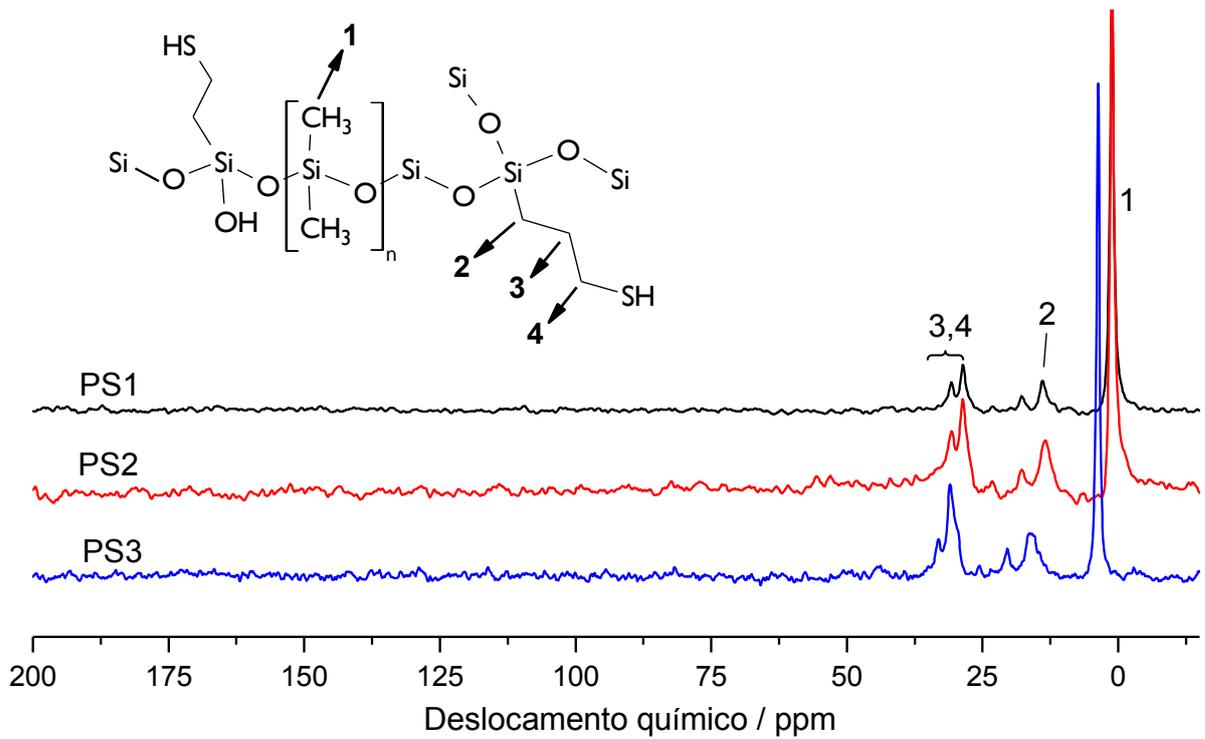


Figura 28 - Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C para PS1, PS2 e PS3.

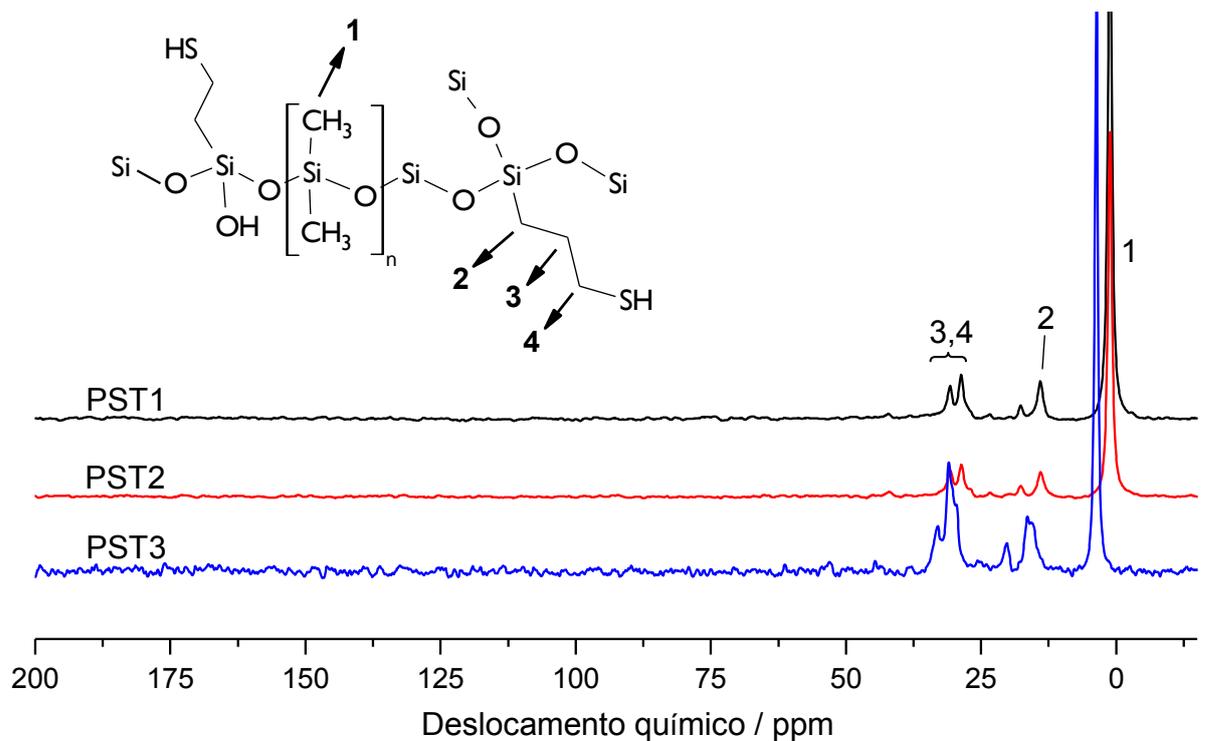


Figura 29 - Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C para PST1, PST2 e PST3.

O espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C para PSO é apresentado na Figura 30, juntamente a uma estrutura idealizada com os carbonos

presentes numerados. Observa-se um pico mais intenso em 4 ppm, também relacionado ao carbono dos grupos metil das cadeias de PDMS, além de três outros picos, em 15, 21 e 56 ppm (picos 2, 3 e 4, respectivamente) associados aos carbonos do grupo sulfônico-propil ligados a cadeia polimérica (TSAI ET AL., 2011). O deslocamento acentuado do pico 4, quando comparado aos demais materiais contendo o grupo tiol, indica a presença de um grupo com alta carga, SO_3H .

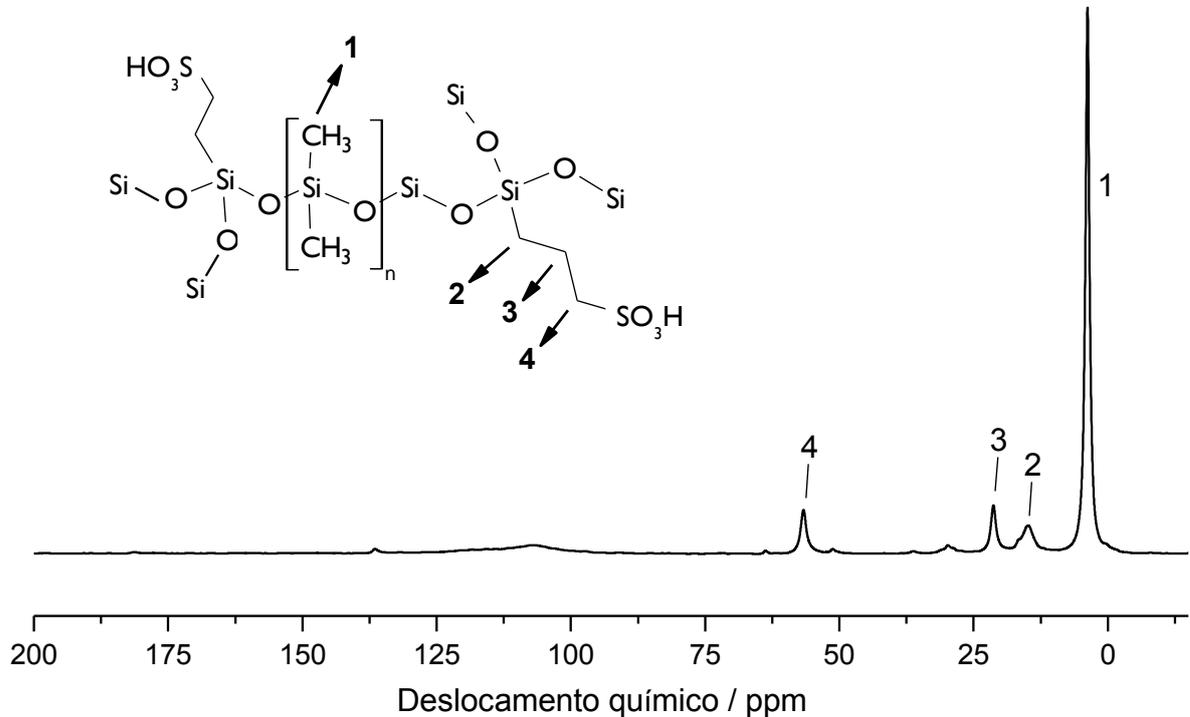


Figura 30 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C para PSO.

O espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si para PCI é mostrado na Figura 31, bem como uma representação geral dos tipos de silício presentes neste material. É observado um deslocamento químico em -66 ppm, associado a um silício do tipo $\text{CSi}(\text{OSi})_3(\text{T}^3)$, que sugere a formação de “clusters” ou nós silsesquioxanos que atuam como reticulantes das cadeias lineares de PDMS (GONZALEZ-CAMPO ET AL., 2006). O pico em -19 ppm é associado ao silício presente nas cadeias de PDMS, do tipo $\text{C}_2\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{D}^2)$ (PISSETTI ET AL., 2007).

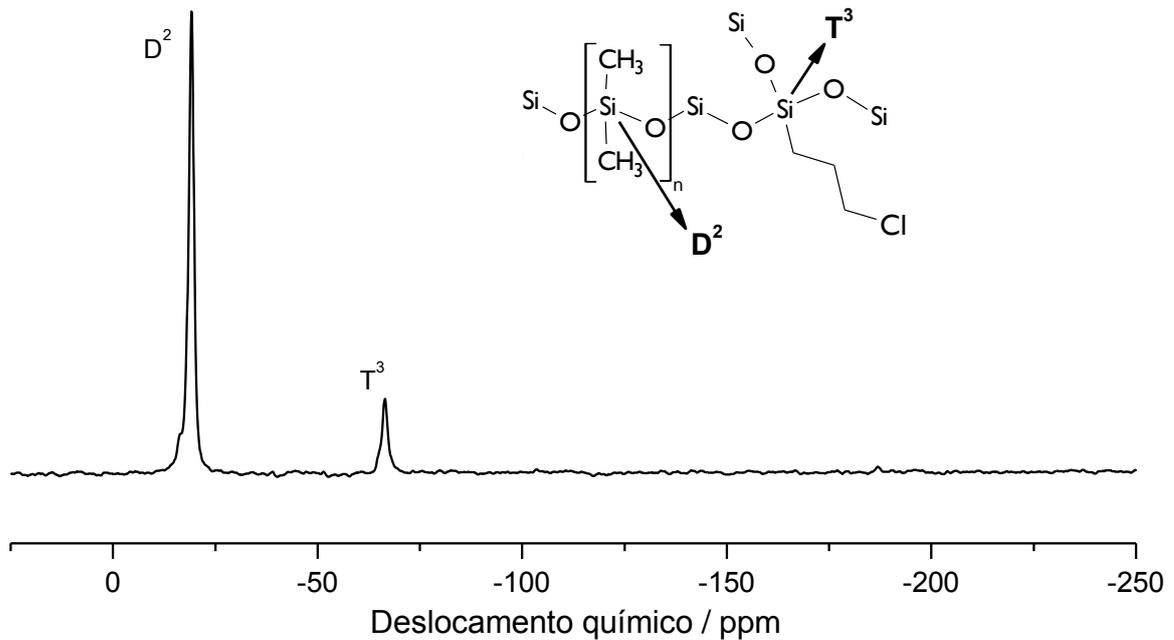


Figura 31 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si para PCI.

Os espectros de RMN ^{29}Si para PS3 e PST3 são mostrados na Figura 32. Foram observados três tipos de silício, onde dois deles são associados ao alcóxissilano: $\text{CSi}(\text{OH})(\text{OSi})_2(\text{T}^2)$ com deslocamento químico em -56 ppm e $\text{CSi}(\text{OSi})_3(\text{T}^3)$ em -65 ppm. O terceiro pico pode ser relacionado ao silício presente nas cadeias de PDMS, $\text{C}_2\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{D}^2)$, com deslocamento químico em -19 ppm. A presença de espécies T^3 e T^2 também sugerem a formação de nós silsesquioxanos, que promovem a reticulação das cadeias poliméricas. A ausência de um pico do tipo Q, referente ao componente TEOS, se deve provavelmente a aquisição do espectro de ressonância via CPMAS, que intensifica o sinal do pico pelo acoplamento com o hidrogênio.

Na Figura 33 é apresentado o espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si para PSO. São observados dois tipos de silícios: $\text{C}_2\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{D}^2)$ em -19 ppm, referente ao silício presente nas cadeias de PDMS e $\text{CSi}(\text{OSi})_3(\text{T}^3)$ em -66 ppm associado a formação das redes poliméricas.

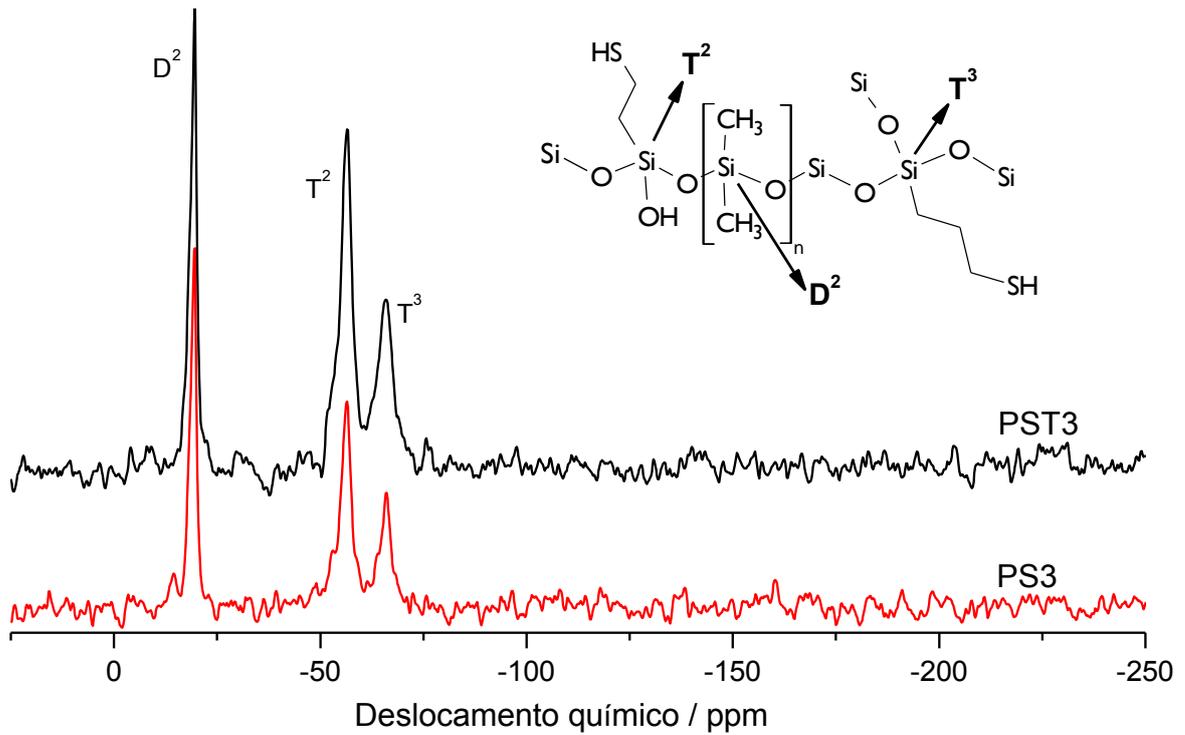


Figura 32 - Espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si para PST3 e PS3.

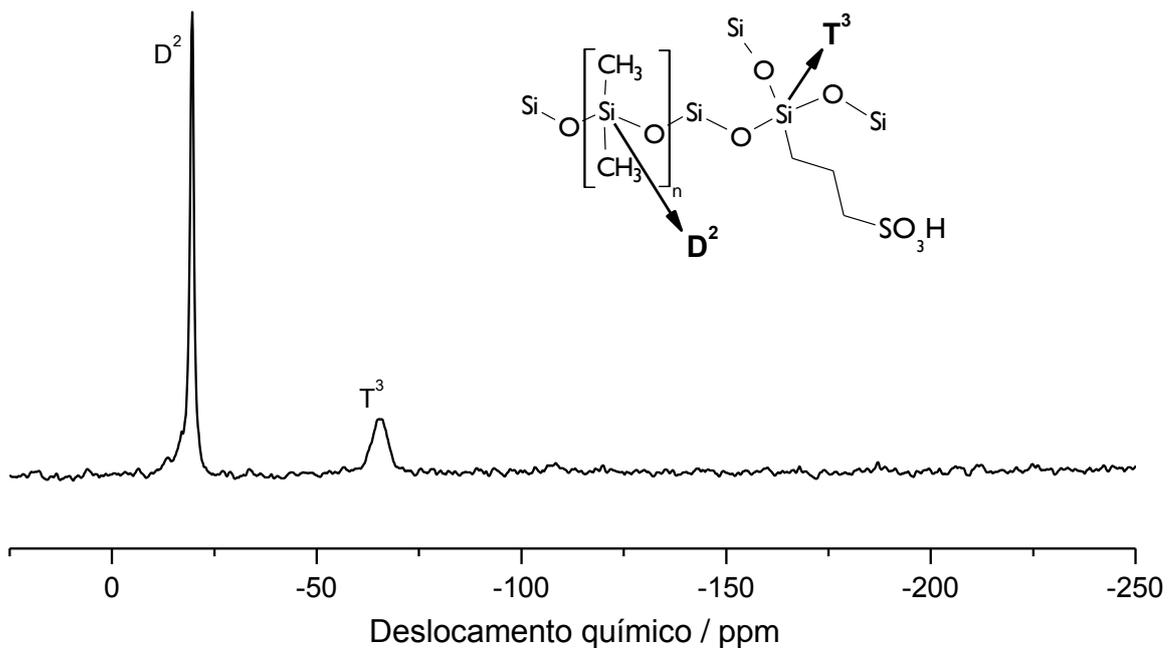


Figura 33 - Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si para PSO.

