

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS

MARIANA DE REZENDE BONESIO

**MAGNETITA RECOBERTA COM FILMES DE REDES POLIMÉRICAS À BASE DE
POLI(DIMETILSILOXANO) FUNCIONALIZADOS COM O GRUPO AMINO:
CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO**

Alfenas/MG

2016

MARIANA DE REZENDE BONESIO

**MAGNETITA RECOBERTA COM FILMES DE REDES POLIMÉRICAS À BASE DE
POLI(DIMETILSILOXANO) FUNCIONALIZADOS COM O GRUPO AMINO:
CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO**

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. Linha de Pesquisa: Química de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti

Alfenas/MG

2016

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

Bonesio, Mariana de Rezende

Magnetita recoberta com filmes de redes poliméricas à base de poli(dimetilsiloxano) funcionalizados com o grupo amino: caracterização e propriedades de adsorção. / Mariana de Rezende Bonesio. -- Alfenas/MG, 2016.

77 f.

Orientador: Fábio Luiz Pissetti.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, 2016.

Bibliografia.

1. Polímeros. 2. Adsorção. 3. Óxido Ferroso-Férrico. I. Pissetti, Fábio Luiz. II. Título.

CDD-546

MARIANA DE REZENDE BONESIO

**MAGNETITA RECOBERTA COM FILMES DE REDES POLIMÉRICAS À
BASE DE POLI(DIMETILSILOXANO) FUNCIONALIZADOS COM O GRUPO
AMINO: CARACTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES DE ADSORÇÃO**

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

Aprovado em: 28/07/2016

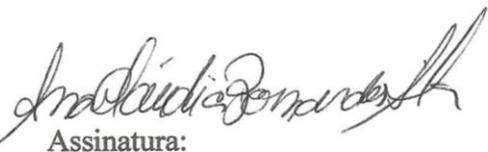
Prof^o. Dr. Fábio Luiz Pissetti

Instituição: Universidade Federal de Alfenas


Assinatura:

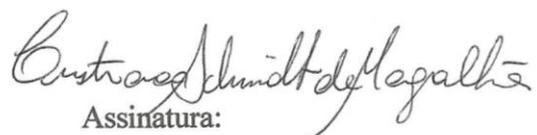
Prof^a. Dr^a. Ana Cláudia Bernardes Silva

Instituição: Universidade Federal de São João del-Rei


Assinatura:

Prof^a. Dr^a. Cristiana Schmidt Magalhães

Instituição: Universidade Federal de Alfenas


Assinatura:

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelos dons da vida, da inteligência e por sempre guiar meus passos. A Nossa Senhora, pela intercessão, proteção e paz de espírito nos momentos mais turbulentos.

A minha querida família, em especial meus pais, Maria do Carmo e João Eduardo, meu irmão, Pedro e minha tia Heloisa, pela fé depositada em mim, amor incondicional e paciência infinita. Ao meu namorado, Davidson, pelo amor, carinho, compreensão e momentos de alegria.

Ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Alfenas pela oportunidade e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida.

Ao meu orientador, Fábio L. Pissetti, pela confiança, paciência, conhecimento, exemplo e dedicação necessários à realização deste trabalho.

Agradeço também aos colegas do grupo de pesquisa em Materiais e Eletroquímica, em especial Fábio Belinelli e Luana Giusto, sempre atenciosos, cheios de ideias e disponíveis para as minhas dúvidas e desabafos. Aos demais amigos e colegas do LabIQ, pelas risadas e momentos de descontração.

Enfim, a todos que contribuíram de alguma forma para a elaboração deste trabalho, meus sinceros agradecimentos!

Gratidão!

“Eu faço parte dos pensam que a Ciência é belíssima. Um cientista em um laboratório não é apenas um técnico, ele é também uma criança diante de fenômenos naturais que o impressionam como um conto de fadas.”

- Marie Curie

RESUMO

A intensificação da industrialização resultou na demanda por novas tecnologias e processos que contribuam para a remediação dos diferentes tipos de contaminantes gerados. No que diz respeito aos efluentes aquosos, o processo de adsorção tem se mostrado promissor e a busca por materiais adsorventes eficazes cresceu no ambiente científico. A obtenção de materiais à base de sílica, e sua funcionalização com o grupo amino para a formação de filmes sobre grãos de magnetita, bem como sua caracterização, propriedades de adsorção e dessorção são os objetos de estudo deste trabalho. O processo de condensação catalisada foi utilizado para a preparação de rede polimérica a partir dos reagentes precursores poli(dimetilsiloxano) (PDMS) e o 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS). A adição de magnetita foi estudada devido às suas propriedades magnéticas, com o objetivo de facilitar a separação do adsorvente. Três proporções foram estudadas variando em PDMS:APTMS, 1:1, 1:0,5 e 1:0,25 m/m, PNM1, PNM0,5 e PNM0,25, respectivamente. Pela análise dos espectros de Infravermelho observou-se a presença das bandas características para a identificação da rede formada, caracterizando a formação do filme funcionalizado com amino recoberto a magnetita. A difração de raios-x de pó indicou a estabilidade da fase cristalina da magnetita após a formação de rede. A análise termogravimétrica foi utilizada para verificar a estabilidade térmica dos materiais, que foi aproximadamente 300°C. Condições experimentais como pH, tempo e concentração foram estudados. O pH 5 e o tempo de 36 h mostraram ser parâmetros adequados para máxima eficiência de adsorção. Estudos cinéticos indicaram que os materiais PNM1 e PNM0,25 seguem o mecanismo de quimissorção e o PNM0,5, de pseudo-segunda ordem. As capacidades de adsorção foram de 0,56, 0,44 e 0,41 mmol g⁻¹ para PNM1, PNM0,5 e PNM0,25, respectivamente, nas condições otimizadas. O modelo de adsorção proposto por Sips é o que melhor se adequa ao processo de adsorção nos três materiais. Estudos de adsorção mostraram que o material pode adsorver outros metais além do Cu(II), como Cd(II) (0,40, 0,20 e 0,29 mmol g⁻¹) e Pb(II) (0,42, 0,25 e 0,34 mmol g⁻¹) para as proporções PNM1, PNM0,5 e PNM0,25, respectivamente. A reutilização dos três materiais foi possível para dois ciclos de adsorção-dessorção, mas apenas um com elevada eficiência.

Palavras chaves: Poli(dimetilsiloxano). Adsorção de Metais. Magnetita. Amino Funcionalizado.

ABSTRACT

The intensification of industrialization resulted in a search for new technologies and processes that contribute to the remediation of different types of contaminants generated. With respect to aqueous effluent, the adsorption process is a promising technique and the search for effective adsorbent materials grown in the scientific field. The preparation of films from silicon-based materials functionalized with the amino group on particles of magnetite, its characterization and adsorption properties are the objects of study of this work. The catalyzed condensation procedure was used for preparing polymer network from precursor reagents poly(dimethylsiloxane) (PDMS) and 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS). The addition of magnetite was studied due to their magnetic properties with the objective of facilitate the removal of the adsorbent. Three proportions were studied changing PDMS:APTMS, 1:1, 1:0.5 and 1:0.25 w/w, PNM1, PNM0.5 and PNM0.25, respectively. After the analysis of the Infrared spectra can be observed the presence of characteristic peaks of the network, characterizing the film formation recovering the magnetite. The x-ray diffraction powder indicated the stability of the crystalline phase of magnetite after network formation. Thermogravimetric analysis was used to verify the thermal stability of the materials, which was about 300°C. Experimental conditions for adsorption experiments were studied. Solution pH 5 and time of contact of 36 hours had showed to be adequate control parameters for maximum adsorption efficiency. Kinetic studies indicated that PNM1 and PNM0.25 follow chemisorptions mechanism and PNM0.5 follows pseudo-second order model. Adsorption capacities were of 0.56, 0.44 and 0.41 mmol g⁻¹ for PNM1, PNM0.5 and PNM0.25, respectively, on optimized conditions. The adsorption model proposed by Sips generates the best fit to adsorption process occurring on the three materials. Adsorption studies have showed that the material can adsorb another metals as Cd(II) (0.40, 0.20 e 0.29 mmol g⁻¹) e Pb(II) (0.42, 0.25 e 0.34 mmol g⁻¹) for PNM1, PNM0.5 and PNM0.25, respectively. Material reuse is possible for two cycles of adsorption-desorption, but just for one with an adequate efficiency.

Keywords: Poly(dimethylsiloxane). Metal Adsorption. Magnetite. Amino Functionalized.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APTMS	3-aminopropiltrimetoxisilano
a_R	Constante do modelo de isoterma de Redlich–Peterson (mmol L^{-1})
C_e	Concentração de adsorvato no equilíbrio (mmol L^{-1})
DRXP	Difração de raios-x de pó
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético diidratado
F_{error}	Função de erro
FTIR-ATR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier-Refletância Total Atenuada
g	Expoente do modelo de isoterma de Redlich–Peterson
k_1	Constante de velocidade de pseudoprimeira ordem (h^{-1})
k_2	Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mmol}^{-1} \text{h}^{-1}$)
k_{AV}	Constante cinética de Avrami (h^{-1})
K_F	Constante do modelo de isoterma de Freundlich (mmol g^{-1}) (L mmol^{-1})
K_L	Constante do modelo de isoterma de Langmuir (L mmol^{-1})
K_R	Constante do modelo de isoterma de Redlich–Peterson (L g^{-1})
K_S	Constante do modelo de isoterma de Sips (L mmol^{-1})
m	Massa do adsorvente (g)
n	Número de pontos experimentais
n_{AV}	Ordem fracionária de reação de Avrami relacionada ao mecanismo de adsorção
n_f	Número de moles finais de adsorvato em solução (mmol)
n_i	Número de moles iniciais de adsorvato em solução (mmol)
n_F	Expoente do modelo de isoterma de Freundlich
n_S	Expoente do modelo de isoterma de Sips
p	Número de parâmetros de ajuste do modelo
PDMS	Poli(dimetilsiloxano)
q	Quantidade de adsorvato removido por grama de adsorvente (mmol g^{-1})
q_e	Quantidade de adsorvato no equilíbrio por grama de adsorvente (mmol g^{-1})
$q_{i,exp}$	Capacidade de adsorção experimental (mmol g^{-1})
$q_{i,model}$	Capacidade de adsorção fornecida pelo modelo (mmol g^{-1})
q_s	Capacidade de saturação teórica (mmol g^{-1})

q_t	Quantidade de adsorvato no tempo t por grama de material (mmol g^{-1})
R^2	Coefficiente de determinação (o quadrado do coeficiente de correlação, R)
t	Tempo de contato (h)
TGA	Análise termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
α	Taxa de adsorção inicial ($\text{mmol g}^{-1}\text{h}^{-1}$) da equação de Elovich
β	Constante de Elovich relacionada ao grau de cobertura superficial e também com a energia de ativação envolvida na quimissorção (g mmol^{-1})

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esboço de uma porção de uma cadeia PDMS.	18
Figura 2 - Reações envolvidas numa cura via hidrólise e condensação.	20
Figura 3 - Estrutura do agente reticulante APTMS.	22
Figura 4 – Esquema da estrutura idealizada da rede do polímero.	22
Figura 5 - Representação da estrutura cristalina da magnetita.	24
Figura 6 - Representação do processo de adsorção.	25
Figura 7 - Representação da reação entre PDMS e APTMS.	37
Figura 8 - Ilustração do material final.	38
Figura 9 - Espectros de FTIR–ATR de PDMS e APTMS.	39
Figura 10 - Espectros de FTIR-ATR de PNM0,25, PNM0,5 e PNM1.	40
Figura 11 - Curvas de TG e DTG da magnetita.	41
Figura 12 - Curvas de TG e DTG dos materiais PNM0,25, PNM0,5 e PNM1.	42
Figura 13 - Difractogramas de raios-x em pó dos materiais.	44
Figura 14 - Sequência de fotos que mostra a separação magnética dos materiais.	45
Figura 15 - Capacidade adsortiva de Cu(II) em função do pH para PNM1, PNM0,5 e PNM0,25.	46
Figura 16 - Influência do pH na adsorção de íons Cu(II).	47
Figura 17 - Cinética de adsorção de Cu(II) para PNM1.	49
Figura 18 - Cinética de adsorção de Cu(II) para PNM0,5.	50
Figura 19 - Cinética de adsorção de Cu(II) para PNM0,25.	50
Figura 20 - Espectros de FTIR-ATR de PNM1, PNM0,5 e PNM0,25 após adsorção de íons Cu(II).	52
Figura 21 - Isoterma de adsorção de Cu(II) para PNM1.	53
Figura 22 - Isoterma de adsorção de Cu(II) para PNM0,5.	54
Figura 23 - Isoterma de adsorção de Cu(II) para PNM0,25.	54
Figura 24 - Isoterma de adsorção de íons Cu(II) pela magnetita.	56
Figura 25 - Isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) por PNM1.	57
Figura 26 - Isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) por PNM0,5.	58
Figura 27 - Isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) por PNM0,25.	58
Figura 28 - Gráficos de porcentagem de dessorção em HCl para os materiais PNM1, PNM0,5 e PNM0,25.	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes e solventes e seus fabricantes.....	32
Tabela 2 - Principais atribuições de FTIR para PNM1, PNM0,5 e PNM0,25.	41
Tabela 3 - Perda mássica em determinadas faixas de temperatura para PNM1, PNM0,5 e PNM0,25.....	43
Tabela 4 - Parâmetros de cinética de adsorção de Cu(II) para PNM1, PNM0,5 e PNM0,25. .	51
Tabela 5 - Parâmetros obtidos para isoterms de adsorção de Cu(II) de PNM1, PNM0,5 e PNM0,25.....	55
Tabela 6 - Dados experimentais adsorção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) por PNM1, PNM0,5 e PNM0,25.....	59
Tabela 7 - Comparação da capacidade adsortiva dos materiais estudados com trabalhos publicados para a adsorção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II).	59

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1	A QUESTÃO AMBIENTAL	15
2.2	MATERIAIS ADSORVENTES	16
2.3	POLI(DIMETILSILOXANO).....	18
2.4	FORMAS DE APLICAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES.....	21
2.5	ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	24
2.5.1	Cinética de adsorção	26
2.5.1.1	Modelo de pseudoprimeira ordem.....	26
2.5.1.2	Modelo de pseudo-segunda ordem.....	26
2.5.1.3	Modelo de quimissorção (Elovich)	27
2.5.1.4	Modelo de ordem fracionária (Avrami)	27
2.5.2	Isotermas de adsorção	28
2.5.2.1	Modelo de Langmuir	28
2.5.2.2	Modelo de Freundlich	29
2.5.2.3	Modelo de Sips.....	29
2.5.2.4	Modelo de Redlich-Peterson	30
3	OBJETIVOS	31
4	METODOLOGIA	32
4.1	REAGENTES E SOLVENTES	32
4.2	PREPARAÇÃO DO MATERIAL MAGNÉTICO	32
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PREPARADOS	33
4.3.1	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR-ATR)	34
4.3.2	Termogravimetria (TGA).....	34
4.3.3	Difração de Raios-X de pó (DRXP)	34

4.4	ESTUDO DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS ÍONS Cu(II), Cd(II) E Pb(II).....	34
4.5	AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS MODELOS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO	36
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1	PREPARAÇÃO DO MATERIAL MAGNÉTICO	37
5.2	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR-ATR)	38
5.3	TERMOGRAVIMETRIA (TGA)	41
5.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM PÓ (DRXP)	43
5.5	APLICAÇÃO DOS MATERIAIS – ADSORÇÃO DE Cu(II) EM SOLUÇÃO AQUOSA	46
5.5.1	Isotermas de pH	46
5.5.2	Cinética de adsorção	48
5.5.3	Isotermas de adsorção	53
5.5.3.1	Adsorção de íons Cu(II)	53
5.5.3.2	Adsorção de outros metais	57
5.4	DESSORÇÃO	60
6	CONCLUSÃO	62
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

Considera-se a presença de metais pesados no meio ambiente aquático um problema de alta gravidade, pois estes contaminantes possuem alta mobilidade em água, toxicidade para várias formas de vida e natureza não biodegradável. Os metais pesados incluem Pb, Hg, Cd, As, Cu, Zn e Cr e podem causar problemas de saúde graves, como câncer (As e Cd), danos genéticos e mutações (Hg) e danos ao cérebro e ossos (Cu, Pb e Hg) (1). Estes metais podem ser provenientes de diversas atividades industriais, logo, regulamentações foram impostas para diminuir a emissão destes no meio aquoso. Para o cátion metálico cobre(II), por exemplo, a Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda a concentração máxima aceitável do mesmo de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ para a água potável (2, 3).

Na tentativa de diminuir a concentração de metais pesados na água, várias técnicas de remoção vêm sendo estudadas e utilizadas, como precipitação química, troca-iônica, adsorção, filtração por membrana, dentre outras. A adsorção é uma técnica efetiva e econômica para o tratamento de efluentes aquosos. A literatura considera que o processo oferece flexibilidade na sua elaboração e operação e pode produzir efluentes tratados de alta qualidade. Em alguns casos, a adsorção é reversível e os adsorventes podem ser regenerados pelo processo de dessorção (4).

O carvão ativado é um adsorvente largamente conhecido e utilizado, entretanto o alto custo na sua regeneração e alta taxa de degeneração, além de baixa seletividade e fraca interação com íons metálicos levou à busca e ao desenvolvimento de novos materiais adsorventes mais efetivos (5, 6). A literatura apresenta diversos trabalhos na área de adsorção de metais pesados e a variedade de materiais encontrada é extensa (7-10). Comumente, estes materiais são sintetizados de maneira a aumentar a capacidade adsorptiva e seletividade frente a um determinado metal. Como estratégia, costuma-se adicionar grupos funcionais específicos ao material, como por exemplo, a incorporação de grupos tiol na sílica gel para a adsorção de íons As(III) (11), grupos amino na celulose para a adsorção de íons Ni(II), Cu(II) e Cd(II) (12), dentre outros.

O poli(dimetilsiloxano), PDMS, é um elastômero largamente usado para diversas aplicações, desde uma enorme gama de processos biológicos à catálises químicas. O seu potencial para formar redes elastoméricas estáveis química e mecanicamente faz deste polímero, um precursor promissor para a preparação de novos materiais (13). Por poder possuir grupos silanóis terminais na sua estrutura, o PDMS pode reagir com o reagente 3-

aminopropiltrimetoxisilano para a sua aplicação na adsorção de metais. Os grupos amino disponíveis na superfície do polímero atuam por mecanismos envolvendo quelação direta entre o metal e o átomo de nitrogênio (14).

Recentemente, o desenvolvimento de adsorventes baseados em partículas magnéticas para o tratamento de efluentes tem recebido bastante atenção. A presença de materiais ferromagnéticos permite a remoção magnética e separação dos contaminantes com fácil manipulação e baixo gasto de energia (15).

Baseando-se nesta propriedade, grãos de magnetita foram escolhidos como substrato para o desenvolvimento de um material magnético. Sobre estes grãos, redes elastoméricas à base de PDMS previamente funcionalizadas com o grupo amino, foram obtidas e o novo material pode ser utilizado na adsorção de íons Cu(II) em meio aquoso.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica explana sobre a importância do desenvolvimento de novos materiais que possam ser utilizados como adsorventes de metais pesados a partir de um polímero já bastante utilizado, o PDMS. Outro ponto revisado é o processo de adsorção, assim como a descrição de alguns modelos matemáticos aplicados que são úteis na compreensão do processo.

2.1 A QUESTÃO AMBIENTAL

O crescimento populacional e a expansão da civilização vivenciada nas últimas décadas impulsionou o desenvolvimento industrial e tecnológico. Compreende-se que o progresso e a modernização envolvam certos tipos de concessões, entretanto o meio ambiente não estava preparado para uma mudança tão drástica. É preocupante a quantidade de resíduos industriais despejados no solo e na água contaminando recursos naturais que, muitas vezes tornam-se irre recuperáveis (16). Dentre estes resíduos, os metais destacam-se dos outros poluentes tóxicos por não serem biodegradáveis e por poderem acumular-se nos tecidos de organismos vivos causando doenças e distúrbios (17).

Estes metais estão naturalmente presentes na crosta terrestre, entretanto, o seu crescente e incorreto descarte, principalmente provenientes de atividades de manufatura química, acabamento de metais, soldagem, fabricação de ligas, pinturas, metalurgia, galvanização, curtume, indústrias de baterias, uso de fertilizantes e pesticidas com metais, eleva significadamente os seus índices, tornando-os contaminantes perigosos para o homem e o meio ambiente (18). Sintomas como aumento da pressão arterial, desordens da fala, fadiga, insônia, comportamento agressivo, diminuição de concentração, irritabilidade, alterações de humor, depressão, aumento de reações alérgicas, doenças autoimunes, oclusão vascular e perda de memória estão associados à contaminação no organismo por metais (10).

Evidências de que o excesso destes metais no ambiente aquático é prejudicial são constantemente relatadas. Por exemplo, a sua presença afeta negativamente os micro-organismos decompositores de matéria orgânica nos rios, pois estes não conseguem atuar

corretamente, alterando os níveis de energia, carbono e nutrientes afetando toda a cadeia alimentar e o ecossistema daquele ambiente (19). Outro caso alarmante é a poluição do rio Dongbao, na China. A sua região foi rapidamente urbanizada da década de 1980 a 1990, chegando a ter mais de 7000 indústrias eletrônicas e de metais descarregando seus rejeitos sem tratamento no rio, o que contribuiu para que este se tornasse um dos rios mais poluídos do mundo (20).

