

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**

**FÁBIO ANTÔNIO BELINELLI SILVA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE REDES POLIMÉRICAS A BASE DE  
POLI(DIMETILSILOXANO) E METACRILATO DE 2-(DIMETILAMINO)ETILA  
PARA ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE(II) DE SOLUÇÕES AQUOSAS**

**Alfenas/MG**

**2016**

**FÁBIO ANTÔNIO BELINELLI SILVA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE REDES POLIMÉRICAS A BASE DE  
POLI(DIMETILSILOXANO) E METACRILATO DE 2-(DIMETILAMINO)ETILA  
PARA ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE(II) DE SOLUÇÕES AQUOSAS**

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor 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

Silva, Fábio Antônio Belinelli.

Síntese e caracterização de redes poliméricas a base de poli(dimetilsiloxano) e metacrilato de 2-(dimetilamino)etila para adsorção de íons cobre(II) de soluções aquosas / Fábio Antônio Belinelli Silva. -- Alfenas/MG, 2016.

81 f.

Orientador: Fábio Luiz Pissetti.

Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, MG, 2016.

Bibliografia.

1. Dimetilpolisiloxanos. 2. Metacrilatos. 3. Adsorção. 4. Polimerização.  
I. Pissetti, Fábio Luiz. II. Título.

CDD-546

**FÁBIO ANTÔNIO BELINELLI SILVA**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE REDES POLIMÉRICAS A BASE DE  
POLI(DIMETILSILOXANO) E METACRILATO DE 2-(DIMETILAMINO)ETILA  
PARA ADSORÇÃO DE ÍONS COBRE(II) DE SOLUÇÕES AQUOSAS**

A banca examinadora abaixo-assinada aprova a tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor 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.

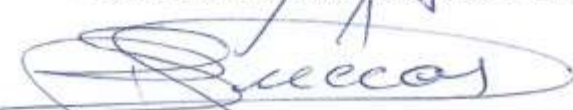
Aprovado em 01 de abril de 2016.

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Eduardo Tonon de Almeida – UNIFAL-MG

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Eduardo Ferreira Molina – UNIFRAN

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti – UNIFAL-MG

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marco Antônio Schiavon – UFSJ

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Pedro Orival Luccas – UNIFAL-MG

## AGRADECIMENTOS

A Deus Pai, Filho e Espírito Santo pelo dom da vida, por guiar meus passos, me reerguer após cada queda, ser meu amigo fiel e meu refúgio seguro em todas as situações. A Nossa Senhora pela sua fiel intercessão e proteção. A Pastoral Universitária Católica de Alfenas (PUCA) pela vivência do amor de Cristo, pelo crescimento espiritual e interpessoal ao longo deste período, contribuindo para minha formação.

Aos meus pais, Antônio Roberto da Silva e Marcilene Belinelli Silva, ao meu irmão Cleyton Belinelli Silva, e em especial, a minha namorada Ariadne Missoni Brondi pelo amor, carinho, apoio, compreensão, paciência e incentivo em cada etapa do desenvolvimento deste doutorado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) da Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG) pela oportunidade oferecida. Ao Instituto de Química e ao Centro de Educação Aberta e a Distância (CEAD) da UNIFAL-MG por contribuírem com minha formação profissional através da oportunidade de lecionar aulas como professor temporário.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) e do Estado de São Paulo (FAPESP) por fomentarem a realização destes estudos.

Ao Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti pela orientação, atenção, exemplo, apoio, dedicação, conhecimentos construídos e confiança depositada na realização deste trabalho.

Aos meus companheiros do grupo de pesquisas de Química de Materiais e Eletroquímica, Mariana Bonesio, Luana Giusto, Lucas Tironi, Kerolaine Binotti Bertin, Ricardo Patrick, Galvani Pereira Alves, Rogerio de Oliveira, Adriano Heleno Akita e também ao técnico Alberth Gomes Wagner.

Aos companheiros do Laboratório Interdisciplinar de Química (LabiQ), Laboratório de Fitoquímica e Química Medicinal (LFQM), Laboratório de Análise e Caracterização de Fármacos (LACFar), professores e funcionários que de certa forma me auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Fábio Herbst Florenzano e aos alunos Maria Luiza Noronha e Alexandre Dutra Golanda por terem viabilizado e auxiliado na realização da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR)

integra a Escola de Engenharia de Lorena/SP (EEL), uma das Unidades de Ensino e Pesquisa da Universidade de São Paulo (USP).

À pós-doutoranda Fátima Aparecida Chagas-Silva pelo auxílio na realização de polimerizações via radical livre (PRL) e pela análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) no Centro Analítico de Instrumentação da USP, mais conhecida como Central Analítica, situado dentro do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP/SP).

Aos mestrandos Henrique Dipe e Wanessa Caetano Nunes pela troca de experiências e auxílio na evolução destes estudos.

Enfim, a todos que acompanharam/colaboraram na realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Gratidão!

## RESUMO

Dois novos adsorventes híbridos orgânico-inorgânicos a base de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) e metacrilato de 2-(dimetilamino)etila (DMAEMA) foram preparados e aplicados na remoção de íons cobre(II) em meio aquoso. Os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios de intumescimento e ressonância magnética nuclear (RMN). Redes poliméricas semi-interpenetrantes (semi-IPNs) foram obtidas numa razão em massa de 1:0,5 entre PDMS:PDMAEMA em razões molares de 1:0,4 e 1:1 entre PDMS e o agente reticulante (3-cloropropil)trimetoxissilano (CPTMS). Somente a rede com a maior quantidade de CPTMS foi estável em água. Esta semi-IPN foi capaz de adsorver cerca de 34% em massa de água, indicando que foi obtido um material com maior caráter hidrofílico. Os resultados dos experimentos de adsorção de íons cobre(II) à temperatura ambiente evidenciam uma elevada dependência do pH, atingindo a capacidade de remoção de  $0,40 \text{ mmol g}^{-1}$  num pH = 5 no prazo de 36 h. O sistema adsorvente-adsorvato foi descrito pelo modelo cinético de pseudoprimeira ordem e modelo de adsorção de Sips. Além disso, os testes de reutilização sugeriram que a semi-IPN PDMS/PDMAEMA tem um potencial como adsorvente reciclável no tratamento de sistemas aquosos. O segundo adsorvente híbrido foi preparado por uma policondensação entre poli(dimetilsiloxano) com terminações silanóis e grupos metóxidos de um copolímero, o poli[viniltrimetoxissilano-co-metacrilato de 2-(dimetilamino)etila]. Este adsorvente atingiu o equilíbrio de intumescimento com 23 % em massa de água, após aproximadamente 18 dias. Nos estudos de adsorção, a saturação dos sítios ativos do material foi observada em pH = 5, após 3 dias, onde cada grama de material foi capaz de adsorver  $0,48 \text{ mmol}$  de íons cobre(II). Os modelos de ordem fracionária e de Sips forneceram os melhores ajustes para os dados experimentais nos estudos cinéticos e de equilíbrio, respectivamente. Além disso, a reutilização para este adsorvente híbrido orgânico-inorgânico reticulado foi estudada por ciclos de uso-regeneração, sem perda significativa em sua atividade inicial.

**PALAVRAS-CHAVE:** Poli(dimetilsiloxano). Metacrilato de 2-(dimetilamino)etila. Adsorvente híbrido orgânico-inorgânico. Rede polimérica semi-interpenetrante. Adsorção de íons metálicos.

## ABSTRACT

Two novel organic-inorganic hybrid adsorbents based on poly(dimethylsiloxane) (PDMS) and 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAEMA) were prepared and applied for the removal of copper(II) ions in aqueous media. The materials were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), swelling measurements and nuclear magnetic resonance (NMR). Semi-interpenetrating polymer networks (semi-IPNs) were prepared with 1:0.5 weight ratio for PDMS:PDMAEMA in 1:0.4 and 1:1 molar ratios of PDMS and the crosslinker agent (3-chloropropyl)trimethoxysilane (CPTMS), respectively. Only the network with the highest amount of CPTMS was stable in water. This semi-IPN was able to adsorb about 34 % in mass of water, indicating that was obtained a material with higher hydrophilic character. The adsorption experiments results of copper(II) ions at room temperature reveal a high pH-dependence, reaching uptake capacity of 0.40 mmol g<sup>-1</sup> at pH 5 within 36 h. The adsorbent-adsorbate system was described by the pseudo-first order kinetic model and Sips adsorption model. Furthermore, reuse experiments suggested that PDMS/PDMAEMA semi-IPN could be a potential recyclable adsorbent in the treatment of aqueous systems. The second hybrid adsorbent was prepared by the polycondensation of poly(dimethylsiloxane) containing silanol terminal groups and methoxy groups of a previous prepared copolymer, the poly[vinyltrimethoxysilane-co-2-(dimethylamino)ethyl methacrylate]. This adsorbent reached the swelling equilibrium at 23 % in mass of water, after approximately 18 days. The saturation of the active sites of the material was observed at pH 5, after 3 days, with each gram of material capable of adsorbing 0.48 mmol of copper(II) ions. The fractionary-order and Sips model provided the best fit to the experimental data in kinetic and equilibrium studies of the adsorption process, respectively. Moreover, the reusability for this cross-linked organic-inorganic hybrid adsorbent was studied through usage-regeneration cycles without significant loss in its initial activity.

**KEYWORDS:** Poly(dimethylsiloxane). 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate. Organic-inorganic hybrid adsorbent. Semi-interpenetrating polymer network. Adsorption of metals ions.



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$a_R$	Constante do modelo de isoterma de Redlich–Peterson ( $\text{mmol L}^{-1}$ )
$C$	Constante relacionada com a espessura da camada limite ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
CPTMS	(3-cloropropil)trimetoxissilano
$C_e$	Concentração de adsorvato no equilíbrio ( $\text{mmol L}^{-1}$ )
DMAEMA	Metacrilato de 2-(dimetilamino)etila
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
$F_{error}$	Função de erro
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
$g$	Expoente do modelo de isoterma de Redlich–Peterson
IPN	Rede polimérica interpenetrante
$k_1$	Constante de velocidade de pseudoprimeira ordem ( $\text{h}^{-1}$ )
$k_2$	Constante de velocidade de pseudossegunda ordem ( $\text{g mmol}^{-1} \text{h}^{-1}$ )
$k_{AV}$	Constante cinética de Avrami ( $\text{h}^{-1}$ )
$k_{id}$	Constante de velocidade de difusão intrapartícula ( $\text{mmol g}^{-1} \text{h}^{-0.5}$ )
$K_F$	Constante do modelo de isoterma de Freundlich ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) ( $\text{L mmol}^{-1}$ ) <sup>n</sup>
$K_L$	Constante do modelo de isoterma de Langmuir ( $\text{L mmol}^{-1}$ )
$K_R$	Constante do modelo de isoterma de Redlich–Peterson ( $\text{L g}^{-1}$ )
$K_S$	Constante do modelo de isoterma de Sips ( $\text{L mmol}^{-1}$ )
$m$	Massa do adsorvente (g)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
$n$	Número de pontos experimentais
$n_{AV}$	Ordem fracionária de reação de Avrami relacionada ao mecanismo de adsorção
$n_f$	Número de moles finais de adsorvato em solução (mmol)
$n_F$	Expoente do modelo de isoterma de Freundlich
$n_0$	Número de moles iniciais de adsorvato em solução (mmol)
$n_s$	Expoente do modelo de isoterma de Sips
$p$	Número de parâmetros de ajuste do modelo
PDMS	Poli(dimetilsiloxano)
PRL	Polimerização via radical livre
$q$	Quantidade de adsorvato removido por grama de adsorvente ( $\text{mmol g}^{-1}$ )

$q_e$	Quantidade de adsorvato no equilíbrio por grama de adsorvente ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
$q_{i,exp}$	Capacidade de adsorção experimental ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
$q_{i,model}$	Capacidade de adsorção fornecida pelo modelo ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
$q_s$	Capacidade de saturação teórica ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
$q_t$	Quantidade de adsorvato no tempo $t$ por grama de material ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
$R^2$	Coefficiente de determinação (o quadrado do coeficiente de correlação, $R$ )
RMN	Ressonância magnética nuclear
Semi-IPN	Rede polimérica semi-interpenetrante
$t$	Tempo de contato (h)
TGA	Análise termogravimétrica
VTMS	Viniltrimetoxissilano
$\alpha$	Taxa de adsorção inicial ( $\text{mmol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) da equação de Elovich
$\beta$	Constante de Elovich relacionada ao grau de cobertura superficial e também com a energia de ativação envolvida na quimissorção ( $\text{g mmol}^{-1}$ )

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da estrutura molecular do poli(dimetilsiloxano) (PDMS).....	15
Figura 2 - Representação de propriedades do poli(dimetilsiloxano) (PDMS). ....	16
Figura 3 - Reações envolvidas numa cura via hidrólise e condensação.....	17
Figura 4 - Representação das estruturas moleculares de agentes reticulantes.....	17
Figura 5 - Formação e estrutura de redes poliméricas semi-interpenetrantes (semi-IPN) e interpenetrantes (IPN) a partir de uma rede polimérica .....	19
Figura 6 - Representação da síntese do poli[metacrilato de 2-(dimetilamino)etila] (PDMAEMA). ....	20
Figura 7 - Reações envolvidas numa polimerização via radical livre (PRL). ....	20
Figura 8 - Representação típica do processo de adsorção-dessorção. ....	22
Figura 9 - Tipos de isotermas de adsorção. ....	23
Figura 10 - Sistema montado para a síntese do PDMAEMA.....	27
Figura 11 - Fotos dos materiais obtidos na síntese das semi-IPNs.....	28
Figura 12 - Foto do PVD.....	29
Figura 13 - Estrutura idealizada das semi-IPNs. ....	39
Figura 14 - RMN de <sup>1</sup> H de P(VTMS- <i>co</i> -DMAEMA).....	40
Figura 15 - Espectro de FTIR-ATR de P(VTMS- <i>co</i> -DMAEMA). ....	41
Figura 16 - Representação esquemática da preparação de P(VTMS- <i>co</i> -DMAEMA). ....	41
Figura 17 - Representação esquemática da preparação de PVD. ....	42
Figura 18 - Espectros de FTIR de PDMAEMA, PPC12 e PPC11.....	43
Figura 19 - Espectros de FTIR-ATR de PDMS, VTMS, PDMAEMA e PVD. ....	44
Figura 20 - Curvas de DSC de PDMAEMA, PPC12 e PPC11.....	46
Figura 21 - Curvas de DSC de PDMAEMA e PVD. ....	47
Figura 22 - Curvas de TGA e DTG de PDMAEMA.....	48
Figura 23 - Curvas de TGA e DTG de PPC12.....	48
Figura 24 - Curvas de TGA e DTG de PPC11.....	49
Figura 25 - Curvas de TGA de PDMAEMA e PVD.....	50
Figura 26 - Curvas de DTG de PDMAEMA e PVD. ....	50
Figura 27 - Micrografias de MEV da superfície de PPC12 em diferentes ampliações.....	51
Figura 28 - Micrografias de MEV de PVD em diferentes ampliações.....	52

Figura 29 - Coeficiente de intumescimento em água <i>versus</i> tempo para PPCl2 e PVD. ....	53
Figura 30 - Efeito do pH na adsorção de Cu(II) para PPCl2 e PVD. ....	54
Figura 31 - Cinética de adsorção de Cu(II) para PPCl2. ....	56
Figura 32 - Cinética de adsorção de Cu(II) para PVD. ....	57
Figura 33 - Isoterma de adsorção de Cu(II) para PPCl2. ....	60
Figura 34 - Isoterma de adsorção de Cu(II) para PVD. ....	61
Figura 35 - Estudos de regeneração de Cu(II) para PPCl2 e PVD. ....	63
Figura 36 - Espectros de FTIR-ATR antes e depois da adsorção de Cu(II) para PPCl2. ....	64
Figura 37 - Representação esquemática antes e depois da adsorção de Cu(II) para PPCl2. ....	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre adsorção física e química. ....	22
Tabela 2 - Principais atribuições de FTIR para PDMAEMA, PPC12 e PPC11. ....	43
Tabela 3 - Principais atribuições de FTIR-ATR para PVD e seus precursores.....	44
Tabela 4 - Parâmetros de cinética de adsorção de Cu(II) para PPC12 e PVD. ....	59
Tabela 5 - Parâmetros de equilíbrio de adsorção de Cu(II) para PPC12 e PVD.....	62
Tabela 6 - Comparação da capacidade de adsorção de Cu(II) entre diferentes materiais. ....	62

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>15</b>
2.1	POLI(DIMETILSILOXANO) (PDMS) .....	15
2.2	METACRILATO DE 2-(DIMETILAMINO)ETILA (DMAEMA) .....	19
2.3	ESTUDOS DE ADSORÇÃO .....	21
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>25</b>
<b>4</b>	<b>EXPERIMENTAL .....</b>	<b>26</b>
4.1	PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS ....	26
<b>4.1.1</b>	<b>Redes poliméricas semi-interpenetrantes a base de PDMS e PDMAEMA.....</b>	<b>26</b>
<b>4.1.2</b>	<b>Rede polimérica a base de PDMS e P(VTMS-<i>co</i>-DMAEMA) .....</b>	<b>28</b>
4.2	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR) .....	29
4.3	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) .....	30
4.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) .....	30
4.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	30
4.6	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE <sup>1</sup> H (RMN).....	31
4.7	ENSAIOS DE INTUMESCIMENTO .....	31
4.8	ESTUDOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ÍONS COBRE(II) .....	31
4.9	MODELOS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO .....	33
<b>4.9.1</b>	<b>Cinética de adsorção .....</b>	<b>33</b>
4.9.1.1	Modelo de pseudoprimeira ordem.....	33
4.9.1.2	Modelo de pseudossegunda ordem .....	34
4.9.1.3	Modelo de quimissorção (Elovich) .....	34
4.9.1.4	Modelo de ordem fracionária (Avrami) .....	34
4.9.1.5	Modelo de difusão intrapartícula.....	35
<b>4.9.2</b>	<b>Isotermas de adsorção.....</b>	<b>35</b>

4.9.2.1	Modelo de Langmuir .....	36
4.9.2.2	Modelo de Freundlich .....	36
4.9.2.3	Modelo de Sips .....	37
4.9.2.4	Modelo de Redlich-Peterson .....	37
4.10	AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DE MODELOS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO.	38
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>39</b>
5.1	PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS ....	39
5.2	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO (FTIR) .....	42
5.3	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) .....	46
5.4	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA) .....	47
5.5	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	51
5.6	ENSAIOS DE INTUMESCIMENTO.....	53
5.7	EFEITO DO PH NA ADSORÇÃO .....	54
5.8	CINÉTICA DE ADSORÇÃO .....	55
5.9	ISOTERMA DE ADSORÇÃO .....	60
5.10	ESTUDOS DE DESSORÇÃO E REGENERAÇÃO.....	63
5.11	FIXAÇÃO DOS ÍONS COBRE(II) NA SUPERFÍCIE .....	64
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>66</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>67</b>
	<b>APÊNDICE A - Currículo de Fábio Antônio Belinelli Silva em abril de 2016....</b>	<b>76</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A contaminação de recursos hídricos com íons metálicos, como zinco, cobre, níquel, mercúrio, cádmio, chumbo e cromo, tem atraído grande atenção devido à natureza não-biodegradável e a tendência de acumularem-se em organismos vivos (JIANG et al., 2013; JIANG; PANG; LIAO, 2009; TORRES; FARIA; PRADO, 2006).

Entre estes metais, o cobre é um elemento traço essencial para o crescimento das plantas, para animais e seres humanos. No entanto, o conteúdo excessivo de cobre no meio ambiente pode ameaçar espécies aquáticas e a saúde humana. Por exemplo, uma elevada concentração de cobre no corpo humano pode causar danos no fígado e nos rins (KAMPALANONWAT; SUPAPHOL, 2011; KAVAKH; YILMAZ; SEN, 2007). A Organização Mundial de Saúde (OMS) recomenda um nível inferior a  $2 \text{ mg L}^{-1}$  deste metal para água potável (DA'NA; SAYARI, 2011). Neste contexto, um método eficiente para remover íons de cobre a partir de soluções aquosas se faz necessário.

Diferentes métodos têm sido usados para a remoção de íons de íons metálicos, tais como precipitação química, troca iônica, adsorção, filtração por membranas, tecnologias de tratamento eletroquímico, etc (FU; WANG, 2011). Dentre estes, a adsorção é conhecida como um dos métodos de separação mais eficazes e econômicos para o tratamento de águas residuais. Além disso, devido à natureza reversível da maioria dos processos de adsorção, muitos adsorventes podem ser regenerados por processos de dessorção (SAMIEY; CHENG; WU, 2014).

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos têm se mostrado atrativos na busca de adsorventes que sejam seletivos, estáveis e que possam ser aplicados a soluções aquosas (BOZBAS; AY; KAYAN, 2013; HOFFMANN et al., 2006; LARRAZA et al., 2012; PANDEY; MISHRA, 2011; SAMIEY; CHENG; WU, 2014; ZHANG et al., 2013). Dentre as características que podem ser obtidas por este tipo de material, se destacam a estabilidade térmica e mecânica oriundas das ligações inorgânicas, e a seletividade e hidrofiliçidade de grupos funcionais orgânicos incorporados à estrutura (RAO; LIU; ZHANG, 2007).

O objetivo deste trabalho foi preparar e caracterizar materiais híbridos orgânico-inorgânicos para a remoção de íons cobre(II) a partir de soluções aquosas, com base em poli(dimetilsiloxano) (PDMS) como precursor inorgânico e metacrilato de 2-(dimetilamino)etila (DMAEMA) como componente orgânico funcional contendo grupos com potencial adsorvente.



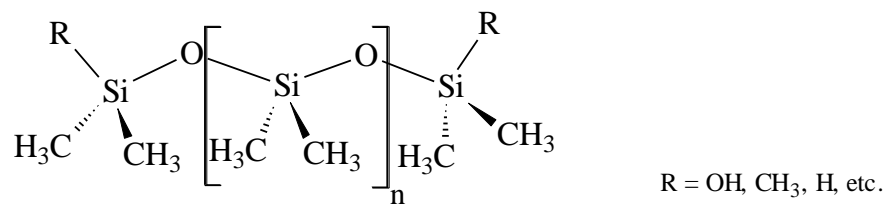
## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica explana sobre as propriedades dos precursores dos materiais preparados, bem como provém justificativas do interesse em utilizá-los. Outro ponto revisado é o estudo do processo de adsorção, apresentando definições, fatores que afetam na capacidade adsortiva, entre outros aspectos importantes.

### 2.1 POLI(DIMETILSILOXANO) (PDMS)

De acordo com a literatura, o poli(dimetilsiloxano) (PDMS)  $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-]_n$ , um polímero semi-inorgânico da classe das siliconas ou polissiloxanos, apresenta características interessantes, como alta flexibilidade, elevada estabilidade térmica, alta estabilidade frente à oxidação, baixa reatividade química, atoxicidade, alta hidrofobicidade, dentre outros (MARK, 2004; ZHANG et al., 2009). Uma representação da estrutura molecular do PDMS é mostrada na Figura 1.