Os resultados sugerem que as redes poliméricas foram funcionalizadas e que são constituídas de segmentos lineares de PDMS reticulados por nós silsesquioxanos ou “clusters” de siloxanos do tipo T^3 e T^2 para os materiais com o

grupo tiol e apenas do tipo T³ para os demais. A presença apenas de T³ indica uma condensação completa do alcoxilano nos nós da rede.

Os valores de deslocamento químico referentes aos espectros de RMN de ¹³C e ²⁹Si para os materiais estudados são resumidos na Tabela 2.

Tabela 2 - Atribuições de deslocamento químico referentes aos espectros de RMN de ¹³C e ²⁹Si dos materiais estudados.

Associações	Deslocamento químico / ppm								
	PT	PCI	PS3	PS2	PS1	PST3	PST2	PST1	PSO
(CH ₃) ₂ -(SiO) _n (1)	4	4	4	1	1	4	1	1	4
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SH (2)	-	14	16	13	13	16	13	13	15
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SH (3)	-	29	26	26	26	26	26	26	21
			a	a	a	a	a	a	
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -SH (4)	-	49	32	32	32	32	32	32	56
CSi(OH)(OSi) ₂ (T ²)	-	-	-56	-	-	-56	-	-	-
CSi(OSi) ₃ (T ³)	-	-66	-65	-	-	-65	-	-	-66
C ₂ Si(OSi) ₂ (D ²)	-	-19	-19	-	-	-19	-	-	-19

4.6 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios-X para PST3, PST2 e PST1 são mostrados na Figura 34. São observados halos de difração indicando não-cristalinidade na região de 2θ entre 8 e 40 graus, o que está relacionado a presença de redes de siloxano no

estado amorfo (JOSE ET AL., 2004; SILVA ET AL., 2006; SOUZA ET AL., 2000). O pico em 24 graus, provavelmente está relacionado a artefato de medida. A presença de uma estrutura amorfa pode ser atribuída à formação de ligações cruzadas proveniente da condensação das cadeias de PDMS com os demais reagentes, gerando na rede polimérica um nó com uma estrutura local desordenada.

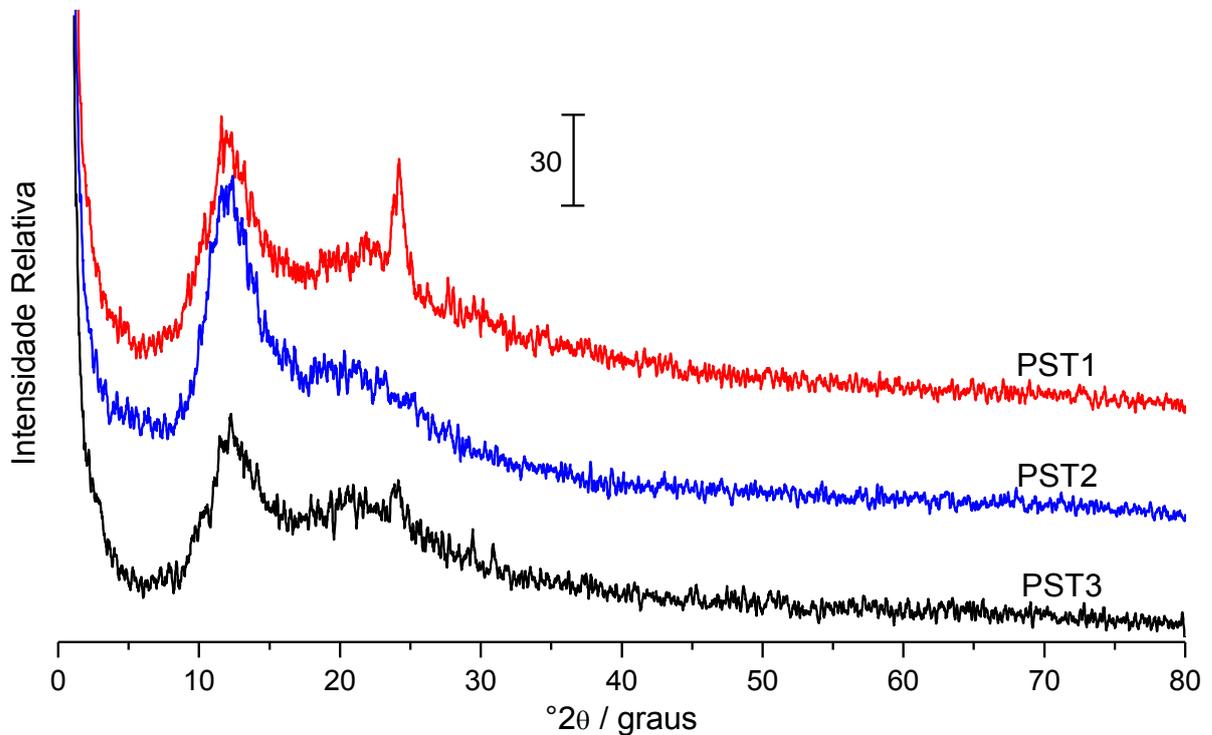


Figura 34 - Difratogramas de raios-X para PST1, PST2 e PST3.

4.7 Adsorção de metais

Os materiais PT, PCI, PS3, PST3 e PSO foram testados quanto as suas capacidades de adsorção de íons cádmio. Segundo a definição de Pearson, ácidos moles preferem complexar com bases moles. O grupo tiol usado na funcionalização da maioria dos materiais preparados apresenta caráter de base mole. O cádmio foi usado para avaliar a capacidade de adsorção das redes poliméricas preparadas, porque apresenta alta afinidade com o grupo funcional, devido a apresentar um caráter de ácido mole. As isotermas de adsorção foram realizadas com o sal $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em soluções etanólicas, à temperatura ambiente e com um tempo de

contato de 24h entre adsorvente-adsorvato. Os materiais foram utilizados na forma macerada, visando um aumento da superfície de contato, propício para uma maior adsorção de metais em solução. Os resultados para todos os materiais estudados são apresentados na Figura 35.

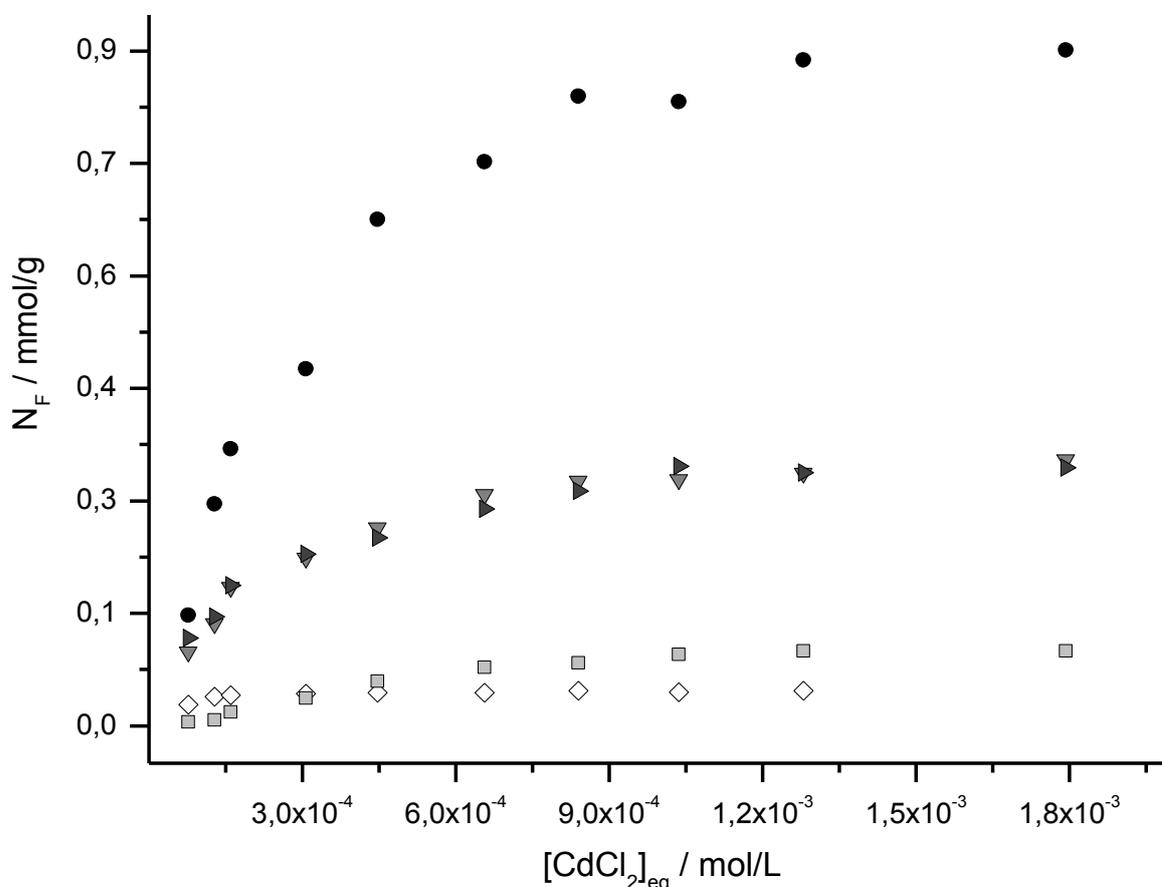


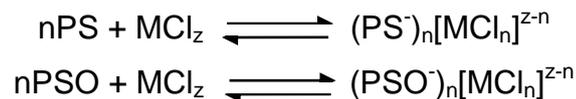
Figura 35 - Isotermas de adsorção de íons cádmio, em solução etanólica, para os materiais: (◇) PT; (□) PCI; (▼) PS3; (▶) PST3 e (●) PSO.