Devido à gravidade de situações como estas, viu-se a necessidade em aumentar o controle do despejo de metais nos ambientes aquosos. Consequentemente, técnicas de remoção destes contaminantes como precipitação química, membranas de filtração, troca iônica, adsorção, flotação, processos eletroquímicos, osmose reversa e ultrafiltração têm sido extensivamente estudadas (21, 22). Dentre estas tecnologias, a adsorção demonstra ser uma técnica competente para este propósito devido à sua alta eficiência, condições de trabalho flexíveis, boa estabilidade e seletividade (22).

2.2 MATERIAIS ADSORVENTES

Materiais como carbono ativado, zeólitas e argila são adsorventes tipicamente utilizados para a adsorção de metais pesados devido à sua disponibilidade e acessibilidade. Entretanto, desvantagens como baixa capacidade de adsorção, interações relativamente fracas com os íons metálicos e dificuldades de separação/regeneração de alguns deles, atraiu a atenção de muitos pesquisadores na busca por materiais com capacidades superiores de adsorção (18, 23).

A utilização de biomateriais é uma alternativa para a remoção de metais pesados. Diferentes tipos de biomateriais como a biomassa de microrganismos e resíduos de agricultura têm sido usados em experimentos de biossorção para remoção de metais (24). A biossorção pode ser definida como a habilidade de materiais biológicos em acumular metais tóxicos presentes na água retirando-os por caminhos metabólicos ou físico-químicos (25). Diversos tipos de biomateriais como biomassa de algas e fungos (25-27), casca de ovo (28), casca de arroz, folha de palmeira e aguapés (9) e resíduos industriais e da agricultura (29-31) são relatados na literatura para a adsorção de metais de meios aquosos.

Argilas naturais como bentonita, caolinita e montmorilonita também têm sido utilizadas na adsorção de metais tóxicos em água. São adsorventes com alta capacidade de

realizar trocas catiônicas, possuem estabilidade mecânica e química, são de baixo custo e altamente disponíveis. Entretanto, sua eficiência é baixa e uma alternativa é a funcionalização de argilas com organosilanos. Esta modificação mantém as propriedades físico-químicas das argilas e adiciona um grupo orgânico funcional, ligado covalentemente à matriz, para uma maior interação com metais tóxicos (32-34).

A modificação química de um material adsorvente através da sua funcionalização é uma ferramenta útil para elevar a seletividade e a capacidade adsortiva. É possível encontrar diversos materiais funcionalizados, como celulose (12), quitosana (35), zeólitas (36) sílica e seus derivados (37, 38). Dentre os vários tipos de materiais adsorventes modificados, aqueles à base de sílica gel merecem destaque. Na superfície da sílica gel estão presentes grupos siloxanos ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$) ou silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$), que podem atuar como um sítio de ancoramento para os grupos funcionais. Comumente se utilizam organosilanos funcionalizados, representados pela fórmula geral $\text{Y}_3\text{Si-R-X}$, na qual X são os grupos orgânicos encontrados no fim de uma cadeia orgânica, R, composta de três grupos metilênicos ligados ao silício e Y, grupos alcóxidos. A reação entre um agente sililante com os grupos silanóis resulta na formação de ligações covalentes Si-O-Si-C estáveis (39, 40).

No que diz respeito à aplicação de polímeros como materiais adsorventes, sua atuação na adsorção de poluentes orgânicos como compostos fenólicos, ácidos orgânicos, hidrocarbonetos aromáticos e alcanos e seus derivados já é disseminada (41-43). Para a remoção de contaminantes solúveis em água, como no caso dos cátions metálicos, modificações na sua estrutura são necessárias para melhorar a capacidade de adsorção (5). A obtenção de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos destaca-se por combinar, em um único material, propriedades de estabilidade térmica e robustez da matriz inorgânica com a alta capacidade de retenção dos cátions metálicos com os grupos orgânicos (18). De uma forma geral, estes materiais são obtidos pela dispersão de nanopartículas inorgânicas como óxidos metálicos, trocadores iônicos inorgânicos, Fe na valência zero, sílica gel, dentre outros, em diferentes suportes poliméricos (5). Por exemplo, há relatos de utilização da anilina condensada por formaldeído recobrimo sílica gel como um adsorvente para íons Cu(II) (44) e da preparação de um híbrido à base de uma membrana de nylon modificada com quitosana para adsorção de íons Cu(II) (45).

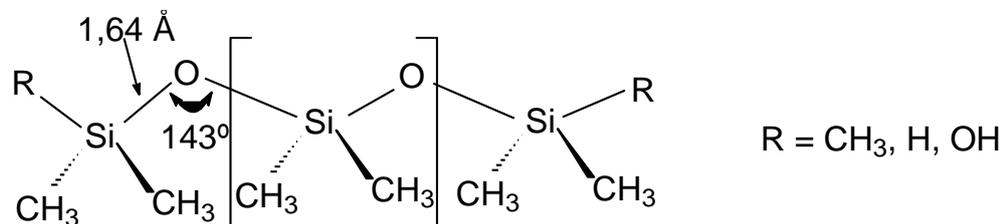
Assim como para os demais materiais citados, a funcionalização da superfície de polímeros com grupos funcionais como carboxílico, hidroxila, tiol, amida e grupos amino também é comum para o aumento da seletividade e capacidade adsortiva de íons metálicos (12, 46-49). Dentre os vários polímeros existentes, destacam-se aqueles com propriedades

interessantes como flexibilidade ou rigidez, superfície química passível de modificação e elevada área superficial, por exemplo (5). A classe dos polissiloxanos é uma classe de polímeros com características notáveis, como estabilidade térmica e oxidativa, manutenção das suas propriedades físicas em diferentes solventes e variações de temperatura (50). Desta categoria, o poli(dimetilsiloxano), PDMS, é o polímero mais conhecido e utilizado (13, 51).

2.3 POLI(DIMETILSILOXANO)

O poli(dimetilsiloxano) é constituído por unidades monoméricas de $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$ cuja cadeia principal é formada por ligações Si-O-Si e grupos laterais orgânicos, metila, $-\text{CH}_3$ ligados por ligações Si-C (52). As cadeias de PDMS podem terminar em hidrogênio, vinil ou hidroxila (50, 53). Uma representação da estrutura molecular do PDMS é mostrada na Figura 1.

Figura 1 - Esboço de uma porção de uma cadeia PDMS.



Fonte: Adaptado da referência (54).

O comprimento da ligação Si-O é de 1,64 Å, que é significativamente maior do que o comprimento da ligação C-C (1,53 Å). O maior comprimento da ligação Si-O e a alternância de átomos substituídos e não-substituídos na cadeia principal, faz com que os grupos metila laterais sofram baixo impedimento estérico. As barreiras de energia rotacional para as ligações Si-O e Si-C também são muito baixas. Como consequência, há grande variedade de ângulos de Si-O-Si podem ser alcançados, sendo que para o PDMS é de aproximadamente 143°, maior do que o ângulo de uma ligação tetraédrica. Além disto, este ângulo é tão flexível que pode chegar a 180°. Todas estas características fazem do PDMS um dos polímeros mais flexíveis conhecidos (54). Esta flexibilidade gera uma característica interessante do PDMS, sua baixa temperatura de transição vítrea (T_g), de -127°C.

Além desta característica, outras destacam a dupla aplicabilidade do PDMS como sua alta permeabilidade a gases, transparência, atoxicidade, biocompatibilidade, estabilidade térmica e oxidante, moldabilidade, hidrofobicidade e baixa tensão superficial (55).

Devido à composição da sua cadeia, o PDMS é altamente hidrofóbico e, dependendo da aplicação desejada, isto pode ser algo positivo ou negativo. Uma superfície é hidrofóbica quando não existe tendência em absorver água ou ser molhada com água, se o contrário, é hidrofílica. Estes dois termos descrevem a interação entre a camada limite de um sólido com água no estado líquido ou vapor (56). A hidrofobicidade é caracterizada pelo ângulo de contato entre uma gota de água sobre a superfície da substância estudada. No PDMS este ângulo de contato vai de 90 a 120° (57). No caso de superfícies super-hidrofóbicas o ângulo de contato chega a 150°. O desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas à base de PDMS tem sido largamente descrito na literatura e pode ser aplicada como superfícies autolimpantes, anticorrosivas, anti-incrustação biológica, na separação de água e óleo, dentre outras (58-60). Entretanto, podem-se fazer alterações nas propriedades de superfície do PDMS para que sua hidrofobicidade diminua, como por exemplo, alterações químicas (61, 62).

A estabilidade térmica das siliconas é uma propriedade importante no que diz respeito à faixa de temperaturas que podem ser empregadas. O PDMS, por exemplo, sofre degradação térmica significativa na faixa de 400-650°C, em atmosfera inerte. Estudos realizados sobre a estabilidade térmica do PDMS demonstraram que o PDMS de cadeia linear sofre despolimerização das suas cadeias e que o PDMS com grupos reativos terminais, como em $-(\text{CH}_3)_2\text{SiOH}$ é menos estável termicamente do que os que terminam em grupos não reativos, como em $(\text{CH}_3)_3\text{Si-}$. O mecanismo de degradação envolve reações de troca inter e intramoleculares com a formação de compostos cíclicos, principalmente trímeros, $((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_3$ e tetrâmeros, $((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_4$ (63, 64).

Com o objetivo de melhorar a estabilidade térmica das siliconas, grupos rígidos podem ser inseridos na cadeia principal, como o fenileno no polímero poli(silfenilenosiloxano), pois a presença de grupos rígidos diminui a possibilidade de rearranjos intracadeias (65). Outra maneira de aumentar a estabilidade térmica de uma silicona é através da formação de redes poliméricas. Por exemplo, há relatos da obtenção de borrachas de silicona, à base de PDMS reticuladas com um derivado de silsesquioxano oligomérico poliédrico, POSS, para a melhora da estabilidade térmica e oxidativa e das propriedades mecânicas (66). O estudo aponta que a formação de redes tridimensionais resultantes do processo de reticulação diminuem a flexibilidade das cadeias de PDMS afetando a sua mobilidade. Isto impede a formação dos

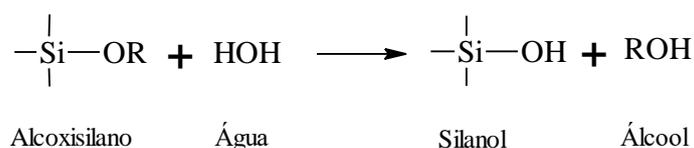
oligômeros cíclicos, atrasando a despolimerização e, aumentando, portanto, a sua temperatura de degradação. Entretanto, a presença de grupos orgânicos ligados ao PDMS também pode contribuir para a sua degradação térmica. As aminas, por exemplo, podem atuar como nucleófilos no silício da cadeia de PDMS acelerando a degradação da rede polimérica (67).

O PDMS apresenta-se como um líquido de viscosidade variada e para a obtenção de filmes elastoméricos é necessário promover a reticulação, ou cura, das cadeias o que melhora as propriedades mecânicas do material que irão assemelhar-se às das borrachas. A cura pode ser feita via condensação, induzida por peróxido, por hidrossililação, Ultra-Violeta, dentre outras maneiras (68).

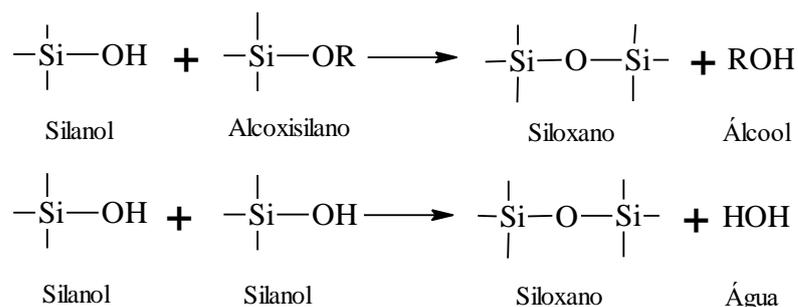
A cura por condensação é uma rota bastante utilizada na obtenção de redes elastoméricas. A reação entre os grupos terminais do PDMS ($\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$) com agentes reticulantes contendo funções alcóxi, silanol ou acilóxi promove a reticulação das cadeias, liberando ROH, H_2O ou ROOH, respectivamente. Tais agentes reticulantes podem ser moléculas trifuncionais, como $\text{MeSi}(\text{OR})_3$ ou tetrafuncionais, como $\text{Si}(\text{OR})_4$, que em presença de umidade do ar ou da própria água sofrem uma reação de hidrólise, gerando grupos silanóis. Estes grupos podem, posteriormente, participar da condensação promovendo a cura das cadeias de silicóna contendo $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ terminal. Estas reações podem ser aceleradas por catalisadores à base de sais de alquil estanho (67, 69, 70). Tais reações são apresentadas na Figura 2.

Figura 2 - Reações envolvidas numa cura via hidrólise e condensação.

(a) Hidrólise



(b) Condensação



Fonte: Adaptado de (71).

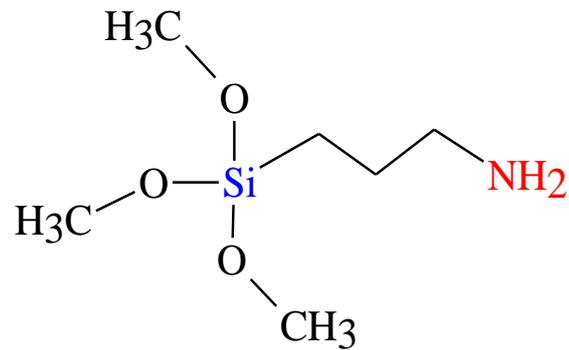
Além da versatilidade do PDMS o seu baixo custo contribui para que ele seja aplicado nas mais diversas áreas (67, 72). Na área da medicina é comum encontrar o PDMS em implantes, cateteres, encapsulantes de marca-passos, lentes de contato, sistemas carreadores de drogas e pele artificial, dentre outros (73, 74). Embora apresente grandes vantagens no campo da medicina como biocompatibilidade, baixa toxicidade e permeabilidade, o PDMS pode ter sua superfície alterada para contornar problemas como, por exemplo, o da adesão de biomoléculas de funções biológicas específicas que irão auxiliar na cura de uma lesão na pele (75, 76). Na área tecnológica o PDMS é utilizado como elastômero termoplástico, tenso ativo, lubrificante, agente à prova d'água e antiespumante. A característica hidrofóbica do PDMS é muito explorada quando o objetivo é o recobrimento de superfícies de metais, entretanto outra característica, a sua permeabilidade, pode comprometer a proteção desejada. Para tentar melhorar o desempenho do PDMS pode-se incorporar nanopartículas dentro da matriz polimérica, reduzindo a porosidade e atrasando a difusão de moléculas (77, 78).

A versatilidade do PDMS fica mais nítida quando alterações na sua estrutura levam a propriedades pouco investigadas, como nos trabalhos que descrevem a funcionalização do PDMS com diferentes grupos funcionais para aplicações em adsorção de metais tóxicos em meios aquosos e não-aquosos (67, 79-81).

2.4 FORMAS DE APLICAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES

Assim como a sílica, o PDMS possui grupos terminais $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ que podem reagir com um organossilano para formar uma rede polimérica funcionalizada. O reagente 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) pode ser utilizado como fonte de grupos amino, por exemplo. Sua estrutura consiste em um átomo de silício ao qual está ligada uma cadeia de propil com o grupo a ser incorporado, o amino, e três grupos metoxi, conforme a Figura 3 (82).

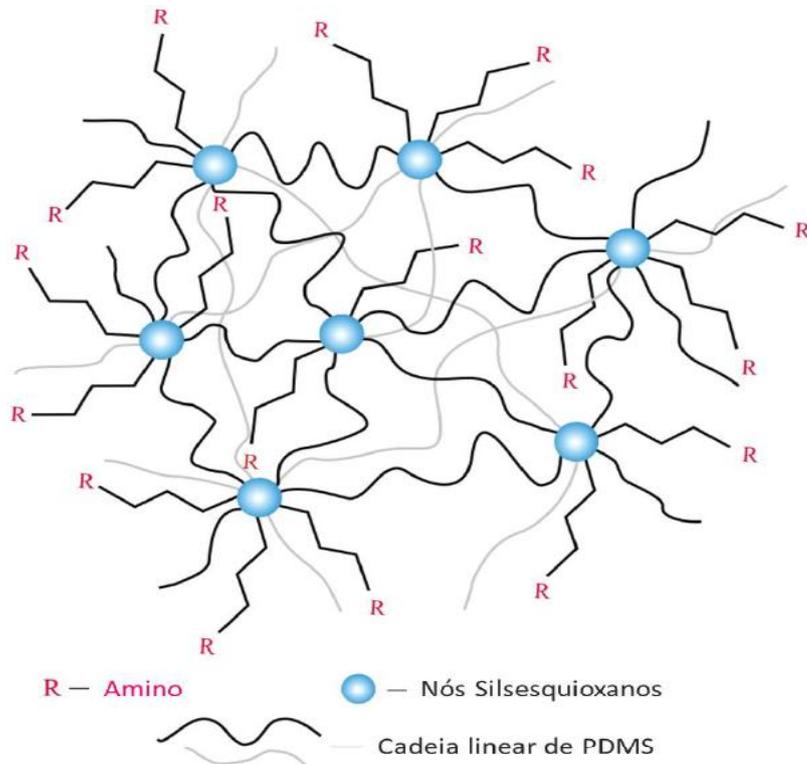
Figura 3 - Estrutura do agente reticulante APTMS.



Fonte: Do autor.

Na reação entre o PDMS e o APTMS, um dos radicais metoxi (-O-CH₃) terminais da molécula do alcóxissilano reage com a hidroxila terminal da cadeia de PDMS com eliminação de uma molécula de metanol. À medida que as reações de policondensação ocorrem, a rede elastomérica funcionalizada com o grupamento amino vai se formando (81). A Figura 4 ilustra uma idealização da rede elastomérica tridimensional funcionalizada com amino.

Figura 4 – Esquema da estrutura idealizada da rede do polímero.



Fonte: Adaptado da referência [24].

À medida que as reações de condensação ocorrem, formam-se clusters, ou nós silsesquioxanos, pelas ligações Si-O-Si entre o PDMS e o alcoxisilano, representados pelos círculos. Destes nós saem as cadeias lineares de PDMS e os grupos funcionais amino (80). Assim, o PDMS pode servir como matriz para o ancoramento de grupos funcionais pela reação com alcoxisilanos para que o material obtido seja empregado na adsorção de metais pesados. Podem-se encontrar trabalhos na literatura que modificaram o PDMS com grupos funcionais compatíveis aos metais a serem adsorvidos, como por exemplo, o benzimidazol e o imidazol para a adsorção de Cu(II) em meio aquoso (81) e tiol ou sulfônico para a adsorção de íons Cd(II) em meio etanólico (83).

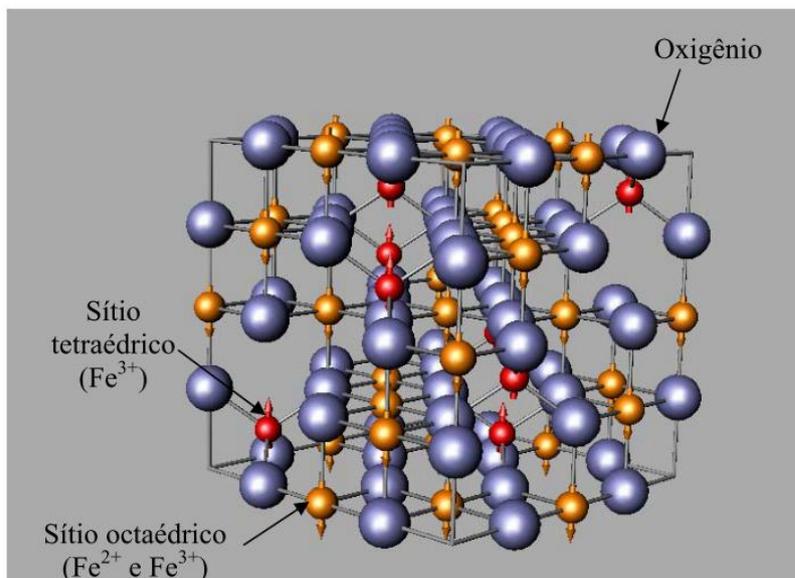
Comumente, relata-se o emprego do material adsorvente na forma de pó (84-86), mas o estudo da utilização de membranas e filmes tem crescido com intuito de facilitar sua aplicação. A membrana é uma interface entre duas fases adjacentes agindo como uma barreira seletiva regulando o transporte de substâncias entre os dois compartimentos (87). Membranas de zeólita MCM-41 funcionalizadas com grupo amino foram preparadas para a remoção de metais tóxicos de soluções aquosas e oferecem vantagens na eficiência de remoção destes metais: na possibilidade de utilização das membranas em um fluxo, aumento na cinética de adsorção e a reutilização da mesma (88).

Outra forma de aplicação dos materiais adsorventes é com a formação de um filme recobrimo uma superfície, por exemplo, na de partículas de magnetita (89). Muitos autores relataram a tecnologia dos adsorventes magnéticos pela incorporação de partículas e nanopartículas magnéticas de óxido de ferro em substratos adsorventes. A magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) são os mais comumente empregados (90-92).

A magnetita é um mineral de baixo custo e fácil obtenção. Seu sistema de cristalização é cúbico com estrutura do tipo espinélio invertido (Figura 5). A sua cela unitária constitui dos íons de O^{2-} em arranjo cúbico de face centrada gerando dois interstícios, um tetraédrico, ocupado pelos íons de Fe^{3+} e um octaédrico, ocupado por íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} (93, 94).