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

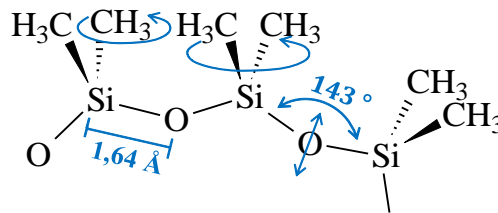


Fonte: Adaptado de (MARK, 2004).

A cadeia de PDMS é uma das mais flexíveis, possuindo uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de aproximadamente  $-127\text{ }^\circ\text{C}$ . Esta característica pode ser associada: (i) ao comprimento das ligações Si-O e Si-C ( $1,63$  e  $1,90\text{ \AA}$ ) serem significativamente mais longas do que a ligação C-C ( $1,53\text{ \AA}$ ) de polímeros derivados de hidrocarbonetos; (ii) ao ângulo da ligação Si-O-Si ( $143^\circ$ ) ser muito maior do que o ângulo de tetraedros usuais ( $\sim 110^\circ$ ), podendo chegar a  $180^\circ$ ; (iii) a baixa barreira de energia rotacional das ligações Si-O e Si-C; (iv) ao baixo impedimento estérico dos grupos metila laterais do PDMS, ocasionado pela alternância de

átomos substituídos e não-substituídos na cadeia principal (MARK, 2004; ZHENG; MCCARTHY, 2010). A estrutura molecular e algumas propriedades importantes do PDMS são representadas na Figura 2.

Figura 2 - Representação de propriedades do poli(dimetilsiloxano) (PDMS).



Fonte: Adaptado de (ZHENG; MCCARTHY, 2010).

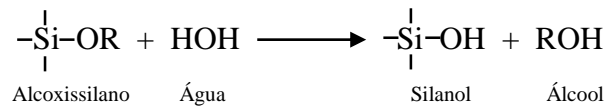
Outra característica importante é a alta temperatura que este polímero pode ser submetido sem perdas significativas de massa, podendo atingir 350 °C em atmosfera inerte (HOMRIGHAUSEN; KELLER, 2002). Segundo a literatura, a degradação térmica do PDMS pode ocorrer por meio de dois mecanismos concorrentes. Em um destes ocorre a formação de oligômeros cíclicos voláteis, envolvendo reações de troca ou redistribuição das ligações siloxano (Si-O-Si) e/ou silanol (Si-OH) a partir do ataque nucleofílico do oxigênio ao silício, sendo definido como mecanismo molecular. No outro mecanismo, dito radicalar, ocorre uma quebra homolítica da ligação Si-CH<sub>3</sub>, levando a formação de metano através da abstração de hidrogênio (CAMINO; LOMAKIN; LAGEARD, 2002; LEWICKI; LIGGAT; PATEL, 2009).

A temperatura ambiente e dependendo do tamanho de cadeia, o PDMS se apresenta como fluido de viscosidade variada. Esta característica se deve principalmente a fracas interações intermoleculares entre as cadeias laterais (grupos metilas) (MARK, 2004).

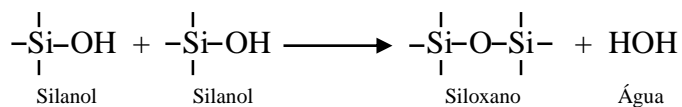
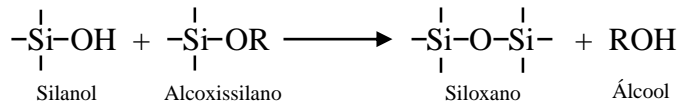
Alguns trabalhos relatam a preparação de filmes elastoméricos deste polímero através da reticulação de suas cadeias (cura) (DOS SANTOS et al., 2012; PISSETTI et al., 2008, 2015; SILVA; PISSETTI, 2014). Este processo é bastante descrito pela cura por condensação, onde grupos terminais reativos do PDMS, tais como silanóis (Si-OH), reagem com agentes reticulantes trifuncionais, como MeSi(OR)<sub>3</sub>, ou tetrafuncionais, como Si(OR)<sub>4</sub>. Em presença de umidade do ar, os grupos alcóxidos (-OR) podem sofrer hidrólise, gerando grupos silanóis. Tanto os grupos alcóxidos, quanto os silanóis podem participar da condensação, liberando subprodutos como ROH ou H<sub>2</sub>O, respectivamente (YOUNG, 2006). Estas reações estão simplificada e representadas na Figura 3.

Figura 3 - Reações envolvidas numa cura via hidrólise e condensação.

(a) Hidrólise:



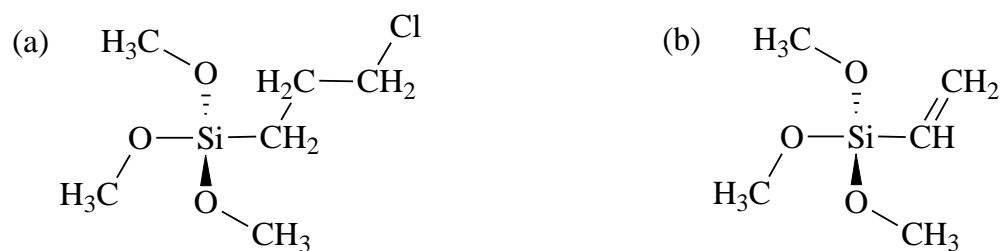
(b) Condensação:



Fonte: Adaptado de (YOUNG, 2006).

Exemplos de agentes reticulantes trifuncionais para esta finalidade são o (3-cloropropil)trimetoxissilano (CPTMS) e o viniltrimetoxissilano (VTMS). O VTMS também apresenta em sua estrutura o grupo vinil (-CH=CH<sub>2</sub>) que pode ser usado para realizar polimerizações (ABE et al., 1992; LIM et al., 2014). As estruturas moleculares destes agentes reticulantes estão representadas na Figura 4.

Figura 4 - Representação das estruturas moleculares de agentes reticulantes.



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) (3-cloropropil)trimetoxissilano (CPTMS).  
(b) viniltrimetoxissilano (VTMS).

O PDMS é bastante versátil e está presente em muitos materiais encontrados no nosso cotidiano. Em aplicações médicas é utilizado na fabricação de próteses, órgãos artificiais, objetos para a reconstrução facial, tubos, cateteres, pele artificial, lentes de contato, sistemas de entrega de drogas, dentre outras. Nas aplicações não-médicas incluem elastômeros de alta performance, membranas, isoladores elétricos, hidrorrepelentes, agentes antiespumantes,

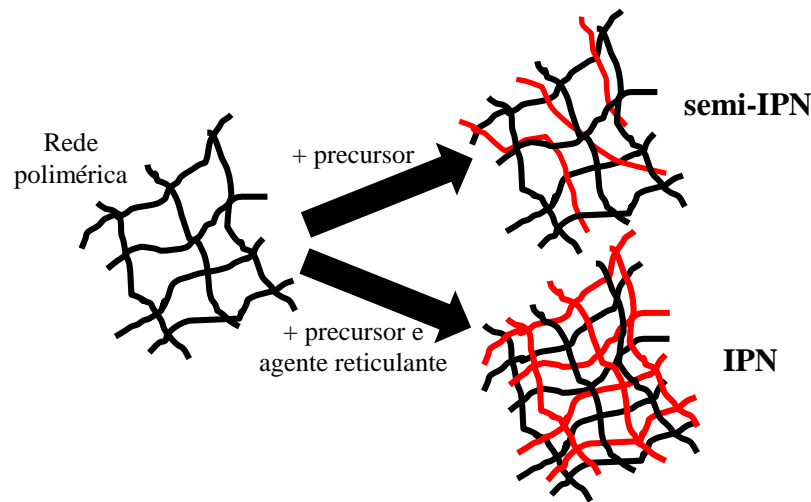
adesivos, revestimentos, agentes de controle de liberação de produtos químicos agrícolas, entre outros (JAEGER; GLERIA, 2007; MARK; HARRY R. ALLCOCK; WEST, 2005; MARK, 1998).

Embora os materiais de PDMS apresentem muitas vantagens, a sua hidrofobicidade tem limitado a sua utilização em algumas aplicações, como as que envolvem a adsorção de íons metálicos de efluentes aquosos (PISSETTI et al., 2007, 2008).

Para superar esta limitação e reduzir sua hidrofobicidade, a associação deste polímero com componentes orgânicos hidrofílicos pode levar a modificações químicas que melhorem a afinidade do material final em água. Neste contexto, a preparação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos utilizando PDMS se torna uma alternativa para atingir este objetivo, visto que a literatura relata a preparação destes (com outras matrizes) para serem aplicados como adsorventes de espécies tóxicas em meio aquoso (BOZBAS; AY; KAYAN, 2013; SAMIEY; CHENG; WU, 2014; ZHANG et al., 2013). Portanto, a combinação de componentes orgânico-inorgânicos em um único material pode levar a propriedades que diferem consideravelmente das de seus componentes isolados, principalmente devido à possibilidade de combinar a enorme variedade funcional dos precursores orgânicos com as vantagens de uma matriz inorgânica mecânica e termicamente estável (HOFFMANN et al., 2006; RAO; LIU; ZHANG, 2007).

Redes poliméricas interpenetrantes (IPN), preparadas a partir de componentes orgânicos e inorgânicos, podem exemplificar este tipo de material. Uma IPN compreende duas ou mais redes que são pelo menos parcialmente entrelaçados numa escala molecular, mas não covalentemente ligados uma a outra (WORK et al., 2004). Também podem ser obtidas redes poliméricas semi-interpenetrantes (semi-IPN), que são caracterizadas por apresentarem polímeros lineares ou ramificados, penetrados em uma ou mais redes poliméricas (WORK et al., 2004). Uma semi-IPN se difere de uma IPN, pois as macromoléculas lineares ou ramificadas constituintes podem, em princípio, ser separadas da rede polimérica, sem necessidade de quebrar ligações químicas (HOARE; KOHANE, 2008). A Figura 5 representa a formação e estrutura de uma semi-IPN e uma IPN originadas de uma rede polimérica.

Figura 5 - Formação e estrutura de redes poliméricas semi-interpenetrantes (semi-IPN) e interpenetrantes (IPN) a partir de uma rede polimérica.



Fonte: Adaptado de (HOARE; KOHANE, 2008).

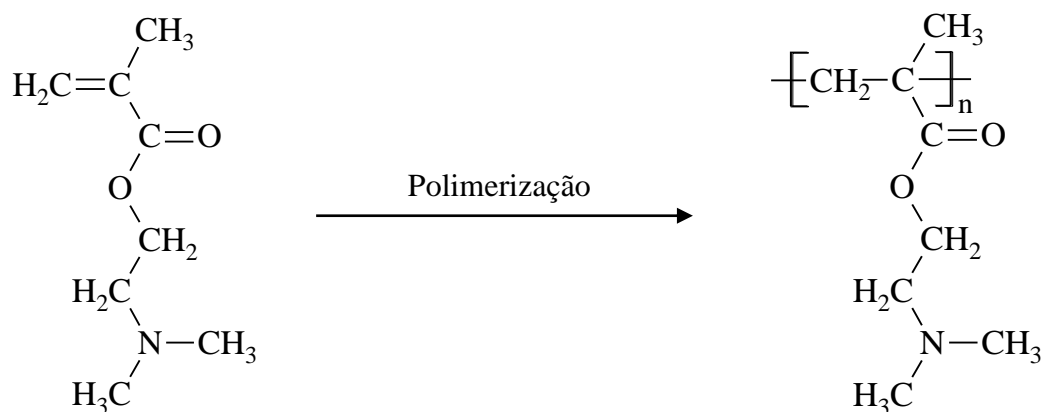
Neste contexto, o PDMS pode ser usado como matriz precursora inorgânica para a obtenção de novos materiais modificados quimicamente para a adsorção de íons metálicos (DOS SANTOS et al., 2012; PISSETTI et al., 2007, 2008, 2015; SILVA; PISSETTI, 2014).

## 2.2 METACRILATO DE 2-(DIMETILAMINO)ETILA (DMAEMA)

Diversos grupos funcionais podem ser incorporados a um material para serem usados na remoção de íons cobre, tais como grupos carboxila (CRINI, 2005), hidroxila (FRISTAK et al., 2015), amina (NEGHLANI; RAFIZADEH; TAROMI, 2011), tiol (YONG et al., 2013), sulfônico (GE et al., 2014) e fosfórico (HUYNH; TANAKA, 2003).

Na busca de um componente orgânico que apresente caráter hidrofílico e sítios ativos capazes de capturar íons metálicos em solução, o metacrilato de 2-(dimetilamino)etila (DMAEMA) se mostra interessante. Este é um monômero hidrofílico que apresenta grupos éster e amina terciária em sua estrutura. DMAEMA também apresenta uma função vinil ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) que pode ser usada para realizar polimerizações via radical livre (PRL) pela incitação de um iniciador radicalar adequado (ABE et al., 1992; LIM et al., 2014). A síntese do poli[metacrilato de 2-(dimetilamino)etila] (PDMAEMA), derivado da polimerização do DMAEMA, é representada na Figura 6.

Figura 6 - Representação da síntese do poli[metacrilato de 2-(dimetilamino)etila] (PDMAEMA).

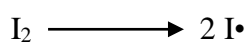


Fonte: Do autor.

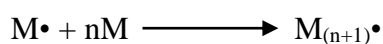
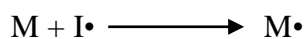
A Figura 7 demonstra as reações envolvidas numa PRL, consistindo numa sequência de 3 passos: iniciação, propagação e terminação. Inicialmente, cada molécula de iniciador gera dois radicais livres. Estes radicais podem reagir com uma primeira molécula de monômero M para produzir espécies iniciadoras de cadeia,  $M\cdot$  (radical iniciador ou radical primário). Na etapa de propagação ocorre o crescimento de  $M\cdot$  por adições sucessivas de moléculas do monômero M, que é consumido rapidamente. Por fim, as cadeias terminam pela reação bimolecular entre dois radicais (FLORENZANO, 2008).

Figura 7 - Reações envolvidas numa polimerização via radical livre (PRL).

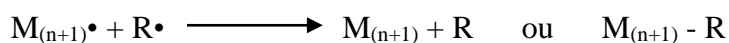
(a) Iniciação:



(b) Propagação:



(c) Terminação:



Fonte: Adaptado de (FLORENZANO, 2008).

Legenda: I = iniciador radicalar.

M = monômero.

$M\cdot$  = radical iniciador ou radical primário.

$R\cdot$  = qualquer espécie radicalar.

Segundo Jiang e colaboradores, uma membrana de celulose regenerada funcionalizada com PDMAEMA apresentou elevada eficiência na remoção de íons cobre(II) de soluções aquosas, onde cada grama de material adsorveu 5,25 mmol (333,33 mg) deste metal (JIANG et al., 2013). Outro trabalho relata um material preparado pelo enxerto de PDMAEMA em amido comercial reticulado, apresentando uma capacidade de adsorção de 2,12 mmol g<sup>-1</sup> (134,73 mg g<sup>-1</sup>) de íons cobre(II) (ZHANG; CHEN, 2002). A funcionalização de carvão ativado com PDMAEMA também é descrita na literatura, com adsorção máxima de 0,49 mmol (31,14 mg) de cobre(II) por grama de material (ZHU; YANG; ZHANG, 2009).

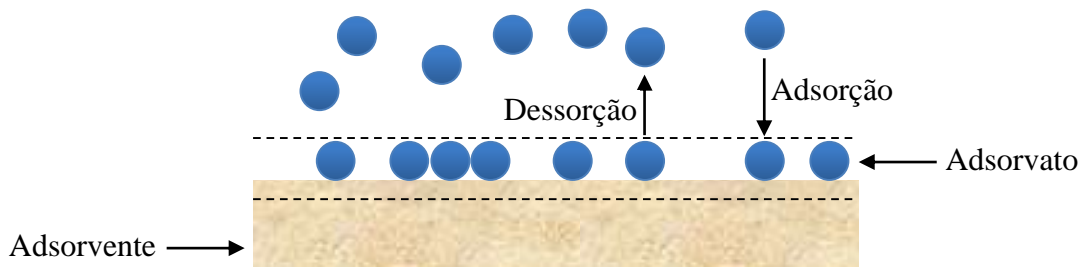
Especificamente na preparação de um material híbrido orgânico-inorgânico, a modificação da superfície de sílica gel com PDMAEMA foi descrito por Gao e colaboradores (GAO; CHEN; ZHANG, 2010). Neste trabalho, a capacidade de interação do material modificado com água foi satisfatória, alcançando uma remoção máxima de 0,35 mmol (22,24 mg) de cobre(II) por grama de material.

Desta forma, a obtenção de novos materiais contendo DMAEMA sobre outras matrizes, como o PDMS, se mostra interessante para a remoção de íons metálicos de soluções aquosas.

### 2.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície, caracterizado pela acumulação de um ou mais constituintes contidos num gás ou líquido sobre superfícies sólidas, por um tempo finito. De forma geral, este processo é mais intenso no início e diminui, até que o equilíbrio seja atingido (DABROWSKI A., 2001). A espécie adsorvida é chamada adsorvato, enquanto o sólido que retém o adsorvato é chamada adsorvente. A remoção da espécie adsorvida da superfície do adsorvente é chamada dessorção (LYUBCHIK et al., 2011). Uma representação típica do processo de adsorção-dessorção é apresentada na Figura 8.

Figura 8 - Representação típica do processo de adsorção-dessorção.



Fonte: Adaptado de (LYUBCHIK et al., 2011).

A capacidade de adsorção é afetada por vários fatores, tais como: (i) o tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato, o qual pode ser otimizado pela utilização de sistemas de agitação; (ii) o pH do meio, que pode influenciar na ativação ou desativação dos sítios ativos presentes, modificando a forma como esses ficam disponíveis para a espécie a ser adsorvida; (iii) a temperatura do meio, que pode influir na difusão das espécies até os pontos de adsorção; (iv) a massa de adsorvente, que influencia na quantidade de sítios ativos presentes; (v) a concentração inicial das espécies a serem adsorvidas, também influenciando na difusão das espécies até os sítios de adsorção (DABROWSKI A., 2001); entre outros.

Dependendo do tipo de força de interação, a adsorção pode ser classificada em física (ou fisissorção) ou química (ou quimissorção). Uma comparação destes dois tipos de adsorção é apresentada na Tabela 1 (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

Tabela 1 - Comparação entre adsorção física e química.

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
Forças de Van der Waals	Forças eletrostáticas e ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
Formação de multicamadas	Somente há formação de monocamadas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

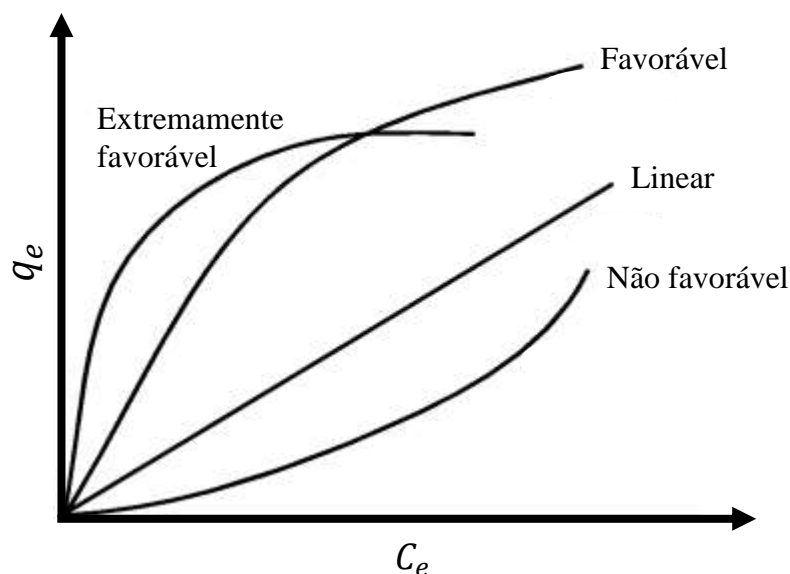
Fonte: Adaptado de (TEIXEIRA; COUTINHO; GOMES, 2001).

Um aspecto importante em sistemas de adsorção é o equilíbrio que ocorre entre uma certa concentração de adsorvato em solução e a concentração de adsorvato retido no adsorvente. Neste momento a velocidade de adsorção do adsorvato se iguala a velocidade de dessorção, caracterizando que o sistema está em equilíbrio. Este estudo é realizado experimentalmente em temperatura constante, onde soluções contendo diferentes concentrações iniciais de adsorvato



são colocadas em contato com o adsorvente por um tempo que seja suficiente para a ocorrência do equilíbrio (ROYER et al., 2009). O gráfico resultante desse experimento fornece o valor da capacidade de adsorção ( $q_e$ ) por grama de adsorvente em função da concentração do adsorvato ( $C_e$ ) remanescente na solução após estabelecer o equilíbrio. A Figura 9 apresenta diferentes tipos de isoterma. Uma isoterma dita favorável remove quantidades relativamente altas de adsorvato mesmo em baixos níveis de concentração em solução. Já isotermas desfavoráveis ou não favoráveis são aquelas que apresentam baixa capacidade de remoção em baixas concentrações. Quando uma isoterma é linear e sai da origem, isto sugere que a quantidade adsorvida é proporcional a concentração de adsorvato, não indicando uma capacidade máxima para adsorção (MCCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, 1993).

Figura 9 - Tipos de isotermas de adsorção.



Fonte: Adaptado de (MCCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, 1993).

Legenda:  $q_e$  = quantidade de adsorvato retido no adsorvente no equilíbrio.  
 $C_e$  = concentração da solução no equilíbrio.

O conhecimento da capacidade de adsorção no equilíbrio permite comparações quanto ao comportamento de adsorção para diferentes sistemas ou para variadas condições em qualquer sistema podem ser realizadas. Outro tratamento importante a ser realizado em sistemas de adsorção é a adequação de modelos de equilíbrio teóricos aos dados adquiridos experimentalmente. Os parâmetros obtidos a partir destes modelos frequentemente podem fornecer informações sobre mecanismos de sorção, propriedades da superfície e afinidades do adsorvente (CALVETE et al., 2009).

Segundo a literatura, a interação adsorvente-adsorvato pode ser estudada por modelos teóricos a partir de métodos de ajuste linear ou não-linear (FOO; HAMEED, 2010; KUMAR; PORKODI; ROCHA, 2008a, 2008b; KUMAR, 2006). Especialmente para os métodos não-lineares, se faz necessária a utilização de programas de tratamento de dados capazes de calcular os parâmetros pertencentes a cada modelo.