A quantidade total de metal adsorvido (N_F) no material PSO para o íon cádmio foi de $0,89 \text{ mmol g}^{-1}$. Já para os materiais PS3 e PST3 foi de $0,33 \text{ mmol g}^{-1}$, para ambos. As isotermas de adsorção dos materiais PT e PCI foram realizadas para comparação com os materiais contendo grupos funcionais. Tais materiais apresentaram, nas mesmas condições, quantidades totais de adsorção de $0,045 \text{ mmol g}^{-1}$ para o material PT e $0,098 \text{ mmol g}^{-1}$ para o material PCI. Portanto, estes materiais apresentam, respectivamente, capacidade máxima de adsorção de sete vezes e três vezes menores quando comparados com os materiais contendo o grupo tiol, e vinte vezes e nove vezes quando comparados com os que possuem o grupo ácido sulfônico. Tais comparações mostram que a funcionalização do PDMS aumenta a eficiência da adsorção de metais.

O material com o grupo ácido sulfônico apresenta maior eficiência em reter este íon metálico quando comparado aos com o grupo tiol. Isso, provavelmente, se deve ao fato do grupo ácido sulfônico apresentar uma carga negativa estabilizada pela ressonância existente entre os três oxigênios de sua estrutura, agindo como um forte sítio básico para os cátions complexos. Todos os materiais funcionalizados apresentaram uma porcentagem de ocupação dos sítios de adsorção de aproximadamente 52%, ou seja, uma boa eficiência na adsorção de metais em uma solução etanólica.

Existem poucos trabalhos na literatura que descrevem a adsorção de metais em meio etanólico tendo como grupo funcional o -SH. Um destes com tiol ligado a uma matriz de sílica apresentou uma adsorção de $0,35 \text{ mmol g}^{-1}$ (LIANG ET AL., 2009), valor muito próximo ao relatado neste trabalho, mostrando que estes materiais apresentam eficiência similar na adsorção de metais em soluções etanólicas.

Os íons metálicos são adsorvidos a superfície dos materiais, provavelmente, na forma de ânions complexos $[\text{MCl}_n]^{z-n}$ ($z = 2$; $n = 3, 4$) (MOREIRA ET AL., 1991) e representações gerais deste fenômeno de adsorção são mostradas abaixo:



O modelo segundo Langmuir considera-se que a adsorção acontece pela formação de uma monocamada homogênea na superfície e que cada sítio acomoda uma espécie adsorvida. Outro modelo de adsorção possível é o descrito por Freundlich, que admite adsorção em multicamadas e uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorbato e do adsorvente.

Formas linearizadas das isotermas de adsorção foram obtidas para analisar qual modelo descreve mais adequadamente o processo de adsorção nos materiais estudados. Para o Modelo de Langmuir, foram obtidos gráficos $([\text{CdCl}_2]_{\text{eq}} / N_F)$ versus $[\text{CdCl}_2]_{\text{eq}}$. Para o Modelo de Freundlich, gráficos $\log N_F$ versus $\log [\text{CdCl}_2]_{\text{eq}}$ (YOUSSEF ET AL., 2004).

Nas Figuras 36 e 37 são apresentadas as linearizações para o material PT, usando modelos de Langmuir e de Freundlich, respectivamente.

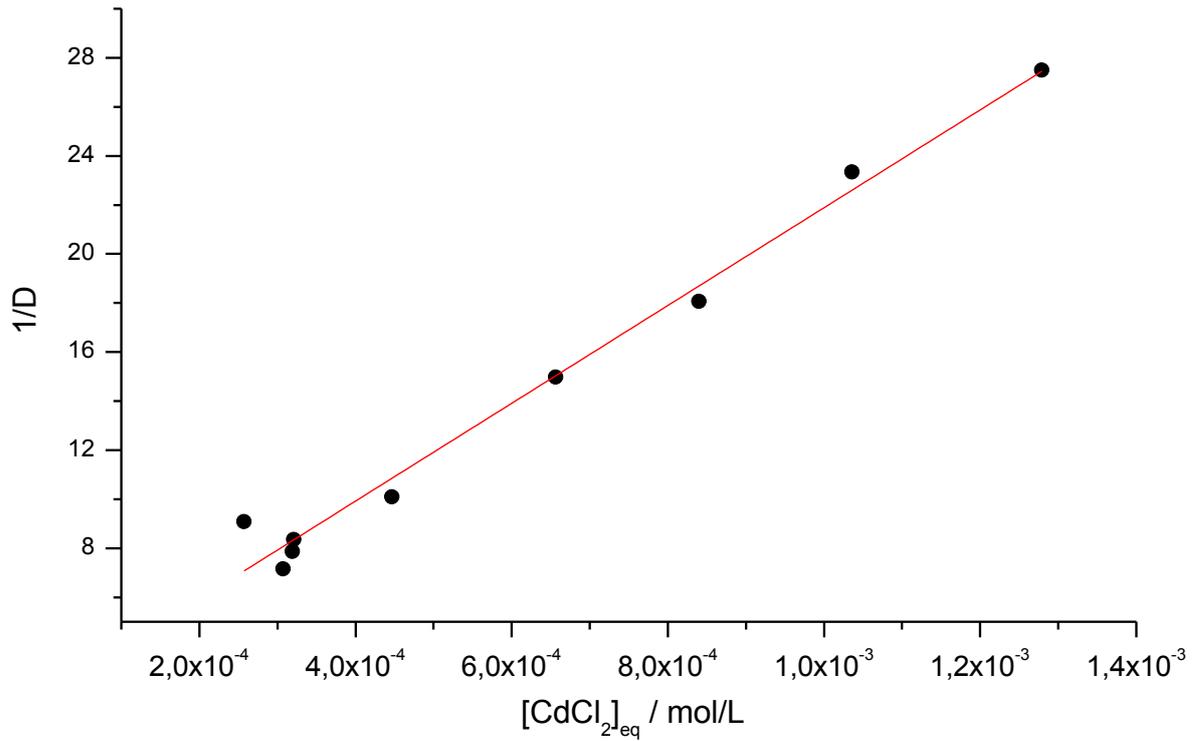


Figura 36 - Forma linearizada da isoterma de adsorção de $CdCl_2$ em PT, aplicando o Modelo de Langmuir.

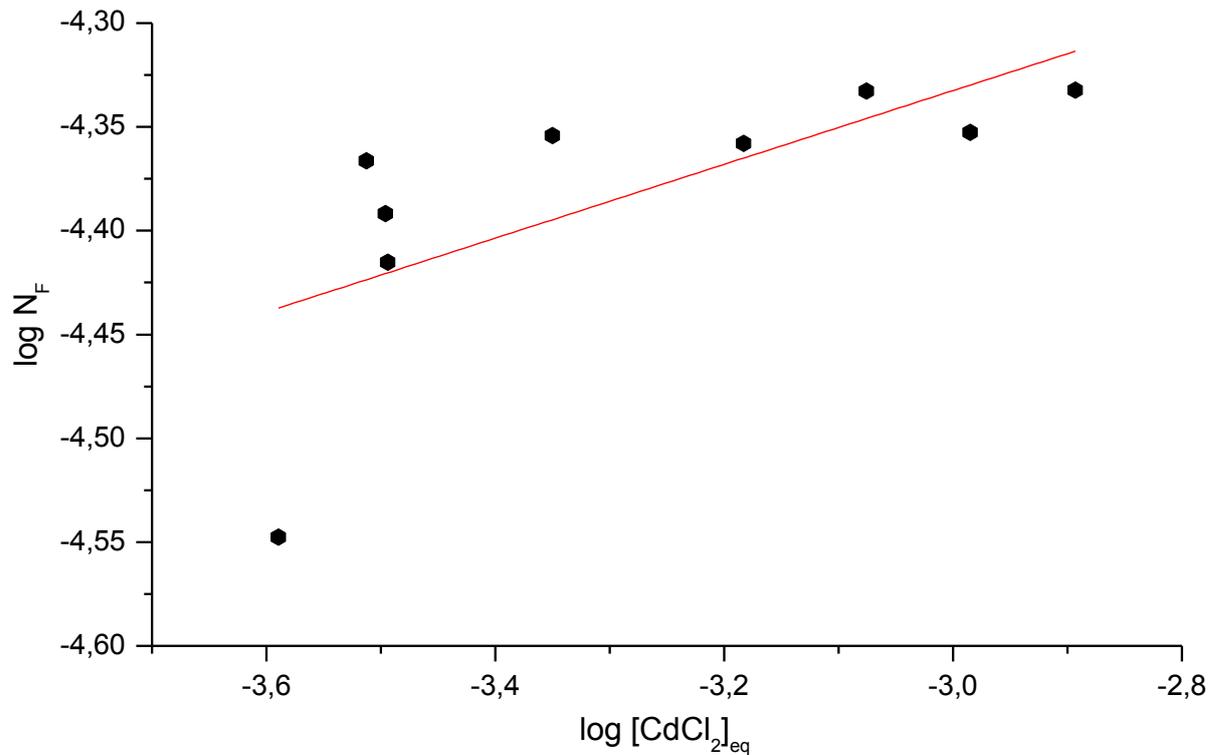


Figura 37 - Forma linearizada da isoterma de adsorção de $CdCl_2$ em PT, aplicando o Modelo de Freundlich.

