

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS – UNIFAL – MG**

**LUANA APARECIDA DOS REIS GIUSTO**

**ESPONJA DE POLI(DIMETILSILOXANO) FUNCIONALIZADA COM GRUPO  
AMINO PARA ADSORÇÃO DE METAIS EM MEIO AQUOSO**

**Alfenas/MG**

**2019**

**LUANA APARECIDA DOS REIS GIUSTO**

**ESPONJA DE POLI(DIMETILSILOXANO) FUNCIONALIZADA COM GRUPO  
AMINO PARA ADSORÇÃO DE METAIS EM MEIO AQUOSO**

Trabalho apresentado como parte dos requisitos para  
obtenção do título de Doutor em Química pela  
Universidade Federal de Alfenas. Área de  
concentração: Química Inorgânica.  
Orientador: Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti

**Alfenas/MG**

**2019**

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

G538e Giusto, Luana Aparecida dos Reis.  
Esponja de poli(dimetilsiloxano) funcionalizada com grupo amino para adsorção de metais em meio aquoso. / Luana Aparecida dos Reis Giusto - Alfenas/MG, 2019.  
112 f.: il. --

Orientador: Fábio Luiz Pissetti.  
Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Alfenas, 2019.  
Bibliografia.

1. Polímeros. 2. Dimetilpolisiloxano. 3. Adsorção. 4. Silanos. 5. Cobre.  
I. Pissetti, Fábio Luiz. II. Título.

CDD-546

**Luana Aparecida dos Reis Giusto**

**“Espanjas de poli(dimetilsiloxano) funcionalizadas com grupo amino para adsorção de metais em meio aquos”**

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

Aprovado em: 28/02/2019

Prof. Dr. Fábio Luiz Pissetti

Instituição: Universidade Federal de Alfenas –  
UNIFAL-MG

Assinatura: 

Profa. Dra. Márcia Regina Cordeiro

Instituição: Universidade Federal de Alfenas –  
UNIFAL-MG

Assinatura: 

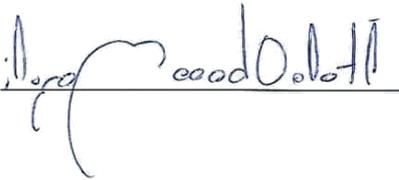
Profa. Dra. Mariane Gonçalves Santos

Instituição: Universidade Federal de Alfenas –  
UNIFAL-MG

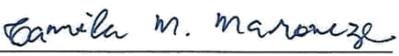
Assinatura: 

Prof. Dr. Ítalo Odone Mazali

Instituição: Universidade Estadual de Campinas -  
UNICAMP

Assinatura: 

Profa. Dra. Camila Marchetti Maroneze –  
Instituição: Universidade Presbiteriana  
Mackenzie

Assinatura: 

## AGRADECIMENTOS

*“Gratidão é como luz na sua velocidade percorrendo os espaços e clareando todo o percurso, sem se dar conta, sem o propósito de diluir-se no facho incandescente que assinala a sua conquista.” – Joanna de Ângelis.*

À Universidade Federal de Alfenas (UNIFAL-MG) e ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Alfenas pela oportunidade e toda infraestrutura ao longo destes anos.

Ao meu orientador Prof. Fábio L. Pissetti por ter feito parte deste desafio, pelo apoio, amizade, dedicação, conhecimentos construídos e confiança depositada na realização deste trabalho.

Ao Instituto de Química desta universidade por todo apoio, incluindo técnicos e funcionários.

Ao Laboratório de Análise e Caracterização de Fármacos (LACFar) e ao Laboratório de Multiusuários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) pelo espaço para algumas análises.

Especialmente a todos do LabIQ (Laboratório Interdisciplinar de Química) no qual este trabalho foi desenvolvido: Ana Cristina Honorato de Castro, Júlia Scaff, Lucas Ferrarezi, Luís Sarto, Rafaela Vitti, Ricardo Patrick, bem como os professores Alzira Lucho e Eduardo Tonon, Maria da Glória (Glorinha) e, em especial, ao meu namorado Lucas Ap. Além dos amigos sempre presente das melhores formas possíveis, sem citar nomes.

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

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

Gratidão!

*"É preciso que eu suporte duas ou três lagartas  
se quiser conhecer as borboletas."*

- Antoine de Saint-Exupéry

## RESUMO

Esponjas poliméricas podem ser aplicadas nas mais diversas áreas, principalmente, devido a facilidade no seu manuseio e remoção do meio em que foi utilizada. Neste trabalho, esponjas foram preparadas a partir de uma matriz polimérica de polidimetilsiloxano (PDMS), um polímero quimicamente inerte e hidrofóbico. A superfície desta matriz foi modificada por grupos silano amino-funcional por meio reações de policondensação catalisadas, para que a rede polimérica formada possuísse grupos funcionais em sua superfície e apresentasse menor hidrofobicidade. Além disso, as cavidades foram geradas utilizando um molde, que foi removido ao final da preparação. Para obter uma esponja estável, alguns parâmetros de síntese foram variados: massa molar de PDMS, ordem de inserção de reagentes, proporção de grupos amino na superfície, solvente e catalisador. Os materiais preparados foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica, calorimetria diferencial exploratória, microscopia eletrônica de varredura e ensaios de intumescimento. As esponjas desenvolvidas apresentaram alta estabilidade térmica, flexibilidade e alto grau de intumescimento em solvente polar e apolar. A esponja preparada com PDMS 65 cSt com a proporção 1:0,25 PDMS:APTMS m/m e utilizando o catalisador dibutil dilaurato de estanho (esponja TPACL 65 1:0,25) apresentou os melhores resultados em termos de propriedades e aplicação. As esponjas foram capazes de remover íons metálicos de soluções aquosas, saturando a superfície em 72h. A capacidade de remoção de Cu(II), via processo de adsorção, foi de cerca de 2,00 mmol (127 mg) por grama de material. Desta forma, este trabalho apresentou resultados promissores para remediação ambiental, quando se trata da presença de cobre em água.

Palavras-chave: Polímeros. Dimetilpolisiloxano. Adsorção. Silanos. Cobre.

## ABSTRACT

Polymeric sponges can be applied in the most diverse areas, mainly due to its ease of handling and removal from the medium in which it was used. In this work, sponges were prepared from a polydimethylsiloxane polymer matrix (PDMS), a chemically inert and hydrophobic polymer. The surface of this matrix was modified by amino-functional silane groups, through catalyzed polycondensation reactions, for the obtained polymer network contained functional groups on its surface and lower hydrophobicity. In addition, the cavities were generated using a template, which was removed efficiently at the end of the preparation. To obtain a stable sponge, some of the synthesis parameters were varied: PDMS molar mass, order of reagent insertion, ratio of surface amino groups, solvent and catalyst. The prepared materials were characterized by Infrared Spectroscopy, Thermogravimetric Analysis, Differential Scanning Calorimeter, Scanning Electron Microscopy and swelling tests. The developed sponges presented high thermal stability, flexibility, high degree of swelling in polar and nonpolar solvent. The sponge prepared with 65 cSt PDMS, on the proportion of 1:0,25 PDMS:APTMS m/m and used dibutyltin dilaurate as catalyst (sponge TPACL 65 1:0,25) presented the best results in terms of properties and application. The sponges can remove metallic ions from aqueous solutions, saturating the surface in 72 hours. Removal capacity of Cu (II), via the adsorption process, was about 2.00 mmol (127 mg) per gram of material. Therefore, this work presents promising results for environmental remediation, when it comes to the removal of copper in water.

Keywords: Polymers. Dimetilpolysiloxane. Adsorption. Silanes. Copper.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APTMS	(3-aminopropil)trimetoxisilano
CIPTMS	Cloropropiltrimetoxisilano
DBTDA	Dibutil diacetato de estanho
DBTL	Dibutil dilaurato de estanho
DSC	Calorimetria Diferencial Exploratória (Differential Scanning Calorimeter)
FTIR-ATR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier-Refletância Total Atenuada (Fourier Transform InfraRed spectroscopy - Attenuated Total Reflectance)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PDMS	Poli(dimetilsiloxano)
TAPC	TEOS-APTMS-PDMS-Cavidades
TEOS	Tetraetilortosilicato
TG	Análise Termogravimétrica (Thermogravimetric Analysis)
Tg	Temperatura de transição vítrea (Transition glass)
TPA	TEOS- PDMS-APTMS
TPAC	TEOS- PDMS-APTMS-Cavidades
TPACL	TEOS- PDMS-APTMS-Cavidades-Laurato
TPC	TEOS- PDMS-Cavidades
UV-vis	Espectroscopia no ultravioleta visível (Ultraviolet-visible spectroscopy)

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura geral da cadeia de poli(dimetilsiloxano). .....	17
Figura 2 - Estrutura do agente reticulante (3-aminopropil)trimetoxissilano. ....	19
Figura 3 - Representação de alguns modos de pré-organização de APTMS.....	19
Figura 4 - Reações de hidrólise e condensação do TEOS. ....	23
Figura 5 - Reação da funcionalização de PDMS com APTMS em meio alcoólico. ....	24
Figura 6 - Esquema dos estudos para formação das esponjas TPAC e TPAC.....	47
Figura 7 - Reação de hidrólise do TEOS.....	48
Figura 8 - Formação inicial dos núcleos de sílica por TEOS e APTMS. ....	49
Figura 9 - Representação geral da formação da estrutura do material TAPC. ....	50
Figura 10 - Reação de condensação de TEOS e PDMS. ....	51
Figura 11 - Reações de hidrólise e condensação do APTMS.....	52
Figura 12 - Representação de um esquema geral da estrutura funcionalizada TPAC.....	52
Figura 13 - Fotografias digitais das esponjas TAPC e TPAC estudadas. ....	54
Figura 14 - Espectros na região do infravermelho para APTMS(A), PDMS(B) e TEOS(C). .	55
Figura 15 - Espectros na região do infravermelho por ATR. ....	57
Figura 16 - Curvas TG (A) e DTG (B) dos precursores TEOS, APTMS e PDMS 65.....	59
Figura 17 - Curvas de TG (A) e DTG (B) para os materiais TPAC.....	60
Figura 18 - Curvas de TG (A) e DTG (B) para os materiais TAPC.....	62
Figura 19 - Curvas de DSC para os materiais preparados em comparação com o PDMS.....	64
Figura 20 - Coeficiente de intumescimento em água para TPAC (A) e TAPC (B). ....	66
Figura 21 - Coeficiente de intumescimento em tolueno para TPAC (A) e TAPC (B).....	67
Figura 22 - Espectro na região do UV-vis para cobre(II) e o complexo cobre(II)-amônia. ....	69
Figura 23 - Adsorção de Cu(II) em função do tempo para TAPC (A) e TPAC (B).....	70
Figura 24 - Constante de velocidade para adsorção de cobre.....	71
Figura 25 - Isoterma de adsorção de Cu(II) para TAPC e TPAC. ....	72
Figura 26 - Isoterma de adsorção de Cu(II) pelos materiais TAPC. ....	73
Figura 27 - Isoterma de adsorção de Cu(II) pelos materiais TPAC. ....	74
Figura 28 - Fotografias digitais das esponjas: influência da quantidade de funcionalização...	76
Figura 29 - Espectros vibracionais na região do infravermelho para TPA e TPC. ....	77
Figura 30 - Espectros na região do infravermelho para TPAC 65 1:0,25; 1:0,5 e 1:1. ....	77