Os modelos mais utilizados para investigar a cinética de adsorção são: pseudoprimeira ordem (LAGERGREN, 1898), pseudossegrunda ordem (HO; MCKAY, 1999), quimissorção (ELOVICH; ZHABROVA, 1939), ordem fracionária (CARDOSO et al., 2011b) e difusão intrapartícula (WEBER; MORRIS, 1963). Estes modelos podem ser usados para a determinação do mecanismo da interação adsorvente-adsorvato (CALVETE et al., 2009). Já para a avaliação das isotermas de equilíbrio de adsorção, vários modelos são reportados na literatura, tais como: Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1906), Sips (GHAZNAVI; FATEMI; JODA, 2012) e Redlich–Peterson (REDLICH; PETERSON, 1959).

### 3 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi sintetizar e caracterizar novos adsorventes híbridos orgânico-inorgânicos derivados do poli(dimetilsiloxano) (PDMS) e metacrilato de 2-(dimetilamino)etila (DMAEMA) para remoção de íons cobre(II) a partir de soluções aquosas.

Os objetivos específicos são apresentados a seguir:

- a) Sintetizar redes poliméricas semi-interpenetrantes (semi-IPNs) a base de redes de PDMS emaranhadas com cadeias lineares de PDMAEMA, usando (3-cloropropil)trimetoxissilano como agente reticulante;
- b) Sintetizar outro material por meio de reações de policondensação entre PDMS com terminações silanóis e grupos metóxidos de um copolímero baseado entre viniltrimetoxissilano e metacrilato de 2-(dimetilamino)etila (VTMS-*co*-DMAEMA);
- c) Caracterizar os materiais preparados por meio das técnicas de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (TGA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios de intumescimento e ressonância magnética nuclear (RMN);
- d) Otimizar os principais parâmetros que influenciam no processo de adsorção de íons cobre(II) em meio aquoso, como pH, tempo de contato e concentração inicial; além de avaliar a capacidade de adsorção por meio de isotermas de adsorção;
- e) Investigar os modelos que melhor descrevem a interação adsorvente-adsorvato, como Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson; e também os modelos relacionados com a cinética de adsorção, como pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, quimissorção, difusão intra-partícula e ordem fracionária;
- f) Estudar a regeneração dos íons cobre(II) e a reutilização dos adsorventes através de ciclos de adsorção-dessorção em meio ácido.

## 4 EXPERIMENTAL

A metodologia utilizada na síntese dos materiais, a descrição dos parâmetros de cada técnica de caracterização e estudos de aplicação na adsorção de íons cobre(II) em meio aquoso estão descritos a seguir, além dos modelos cinéticos e de equilíbrio utilizados nestes estudos.

### 4.1 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS

As rotas de síntese na preparação dos materiais são apresentadas nos tópicos seguintes.

#### 4.1.1 Redes poliméricas semi-interpenetrantes a base de PDMS e PDMAEMA

Inicialmente, poli[metacrilato de 2-(dimetilamino)etila] (PDMAEMA) foi sintetizado por polimerização via radical livre (PRL) usando o monômero DMAEMA (32,3 mL ou 0,191 mol) (Sigma Aldrich, 98%), o iniciador AIBN (24,6 mg) (azobisisobutironitrilo, Sigma Aldrich) e o solvente tolueno (40 mL) (Synth). O inibidor presente no monômero foi previamente removido usando a resina De-HiBit-200 (Polysciences). Foram adicionados num balão fechado de três bocas ligado a um condensador, com uma agulha de fluxo de nitrogênio acoplada. A solução reacional foi agitada magneticamente e o oxigênio foi removido por borbulhamento de nitrogênio gasoso. Uma foto do sistema montado para esta síntese é mostrada na Figura 10. A polimerização foi efetuada a 70-90 °C durante cerca de 2 h. A mistura reacional foi imediatamente resfriada a temperatura ambiente por imersão do balão em água fria. O polímero obtido foi purificado por meio de ciclos de precipitação em hexano e solubilização com acetona, e secos sob vácuo a 45 °C durante 48 h, obtendo-se um material sólido com um rendimento de 27,33% (8,2 g).

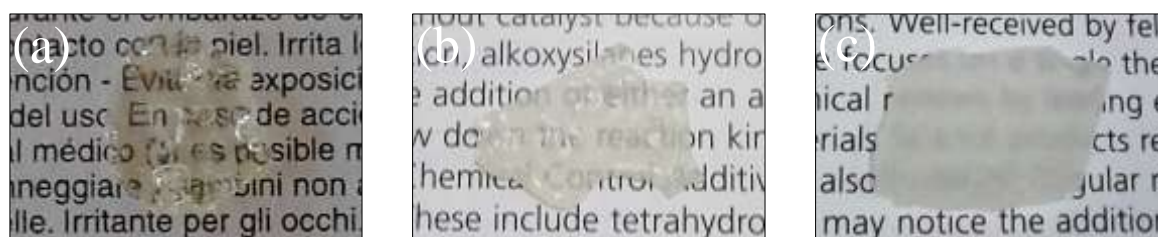
Figura 10 - Sistema montado para a síntese do PDMAEMA.



Fonte: Do autor.

Redes poliméricas semi-interpenetrantes (semi-IPNs) foram sintetizadas usando uma mistura reacional contendo o PDMAEMA sintetizado na etapa anterior, poli(dimetilsiloxano) (PDMS) com terminação silanol (Sigma Aldrich, viscosidade 90-150 cSt) e (3-cloropropil)trimetoxissilano (CPTMS) (Sigma Aldrich, 97%), numa razão em massa de 1:0,5 entre PDMS:PDMAEMA. Dois materiais diferentes foram obtidos, contendo razões molares de 1:0,4 e 1:1 de PDMS:CPTMS, sendo denominados PPC11 e PPC12, respectivamente. O catalisador utilizado foi o dibutil diacetato de estanho (Sigma Aldrich), sendo 1% em massa em relação ao PDMS. Tetraidrofurano (THF) (Synth) (PDMS:THF 1:1 m:v) foi utilizado como solvente. A mistura foi agitada durante 30 min. As soluções viscosas resultantes foram vertidas em placas de Petri de Teflon<sup>TM</sup> e deixadas à temperatura ambiente até a obtenção dos materiais como filmes sólidos. As semi-IPNs foram mantidas em água durante 15 dias, pulverizados e lavados novamente com tetraidrofurano. Finalmente, os materiais foram secos sob vácuo a 45 °C durante 48 h. A Figura 11 apresenta fotos dos materiais obtidos nas duas etapas de síntese destas semi-IPNs: PDMAEMA, PPC11 e PPC12.

Figura 11 - Fotos dos materiais obtidos na síntese das semi-IPNs.



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) PDMAEMA.  
(b) PPC11.  
(c) PPC12.

As semi-IPNs foram imersas em água por 15 dias para remover as cadeias de PDMAEMA que não estavam devidamente emaranhadas na rede de PDMS. Depois de pulverizados, os materiais foram lavados com THF para remoção de reagentes que não reagiram e de subprodutos da condensação das cadeias de PDMS.

#### 4.1.2 Rede polimérica a base de PDMS e P(VTMS-*co*-DMAEMA)

Este material foi preparado em duas etapas. Primeiramente, um copolímero entre viniltrimetoxissilano (VTMS) (Sigma Aldrich, 98%) e metacrilato de 2-(dimetilamino)etila (DMAEMA) (Sigma Aldrich, 98%) foi preparado por polimerização via radical livre (PRL) com uma razão molar de 1:2 entre VTMS:DMAEMA, usando peróxido de benzoíla como iniciador e tolueno (Synth) como solvente. Ressalta-se que a resina De-HiBit-200 (Polysciences) foi utilizada para remover o inibidor presente no monômero DMAEMA. A mistura reacional foi agitada usando uma barra magnética por 5 h a cerca de 80 °C, sob refluxo em atmosfera de nitrogênio (N<sub>2</sub>). O sistema montado é similar ao da Figura 10 apresentado anteriormente. Para terminar a polimerização, o balão foi imerso em água gelada. O produto reacional foi reservado para a próxima etapa. Poli[metacrilato de 2-(dimetilamino)etila] (PDMAEMA) foi preparado como material de referência sob as mesmas condições descritas acima para o copolímero.

Na etapa seguinte, poli(dimetilsiloxano) (PDMS) com terminação silanol (Sigma Aldrich, viscosidade 90-150 cSt) foi adicionado ao produto reacional da etapa anterior com uma

razão em massa de 1:1 em relação ao VTMS. Dibutildiacetato de estanho (Sigma Aldrich) foi usado como catalisador (1% em massa em relação ao PDMS). Esta mistura foi agitada por 30 min. A solução viscosa resultante foi vertida em placa de petri de Teflon<sup>TM</sup>. Após a cura completa, a rede polimérica obtida foi designada como PVD ou PDMS-*net*-P(VTMS-co-DMAEMA) e sua foto é apresentada na Figura 12.

Figura 12 - Foto do PVD.



Fonte: Do autor.

Este filme sólido foi imerso em água por 30 dias para remover todos os reagentes não ligados à rede. Após este período, o material foi pulverizado e lavado com tetraidrofurano (THF) e etanol para remover os resíduos remanescentes e os possíveis subprodutos da condensação das cadeias de PDMS. Finalmente, o material foi aquecido sob vácuo a 60 °C por 48 h.

#### 4.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

Os espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para PPC11, PPC12 e PDMAEMA foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu Prestige, usando pastilhas de KBr e uma quantidade de 2 a 4 mg de amostra pulverizada (cerca de 0,5 a 1,0 % da quantidade de KBr), com resolução de 2 cm<sup>-1</sup>, 20 varreduras e uma faixa de varredura de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>.

Para o PVD e seus precursores, espectros vibracionais na região do infravermelho por reflectância total atenuada com transformada de Fourier (FTIR-ATR) foram obtidos usando um espectrofotômetro da Thermo Scientific (modelo Nicolet iS50 FT-IR) com o acessório Pike GladiATR. As medidas foram feitas com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e 32 varreduras em amostras pulverizadas de 2 a 4 mg.

#### 4.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Curvas de DSC de amostras pulverizadas de 2 a 4 mg foram obtidas usando panelinhas e tampinhas de alumínio num equipamento Seiko Exstar 7020. As análises foram realizadas em atmosfera de nitrogênio ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ), numa faixa de temperatura de 10 a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  e uma razão de aquecimento de  $3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ .

#### 4.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As análises de TGA para os materiais PPC11, PPC12 e PDMAEMA foram efetuadas em cadinhos de alumina num equipamento Seiko Exstar 7300 usando cerca de 10 mg de amostra pulverizada. As medidas foram obtidas sob um fluxo contínuo ( $50 \text{ mL min}^{-1}$ ) de nitrogênio, com uma razão de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  numa faixa de temperatura de 30 a  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ .

As curvas termogravimétricas de aproximadamente 10 mg de PVD e seu material de referência (PDMAEMA), ambos pulverizados, foram adquiridas usando um equipamento da TA Instruments (modelo TGA2950). As medidas foram realizadas em cadinhos de alumina sob atmosfera de nitrogênio ( $100 \text{ mL min}^{-1}$ ) com uma razão de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  numa faixa de temperatura de 30 a  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 4.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias da superfície de filmes de PPC12 foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Zeiss LEO 1450 VP, com uma tensão de aceleração de 20 kV. Já as micrografias de amostras pulverizadas e de filmes de PVD utilizaram um MEV HITACHI TM3000 tabletop com uma tensão de aceleração de 15 kV. Todas as amostras foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro utilizando um instrumento de pulverização BALTEC MED 020.



#### 4.6 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^1\text{H}$ (RMN)

Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  da primeira etapa da síntese de PVD foram registrados em espectrômetro BRUKER AIII de 500 MHz operando em temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ). Foi utilizada água deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ) como solvente e tetrametilsilano (TMS) como padrão interno de referência.

#### 4.7 ENSAIOS DE INTUMESCIMENTO

Os ensaios de intumescimento foram feitos com filmes dos materiais PPCl2 e PVD, mantendo-se uma temperatura de  $30^\circ\text{C}$  durante todo o experimento. As amostras foram previamente cortadas ( $20 \times 10 \times 2,5 \pm 0,5$  mm) e secas. Depois disso, as massas das amostras foram medidas e imersas em água destilada. As massas dos filmes intumescidos foram registradas periodicamente após eliminar o excesso de solvente com o auxílio de papel de filtro. Este procedimento foi repetido até que não houvesse variação significativa de massa, estabelecendo-se o equilíbrio de intumescimento. Ao final, as massas das amostras foram medidas novamente após secar sob vácuo a  $60^\circ\text{C}$  por 48 h. O coeficiente de intumescimento foi calculado pela razão entre a massa do filme intumescido e a do seco.

#### 4.8 ESTUDOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE ÍONS COBRE(II)

Estes estudos foram realizados a temperatura ambiente para os materiais PPCl2 e PVD. Em todos os experimentos, 100 mg de material pulverizado e 50 mL de solução aquosa de cloreto de cobre(II) anidro ( $\text{CuCl}_2$ , da Merck Schuchardt OHG) foram colocados em erlenmeyers de 125 mL. As soluções foram mantidas sob agitação linear horizontal numa velocidade de cerca de 100 ciclos por minuto usando um banho Dubnoff da QUIMIS (modelo Q226M).

O efeito do pH (1–5) sobre o processo de adsorção de íons cobre(II) foi investigado usando concentrações iniciais de 5 mmol L<sup>-1</sup> deste metal. Os valores de pH foram ajustados com soluções diluídas de HCl e NaOH usando um pHmetro da Bel Engineering (modelo W3B).

A influência do tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato na remoção de íons cobre(II) foi realizada num intervalo de 0-96 h para PPCl2 e 0-108 h para PVD em concentrações iniciais de 5 mmol L<sup>-1</sup> deste metal.

Isotermas de adsorção foram realizadas para estudar a capacidade de adsorção de íons cobre(II) após estabelecer o equilíbrio ( $q_e$ ) *versus* a concentração de adsorvato da solução no equilíbrio ( $C_e$ ). Neste estudo, soluções com concentrações molares iniciais de íons cobre(II) variando entre 0,4 a 5 mmol L<sup>-1</sup> foram utilizadas.

Os experimentos de dessorção envolveram a adição de 100 mg de adsorvente carregado com íons cobre(II) em 50 mL de HCl com concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A mistura foi agitada durante 72 h para se atingir o equilíbrio de dessorção. Em seguida, o material foi separado da solução por filtração, lavado com água destilada três vezes e seco a vácuo para reutilização. Ciclos consecutivos de adsorção-dessorção foram repetidos utilizando a mesma amostra para determinar a capacidade de reutilização de cada material.

A quantificação de íons cobre(II) das soluções estudadas foi realizada por meio da espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), utilizando um espectrômetro da Shimadzu (modelo AA-7000) com chama de ar-acetileno. Foi usada uma lâmpada de cátodo oco de cobre da Hamamatsu Photonics K. K. (comprimento de onda de 324,8 nm) operando a 10 mA. A curva de calibração foi construída no intervalo de 0,5 a 6 mg L<sup>-1</sup> utilizando uma solução padrão para AAS da Sigma-Aldrich. Todas as leituras foram realizadas em triplicata.

Nos estudos de adsorção e dessorção, a quantidade de íons cobre(II) adsorvidos por grama de adsorvente ( $q$ ) (em mmol g<sup>-1</sup>) e a porcentagem de remoção foram calculadas aplicando as equações 1 e 2, respectivamente (CARDOSO et al., 2011b; DOS SANTOS et al., 2012):

$$q = \frac{(n_0 - n_f)}{m} \quad (1)$$

$$\% \text{ Remoção} = 100 \cdot \frac{(n_0 - n_f)}{n_0} \quad (2)$$

onde  $n_0$  é o número de moles iniciais de adsorvato em solução (mmol);  $n_f$  é o número de moles finais de adsorvato em solução (mmol) e  $m$  é a massa do adsorvente (g).

## 4.9 MODELOS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO

O processo de adsorção foi avaliado por modelos cinéticos e de equilíbrio. A seguir são relatadas as equações matemáticas e as especificações dos parâmetros destes modelos.

### 4.9.1 Cinética de adsorção

Os modelos utilizados para investigar a cinética de adsorção foram: pseudoprimeira ordem (LAGERGREN, 1898), pseudossegrunda ordem (HO; MCKAY, 1999), quimissorção (ELOVICH; ZHABROVA, 1939), ordem fracionária (CARDOSO et al., 2011b) e difusão intrapartícula (WEBER; MORRIS, 1963). Estes modelos são descritos a seguir.

#### 4.9.1.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

O modelo cinético de pseudoprimeira ordem foi descrito originalmente por Lagergren (1898). Este modelo assume que a taxa de variação da adsorção das moléculas contidas na solução com o tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade que foi adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo (LAGERGREN, 1898). A equação que expressa este modelo, numa forma não-linear, é:

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

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

#### 4.9.1.2 Modelo de pseudosegunda ordem

O modelo cinético de pseudosegunda ordem, assim como o de pseudoprimeira ordem, baseia-se na capacidade de adsorção da fase sólida e relata o comportamento do processo em toda a faixa de tempo de contato (HO; MCKAY, 1999). A equação referente a este modelo pode ser expressa da seguinte forma:

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

onde  $k_2$  é a constante de velocidade de pseudosegunda ordem ( $\text{g mmol}^{-1} \text{h}^{-1}$ ). Os outros termos têm o mesmo significado descrito anteriormente.

#### 4.9.1.3 Modelo de quimissorção (Elovich)

O modelo de Elovich descreve o processo de quimissorção ou adsorção química (ELOVICH; ZHABROVA, 1939). O modelo de Elovich pode ser expresso da seguinte forma:

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

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

#### 4.9.1.4 Modelo de ordem fracionária (Avrami)

Neste modelo, em vez de seguir apenas uma ordem cinética, o mecanismo de adsorção segue ordens cinéticas múltiplas, que são alteradas durante o processo de interação adsorvente-adsorvato. A equação que descreve este modelo é:

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

onde  $k_{AV}$  é a constante cinética de Avrami ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) e  $n_{AV}$  é a ordem de reação fracionária de Avrami relacionada ao mecanismo de adsorção (adimensional).

#### 4.9.1.5 Modelo de difusão intrapartícula

Este modelo é utilizado para verificar a influência da resistência à transferência de massa sobre a interação adsorvente-adsorvato. A equação que expressa o modelo de difusão intrapartícula, numa forma não-linear, é:

$$q_t = k_{id}\sqrt{t} + C \quad (7)$$

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

A constante de difusão intrapartícula também pode ser obtida a partir de um gráfico de  $q_t$  versus a raiz quadrada do tempo ( $t^{0,5}$ ), onde  $k_{id}$  equivalente a inclinação da reta (CARDOSO et al., 2011a).

#### 4.9.2 Isotermas de adsorção

Os modelos relatados na literatura são descritos a seguir: Langmuir (LANGMUIR, 1918), Freundlich (FREUNDLICH, 1906), Sips (SIPS, 1948) e Redlich-Peterson (REDLICH; PETERSON, 1959).

#### 4.9.2.1 Modelo de Langmuir

Este modelo assume uma adsorção em monocamada, onde a adsorção ocorre em um número fixo bem definido de sítios que são energeticamente equivalentes, sem interação e impedimento estérico entre as espécies adsorvidas, mesmo em locais adjacentes. Também por este modelo de Langmuir, pode-se dizer que a adsorção é homogênea, ou seja, todos os sítios possuem igual afinidade pelo adsorvato (FOO; HAMEED, 2010; LANGMUIR, 1918). A equação a seguir expressa este modelo na sua forma não linear:

$$q_e = \frac{q_s K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

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

#### 4.9.2.2 Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich é amplamente empregado em sistemas heterogêneos e descreve uma adsorção em multicamadas, com uma distribuição não uniforme da afinidade e do calor de adsorção sobre a superfície. Os sítios de maior energia de adsorção são ocupados primeiro, seguida de uma diminuição exponencial da energia dos sítios conforme o processo de adsorção vai ocorrendo (FOO; HAMEED, 2010; FREUNDLICH, 1906). A quantidade adsorvida ( $q_e$ ) é dada pelo somatório da adsorção de todos os sítios e está expressa pela equação a seguir, na sua forma não linear:

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (9)$$

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

#### 4.9.2.3 Modelo de Sips

Este modelo é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich. Em baixas concentrações segue o modelo de Freundlich, considerando a adsorção em multicamadas, enquanto a altas concentrações segue o modelo de Langmuir, considerando a existência de um ponto de saturação, caracterizado pela adsorção em monocamada (FOO; HAMEED, 2010; GHAZNAVI; FATEMI; JODA, 2012). A equação a seguir expressa este modelo na sua forma não linear:

$$q_e = \frac{q_s K_S C_e^{1/n_s}}{1 + K_S C_e^{1/n_s}} \quad (10)$$

onde  $K_S$  é a constante de afinidade ( $L \text{ mmol}^{-1}$ ) e  $n_s$  é o expoente do modelo de isoterma de Sips (adimensional).

#### 4.9.2.4 Modelo de Redlich-Peterson

O modelo de Redlich-Peterson é uma associação dos de Langmuir e Freundlich, onde incorpora três parâmetros em uma equação. O modelo tem uma dependência da concentração no numerador e uma função exponencial no denominador para representar um equilíbrio da adsorção sobre uma vasta gama de concentrações, podendo ser aplicado tanto em sistemas homogêneos quanto heterogêneos devido à sua versatilidade. Este modelo se aproxima do de Langmuir em baixas concentrações, quando o expoente  $g$  tende a 1, e assume o modelo de Freundlich em sistemas sob concentrações elevadas, quando  $g$  tende a zero (FOO; HAMEED, 2010; REDLICH; PETERSON, 1959). A equação 11 expressa o modelo de Redlich-Peterson na sua forma não linear:

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g} \quad \text{na qual } 0 \leq g \leq 1 \quad (11)$$

onde  $a_R$  ( $\text{mmol L}^{-1}$ ) e  $K_R$  ( $\text{L g}^{-1}$ ) são constantes e  $g$  (adimensional) é o expoente do modelo de isoterma de Redlich–Peterson, respectivamente.

#### 4.10 AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DE MODELOS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO

O coeficiente de determinação ( $R^2$ , ou seja, o quadrado do coeficiente de correlação de Pearson) foi usado para avaliar a correlação dos dados experimentais com modelos teóricos, onde, quanto mais próximo de 1 for seu valor, mais satisfatório será o modelo para explicar o comportamento experimental (NCIBI, 2008).

Os modelos ainda foram avaliados por uma função de erro ( $F_{error}$ ), que mede as diferenças na quantidade de metal removido pelo adsorvente previsto pelos modelos e a quantidade medida experimentalmente, levando em consideração o número de parâmetros de ajuste de cada modelo. Deve-se salientar que, quanto mais baixa a  $F_{error}$ , menor a diferença do  $q$  calculado pelos modelos e do  $q$  medido experimentalmente (ROYER et al., 2009). A equação 12 demonstra como o  $F_{error}$  pode ser calculado (ROYER et al., 2009):

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

onde  $q_{i,model}$  é o valor de  $q$  previsto pelo modelo ajustado para a medida  $i$ ;  $q_{i,exp}$  é o valor de  $q$  medido experimentalmente;  $\bar{q}_{exp}$  é a média dos valores de  $q$  medidos experimentalmente;  $n$  é o número de experimentos realizados; e  $p$  é o número de parâmetros de ajuste do modelo.