Nas Figuras 38 e 39 são mostrados os dados de linearização para o material PCI, usando modelos de Langmuir e de Freundlich, respectivamente.

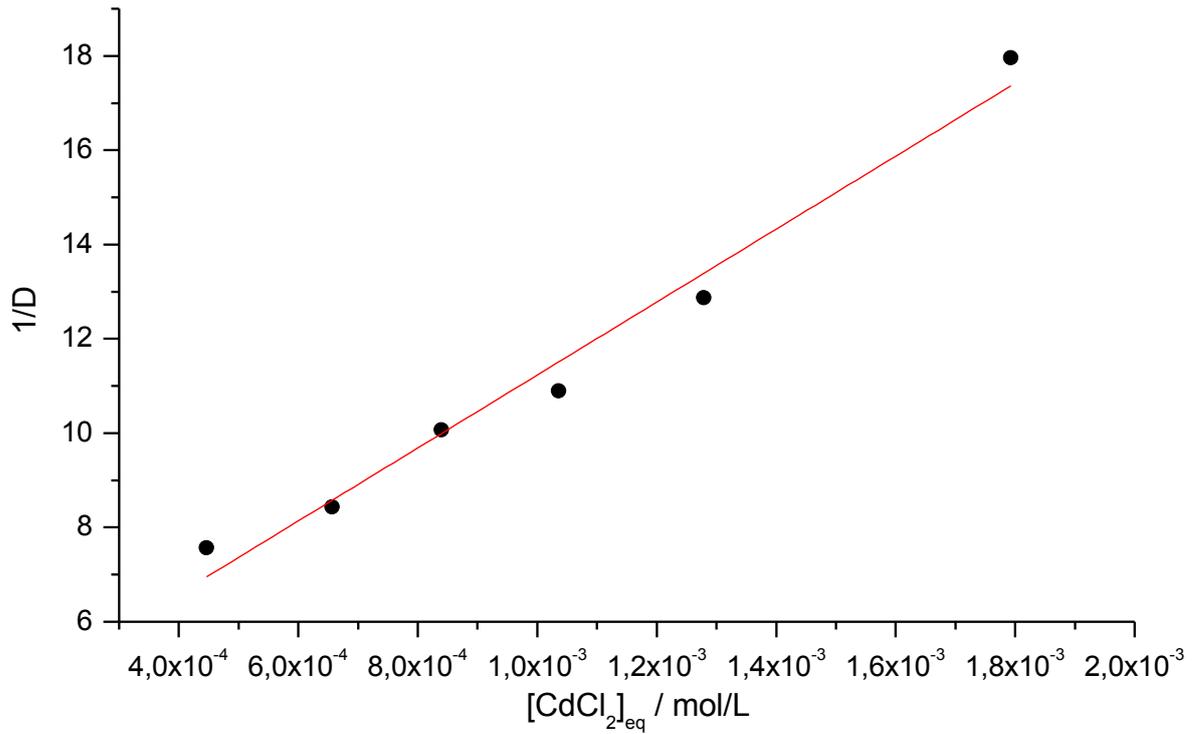


Figura 38 - Forma linearizada da isoterma de adsorção de $CdCl_2$ em PCI, aplicando o Modelo de Langmuir.

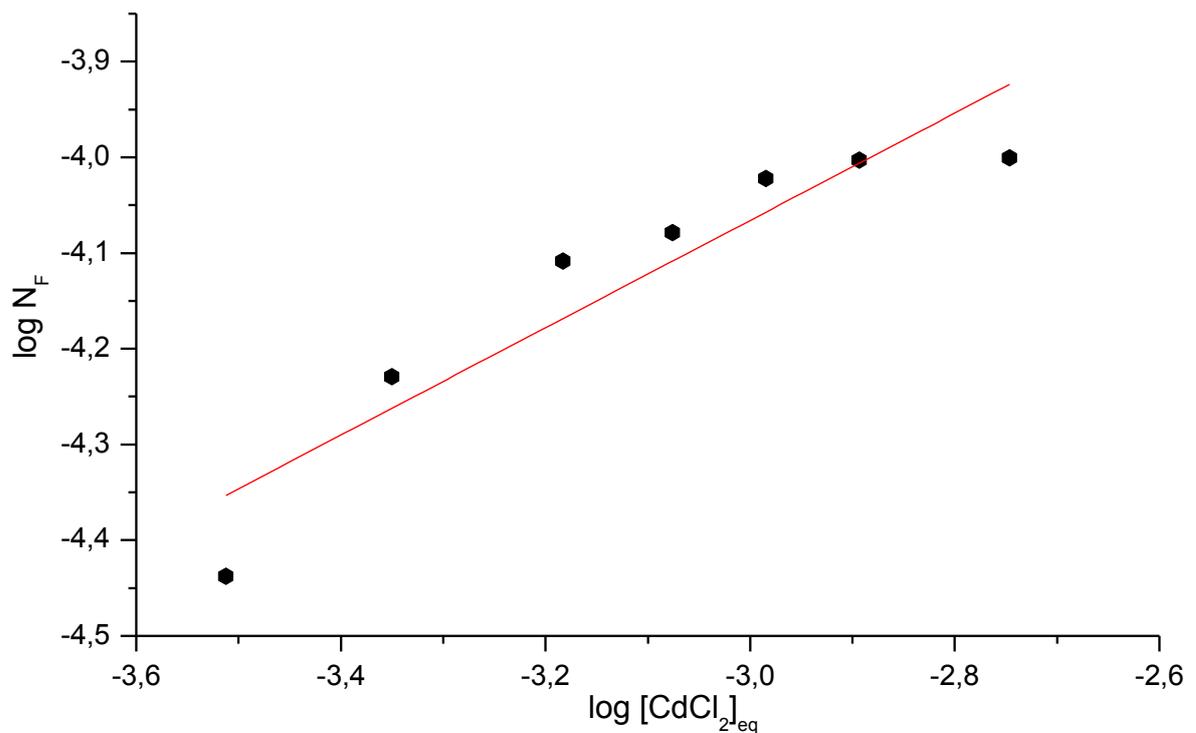


Figura 39 - Forma linearizada da isoterma de adsorção de $CdCl_2$ em PCI, aplicando o Modelo de Freundlich.

Nas Figuras 40 e 41 são apresentadas as linearizações para o material PS3, seguindo os modelos de Langmuir e de Freundlich, respectivamente.

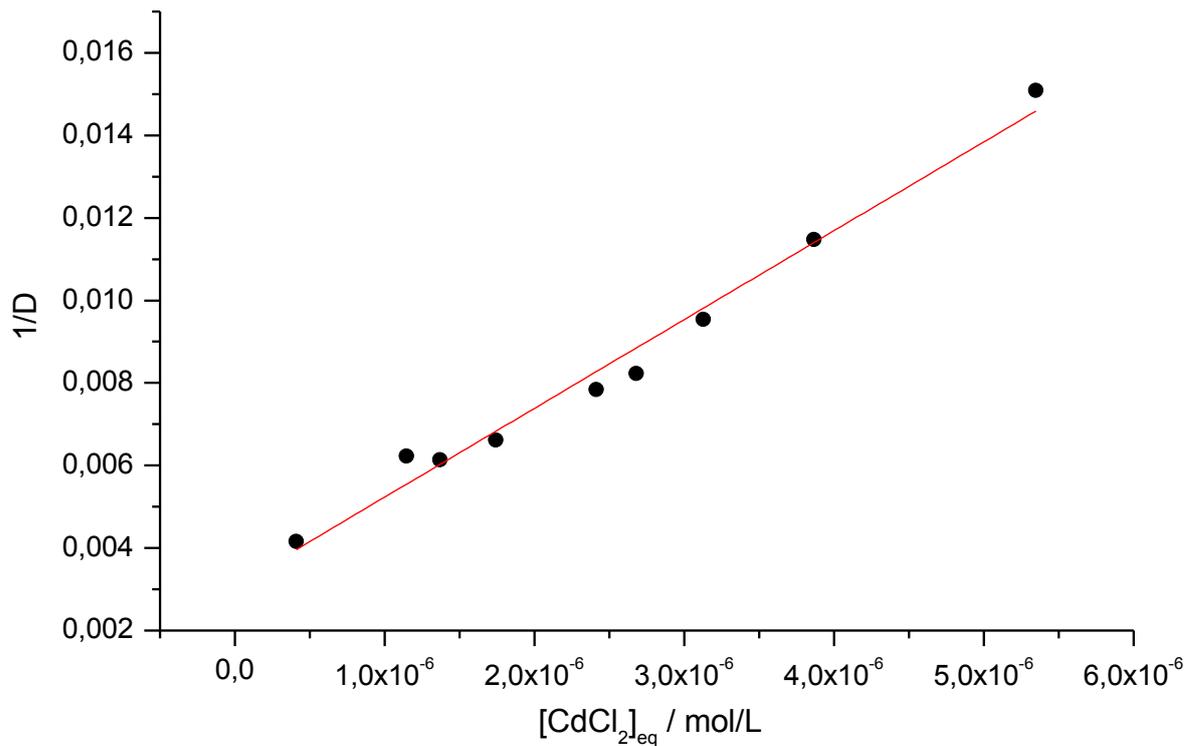


Figura 40 - Forma linearizada da isoterma de adsorção de $CdCl_2$ em PS3, aplicando o Modelo de Langmuir.