Sua propriedade magnética provém das interações entre os momentos de spin dos íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} . Como estão dispostos em diferentes orientações, resultam em um momento magnético diferente de zero, interagindo fortemente com campos magnéticos externos (95).

Figura 5 - Representação da estrutura cristalina da magnetita.



Fonte: Adaptado referência (94).

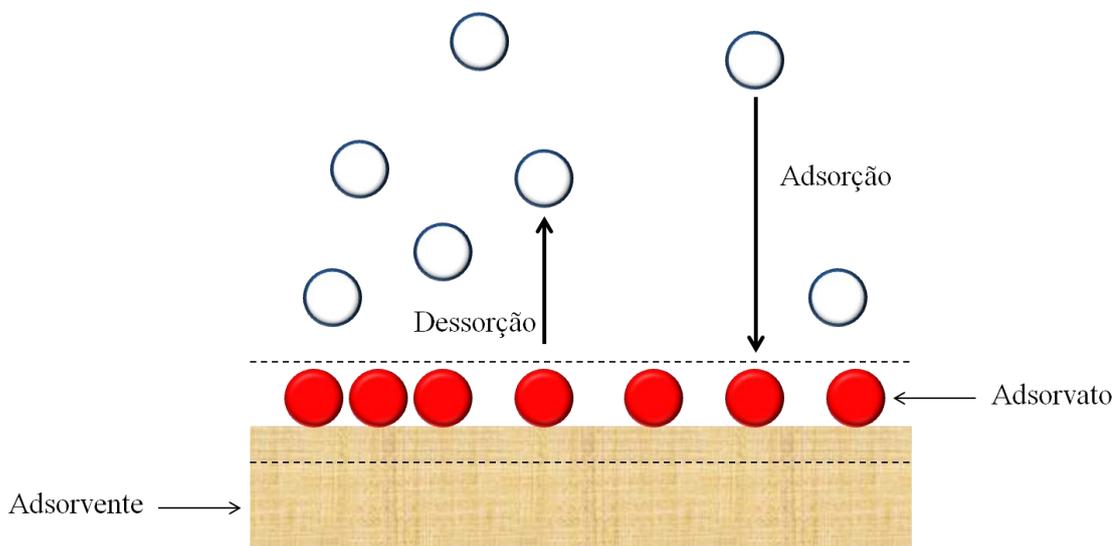
A utilização destas partículas magnéticas é interessante, pois, após o fim do processo de adsorção, o material pode ser retirado da solução por meio da aplicação de um campo magnético, evitando, portanto, a utilização de métodos como filtração e sedimentação que encarecem o processo e podem não ser efetivos. A principal vantagem desta tecnologia é a grande quantidade de água residual que pode ser purificada em um curto espaço de tempo utilizando menos energia e sem a produção de contaminantes (96). Como o PDMS tem a característica de formar redes, o trabalho foca nas possibilidades das mesmas poderem ser obtidas sobre superfícies de grãos de magnetita, resultando em um material funcionalizado magnético.

2.5 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície que envolve a retenção física ou química de substâncias, presentes em um gás ou líquido, por um sólido. A Figura 6 representa o processo, no qual o sólido é chamado de adsorvente e a espécie a ser adsorvida é chamada de adsorvato. Já o processo inverso, no qual o adsorvato é removido do adsorvente é chamado de dessorção (16, 97). Basicamente, a adsorção envolve três etapas, (i) o transporte do adsorvato da solução

para o adsorvente; (ii) adsorção na superfície e (iii) o transporte dentro do material adsorvente (98).

Figura 6 - Representação do processo de adsorção.



Fonte: Adaptado de (97).

Pode-se classificar o processo de adsorção como físico ou químico, dependendo do tipo de força envolvido. A adsorção física, ou adsorção de van der Waals não é específica e ocorre por forças de repulsão e dispersão além de ser facilmente reversível. Seus valores de energia de adsorção são da ordem de $2,1 - 20,9 \text{ kJ mol}^{-1}$. A adsorção química envolve interações específicas entre o adsorvente e o adsorvato, pois requer interações bem direcionadas. A energia de adsorção é da ordem de $20,9 - 418,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, valores próximos àqueles da formação de ligações químicas (99, 100).

Para o estudo do processo de adsorção de um material adsorvente, este fica em contato com o adsorvato em condições pré-determinadas de pH, tempo de contato, massa de adsorvente, dentre outras, até que o equilíbrio seja atingido. Este equilíbrio é obtido na forma de curvas, que podem ser expressas como a razão entre a quantidade de soluto adsorvido e a remanescente. Atinge-se o equilíbrio após suficiente tempo de contato com a solução e o estabelecimento de um balanço dinâmico entre o adsorvato em solução e aquele adsorvido pelo material. Comumente, os dados obtidos desta análise são ajustados a modelos matemáticos para a melhor compreensão do processo de adsorção (16).

2.5.1 Cinética de adsorção

A investigação do processo de adsorção pode ser feita pelo ajuste de dados experimentais às equações lineares e não lineares de modelos cinéticos (101). A seguir, estão descritos os modelos de pseudoprimeira ordem, pseudo-segunda ordem, ordem fracionária e de quimissorção.

2.5.1.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

Uma das primeiras equações propostas para se determinar a velocidade de adsorção de um sistema sólido-líquido foi a de Lagergren, em 1898, que é mais conhecida como a equação cinética de pseudoprimeira ordem (102). É um dos modelos mais utilizados no estudo da adsorção de um soluto de uma solução líquida por um material adsorvente sólido e baseia-se na capacidade de adsorção deste sólido (103, 104). Segundo o modelo cinético de pseudoprimeira ordem, a velocidade de adsorção das moléculas contidas na solução é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade de soluto adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer período de tempo. A equação que expressa este modelo, em uma forma não linear está apresentada abaixo:

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \quad (3)$$

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

2.5.1.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

Assim como o modelo de pseudoprimeira ordem, o modelo cinético de pseudo-segunda ordem baseia-se na capacidade de adsorção na fase sólida e relata o comportamento

do processo em toda a faixa de tempo de contato. O modelo de pseudoprimeira ordem, por sua vez, é geralmente aplicável em tempos acima de 20 a 30 minutos, não se ajustando a todo o período do processo de adsorção (103, 105).

A equação do modelo de pseudo-segunda ordem na forma não linear está apresentada abaixo:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (4)$$

na qual k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g mol}^{-1} \text{h}^{-1}$). Os demais termos têm o mesmo significado descrito anteriormente.

2.5.1.3 Modelo de quimissorção (Elovich)

O modelo proposto por Elovich para a cinética de adsorção descreve o processo governado pela quimissorção, ou adsorção química, cuja aplicação está associada a processos cinéticos lentos (106, 107). O modelo de Elovich pode ser expresso como se segue:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (5)$$

na qual α é a velocidade de adsorção inicial da equação de Elovich ($\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) e β é a constante de Elovich relacionada com a extensão da superfície e também com a energia de ativação envolvida na quimissorção (g mol^{-1}).

2.5.1.4 Modelo de ordem fracionária (Avrami)

No modelo cinético proposto por Avrami, ou o modelo de ordem fracionária, o mecanismo de adsorção não segue apenas uma ordem cinética, mas sim ordens cinéticas múltiplas, que são alteradas durante o processo de interação adsorvente com o adsorvato. A equação 6 descreve este modelo:

$$q_t = q_e \{1 - \exp[-(k_{AV}t)]^{n_{AV}}\} \quad (6)$$

na qual k_{AV} é a constante de Avrami (mol g^{-1}) e n_{AV} é a ordem de reação fracionária de Avrami relacionada ao mecanismo de adsorção (adimensional) (108).

2.5.2 Isotermas de adsorção

O ajuste dos dados experimentais aos modelos é uma ferramenta que auxilia na compreensão do processo de adsorção pelos materiais. São vários os modelos encontrados na literatura e os utilizados neste trabalho estão descritos a seguir.

2.5.2.1 Modelo de Langmuir

As hipóteses do modelo de Langmuir sugerem que o processo de adsorção ocorra pela formação de uma superfície homogênea na superfície do sólido e que o processo é limitado pela formação de uma monocamada ou pelo número de espécies adsorvidas que não exceda o número total de sítios ativos na superfície (109).

A equação não linear do modelo de Langmuir é mostrada abaixo:

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

na qual q_e é a quantidade de metal adsorvido no equilíbrio por grama de material (mol g^{-1}), C_e é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio, (mol L^{-1}), q_s é a capacidade de saturação teórica (mol g^{-1}) e K_L é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (L mol^{-1}) e (110).

2.5.2.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich assume que a retirada dos adsorvatos ocorre em uma superfície energeticamente heterogênea por adsorção em multicamadas (111). A equação que representa o modelo de Freundlich é:

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

na qual K_F é a constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção do sólido (mol g^{-1}) (L mol^{-1})ⁿ e n_F é o expoente de Freundlich relacionado à favorabilidade de adsorção; um valor de n_F entre 2-10, indica alta capacidade de adsorção, entre 1-2 indica capacidade de adsorção moderada e n menor que 1 indica capacidade de adsorção baixa (adimensional) (111, 112).

2.5.2.3 Modelo de Sips

O modelo de Sips é uma combinação dos modelos de Freundlich e de Langmuir. Em baixas concentrações do adsorvato, o modelo é reduzido à isoterma de Freundlich e a altas concentrações o modelo de Langmuir é assumido, no qual ocorre a adsorção pela formação de uma monocamada (16). A equação apresentada abaixo é uma combinação das equações dos dois modelos:

$$q_e = \frac{q_s K_s C_e^{1/n_s}}{1 + K_s C_e^{1/n_s}}, \quad (9)$$

na qual K_s é a constante de Sips de afinidade (L mol^{-1}) e n_s é o expoente de Sips (adimensional) (113).

2.5.2.4 Modelo de Redlich-Peterson

O modelo proposto por Redlich-Peterson é uma combinação dos modelos de Freundlich e Langmuir, no qual três parâmetros são incorporados. A equação 10 representada abaixo mostra uma dependência linear da concentração no numerador e uma função exponencial no denominador, permitindo representar o equilíbrio de adsorção em uma grande faixa de concentrações, que pode ser aplicada tanto em sistemas heterogêneos quanto homogêneos.

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

onde a_R (mol L^{-1}) e K_R (L g^{-1}) são constantes e g (adimensional) é o expoente do modelo de Redlich-Peterson. O modelo se aproxima do modelo de Langmuir em baixas concentrações, quando g tende a 1 e se aproxima do modelo de Freundlich em sistemas com altas concentrações, quando g tende a zero (16, 114).

3 OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho consiste na preparação e caracterização de filmes funcionalizados à base de PDMS sobre partículas de magnetita para o seu emprego na adsorção de íons Cu(II) em solução aquosa.

Os objetivos específicos são:

- a) Preparar redes poliméricas sobre partículas de magnetita que apresentem alta estabilidade térmica e química, a partir do poli(dimetilsiloxano) (PDMS) funcionalizado com o grupo amino (-NH₂), visando combinar a capacidade de adsorção deste grupo funcional com as propriedades físico-químicas do PDMS e as propriedades magnéticas da magnetita;
- b) Caracterizar os materiais obtidos utilizando as técnicas adequadas de maneira a confirmar a funcionalização pela reação de policondensação sobre a magnetita;
- c) Estudar o processo de adsorção do material em meio aquoso utilizando o metal Cu(II).
- d) Testar a adsorção de outros metais como Cd(II) e Pb(II);
- e) Avaliar a reutilização dos materiais por ciclos de adsorção-dessorção.

4 METODOLOGIA

A metodologia apresentada a seguir cita os reagentes utilizados na síntese do material e o seu processo de obtenção. As condições das análises de caracterização e de estudos de adsorção estão detalhadamente descritos.

4.1 REAGENTES E SOLVENTES

A Tabela 1 apresenta os reagentes e solventes utilizados no decorrer do trabalho, bem como seus fabricantes. O reagente EDTA foi seco previamente em estufa a 80°C e os demais foram utilizados na forma como adquiridos.

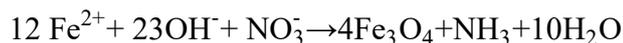
Tabela 1 - Reagentes e solventes e seus fabricantes.

Reagente	Fabricante
3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS)	Sigma-Aldrich
Ácido etilenodiamino tetra-acético diidratado (EDTA)	Fmaia
Cloreto de amônio	Synth
Cloreto de cádmio (II)	Synth
Cloreto de cobre (II)	Merck Schuchardt OHG
Dibutildiacetato de estanho	Sigma-Aldrich
Etanol	Synth
Hidróxido de amônio	Synth
Murexida	Synth
Nitrato de chumbo (II)	Synth
Poli(dimetilsiloxano) (PDMS)	Sigma-Aldrich
Tetrahidrofurano (THF)	Sigma-Aldrich
Tolueno	Sigma-Aldrich

Fonte: Do autor.

4.2 PREPARAÇÃO DO MATERIAL MAGNÉTICO

A magnetita a ser recoberta foi obtida pela hidrólise alcalina de solução de sulfato ferroso seguida por aquecimento (115), como descrito na reação abaixo:



O pó obtido foi seco em estufa a vácuo a 90°C por 24 h.

A rede polimérica foi preparada pela reação entre PDMS e APTMS na proporção de 1:1, 1:0,5 e 1:0,25 m/m de PDMS em relação ao APTMS. O solvente tetrahidrofurano, THF, foi utilizado para proporcionar um meio adequado para a reação. O catalisador dibutildiacetato de estanho foi utilizado na proporção de 1% em relação à massa de PDMS e, após a sua adição, iniciou-se a contagem do tempo de reação; 45 minutos para a proporção 1:1:1 de PDMS:APTMS:THF e de 25 minutos para as outras duas proporções, 1:0,5:1 e 1:0,25:1, todas em temperatura ambiente. Após a agitação, obteve-se um líquido mais viscoso e opaco do que a mistura inicial, indicando que as reações de condensação já iniciaram, mas que a rede ainda não estava formada.

Cerca de 50% de massa de magnetita em relação à massa de PDMS foi adicionada à mistura reacional após o tempo de agitação. O excesso de solução polimérica foi removido com o auxílio de um ímã; o ímã foi colocado debaixo do béquer e a solução polimérica foi escoada repetidamente até que o excesso não fosse mais percebido. Os materiais foram denominados PNM1, PNM0,5 e PNM0,25.

Os materiais foram acondicionados em placas de Teflon™ por 24 h até completa reticulação. Estes apresentavam aspecto borrachoso e cor preta e foram pulverizados para aumentar a superfície de contato do material com a solução. Em seguida foram imersos por duas horas primeiramente em tolueno e em seguida em THF e por uma hora em álcool etílico e secos em estufa à vácuo a 60°C por 12 h.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS PREPARADOS

A seguir estão descritos os equipamentos utilizados e as condições de análises para a caracterização dos materiais.

4.3.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR-ATR)

As medidas de infravermelho foram obtidas com os materiais na forma de pó e realizadas no Laboratório de Análise e Caracterização de Fármacos na Unifal-MG utilizando o equipamento da marca Thermo Scientific™, modelo Nicolet™ iS™50 FTIR Spectrometer, módulo de Refletância Total Atenuada (ATR). As medidas foram feitas com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras em amostras pulverizadas na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.3.2 Termogravimetria (TGA)

A análise de TGA foi realizada no Laboratório Interdisciplinar de Química na Unifal-MG com equipamento T. A. Instruments modelo Q600. As medidas foram obtidas utilizando cadinho de alumina, sob fluxo contínuo de 100 mL min^{-1} em atmosfera de nitrogênio com razão de aquecimento de 20 °C min^{-1} na faixa de temperatura de 25 a 1100 °C .

4.3.3 Difração de Raios-X de pó (DRXP)

As medidas de DRXP foram realizadas no difratômetro automático de pó da marca Rigaku modelo ULTIMA IV do Laboratório de Cristalografia na Unifal-MG. Durante os experimentos foi empregado a radiação $\text{CuK}\alpha$ (tubo selado). A varredura foi no modo contínuo com velocidade de $1^\circ 2\theta/\text{min}$, entre 10 a $80^\circ 2\theta$, gravando-se a contagem a cada $0,1^\circ 2\theta$.

4.4 ESTUDO DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DOS ÍONS Cu(II) , Cd(II) E Pb(II)

Para os estudos de aplicação dos materiais PNM1, PNM0,5 e PNM0,25 como adsorventes de íons Cu(II) em meio aquoso estudaram-se os efeitos da variação do pH, tempo

de contato e concentração da solução. Em todos os experimentos, cerca de 100 mg do material, na forma de pó foram imersos em 50 mL de solução aquosa de cloreto de cobre anidro, CuCl_2 , e vertidas em erlenmeyer de 125 mL. As soluções foram mantidas sob agitação linear horizontal numa velocidade de cerca de 90 ciclos por minuto em um banho Dubnoff da QUIMIS (modelo Q226M) a 30°C .

No estudo da variação do pH, a concentração de Cu(II) foi constante em todos os pontos ($1,25 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) e seu o pH foi ajustado em 1, 2, 3, 4 e 5 utilizando soluções diluídas de NaOH e HCl . Os valores de pH foram obtidos por um medidor de pH de bancada, modelo W3B, da Bel Engineering.

A influencia do tempo foi estudada mantendo a mesma concentração de íons Cu(II) , $1,25 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em todos os pontos, com variação no tempo de contato entre o material adsorvente e a solução, entre 0 e 72 h.

Isotermas de adsorção foram realizadas para estudar a capacidade de adsorção de íons Cu(II) , Cd(II) e Pb(II) após estabelecer o equilíbrio, q_e , versus a concentração de adsorvato da solução no equilíbrio, C_e . Neste estudo, soluções iniciais dos metais variaram de $1,0 \times 10^{-5}$ a $1,50 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. O pH e o tempo de contato foram ajustados conforme resultados preliminares dos estudos para o Cu(II) .

As concentrações das soluções foram determinadas por titulação complexométrica com ácido etilenodiamino tetra-acético diidratado (EDTA) padronizado, na concentração de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Após a adsorção, determinaram-se as concentrações finais de cada ponto, repetido três vezes e a média aritmética dos valores obtidos foi utilizada na confecção dos gráficos.

Para a determinação da quantidade de metal adsorvido por grama de material, q , foi aplicada a equação 11:

$$q = \frac{(n_i - n_f)}{m} \quad (11)$$

na qual n_i é o número de mols do metal inicial em solução, n_f é o número de mols do metal em equilíbrio com a fase sólida e m é a massa do adsorvente.

Para os estudos de dessorção e reuso, cerca de 100 mg dos materiais PNM1, PNM0,5 e PNM0,25 ficaram sob agitação com 50 mL de solução de Cu(II) $2,5 \text{ mol L}^{-1}$, em pH 5 e a 30°C , por 36 h. A quantidade de íons Cu(II) adsorvida foi determinada pela titulação complexométrica. O sólido foi magneticamente separado da solução, lavado algumas vezes com água destilada e 10 mL de solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foi adicionada. Após 20 h de

contato, o sólido foi novamente separado, lavado várias vezes com água destilada e a quantidade de Cu(II) na solução foi determinada por titulação com EDTA. A porcentagem de dessorção (D%) foi calculada pela equação 12 (116)

$$D(\%) = \frac{\text{mmol de íons Cu(II) desorvidos na solução HCl}}{\text{mmol de íons Cu(II) adsorvido no material}} \times 100 \quad (12)$$

Os materiais foram lavados cinco vezes com água destilada em temperatura ambiente, secos em estufa a vácuo por 16 h e novamente submetidos ao processo de adsorção para determinar a sua reutilização. Os ciclos de adsorção-dessorção foram repetidos mais duas vezes.

4.5 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS MODELOS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO

Após o ajuste dos dados experimentais aos modelos, é necessário avaliar qual é o modelo que melhor se enquadra nestes dados através das funções de erro. Para tal, pode-se utilizar o coeficiente de determinação (R^2 , ou seja, o quadrado do coeficiente de correlação de Pearson) que quanto mais próximo de 1, mais satisfatório será o modelo para explicar o comportamento experimental (117).