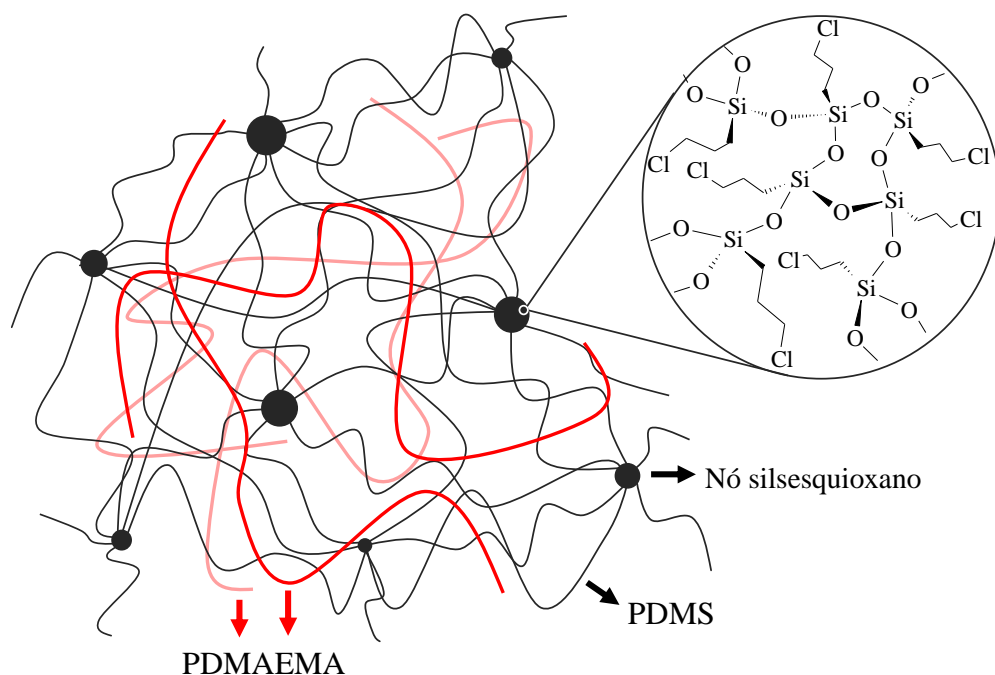
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussão referentes a preparação, caracterização e aplicação dos materiais híbridos a base de PDMS e DMAEMA na adsorção de íons cobre(II) são apresentados a seguir.

### 5.1 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS

As semi-IPNs obtidos podem ser descritos como redes poliméricas em que os nós consistem de grupos silsesquioxanos gerados pela condensação do PDMS com alcoxisilanos (SILVA; PISSETTI, 2014; ZHANG et al., 2009), contendo o PDMAEMA de cadeia linear emaranhado em meio a esta rede. Essas ligações siloxano foram formadas pela condensação entre o PDMS com terminação silanol e funções alcóxido ou silanol do agente reticulante (CPTMS). A estrutura idealizada das semi-IPNs sintetizados está apresentada na Figura 13.

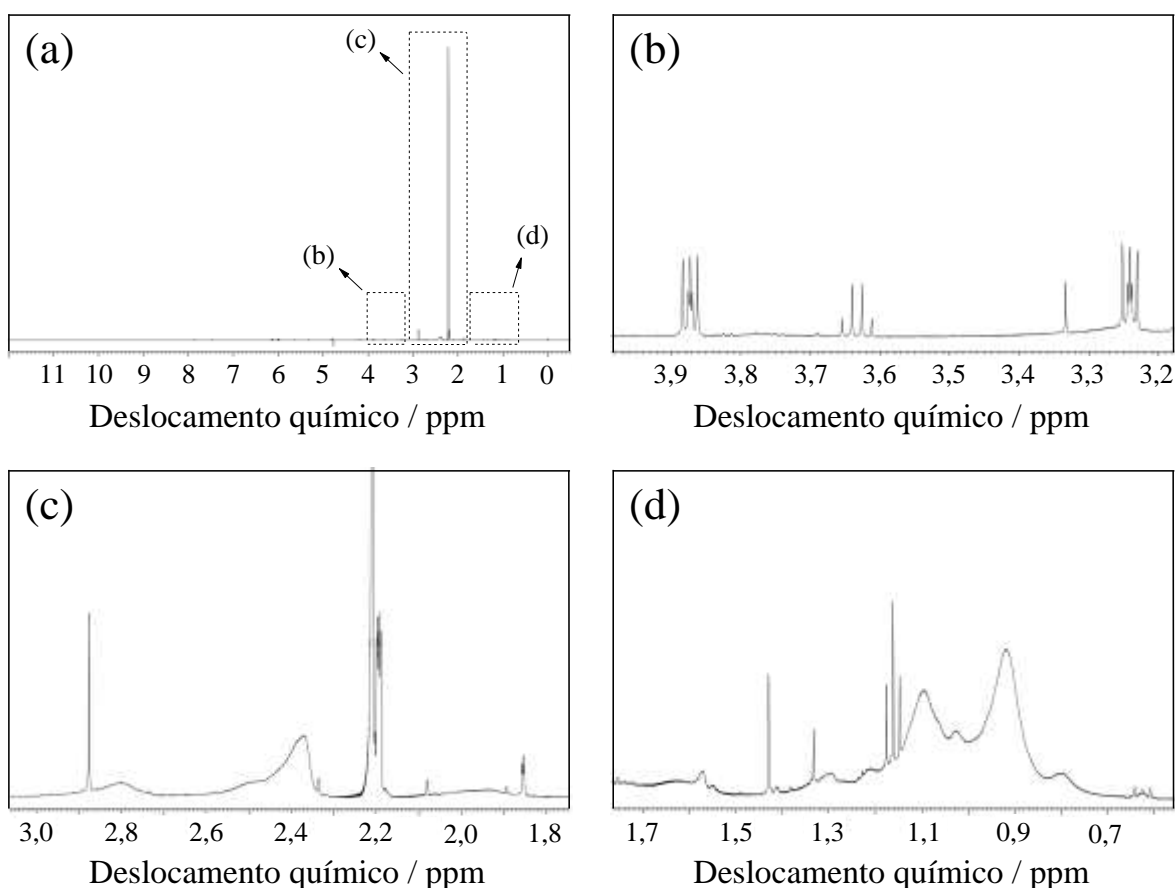
Figura 13 - Estrutura idealizada das semi-IPNs.



Fonte: Do autor.

Já na síntese do híbrido orgânico-inorgânico entre PDMS e P(VTMS-*co*-DMAEMA), duas etapas foram necessárias. A primeira delas descreve a preparação do copolímero entre VTMS e DMAEMA através de uma polimerização via radical livre (PRL), como reportado em trabalho anterior (CHAKRABARTY; PRAKASH; SHAHI, 2013). A Figura 14 mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  deste copolímero em diferentes intervalos de deslocamento químico. O singlete a 2,370 ppm foi atribuído aos prótons do  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , enquanto que os prótons do  $-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_3$  mostraram um tripleto a 3,240 ppm. O singlete em 1,429 ppm foi devido aos prótons oriundos  $-\text{CH}_2-$ (DMAEMA) ligado à outra extremidade da unidade de VTMS, enquanto o tripleto em 1,175 ppm foi atribuída aos prótons do  $-\text{CH}_2-$ (VTMS) ligado em uma extremidade da unidade de DMAEMA (CHAKRABARTY; PRAKASH; SHAHI, 2013).

Figura 14 - RMN de  $^1\text{H}$  de P(VTMS-*co*-DMAEMA).



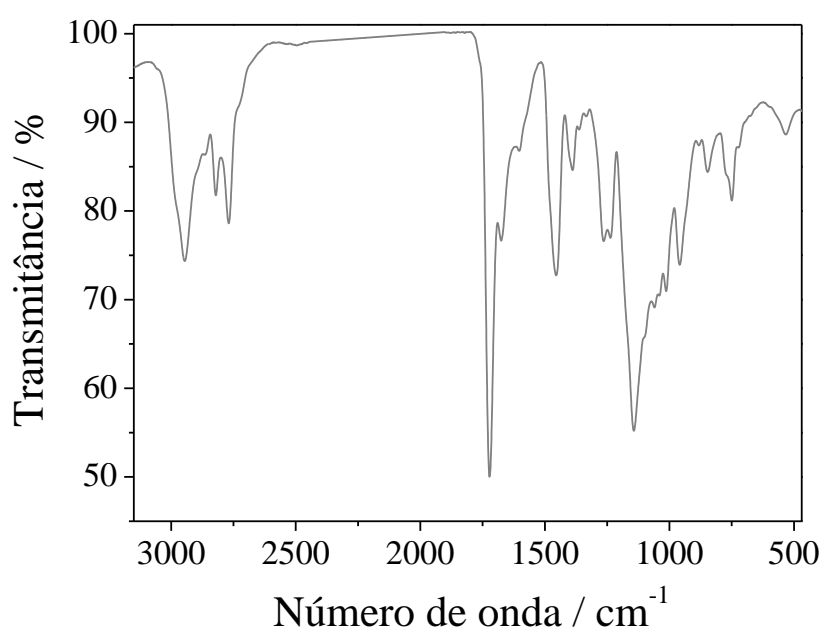
Fonte: Do autor.

Legenda: (a), (b), (c), (d) espectros em diferentes intervalos de deslocamento químico.

O espectro de FTIR-ATR do P(VTMS-*co*-DMAEMA) (FIGURA 15) apresentou bandas de absorção entre  $1075-1212\text{ cm}^{-1}$  devido a vibrações de  $\text{Si}-\text{OCH}_2$ . A banda de absorção

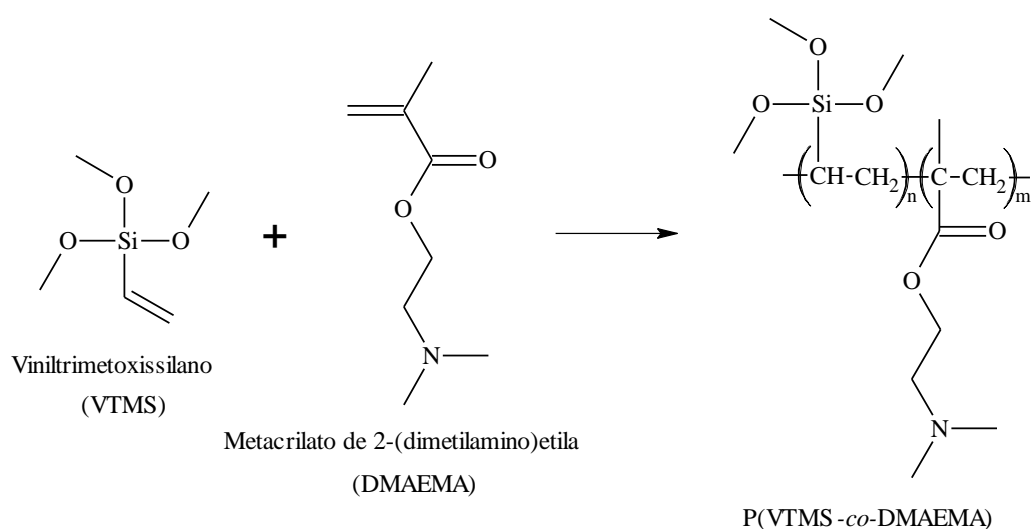
em  $1454\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com vibrações angulares simétricas no plano (tesoura) de  $-\text{CH}_2$  e em  $1722\text{ cm}^{-1}$  devido a estiramentos de  $\text{C}=\text{O}$ . A banda de absorção em  $2821\text{ cm}^{-1}$  está relacionada a vibrações assimétricas de  $-\text{CH}_2$ . Bandas entre  $1236$  e  $1058\text{ cm}^{-1}$  foram observadas devido a estiramentos dos grupos amino terciários (ESTRADA-VILLEGAS; MACOSSAY; BUCIO, 2010; HERNÁNDEZ-MARTÍNEZ; BUCIO, 2010). Todos estes resultados sugerem a formação de copolímero entre VTMS e DMAEMA, assim como representado na Figura 16.

Figura 15 - Espectro de FTIR-ATR de P(VTMS-*co*-DMAEMA).



Fonte: Do autor.

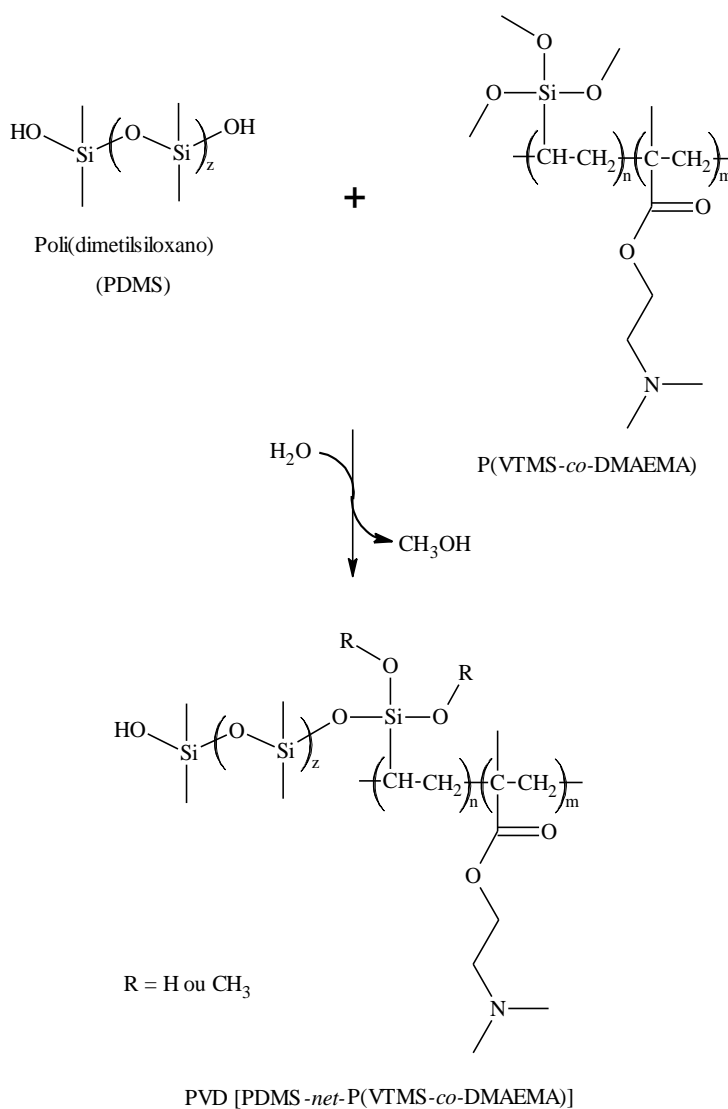
Figura 16 - Representação esquemática da preparação de P(VTMS-*co*-DMAEMA).



Fonte: Do autor.

A Figura 17 ilustra a formação inicial da rede polimérica designada como PVD [PDMS-*net*-P(VTMS-*co*-DMAEMA)]. Nesta etapa, reações de policondensação são observadas entre os grupos terminais silanóis (Si-OH) das cadeias de PDMS e grupos metóxidos do viniltrimetoxissilano (DOS SANTOS et al., 2012; WAN IBRAHIM et al., 2011).

Figura 17 - Representação esquemática da preparação de PVD.

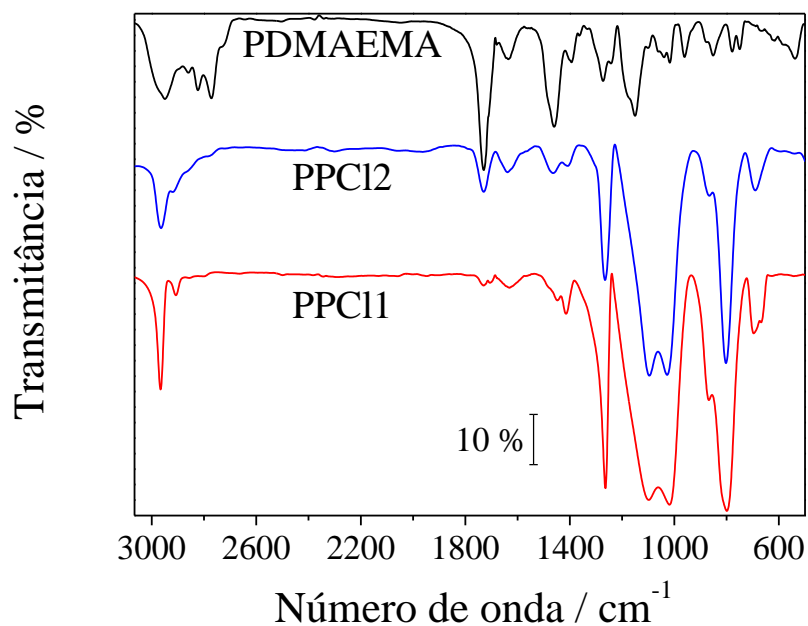


Fonte: Do autor.

## 5.2 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DE INFRAVERMELHO (FTIR)

Os espectros de infravermelho do PDMAEMA, PPC11 e PPC12 estão apresentados na Figura 18 e suas principais atribuições na Tabela 2.

Figura 18 - Espectros de FTIR de PDMAEMA, PPC12 e PPC11.



Fonte: Do autor.

Tabela 2 - Principais atribuições de FTIR para PDMAEMA, PPC12 e PPC11.

Atribuições	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )		
	PDMAEMA	PPC12	PPC11
$\nu_a$ -CH <sub>3</sub>	2952	2964	2966
$\nu_s$ -CH <sub>3</sub>	2859	2918	2909
$\nu$ -C(O)O-	1725	1729	1729
$\nu$ -CH <sub>3</sub>	1460	1465	1450
$\delta_a$ C-H	1393	1414	1414
$\delta_s$ C-H	1274	1261	1261
$\nu$ C-N	1241	..	..
$\nu_a$ Si-O-Si	..	1100-1020	1100-1020
$\rho$ C-H	851	867	867
$\nu$ Si-C	..	803	803

Fonte: Do autor.

Legenda:  $\nu$  = estiramento vibracional, podendo ser assimétrica ( $\nu_a$ ) ou simétrica ( $\nu_s$ ).

$\delta$  = deformação angular, podendo ser assimétrica ( $\delta_a$ ) ou simétrica ( $\delta_s$ ).

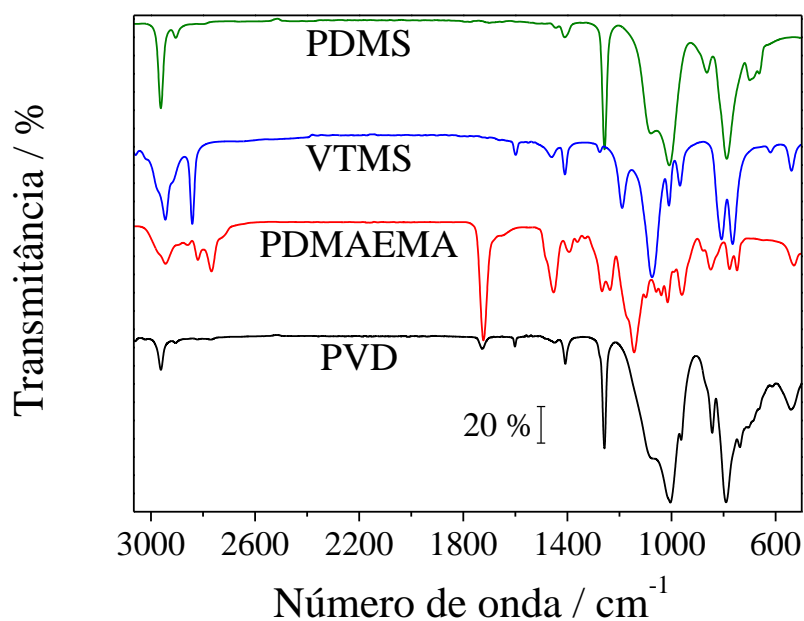
$\rho$  = deformação tipo balanço.

Nota: .. = não se aplica dado numérico.

Para as semi-IPNs, duas bandas podem ser observadas nas regiões de 1100-1020  $\text{cm}^{-1}$ , devido o alongamento assimétrico da ligação siloxano do PDMS. As deformações assimétricas e simétricas da ligação C–H do grupo  $\text{CH}_3$  do PDMS aparecem em 1414 e 1261  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. As absorções em 867 e 803  $\text{cm}^{-1}$  podem ser relacionadas com a deformação tipo balanço de C–H e Si–C, respectivamente (PISSETTI et al., 2008). A banda em 1729  $\text{cm}^{-1}$  foi atribuída à vibração do estiramento de  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ , indicando a presença do PDMAEMA nas semi-IPNs preparados (ESTRADA-VILLEGAS; MACOSSAY; BUCIO, 2010; HERNÁNDEZ-MARTÍNEZ; BUCIO, 2010).

A Figura 19 e a Tabela 3 apresentam os espectros de infravermelho e as principais atribuições de PVD e seus precursores (PDMS, VTMS e PDMAEMA).

Figura 19 - Espectros de FTIR-ATR de PDMS, VTMS, PDMAEMA e PVD.



Fonte: Do autor.

Tabela 3 - Principais atribuições de FTIR-ATR para PVD e seus precursores.

(continua)

Atribuições	Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	PDMAEMA	VTMS	PDMS	PVD
$\nu_a$ – $\text{CH}_3$	2944	2944	2962	2961
$\nu_s$ – $\text{CH}_3$	2861	2841	2906	2905
$\nu_a$ – $\text{CH}_2$ –	2820	..	..	2820

Tabela 3 - Principais atribuições de FTIR-ATR para PVD e seus precursores.

(conclusão)

Atribuições	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )			
	PDMAEMA	VTMS	PDMS	PVD
$\nu_s$ -CH <sub>2</sub> -	2766	..	..	2769
$\nu$ -C(O)O-	1723	..	..	1728
$\nu$ -CH <sub>3</sub>	1453	1461	1445	1449
$\delta_a$ C-H	1393	1409	1411	1408
$\delta_s$ C-H	1268	1275	1257	1258
$\nu$ C-N	1236	..	..	..
$\nu$ Si-OCH <sub>3</sub>	..	1189	..	..
$\nu_a$ Si-O-Si	..	..	1100-1020	1100-1020
$\nu$ C-O	1099	1074	..	..
$\nu$ Si-O	..	1010	..	..
$\rho$ C-H	849	..	864	843
$\nu$ Si-C	..	808	788	790

Fonte: Do autor.

Legenda:  $\nu$  = estiramento vibracional, podendo ser assimétrica ( $\nu_a$ ) ou simétrica ( $\nu_s$ ). $\delta$  = deformação angular, podendo ser assimétrica ( $\delta_a$ ) ou simétrica ( $\delta_s$ ). $\rho$  = deformação tipo balanço.

Nota: .. = não se aplica dado numérico.