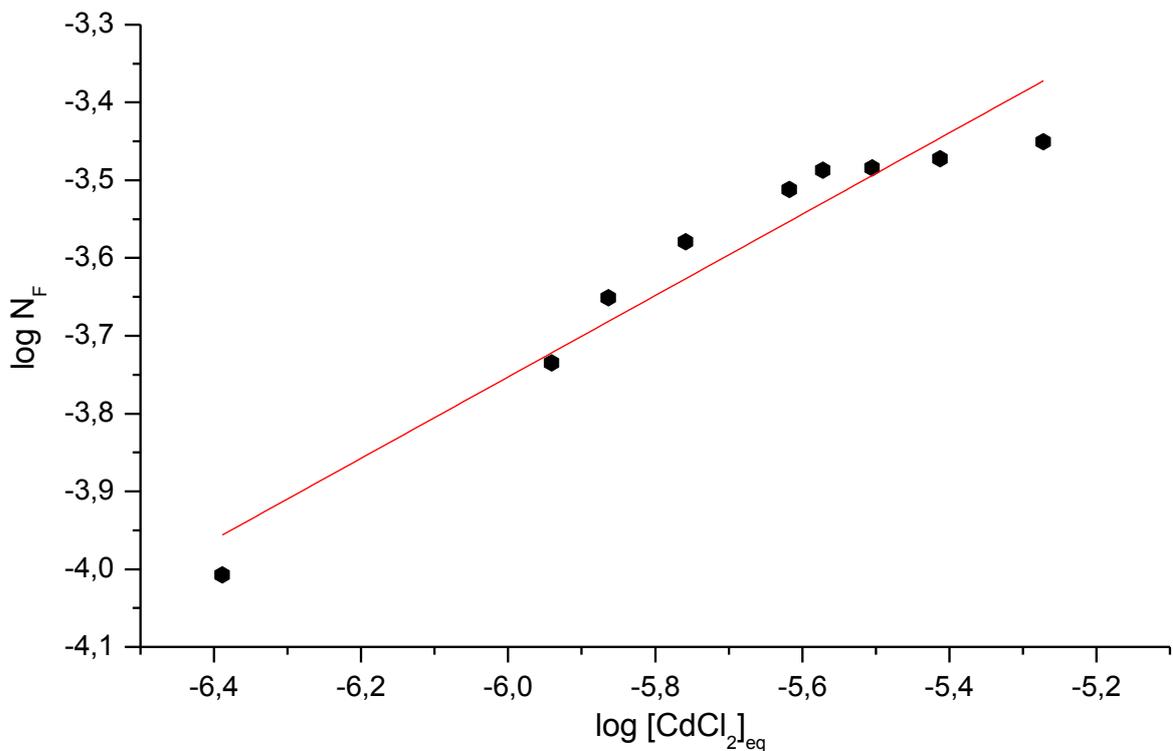


Figura 41 - Forma linearizada da isoterma de adsorção de $CdCl_2$ em PS3, aplicando o Modelo de Freundlich.

Nas Figuras 42 e 43 são apresentadas as linearizações para o material PST3, usando modelos de Langmuir e de Freundlich, respectivamente.

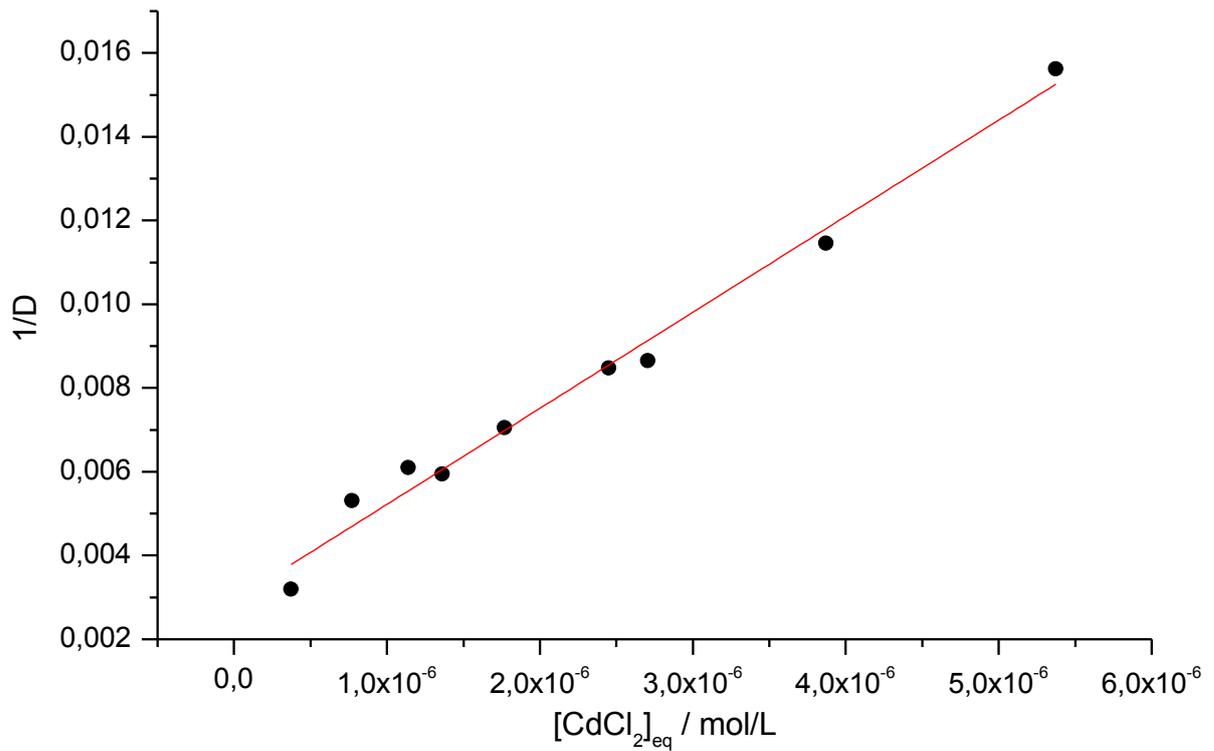


Figura 42 - Forma linearizada da isoterma de adsorção de $CdCl_2$ em PST3, aplicando o Modelo de Langmuir.

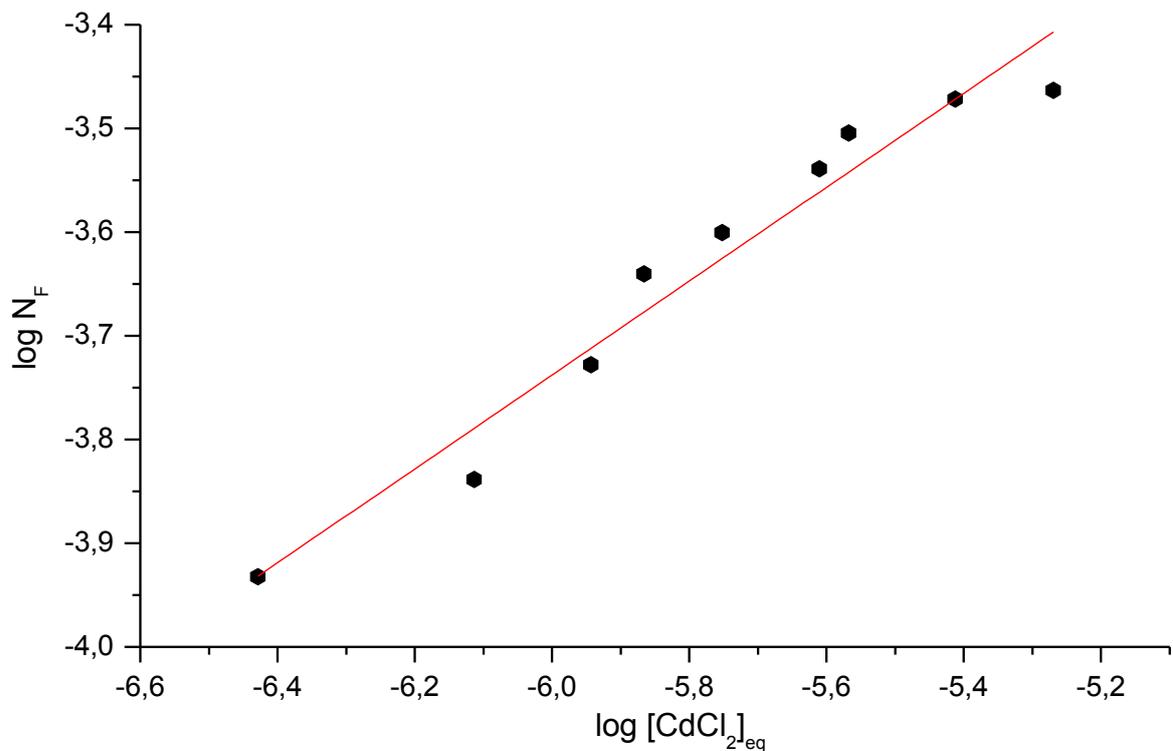


Figura 43 - Forma linearizada da isoterma de adsorção de $CdCl_2$ em PST3, aplicando o Modelo de Freundlich.