Figura 31 - Curvas TG (A) e DTG (B) para as esponjas preparadas.....	78
Figura 32 - Curvas DSC para as esponjas estudadas.....	79
Figura 33 - Micrografias para a esponja TPC nas magnitudes de 100x, 500x e 1000x. ....	81
Figura 34 - Micrografias para a esponja TPA nas magnitudes de 100x, 500x e 1000x. ....	81
Figura 35 - Micrografias para a esponja TPAC 65 1:0,5. ....	82
Figura 36 - Ensaio de intumescimento para TPA e TPC em água (A) e tolueno (B). ....	83
Figura 37 - Ensaio de intumescimento em água (A) e tolueno (B). ....	83
Figura 38 - Adsorção de Cu(II) em função do tempo.....	85
Figura 39 - Isoterma de adsorção para as esponjas em função da concentração.....	86
Figura 40 - Isoterma de adsorção em função da concentração para TPA e TPC. ....	87
Figura 41 - Isoterma de adsorção para as proporções de APTMS. ....	87
Figura 42 - Catalisadores dibutil diacetato de estanho (A) e dibutil dilaurato de estanho (B). ....	89
Figura 43 - Espectro na região do infravermelho para a esponja TPACL 65 1:0,25. ....	90
Figura 44 - Curvas de TG para esponja TPACL 65 1:0,25, em N <sub>2</sub> (A) e ar sintético (B). ....	91
Figura 45 - Curva de DSC para a esponja TPACL 65 1:0,25. ....	93
Figura 46 - Ensaio de intumescimento em água (A) e tolueno (B) para TPACL 65 1:0,25. ...	94
Figura 47 - Isoterma de pH para TPACL 65 1:0,25. ....	95
Figura 48 - Isoterma de adsorção em função do tempo para TPACL 65 1:0,25.....	96
Figura 49 - Isoterma de adsorção para esponja TPACL 65 1:0,25.....	97
Figura 50 - Fotografia digital da esponja TPACL antes e após adsorção de Cu(II).....	99

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Reagentes utilizados neste trabalho.....	35
Tabela 2 - Proporção, em massa, dos reagentes utilizados nas sínteses das esponjas.....	36
Tabela 3 - Principais bandas e suas atribuições de FTIR-ATR.....	56
Tabela 4 - Teor residual após análise termogravimétrica das esponjas.....	63
Tabela 5 - Dados de transição vítrea (T <sub>g</sub> ) por DSC. ....	64
Tabela 6 - Dados dos ensaios de intumescimento em água e tolueno.....	68
Tabela 7 - Parâmetros obtidos a partir dos modelos de isotermas de adsorção.....	75
Tabela 8 - Dados de transição vítrea (T <sub>g</sub> ) e o fluxo de calor dos materiais por DSC.....	80
Tabela 9 - Massa remanescente das esponjas após ensaio de intumescimento. ....	84
Tabela 10 - Dados extraídas da modelagem para isoterma de adsorção. ....	88
Tabela 11 - Comparação entre as sínteses de TPAC 65 1:0,25 e TPACL 65 1:0,25. ....	89
Tabela 12 - Dados de isoterma de concentração para a esponja TPACL.....	98
Tabela 13 - Comparação da capacidade adsorvida de Cu(II) de diferentes materiais.....	98

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
2.1	POLÍMEROS .....	14
2.1.1	<b>Poli(dimetilsiloxano).....</b>	<b>16</b>
2.1.2	<b>Funcionalização do PDMS com grupo amina.....</b>	<b>18</b>
2.2	REDES POLIMÉRICAS FUNCIONALIZADAS DERIVADAS DE PDMS .....	20
2.2.1	<b>Processo de síntese.....</b>	<b>20</b>
2.3	ESPONJAS POLIMÉRICAS .....	25
2.3.1	<b>Aplicação das esponjas funcionalizadas .....</b>	<b>27</b>
2.3.2	<b>Adsorção de cobre em meio aquoso.....</b>	<b>28</b>
2.3.3	<b>Estudos de adsorção de cobre em meio aquoso e modelos teóricos .....</b>	<b>29</b>
2.3.3.1	Isoterma de adsorção .....	31
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>34</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA .....</b>	<b>35</b>
4.1	REAGENTES.....	35
4.2	SÍNTESE DAS ESPONJAS.....	36
4.3	CARACTERIZAÇÃO.....	40
4.3.1	<b>Análise Termogravimétrica (TG) .....</b>	<b>40</b>
4.3.2	<b>Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) .....</b>	<b>40</b>
4.3.3	<b>Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR) .....</b>	<b>41</b>
4.3.4	<b>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</b>	<b>41</b>
4.3.5	<b>Espectroscopia na região ultravioleta-visível (UV-vis) .....</b>	<b>41</b>
4.3.6	<b>Ensaio de intumescimento.....</b>	<b>42</b>
4.4	ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	42
4.4.1	<b>Efeito do pH .....</b>	<b>42</b>
4.4.2	<b>Efeito do tempo.....</b>	<b>43</b>
4.4.3	<b>Efeito da concentração .....</b>	<b>44</b>
4.4.4	<b>Validação dos modelos .....</b>	<b>44</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>45</b>
5.1	SÍNTESE DAS ESPONJAS.....	46
5.1.1	<b>Ordem de inserção: TEOS-AMINO-PDMS (TAPC).....</b>	<b>47</b>
5.1.2	<b>Ordem de inserção: TEOS-PDMS-AMINO (TPAC).....</b>	<b>50</b>

5.1.3	<b>Cavidades na rede polimérica</b> .....	53
5.2	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS ESPONJAS</b> .....	53
5.2.1	<b>Influência da massa molar e ordem de reação</b> .....	53
5.2.1.1	Espectroscopia na região do infravermelho .....	54
5.2.1.2	Análise termogravimétrica (TG) .....	59
5.2.1.3	Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) .....	63
5.2.1.4	Ensaio de intumescimento.....	65
5.1.1	<b>Estudos de adsorção</b> .....	<b>68</b>
5.1.1.1	Isoterma de adsorção de tempo .....	69
5.1.1.2	Isoterma de adsorção .....	71
5.2.2	<b>Influência da quantidade de funcionalização</b> .....	76
5.2.2.1	Espectroscopia na região do infravermelho .....	77
5.2.2.2	Análise Termogravimétrica.....	78
5.2.2.3	Calorimetria Diferencial Exploratória.....	79
5.2.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	80
5.2.2.5	Ensaio de intumescimento .....	82
5.2.3	<b>Estudos de adsorção</b> .....	84
5.2.3.1	Isoterma de tempo .....	85
5.2.3.2	Isoterma de concentração .....	86
5.2.4	<b>Influência do solvente e do catalisador em etapa única</b> .....	88
5.2.4.1	Espectroscopia na região do infravermelho .....	90
5.2.4.2	Análise termogravimétrica .....	91
5.2.4.3	Calorimetria Diferencial Exploratória.....	92
5.2.4.4	Ensaio de intumescimento.....	93
5.2.5	<b>Estudos de adsorção</b> .....	94
5.1.1.3	Efeito do pH na isoterma de adsorção.....	95
5.1.1.4	Isoterma de tempo .....	96
5.1.1.5	Isoterma de concentração .....	97
6	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>100</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>101</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A presença de metais pesados no ecossistema aquático é um problema ambiental que pode causar danos a longo prazo. Estes metais possuem alta mobilidade e natureza não biodegradável, sendo os mais encontrados em águas residuárias, podendo ser absorvidos pela matéria orgânica em suspensão, plantas ou depositados nos sedimentos (COSME; LIMA, 2018). O Conselho Nacional de Meio Ambiente na Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, estabelece que a quantidade máxima de cobre dissolvido permitida para lançamento em efluentes, para que não possua potencial para causar efeitos tóxicos ao corpo receptor, é de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  (CONAMA, 2011).

A busca por novos materiais que possam atuar na remoção de metais tem aumentado a cada ano. Estudos estão sendo desenvolvidos a partir de materiais poliméricos, devido às suas características e aplicações em potencial, como os silicones que começaram a ser sintetizados em 1950, por Wacker Chemie, para as mais diversas áreas. Como exemplo, o polidimetilsiloxano (PDMS) é um elastômero de silicone utilizado, principalmente, como isolante dielétrico, em mecânica fluídica, sistemas ópticos e sensores (SCHNEIDER et al., 2008). No entanto, o PDMS é um polímero quimicamente inerte, cuja modificação de sua superfície possibilita sua utilização nas mais diversas áreas. A funcionalização da superfície do PDMS adiciona grupos funcionais capazes de aumentar a energia de superfície, em termos de cargas. Somado a isto, a presença de cavidades pode modificar ainda mais as propriedades destes materiais poliméricos (RAMEZANZADEH; RAEISI; MAHDAVIAN, 2015). Estes dois fatores juntos resultam na formação da esponja polimérica em estudo. Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de esponjas poliméricas funcionalizadas visando a remoção de metais em meio aquoso. Embora o PDMS seja um polímero hidrofóbico, a funcionalização da sua superfície por um grupo reativo com propriedades hidrofílicas permite que o material final possa interagir com o meio e ligar-se a íons metálicos presentes em efluentes (EMIK, 2014; PANOU et al., 2013).

Assim, a esponja de PDMS funcionalizada com grupo amino pode ser uma alternativa para remoção de metais em meio aquoso. As cavidades permitem que os grupos reativos estejam dispostos não somente na superfície externa, mas também no interior da esponja. Somado a isto, a esponja funcionalizada não necessita de processos de sínteses complicados nem de equipamentos sofisticados, também não utiliza reagentes perigosos, potencializando assim, suas aplicações para remediação ambiental (CHOI et al., 2011).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Ao longo da revisão serão abordados aspectos de preparação, funcionalização e aplicações de polímeros e esponjas.

### 2.1 POLÍMEROS

Polímeros são macromoléculas que possuem alta massa molar. Estas são formadas por unidades de repetição de baixa massa molar, denominadas monômeros. A união de várias unidades monoméricas, cujos átomos interagem entre si por ligações covalentes, formam macromoléculas em um arranjo unidimensional via reações de polimerização. Diferentemente de outras moléculas, os polímeros possuem a capacidade de se enovelar (emaranhar) em solução ou em estado sólido (MARK; ALLCOCK; WEST, 2005).

Os polímeros mais comuns podem ser constituídos por átomos de carbono e hidrogênio, além de heteroátomos próximos ao carbono como oxigênio ou nitrogênio, cuja cadeia principal apresenta estruturas moleculares muito grandes (CALLISTER JR, 2007). Geralmente, os polímeros de origem orgânica são derivados de petróleo, plantas, animais ou microorganismos e apresentam facilidade de obtenção, além de custo moderado. Por outro lado, polímeros orgânicos tendem a reagir com oxigênio ou ozônio após longa exposição, podem degradar quando expostos a radiação e são solúveis em determinados solventes orgânicos. Para contornar estas desvantagens, pesquisas estão sendo desenvolvidas no intuito de se obter novas macromoléculas, contendo elementos classificados como inorgânicos. Assim, polímeros de origem sintética como plásticos, silicone, borracha, tintas, dentre outros, estão ganhando destaque nos últimos anos (WAN; GALEMBECK; GALEMBECK, 2001).