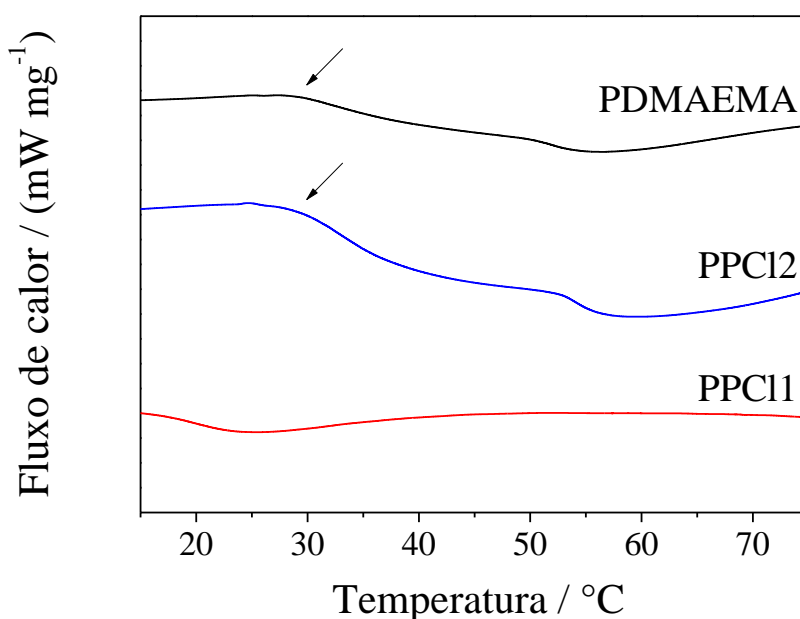
Para PVD, bandas são observadas entre 1100 e 1020 cm<sup>-1</sup>, devido ao estiramento assimétrico de Si-O-Si e são características de redes poliméricas de PDMS (PISSETTI et al., 2007). As bandas em 1408 e 1258 cm<sup>-1</sup> são relatados como deformações assimétricas e simétricas das ligações C-H dos grupos Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, respectivamente. A deformação tipo balanço de C-H e o estiramento da ligação Si-C são observados em 843 e 790 cm<sup>-1</sup>, respectivamente (PISSETTI et al., 2008). A banda em 1728 cm<sup>-1</sup> é relativa ao estiramento vibracional de -C(O)O- (éster) proveniente de DMAEMA (ESTRADA-VILLEGAS; MACOSSAY; BUCIO, 2010; HERNÁNDEZ-MARTÍNEZ; BUCIO, 2010).

Estes resultados sugerem que o PDMS foi incorporado ao copolímero obtido na primeira etapa da síntese, resultando na rede polimérica PDMS-net-P(VTMS-co-DMAEMA).

### 5.3 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial também foi utilizada para caracterizar os materiais preparados. A Figura 20 apresenta curvas de DSC de PDMAEMA, PPC11 e PPC12.

Figura 20 - Curvas de DSC de PDMAEMA, PPC12 e PPC11.



Fonte: Do autor.

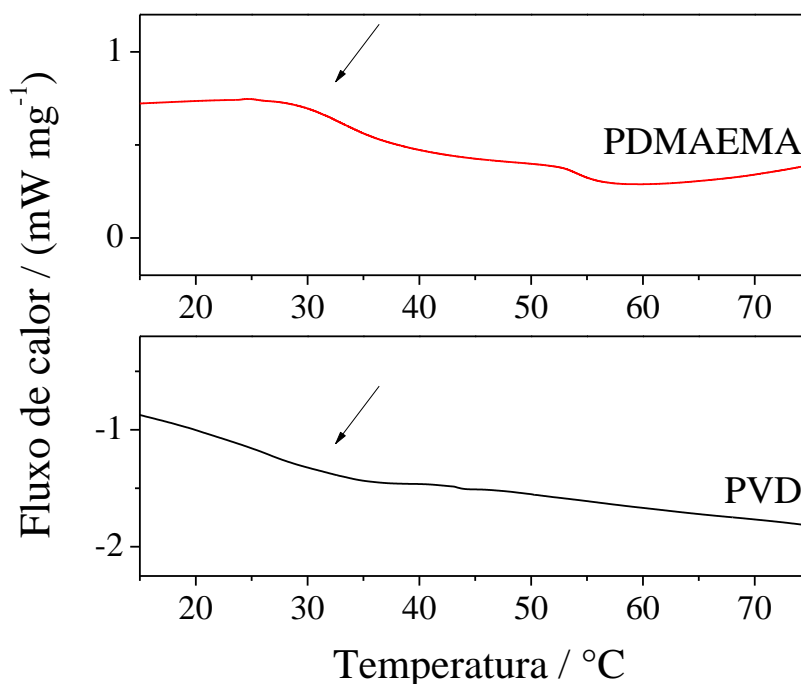
Na curva do PPC12 foi possível identificar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PDMAEMA, a 29  $^{\circ}\text{C}$  (CHEN et al., 2008; GAO et al., 2012). O  $T_g$  do PDMAEMA não foi observado no PPC11, sugerindo que a quantidade remanescente do polímero orgânico para essa semi-IPN foi baixa (como também sugerido para os espectros de infravermelho).

Os resultados indicaram que somente foi obtido a semi-IPN a base de PDMS e PDMAEMA para o material com maior quantidade de agente reticulante (PPC12).

A Figura 21 apresenta curvas de DSC de PVD e seu material de referência (PDMAEMA).



Figura 21 - Curvas de DSC de PDMAEMA e PVD.



Fonte: Do autor.

A  $T_g$  característica do PDMAEMA foi observada para PVD em aproximadamente 32 °C (CHEN et al., 2008; GAO et al., 2012), indicando a presença deste polímero no material preparado.

#### 5.4 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

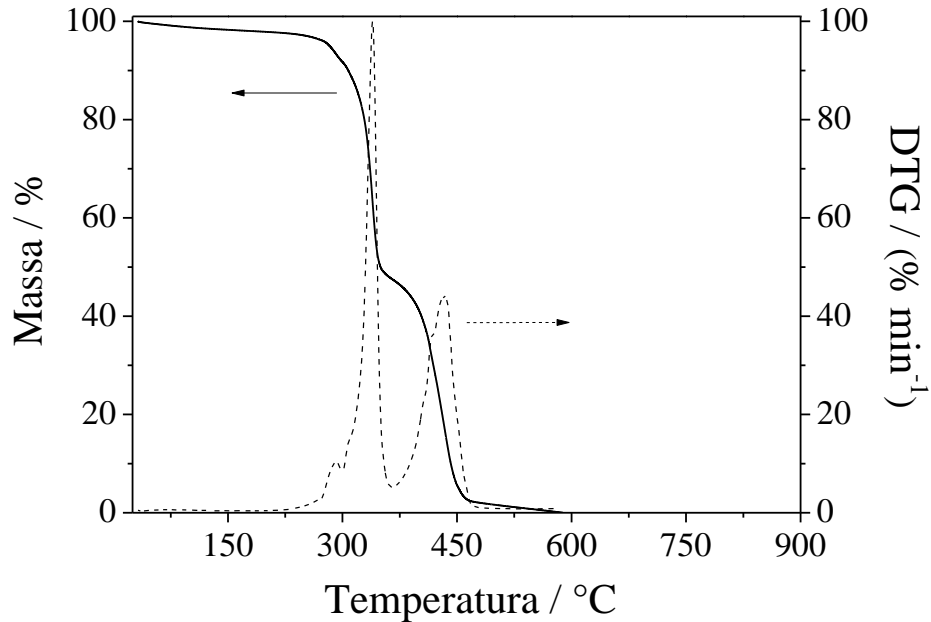
As Figuras 22, 23 e 24 apresentam as curvas termogravimétricas (TGA) e as suas derivadas (DTG) para PDMAEMA, PPC12 e PPC11, respectivamente.

O polímero orgânico (FIGURA 22) não mostrou perda significativa de massa até 245 °C. Uma perda de cerca de 50 % começando em 365 °C foi observada, seguida de outro evento até 580 °C, com sua completa decomposição (HERNÁNDEZ-MARTÍNEZ; BUCIO, 2010; PAL; GHOSH ROY; DE, 2014).

Para o PPC12 (FIGURA 23), uma perda inicial de 9 % de massa ocorreu até 160 °C, que pode ser associada com a eliminação de água. Perdas de massas de 13 % até 260 °C e 15 % até 350 °C, sugerem a degradação do PDMAEMA. A perda de massa de 18 % até 455 °C e 33 % até 900 °C pode ser atribuída a degradação do CPTMS, seguida da despolimerização do PDMS,

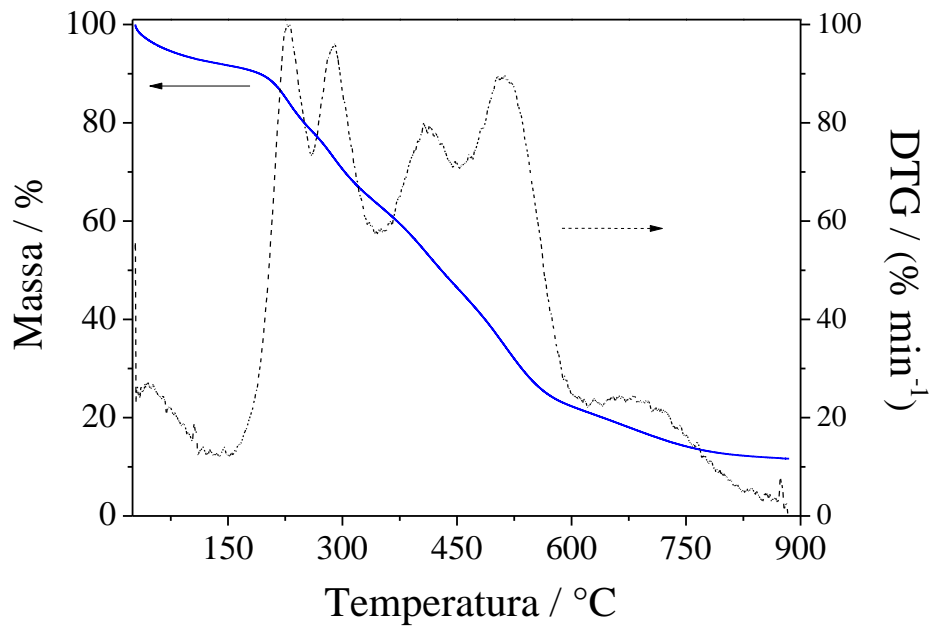
como observado em trabalhos anteriores (PISSETTI et al., 2007, 2008; SILVA; PISSETTI, 2014). Ao final, um resíduo de 12 % foi observado.

Figura 22 - Curvas de TGA e DTG de PDMAEMA.



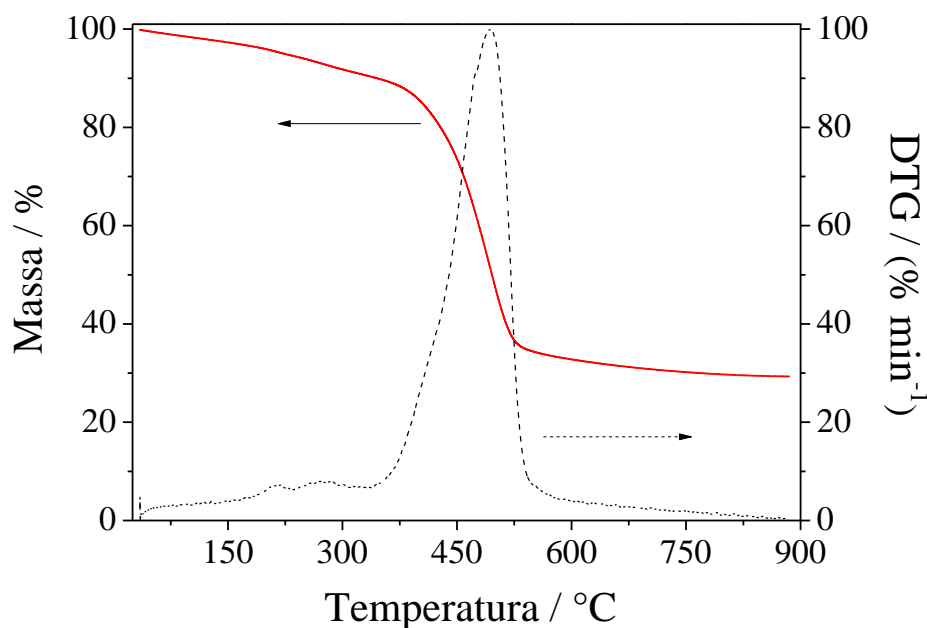
Fonte: Do autor.

Figura 23 - Curvas de TGA e DTG de PPC12.



Fonte: Do autor.

Figura 24 - Curvas de TGA e DTG de PPC11.



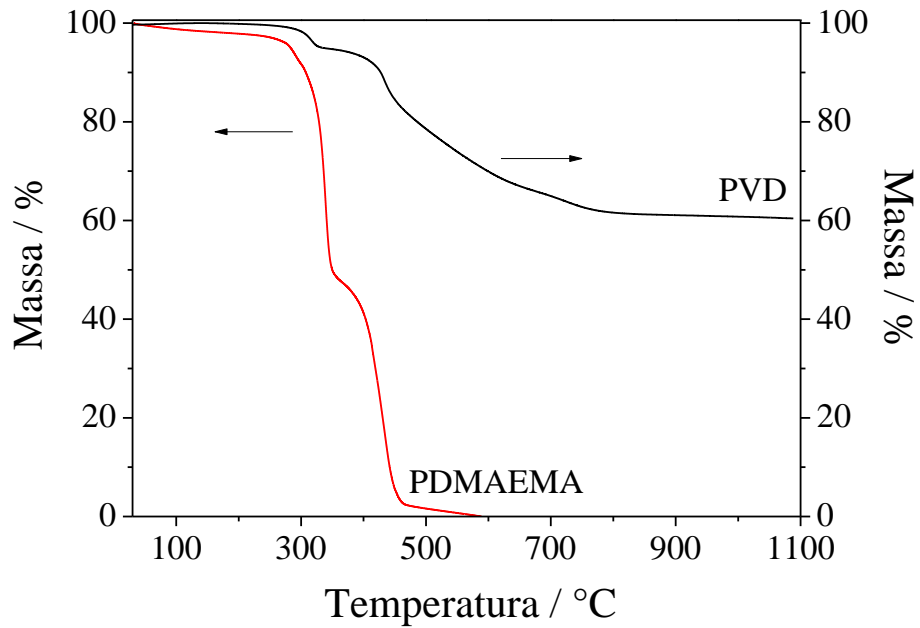
Fonte: Do autor.

Para o PPC11 (FIGURA 24), também ocorreu uma perda de massa inicial relacionado a eliminação de água, seguida de uma perda de massa que pode estar associada com a degradação do PDMAEMA e com a despolimerização das cadeias de PDMS, sendo observado um resíduo de 28 % (ZHENG et al., 2012). Como observado na região de 260 a 350 °C, esse resultado também sugere que uma baixa quantidade de PDMAEMA foi incorporada a semi-IPN PPC11.

As curvas termogravimétricas (TGA) e suas derivadas (DTG) de PDMAEMA e PVD são apresentadas nas Figuras 25 e 26, respectivamente.

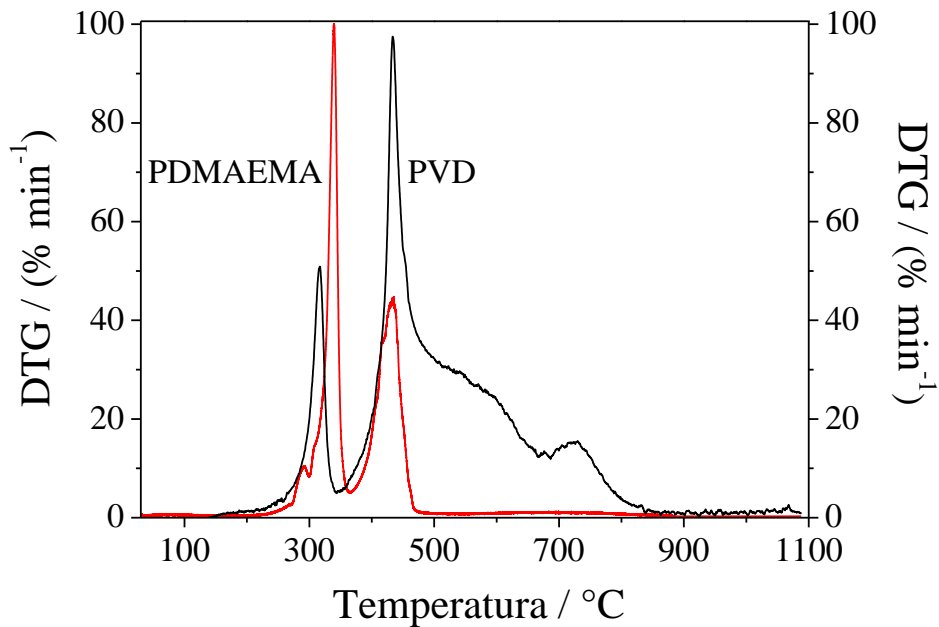
Na TGA de PDMAEMA, uma perda de massa de cerca de 50% foi observada entre 245 e 365 °C, seguido por outro evento entre 365 e 475 °C, até sua completa decomposição (PAL; GHOSH ROY; DE, 2014). A curva termogravimétrica do PVD não apresentou perda significativa de massa até 270 °C. Uma perda de massa de 5% em 350 °C pode ser associada a primeira etapa de degradação de PDMAEMA. Em seguida, outra perda de massa foi observada e pode ser associada com eventos simultâneos envolvendo a decomposição final de PDMAEMA e a despolimerização das cadeias de PDMS. Uma massa residual de 60% em 1100 °C foi observada, sugerindo um alto grau de reticulação (SILVA; FLORENZANO; PISSETTI, 2014). Com base nos valores da primeira perda de massa, estima-se que 10% do material é composto de DMAEMA.

Figura 25 - Curvas de TGA de PDMAEMA e PVD.



Fonte: Do autor.

Figura 26 - Curvas de DTG de PDMAEMA e PVD.



Fonte: Do autor.

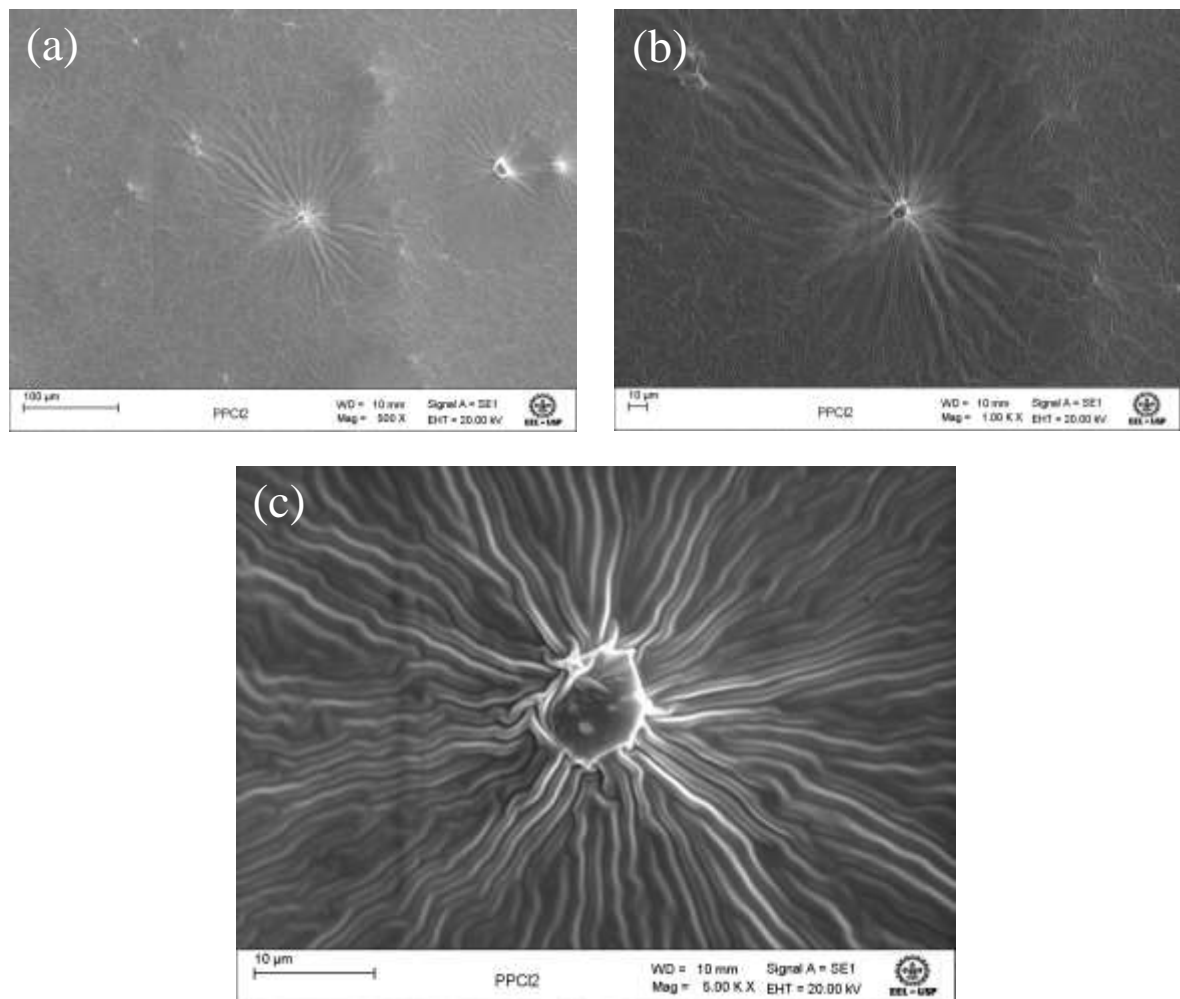
Comparando as curvas de DTG (FIGURA 26), pode ser observada que ambas apresentam um primeiro evento associado a primeira perda de massa de PDMAEMA numa faixa de temperatura bem próxima. A segunda perda de massa de PDMAEMA também é

observada para o material PVD, seguida de outros eventos, que, como relatados anteriormente, podem ser associados a despolimerização do PDMS. Estes resultados indicam a formação de uma rede de PDMS com a incorporação de DMAEMA, além de uma alta taxa de reticulação.

## 5.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

De acordo com a literatura, materiais de PDMS puros exibem uma superfície homogênea, densa e lisa, com uma morfologia não porosa (LI et al., 2013; NAEIMI et al., 2013). A Figura 27 apresenta micrografias da semi-IPN PPC12 em diferentes ampliações.

Figura 27 - Micrografias de MEV da superfície de PPC12 em diferentes ampliações.