Nas Figuras 44 e 45 são apresentadas as linearizações para o material PSO, usando modelos de Langmuir e de Freundlich, respectivamente.

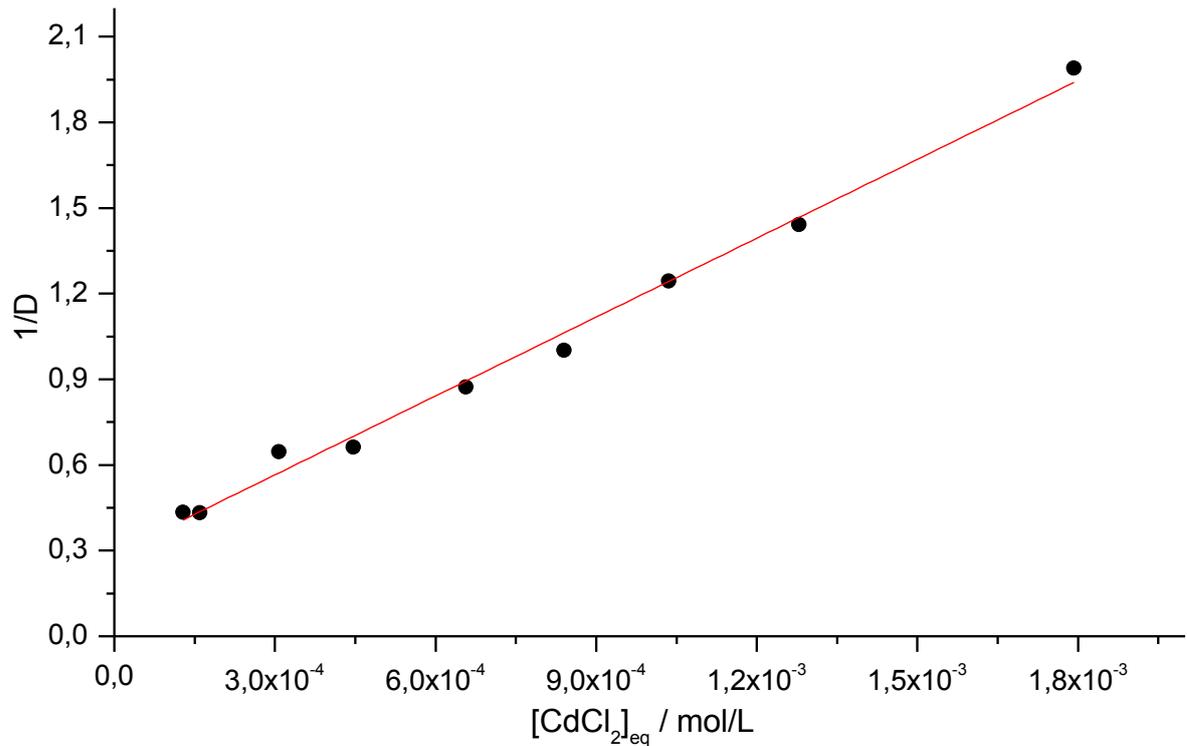


Figura 44 - Forma linearizada da isoterma de adsorção de CdCl_2 em PSO, aplicando o Modelo de Langmuir.

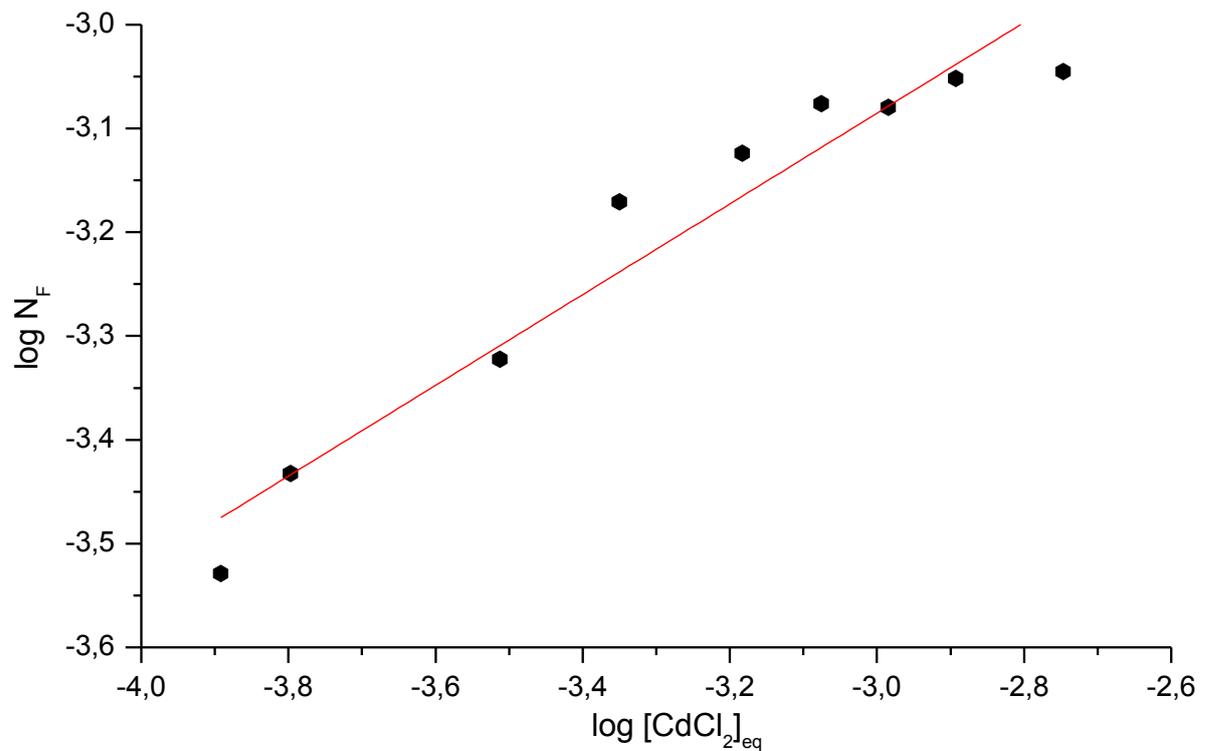


Figura 45 - Forma linearizada da isoterma de adsorção de CdCl_2 em PSO, aplicando o Modelo de Freundlich.

As análises dos dados obtidos das isotermas de adsorção e do estudo de linearização indicaram que os processos de adsorção, nos materiais estudados,

podem ser descritos segundo o modelo de Langmuir. Todos os resultados obtidos para linearização das isotermas são sumarizados na Tabela 3.

Tabela 3 - Comparação dos coeficientes de correlação para os materiais estudados, aplicando os modelos de Langmuir e Freundlich.

Modelo	PT	PCI	PS3	PST3	PSO
Langmuir	0,9829	0,9751	0,9806	0,9838	0,9919
Freundlich	0,3939	0,8431	0,9276	0,9498	0,9279

5 CONCLUSÃO

Foram preparados novos materiais funcionais combinando o poli(dimetilsiloxano) (PDMS) com silanos funcionais contendo grupos tiol ou sulfônico. Os resultados de IV, DSC e RMN de ^{13}C e ^{29}Si sugerem que as redes poliméricas foram funcionalizadas e que são constituídas de segmentos lineares de PDMS reticulados por nós silsesquioxanos com silícios do tipo T^3 e/ou T^2 .

As análises por TG / DTG mostraram que os materiais apresentam boa estabilidade térmica em atmosfera inerte. A adição de TEOS acelerou o processo de cura das redes poliméricas funcionalizadas.

Com base nos estudos de adsorção realizados, os materiais demonstraram potencialidade para adsorção de cádmio de soluções etanólicas, com destaque para o material funcionalizado com o grupo sulfônico que adsorveu aproximadamente o triplo dos demais funcionalizados com o grupo tiol.

Pelos dados das isotermas e de linearização, o modelo que melhor descreve a interação adsorvente-adsorvato para os materiais estudados é o segundo Langmuir.

Estes materiais apresentam a possibilidade de aplicação na retirada de íons metálicos de soluções não-aquosas na forma de membrana sobre diversas superfícies.