Polímeros inorgânicos apresentam propriedades distintas daquelas macromoléculas formadas apenas por orgânicos. As ligações são geralmente mais longas que uma C-C, podendo alterar o ângulo das ligações possibilitando maior mobilidade de torção, além de serem mais fortes e resistentes à clivagem. Como elementos inorgânicos possuem um número maior de valências, comparado ao carbono, mais grupos laterais podem se ligar na cadeia principal, o que pode modificar a flexibilidade, estabilidade, interações com solventes, dentre outras propriedades (WAN; GALEMBECK; GALEMBECK, 2001). Polímeros inorgânicos

podem ser sintetizados a partir de elementos como silício, boro, fósforo, enxofre, germânio, selênio, telúrio etc., podendo fazer parte da estrutura da cadeia principal ou como grupo pendente (KATO; RIDER, 2013).

A combinação de componentes orgânicos e inorgânicos é capaz de formar materiais poliméricos com propriedades complementares. A exemplo disso, a estabilidade térmica e química da parte inorgânica combinada a flexibilidade da parte orgânica proporciona o desenvolvimento de um material híbrido multifuncional com diversidade de aplicações de interesse comercial, devido às suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas. O estudo de polímeros híbridos abre espaço para aplicações como membranas de separação pela alta permeabilidade a gases (JOSÉ; PRADO, 2005), bem como, na preparação de filmes finos (SANCHEZ et al., 2008). No entanto, a natureza química, dimensão e morfologia dos segmentos orgânicos e inorgânicos são também importantes para as propriedades dos polímeros híbridos, uma vez que não dependem somente das propriedades dos seus constituintes (JOSÉ; PRADO, 2005).

Os polímeros sintéticos podem ser classificados como (CANEVAROLO JR., 2006):

a) estrutura química:

Polímeros de cadeia carbônica (apenas C e H) ou polímeros de cadeia heterogênea que contém, além de carbono, heteroátomos como oxigênio, nitrogênio, enxofre, silício, entre outros. Destaca-se aqui, a classe de heteropolímeros chamada siliconas, em que a cadeia principal é composta pela ligação -Si-O-. Neste caso, as duas ligações de silício reagem com outras moléculas originando diferentes tipos de siliconas. Um exemplo é o polidimetilsiloxano ou silicone, cujos dois substituintes são radicais metila (-CH<sub>3</sub>).

b) método de preparação:

Os polímeros podem ser preparados por adição em que não há formação de compostos de baixa massa molar, mas sim conversão, ou seja, a massa do polímero formado pode ser a soma da massa dos monômeros iniciais; ou por condensação tendo formação de moléculas de baixa massa molar (água, álcool, amônio, etc).

c) comportamento mecânico:

Os plásticos apresentam alta massa molar e são sólidos em temperatura ambiente. Podem ser subdivididos em: Termoplásticos (são solúveis e fusíveis, recicláveis e possuem cadeia linear ou eventuais ramificações); Termorrígidos (ou termofixos, sofrem a influência da temperatura e pressão podendo ser modificados e moldados. São insolúveis, mas intumescem, são infusíveis (decompõem-se), não podem ser reciclados e sua cadeia polimérica é formada por ligações cruzadas tornando este polímero rígido sem alteração de

estado físico mesmo quando submetido a posteriores mudanças externas); Fibras (são termoplásticos, cuja relação comprimento por diâmetro é alto) ou Elastômeros (são polímeros que podem ser facilmente deformados repetidamente e retornam ao tamanho original, portanto, apresentam um comportamento elástico. Estes possuem cadeias flexíveis ligadas umas às outras, apresentando baixa densidade de ligações cruzadas).

A formação das ligações cruzadas ocorre durante o processo de polimerização, sendo que poucas já são suficientes para impedir a separação das cadeias e, por consequência, o polímero se torna insolúvel. Um polímero reticulado é capaz de, quando em contato com um solvente adequado, alongar suas cadeias sofrendo um inchamento ou, também denominado, intumescimento. Desta forma, moléculas de baixo peso molecular (solvente) conseguem penetrar na fase do polímero, porém o intumescimento é limitado. A densidade de reticulação é inversamente proporcional a capacidade de absorção de líquidos de baixo peso molecular, ou seja, quanto mais reticulado for o polímero, menor é o acesso interno do solvente (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

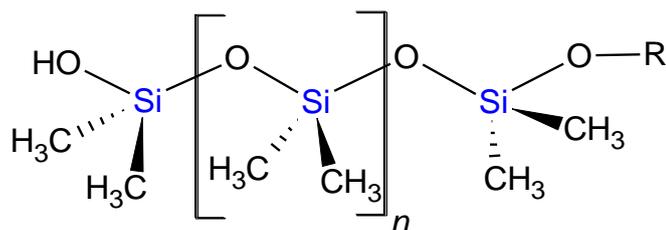
O PDMS é um polímero classificado como semi-inorgânico que por meio de reações via condensação é capaz de formar materiais com comportamento mecânico elastomérico. Além disso, por meio de ligações cruzadas, a rede tridimensional é formada e outras propriedades podem ser estudadas.

### 2.1.1 Poli(dimetilsiloxano)

O PDMS possui uma cadeia principal composta pela unidade de repetição  $[\text{SiRR}'\text{O}]$ , sendo R/R' grupos metila ligados ao Si. Este polímero é considerado como semi-inorgânico devido a presença do grupo siloxano (Si-O) e do grupo metil orgânico, sendo o mais estudado dentre a classe dos polissiloxanos, que são polímeros que possuem silício ligado a oxigênio (-Si-O-) em sua cadeia principal. A unidade de repetição é igual à do PDMS, sendo que os grupos R/R' podem ser outros tal como fenila (MARK, 2004).

A estrutura geral da cadeia do PDMS é apresentada na Figura 1, sendo  $n$  o número de repetições da unidade monomérica e  $R$  terminações como hidroxila ou vinílica, entre outras (MARK; ALLCOCK; WEST, 2005).

Figura 1 - Estrutura geral da cadeia de poli(dimetilsiloxano).



Fonte: Adaptada de Mark, 2004.

Comparando os elementos silício e carbono com outros elementos, têm-se que o comprimento das ligações são maiores para Si-O (1,64 Å) do que C-C (1,53 Å). Do mesmo modo, o ângulo da ligação O-Si-O (143°) também é maior que de um tetraedro habitual (C-C-C, 109,28°). Ao contrário do carbono, o silício não forma ligações duplas  $p\pi-p\pi$ , mas utiliza os orbitais d para formar ligações múltiplas de maior energia, cadeia mais estável (LEE, 1999). A cadeia de PDMS apresenta uma estrutura primária helicoidal, sendo a parte interna composta pelas unidades de siloxano e a parte externa pelos grupos metila (KHORASANI; MIRZADEH; KERMANI, 2005). A natureza inorgânica da cadeia do PDMS proporciona alta estabilidade térmica, enquanto os grupos metila (parte orgânica) torna a estrutura semelhante à dos alcanos o que garante propriedades hidrofóbicas a este polímero (LEE, 1999).

A resistência e inércia química dos silicones se refere a estabilidade da cadeia Si-O-Si-O-Si e da ligação C-Si. A flexibilidade da cadeia de siloxano permite que a estrutura se rearranje de diferentes formas adotando assim, configurações de menor energia, devido a liberdade de rotação, cuja adaptação ocorre de acordo com o ambiente, o grupo funcional e a interação com as moléculas vizinhas (CLARSON, 2003; MARK, 2004; O'LENICK, 2000). A flexibilidade destas cadeias faz com que o polímero assumira uma forma compacta quando enovelada.

A hidrofobicidade dos materiais preparados a partir de PDMS tem limitado a utilização destes em algumas aplicações, como por exemplo, adsorção em meio aquoso. Estudos mostram que a modificação da superfície de polissiloxanos proporciona a alteração de suas características, tais como, capacidade adsorptiva e seletividade no processo de adsorção, bem como possibilita sua reutilização (EMIK, 2014; ZHANG et al., 2009). Neste sentido, a superfície do PDMS pode ser modificada por irradiação de plasma/ultravioleta, revestimento com substratos como álcool polivinílico, dentre outros (TRANTIDOU et al., 2017). Porém, a superfície do PDMS também pode ser modificada por grupos orgânicos funcionais como amino e carboxila, cujos resultados apresentados na literatura se mostraram

mais eficazes para adsorção de metais em meio aquoso, que é o objetivo deste trabalho (EMIK, 2014; ZHANG et al., 2009).

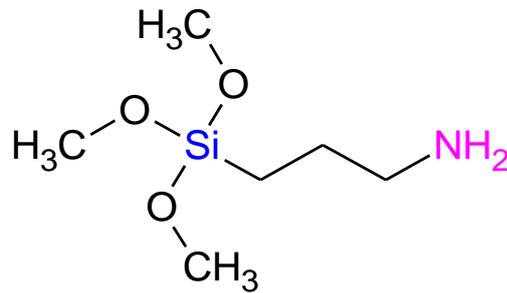
### **2.1.2 Funcionalização do PDMS com grupo amino**

O PDMS é uma matriz inerte, ou seja, não possui grupos funcionais ligados à sua superfície. Deste modo, sua funcionalização é importante para ampliar a gama de aplicações deste polímero (JOSÉ; PRADO, 2005). A funcionalização de um material híbrido pode ser considerada como o acréscimo de grupos funcionais reativos à cadeia polimérica, para modificar as propriedades do material ou melhorar as já existentes (MARTINELLI; FROIMOWICZ, 2003). Existem outras matrizes, além de siloxanos, que também podem ser funcionalizadas e, se caso, haja mais de um tipo de funcionalização, os materiais podem se tornar polifuncionais. Exemplos são polisulfonas, poliéteres, fosfanatos, redes a partir de celulose, quitosana, sílica gel, carvão ativado, dentre outras (GOLUB; ZUBENKO; ZHMUD, 1996; JOSÉ; PRADO, 2005; KANNAMBA; REDDY; APPARAO, 2010; MAHANINIA; RAHIMIAN; KAGHAZCHI, 2015; MIRETZKY; CIRELLI, 2010).

A funcionalização de polissiloxanos pode ser feita de três modos: i) Grupo funcionalizado: os grupos orgânicos são ligados ao átomo de Si da cadeia principal; ii) Grupo funcional terminal em uma extremidade ou iii) em ambas extremidades da cadeia. Os polissiloxanos funcionalizados por grupos contendo amino podem atuar como ligantes para íons metálicos tóxicos presentes em efluentes, como suportes para catalisadores metálicos ou estabilizadores para nanopartículas metálicas (CHECHELSKA-NOWORYTA et al., 2019).

O (3-aminopropil)trimetoxisilano (APTMS) é um agente reticulante que contém em sua estrutura um grupo organofuncional capaz de reagir com substratos sob condições apróticas. O subproduto da reação com o PDMS é um álcool (solvente aprótico) não corrosível e volátil (ARKLES, 2006). A estrutura do APTMS consiste em três partes principais: um grupo amino, uma cadeia alquila e três grupos metoxi ligados a Si por meio de átomos de oxigênio, conforme a Figura 2 (DEMIREL et al., 2007a).