Dentre as várias funções de erro reportadas na literatura, a função F_{error} foi escolhida para avaliar os ajustes aos modelos. Esta função mede a diferença da quantidade de adsorvato removido pelo material adsorvente previsto pelos modelos e a quantidade determinada experimentalmente considerando o número de parâmetros previsto por cada modelo (118). A equação 13 mostra como o F_{error} pode ser obtido

$$F_{\text{error}} = \sqrt{\frac{1}{(n-p)} \cdot \sum_i^n (q_{i,\text{exp}} - q_{i,\text{model}})^2} \quad (13)$$

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

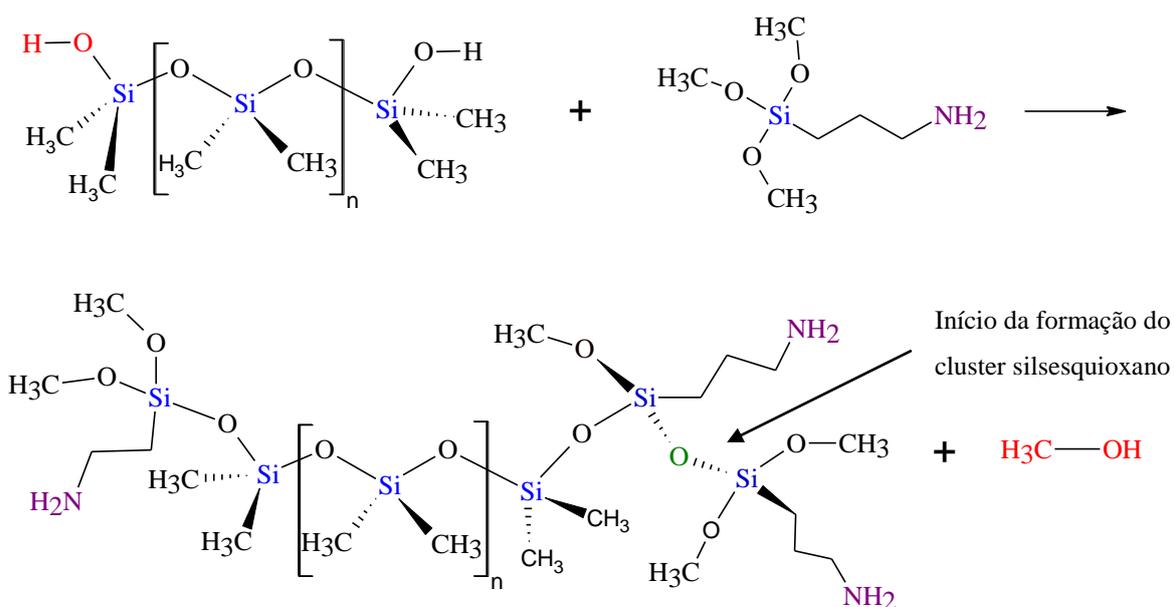
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante o desenvolvimento do trabalho, dificuldades na obtenção do material como o preparo da rede elastomérica e o recobrimento da magnetita tiveram que ser superadas para que o mesmo pudesse ser aplicado. Através das análises de caracterização e dos testes de aplicação, determinou-se a melhor forma de obtenção dos materiais. A seguir, são apresentados os resultados e a discussão da preparação, caracterização e aplicação dos materiais PNM1, PNM0,5 e PNM0,25.

5.1 PREPARAÇÃO DO MATERIAL MAGNÉTICO

O filme formado sobre a magnetita foi obtido pela reação entre o PDMS e o APTMS. O PDMS utilizado tem grupos silanóis Si-OH terminais disponíveis para reações de policondensação com o alcóxido, como mostrado na Figura 7.

Figura 7 - Representação da reação entre PDMS e APTMS.

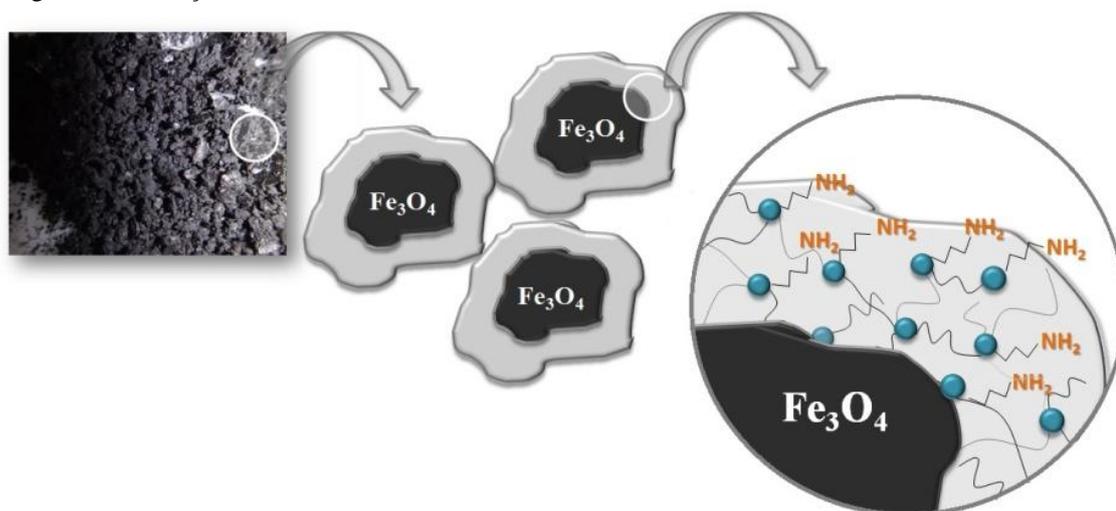


Fonte: Do autor.

Na Figura 7 está representada uma das reações que ocorre para a formação dos nós silsesquioxanos, resultando na rede elastomérica funcionalizada com grupo amino.

Entretanto, para que os materiais planejados fossem obtidos, foi necessário recobrir os grãos de magnetita pela rede elastomérica antes que esta estivesse totalmente reticulada. A Figura 8 ilustra o material final desejado, com destaque para o filme sobre a superfície de um grão de magnetita.

Figura 8 - Ilustração do material final.



Fonte: Do autor.

5.2 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR-ATR)

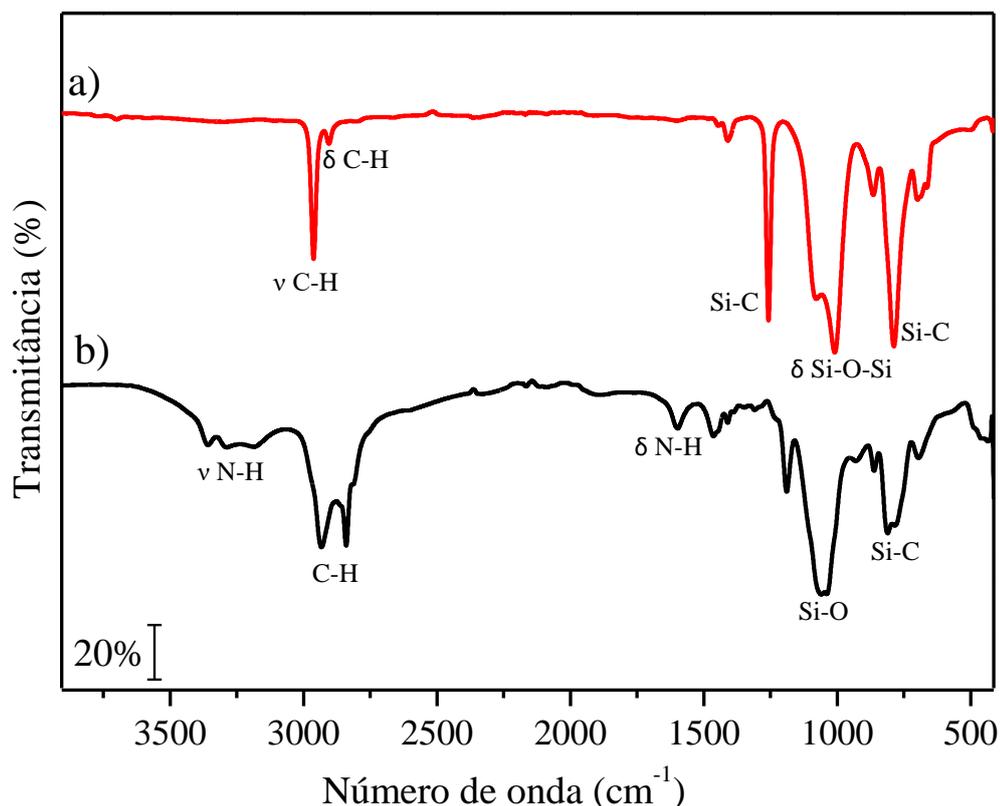
Foram realizadas análises dos precursores puros, PDMS e APTMS, e dos materiais. Os espectros de infravermelho do PDMS e do APTMS estão apresentados na Figura 9.

As bandas observadas no espectro de Infravermelho do PDMS em 2966 e 2903 cm^{-1} são referentes ao estiramento e em 1407 cm^{-1} à deformação angular das ligações C-H dos grupos metila. Em 1259 e 788 cm^{-1} têm-se as bandas que correspondem às deformações das ligações Si-C em $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ e em 1082-1009 cm^{-1} , as bandas referentes às deformações assimétricas das ligações da cadeia principal, Si-O-Si (119).

No espectro do APTMS observa-se uma banda larga entre 3360-3180 cm^{-1} correspondentes ao estiramento das ligações N-H de aminas primárias e a banda em 1594 cm^{-1} pode ser associada à deformação angular da ligação N-H (120, 121). A banda por volta de 1464 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação C-H em N-CH₂ (122). As bandas em 2938 e 2840 cm^{-1} referem-se ao estiramento simétrico e assimétrico das ligações C-H no

grupo propil no alcoxissilano. Em 1411 e em 863 cm^{-1} encontram-se as bandas relacionadas à deformação angular simétrica da ligação C-H em $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ e a deformação “rocking” (ρ) da ligação C-H (121). As bandas em 1057 e 809 cm^{-1} correspondem, respectivamente, às deformações angulares de Si-O e Si-C (123).

Figura 9 - Espectros de FTIR-ATR de PDMS e APTMS.



Fonte: Do autor.

Legenda: a) PDMS.

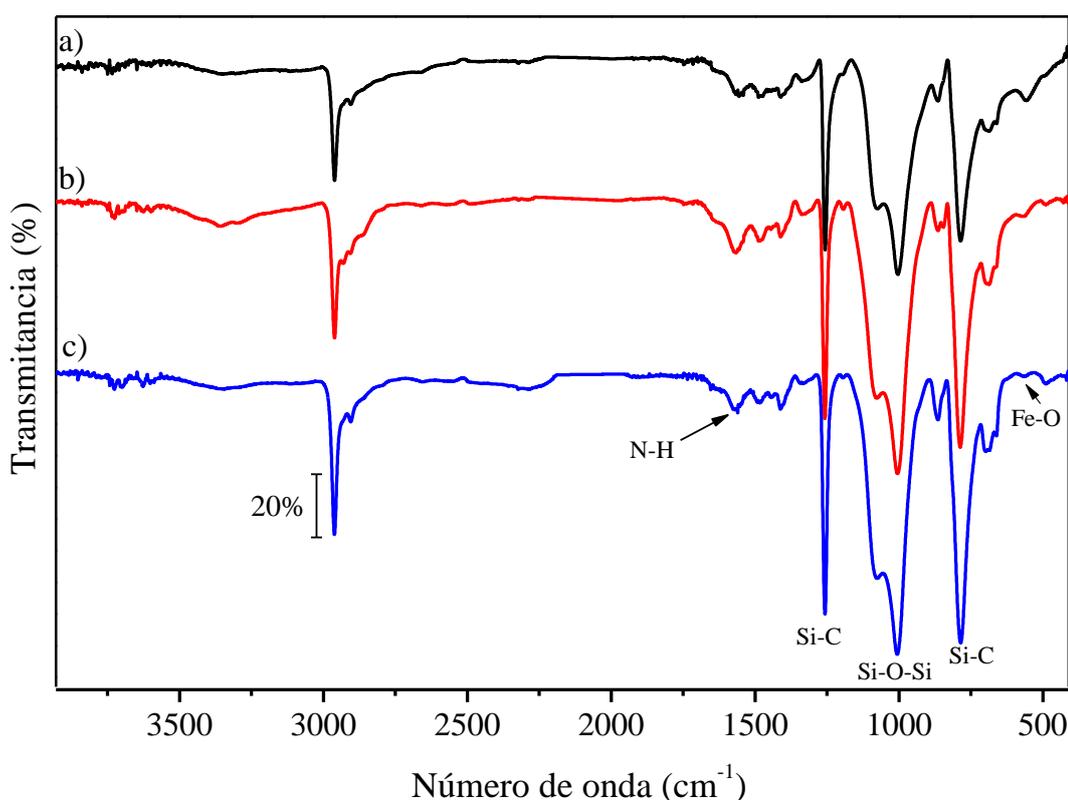
b) APTMS.

Os espectros na região do Infravermelho dos materiais PNM0,25 PNM0,5 e PNM1 estão apresentados na Figura 10.

A banda em 1594 cm^{-1} no APTMS sofre um pequeno deslocamento nos materiais para 1565 cm^{-1} e esta é a banda que indica a deformação angular de N-H no grupo amino (124). As bandas relativas ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação C-H em $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ são observadas por volta de 2960 e 2905 cm^{-1} e aquelas referentes aos estiramentos de C-H dos grupos $-\text{CH}_2$ no propil diminuem muito de intensidade e não são observadas. Entretanto, em 1410 cm^{-1} as bandas de deformação angular dos grupos $-\text{CH}_2$ provenientes do alcoxissilano estão presentes. A banda de C-H nos grupos N- CH_2 também sofreu um deslocamento, de

1464 cm^{-1} no espectro do APTMS para cerca de 1485 cm^{-1} nos espectros dos materiais. As duas bandas típicas do PDMS em 1100-1020 cm^{-1} relativas ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si e as bandas por volta de 1260 e 785 cm^{-1} correspondentes ao estiramento das ligações Si-C do grupo $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ também estão presentes (21, 81, 119). A diminuição de intensidade de algumas bandas e o aparecimento de bandas referentes aos espectros dos reagentes precursores confirmam a obtenção da rede funcionalizada.

Figura 10 - Espectros de FTIR-ATR de PNM0,25, PNM0,5 e PNM1.



Fonte: Do autor.

Legenda: a) PNM1.

b) PNM0,5

c) PNM0,25

A vibração correspondente à ligação Fe-O da magnetita aparece por volta de 560 cm^{-1} (120). Nos espectros dos materiais esta banda apresenta-se em 557-561 cm^{-1} e sua baixa intensidade está possivelmente relacionada à espessura do filme.

A Tabela 2 apresenta as principais associações feitas nos espectros de IV para os materiais funcionalizados.

Tabela 2 - Principais atribuições de FTIR para PNM1, PNM0,5 e PNM0,25.

Atribuições	Número de onda (cm ⁻¹)
ν_a ligação C-H	2961
ν_s ligação C-H	2905
δ_s da ligação C-H	1406
ν_a ligação Si-O-Si	1100-1020
ν dos grupos Si(CH ₃) ₂	1257 e 786
δ_s do grupo NH ₂	1567
ν da ligação C-N	1487
δ_s da ligação N-H	1644
ν da ligação Fe-O	557

Fonte: Do autor.

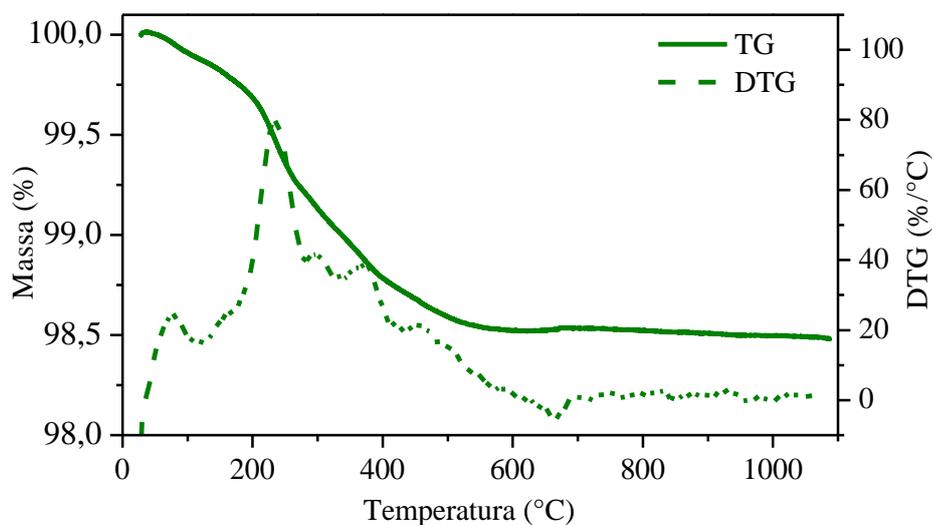
Legenda: ν = estiramento vibracional, podendo ser assimétrica (ν_a) ou simétrica (ν_s).

δ = deformação angular, podendo ser assimétrica (δ_a) ou simétrica (δ_s).

5.3 TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

Foram realizadas análises da magnetita pura e dos materiais prontos. A Figura 11 apresenta as curvas de TGA e DTG para a magnetita que foi utilizada para as sínteses de todos os materiais.

Figura 11 - Curvas de TG e DTG da magnetita.

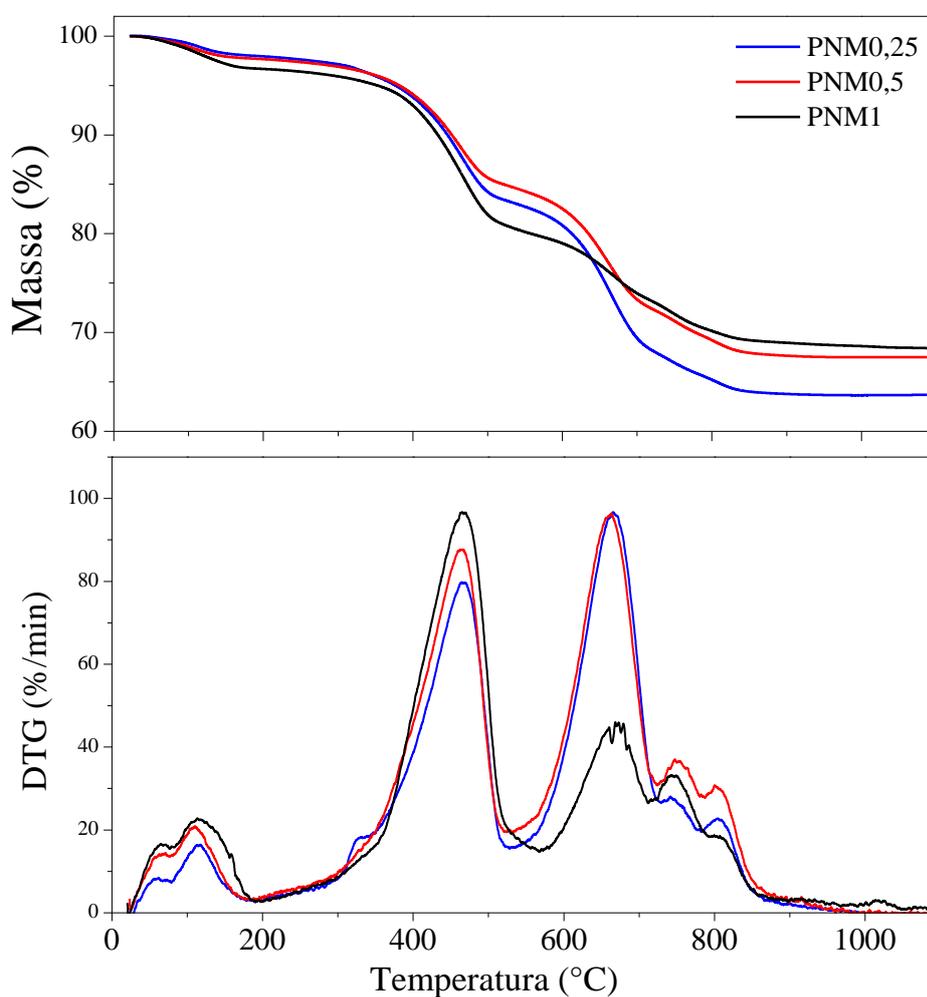


Fonte: Do autor.

A perda de massa de 0,12% até 110°C corresponde à eliminação de água adsorvida nas partículas. Acima de 180°C, mais moléculas de água são eliminadas devido à conversão parcial de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ para $\text{FeO}(\text{OH})$. Entre 200 e 480°C a perda de massa de 1,07% ocorre devido à conversão completa de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ para $\text{FeO}(\text{OH})$ e a conversão parcial de $\text{FeO}(\text{OH})$ para hematita, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que se torna completa de 480°C a 700°C. O resíduo obtido foi de cerca de 98,4% de hematita (125, 126).

A Figura 12 apresenta as curvas de TG e DTG para os materiais obtidos.

Figura 12 - Curvas de TG e DTG dos materiais PNM0,25, PNM0,5 e PNM1.



Fonte: Do autor.

Observa-se que o perfil das curvas de TG e DTG para os materiais é bastante semelhante. Inicialmente, há uma perda até 150°C atribuída à saída das moléculas de água fisicamente adsorvidas na superfície dos materiais (127). Os materiais mostraram-se estáveis termicamente até 300°C, momento no qual se inicia a eliminação dos grupos amino presentes (128).

Os gráficos da DTG apontam a diferença de proporção de grupos amino nos materiais; quanto maior a quantidade destes grupos no material, maior o pico de eliminação. Acima dos 400°C ocorre a eliminação dos grupos propil e acima dos 570°C ocorre a despolimerização das cadeias poliméricas seguida da etapa de mineralização que gera o possível resíduo oxicarbeto de silício (SiC_xO_y) (64, 121). As transições de fase que ocorrem na magnetita não são visíveis nas curvas de TG e de DTG, mas, juntamente com o resíduo proveniente do filme elastomérico, provavelmente está presente o resíduo hematita.

A Tabela 3 apresenta as porcentagens de massa eliminada nas faixas de temperatura. A quantidade de resíduo obtida está relacionada ao grau de reticulação da rede polimérica; quanto mais reticulada, maior será a sua resistência térmica e mais resíduo será obtido. Isto ocorre, pois a arquitetura da rede obtida impede que ocorram rearranjos inter e intracadeias que desencadeiam a degradação térmica como ocorre no PDMS linear (129, 130). Sob esta perspectiva, o material PNM1 seria o com a melhor reticulação, seguido pelo material PNM0,5 e PNM0,25.

Tabela 3 - Perda mássica em determinadas faixas de temperatura para PNM1, PNM0,5 e PNM0,25.