REFERÊNCIAS

- ALONGI, J., ET AL. Sol-gel treatments on cotton fabrics for improving thermal and flame stability: Effect of the structure of the alkoxy silane precursor. **Carbohydrate Polymers**. v. 87, n. 1, p. 627-635, 2012.
- ARAKI, K., ET AL. Metal ion-selective membrane prepared by surface molecular imprinting. **Journal of Chromatography B-Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**. v. 818, n. 2, p. 141-145, 2005.
- ATTA, A. M., ET AL. Application of Anionic Acrylamide-Based Hydrogels in the Removal of Heavy Metals from Waste Water. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 123, n. 4, p. 2500-2510, 2012.
- BARRERA, H. E TEIXIDOR, F. Halometallates of "1-methyl-4,4-dimercaptopiperidinium - evidence of strong hydrogen-bonds with participating thiol-groups. **Polyhedron**. v. 2, n. 8, p. 745-748, 1983.
- BEE, A., ET AL. Magnetic alginate beads for Pb(II) ions removal from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 362, n. 2, p. 486-492, 2011.
- BORREGO, T., ET AL. Physicochemical characterization of silylated functionalized materials. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 344, n. 2, p. 603-610, 2010.
- BROCHIER SALON, M.-C., 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.
- CHENG, L., ET AL. Poly(dimethylsiloxane)/palygorskite composites: preparation, characterization, and properties. **Polymers for Advanced Technologies**. v. 22, n. 12, p. 2596-2601, 2011.
- EL-NAHHAL, I. M. E EL-ASHGAR, N. M. A review on polysiloxane-immobilized ligand systems: Synthesis, characterization and applications. **Journal of Organometallic Chemistry**. v. 692, n. 14, p. 2861-2886, 2007.
- EVANS, P. J., ET AL. Realisation of siloxane ionomers by mild oxidation of alkylmercaptosiloxanes. **Journal of Materials Chemistry**. v. 9, n. 12, p. 3015-3021, 1999.
- FENG, X., ET AL. Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports. **Science**. v. 276, n. 5314, p. 923-926, 1997.
- FERREIRA GUIMARAES, A. D. M., ET AL. Smectite organofunctionalized with thiol groups for adsorption of heavy metal ions. **Applied Clay Science**. v. 42, n. 3-4, p. 410-414, 2009.

GONZALEZ-CAMPO, A., ET AL. Carboranyl units bringing unusual thermal and structural properties to hybrid materials prepared by sol-gel process. **Chemistry of Materials**. v. 18, n. 18, p. 4344-4353, 2006.

JOSE, N. M., ET AL. Synthesis, characterization, and permeability evaluation of hybrid organic-inorganic films. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**. v. 42, n. 23, p. 4281-4292, 2004.

KAREN WILSON, A. F. L.; MACQUARRIE, D. J.; CLARK, J. H. **Applied Catalysis A: General**. v. 228, n. p. 127-133, 2002.

KE, F., ET AL. Thiol-functionalization of metal-organic framework by a facile coordination-based postsynthetic strategy and enhanced removal of Hg^{2+} from water. **Journal of Hazardous Materials**. v. 196, n. p. 36-43, 2011.

KIM, G.-D., ET AL. Synthesis and applications of TEOS/PDMS hybrid material by the sol-gel process. **Applied Organometallic Chemistry**. v. 13, n. 5, p. 361-372, 1999.

LAGADIC, I. L., ET AL. Highly effective adsorption of heavy metal ions by a thiol-functionalized magnesium phyllosilicate clay. **Environmental Science & Technology**. v. 35, n. 5, p. 984-990, 2001.

LI, G., ET AL. Effective heavy metal removal from aqueous systems by thiol functionalized magnetic mesoporous silica. **Journal of Hazardous Materials**. v. n. p. 2011.

LI, G. L., ET AL. Effective heavy metal removal from aqueous systems by thiol functionalized magnetic mesoporous silica. **Journal of Hazardous Materials**. v. 192, n. 1, p. 277-283, 2011.

LI, Y. S., ET AL. Vibrational spectroscopic studies of (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane sol-gel and its coating. **Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy**. v. 61, n. 13-14, p. 3032-3037, 2005.

LIANG, X., ET AL. Preparation, characterization of thiol-functionalized silica and application for sorption of $Pb(2+)$ and $Cd(2+)$. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 349, n. 1-3, p. 61-68, 2009.

MADHAVAN, K., ET AL. Poly(dimethylsiloxane-urethane) membranes: effect of linear siloxane chain and caged silsesquioxane on gas transport properties. **Journal of Polymer Research**. v. 18, n. 6, p. 1851-1861, 2011.

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

MELLOUK, S., ET AL. Cu(II) adsorption by halloysites intercalated with sodium acetate. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 360, n. 2, p. 716-724, 2011.

MILOSAVLJEVIC, N. B., ET AL. Removal of $Cu(2+)$ ions using hydrogels of chitosan, itaconic and methacrylic acid: FTIR, SEM/EDX, AFM, kinetic and equilibrium study.

Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects. v. 388, n. 1-3, p. 59-69, 2011.

MOLLENDAL, H. Microwave spectrum, conformation and intramolecular hydrogen bonding of 2,2,2-trifluoroethanethiol ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{SH}$). **Journal of Physical Chemistry A.** v. 112, n. 32, p. 7481-7486, 2008.

MOREIRA, W. C., ET AL. Adsorption and Structure of MCl_2 ($\text{M} = \text{Co}^{2+}$, Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , and Hg^{2+}) Complex Species on a Chemically Modified Silica Gel Surface with 1,4-Diazabicyclo(2.2.2)Octane. **Journal of Colloid and Interface Science.** v. 150, n. 1, p. 115-120, 1991.

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. 55, n. 4, p. 421-427, 2010.

PISSETTI, F. L., ET AL. n-propylpyridinium chloride-modified poly (dimethylsiloxane) elastomeric networks: Preparation, characterization, and study of metal chloride adsorption from ethanol solutions. **Journal of Colloid and Interface Science.** v. 314, n. 1, p. 38-45, 2007.

PISSETTI, F. L., ET AL. Metal ions adsorption from ethanol solutions on ethylenediamine-modified poly(dimethylsiloxane) elastomeric network. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.** v. 328, n. 1-3, p. 21-27, 2008.

PRADO, L. A. S. D. A., ET AL. Poly(phenylsilsesquioxane)s: Structural and morphological characterization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.** v. 38, n. 9, p. 1580-1589, 2000.

RAO, H.-X., ET AL. Preparation and oxygen/nitrogen permeability of PDMS crosslinked membrane and PDMS/tetraethoxysilicone hybrid membrane. **Journal of Membrane Science.** v. 303, n. 1-2, p. 132-139, 2007.

ROSTAMIAN, R., ET AL. Synthesis and characterization of thiol-functionalized silica nano hollow sphere as a novel adsorbent for removal of poisonous heavy metal ions from water: Kinetics, isotherms and error analysis. **Chemical Engineering Journal.** v. 171, n. 3, p. 1004-1011, 2011.

ROZENBERG, M. S., ET AL. Structural and IR-spectroscopic evidence of S-H center dot center dot center dot Ph hydrogen bonding in the solid state. **New Journal of Chemistry.** v. 23, n. 6, p. 585-586, 1999.

SATA, T. E YANG, W. K. Studies on cation-exchange membranes having permselectivity between cations in electro dialysis. **Journal of Membrane Science.** v. 206, n. 1-2, p. 31-60, 2002.

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, n. 1-2, p. 219-228, 2004.

SILVA, V. P., ET AL. Biogenic silica short fibers as alternative reinforcing fillers of silicone rubbers. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 101, n. 1, p. 290-299, 2006.

SOUZA, M. F. D., ET AL. Rice hull-derived silica: applications in Portland cement and mullite whiskers. **Materials Research**. v. 3, n. p. 25-30, 2000.

TANG, L. E LEE, N. Y. Micro-perforated elastomeric poly(dimethylsiloxane) mask fabricated using high-aspect-ratio micro-pillar arrays for spatially defined surface modification: an unconventional method for establishing a microarray platform. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**. v. 394, n. 4, p. 1227-1232, 2009.

TSAI, H.-H. G., ET AL. Synthesis and solid-state NMR characterization of cubic mesoporous silica SBA-1 functionalized with sulfonic acid groups. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 359, n. 1, p. 86-94, 2011.

VANKELECOM, I. F. J. Polymeric membranes in catalytic reactors. **Chemical Reviews**. v. 102, n. 10, p. 3779-3810, 2002.

WAN IBRAHIM, W. A., 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, n. 3, p. 602-611, 2011.

YANTASEE, W., ET AL. Removal of heavy metals from aqueous systems with thiol functionalized superparamagnetic nanoparticles. **Environmental Science & Technology**. v. 41, n. 14, p. 5114-5119, 2007.

YEH, J. D. E CHEN, S. S. Heavy Metallic and Organometallic Ions Scavenging Using Silica-Based Adsorbent Functionalized with Ligands Containing Sulfur and Nitrogen Elements. **Journal of the Chinese Chemical Society**. v. 59, n. 1, p. 98-106, 2012.

YOUSSEF, A. M., ET AL. Sorption properties of chemically-activated carbons. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 235, n. 1-3, p. 153-163, 2004.

YU, M. Q., ET AL. Systematic studies on adsorption of 11 trace heavy metals on thiol cotton fiber. **Analytica Chimica Acta**. v. 428, n. 2, p. 209-218, 2001.

ZHAI, S.-R., ET AL. Facile sol-gel synthesis of thiol-functionalized materials from TEOS-MPTMS-PMHS system. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. v. 61, n. 1, p. 23-33, 2011.

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.

ZHAO, Y., ET AL. Facile fabrication of amino-functionalized porous materials for Pb(2+) removal. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**. v. 13, n. 9-10, p. 1324-1330, 2011.

ZHENG, P. E MCCARTHY, T. J. Rediscovering Silicones: Molecularly Smooth, Low Surface Energy, Unfilled, UV/Vis-Transparent, Extremely Cross-Linked, Thermally Stable, Hard, Elastic PDMS. **Langmuir**. v. 26, n. 24, p. 18585-18590, 2010.

ZHUANG, X., ET AL. Multi-constituent co-assembling ordered mesoporous thiol-functionalized hybrid materials: synthesis and adsorption properties. **Journal of Materials Chemistry**. v. 20, n. 22, p. 4715, 2010.