Figura 2 - Estrutura do agente reticulante (3-aminopropil)trimetoxissilano.



Fonte: da autora.

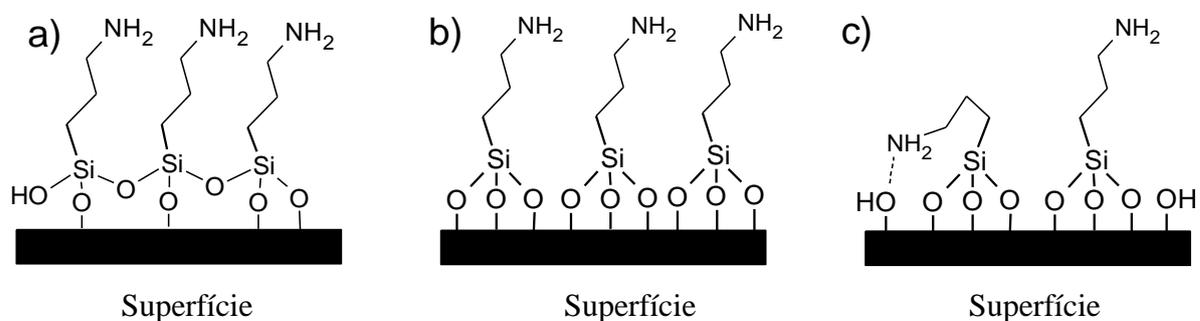
O grupo amino presente na estrutura do APTMS é capaz de funcionalizar a superfície de redes poliméricas formadas a partir de PDMS, tornando-as menos hidrofóbicas. Dois mecanismos de reação podem ser descritos:

- hidrólise rápida entre os grupos silano reativos formando silanóis com posterior condensação com a cadeia polimérica, por meio dos grupos hidroxila terminais do PDMS, para formação de ligações covalentes durante o processo de cura e;
- os grupos metóxi do APTMS reagem com os grupos hidroxila do PDMS, produzindo álcool como subproduto.

No primeiro caso, há necessidade de água para que ocorra a hidrólise rápida (esta funciona como um catalisador), o que não é necessário no segundo mecanismo mencionado (DEMIREL et al., 2007b) (ULMAN, 1996)(HOOPER et al., 2001).

A molécula de APTMS pode se pré-organizar de diferentes modos frente a superfícies poliméricas. A Figura 3 apresenta um esquema de alguns modos de pré-organização da estrutura de APTMS sob uma matriz polimérica (DEMIREL et al., 2007a).

Figura 3 - Representação de alguns modos de pré-organização de APTMS.



Fonte: Adaptado de DA'NA; SAYARI, 2011; DEMIREL et al., 2007a; WHITE; TRIPP, 2000.

Na Figura 3a, assume-se que o átomo de Si pode se ligar a um ou dois grupos hidroxila da superfície e também interagir lateralmente, configurando a cadeia principal de -Si-O-Si- ao longo da estrutura, situação que ocorre na presença de água durante a síntese. No entanto, devido a restrições estéricas, a polimerização completa pode não ocorrer, podendo ter silanóis pendurados na rede (DEMIREL et al., 2007a). No mecanismo da Figura 3b, assume-se a possibilidade de formação de três ligações a grupos hidroxila superficiais, na ausência de água, apresentando maior restrição estérica que na mencionada anteriormente. Dessa forma, as outras ligações Si-O-CH<sub>3</sub> são hidrolisadas para formar ligações de silanol (Si-OH) e Si-O-Si entre os silanos adjacentes. A Figura 3c, mostra a interação entre o grupo amino e o grupo hidroxila da superfície de sílica, cuja interação pode ser inferida por espectroscopia na região do infravermelho (WHITE; TRIPP, 2000). Essa interação pode ser minimizada com aumento da temperatura, que fornece energia suficiente para romper a ligação (DA'NA; SAYARI, 2011).

## 2.2 REDES POLIMÉRICAS FUNCIONALIZADAS DERIVADAS DE PDMS

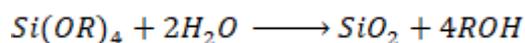
A síntese de polímeros pode gerar cadeias poliméricas lineares, ramificadas ou com ligações cruzadas (DA et al., 2007). No contexto deste trabalho, as cadeias poliméricas formadas contêm ligações cruzadas, na qual, as cadeias estão ligadas entre si por ligações covalentes formando uma rede tridimensional. Um polímero com baixa densidade de ligações cruzadas pode ser comparado a uma borracha vulcanizada, ao passo que um polímero com alta densidade de ligações cruzadas, a um termorrígido (CANEVAROLO JR., 2006).

### 2.2.1 Processo de síntese

O processo sol-gel é o mais utilizado para preparação de polímeros híbridos orgânico-inorgânicos. O “sol” consiste em uma suspensão coloidal de partículas em um líquido, enquanto o “gel” apresenta uma estrutura rígida de partículas coloidais ou cadeias poliméricas que estão interconectadas entre si formando uma rede sólida tridimensional (HENCH; WEST, 1990; HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995). Este método é interessante por

proporcionar a obtenção de amostras com elevada pureza e homogeneidade química a baixas temperaturas, comparadas a outras metodologias (BRAGA et al., 2014). Na preparação de polímeros híbridos via processo sol-gel, as moléculas orgânicas podem ser introduzidas ao meio para melhorar as características da matriz polimérica, enquanto o componente inorgânico contribui para a estabilidade mecânica e térmica do material final (ZOPPI et al., 1997).

Um exemplo deste processo está na síntese de alcoxisilanos para obtenção de sílica, SiO<sub>2</sub>, que envolve reações de polimerização, podendo ser escrita conforme Marck e colaboradores (MARK; ALLCOCK; WEST, 2005) como a Reação 1:



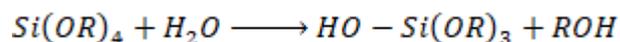
onde Si(OR)<sub>4</sub> é uma espécie organometálica como tetraetoxisilano (TEOS, com R sendo C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

Neste sentido, compostos como TEOS (Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>) podem ser considerados como organometálicos, que abrangem alcóxidos de metais contendo grupos orgânicos ligados a metais ou não metais que reagem rapidamente com água (BRINKER; SCHRERER, 2007). Neste caso, o precursor é hidrolisado e condensado em cadeias poliméricas que podem ser ou não ramificadas, formando um gel intumescido que é, posteriormente, seco a baixas temperaturas para remoção das espécies voláteis (MARK; ALLCOCK; WEST, 2005). A síntese no processo sol-gel realizada na presença de solventes apróticos polares, facilita as reações primárias de hidrólise e condensação (FAHLMAN, 2007).

Autores como Bogush e Zukoski prepararam partículas de sílica a partir de TEOS em etanol, porém, utilizando amônia como catalisador (PARK; KIM; KIM, 2002). A literatura mostra que partículas de sílica podem ser preparadas em temperatura ambiente produzindo uma ordem de 50% em massa de reforço (enchimento) em menos de 1h. As partículas são aproximadamente esféricas, dispersas e não aglomeradas, isto sugere, segundo Mark (2014), que reações no processo sol-gel ocorrem por nucleação homogênea (MARK, 2004).

De acordo com Brinker e colaboradores (2007), a hidrólise em alcóxidos segue a Reação 2, onde R representa um grupo orgânico e ROH é um álcool:

Reação 2



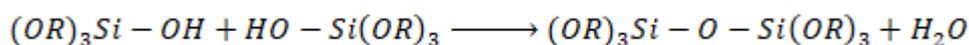
A quantidade de água e de catalisador são importantes para que a hidrólise seja completa e todos os grupos OR sejam convertidos a OH, conforme a Reação 3.

Reação 3



Reações de condensação acontecem quando duas moléculas parcialmente hidrolisadas se ligam, formam longas cadeias pelo processo de polimerização e liberam moléculas pequenas como água (Reação 4) ou álcool (Reação 5), conforme apresentado abaixo (BRINKER; SCHRERER, 2007):

Reação 4



Reação 5



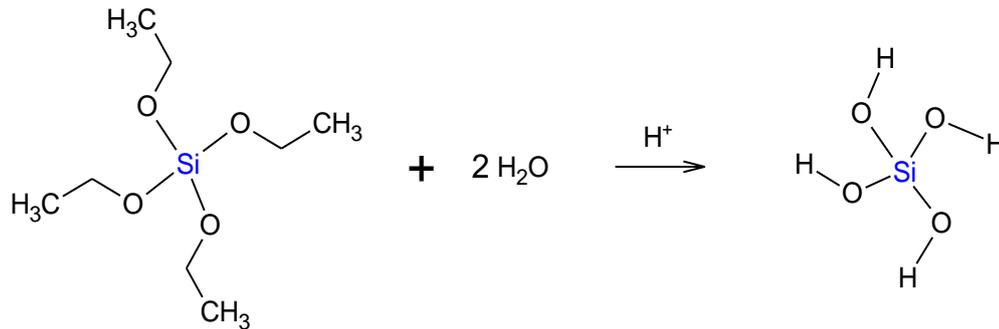
A condensação do TEOS pode formar ramificações devido à hidrólise completa que ocorre em sua estrutura tetrafuncional, ou seja, pode fazer quatro ligações, em condições favoráveis. Além disso, durante o processo sol-gel a massa molar do polímero pode ser aumentada formando uma rede tridimensional altamente viscosa (FAHLMAN, 2007). Ao final, os polímeros híbridos podem formar materiais sólidos com estruturas tridimensionais (rede) (BRINKER; SCHRERER, 2007).

O processo de formação dos núcleos de sílica (SiO<sub>2</sub>) ocorre por reações de hidrólise e condensação que produzem partículas de pequena dimensão de alta pureza que atuam como centros de reticulação na formação de redes poliméricas de PDMS (JOSÉ; PRADO; YOSHIDA, 2004).

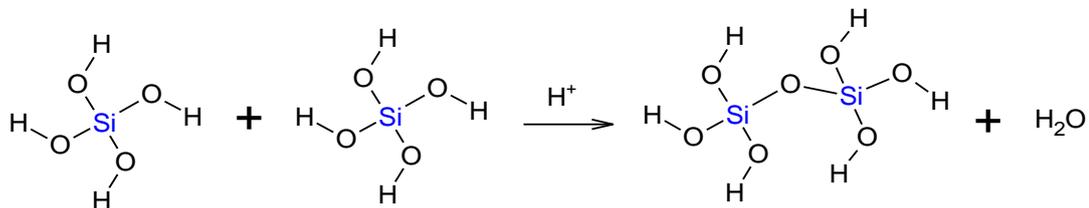
As reações de hidrólise e condensação do TEOS estão apresentadas na Figura 4, na próxima página.

Figura 4 - Reações de hidrólise e condensação do TEOS.

Hidrólise



Condensação



Fonte: da autora.

Há a geração de espécies Si-OH (hidrólise) e, em seguida, ocorrem reações de condensação formando uma rede tridimensional. Estas reações podem ocorrer de forma sucessiva ou simultânea, dependendo da quantidade de água presente no meio (GLASER; WILKES; BRONNIMANN, 1989). Ainda segundo Glaser e colaboradores, o número de ligações Si-O-Si formadas pelas reações mencionadas influenciam na estrutura final do material. Assim, em reações completas há formação de uma rede tetraedricamente ligada; no entanto, se as reações forem incompletas, partículas de sílica são formadas e não crescem muito o que não gera rigidez ao material final. Fato importante para esta etapa das sínteses das esponjas deste trabalho.