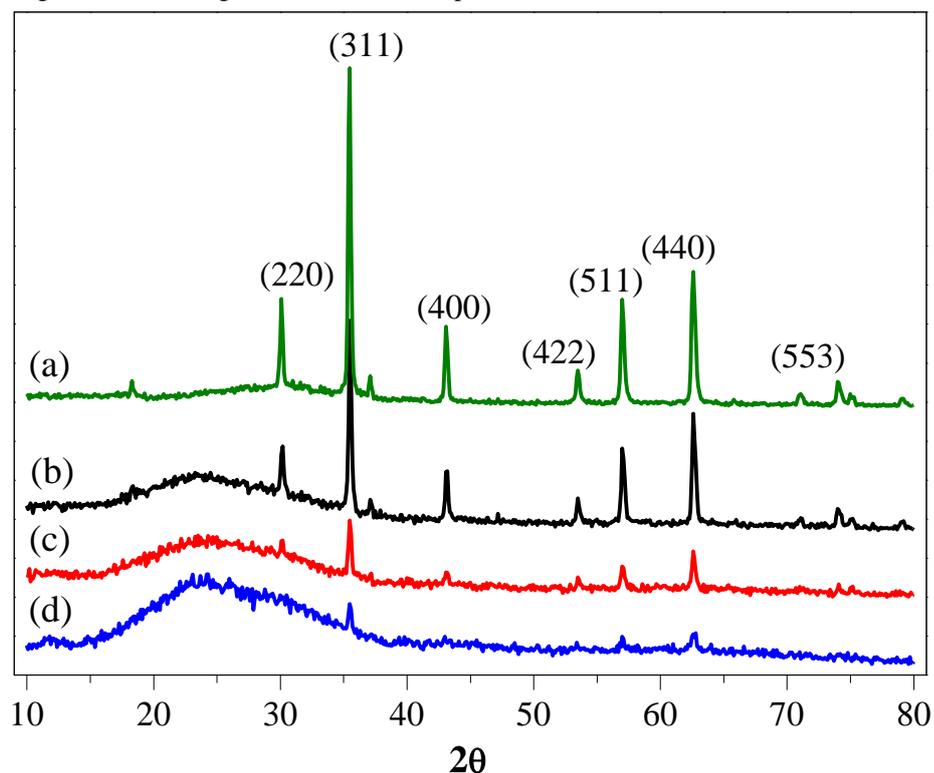
	PNM1	PNM0,5	PNM0,25
% perda mássica (25-150°C)	3,3	2,2	1,8
% perda mássica (300-530°C)	15,4	12	13,5
% perda mássica (530-850°C)	12,8	17,7	18,5
% Teor residual	65	64	62

Fonte: Do autor.

5.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X EM PÓ (DRXP)

A difração de raios-x em pó foi utilizada para a avaliação das estruturas cristalinas da magnetita antes e após o recobrimento com a rede polimérica funcionalizada. A Figura 13 apresenta os difratogramas de raios-x em pó da magnetita sintetizada e dos materiais obtidos.

Figura 13 - Difratogramas de raios-x em pó dos materiais.



Fonte: Do autor.

Legenda: a) Magnetita;

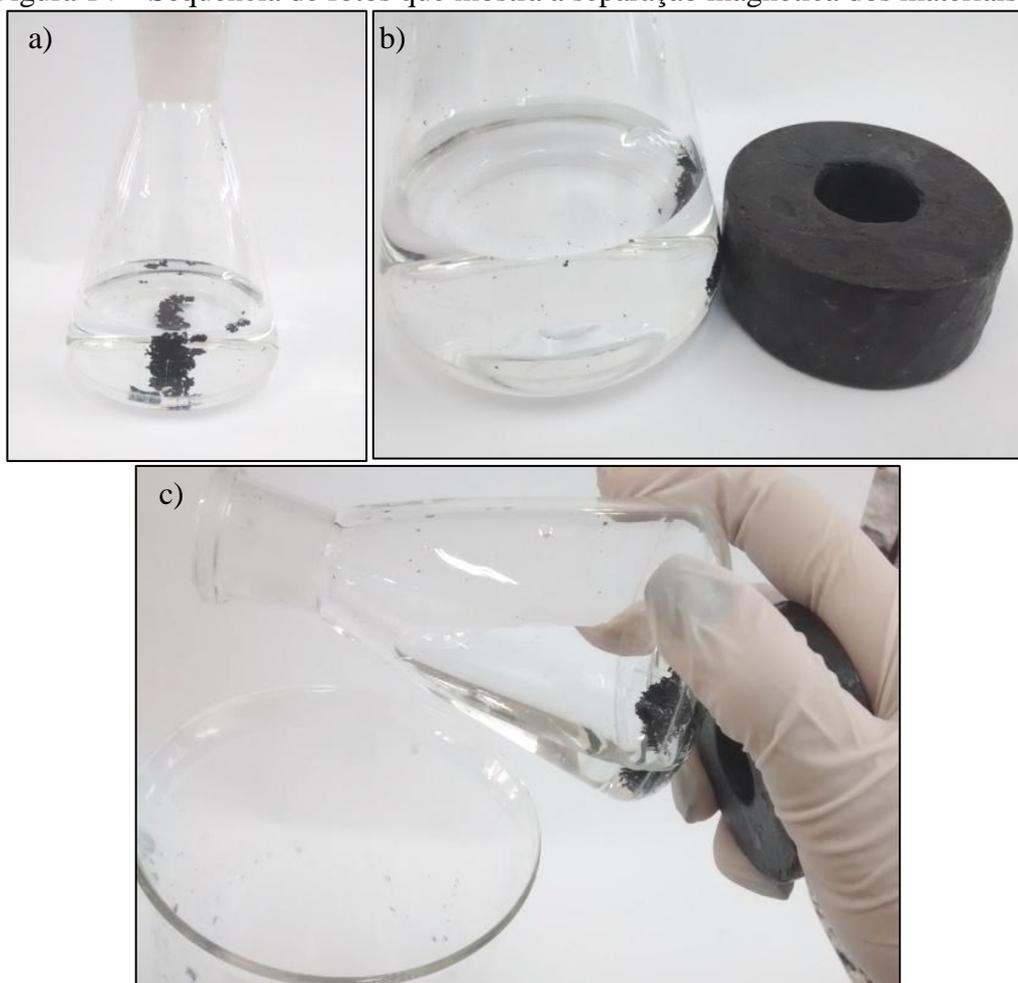
b) PNM1;

c) PNM0,5;

d) PNM0,25.

O difratograma (a) da magnetita sintetizada e os picos em 2θ igual a 30° , $35,5^\circ$, 43° , $53,5^\circ$, 57° , $62,5^\circ$ e 74° que correspondem aos sete picos de difração da magnetita em (220), (311), (400), (422), (511), (440) e (553), respectivamente, relativos à fase cúbica do tipo espinélio da magnetita (91, 131), caracterizam a formação de Fe_3O_4 . Alguns destes picos foram observados nos difratogramas dos materiais, b, c e d, indicando a presença de magnetita na sua forma cristalina. A baixa intensidade destes picos, quando comparada com a magnetita pura, e a presença de um pico largo e difuso em $2\theta = 15-35^\circ$ provam que o recobrimento da magnetita por uma rede elastomérica não alterou a cristalinidade da magnetita (46, 132). Portanto, os materiais podem ser removidos utilizando ímãs, como mostrado na Figura 14.

Figura 14 – Sequência de fotos que mostra a separação magnética dos materiais.



Fonte: Do autor.

Legenda: a) Material PNMI em solução de íons Cu(II). b) A aproximação de um imã atrai o material em solução. c) A atração magnética é suficiente para a separação do material da solução.

Na sequência de fotos apresentada na Figura 14, o material foi deixado em contato com a solução de cobre (a). Após o término da adsorção dos íons Cu(II), pode-se utilizar um imã para a remoção da solução (b e c).

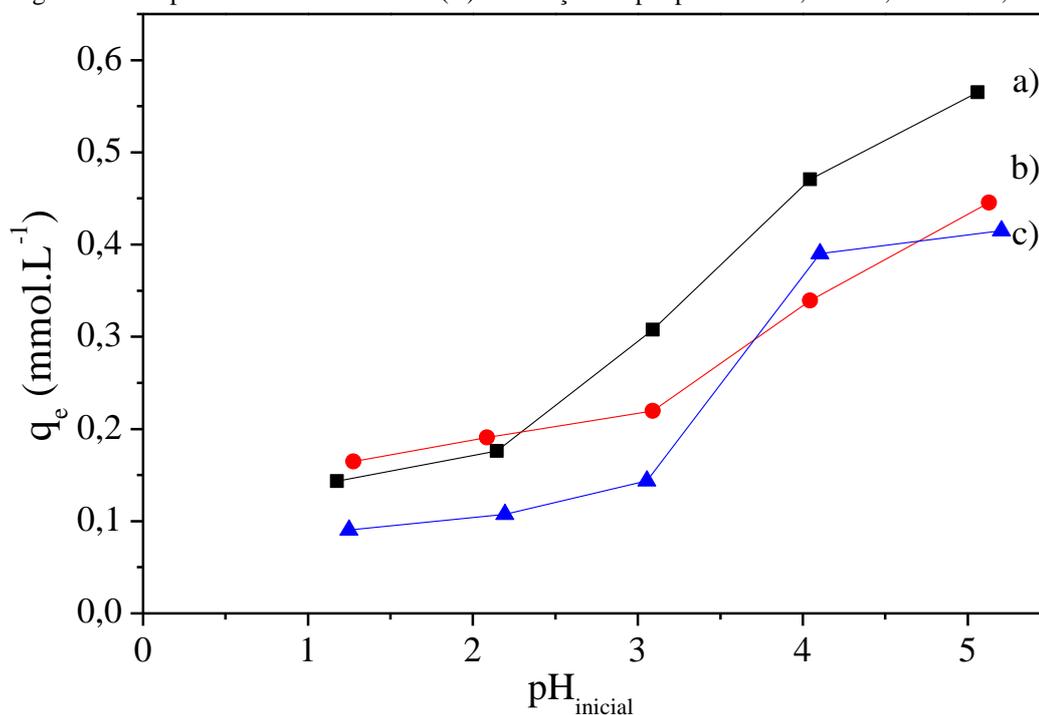
5.5 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS – ADSORÇÃO DE Cu(II) EM SOLUÇÃO AQUOSA

A seguir estão apresentados os resultados e as suas interpretações após a aplicação dos materiais como adsorventes de Cu(II) em meio aquoso. Condições como pH da solução, tempo de contato e concentração da solução foram alterados.

5.5.1 Isotermas de pH

Os estudos da influencia do pH da solução de Cu(II) foram conduzidos na faixa de pH de 1 a 5 e os resultados estão apresentados na Figura 15 em função da quantidade de adsorvato no equilíbrio, q_e .

Figura 15 – Capacidade adsortiva de Cu(II) em função do pH para PNM1, PNM0,5 e PNM0,25.



Fonte: Do autor.

Legenda: a) PNM1

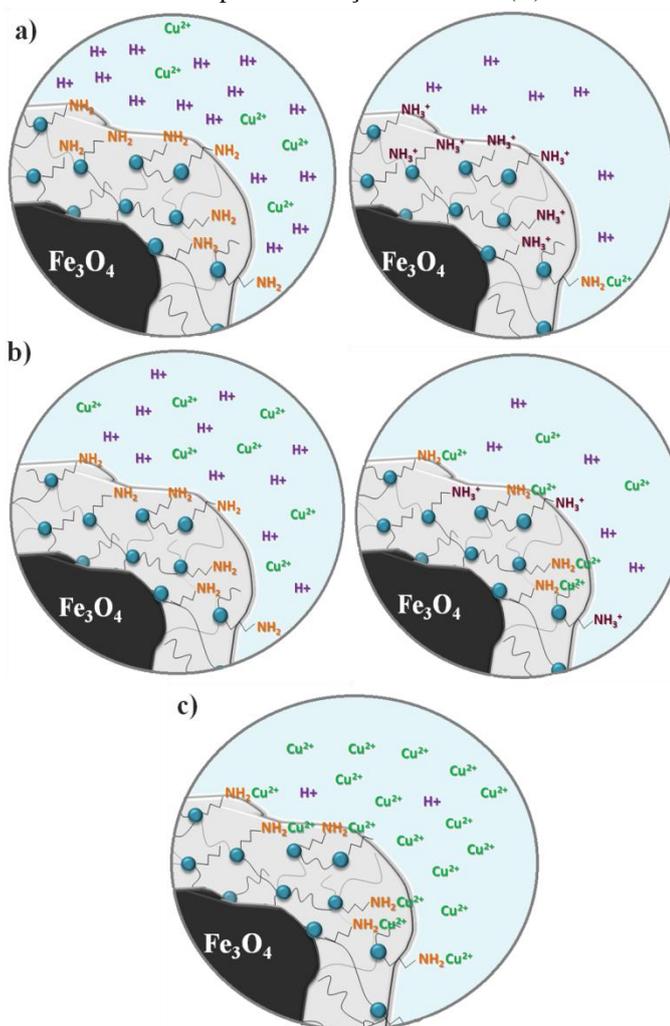
b) PNM0,5

c) PNM0,25

Nota: Condições experimentais: 100 mg de adsorvente; $1,25 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de adsorvato; 50 mL de solução; 30°C; tempo de contato de 48 h; pH de 1,0 – 5,0.

O pH da solução é um parâmetro importante no controle do processo de adsorção. Este afeta a carga da superfície do adsorvente, que pode ser positiva quando ocorre protonação dos sítios ou negativa quando ocorre sua desprotonação, gerando uma competição entre as espécies a serem adsorvidas e íons hidrônio, H_3O^+ , e hidroxila, OH^- . O pH também influencia na especiação dos íons de metais na solução, pois em determinados valores de pH os íons precipitam na forma de hidróxidos, não sendo portanto, adsorvidos. Como consequência, alterações no pH da solução podem conduzir a mudanças na cinética e no equilíbrio do processo de adsorção (85, 133). A Figura 14 abaixo ilustra como o pH da solução influencia na adsorção de íons $Cu(II)$ em soluções aquosas.

Figura 16 - Influência do pH na adsorção de íons $Cu(II)$.



Fonte: Do autor.

Legenda: a) pH 1 e 2

b) pH 3 e 4

c) pH 5.

Em baixos valores de pH, 1 e 2 (Fig. 16 a), a capacidade adsortiva por grama de material, q_e , é baixa. Isto pode ser justificado pela grande quantidade de íons hidrônio presentes na solução que irão competir com os íons Cu(II), também carregados positivamente, pelos sítios de adsorção negativos do grupo amino, $-NH_2$. Como a mobilidade dos íons hidrônio é maior do que dos íons metálicos, eles protonam os grupos aminos, que já não estarão mais disponíveis para a complexação com os íons Cu(II). À medida que o valor do pH aumenta (Fig. 16 b e c), observa-se o aumento na capacidade adsortiva, pois a quantidade de íons hidrônio diminui e, conseqüentemente, a competição pelos grupos amino. Valores superiores de pH não foram estudados, pois acima de pH 6 ocorre a precipitação de hidróxido de cobre, $Cu(OH)_2$ (134, 135).

A adsorção foi maior em pH 5, 0,56 $mmol.g^{-1}$ para o material PNM1, 0,44 $mmol.g^{-1}$ para PNM0,5 e 0,42 $mmol.g^{-1}$ para PNM0,25. Portanto, o pH 5 foi escolhido como condição experimental para a adsorção pelos materiais PNM1, PNM0,5 e PNM0,25.

5.5.2 Cinética de adsorção

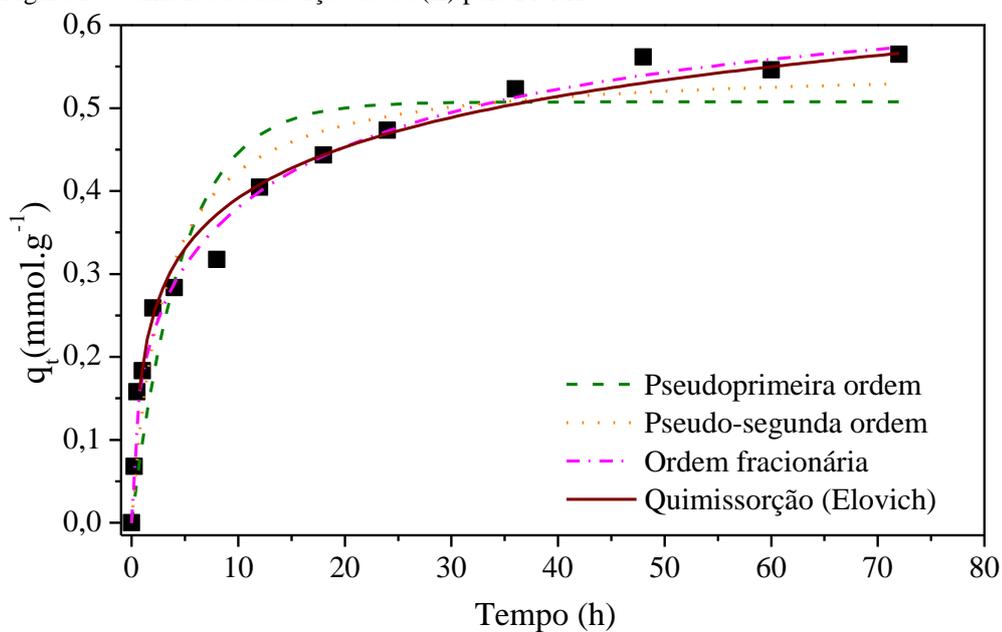
Com o objetivo de estabelecer o tempo de equilíbrio para alcançar a máxima capacidade de adsorção e de estudar a cinética envolvida no processo adsortivo nos materiais PNM1, PNM0,5 e PNM0,25, foram obtidas isotermas que relacionam a quantidade de metal adsorvido por grama de material, q_t , em função do tempo. As Figuras 17 a 19 apresentam os estudos cinéticos na adsorção de íons Cu(II) dos materiais PNM1, PNM0,5 e PNM0,25 em termos da quantidade adsorvida em função do tempo.

Para o estudo da correlação entre o adsorvente e o adsorvato ao longo do tempo, os modelos teóricos de pseudoprimeira ordem, pseudo-segunda ordem, quimissorção e ordem fracionária foram empregados usando o método de ajuste não linear. A simulação dos modelos para os materiais PNM1, PNM0,5 e PNM0,25 estão mostradas nas Figuras 17, 18 e 19, respectivamente, juntamente com os dados experimentais. O tempo de contato necessário para obter o equilíbrio, ou seja, quando a taxa de adsorção e de dessorção são iguais, foi de 36 h para os três materiais. Portanto, este foi o tempo de contato definido para os experimentos subsequentes.

Inicialmente, as capacidades de adsorção dos materiais são baixas e aumentam com o tempo. Isto ocorre devido à grande hidrofobicidade da rede elastomérica funcionalizada sobre

as partículas de magnetita. Com o passar do tempo, os grupos amino permitem o intumescimento, pois estes aumentam a hidrofiliicidade da rede, permitindo maior acesso aos sítios de adsorção pelos íons Cu(II) até o equilíbrio ser alcançado (80).

Figura 17 - Cinética de adsorção de Cu(II) para PNM1.

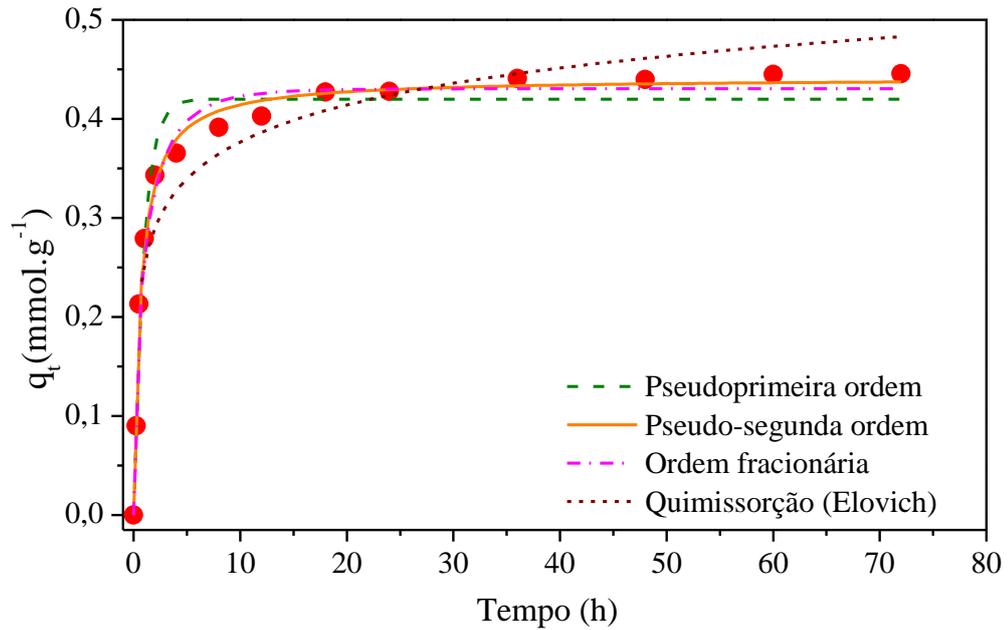


Fonte: Do autor.

Legenda: os símbolos correspondem aos dados experimentais e as linhas às simulações dos modelos cinéticos teóricos.

Nota: Condições experimentais: 100 mg de adsorvente; $1,25 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de adsorvato; 50 mL de solução; 30°C; pH 5,0; tempo de contato 0-72 h.

Figura 18 - Cinética de adsorção de Cu(II) para PNM0,5.