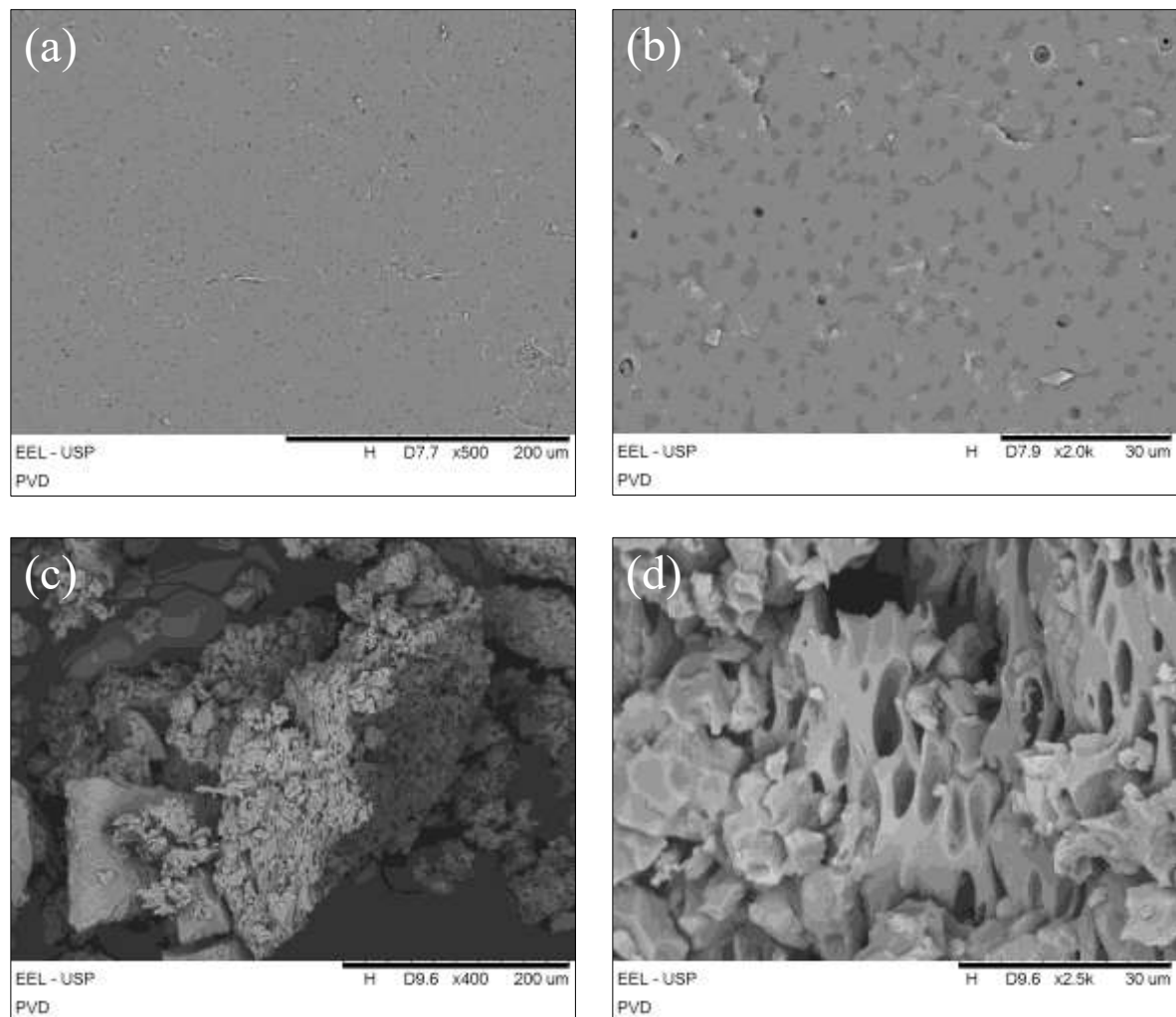


Fonte: Do autor.

A superfície do filme de PPC12 apresentou uma morfologia homogênea e um padrão ondulatório. Na Figura 27c pode ser observado um grânulo com morfologia diferente, indicando a formação de um nó silsesquioxano que alcança a superfície do material (CHEN; LIU; HUANG, 2012). Os resultados de Microscopia Eletrônica de Varredura para esta semi-IPN indicaram que as cadeias de PDMAEMA foram emaranhadas na rede do PDMS com uma elevada dispersão e foram mantidas as principais características do PDMS.

Micrografias de MEV, em diferentes ampliações, da superfície do filme de PVD e também deste material pulverizado são apresentadas na Figura 28.

Figura 28 - Micrografias de MEV de PVD em diferentes ampliações.



Fonte: Do autor.

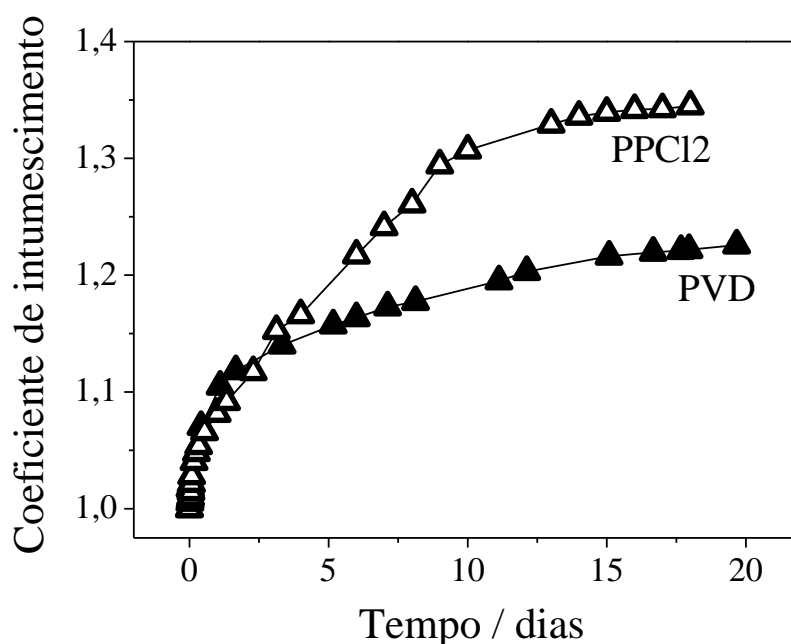
Legenda: (a), (b) superfície do filme.  
(c), (d) material pulverizado.

Nas Figuras 28a e 28b, pode ser observado que a superfície do filme de PVD apresenta um pequeno número de poros. No entanto, as micrografias do material pulverizado (FIGURAS 28c e 28d) mostram uma morfologia com um alto grau de porosidade. Esta formação de poros em PVD pode estar associada a presença de DMAEMA no interior da rede de PDMS modificada.

## 5.6 ENSAIOS DE INTUMESCIMENTO

O coeficiente de intumescimento calculado pela razão entre a massa da amostra intumescida no tempo  $t$  e a seca, para filmes de PPC12 e PVD em água, são apresentados na Figura 29.

Figura 29 - Coeficiente de intumescimento em água *versus* tempo para PPC12 e PVD.



Fonte: Do autor.

Para a semi-IPN PPC12, o ponto de equilíbrio foi observado com um coeficiente de intumescimento de 1,34 (ou 34 %) depois de 13 dias, enquanto para o PVD foi de 1,23 (ou 23 %) após 18 dias. Uma explicação sugerida para esse maior grau de intumescimento para a semi-IPN, é que este material apresentou menor grau de reticulação, como visto nos estudos de TGA,

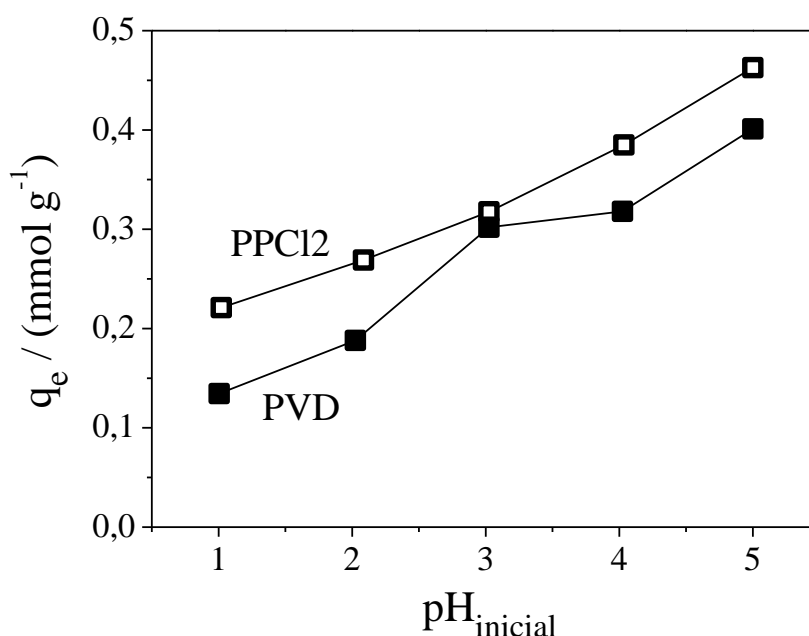
com um resíduo de 12 % em 900 °C, enquanto o PVD apresentou uma massa residual de 60% em 1100 °C. Isso considerando que um menor grau de reticulação levaria a um menor enrijecimento das cadeias, e uma maior expansão das mesmas.

Este tempo elevado para atingir o equilíbrio de intumescimento pode ser justificado devido à alta hidrofobicidade do PDMS, o que dificulta a difusão da água no filme, levando a um intumescimento mais lento (BODAS; KHAN-MALEK, 2007; HILLBORG; GEDDE, 1999). Ainda com base no comportamento de intumescimento, ambos os materiais parecem ter caráter anfifílico e apresentam potencial para serem usados em estudos em soluções aquosas, mesmo com o tempo sendo um fator limitante.

### 5.7 EFEITO DO PH NA ADSORÇÃO

O efeito do pH inicial sobre a capacidade de adsorção de íons cobre(II) dos materiais PPC12 e PVD são apresentados na Figura 30.

Figura 30 - Efeito do pH na adsorção de Cu(II) para PPC12 e PVD.



Fonte: Do autor.

Nota: Condições experimentais: 100 mg de adsorvente; 5 mmol L<sup>-1</sup> de adsorvato; 50 mL de solução; temperatura ambiente; tempo de contato de 36 h para PPC12 e 72 h para PVD; pH de 1,0–5,0.



O pH da solução afeta as cargas da superfície dos adsorventes. Assim, a superfície pode adquirir carga positiva ou negativa por protonação ou desprotonação, respectivamente. Este equilíbrio protonação / desprotonação é fortemente influenciado pelo pH da solução (KUMARI; PITTMAN; MOHAN, 2015), o qual também pode conduzir a uma mudança nas características da cinética e do equilíbrio do processo de adsorção (SRIVASTAVA; MALL; MISHRA, 2006).

Os experimentos foram realizados para investigar o efeito do pH sobre a adsorção de cobre(II) num intervalo de 1,0-5,0. Este estudo foi conduzido até pH 5 por causa da precipitação de hidróxido de cobre(II) acontecer em valores de pH mais elevados (KOMAROV, 1996; WU; JIA; LUAN, 2011).

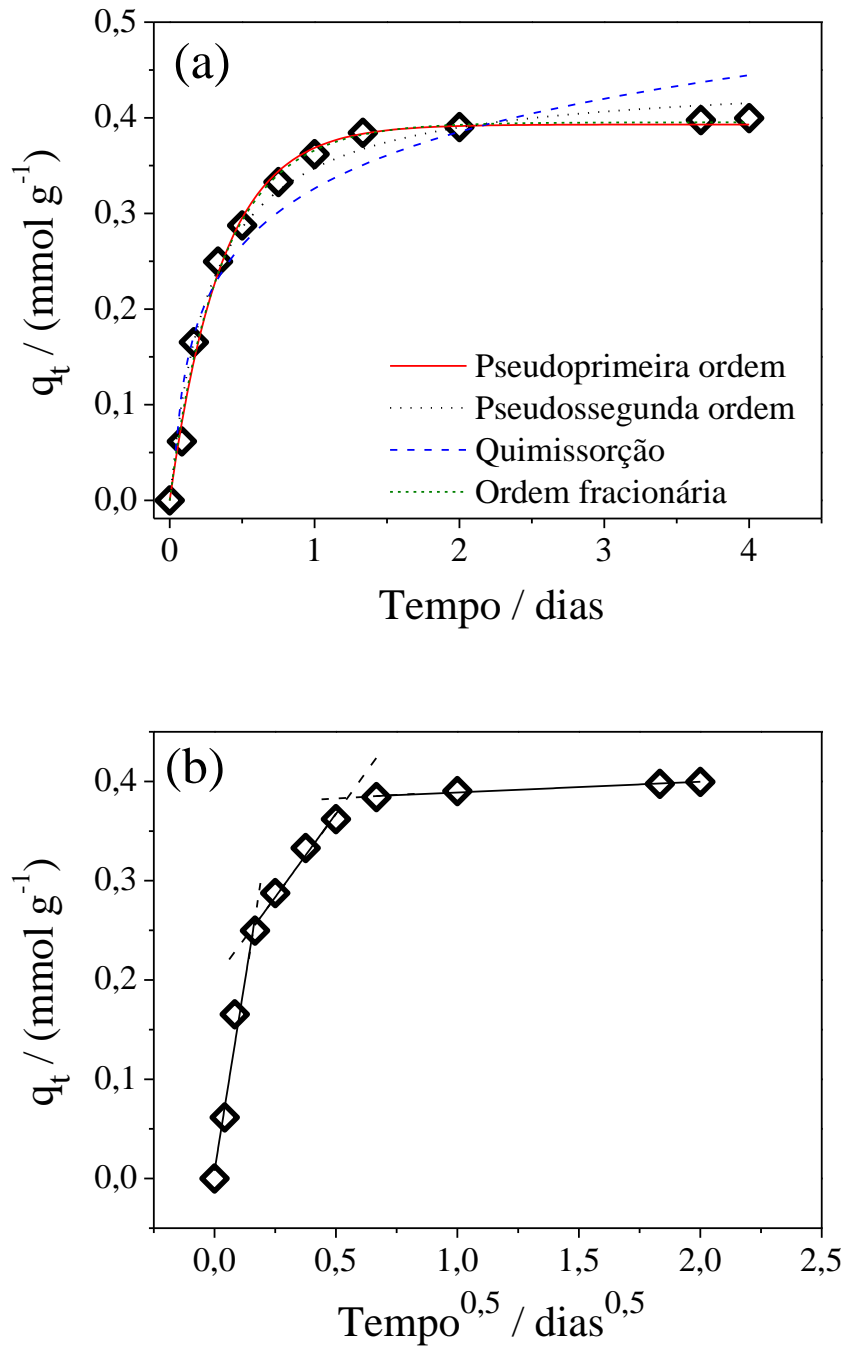
Em condições ácidas mais severas, poucos íons cobre(II) são adsorvidos devido à protonação dos grupos funcionais do DMAEMA, que por sua vez limita a capacidade da amostra em adsorver íons cobre(II). Para ambos os materiais, com o aumento do pH da solução, a quantidade adsorvida também se elevou, alcançando um máximo no pH = 5. Este efeito pode estar associado a menor protonação dos grupos funcionais à medida que o pH aumentou. Fenômenos semelhantes foram obtidos para a sorção de íons cobre(II) em carvão ativado funcionalizado com PDMAEMA (ZHU; YANG; ZHANG, 2009).

Portanto, as propriedades de adsorção de íons cobre(II) para os materiais estudados dependem fortemente do pH da solução, e o pH 5 foi selecionado como o valor ótimo para os experimentos seguintes.

## 5.8 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

As Figuras 31 e 32 apresentam os estudos cinéticos na adsorção de íons cobre(II) para os materiais PPCl2 e PVD.

Figura 31 - Cinética de adsorção de Cu(II) para PPC12.

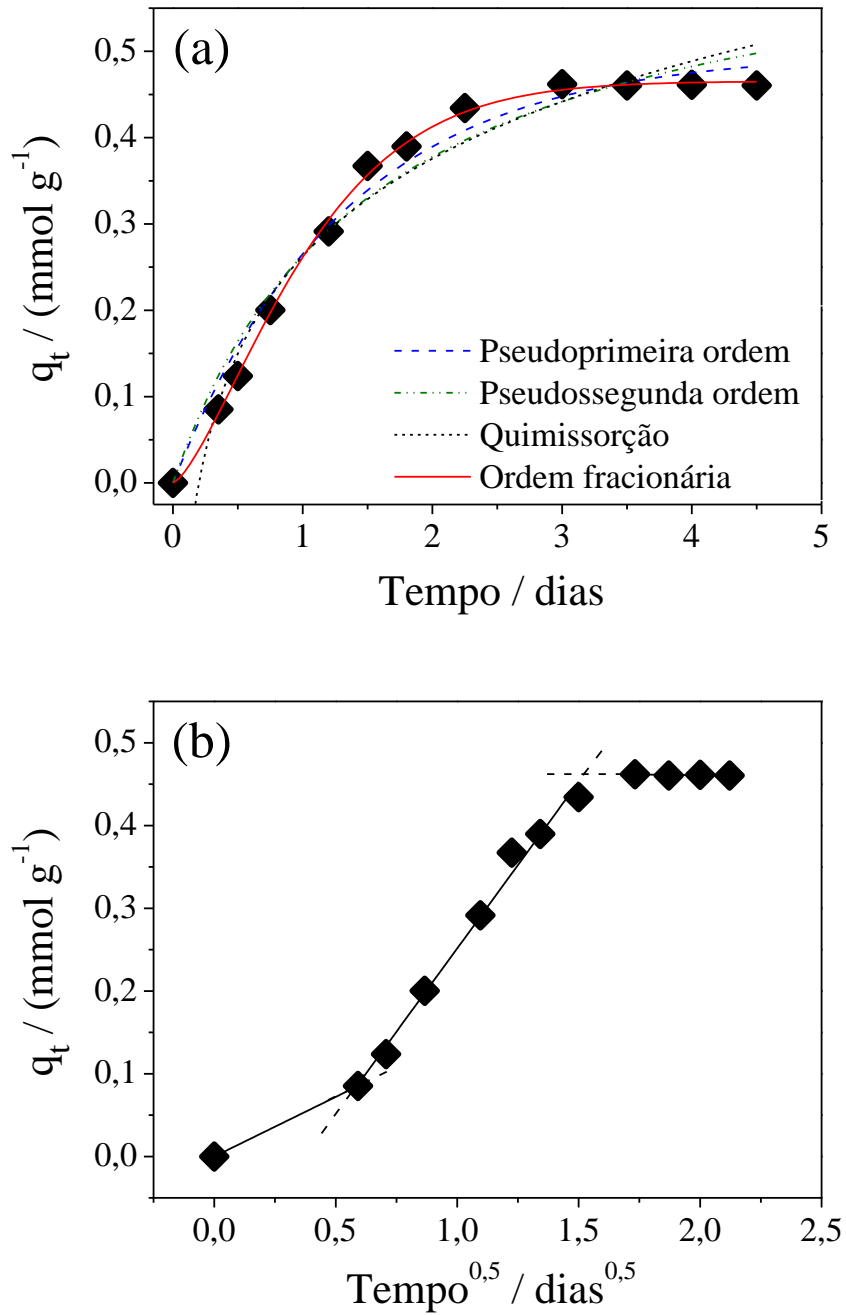


Fonte: Do autor.

Legenda: (a) os símbolos correspondem aos dados experimentais e as linhas a simulações de modelos cinéticos teóricos.  
 (b) difusão intrapartícula.

Nota: Condições experimentais: 100 mg de adsorvente; 5 mmol L<sup>-1</sup> de adsorvato; 50 mL de solução; temperatura ambiente; tempo de contato de 0–96 h; pH de 5,0).

Figura 32 - Cinética de adsorção de Cu(II) para PVD.



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) os símbolos correspondem aos dados experimentais e as linhas a simulações de modelos cinéticos teóricos.

(b) difusão intrapartícula.

Nota: Condições experimentais: 100 mg de adsorvente; 5 mmol L<sup>-1</sup> de adsorvato; 50 mL de solução; temperatura ambiente; tempo de contato de 0–108 h; pH de 5,0).

Para estudar a correlação adsorvente-adsorvato ao longo do tempo, modelos teóricos foram empregados usando o método de ajuste não linear. As simulações de modelos cinéticos para a adsorção de íons cobre(II) sobre o PPC12 e PVD são mostrados nas Figura 31a e 32a, respectivamente, juntamente com os dados experimentais. O tempo de contato necessário para obter o equilíbrio foi de 36 horas para PPC12 e 72 horas para PVD. Assim como sugerido no estudo do intumescimento em água, uma explicação possível para PPC12 ter atingido o equilíbrio num tempo menor deve estar relacionado ao menor grau de reticulação de suas cadeias, permitindo uma maior expansão das mesmas e consequente acessibilidade ao PDMAEMA em seu interior.

As Figuras 31b e 32b mostram a quantidade de metal adsorvido no tempo  $t$  por grama de material ( $q_t$ ) versus a raiz quadrada do tempo ( $Tempo^{0,5}$ ) para PPC12 e PVD, respectivamente. Este estudo foi utilizado para verificar a influência da resistência à transferência de massa na ligação do íon cobre ao adsorvente. A constante de difusão intrapartícula,  $k_{id}$  ( $\text{mmol g}^{-1} \text{h}^{-0,5}$ ), pode ser obtida a partir do coeficiente angular destes gráficos (CARDOSO et al., 2011a). Para ambos os materiais são observadas três etapas lineares. A primeira etapa é atribuída a uma fase de adsorção instantânea. Uma possível razão é a alta concentração de cobre inicial provoca alto transporte de massa após o início da adsorção. A segunda etapa pode ser atribuída a uma fase de absorção gradual onde a difusão intrapartícula é o passo limitante da velocidade. Por último, a terceira região pode ser atribuída a fase final de equilíbrio onde a difusão intrapartícula fica ainda mais lenta. Este comportamento pode ser relacionado a baixas concentrações de íons cobre(II) remanescentes nas soluções (MA et al., 2012; ROYER et al., 2009).

A Tabela 4 apresenta as fórmulas e os valores dos parâmetros dos estudos cinéticos na adsorção de íons cobre(II) para PPC12 e PVD.

Para PPC12, podem ser observados que os valores de  $q_e$  calculados a partir dos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e ordem fracionária foram 0,393, 0,432 e 0,395  $\text{mmol g}^{-1}$ , respectivamente. Os modelos que mais se aproximaram do  $q_e$  experimental (0,40  $\text{mmol g}^{-1}$ ) foram o de pseudoprimeira ordem e de ordem fracionária. No entanto, o de pseudoprimeira ordem apresentou o maior fator de determinação ( $R^2 = 0,9933$ ) e a menor função de erro ( $F_{error} = 0,0116$ ), sendo considerado o modelo que melhor descreve a cinética de adsorção. Este modelo cinético assume que a taxa de adsorção está relacionada com o número de sítios de adsorção não ocupadas (LI et al., 2015).

Tabela 4 - Parâmetros de cinética de adsorção de Cu(II) para PPC12 e PVD.