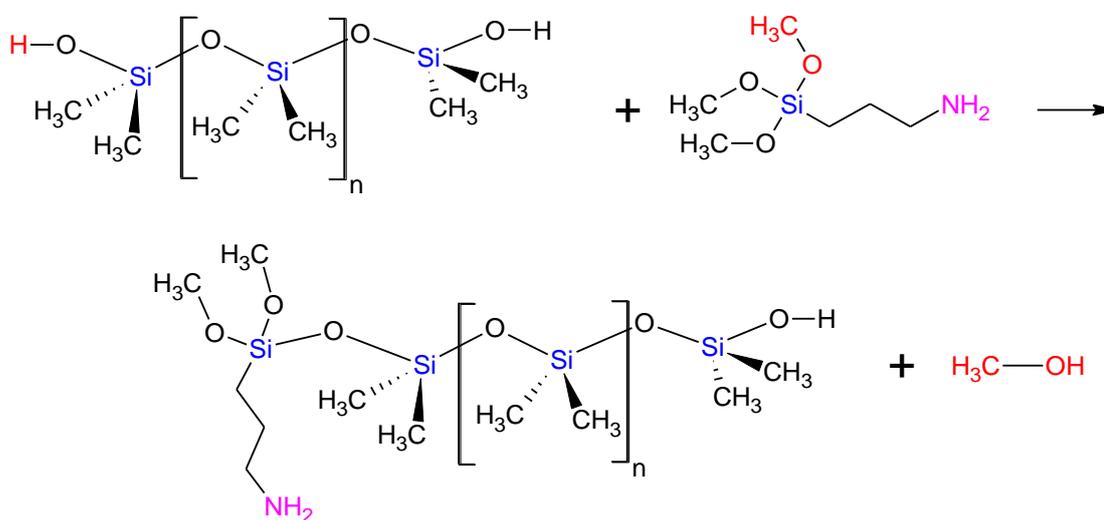
A literatura reporta técnicas de funcionalização de PDMS, tais como o uso de silanos para modificar a interação da camada limite de sólidos com água a fim de aumentar a energia de superfície, variando o grau de hidrofobicidade (ARKLES, 2006) ou empregando o tratamento de plasma com gases reativos. Esta técnica provoca a modificação da superfície por captação de átomos de hidrogênio na superfície do PDMS para gerar radicais de carbono dentro das cadeias e assim, estes podem ficar expostos e se oxidam na superfície. No entanto, a implantação do plasma é temporária e é perdida ao longo do tempo, o que é uma desvantagem, além do alto custo (BODAS; KHAN-MALEK, 2007).

Neste trabalho, a técnica de funcionalização com o uso de silanos será utilizada, pois estes possuem um centro hidroliticamente sensível e reagem com substratos inorgânicos, sendo capazes de alterar as interações físicas destes substratos, o que pode proporcionar diferentes características ao material final (ARKLES, 2006).

A síntese de materiais híbridos orgânico-inorgânicos pelo método sol-gel permite que suas propriedades sejam modificadas pela simples alteração das condições de síntese (GARCÍA-PERULERO et al., 2003). De acordo com Rahman e colaboradores, as propriedades de materiais compósitos podem ser modificadas com a presença de agentes de acoplamento, como é o caso do APTMS. Fato que melhora a compatibilidade interfacial e a miscibilidade da rede polimérica com água (RAHMAN; JAFARZADEH; SIPAUT, 2009). Silanos funcionalizados, como APTMS, são capazes de formar camadas superficiais, ligando-se covalentemente às moléculas, criando pontos de ancoragem na superfície de polímeros (GARCÍA-PERULERO et al., 2003).

A Figura 5 mostra uma reação representando um exemplo de como ocorre a funcionalização do PDMS com o grupo amino (APTMS).

Figura 5 - Reação da funcionalização de PDMS com APTMS em meio alcoólico.



Fonte: da autora.

Ressalta-se que na Figura 5 mostra apenas uma unidade, mas o processo é contínuo e irá ocorrer a formação de “nós” (*clusters*), resultando na formação de redes poliméricas tridimensionais (PISSETTI et al., 2014).

Até este momento, a literatura descreve as redes poliméricas de PDMS funcionalizadas com grupo amino na forma de membrana ou pó sem a presença de cavidades em sua estrutura tridimensional. Estes tipos de estrutura são interessantes para aplicações como catálise, sensores, eletrodos e dispositivos eletrocromáticos ou fotovoltaicos (PERLICH et al., 2009). No entanto, a presença de cavidades na estrutura pode aumentar a eficiência de interação com água, podendo assim, potencializar a remoção de íons metálicos em meio aquoso, por exemplo.

### 2.3 ESPONJAS POLIMÉRICAS

As esponjas podem ser feitas de polímeros, metais e de cerâmicas. Possuem como principal característica uma estrutura em rede altamente porosa e permeável a líquidos (REITZMANN; PATCAS; KRAUSHAAR-CZARNETZKI, 2006). Esponjas sintéticas ou materiais sintéticos com estruturas tipo esponja (*sponge-like*, em inglês) se assemelham a borracha, sendo flexíveis e podem conter poros que variam de  $10^{-3}$  a  $10^{-6}$  m de tamanho. Estes tipos de esponjas começaram a ser desenvolvidos a fim de replicar sinteticamente a morfologia das esponjas naturais, chamando a atenção de pesquisadores (PERLICH et al., 2009).

O termo esponja é utilizado para materiais que apresentam elevada capacidade de absorção, ou seja, são capazes de reter grande quantidade de líquido em seu interior, além de terem estrutura flexível, serem compressíveis e retornarem ao tamanho inicial facilmente. É comum que haja uma variedade de formas e tamanhos de esponjas, uma vez que a estrutura é altamente dependente destes parâmetros (JINNAI et al., 2002; PERLICH et al., 2009). Algumas vezes o termo “esponja” pode ser confundido com “espuma”, porém, por definição, espumas consistem em bolhas fechadas e redondas, cuja cavidade não é contínua, mas dispersa (GROSSE et al., 2009).

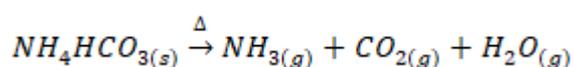
A estrutura de uma esponja polimérica é composta por espaços vazios, ou seja, cavidades. Embora o PDMS seja um polímero linear, a rede formada a partir de PDMS e TEOS possui *clusters* de sílica que geram uma estrutura tridimensional (PLIEGO; SCHIAVON, 2008). Devido a este fato, há a possibilidade de incorporação de moldes inertes durante a síntese dos materiais derivados de PDMS, uma vez que as ligações cruzadas irão se

formar ao redor do molde inerte. Isto é interessante para que haja formação de cavidades após a remoção deste molde.

De acordo com a literatura, existem alguns métodos para obtenção de cavidades, tais como laser pulsado com CO<sub>2</sub> como fonte de excitação, partículas de cloreto de sódio, açúcar, bicarbonato de sódio e bicarbonato de amônio dispersas no meio reacional. A remoção das partículas de sal e açúcar é feita por lavagem em água ou etanol, podendo ser necessário aquecimento ou não. No entanto, a dimensão das partículas pode dificultar e aumentar o tempo do processo de remoção do molde (CHOI et al., 2011; KHORASANI; MIRZADEH; KERMANI, 2005; NAM; YOON; PARK, 2000).

Dentre estes métodos mencionados, o bicarbonato de amônio se destaca pelo fato de sua decomposição ser rápida com aquecimento e não gerar resíduos sólidos após sua remoção da estrutura polimérica, conforme a Reação 6:

Reação 6



A liberação dos gases proporciona a formação das cavidades na estrutura das esponjas de forma aleatória. Ressalta-se que o tipo e o tamanho das partículas dos moldes podem influenciar no tamanho e distribuição das cavidades na estrutura da esponja (ZHAO et al., 2014).

Segundo a literatura, materiais porosos de PDMS sem grupos organofuncionais foram sintetizados com sucesso para adsorção de óleo em água (CHOI et al., 2011; LI et al., 2014; WANG; LIN, 2013; ZHAO et al., 2014), bem como adsorção de moléculas orgânicas em meio aquoso (PARK et al., 2009).

A funcionalização ou modificação da superfície do PDMS altera as propriedades mecânicas, assim como a adição de partículas molde para a formação de cavidades. Dentre elas, as propriedades de inchamento ou intumescimento são alteradas e um teste simples pode avaliar a densidade de ligações covalentes entre o elastômero e as partículas molde (BERRIOT et al., 2002). Esta alteração pode diminuir a hidrofobicidade do PDMS o que proporciona maior interação com a água possibilitando a adsorção em meio aquoso. Portanto, em princípio a esponja de PDMS funcionalizada com grupo amino será menos hidrofóbica que o PDMS de partida, podendo ser aplicada em meio aquoso.

### 2.3.1 Aplicação das esponjas funcionalizadas

A intensificação das atividades industriais tem aumentado a demanda por novas tecnologias e processos para remediação ambiental, uma vez que muitos metais como Cádmio, Cobre, Cromo, Manganês e Níquel são encontrados em efluentes industriais ameaçando o ecossistema aquático e a saúde humana por apresentarem alto poder de contaminação e atingirem facilmente o lençol freático (JIMENEZ; DAL BOSCO; CARVALHO, 2004; XIA et al., 2010). Nesta perspectiva, há uma grande preocupação pela presença de resíduos metálicos tóxicos e matéria orgânica em meio aquoso, cuja remoção é dificultada por diversos fatores.

Após a ocorrência de grandes desastres ambientais, como o ocorrido na cidade de Mariana-MG, pesquisadores ampliaram seus estudos a fim de solucionar o problema da incidência de metais potencialmente tóxicos lançados em efluentes que podem contaminar o corpo d'água e atingir o organismo humano (MESQUITA; CARVALHO; OGANDO, 2016). O processo de tratamento de efluentes contaminados com metais, como o cobre, incluem precipitação química, membranas de filtração, troca iônica, dentre outros processos físico-químicos (MAHANINIA; RAHIMIAN; KAGHAZCHI, 2015). Estas técnicas tradicionais, são ditas como ineficientes para remoção de metais em grandes volumes contendo baixas concentrações (entre 1 a 100 mg L<sup>-1</sup>) devido ao alto custo do processo e geração de mais resíduo (IGWE, 2007; JIMENEZ; DAL BOSCO; CARVALHO, 2004). Além disso, dependendo do tratamento para remoção de metal em água, mais resíduos podem ser gerados quando houver necessidade de ajuste de pH para precipitar o metal, por exemplo, como em geral é feito para altas concentrações de metal. A formação de lodo é uma grande desvantagem do processo, mesmo quando este é eficiente.

Em meio às novas tecnologias destaca-se a aplicação de novos materiais em processo de adsorção, o que tem atraído a atenção pela simplicidade, baixo custo e menor geração de resíduos. A exemplo disto, carvão ativado e zeólitas são altamente empregados no meio industrial para remoção de íons metálicos e corantes apresentando boa capacidade de adsorção (XIA et al., 2010). As esponjas, inicialmente, foram desenvolvidas como filtros para purificação de soluções contendo íons metálicos (GROSSE et al., 2009).

Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos podem ser uma alternativa para contornar os pontos negativos. A alta capacidade de adsorção, capacidade de molhabilidade, baixo custo e

alta área superficial viabiliza a utilização de esponjas como adsorventes (JHA; KSS; CHOWDHURY, 2017; WONGSAKULPHASATCH et al., 2014; XIA et al., 2010).

A maioria dos artigos encontrados na literatura reporta a utilização de redes poliméricas com estrutura porosa para separação de água e óleo por meio de absorção (CHOI et al., 2011; JHA; KSS; CHOWDHURY, 2017; KE et al., 2014; WANG; UYAMA, 2016; ZHANG et al., 2013). No entanto, ainda não foram encontrados dados na literatura acerca da adsorção de metais sobre redes poliméricas funcionalizadas e com cavidades. (DA'NA; SAYARI, 2011; EMIK, 2014; KO et al., 2013; LU et al., 2011; PISSETTI et al., 2014).

### 2.3.2 Adsorção de cobre em meio aquoso

Na natureza são encontrados diversos tipos de metais, principalmente na forma de minerais. Dentre eles, o cobre, que pode ser encontrado como calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) e malaquita ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$ ). A extração do cobre é realizada por meio de processos hidro ou pirometalúrgicos, onde também são gerados subprodutos que são vendidos separadamente (RODRIGUES; SILVA; GUERRA, 2012). A reserva brasileira de cobre representa cerca de 2% do total mundial, com o equivalente de 9,8 milhões de toneladas, sendo predominante nos estados do Pará, Goiás e Bahia (ROCIO et al., 2012).

Nos seres vivos, o cobre é um elemento traço essencial, atuando na prevenção de anemia, doenças ósseas, danos celulares, entre outros (RODRIGUES; SILVA; GUERRA, 2012). No entanto, em altas concentrações ( $> 5 \text{ mg L}^{-1}$ ) pode desencadear efeitos tóxicos tanto nos seres vivos quanto na biota do solo (ZORTÉA et al., 2016). Dentre os efeitos da toxicidade de cobre no organismo, destaca-se a degeneração hepatolenticular ou doença de Wilson, caracterizada pela presença de um anel ocular (anel de Kayser-Fleischer) como sinal de diagnóstico mais importante da doença, que apresenta manifestações neurológicas ocasionada pelo teor extremamente alto de cobre no fígado do paciente (SULLIVAN; CHAPDAR; SHUN-SHIN, 2002). Neste contexto, é importante utilizar um material que seja capaz de remover íons cobre de águas residuais, uma vez que a Organização Mundial da Saúde (OMS) recomenda uma concentração máxima aceitável de  $\text{Cu}^{2+}$  de  $2 \text{ mg L}^{-1}$  (KO et al., 2013).

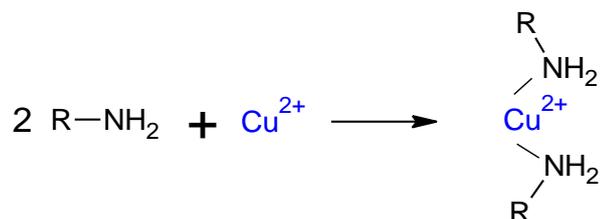
O cobre é um metal de transição cuja configuração eletrônica é  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$  e pode apresentar estados de oxidação +1 e +2, sendo que o íon cúprico ( $\text{Cu}^{2+}$ ) é a espécie mais

tóxica, possui tendência a ser solúvel, paramagnético e colorido. O grupo amina, devido à presença de nitrogênio, é capaz de remover metais pesados (LEE, 1999).

O grupo aminopropil, de acordo com a teoria dos ácidos duros e moles de Pearson (HSAB, acrônimo do inglês *hard and soft acid and bases*), possui a capacidade de se ligar a íons de metais classificados como moles ou intermediários como cobre, chumbo, cádmio, cobalto, níquel, dentre outros (PEARSON, 1963). O grupo amina é uma espécie mais polarizável, de acordo com essa teoria e, portanto, é uma base mole. Todavia, de acordo com a teoria dos orbitais moleculares de fronteira (FMO), quanto menor for a diferença de energia entre os orbitais HOMO-LUMO daquela espécie, mais “mole” esta será (HERNÁNDEZ et al., 2017). Assim, o íon cúprico tende a ligar-se covalentemente ao grupo amina.

Um exemplo de possível ligação durante o processo de adsorção está representado na Reação 7. Ressalta-se que esta ligação pode ocorrer em apenas um ou mais grupos amina (LU et al., 2011).

Reação 7



Alguns tipos de materiais funcionalizados com grupo amina são descritos na literatura para adsorção de cobre, dentre estes, sílica gel modificada com 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol, carvão ativado funcionalizado por 1-((2-aminoetilamino)metil)fenol, quitosana modificada, sílica mesoporosa, membrana porosa, dentre outros (CHEN; HUANG, 2016; HU et al., 2012; KANNAMBA; REDDY; APPARAO, 2010; LU et al., 2011). A eficiência na utilização destes materiais funcionalizados com grupo amina em processos de adsorção mostra uma potencial aplicação das esponjas propostas neste trabalho.

### 2.3.3 Estudos de adsorção de cobre em meio aquoso e modelos teóricos

A adsorção é o processo no qual as moléculas se acumulam na camada interfacial e a dessorção, o processo inverso. A relação entre a quantidade de material adsorvido e

concentração na fase fluida, a uma temperatura constante é denominada como Isoterma de Adsorção. As interações que ocorrem entre as espécies envolvidas podem ser de van der Waals, adsorção física (fisiissorção) ou adsorção química (quimissorção). Esta última ocorre em apenas uma camada, contrariamente a fisiissorção. No entanto, as duas podem ocorrer simultaneamente, em condições favoráveis (DĄBROWSKI, 2001).

A espectroscopia na região do UV-visível é fundamentada na lei de Lambert-Beer, ou lei de Beer. Por definição, esta lei diz quantitativamente como a grandeza da atenuação depende da concentração das moléculas absorventes e da extensão do caminho sobre o qual ocorre a absorção (SKOOG et al., 2014). A absorbância  $A$  está relacionada a transmitância  $T$  de forma logarítmica, conforme a Equação 1:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} \quad (1)$$

em que,  $P_0$  e  $P$  se referem a potência radiante do feixe que passa pela célula contendo o branco e o analito, respectivamente.

Logo, se a absorbância da amostra aumenta, a transmitância diminui. De acordo com a lei de Beer, a absorbância  $A$  é diretamente proporcional à concentração da espécie absorvente  $c$  ( $\text{g L}^{-1}$ ) e ao caminho óptico  $b$  (cm) do meio, conforme a Equação 2:

$$A = \log \left( \frac{P_0}{P} \right) = abc \quad (2)$$

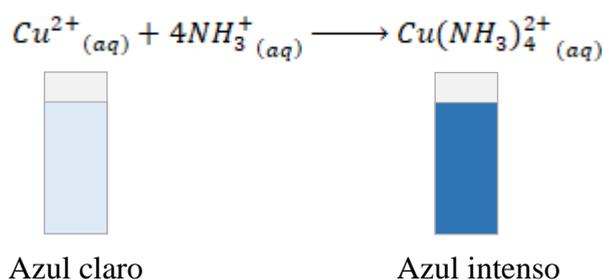
A absorvidade ( $a$ ) tem por unidade  $\text{L g}^{-1} \text{cm}^{-1}$ , mas quando a concentração é expressa em  $\text{mol L}^{-1}$ , esta passa a ser absorvidade molar ( $\epsilon$ ) tendo por unidade  $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Deste modo, a concentração do analito pode ser determinada graficamente, por meio de curvas de calibração e sua respectiva equação da reta. A lei de Beer possui limitações, portanto, para minimizar possíveis desvios, o valor de absorbância máximo deve ser próximo a 1.

Soluções de cobre apresentam baixa intensidade de absorção para serem visualizadas e quantificadas por espectroscopia na região do visível. A configuração eletrônica do  $\text{Cu}^0$  é  $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$ , quando o cobre é oxidado a  $\text{Cu}^{2+}$  sua configuração eletrônica passa a ser  $[\text{Ar}]3d^9 4s^0$ , ou seja, pertence ao sistema  $d^9$ . Estratégias para melhor visualização ou aumento da sensibilidade em espectroscopia estão sendo estudadas, como utilização de reagentes da família da cuproína (2,2-biquinolina, neocuproína e batocuproína) que aumentam os valores de absorvidade molar (ROCHA; TEIXEIRA, 2004). Outros reagentes também podem ser

utilizados, mas destaca-se o hidróxido de amônio para formar sistemas cobre(II)-amônia de forma rápida e eficiente (PRENESTI; DANIELE; TOSO, 2002).

Neste sentido, a reação entre cobre a amônia aquosa forma um complexo de coloração azul intensa (tetraminocuprato(II)), cuja coloração aumenta a sensibilidade na leitura na região UV-vis., conforme a Reação 8 e o esquema representativo da mudança de coloração de azul claro ( $\text{Cu}^{2+}$ ) para azul intenso ( $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ):

Reação 8



### 2.3.3.1 Isoterma de adsorção

A quantidade máxima de adsorção ( $q_m$ ) pode ser estimada aplicando alguns modelos matemáticos teóricos a partir de dados obtidos experimentalmente. Para avaliar os resultados obtidos por meio das isoterma de adsorção, foram utilizados os modelos teóricos de Freundlich, Langmuir e Sips.

Considerando que neste trabalho são utilizados modelos com dois ou três parâmetros, optou-se por utilizar a modelagem não linear para todos os modelos teóricos estudados para compreensão do processo de adsorção. Na literatura são encontrados artigos que descrevem que equações não linearizadas apresentam melhores resultados quando comparados ao método linear para obter os parâmetros isotérmicos (FEBRIANTO et al., 2009; HO, 2006).