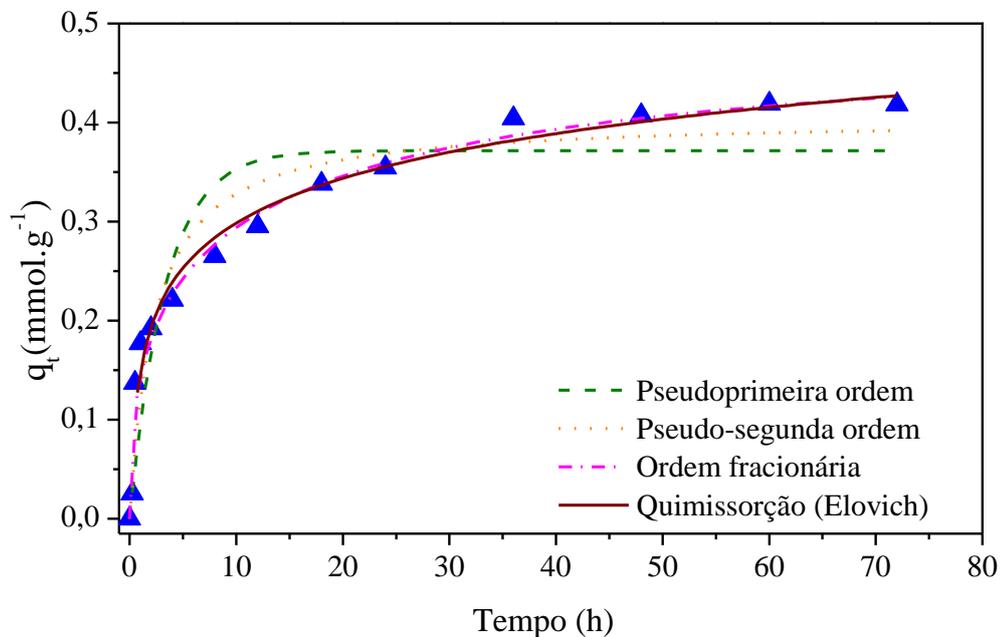


Fonte: Do autor.

Legenda: os símbolos correspondem aos dados experimentais e as linhas às simulações dos modelos cinéticos teóricos.

Nota: Condições experimentais: 100 mg de adsorvente; $1,25 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de adsorvato; 50 mL de solução; 30°C; pH 5,0; tempo de contato 0-72 h.

Figura 19 - Cinética de adsorção de Cu(II) para PNM0,25.



Fonte: Do autor.

Legenda: os símbolos correspondem aos dados experimentais e as linhas às simulações dos modelos cinéticos teóricos.

Nota: Condições experimentais: 100 mg de adsorvente; $1,25 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de adsorvato; 50 mL de solução; 30°C; pH 5,0; tempo de contato 0-72 h.

A Tabela 4 apresenta os valores dos parâmetros obtidos quando os modelos cinéticos foram aplicados aos dados experimentais da adsorção de íons Cu(II) pelos materiais PNM1, PNM0,5 e PNM0,25.

Tabela 4 - Parâmetros de cinética de adsorção de Cu(II) para PNM1, PNM0,5 e PNM0,25.

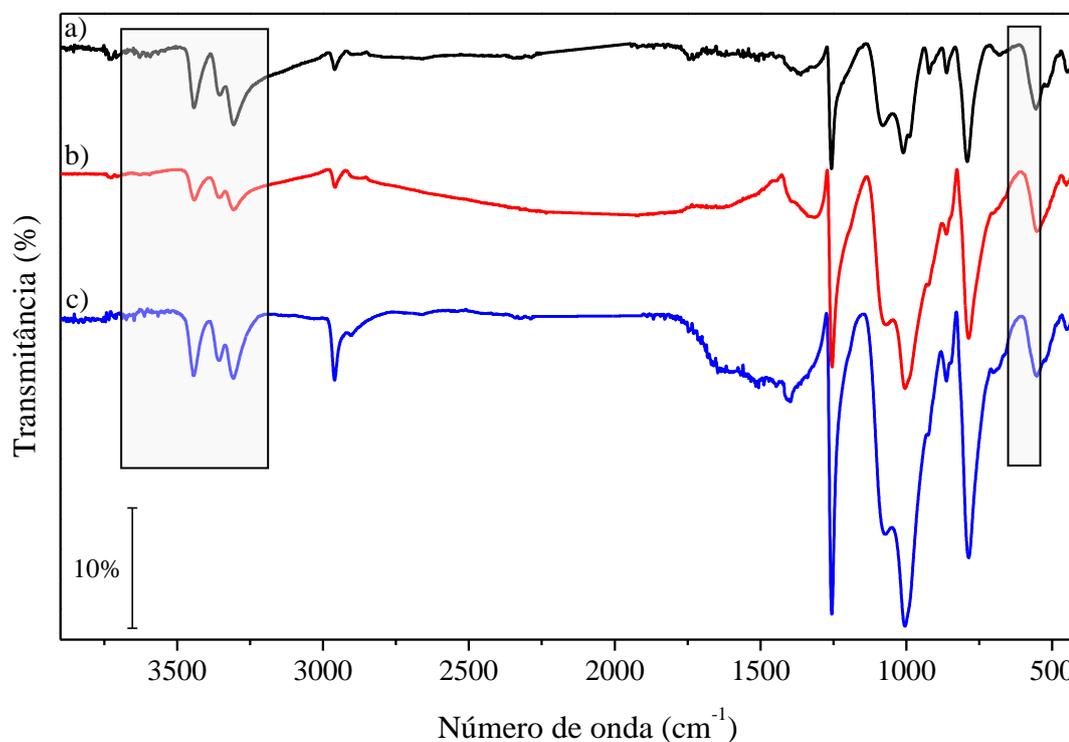
Modelo cinético	Parâmetros	PNM1	PNM0,5	PNM0,25
Pseudoprimeira ordem	q_e (mmol g ⁻¹)	0,507	0,420	0,372
	k_1 (h ⁻¹)	0,212	1,086	0,299
	R^2	0,877	0,967	0,860
	F_{error}	0,0574	0,0233	0,0468
Pseudo-segunda ordem	q_e (mmol g ⁻¹)	0,552	0,441	0,405
	k_2 (g mmol g ⁻¹ h ⁻¹)	0,602	3,492	1,059
	R^2	0,943	0,989	0,932
	F_{error}	0,0383	0,0099	0,0313
Quimissorção (Elovich)	q_e (mmol g ⁻¹)	0,566	0,483	0,428
	α (mmol g ⁻¹ h ⁻¹)	0,746	5,93	0,635
	β (g mmol ⁻¹)	11,33	18,6	15,3
	R^2	0,986	0,931	0,981
	F_{error}	0,0208	0,0273	0,0140
Ordem fracionária (Avrami)	q_e (mmol g ⁻¹)	0,659	0,430	0,475
	k_{AV} (h ⁻¹)	0,0709	0,874	0,0918
	n_{AV}	0,437	0,643	0,432
	R^2	0,987	0,976	0,972
	F_{error}	0,147	0,0363	0,104

Fonte: Do autor.

Ao comparar os valores de q_e calculados a partir dos modelos, observa-se que para o material PNM1, os modelos de pseudo-segunda ordem (0,55 mmol g⁻¹) e de quimissorção (0,57 mmol g⁻¹) apresentam os valores mais próximos ao obtido experimentalmente (0,56 mmol g⁻¹). Entretanto, os melhores valores do coeficiente de correlação, R^2 e de função de erro, F_{error} correspondem ao modelo de quimissorção, de 0,986 e 0,0208, respectivamente. Para o material PNM0,5, os modelos de pseudo-segunda ordem (0,44 mmol g⁻¹) e ordem fracionária (0,43 mmol g⁻¹) apresentaram valores de q_e mais próximos do experimental (0,44 mmol g⁻¹), porém o modelo de pseudo-segunda ordem possui maior valor de R^2 (0,989) e menor F_{error} (0,0099). A análise para o material PNM0,25 (q_e experimental 0,41 mmol g⁻¹) mostrou-se semelhante a do PNM1, entre os modelos de pseudo-segunda ordem (0,40 mmol g⁻¹) e quimissorção (0,43 mmol g⁻¹). Da mesma forma, os melhores valores de R^2 (0,981) e F_{error} (0,140), foram para o modelo de quimissorção.

O ajuste do modelo, portanto, supõe os mecanismos predominantes no processo de adsorção. Segundo o modelo de pseudo-segunda ordem, a taxa limitante da velocidade de adsorção deve ser a quimissorção, envolvendo o compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente (136). O modelo de quimissorção de Elovich, por sua vez, indica que o mecanismo de adsorção envolve a adsorção química na superfície heterogênea dos materiais PNM1 e PNM0,25 (109, 137). Ambos os modelos sugerem que a adsorção ocorra pela formação de ligações entre o adsorvente e o adsorvato. Espectros de espectroscopia na região do infravermelho dos materiais após o processo de adsorção de íons Cu(II) foram obtidos (Figura 20).

Figura 20 - Espectros de FTIR-ATR de PNM1, PNM0,5 e PNM0,25 após adsorção de íons Cu(II).



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) PNM1
(b) PNM0,5
(c) PNM0,25

Os espectros de Infravermelho mostram bandas em 3443, 3351 e 3306 cm⁻¹, referentes ao estiramento da ligação N-Cu (138). Também apresentam uma banda de baixa intensidade por volta de 660 cm⁻¹ correspondente ao alongamento da ligação N-Cu formada durante o processo de adsorção (regiões destacadas) (139).

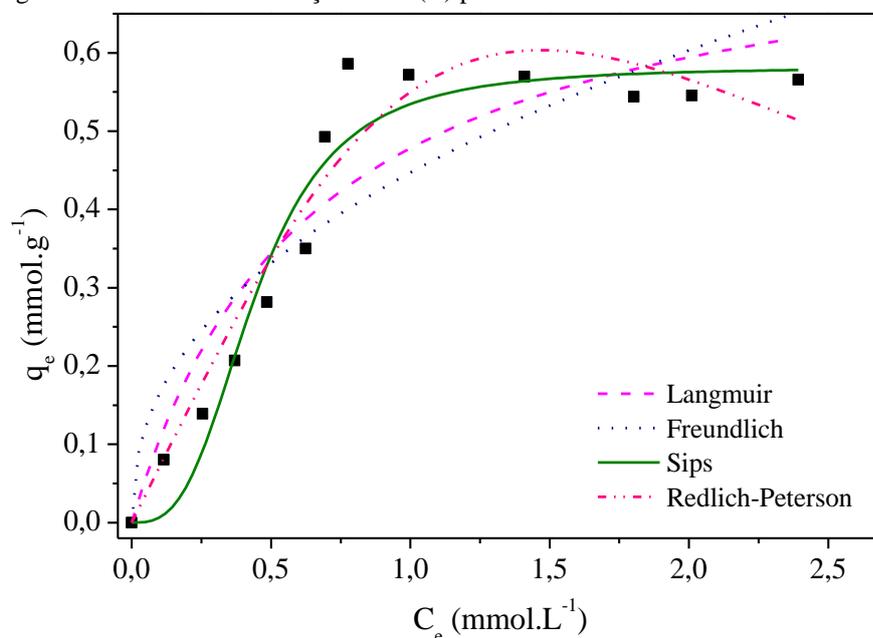
5.5.3 Isotermas de adsorção

A seguir estão apresentadas as isotermas de adsorção de íons Cu(II) em meio aquoso e o ajuste aos modelos matemáticos. Em seguida, uma comparação entre a adsorção de íons Cu(II) com íons Cd(II) e Pb(II) é apresentada.

5.5.3.1 Adsorção de íons Cu(II)

As Figuras 21 a 23 apresentam a relação entre a quantidade adsorvida de íons Cu(II) por unidade de massa dos materiais (q_e) PNM1, PNM0,5 e PNM0,25, respectivamente, em função da concentração de equilíbrio (C_e). Os dados experimentais das isotermas de adsorção foram ajustados às equações não lineares dos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson.

Figura 21 - Isoterma de adsorção de Cu(II) para PNM1.

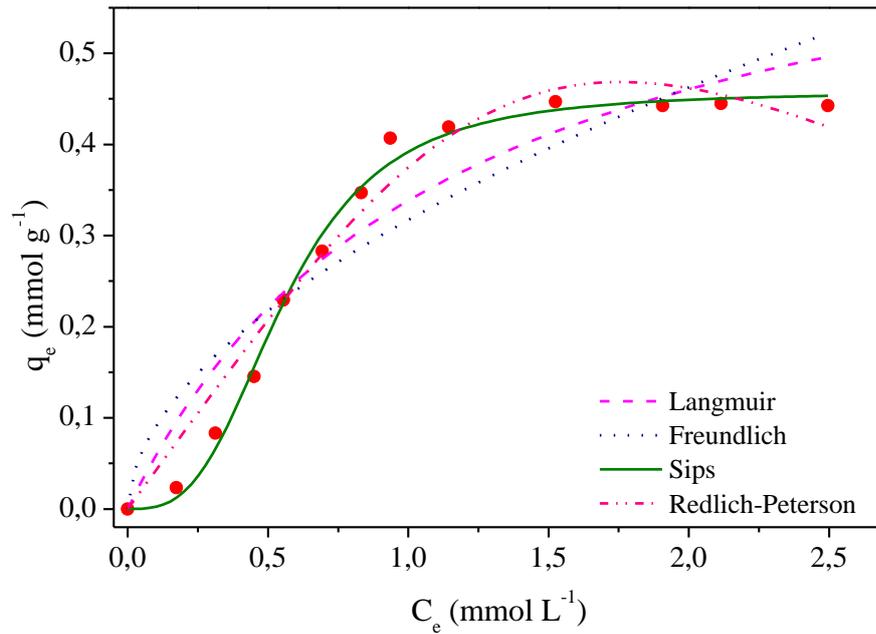


Fonte: Do autor.

Legenda: os símbolos correspondem aos dados experimentais e as linhas às simulações dos modelos teóricos.

Nota: Condições experimentais: 100 mg de adsorvente; 50 mL de solução; 30°C; pH 5,0; tempo de contato 36 h; concentração de adsorvato $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ a $1,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

Figura 22 - Isoterma de adsorção de Cu(II) para PNM0,5.

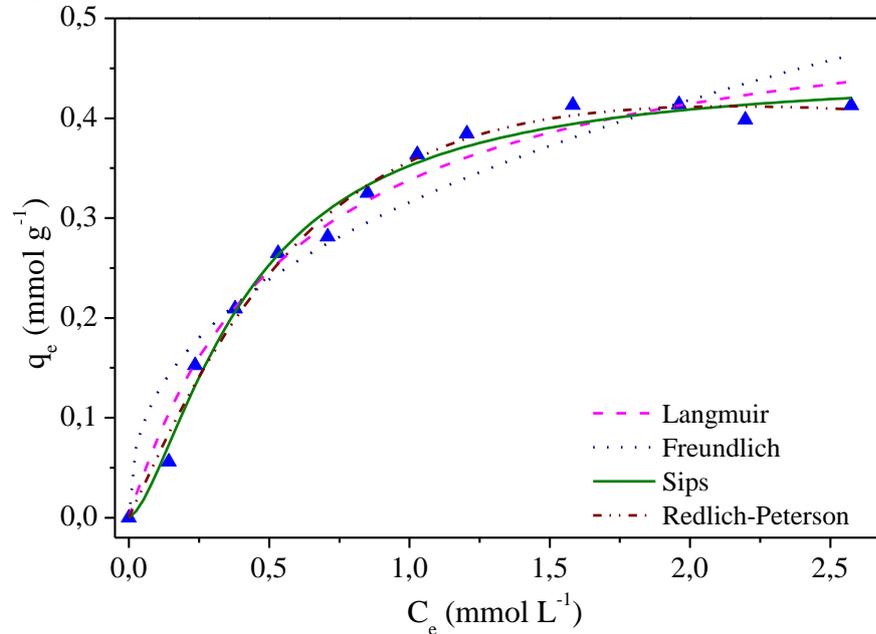


Fonte: Do autor.

Legenda: os símbolos correspondem aos dados experimentais e as linhas às simulações dos modelos teóricos.

Nota: Condições experimentais: 100 mg de adsorvente; 50 mL de solução; 30°C; pH 5,0; tempo de contato 36 h; concentração de adsorvato $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ a $1,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

Figura 23 - Isoterma de adsorção de Cu(II) para PNM0,25.



Fonte: Do autor.

Legenda: os símbolos correspondem aos dados experimentais e as linhas às simulações dos modelos teóricos.

Nota: Condições experimentais: 100 mg de adsorvente; 50 mL de solução; 30°C; pH 5,0; tempo de contato 36 h; concentração de adsorvato $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ a $1,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

As isotermas dos três materiais mostram que a capacidade de adsorção aumentou com o aumento da concentração de íons Cu(II) até o equilíbrio ser estabelecido, no qual as capacidades máximas de adsorção foram de 0,56, 0,44 e 0,41 mmol g⁻¹ para os materiais PNM1, PNM0,5 e PNM0,25, respectivamente. Observa-se que o material PNM1, sintetizado com maior proporção de grupos amino, apresentou capacidade adsorptiva superior, indicando que este fator influencia no desempenho final do adsorvente. No caso dos materiais PNM0,5 e PNM0,25 a diferença de q_e não foi significativa.

A Tabela 5 apresenta os parâmetros de cada modelo obtidos após o ajuste não linear.

Tabela 5 - Parâmetros obtidos para isotermas de adsorção de Cu(II) de PNM1, PNM0,5 e PNM0,25.

Modelo isoterma	PNM1	PNM0,5	PNM0,25
Langmuir			
q _s (mmol g ⁻¹)	0,785	0,721	0,535
K _L (L mmol ⁻¹)	1,56	0,884	1,71
R ²	0,866	0,906	0,975
F _{error}	0,494	0,506	0,312
Freundlich			
K _F (mmol g ⁻¹) (L mmol ⁻¹) ⁿ	0,447	0,317	0,316
n _F	2,31	1,83	2,47
R ²	0,787	0,843	0,916
F _{error}	0,235	0,182	0,151
Sips			
q _s (mmol g ⁻¹)	0,582	0,458	0,447
K _S (L mmol ⁻¹)	11,3	5,92	3,706
n _S	2,99	3,06	1,51
R ²	0,937	0,993	0,989
F _{error}	0,314	0,259	0,232
Redlich-Peterson			
K _R (L g ⁻¹)	0,715	0,422	0,621
R ²	0,933	0,963	0,987
F _{error}	0,428	0,232	0,395
g	2,34	2,71	1,45

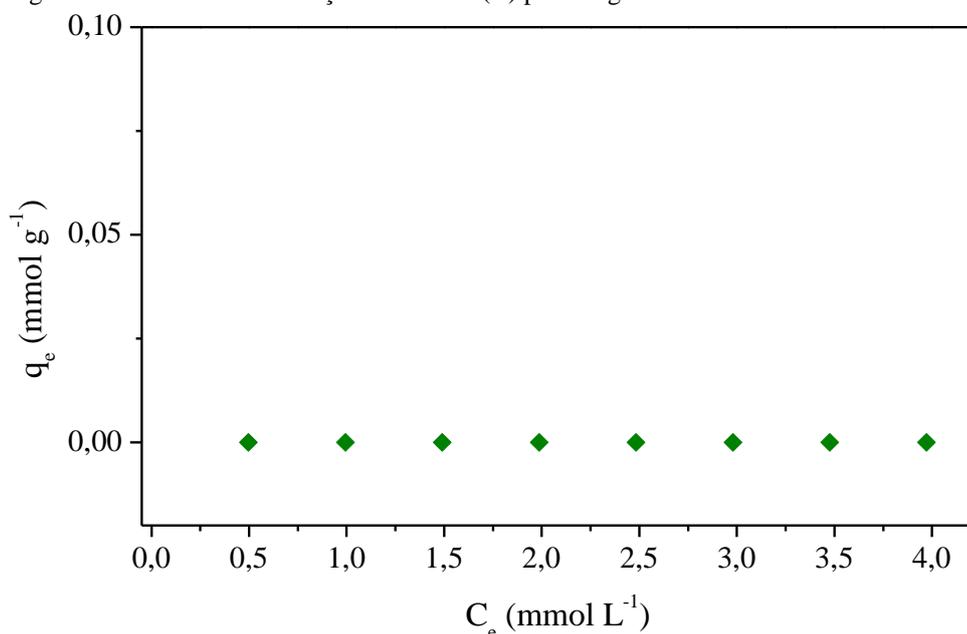
Fonte: Do autor.

Os melhores valores de R² e da função de erro, F_{error} encontrados para os três materiais indicaram que a equação de Sips melhor se ajusta aos dados de equilíbrio experimentais. Além disto, os valores das capacidades adsorptivas teórica para o modelo de Sips estão mais próximos dos dados experimentais obtidos pelas isotermas de adsorção (experimental: 0,56, 0,44 e 0,41 mmol g⁻¹ e teórico: 0,58, 0,46 e 0,45 mmol g⁻¹ para PNM1, PNM0,5 e PNM0,25, respectivamente.).

O modelo de Sips corresponde a uma combinação dos modelos de Langmuir e de Freundlich. O parâmetro n_s presente na sua equação (Equação 8) é o expoente de Sips e a razão $1/n_s$ fornece o fator de heterogeneidade. Quando $1/n_s < 1$, a isoterma de Sips se torna a isoterma de Freundlich, indicando uma superfície heterogênea para o adsorvente e, quando se aproxima ou é igual a 1, a equação de Sips se reduz a de Langmuir e o material possui sítios relativamente homogêneos (140). De acordo com os valores de n_s obtidos, a razão $1/n_s$ foi inferior a 1 para os três materiais, indicando que suas superfícies devam ser heterogêneas.