Modelos cinéticos	Parâmetros	PPC12	PVD
Pseudoprimeira ordem	$q_e$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0,393	0,499
	$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	2,78	0,758
	$R^2$	0,9933	0,9819
	$F_{error}$	0,0116	0,0228
Pseudossegrunda ordem	$q_e$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0,432	0,667
	$k_2$ (g mmol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	8,06	0,979
	$R^2$	0,9716	0,9666
	$F_{error}$	0,0195	0,0307
Quimissorção (Elovich)	$\alpha$ (mmol g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	3,88	0,816
	$\beta$ (g mmol <sup>-1</sup> )	11,7	6,13
	$R^2$	0,9418	0,9702
	$F_{error}$	0,0342	0,0290
Ordem fracionária (Avrami)	$q_e$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0,395	0,465
	$k_{AV}$ (h <sup>-1</sup> )	2,74	0,872
	$n_{AV}$	0,951	1,40
	$R^2$	0,9928	0,9983
	$F_{error}$	0,0134	0,00614
Difusão intrapartícula	$k_{id}$ (mmol g <sup>-1</sup> h <sup>-0,5</sup> )	0,337 <sup>(a)</sup>	0,403 <sup>(a)</sup>

Fonte: Do autor.

Nota: <sup>(a)</sup> Segunda etapa.

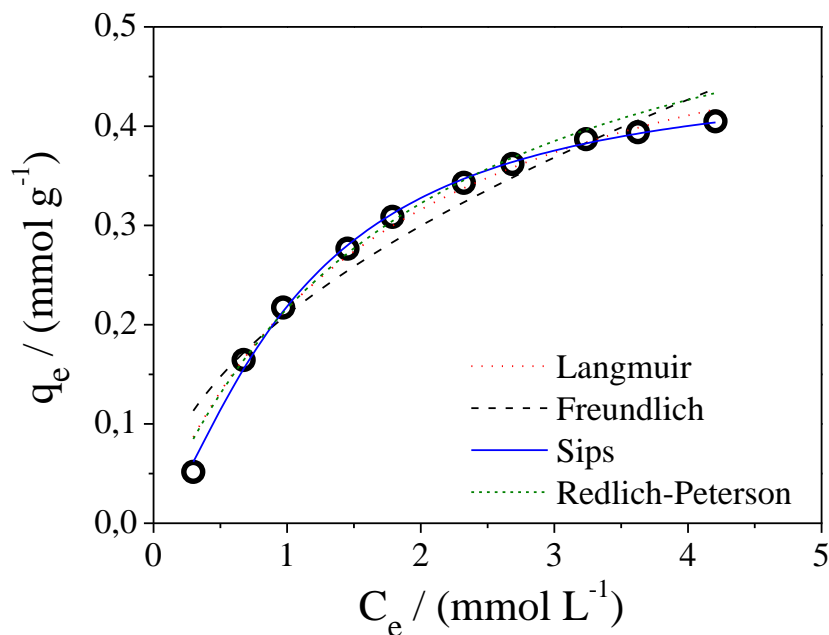
Já os valores de  $q_e$  calculados a partir dos mesmos modelos para PVD foram 0,499, 0,667 e 0,465 mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente. Ao fazer um comparativo com o  $q_e$  experimental (0,48 mmol g<sup>-1</sup>) também se observa que os modelos de pseudoprimeira ordem e ordem fracionária mais se aproximam. Contudo, foi o modelo cinético de ordem fracionária (Avrami) que apresentou a melhor correlação para este material, com o maior fator de determinação ( $R^2 = 0,9983$ ) e a menor função de erro ( $F_{error} = 0,00614$ ). O expoente de Avrami ( $n_{AV}$ ) é um número fracionário associado com as possíveis alterações no mecanismo de adsorção. Portanto, em vez de seguir apenas uma ordem cinética, o mecanismo de adsorção deste modelo segue ordens cinéticas múltiplas, que são alteradas durante o processo de adsorção (CARDOSO et al., 2011c).

## 5.9 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

As Figuras 33 e 34 apresentam as isotermas de adsorção de íons cobre(II) para PPCl2 e PVD, respectivamente, além de simulações obtidas com modelos de equilíbrio pela análise dos dados de adsorção experimentais.

Para ambos os materiais, foi observado um aumento da capacidade de adsorção com o aumento da concentração de íons cobre(II) até o equilíbrio ser atingido, onde a máxima adsorção observada foi de 0,40 e 0,48 mmol de íons cobre(II) por grama de PPCl2 e PVD, respectivamente. Esta maior capacidade de adsorção do material PVD deve estar associado a maior disponibilidade dos grupos funcionais oriundos do PDMAEMA na superfície, pois este material apresentou menor coeficiente de intumescimento (FIGURA 29), ou seja, menor acesso dos íons cobre(II) ao PDMAEMA no interior do material.

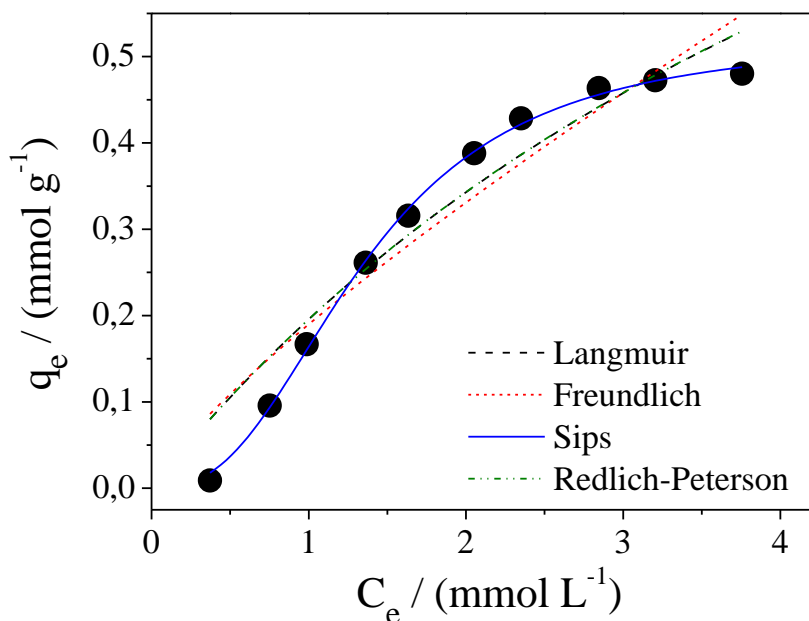
Figura 33 - Isoterma de adsorção de Cu(II) para PPCl2.



Fonte: Do autor.

Nota: Condições experimentais: 100 mg de adsorvente; 0,4–5 mmol L<sup>-1</sup> de adsorvato; 50 mL de solução; temperatura ambiente; tempo de contato de 36 h; pH de 5,0).

Figura 34 - Isoterma de adsorção de Cu(II) para PVD.



Fonte: Do autor.

Nota: Condições experimentais: 100 mg de adsorvente; 0,4–5 mmol L<sup>-1</sup> de adsorvato; 50 mL de solução; temperatura ambiente; tempo de contato de 72 h; pH de 5,0).

As fórmulas dos modelos de equilíbrio e os valores dos parâmetros de cada modelo para PPC12 e PVD, obtidos através do método de ajuste não linear, estão listados na Tabela 5.

Os maiores valores de coeficientes de correlação e os menores das funções de erro, para ambos os materiais, indicaram que a equação de Sips melhor se ajusta aos dados de equilíbrio experimentais, com  $R^2$  de 0,9972 e  $F_{error}$  de 0,0220 para PPC12 e com  $R^2$  de 0,9982 e  $F_{error}$  de 0,0302 para PVD. O modelo de Sips é uma combinação dos modelos de Langmuir e Freundlich. Em baixas concentrações de adsorvato, considera-se uma adsorção em multicamadas assim como o modelo de Freundlich; enquanto que a concentrações elevadas, prevê-se a existência de um ponto de saturação e uma capacidade de adsorção em monocamada característica do modelo de Langmuir (FOO; HAMEED, 2010).

Este resultado sugere um material heterogêneo, provavelmente devido às regiões com diferentes afinidades para com o solvente (água). Neste sentido, as cadeias hidrofóbicas de PDMS devem repelir os íons cobre(II) solvatados, dificultando o acesso aos sítios ativos presentes nas cadeias hidrofílicas de PDMAEMA.

Tabela 5 - Parâmetros de equilíbrio de adsorção de Cu(II) para PPC12 e PVD.

Modelos de equilíbrio	Parâmetros	PPC12	PVD
Langmuir	$q_s$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0,587	1,38
	$K_L$ (L mmol <sup>-1</sup> )	0,583	0,165
	$R^2$	0,9848	0,9318
	$F_{error}$	0,0281	0,0565
Freundlich	$K_F$ (mmol g <sup>-1</sup> ) (L mmol <sup>-1</sup> ) <sup>n</sup>	0,210	0,190
	$n_F$	1,96	1,25
	$R^2$	0,9349	0,9064
	$F_{error}$	0,0416	0,0648
Sips	$q_s$ (mmol g <sup>-1</sup> )	0,458	0,522
	$K_s$ (L mmol <sup>-1</sup> )	0,912	0,458
	$n_s$	0,685	0,386
	$R^2$	0,9972	0,9982
Redlich–Peterson	$F_{error}$	0,0220	0,0302
	$K_R$ (L g <sup>-1</sup> )	0,329	0,228
	$a_R$ (mmol L <sup>-1</sup> )	0,522	0,164
	$g$	1,00	1,00
	$R^2$	0,9735	0,9221
	$F_{error}$	0,0381	0,0605

Fonte: Do autor.

A Tabela 6 lista a capacidade adsorptiva de vários adsorventes funcionalizados com PDMAEMA empregados na remoção de Cu(II), em comparação com o presente trabalho.

Tabela 6 - Comparação da capacidade de adsorção de Cu(II) entre diferentes materiais.

Material	$q$ (mmol g <sup>-1</sup> )	Ref.
Celulose-g-PDMAEMA	5,25	(JIANG et al., 2013)
Hidrogel de PDMAEMA	5,06	(KAVAKH; YILMAZ; SEN, 2007)
Amido-g-PDMAEMA	2,12	(ZHANG; CHEN, 2002)
Carvão ativado/PDMAEMA	0,49	(ZHU; YANG; ZHANG, 2009)
SiO <sub>2</sub> /PDMAEMA	0,35	(GAO; CHEN; ZHANG, 2010)
Algodão-co-PDMAEMA	0,098	(WALY et al., 1998)
Gel de PDMAEMA	0,0063	(TOKUYAMA; ISHIHARA, 2010)
Semi-IPN PDMS/PDMAEMA (PPC12)	0,40	Este trabalho
PDMS-net-P(VTMS-co-DMAEMA) (PVD)	0,48	Este trabalho

Fonte: Do autor.

A eficiência na remoção de íons cobre(II) pode estar relacionada com a quantidade de PDMAEMA incorporada em cada material. Estes valores colocam a semi-IPN



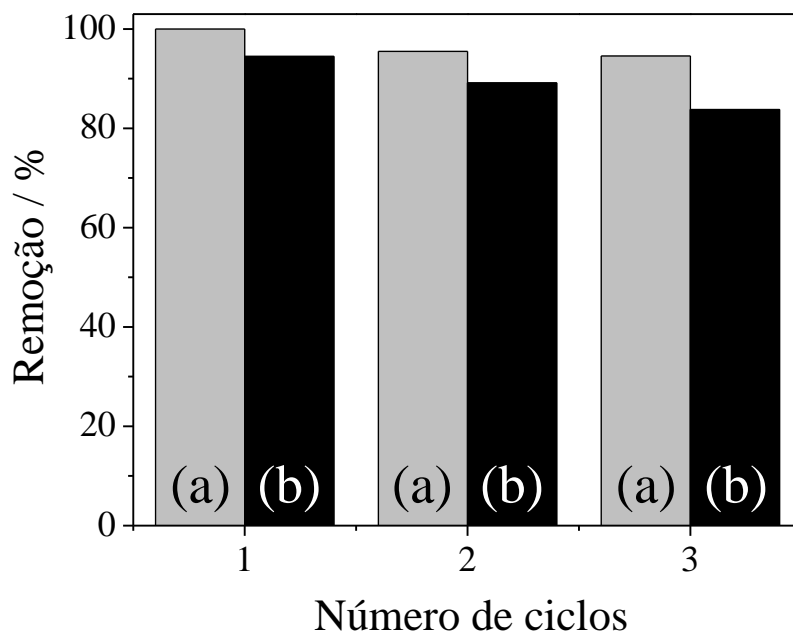
PDMS/PDMAEMA (PPCl2) e a rede polimérica PDMS-*net*-P(VTMS-*co*-DMAEMA) (PVD) como potenciais adsorventes na remoção de íons cobre(II) de soluções aquosas.

### 5.10 ESTUDOS DE DESSORÇÃO E REGENERAÇÃO

O estudo do efeito do pH na adsorção (FIGURA 30) demonstrou uma diminuição na capacidade de adsorção para ambos os materiais à medida que o pH diminui, sugerindo que estudos de dessorção são possíveis numa solução com pH < 2. Outros estudos semelhantes também relataram dessorção eficaz de metais adsorvidos em condições ácidas (EMIK, 2014; GE et al., 2012; HAO; MAN; HU, 2010).

A Figura 35 mostra três ciclos de adsorção-dessorção feitos para examinar a capacidade de reutilização dos adsorventes (PPCl2 e PVD) e de recuperação do metal.

Figura 35 - Estudos de regeneração de Cu(II) para PPCl2 e PVD.



Fonte: Do autor.

Legenda: (a) PPCl2.  
(b) PVD.

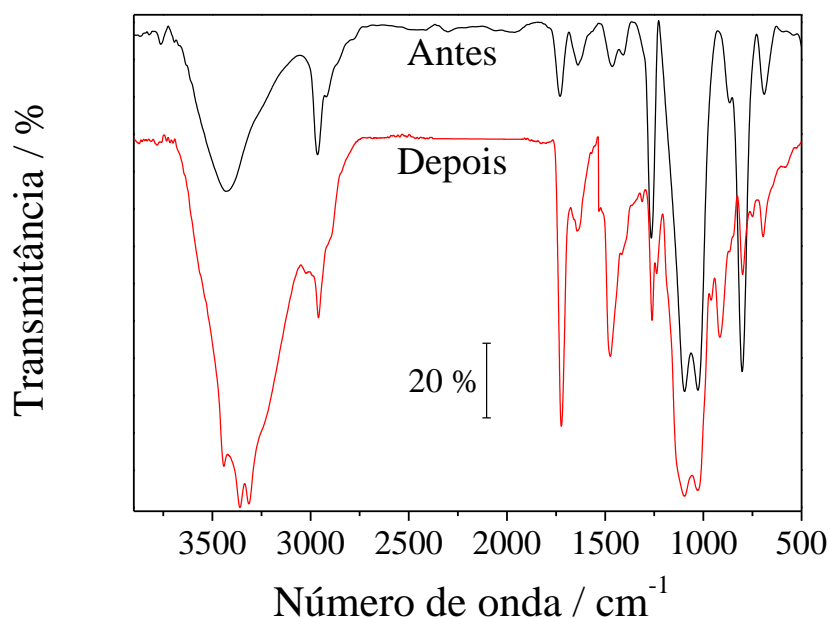
Nota: Condições experimentais: 100 mg de adsorvente carregado de íons Cu(II); 50 mL de solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>; temperatura ambiente; tempo de contato de 36 h para PPCl2 e 72 h para PVD).

O material PPC12 apresentou uma perda de cerca de 5 % da capacidade de adsorção quando comparado ao estado inicial, enquanto o material PVD apresentou uma redução de cerca de 15% após três ciclos. Esta reprodutibilidade indica que os adsorventes podem ser regenerados e utilizados novamente.

### 5.11 FIXAÇÃO DOS ÍONS COBRE(II) NA SUPERFÍCIE

A Figura 36 mostra espectros de FTIR-ATR antes e depois da adsorção de íons cobre(II) para PPC12. O aparecimento de bandas após a adsorção de íons cobre(II) a 3441, 3362 e 3316  $\text{cm}^{-1}$  (KO et al., 2013), além do surgimento de outra em 584  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento da ligação N–Cu (KANNAMBA; REDDY; APPARAO, 2010), sugerem a formação de um complexo entre o grupo amino e este metal. Ressalta-se que os grupos aminos podem formar tais complexos através do par de elétrons livres do átomo de nitrogênio (RIVAS; PEREIRA; MORENO-VILLOSLADA, 2003). Outra ocorrência observada é o deslocamento da banda em 1641  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento de  $\text{C}=\text{O}$ , indicando também alguma interferência neste grupo após a adsorção de íons cobre(II) (KANNAMBA; REDDY; APPARAO, 2010).

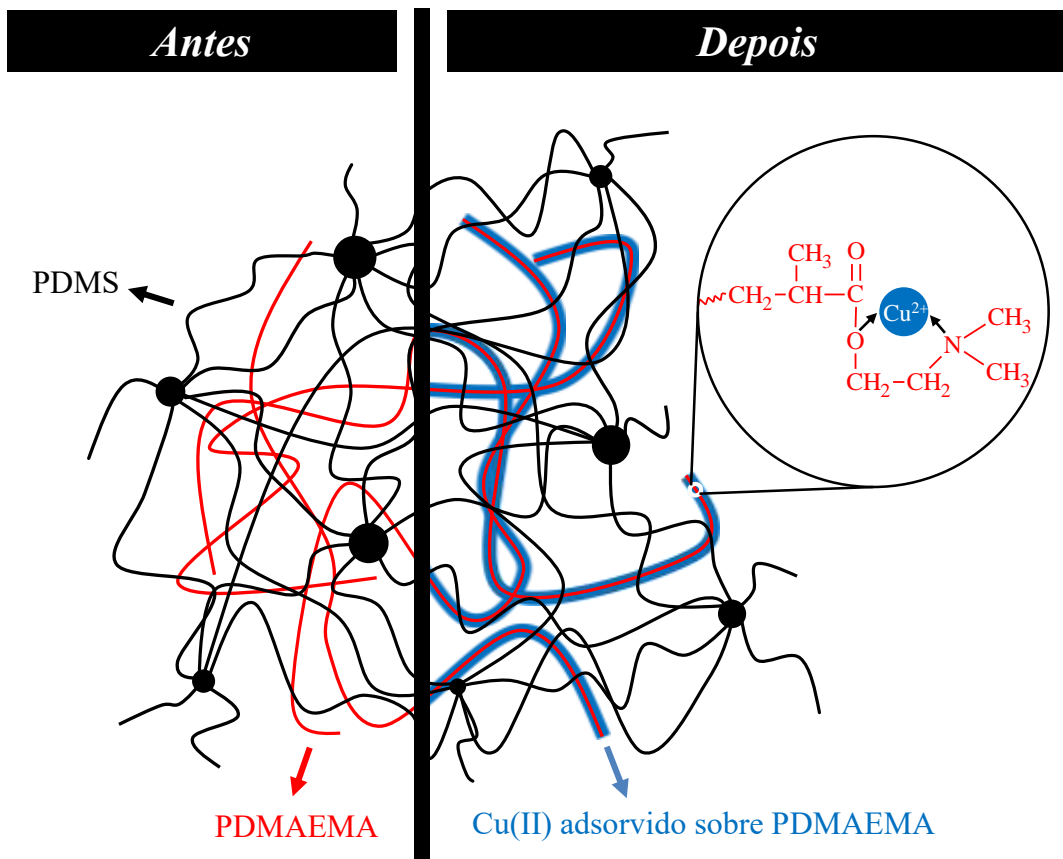
Figura 36 - Espectros de FTIR-ATR antes e depois da adsorção de Cu(II) para PPC12.



Fonte: Do autor.

Portanto, estes resultados mostram que a adsorção de íons cobre(II) ocorrem preferencialmente pelos grupos funcionais presentes no PDMAEMA, como por exemplo, através de interações eletrostáticas ou até mesmo pela formação de um complexo como descrito por Zhu e colaboradores (ZHU; YANG; ZHANG, 2009), e representado simplifcadamente na Figura 37.

Figura 37 - Representação esquemática antes e depois da adsorção de Cu(II) para PPC12.



Fonte: Adaptado de (ZHU; YANG; ZHANG, 2009).

Os mesmos tipos de interações entre DMAEMA e íons cobre(II) devem ser esperados para o material PDMS-*net*-P(VTMS-*co*-DMAEMA).

## 6 CONCLUSÃO

Duas rotas de síntese para obtenção de materiais adsorventes a base de poli(dimetilsiloxano) (PDMS) e metacrilato de 2-(dimetilamino)etila (DMAEMA) foram descritas. Uma delas relatou redes poliméricas semi-interpenetrantes (semi-IPNs) a base de cadeias lineares de PDMAEMA emaranhadas em redes de PDMS, usando (3-cloropropil)trimetoxissilano como agente reticulante. A outra rota descreve a síntese de uma rede polimérica híbrida a base de PDMS e um copolímero composto de viniltrimetoxissilano e DMAEMA. Ambos os materiais apresentaram potencial para adsorção de íons cobre(II) em água, alcançando a maior eficiência no pH 5. Os modelos de pseudoprimera ordem e de ordem fracionária foram os melhores daqueles estudados para descrever a cinética de adsorção na interação cobre-adsorvente para PPCl2 e PVD, respectivamente. As isotermas de equilíbrio foram bem descritas pelo modelo de Sips para ambos os materiais. Experimentos de regeneração também foram realizados e revelaram que estes adsorventes apresentam potencial para reutilização através de ciclos de adsorção-dessorção em meio ácido.

Os resultados do trabalho mostram que o PDMS apresenta versatilidade como componente inorgânico e o DMAEMA como precursor orgânico na preparação de novos materiais modificados quimicamente para adsorção de metais em sistemas aquosos.

## REFERÊNCIAS

- ABE, Y. et al. Preparation and properties of silicon-containing hybrid gels from vinyltrimethoxysilane. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 147–148, p. 47–51, 1992.
- BODAS, D.; KHAN-MALEK, C. Hydrophilization and hydrophobic recovery of PDMS by oxygen plasma and chemical treatment—An SEM investigation. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 123, n. 1, p. 368–373, 2007.
- BOZBAS, S. K.; AY, U.; KAYAN, A. Novel inorganic–organic hybrid polymers to remove heavy metals from aqueous solution. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 37-39, p. 7208–7215, 2013.
- CALVETE, T. et al. Application of carbon adsorbents prepared from the Brazilian pine-fruit-shell for the removal of Procion Red MX 3B from aqueous solution—Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 155, n. 3, p. 627–636, 2009.
- CAMINO, G.; LOMAKIN, S. M.; LAGEARD, M. Thermal polydimethylsiloxane degradation. Part 2. The degradation mechanisms. **Polymer**, v. 43, n. 7, p. 2011–2015, 2002.
- CARDOSO, N. et al. Application of aqai stalks as biosorbents for the removal of the dyes reactive Black 5 and Reactive Orange 16 from aqueous solution. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 56, p. 1857–1868, 2011a.
- CARDOSO, N. F. et al. Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution. **Journal of Environmental Management**, v. 92, n. 4, p. 1237–1247, 2011b.
- CARDOSO, N. F. et al. Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption. **Desalination**, v. 269, n. 1-3, p. 92–103, 2011c.
- CHAKRABARTY, T.; PRAKASH, S.; SHAHI, V. K. End group cross-linked 2-(dimethylamino) ethylmethacrylate based anion exchange membrane for electro dialysis. **Journal of Membrane Science**, v. 428, p. 86–94, 2013.
- CHEN, D.; LIU, Y.; HUANG, C. Synergistic effect between POSS and fumed silica on thermal stabilities and mechanical properties of room temperature vulcanized (RTV) silicone rubbers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 3, p. 308–315, 2012.