O modelo de Freundlich (1906) é uma equação empírica utilizada para descrever compostos orgânicos e inorgânicos (FEBRIANTO et al., 2009). Neste modelo, os sítios de maior energia são ocupados primeiro com diminuição da energia de adsorção à medida que os sítios são ocupados. Assim, a quantidade adsorvida ( $q_e$ ,  $\text{mmol g}^{-1}$ ) é o somatório dos  $n$  sítios de adsorção presentes (FOO; HAMEED, 2010; QIU et al., 2009). O modelo de Freundlich descreve a formação de multicamadas tendo como base a distribuição entre o adsorvato, a fase

sólida e a solução em equilíbrio. O valor de  $n$  (fator de heterogeneidade) é uma constante que indica a intensidade da adsorção: a adsorção é favorável quando  $1 < n < 10$ , quanto maior o valor de  $n$ , mais forte é a interação adsorvente-metal (FEBRIANTO et al., 2009; HAMDAOUI; NAFFRECHOUX, 2007). Os parâmetros para o modelo de Freundlich são:  $k_f$  ( $\text{mmol}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ ) e  $n$  (adimensional), cuja equação não linear pode ser expressa pela Equação 3:

$$q_e = k_f C_e^{1/n} \quad (3)$$

A determinação da capacidade máxima de adsorção ( $q_m$ ,  $\text{mmol g}^{-1}$ ) para o modelo de Freundlich pode ser calculada utilizando a concentração inicial ( $C_0$ ,  $\text{mmol L}^{-1}$ ), por meio da Equação 4 (HAMDAOUI; NAFFRECHOUX, 2007):

$$k_f = \frac{q_m}{C_0^{1/n}} \quad (4)$$

O modelo de Langmuir (1916) descreve adsorção de metais e relaciona a cobertura de moléculas em uma superfície sólida de acordo com a concentração do meio. De acordo com Febrianto et al, esta isoterma se baseia em três hipóteses: (i) adsorção ocorre em uma única camada (monocamada) apresentando então, um limite de adsorção; (ii) os sítios de energia disponíveis na superfície do material são equivalentes em termos de energia, porém cada sítio pode comportar apenas um íon adsorvido e (iii) a adsorção da molécula independe da ocupação de locais vizinhos. A constante do modelo de Langmuir é considerada uma constante de afinidade por ser uma medida direta da intensidade de adsorção, segundo Guilarduci. Graficamente ocorre a formação de um platô indicando um ponto de saturação onde uma molécula ocupa um sítio (FEBRIANTO et al., 2009; GUILARDUCI et al., 2006; PISSETTI et al., 2014; QIU et al., 2009). Os parâmetros para o modelo de Langmuir são:  $q_m$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) e  $kl$  ( $\text{L mmol}^{-1}$ ), cuja equação não linear pode ser expressa pela Equação 5.

$$q_e = q_m \frac{kC_e}{1+kC_e} \quad (5)$$

O modelo de Sips (1948) consegue prever a sorção de metais a partir de resultados experimentais, sob condições específicas como pH, temperatura, entre outros, com altos

valores de  $R^2$  (FEBRIANTO et al., 2009). É uma extensão dos modelos de Langmuir e Freundlich, sendo que o parâmetro  $n$  (adimensional) caracteriza a heterogeneidade do sistema. Se  $n$  for unitário, a equação se assemelha ao modelo de Langmuir. Além disso, a heterogeneidade pode resultar tanto do adsorvente quanto do metal ou da combinação de ambos. Este modelo é utilizado para estudos de adsorção em superfícies heterogêneas e contorna o limite de concentração de adsorbato imposta por Freundlich (FEBRIANTO et al., 2009; FOO; HAMEED, 2010; QIU et al., 2009). Os parâmetros para o modelo de Sips são:  $q_m$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ),  $k_s$  ( $\text{L mmol}^{-1}$ ) e  $n$  (adimensional), cuja equação não linear pode ser expressa pela Equação 6.

$$q_{\varepsilon} = \frac{q_m(k_s C_{\varepsilon})^n}{1+(k_s C_{\varepsilon})^n} \quad (6)$$

Outro ponto importante em relação a adsorção, abordado por Liu (2015), corresponde aos centros ativos que estão disponíveis por toda a superfície das esponjas. Nem todos podem ser acessados pelos íons num primeiro instante. À medida que ocorre o intumescimento das esponjas, os sítios internos podem ser acessados e a adsorção pode ocorrer também na parte interior.

Neste sentido, este trabalho poderá contribuir para a remediação ambiental apresentando uma esponja como adsorvente de metais em meio aquoso.

### 3 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi a preparação de esponjas poliméricas a partir de uma matriz polimérica de PDMS, sendo funcionalizadas com grupo amino para adsorção de íons metálicos em meio aquoso.

Para tal, os objetivos específicos estão apresentados a seguir:

Estudar a ordem de inserção dos reagentes TEOS, PDMS e APTMS na preparação das esponjas;

Estudar a influência da massa molar de PDMS no preparo das esponjas utilizando três viscosidades distintas (25, 65 e 750 cSt);

Estudar a proporção de grupo amino nas esponjas derivadas de PDMS, sendo estas 0,25; 0,5 e 1, em massa;

Estudar a influência do solvente e do catalisador.

Avaliar a capacidade adsortiva das esponjas funcionalizadas com grupo amino para cobre (II) em meio aquoso.

## 4 METODOLOGIA

A metodologia para a preparação das esponjas funcionalizadas não necessita de processos complicados nem de equipamentos sofisticados, além de não utilizar reagentes perigosos, potencializando assim, suas aplicações para remediação ambiental (CHOI et al., 2011).

### 4.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados neste trabalho estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Reagentes utilizados neste trabalho.

Reagente	Empresa
3-Aminopropiltrimetoxisilano (APTMS)	Sigma-Aldrich
Bicarbonato de amônio	Sigma-Aldrich
Cloreto de Cobre (II) P.A. dihidratado	Vetec Química Fina
Cloropropiltrimetoxisilano (CIPTMS)	Sigma-Aldrich
Dibutil diacetato de estanho (DBTDA)	Sigma-Aldrich
Dibutil dilaurato de estanho (DBTL)	Sigma-Aldrich
Etanol 98,0%	Vetec Química Fina
Etanol anidro	Merck
Hidróxido de amônio P.A. (teor mínimo de 27,0%)	Synth
Polidimetilsiloxano com terminação -OH viscosidade 25 cSt <sup>1</sup>	Sigma-Aldrich
Polidimetilsiloxano com terminação -OH viscosidade 65 cSt	Sigma-Aldrich
Polidimetilsiloxano com terminação -OH viscosidade 750 cSt	Sigma-Aldrich
Tetraetoxisilano ou tetraetilortosilicato (TEOS)	Sigma-Aldrich

Fonte: da autora.

Todos os reagentes comerciais utilizados apresentam pureza analítica e foram usados sem qualquer tipo de purificação ou preparação prévia no laboratório. As soluções de cloreto de cobre (II) foram preparadas utilizando água destilada em temperatura ambiente.

<sup>1</sup> Centistoke (unidade de viscosidade cinemática): 1 stokes = 100 centistokes = 1 cm<sup>2</sup>/s = 0,0001 m<sup>2</sup>/s.

## 4.2 SÍNTESE DAS ESPONJAS

As esponjas foram sintetizadas utilizando as proporções descritas na Tabela 2. A denominação das esponjas segue a ordem de adição dos reagentes, de modo que TPAC é a sigla de TEOS, PDMS, APTMS e Cavidades (adição do reagente que será molde para formação das cavidades), ao passo que TAPC, TEOS, APTMS, PDMS e molde. Os números subsequentes 25, 65 e 750 se referem a viscosidade do PDMS, enquanto 1:0,25, 1:0,5 e 1:1 são as proporções, em massa, de PDMS e APTMS. TPC e TPA se referem a esponja preparada sem funcionalização e sem cavidades, respectivamente.

Tabela 2 - Proporção, em massa, dos reagentes utilizados nas sínteses das esponjas.

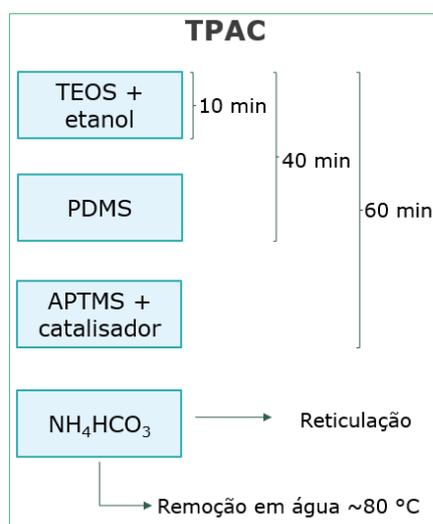
	PDMS	TEOS	APTMS	Solvente	Catalisador	Molde
TAPC 25	1	0,01	0,25	1	0,01	4
TAPC 65	1	0,01	0,25	1	0,01	4
TAPC 750	1	0,01	0,25	1	0,01	4
TPAC 25	1	0,01	0,25	1	0,01	4
TPAC 65	1	0,01	0,25	1	0,01	4
TPAC 750	1	0,01	0,25	1	0,01	4
TPAC 65 1:0,25	1	0,01	0,25	1	0,01	4
TPAC 65 1:0,5	1	0,01	0,5	1	0,01	4
TPAC 65 1:1	1	0,01	1	1	0,01	4
TPC	1	0,01	-	1	0,01	4
TPA	1	0,01	0,25	1	0,01	-
TPACL	1	0,01	0,25	1	0,01*	4

\*Dibutil dilaurato de estanho (DBTL)

Fonte: da autora.

Durante o processo de desenvolvimento da esponja funcionalizada, a ordem de adição dos reagentes PDMS e APTMS na mistura reacional foi estudada. Idealmente, em TPAC, o PDMS foi incorporado às partículas de sílica (TEOS) para a formação da rede polimérica tridimensional e posterior funcionalização com APTMS. Já em TAPC, os núcleos de sílica (TEOS) foram funcionalizados com APTMS e posterior incorporação do PDMS para formação da rede polimérica funcionalizada. Em ambos, o catalisador foi acrescentado junto com o último reagente.

Espojas TPAC:

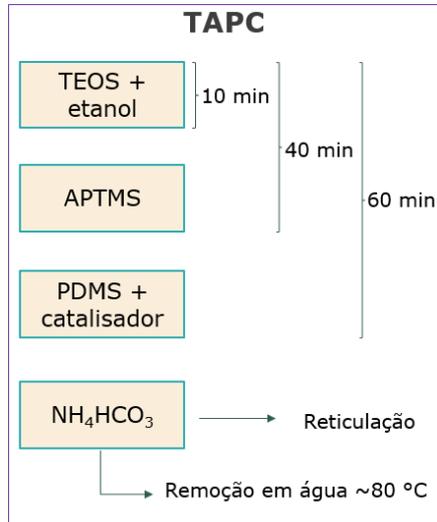


As esponjas na ordem TPAC foram sintetizadas em um béquer de Teflon™ compreendendo as seguintes etapas:

- Hidrólise de TEOS em etanol com agitação por 10min;
- Acréscimo de PDMS e agitação por 30 min;
- Acréscimo de APTMS e agitação por 20 min;
- Adição do catalisador;
- Adição de bicarbonato de amônio;
- Remoção do molde de bicarbonato de amônio.

Nos minutos iniciais (etapas i e ii) ocorre um aumento da viscosidade do sistema, o tempo final da síntese é determinado pelo incremento da viscosidade da mistura reacional. O bicarbonato de amônio é misturado manualmente, homogeneizado e a mistura final é vertida em uma forma de silicone para reticulação à temperatura ambiente. A remoção do bicarbonato de amônio é feita em água a ~80 °C. Nesta etapa, os pedaços da amostra sólida foram mantidos por 1h ou até que ocorresse o término da liberação de gás. Após este processo, a amostra é lavada em água destilada por 15 dias com trocas periódicas do solvente para remoção de resíduos de preparação. A secagem é feita em estufa a vácuo a 60 °C para remoção da água absorvida na superfície.