O emprego de minerais como materiais adsorventes em meio aquoso é bastante comum. No caso da magnetita é possível encontrar estudos que empregam suas nanopartículas e/ou grãos como adsorventes de contaminantes como metais dissolvidos, matéria particulada e materiais orgânicos e biológicos (141-143). Como o objetivo deste trabalho era que a adsorção ocorresse pelos grupos amino presentes no filme que recobre os grãos de magnetita, uma isoterma de adsorção de íons Cu(II) pela magnetita pura foi obtida e está apresentada na Figura 24.

Figura 24 - Isotherma de adsorção de íons Cu(II) pela magnetita.



Fonte: Do autor.

Nota: Condições experimentais: 100 mg de adsorvente; 50 mL de solução; 30°C; tempo de contato 36 horas; pH 5,0; concentração de adsorvato $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ a $4,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

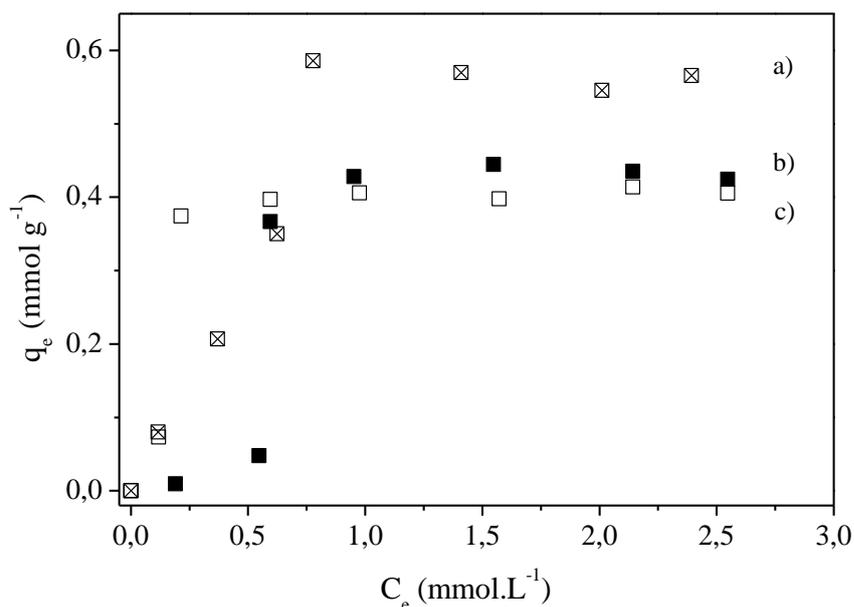
Observa-se que à medida que a concentração de íons Cu(II) aumenta, não ocorre adsorção por parte dos grãos de magnetita pura. Somando-se este fato com as capacidades

adsorptivas dos materiais PNM1, PNM0,5 e PNM0,25, conclui-se que a adsorção pelos mesmos ocorre pelo filme de PDMS funcionalizado que está recobrendo a magnetita.

5.3.3.2 Adsorção de outros metais

Embora os íons Cu(II) sejam contaminantes que mereçam a atenção, outros íons metálicos podem oferecer riscos ao meio ambiente aquático e, conseqüentemente à saúde humana. Na perspectiva de avaliar se há capacidade adsorptiva dos três materiais sintetizados para outros cátions metálicos, estes foram colocados em contato com soluções de íons Cd(II) e Pb(II) e as isotermas obtidas foram comparadas com os dados obtidos para os íons Cu(II), como apresentado nas Figuras 25 a 27.

Figura 25 - Isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) por PNM1.



Fonte: Do autor.

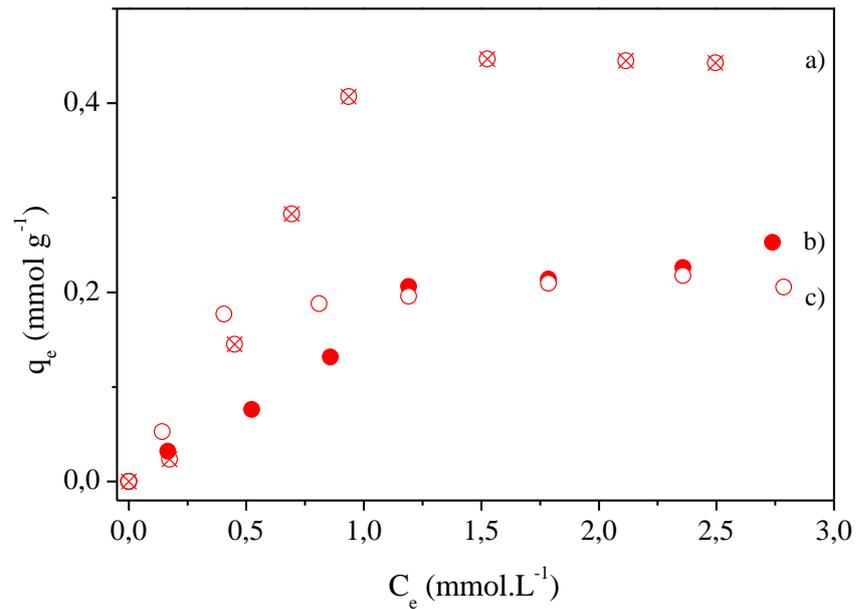
Legenda: a) Cu(II)

b) Pb(II)

c) Cd(II)

Nota: Condições experimentais: 100 mg de adsorvente; 50 mL de solução; 30°C; pH 5,0; tempo de contato 36 h; concentração de adsorvato $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ a $1,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

Figura 26 - Isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) por PNM0,5.

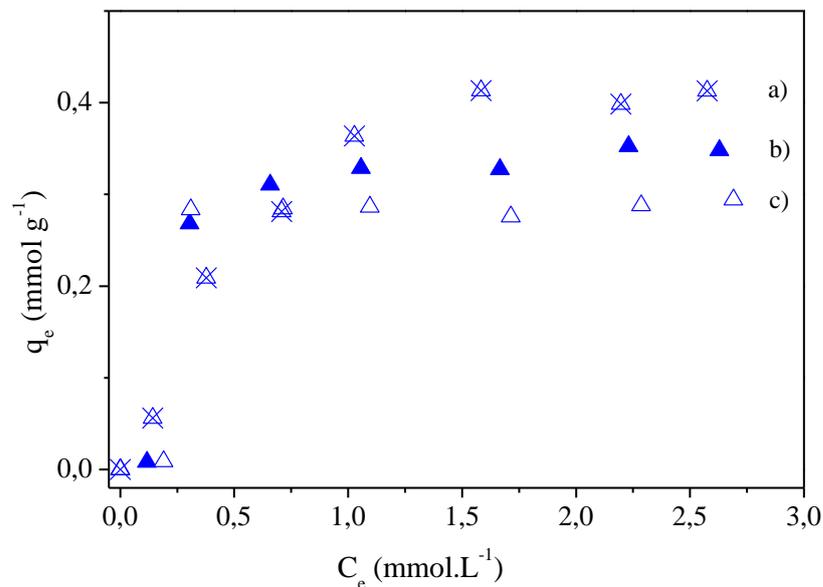


Fonte: Do autor.

Legenda: a) Cu(II)
b) Pb(II)
c) Cd(II)

Nota: Condições experimentais: 100 mg de adsorvente; 50 mL de solução; 30°C; pH 5,0; tempo de contato 36 h; concentração de adsorvato $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ a $1,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

Figura 27 - Isotermas de adsorção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) por PNM0,25.



Fonte: Do autor.

Legenda: a) Cu(II)
b) Pb(II)
c) Cd(II)

Nota: Condições experimentais: 100 mg de adsorvente; 50 mL de solução; 30°C; pH 5,0; tempo de contato 36 h; concentração de adsorvato $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ a $1,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹.

As isotermas assemelham-se na baixa adsorção em baixas concentrações de adsorvato que aumenta com o aumento do mesmo. A Tabela 6 reúne a quantidade de íons metálicos adsorvidos por grama de material no equilíbrio, q_e .

Tabela 6- Dados experimentais adsorção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) por PNM1, PNM0,5 e PNM0,25.

	$q_e \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cu(II)}$	$q_e \text{ mmol L}^{-1} \text{ Pb(II)}$	$q_e \text{ mmol L}^{-1} \text{ Cd(II)}$
PNM1	0,56	0,42	0,40
PNM0,5	0,44	0,25	0,20
PNM0,25	0,41	0,34	0,29

Fonte: Do autor

Os íons Cu(II) e Pb(II) são classificados como ácidos intermediários e o íon Cd(II) como ácido macio segundo a teoria de Pearson (144). Pelos dados obtidos das isotermas (Tabela 6), nota-se que os maiores valores de capacidade de adsorção foram na ordem Cu(II) > Pb(II) > Cd(II), mostrando uma maior afinidade do material pelos ácidos intermediários Cu(II) e Pb(II). Este comportamento pode ser atribuído aos átomos de nitrogênio do grupo amino, que possui característica de base intermediária, e que, portanto irá formar ligações de coordenação mais estáveis com estes ácidos. As menores capacidades adsorptivas para os íons Pb(II) quando comparados com os íons Cu(II), provavelmente devem-se a impedimentos estéricos, pois embora ambos sejam classificados como ácidos intermediários, a maciez do Pb(II) ainda é maior que a do Cu(II) (145).

Estes estudos preliminares mostram que os materiais PNM1, PNM0,5 e PNM0,25 podem adsorver outros tipos de cátions metálicos além do Cu(II) em soluções aquosas com eficiência de remoção razoável, quando comparados a outros trabalhos apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Comparação da capacidade adsorptiva dos materiais estudados com trabalhos publicados para a adsorção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II).

Referência	Cu(II)	Cd(II)	Pb(II)
PNM1	36 mg/g	45 mg/g	88 mg/g
PNM0,5	28 mg/g	23 mg/g	52 mg/g
PNM0,25	26 mg/g	33 mg/g	72 mg/g
(146)	46 mg/g	50 mg/g	92 mg/g
(147)	31 mg/g	4,5 mg/g	9,3 mg/g
(148)	524 mg/g	446 mg/g	369 mg/g

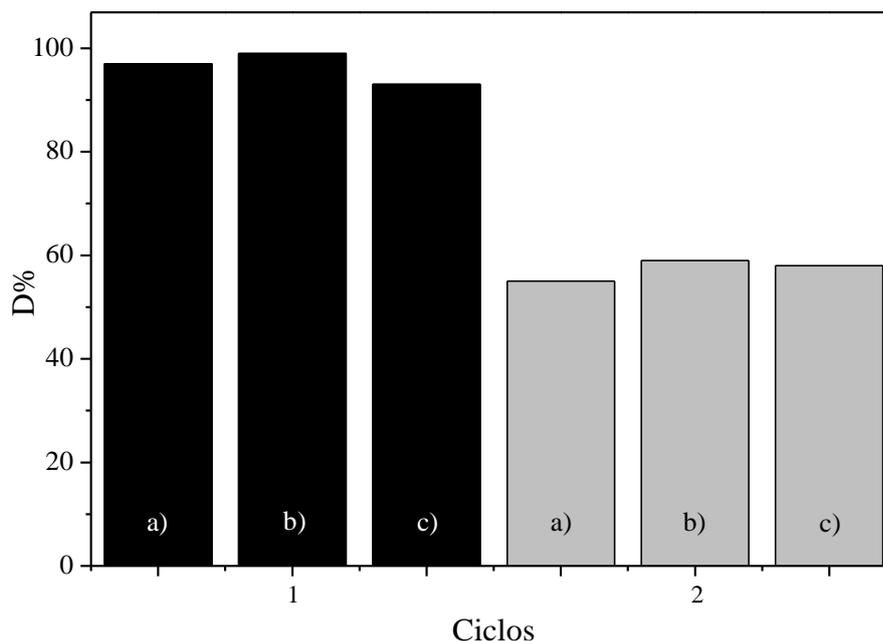
Fonte: Do autor

5.4 DESSORÇÃO

O processo de dessorção é o processo inverso da adsorção; ocorre a liberação da substância adsorvida na superfície do material sob condições que favoreçam a sua remoção. No caso de materiais que tenham adsorvido cátions metálicos, costuma-se utilizar EDTA ou ácidos para a sua recuperação e posterior reutilização (149).

Os estudos de pH mostraram que a adsorção de íons Cu(II) pelos materiais PNM1, PNM0,5 e PNM0,25 ocorrem preferencialmente em pH 5 e, que em pH inferiores a 2, ela praticamente não ocorre devido à protonação dos grupos amino. Assim, uma solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl foi escolhida para proporcionar um meio ácido e, conseqüentemente, promover a dessorção dos íons Cu(II). A Figura 28 apresenta os dados obtidos após dois ciclos de adsorção-dessorção.

Figura 28 - Gráficos de porcentagem de dessorção em HCl para os materiais PNM1, PNM0,5 e PNM0,25.



Fonte: Do autor.

Legenda: a) PNM1
b) PNM0,5
c) PNM0,25

Nota: Condições experimentais: 100 mg de adsorvente carregado de íons Cu(II); 10 mL de solução de HCl 0,1 mol L⁻¹; 30°C; tempo de contato 20 h.

O primeiro ciclo de adsorção-dessorção, indicado pelas primeiras barras de cada material, mostra uma eficiência de dessorção de íons Cu(II) de 97, 99 e 93% para PNM1, PNM0,5 e PNM0,25, respectivamente. Entre um ciclo e outro, observou-se que os materiais haviam sofrido algum tipo de dano, pois durante a sua manipulação resíduos de cor preta foram verificados, indicando possíveis danos ao filme de PDMS funcionalizado. E a consequência disto foi que, para o segundo ciclo houve uma queda significativa na eficiência, de 55, 59 e 58% para PNM1, PNM0,5 e PNM0,25, respectivamente. Entretanto, uma nova tentativa de reutilização dos mesmos materiais foi feita, porém, duas situações indicaram que eles haviam sofrido danos consideráveis. Primeiramente, não foi detectada adsorção de íons Cu(II) por parte dos materiais e, quando em contato com a solução de HCl, observou-se que a cor da solução ficou amarelada, provavelmente devido à dissolução da magnetita pelo ácido (47). Estes fatores sugerem que a rede elastomérica foi atacada pelo HCl e degradada, em menor grau do primeiro para o segundo ciclo, e praticamente totalmente, do segundo para o terceiro. Logo, o material pode ser reutilizado com eficiência por um ciclo e com cerca de 50% de eficiência até dois ciclos.

6 CONCLUSÃO

O trabalho apresentado propôs a síntese simples e barata de materiais magnéticos recobertos com redes elastoméricas funcionalizadas. Os dados de espectroscopia na região do Infravermelho e de difração de raios-x permitiram a caracterização da rede sobre os grãos de magnetita e que os materiais podem ser removidos pela aplicação de um campo magnético, como proposto. A Análise Termogravimétrica indicou que os materiais possuem estabilidade térmica até cerca de 300°C e a porcentagem de resíduo obtido indicou um bom grau de reticulação. O pH é um fator importante nas cargas da superfície dos materiais e o pH 5 mostrou ser o mais eficiente para a adsorção. O tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio foi de 36 h para os três materiais e estudos cinéticos permitiram inferir que o mecanismo de adsorção para os materiais PNM1 e PNM0,25 ocorre segundo o modelo de quimissorção e para PNM0,5, segundo o modelo de pseudo-segunda ordem. As isotermas de adsorção mostraram que os materiais possuem capacidade de adsorção promissora para a adsorção de íons Cu(II) em meio aquoso e que o modelo proposto por Sips melhor se adequa na explicação do processo adsorptivo nestes casos. Estudos preliminares indicam que ocorre certa adsorção de outros cátions metálicos, como Cd(II) e Pb(II). Os três materiais podem ser utilizados com eficiência superior a 90% por um ciclo de adsorção-dessorção.

REFERÊNCIAS

- 1 MISHRA, S. P. Adsorption-desorption of heavy metal ions. **Current Science**, v. 107, n. 4, p. 601-612, 2014.
- 2 DA'NA, E., SAYARI, A. Adsorption of copper on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: Equilibrium properties. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 1, p. 445-453, 2011.
- 3 ORGANIZATION, WORLD HEALTH, Guidelines for Drinking-water Quality:Recommendations-Addendum. Geneva, 2008.
- 4 FU, F., WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 3, p. 407-418, 2011.
- 5 PAN, B. et al. Development of polymeric and polymer-based hybrid adsorbents for pollutants removal from waters. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, n. 1-3, p. 19-29, 2009.
- 6 GIRALDO, L., CARLOS MORENO-PIRAJAN, J. Study on the Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution on Modified SBA-15. **Materials Research-Ibero-American Journal of Materials**, v. 16, n. 4, p. 745-754, 2013.
- 7 BHATTACHARYYA, K. G., GUPTA, S. S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 140, n. 2, p. 114-131, 2008.
- 8 ZHANG, L., ZENG, Y., CHENG, Z. Removal of heavy metal ions using chitosan and modified chitosan: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 214, p. 175-191, 2016.
- 9 SADEEK, S. A. et al. Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 81, p. 400-409, 2015.
- 10 IHSANULLAH et al. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. **Separation and Purification Technology**, v. 157, p. 141-161, 2016.

- 11 KUMAR, R. et al. Mercapto functionalized silica entrapped polyacrylamide hydrogel: Arsenic adsorption behaviour from aqueous solution. **J Colloid Interface Sci**, v. 456, p. 241-245, 2015.
- 12 HOKKANEN, S. et al. Adsorption of Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solutions by amino modified nanostructured microfibrillated cellulose. **Cellulose**, v. 21, n. 3, p. 1471-1487, 2014.
- 13 DOS SANTOS, M. P. et al. Poly(dimethylsiloxane) (PDMS)-Schiff base, a new polymeric network and its adsorbent capability for copper ions from ethanol. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 398, p. 1-8, 2012.
- 14 OLIVEIRA, M., SIMONI, J. A., AIROLDI, C. Chitosan metal-crosslinked beads applied for n-alkylmonoamines removal from aqueous solutions - a thermodynamic study. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 73, p. 197-205, 2014.
- 15 PENG, X. L. et al. Magnetic Fe₃O₄ @ silica-xanthan gum composites for aqueous removal and recovery of Pb²⁺. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 443, p. 27-36, 2014.
- 16 FOO, K. Y., HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2-10, 2010.
- 17 FAN, H. T. et al. Sol-gel derived organic-inorganic hybrid sorbent for removal of Pb²⁺, Cd²⁺ and Cu²⁺ from aqueous solution. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 64, n. 2, p. 418-426, 2012.
- 18 SAMIEY, B., CHENG, C.-H., WU, J. Organic-Inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions: A Review. **Materials**, v. 7, n. 2, p. 673-726, 2014.
- 19 FERREIRA, V. et al. Effects of anthropogenic heavy metal contamination on litter decomposition in streams - A meta-analysis. **Environmental Pollution**, v. 210, p. 261-270, 2016.
- 20 WU, Q. et al. Contamination, toxicity and speciation of heavy metals in an industrialized urban river: Implications for the dispersal of heavy metals. **Marine Pollution Bulletin**, v. 104, n. 1-2, p. 153-161, 2016.

- 21 BARCZAK, M. et al. Functionalized SBA-15 organosilicas as sorbents of mercury(II), cadmium(II) and copper(II). **Glass Physics and Chemistry**, v. 40, n. 1, p. 41-48, 2014.
- 22 HAN, J. et al. Fabrication of interfacial functionalized porous polymer monolith and its adsorption properties of copper ions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 276, p. 225-231, 2014.
- 23 LI, Z.Y. et al. Hierarchically macro/mesoporous hybrid silica spheres for fast capture of heavy metal ions. **Materials Letters**, v. 128, p. 140-143, 2014.
- 24 MARTÍN-LARA, M. A. et al. Factorial experimental design for optimizing the removal conditions of lead ions from aqueous solutions by three wastes of the olive-oil production. **Desalination**, v. 278, n. 1-3, p. 132-140, 2011.
- 25 AL-HOMAIDAN, A. A. et al. Biosorption of copper ions from aqueous solutions by *Spirulina platensis* biomass. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 57-62, 2014.
- 26 AL-HOMAIDAN, A. A. et al. Adsorptive removal of cadmium ions by *Spirulina platensis* dry biomass. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 22, n. 6, p. 795-800, 2015.
- 27 HENINI, G., LAIDANI, Y., SOUAHI, F. Study of adsorption of copper on biomass *pleurotus mutilus* and the possibility of its regeneration by desorption. **Energy Procedia**, v. 6, p. 441-448, 2011.
- 28 BALAZ, M. et al. Adsorption of cadmium(II) on waste biomaterial. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 454, p. 121-133, 2015.
- 29 RAO, R. A. K., KHAN, M. A. Biosorption of bivalent metal ions from aqueous solution by an agricultural waste: Kinetics, thermodynamics and environmental effects. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 332, n. 2-3, p. 121-128, 2009.
- 30 MATA, Y. N. et al. Sugar-beet pulp pectin gels as biosorbent for heavy metals: Preparation and determination of biosorption and desorption characteristics. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, n. 2-3, p. 289-301, 2009.
- 31 HEGAZI, H. A. Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. **HBRC Journal**, v. 9, n. 3, p. 276-282, 2013.