CHEN, S.-C. et al. Syntheses, Specific Interactions, and pH-Sensitive Micellization Behavior of Poly[vinylphenol-b-2-(dimethylamino)ethyl methacrylate] Diblock Copolymers. **Macromolecules**, v. 41, n. 22, p. 8865–8876, 2008.

CRINI, G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, v. 30, n. 1, p. 38–70, 2005.

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.

DABROWSKI A. Adsorption - From theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1-3, p. 135–224, 2001.

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.

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.

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.

ESTRADA-VILLEGAS, G. M.; MACOSSAY, J.; BUCIO, E.  $\gamma$ -Ray-induced grafting of DMAEMA and AAc onto PP by two step method. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 284, n. 1, p. 131–135, 2010.

FLORENZANO, F. H. Perspectivas atuais para a obtenção controlada de polímeros e sua caracterização. **Polímeros**, v. 18, p. 100–105, 2008.

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.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Chemical Physics**, v. 57, p. 385–471, 1906.

FRISTAK, V. et al. Utilization of biochar sorbents for Cd(2)(+), Zn(2)(+), and Cu(2)(+) ions

separation from aqueous solutions: comparative study. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 1, p. 4093, 2015.

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.

GAO, B.; CHEN, Y.; ZHANG, Z. Preparation of functional composite grafted particles PDMAEMA/SiO<sub>2</sub> and preliminarily study on functionality. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 1, p. 254–260, 2010.

GAO, C. et al. Physicochemical characterization and drug release properties of PDMAEMA/OSA Semi-IPN hydrogels with microporous structure. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 23, n. 3, p. 389–397, 2012.

GE, F. et al. Effective removal of heavy metal ions Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> from aqueous solution by polymer-modified magnetic nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 211–212, p. 366–372, abr. 2012.

GE, Y. et al. Sulfonated multi-walled carbon nanotubes for the removal of copper (II) from aqueous solutions. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 1765–1771, 2014.

GHAZNAVI, F.; FATEMI, S.; JODA, M. CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> phase equilibria on modified multi-walled carbon nanotubes using Gibbs excess energy models based on vacancy solution theory. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 90, n. 3, p. 769–776, 2012.

HAO, Y. M.; MAN, C.; HU, Z. B. Effective removal of Cu (II) ions from aqueous solution by amino-functionalized magnetic nanoparticles. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, n. 1–3, p. 392–399, 2010.

HERNÁNDEZ-MARTÍNEZ, A. R.; BUCIO, E. Radiation-induced grafting of stimuli-responsive binary monomers: PDMAEMA/PEGMEMA onto PP films. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 283, n. 3, p. 559–563, 2010.

HILLBORG, H.; GEDDE, U. W. Hydrophobicity changes in silicone rubbers. **Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on**, v. 6, n. 5, p. 703–717, 1999.

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

HOARE, T. R.; KOHANE, D. S. Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges. **Polymer**, v. 49, n. 8, p. 1993–2007, 2008.

HOFFMANN, F. et al. Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 20, p. 3216–3251, 2006.

HOMRIGHAUSEN, C. L.; KELLER, T. M. High-temperature elastomers from silarylene-siloxane-diacetylene linear polymers. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 40, n. 1, p. 88–94, 2002.

HUYNH, H. T.; TANAKA, M. Removal of Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn from an Aqueous Nitrate Medium with Bis(2-ethylhexyl)phosphoric Acid Impregnated Kapok Fiber. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 17, p. 4050–4054, 2003.

JAEGER, R. DE; GLERIA, M. **Inorganic Polymers**. Nova Science, 2007. cap. 2, p. 61-161.

JIANG, M. et al. Poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) modification of a regenerated cellulose membrane using ATRP method for copper(II) ion removal. **RSC Advances**, v. 3, n. 43, p. 20625, 2013.

JIANG, Y.; PANG, H.; LIAO, B. Removal of copper(II) ions from aqueous solution by modified bagasse. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 1, p. 1–9, 2009.

KAMPALANONWAT, P.; SUPAPHOL, P. Preparation of Hydrolyzed Electrospun Polyacrylonitrile Fiber Mats as Chelating Substrates: A Case Study on Copper(II) Ions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 50, n. 21, p. 11912–11921, 2011.

KANNAMBA, B.; REDDY, K. L.; APPARAO, B. V. Removal of Cu(II) from aqueous solutions using chemically modified chitosan. **Journal of Hazardous Materials**, v. 175, n. 1–3, p. 939–948, 2010.

KAVAKH, P. A.; YILMAZ, Z.; SEN, M. Investigation of heavy metal ion adsorption characteristics of poly(N,N dimethylamino ethylmethacrylate) hydrogels. **Separation Science and Technology**, v. 42, n. 6, p. 1245–1254, 2007.

KO, Y. G. et al. Cu<sup>2+</sup> sequestration by amine-functionalized silica nanotubes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 260, p. 489–497, 2013.

KOMAROV, V. S. **Studies in Surface Science and Catalysis**. Elsevier, 1996. cap. 1.3, p. 57–



91.

KUMAR, K. V. Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 3, p. 1538–1544, 2006.

KUMAR, K. V.; PORKODI, K.; ROCHA, F. Comparison of various error functions in predicting the optimum isotherm by linear and non-linear regression analysis for the sorption of basic red 9 by activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, n. 1, p. 158–165, 2008a.

KUMAR, K. V.; PORKODI, K.; ROCHA, F. Isotherms and thermodynamics by linear and non-linear regression analysis for the sorption of methylene blue onto activated carbon: Comparison of various error functions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 151, n. 2–3, p. 794–804, 2008b.

KUMARI, M.; PITTMAN, C. U.; MOHAN, D. Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water using mesoporous magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanospheres. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 442, p. 120–132, 2015.

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

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.

LARRAZA, I. et al. Hybrid materials: Magnetite-Polyethylenimine-Montmorillonite, as magnetic adsorbents for Cr(VI) water treatment. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 385, n. 1, p. 24–33, 2012.

LEWICKI, J. P.; LIGGAT, J. J.; PATEL, M. The thermal degradation behaviour of polydimethylsiloxane/montmorillonite nanocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 9, p. 1548–1557, 2009.

LI, S. et al. Preparation of PDMS membrane using water as solvent for pervaporation separation of butanol-water mixture. **Green Chemistry**, v. 15, n. 8, p. 2180–2190, 2013.

LI, X. et al. Preparation, characterization, and application of mesoporous silica-grafted graphene oxide for highly selective lead adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 273, p. 630–637, 2015.

LIM, M. et al. Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)/vinyltrimethoxysilane (PVA/VTMS) hybrid films with enhanced thermal stability and oxygen barrier properties. **Macromolecular Research**, v. 22, n. 10, p. 1096–1103, 2014.

LYUBCHIK, S. et al. **Thermodynamics - Interaction Studies - Solids, Liquids and Gases**. InTech, 2011. cap. 4, p. 95-122.

MA, X. et al. Adsorption of heavy metal ions using hierarchical CaCO<sub>3</sub>-maltose meso/macroporous hybrid materials: Adsorption isotherms and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 209–210, p. 467–477, 2012.

MARK, J. E. Overview of siloxane polymers. **American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry**, v. 39, n. 1, p. 437–438, 1998.

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

MARK, J. E.; HARRY R. ALLCOCK; WEST, R. **Inorganic Polymers**. 2. ed. Oxford University Press, 2005. cap. 4, p. 154-189.

MCCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5. ed. McGraw-Hill, 1993. cap. 25, p. 810-837.

NAEIMI, M. et al. Novel PDMS-based membranes: Sodium chloride and glucose permeability. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 5, p. 3940–3947, 2013.

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

NEGHLANI, P. K.; RAFIZADEH, M.; TAROMI, F. A. Preparation of aminated-polyacrylonitrile nanofiber membranes for the adsorption of metal ions: comparison with microfibers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 182–189, 2011.

PAL, S.; GHOSH ROY, S.; DE, P. Synthesis via RAFT polymerization of thermo- and pH-responsive random copolymers containing cholic acid moieties and their self-assembly in water. **Polymer Chemistry**, v. 5, p. 1275, 2014.

PANDEY, S.; MISHRA, S. B. Sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials: synthesis,

characterizations and applications. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 59, n. 1, p. 73–94, 2011.

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

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

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.

RAO, H.-X.; LIU, F.-N.; ZHANG, Z.-Y. Preparation and oxygen/nitrogen permeability of PDMS crosslinked membrane and PDMS/tetraethoxysilicone hybrid membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 303, n. 1–2, p. 132–139, 2007.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 6, p. 1024, 1959.

RIVAS, L. B.; PEREIRA, E. D.; MORENO-VILLOSLADA, I. Water-soluble polymer – metal ion interactions. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 173–208, 2003.

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

SAMIEY, B.; CHENG, C. H.; WU, J. N. 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.

SILVA, F. A. B.; FLORENZANO, F. H.; PISSETTI, F. L. Synthesis and characterization of semi-interpenetrating polymer network based on poly(dimethylsiloxane) and poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate]. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 72, n. 2, p. 227–232, 2014.

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.

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 16, p. 490–495, 1948.

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, p. 257–267, 2006.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. The most important methods for the characterization of porosity of styrene-divinylbenzene based resins. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808, 2001.

TOKUYAMA, H.; ISHIHARA, N. Temperature-swing adsorption of precious metal ions onto poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) gel. **Reactive and Functional Polymers**, v. 70, n. 9, p. 610–615, 2010.

TORRES, J. D.; FARIA, E. A.; PRADO, A. G. Thermodynamic studies of the interaction at the solid/liquid interface between metal ions and cellulose modified with ethylenediamine. **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, n. 1–3, p. 239–243, 2006.

WALY, A. et al. Synthesis and characterization of cellulose ion exchanger. II. Pilot scale and utilization in dye heavy metal removal. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 68, n. 13, p. 2151–2157, 1998.

WAN IBRAHIM, W. A. et al. Preparation and characterization of a new sol–gel hybrid based tetraethoxysilane-polydimethylsiloxane as a stir bar extraction sorbent materials. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 58, n. 3, p. 602–611, 2011.

WEBER, W.; MORRIS, J. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of the Sanitary Engineering Division - American Society of Civil Engineers**, v. 89, n. 17, p. 31–60, 1963.

WORK, W. J. et al. Definition of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials. **Pure and Applied Chemistry**, v. 76, n. 11, p. 1985–2007, 2004.

WU, A.; JIA, J.; LUAN, S. Amphiphilic PMMA/PEI core–shell nanoparticles as polymeric adsorbents to remove heavy metal pollutants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 384, n. 1–3, p. 180–185, 2011.

YONG, S. K. et al. Synthesis and Characterization of Thiolated Chitosan Beads for Removal of Cu(II) and Cd(II) from Wastewater. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 224, n. 12, 2013.

YOUNG, S. K. Sol-Gel Science for Ceramic Materials. **Material Matters**, v. 1, n. 3, p. 8, 2006.

ZHANG, L. M.; CHEN, D. Q. An investigation of adsorption of lead(II) and copper(II) ions by water-insoluble starch graft copolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 205, n. 3, p. 231–236, 2002.

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.

ZHANG, Y. et al. Removal of Copper ( $\text{Cu}^{2+}$ ) from Water Using Novel Hybrid Adsorbents: Kinetics and Isotherms. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 58, n. 5, p. 1141–1150, 2013.

ZHENG, P.; MCCARTHY, T. J. Rediscovering silicones: molecularly smooth, low surface energy, unfilled, UV/vis-transparent, extremely cross-linked, thermally stable, hard, elastic PDMS. **Langmuir**, v. 26, n. 24, p. 18585–18590, 2010.

ZHENG, Y. et al. Synthesis, characterization, and thermal properties of new polysiloxanes containing 1,3-bis(silyl)-2,4-dimethyl-2,4-diphenylcyclodisilazane. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 11, p. 2449–2459, 2012.

ZHU, S.; YANG, N.; ZHANG, D. Poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate) modification of activated carbon for copper ions removal. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, n. 2–3, p. 784–789, 2009.

**APÊNDICE A - Currículo de Fábio Antônio Belinelli Silva em abril de 2016**

Endereço para acessar o currículo atualizado: <http://lattes.cnpq.br/5920841060592650>

**Formação acadêmica/titulação**

- 2012 - 2016**      Doutorado em Química  
Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL/MG, Alfenas, Brasil  
Título: Síntese e caracterização de redes poliméricas a base de poli(dimetilsiloxano) e metacrilato de 2-(dimetilamino)etila para adsorção de íons cobre(II) de soluções aquosas  
Orientador: Fábio Luiz Pissetti  
Bolsista da: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)
- 2010 - 2012**      Mestrado em Química  
Universidade Federal de Alfenas, UNIFAL/MG, Alfenas, Brasil  
Título: Redes poliméricas de poli(dimetilssiloxano) funcionalizadas com grupo tiol ou sulfônico para adsorção de íons cádmio em solução etanólica  
Orientador: Fabio Luiz Pissetti  
Bolsista da: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)
- 2005 - 2007**      Graduação em Química  
ASMEC - Sociedade Sul Mineira de Educação e Cultura, ASMEC, Brasil  
Título: A importância do Biodiesel como fonte alternativa de energia renovável  
Orientadora: Fabiana Andrade Moreira  
Bolsista do: Programa Universidade para Todos (ProUni)

### **Artigos completos publicados em periódicos**

1. **SILVA, F. A. B.**; CHAGAS-SILVA, F. A.; FLORENZANO, F. H.; PISSETTI, F. L. Poly(dimethylsiloxane) and Poly[vinyltrimethoxysilane-*co*-2-(dimethylamino) ethyl methacrylate] Based Cross-Linked Organic-Inorganic Hybrid Adsorbent for Copper(II) Removal from Aqueous Solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2016.
2. PISSETTI, F. L., ARAÚJO, P. L., **SILVA, F. A. B.**, POIRIER, G. Y. Synthesis of Poly(Dimethylsiloxane) Networks Functionalized with Imidazole or Benzimidazole for Copper(II) Removal from Water. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.26, p.266–272, 2015.
3. **SILVA, F. A. B.**, FLORENZANO, F. H., PISSETTI, F. L. Synthesis and characterization of semi-interpenetrating polymer network based on poly(dimethylsiloxane) and poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate]. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.72, p.227–232, 2014.
4. **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.

### **Trabalhos apresentados em anais de eventos (resumo)**

1. **SILVA, F. A. B.**; CHAGAS-SILVA, F. A.; FLORENZANO, F. H.; PISSETTI, F. L. Kinetic and equilibrium for removal of copper(II) from aqueous solutions by organic-inorganic hybrid material based on poly(dimethylsiloxane) and poly[vinyltrimethoxysilane-*co*-2-(dimethylamino)ethyl methacrylate]. **XIV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat)**, 2015, Rio de Janeiro-RJ.
2. **SILVA, F. A. B.**; BERTIN, K. B.; FLORENZANO, F. H.; PISSETTI, F. L. Kinetic study

and pH effect for adsorption of copper(II) by semi-interpenetrating polymer network based on poly(dimethylsiloxane) and poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate]. **XIV Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat)**, 2015, Rio de Janeiro-RJ.

3. **SILVA, F. A. B.**; BERTIN, K. B.; FLORENZANO, F. H.; PISSETTI, F. L.; CHAGAS-SILVA, F. A. Adsorção de cobre(II), em meio aquoso, por rede polimérica a base de poli(dimetilsiloxano), viniltrimetoxissilano e 2-(dimetilamino)etil metacrilato. **XXVIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – Minas Gerais (ERSBQ-MG)**, 2014, Poços de Caldas/MG.

4. TIRONI, L. S.; BONESIO, M. R.; **SILVA, F. A. B.**; PISSETTI, F. L. Estudo comparativo da adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  em meio aquoso por uma rede de sílica funcionalizado com grupo amino na forma de pó e de filme. **XXVIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – Minas Gerais (ERSBQ-MG)**, 2014, Poços de Caldas/MG.

5. **SILVA, F. A. B.**; BERTIN, K. B.; CHAGAS-SILVA, F. A.; FLORENZANO, F. H.; PISSETTI, F. L. Preparação de rede polimérica a base de poli(dimetilsiloxano), viniltrimetoxissilano e 2-(dimetilamino)etil metacrilato. **37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)**, 2014, Natal-RN.

6. TIRONI, L. S.; BONESIO, M. R.; **SILVA, F. A. B.**; PISSETTI, F. L. Adsorção de Cu(II) em água por filme de poli(dimetilsiloxano) funcionalizado com grupo amino. **XXVII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – Minas Gerais (ERSBQ-MG)**, 2013, São João del-Rei-MG.

7. **SILVA, F. A. B.**; PISSETTI, F. L.; FLORENZANO, F. H. Semi-interpenetrating polymer network based on poly(dimethylsiloxane) (PDMS) and poly(dimethylaminoethyl methacrylate) (PDMAEMA). **XII Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat)**, 2013, Campos do Jordão-SP.

8. BONESIO, M. R.; **SILVA, F. A. B.**; SOUZA, G. E.; TIRONI, L. S.; SILVA, R. P. D.; PISSETTI, F. L. Adsorção de cobre sobre rede polimérica de sílica funcionalizada com o grupo amino. **XXVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – Minas**



**Gerais (ERSBQ-MG)**, 2012, Ouro Preto-MG.

9. **SILVA, F. A. B.**; PISSETTI, F. L. Adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  por redes de poli(dimetilsiloxano) tiol-funcionalizadas. **IV Jornada Científica da Universidade Federal de Alfenas-MG**, 2011, Alfenas-MG.

10. **SILVA, F. A. B.**; PISSETTI, F. L.; YOSHIDA, I. V. P.; GUSHIKEM, Y. Adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  por uma rede de poli(dimetilsiloxano) funcionalizada com tiol. **XXV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – Minas Gerais (ERSBQ-MG)**, 2011, Lavras-MG.

11. **SILVA, F. A. B.**; PISSETTI, F. L.; YOSHIDA, I. V. P.; GUSHIKEM, Y. Characterization of Thiol-Functionalized Poly(dimethylsiloxane) Networks. **X Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat)**, 2011, Gramado-RS.

12. BONESIO, M. R.; SILVA, R. P. D.; SOUZA, G. E.; **SILVA, F. A. B.**; PISSETTI, F. L. Estudo termogravimétrico de rede polimérica a base de poli(dimetilsiloxano), funcionalizada com o grupo amino. **IV Jornada Científica da Universidade Federal de Alfenas-MG**, 2011, Alfenas-MG.

13. **SILVA, F. A. B.**; BONESIO, M. R.; SILVA, R. P. D.; SOUZA, G. E.; PISSETTI, F. L. Preparation and thermogravimetry of an aminofunctionalized poly(dimethylsiloxane) network. **X Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat)**, 2011, Gramado-RS.

14. ARAUJO, P. L.; PISSETTI, F. L.; **SILVA, F. A. B.**; GALERANI, F. S.; POIRIER, G. Y.; YOSHIDA, I. V. P.; GUSHIKEM, Y. Estudo da adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  por uma rede polimérica preparada a partir do poli(dimetilsiloxano), funcionalizada com benzimidazol. **XXV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – Minas Gerais (ERSBQ-MG)**, 2010, Viçosa-MG.

15. ARAUJO, P. L.; PISSETTI, F. L.; **SILVA, F. A. B.**; GALERANI, F. S.; POIRIER, G. Y.; YOSHIDA, I. V. P.; GUSHIKEM, Y. Estudo da adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  por uma rede polimérica preparada a partir do poli(dimetilsiloxano), funcionalizada com benzimidazol. **III Jornada**

Científica da Universidade Federal de Alfenas-MG, 2010, Alfenas-MG.

16. **SILVA, F. A. B.**; PISSETTI, F. L. Estudo termogravimétrico de redes poliméricas preparadas a partir do poli(dimetilsiloxano) modificadas com o grupo tiol. **XXV Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química – Minas Gerais (ERSBQ-MG)**, 2010, Viçosa-MG.

17. **SILVA, F. A. B.**; PISSETTI, F. L. Preparação de redes modificadas de poli(dimetilsiloxano) com o grupo tiol: estudo termogravimétrico. **III Jornada Científica da Universidade Federal de Alfenas-MG**, 2010, Alfenas-MG.

#### **Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo expandido)**

1. FARIA, H. D., CHAGAS-SILVA, F. A., NUNES, W. A. C., **SILVA, F. A. B.**, FLORENZANO, F. H. Derivados de ácido polimetacrílico otimizados quanto ao efeito na viscosidade de soluções aquosas. **54º Congresso Brasileiro de Química (CBQ)**, 2014, Natal-RN.

2. NUNES, W. A. C., FARIA, H. D., QUADROS, N. I., **SILVA, F. A. B.**, FLORENZANO, F. H. Remoção de cobre(II) por ácido polimetacrílico isolado por membrana de diálise. **12º Congresso Brasileiro de Polímeros (CBPol)**, 2013, Florianópolis-SC.

#### **Atuação profissional**

##### **1. Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL/MG**

**09/2012 - 03/2014** Vínculo: Regente de aulas, Enquadramento funcional: Professor Temporário de Química, Carga horária: 40 horas semanais, Aulas ministradas em disciplinas de: Química Geral Experimental para cursos

presenciais; e Química I, II e XII e TCC II para curso de Química-Licenciatura a Distância.

**08/2010 - 11/2010** Estágio docente, Disciplina: Química Inorgânica Experimental II, Curso: Química Bacharelado, Supervisor: Prof. Fábio L. Pissetti, Carga horária total: 60 horas

## **2. E. E. Dr. Napoleão Salles – EENS**

**04/2016 - Atual** Vínculo: Servidor público, Enquadramento funcional: Professor Efetivo de Química, Carga horária: 16 horas semanais

## **3. E. E. Dr. Ernane Vilela Lima – EEEVL**

**01/2010 - 01/2010** Vínculo: Regente de aulas, Enquadramento funcional: Professor Designado de Química, Carga horária: 9 horas semanais

**08/2009 - 10/2009** Vínculo: Regente de aulas, Enquadramento funcional: Professor Designado de Química, Carga horária: 9 horas semanais

## **4. E. E. Francisco Ribeiro da Fonseca - EEFRF**

**10/2007 - 11/2007** Vínculo: Regente de aulas, Enquadramento funcional: Professor Designado de Química, Carga horária: 18 horas semanais

## **5. E. E. Júlio Brandão – EEJB**

**03/2007 - 10/2007** Vínculo: Regente de aulas, Enquadramento funcional: Professor Designado de Física, Carga horária: 3 horas semanais