- 32 ANIRUDHAN, T. S., JALAJAMONY, S., SREEKUMARI, S. S. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by amine and carboxylate functionalised bentonites. **Applied Clay Science**, v. 65-66, p. 67-71, 2012.
- 33 GUERRA, D. J. L. et al. Application as absorbents of natural and functionalized Brazilian bentonite in Pb²⁺ adsorption: Equilibrium, kinetic, pH, and thermodynamic effects. **Water Resources and Industry**, v. 4, p. 32-50, 2013.
- 34 PADILLA-ORTEGA, E., LEYVA-RAMOS, R., FLORES-CANO, J. V. Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays. **Chemical Engineering Journal**, v. 225, p. 535-546, 2013.
- 35 JAYAKUMAR, R. et al. Graft copolymerized chitosan—present status and applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 62, n. 2, p. 142-158, 2005.
- 36 FARDMOUSAVI, O., FAGHIHIAN, H. Thiol-functionalized hierarchical zeolite nanocomposite for adsorption of Hg²⁺ from aqueous solutions. **Comptes Rendus Chimie**, v. 17, n. 12, p. 1203-1211, 2014.
- 37 DOLATYARI, L., YAFTIAN, M. R., ROSTAMNIA, S. Removal of uranium(VI) ions from aqueous solutions using Schiff base functionalized SBA-15 mesoporous silica materials. **Journal of Environmental Management**, v. 169, p. 8-17, 2016.
- 38 KUSHWAHA, A. K., GUPTA, N., CHATTOPADHYAYA, M. C. Adsorption behavior of lead onto a new class of functionalized silica gel. **Arabian Journal of Chemistry**. 2012. Disponível em: <
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S187853521200161X>>. Acesso em: 10 jan. 2016.
- 39 JAL, P. K., PATEL, S., MISHRA, B. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions. **Talanta**, v. 62, n. 5, p. 1005-1028, 2004.
- 40 MANU, V. et al. Adsorption of Cu²⁺ on Amino Functionalized Silica Gel with Different Loading. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 19, p. 8954-8960, 2009.
- 41 LI, A. et al. Adsorption of phenolic compounds from aqueous solutions by a water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent. **Chemosphere**, v. 47, p. 981-989, 2002.

- 42 ZHANG, Y. et al. Superhydrophobic nanoporous polymers as efficient adsorbents for organic compounds. **Nano Today**, v. 4, n. 2, p. 135-142, 2009.
- 43 JUANG, R. S., SHIAU, J. Y., SHAO, H. J. Effect of temperature on equilibrium adsorption of phenols onto nonionic polymeric resins. **Separation Science and Technology**, v. 34, n. 9, p. 1819-1831, 1999.
- 44 KUMAR, G. P. et al. Uptake and desorption of copper ion using functionalized polymer coated silica gel in aqueous environment. **Separation and Purification Technology**, v. 57, n. 1, p. 47-56, 2007.
- 45 HE, Z. Y. et al. Removal of Cu²⁺ from aqueous solution by adsorption onto a novel activated nylon-based membrane. **Bioresour Technol**, v. 99, n. 17, p. 7954-7958, 2008.
- 46 DODI, G. et al. Core-shell magnetic chitosan particles functionalized by grafting: Synthesis and characterization. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 130-141, 2012.
- 47 JAINAE, K. et al. Adsorption of Hg(II) from aqueous solutions by thiol-functionalized polymer-coated magnetic particles. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 23, p. 273-278, 2015.
- 48 EL-NAHHAL, I. M. et al. Structural characterization of immobilized-polysiloxane iminobis(N-diethylenediamineacetamide) ligand system. **Solid State Sciences**, v. 5, n. 10, p. 1395-1406, 2003.
- 49 HUANG, S. H., CHEN, D. H. Rapid removal of heavy metal cations and anions from aqueous solutions by an amino-functionalized magnetic nano-adsorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 174-179, 2009.
- 50 MARK, J. E., ALLCOCK, H. R., WEST, R. **Inorganic Polymers**. 2 ed. New York: Oxford University Press. 2005.
- 51 JOSÉ, N. M., et al. Partially pyrolyzed poly(dimethylsiloxane)-based networks: Thermal characterization and evaluation of the gas permeability. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 45, n. 3, p. 299-309, 2007.
- 52 IBRAHIM, I. A. M. et al. Elastic behavior of silica/poly(dimethylsiloxane) nanocomposites: nano-size effects. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 40, p. 1-14, 2012.

- 53 GRAIVER, D., FARMINER, K. W., NARAYAN, R. A review of the fate and effects of silicones in the environment. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 11, n. 4, p. 129-136, 2003.
- 54 MARK, J. E. Some interesting things about polysiloxanes. **Accounts of Chemical Research**, v. 37, n. 12, p. 946-953, 2004.
- 55 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.
- 56 ARKLES, B. **Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silane Surface Modification**. 2 ed. Morrisville: Gelest Inc. 2011.
- 57 HAN, J.W. et al. Flexible, compressible, hydrophobic, floatable, and conductive carbon nanotube-polymer sponge. **Applied Physics Letters**, v. 102, n. 5, p. 2013.
- 58 MIGLIACCIO, C. P., LAZARUS, N. Fabrication of hierarchically structured superhydrophobic PDMS surfaces by Cu and CuO casting. **Applied Surface Science**, v. 353, p. 269-274, 2015.
- 59 YUAN, Z. et al. Preparation of a polydimethylsiloxane (PDMS)/CaCO₃ based superhydrophobic coating. **Surface & Coatings Technology**, v. 254, p. 97-103, 2014.
- 60 JIN, M. H. et al. Super-hydrophobic PDMS surface with ultra-low adhesive force. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 26, n. 22, p. 1805-1809, 2005.
- 61 PELAYO, J. C. et al. Surface geometry based hydrophobicity of the PDMS for microfluidic devices. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 79, n. 1, p. 012027, 2015.
- 62 KEEFE, A. J., BRAULT, N. D., JIANG, S. Suppressing Surface Reconstruction of Superhydrophobic PDMS Using a Superhydrophilic Zwitterionic Polymer. **Biomacromolecules**, v. 13, n. 5, p. 1683-1687, 2012.
- 63 CAMINO, G., LOMAKIN, S. M., LAZZARI, M. Polydimethylsiloxane thermal degradation Part 1. Kinetic aspects. **Polymer**, v. 42, p. 2395-2402, 2001.

- 64 REDONDO, S. U. A. et al. V. P. Polycyclic silicone membranes. Synthesis, characterization and permeability evaluation. **Polymer**, v. 42, n. 4, p. 1319-1327, 2001.
- 65 WERLANG, M. M., YOSHIDA, I. V. P., ARAÚJO, M. A. Silphenylene and Silphenylene-Siloxane Oligomers: Structure-Property Relationships **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers**, v. 5, n. 1, p. 75-85, 1995.
- 66 CHEN, D. et al. Thermal behaviour and mechanical properties of novel RTV silicone rubbers using divinyl-hexa[(trimethoxysilyl)ethyl]-POSS as cross-linker. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 4, p. 618-626, 2010.
- 67 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.
- 68 KALINOVA, R., MINCHEVA, R., DUBOIS, P. Imparting Adhesion Property to Silicone Materials. **Reviews of Adhesion and Adhesives**, v. 26, n. 1, p. 30-55, 2014.
- 69 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.
- 70 JADAV, G. L., ASWAL, V. K., SINGH, P. S. In-situ preparation of polydimethylsiloxane membrane with long hydrophobic alkyl chain for application in separation of dissolved volatile organics from wastewater. **Journal of Membrane Science**, v. 492, p. 95-106, 2015.
- 71 YOUNG, S. K. Sol-Gel Science for Ceramic Materials. **Material Matters**, v. 1, n. 3, p. 2006.
- 72 LIN, B.-S. et al. A PDMS-Based Cylindrical Hybrid Lens for Enhanced Fluorescence Detection in Microfluidic Systems. **Sensors**, v. 14, n. 2, p. 2967-2980, 2014.
- 73 MAKAMBA, H. et al. Stable Permanently Hydrophilic Protein-Resistant Thin-Film Coatings on Polydimethylsiloxane) Substrates by Electrostatic Self-Assembly and Chemical Cross-Linking. **Analytical Chemistry**, v. 77, n. 13, p. 3971-3978, 2005.
- 74 ABBASI, F., MIRZADEH, H., KATBAB, A. Modification of polysiloxane polymers for biomedical applications: a review. **Polymer International**, v. 50, n. 12, p. 1279-1287, 2001.

- 75 JUÁREZ-MORENO, J. A. et al. Effect of wettability and surface roughness on the adhesion properties of collagen on PDMS films treated by capacitively coupled oxygen plasma. **Applied Surface Science**, v. 349, p. 763-773, 2015.
- 76 MORALES-HURTADO, M. et al. A new water absorbable mechanical Epidermal skin equivalent: the combination of hydrophobic PDMS and hydrophilic PVA hydrogel. **Journal of the Mechanical Behavior Biomedical Materials**, v. 46, p. 305-317, 2015.
- 77 ZHANG, X. M., LI, L., ZHANG, Y. Study on the Surface Structure and Properties of PDMS/PMMA Antifouling Coatings. **Physics Procedia**, v. 50, p. 328-336, 2013.
- 78 AMMAR, S. et al. Amelioration of anticorrosion and hydrophobic properties of epoxy/PDMS composite coatings containing nano ZnO particles. **Progress in Organic Coatings**, v. 92, p. 54-65, 2016.
- 79 DOS SANTOS, M. P. et al. Poly(dimethylsiloxane) (PDMS)-Schiff base, a new polymeric network and its adsorbent capability for copper ions from ethanol. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 398, p. 1-8, 2012.
- 80 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.
- 81 PISSETTI, F. L., et al. Synthesis of Poly(Dimethylsiloxane) Networks Functionalized with Imidazole or Benzimidazole for Copper(II) Removal from Water. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 2, p. 266-272, 2015.
- 82 DEMIREL, G. et al. An ab initio study of 3-aminopropyltrimethoxysilane molecule on Si(111)-(1x1) surface. **Surface Science**, v. 601, n. 18, p. 3740-3744, 2007.
- 83 SILVA, F. A., 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.
- 84 HAN, Y. et al. Amino-Functionalized Mesoporous Silicas MCM-48 as Zn(II) Sorbents in Water Samples. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 57, n. 7, p. 2059-2066, 2012.

- 85 GUO, W. et al. Preparation of ion-imprinted mesoporous silica SBA-15 functionalized with triglycine for selective adsorption of Co(II). **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 436, p. 693-703, 2013.
- 86 PISSETTI, F. L. et al. n-Propylpyridinium chloride-modified poly(dimethylsiloxane) elastomeric networks: preparation, characterization, and study of metal chloride adsorption from ethanol solutions. **J Colloid Interface Sci**, v. 314, n. 1, p. 38-45, 2007.
- 87 ULBRICHT, M. Advanced functional polymer membranes. **Polymer**, v. 47, n. 7, p. 2217-2262, 2006.
- 88 BAO, Y. et al. Application of amine-functionalized MCM-41 modified ultrafiltration membrane to remove chromium (VI) and copper (II). **Chemical Engineering Journal**, v. 281, p. 460-467, 2015.
- 89 EGODAWATTE, S. et al. Chemical Insight into the Adsorption of Chromium(III) on Iron Oxide/Mesoporous Silica Nanocomposites. **Langmuir**, v. 31, n. 27, p. 7553-7562, 2015.
- 90 YAMAURA, M., FUNGARO, D. A. Synthesis and characterization of magnetic adsorbent prepared by magnetite nanoparticles and zeolite from coal fly ash. **Journal of Materials Science**, v. 48, n. 14, p. 5093-5101, 2013.
- 91 SOBHANARDAKANI, S., ZANDIPAK, R. 2,4-Dinitrophenylhydrazine functionalized sodium dodecyl sulfate-coated magnetite nanoparticles for effective removal of Cd(II) and Ni(II) ions from water samples. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 7, p. 2015.
- 92 AZARI, A. et al. Rapid and efficient magnetically removal of heavy metals by magnetite-activated carbon composite: a statistical design approach. **Journal of Porous Materials**, v. 22, n. 4, p. 1083-1096, 2015.
- 93 CORNELL, R. W., SCHUWERTMANN, U. **The iron oxides : structure, properties, reactions, occurrences and uses**. 2 ed. Weinheim: Wiley-VCH. 2003.
- 94 MAGALHÃES, F. **Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos**. 2008. 190f. Dissertação (Doutorado em Ciências - Química) - Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

- 95 VERWEY, E. J. W., HAAYMAN, P. W. Electronic conductivity and transition point of magnetite (“Fe₃O₄”). **Physica**, v. 8, n. 9, p. 979-987, 1941.
- 96 REDDY, D. H. K., LEE, S.-M. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 201, p. 68-93, 2013.
- 97 LYUBCHIK, S. et al. **Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases**. InTech, 2011. cap. 4, p. 95-122.
- 98 BARAKAT, M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 4, n. 4, p. 361-377, 2011.
- 99 MA, F. et al. Adsorption behaviors of Hg(II) on chitosan functionalized by amino-terminated hyperbranched polyamidoamine polymers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2-3, p. 792-801, 2009.
- 100 TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S. Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.
- 101 RICORDEL, S. et al. Heavy metals removal by adsorption onto peanut husks carbon: characterization, kinetic study and modeling. **Separation and Purification Technology**, v. 24, n. 3, p. 389-401, 2001.
- 102 LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, n. 4, p. 1-39, 1898.
- 103 HO, Y. S., MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p. 451-465, 1999.
- 104 HO, Y. S., MCKAY, G. Kinetic model for lead(II) sorption on to peat. **Adsorption science & technology**, v. 16, n. 4, p. 243-255, 1998.
- 105 JUANG, R. Adsorption behavior of reactive dyes from aqueous solutions on chitosan. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 70, p. 391-399, 2002.

- 106 ELOVICH, S. Y., ZHABROVA, G. M. Mechanism of the catalytic hydrogenation of ethylene on nickel. I. Kinetics of the process. **Zhurnal Fizicheskoi Khimii**, v. 13, p. 1761-1775, 1939.
- 107 HAMEED, B. H., TAN, I. A. W., AHMAD, A. L. Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, n. 2, p. 235-244, 2008.
- 108 LOPES, E. C. N. et al. An alternative Avrami equation to evaluate kinetic parameters of the interaction of Hg(II) with thin chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, n. 2, p. 542-547, 2003.
- 109 ZHANG, H. et al. Adsorption of copper by aminopropyl functionalized mesoporous delta manganese dioxide from aqueous solution. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 435, p. 78-84, 2013.
- 110 LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361-1403, 1918.
- 111 BRDAR, M. M. et al. Isotherms for the adsorption of Cu(II) onto lignin - comparison of linear and non-linear methods. **Hemijaska Industrija**, v. 66, n. 4, p. 495-501, 2012.
- 112 FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Chemical Physics**, v. 57, p. 385-471, 1906.
- 113 SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490-495, 1948.
- 114 REDLICH, O., PETERSON, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 6, p. 1024, 1959.
- 115 GALEMBECK, A., GUSHIKEM, Y. Preparação de óxidos com estrutura espinélio: uma introdução à difratometria de raios-x. **Química Nova**, v. 19, p. 200-202, 1996.
- 116 EMIK, S. Preparation and characterization of an IPN type chelating resin containing amino and carboxyl groups for removal of Cu(II) from aqueous solutions. **Reactive and Functional Polymers**, v. 75, p. 63-74, 2014.

- 117 NCIBI, M. C. Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 153, n. 1-2, p. 207-212, 2008.
- 118 ROYER, B. et al. Applications of Brazilian pine-fruit shell in natural and carbonized forms as adsorbents to removal of methylene blue from aqueous solutions--kinetic and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 2-3, p. 1213-1222, 2009.
- 119 KIM, J. M., WOLF, F., BAIER, S. K. Effect of varying mixing ratio of PDMS on the consistency of the soft-contact Stribeck curve for glycerol solutions. **Tribology International**, v. 89, p. 46-53, 2015.
- 120 ARAGHI, S. H., ENTEZARI, M. H. Amino-functionalized silica magnetite nanoparticles for the simultaneous removal of pollutants from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 333, p. 68-77, 2015.
- 121 SHEN, S.C. et al. Sonochemical synthesis of (3-aminopropyl)triethoxysilane-modified monodispersed silica nanoparticles for protein immobilization. **Materials Research Bulletin**, v. 46, n. 10, p. 1665-1669, 2011.
- 122 LIU, C., BAI, R., SAN LY, Q. Selective removal of copper and lead ions by diethylenetriamine-functionalized adsorbent: behaviors and mechanisms. **Water Research**, v. 42, n. 6-7, p. 1511-1522, 2008.
- 123 BRITO, R. et al. Adsorption of 3-mercaptopropyltrimethoxysilane and 3-aminopropyltrimethoxysilane at platinum electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 520, p. 47-52, 2002.
- 124 FU, R. et al. Adsorptive removal of Pb(II) by magnetic activated carbon incorporated with amino groups from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 62, p. 247-258, 2016.
- 125 125 DARWISH, M. S. A., STIBOR, I. Preparation and characterization of magnetite-PDMS composites by magnetic induction heating. **Materials Chemistry and Physics**, v. 164, p. 163-169, 2015.
- 126 DE SOUZA NETO, F. N. et al. Particles that slide over the water surface: Synthesis and characterization of iron oxides particles coated with PDMS, with hydrophobic and magnetic properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 162, p. 100-105, 2015.

- 127 QU, R. et al. Chemical modification of silica-gel with hydroxyl- or amino-terminated polyamine for adsorption of Au(III). **Applied Surface Science**, v. 255, n. 5, p. 3361-3370, 2008.
- 128 HERNANDEZ-MORALES, V. et al. Adsorption of lead (II) on SBA-15 mesoporous molecular sieve functionalized with -NH₂ groups. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 160, p. 133-142, 2012.
- 129 SCHIAVON, M. A. et al. Investigation on kinetics of thermal decomposition in polysiloxane networks used as precursors of silicon oxycarbide glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 304, p. 92-100, 2002.
- 130 PRADO, L. A. S. A. et al. Poly(dimethylsiloxane) networks modified with poly(phenylsilsesquioxane)s: Synthesis, structural characterisation and evaluation of the thermal stability and gas permeability. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 10, p. 3080-3086, 2008.
- 131 MA, Z., GUAN, Y., LIU, H. Synthesis and characterization of micron-sized monodisperse superparamagnetic polymer particles with amino groups. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v. 43, n. 15, p. 3433-3439, 2005.
- 132 FARJADIAN, F., GHASEMI, S., MOHAMMADI-SAMANI, S. Hydroxyl-modified magnetite nanoparticles as novel carrier for delivery of methotrexate. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 504, n. 1-2, p. 110-116, 2016.
- 133 SRIVASTAVA, V. C., MALL, I. D., MISHRA, I. M. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, n. 1-3, p. 257-267, 2006.
- 134 PENG, W. et al. Amino-functionalized adsorbent prepared by means of Cu(II) imprinted method and its selective removal of copper from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 294, p. 9-16, 2015.
- 135 MAHANINIA, M. H., RAHIMIAN, P., KAGHAZCHI, T. Modified activated carbons with amino groups and their copper adsorption properties in aqueous solution. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 1, p. 50-56, 2015.
- 136 ALI, R. M. et al. Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. **Ecological Engineering**, v. 91, p. 317-332, 2016.

- 137 LEI, D. et al. Preparation and evaluation of aminopropyl-functionalized manganese-loaded SBA-15 for copper removal from aqueous solution. **Journal of Environmental Sciences-China**, v. 28, p. 118-127, 2015.
- 138 KO, Y. G. et al. Cu²⁺ sequestration by amine-functionalized silica nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 489-497, 2013.
- 139 GE, Y. et al. Heavy metal ions retention by bi-functionalized lignin: Synthesis, applications, and adsorption mechanisms. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 6, p. 4429-4436, 2014.
- 140 PAPAGEORGIOU, S. K. et al. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 3, p. 1765-1772, 2006.
- 141 MACRAE, I. C., EVANS, S. K. Removal of bacteria from water by adsorption to magnetite. **Water Research**, v. 18, n. 11, p. 1377-1380, 1984.
- 142 PETROVA, T. M., FACHIKOV, L., HRISTOV, J. The Magnetite as Adsorbent for Some Hazardous Species. **International Review of Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 134-152, 2011.
- 143 LIU, C. H. et al. Mechanism of Arsenic Adsorption on Magnetite Nanoparticles from Water: Thermodynamic and Spectroscopic Studies. **Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 13, p. 7726-7734, 2015.
- 144 PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533-&, 1963.
- 145 WANG, J. et al. Amino-functionalized Fe₃O₄@SiO₂ core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 349, n. 1, p. 293-299, 2010.
- 146 LIN, X.Z., MA, T.-Y., YUAN, Z.Y. Titania-silica-phosphonate triconstituent hybrid mesoporous materials as adsorbents in gas and liquid phases. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, n. 3, p. 1144-1151, 2011.
- 147 REN, Y. et al. Magnetic EDTA-modified chitosan/SiO₂/Fe₃O₄ adsorbent: Preparation, characterization, and application in heavy metal adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 226, n. p. 300-311, 2013.

- 148 XIN, X. et al. Highly efficient removal of heavy metal ions by amine-functionalized mesoporous Fe₃O₄ nanoparticles. **Chemical Engineering Journal**, v. 184, p. 132-140, 2012.

- 149 XU, C. et al. Adsorption of uranium by amidoximated chitosan-grafted polyacrylonitrile, using response surface methodology. **Carbohydrate Polymers**, v. 121, p. 79-85, 2015.