Esponjas TAPC:



As esponjas TAPC foram sintetizadas de modo semelhante, mas com inversão da ordem de inserção dos reagentes nas etapas ii e iii:

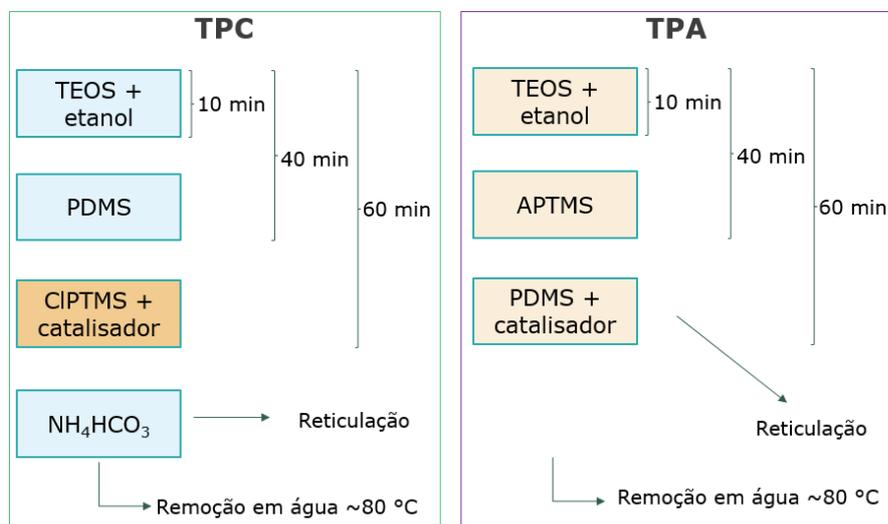
- a) Hidrólise TEOS em etanol por 10min;
- b) Acréscimo de APTMS e agitação por 20 min;
- c) Acréscimo de PDMS e agitação por 30 min;
- d) Adição do catalisador;
- e) Adição de bicarbonato de amônio;
- f) Remoção do molde de bicarbonato de amônio.

Os passos seguintes foram seguidos conforme citado anteriormente.

O estudo da massa molar de PDMS foi feito para as esponjas TPAC e TAPC. Para tal, variou-se a massa molar de PDMS utilizando as viscosidades de 25, 65 e 750 cSt.

O estudo da proporção de grupo amino foi feito para as esponjas TPAC, utilizando as proporções 1:0,25; 1:0,5 e 1:1, em massa, para PDMS na viscosidade 65 cSt e APTMS.

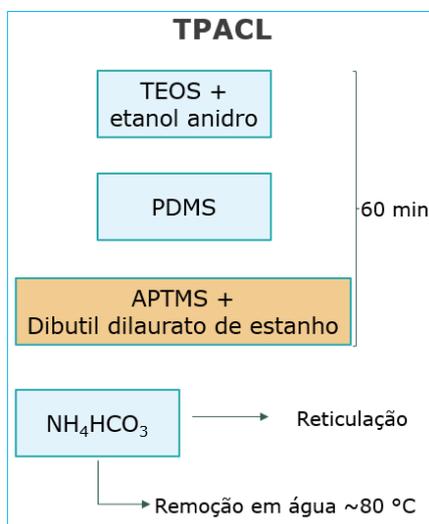
Esponjas TPC e TPA:



A esponja TPC foi sintetizada com cloropropiltrimetoxissilano no lugar do APTMS, para que a estrutura desta esponja fosse a mais próxima possível das demais. A esponja TPA foi sintetizada, conforme as anteriores, porém sem as etapas de adição e remoção de bicarbonato de amônio. No entanto, seguiu-se o mesmo protocolo, mantendo por 1h em água a  $\sim 80^\circ\text{C}$ , para fins de comparação com as demais.

O estudo do efeito do solvente e do catalisador em uma única etapa de síntese foi feito utilizando a mesma ordem que TPAC, na proporção 1:0,25, em massa, de PDMS (65 cSt) e APTMS.

Esponja TPACL:



Esta esponja foi sintetizada conforme a metodologia da esponja TPAC, no entanto, utilizou-se o catalisador dibutil diacetato de estanho e etanol anidro, para estudos de comparação.

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos materiais foi feita para compreensão de sua estrutura e funcionalização.

#### 4.3.1 Análise Termogravimétrica (TG)

As medidas foram obtidas utilizando um equipamento da marca T.A. Instruments – Q600, sendo as análises realizadas com razão de aquecimento de  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  em atmosfera inerte ( $100\text{ mL min}^{-1}$ ), com massa inicial em torno de 10 mg. As medidas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Química – LabIQ, localizado na Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG.

#### 4.3.2 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

As medidas foram obtidas utilizando um DSC da marca T.A. Instruments – Q20 e panelinha fechada de alumínio. As análises foram realizadas com razão de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  em atmosfera de nitrogênio ( $50\text{ mL min}^{-1}$ ) de  $-150$  a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ , com massa inicial em torno de 4 mg. As medidas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Química – LabIQ, localizado na Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG.

### **4.3.3 Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)**

Os dados espectroscópicos dos materiais foram feitos no Espectrofotômetro da marca Thermo Scientific™, modelo Nicolet™ iS™50 FTIR Spectrometer, módulo de Refletância Total Atenuada (ATR). As medidas foram realizadas com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , 64 scans e número de onda entre  $4000$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ . Os espectros de infravermelho dos precursores foram obtidos por meio da técnica de pastilhamento de Brometo de potássio. Uma gota do precursor foi adicionada sobre a pastilha e submetida no Espectrofotômetro Shimadzu – modelo IR Prestige 21. As medidas foram realizadas no Laboratório de Análise e Caracterização de Fármacos (LACFar) e no Laboratório Interdisciplinar de Química (LabiQ), ambos localizados na Universidade Federal de Alfenas - UNIFAL-MG, respectivamente.

### **4.3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A análise morfológica da superfície dos materiais foi obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no equipamento Zeiss EVO/MA10 com voltagem de 20 KV. As medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia – UFU.

### **4.3.5 Espectroscopia na região ultravioleta-visível (UV-vis)**

A concentração da solução de cobre nos experimentos de adsorção foi determinada utilizando a região do ultravioleta visível com varredura de 200 a 800 nm, em um equipamento Thermo Scientific™ Evolution 60S UV-Visible Spectrophotometer, em cubeta de quartzo. As medidas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Química – LabIQ, localizado na Universidade Federal de Alfenas – UNIFAL-MG.

### 4.3.6 Ensaios de intumescimento

Foram utilizadas amostras de cerca de 1,0 x 0,5 cm<sup>2</sup> de cada material. Estes foram colocados em béqueres diferentes contendo água e tolueno. A massa inicial foi medida com a amostra seca ( $m_s$ ) e a massa final foi medida quando já não havia mais variação significativa de massa. A medida da massa nos intervalos de tempo ( $m_i$ ) utilizados foi realizada seguindo sempre os mesmos padrões: secagem rápida da superfície sob papel toalha, para ambos os solventes.

O coeficiente de intumescimento ( $Q_i$ ) pode ser calculado Equação 7:

$$Q_i = \frac{m_i}{m_s} \quad (7)$$

onde  $m_i$  e  $m_s$  se referem a massa intumescida e a massa da amostra seca após o intumescimento, respectivamente (FAVRE, 1996).

## 4.4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

As isotermas foram utilizadas para otimização e determinação da capacidade adsorviva das esponjas. Dois parâmetros foram estudados: o pH mais eficiente e o tempo necessário para a saturação da superfície da esponja. Ao final, as condições otimizadas foram utilizadas para determinar a capacidade adsorviva máxima dos materiais preparados. Antes do início das isotermas, foram feitas curvas de calibração das soluções de cobre para determinação da concentração inicial e, posterior cálculo da capacidade adsorvida.

### 4.4.1 Efeito do pH

O efeito do pH foi estudado utilizando uma massa de aproximadamente 80 mg de adsorvente colocada em contato com solução de cobre(II) numa concentração de 5 mmol L<sup>-1</sup>.

O pH foi ajustado na faixa entre 2-6 com soluções diluídas de NaOH e HCl utilizando-se um pHmetro (pHmetro DM-22, Digimed). O sistema foi mantido sob agitação constante por 72h em um banho termostatizado ( $27 \pm 3$  °C). Somente o pH inicial foi ajustado, não sendo feitas correções ao longo do processo de adsorção. Após o tempo determinado, as esponjas foram separadas da solução de cobre(II) e foram coletadas alíquotas de 2 mL da solução restante.

A quantidade molar de íons remanescentes em solução foi determinada por UV-vis conforme descrito no artigo de (PRENESTI; DANIELE; TOSO, 2002). Desta forma, os íons cobre remanescentes em solução foram complexados com excesso de hidróxido de amônio para formar o complexo  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  de coloração azul intenso para leitura no comprimento de onda de 606 nm. Esse procedimento foi repetido para todos os materiais. A isoterma de pH é apresentada por um gráfico de  $qe$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) por  $pH$ .

A quantidade de íons metálicos adsorvidos na superfície da esponja foi determinada pelo valor da capacidade específica de adsorção ( $q_e$ ), de acordo com a Equação 11 (PISSETTI et al., 2014; SOUSA et al., 2007):

$$q_e = \frac{(n_i - n_s)}{m} \quad (8)$$

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

#### 4.4.2 Efeito do tempo

O tempo necessário para que a superfície do material atingisse o equilíbrio de saturação foi determinado utilizando uma massa de cerca de 80 mg de adsorvente em contato com 25 mL de solução de cobre(II)  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  diluída para 50 mL ( $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ). O pH não foi ajustado, mantido o valor da solução, próximo a 5,5. O sistema foi mantido sob agitação constante por 72h em um banho termostatizado ( $27 \pm 3$  °C). Os intervalos de tempo foram pré-determinados e alíquotas de 2,0 mL foram retiradas. O número de mols de cobre(II) remanescente nas alíquotas coletadas foram determinados conforme apresentado no item anterior. Esse procedimento foi repetido para todos os materiais.

#### 4.4.3 Efeito da concentração

O estudo de equilíbrio de adsorção seguiu os mesmos parâmetros dos estudos anteriores, em que aproximadamente 80 mg de adsorvente foi colocado em contato com 50 mL de solução de cobre(II) nas concentrações na faixa de 0,5-7,0 mmol L<sup>-1</sup>, sem ajuste de pH. Após 72h de contato, as esponjas foram removidas da solução e alíquotas de 2 mL foram retiradas. O número de mol de cobre(II) remanescente nas alíquotas coletadas foi determinado conforme apresentado no item 4.4.1. Esse procedimento foi repetido para todos os materiais.

#### 4.4.4 Validação dos modelos

Para a validação dos modelos matemáticos de cinética e isoterma de adsorção foi utilizada uma função de erro ( $F_{error}$ ) conforme a Equação 9 para mensurar as diferenças entre a quantidade adsorvida experimentalmente em comparação com os modelos teóricos, considerando os parâmetros ajustados destes modelos (SILVA et al., 2016).

$$F_{error} = \sqrt{\left(\frac{1}{n-p}\right) \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,teo})^2} \quad (9)$$

onde  $n$  é o número de experimentos,  $p$  é o número de parâmetros do modelo matemático,  $q_{i,exp}$  e  $q_{i,teo}$  são as quantidades adsorvidas pelos materiais experimental e teórico, respectivamente.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A ideia inicial deste trabalho baseou-se no preparo de uma rede polimérica funcionalizada com cavidades em sua estrutura. Neste contexto, alguns parâmetros foram variados até que fosse possível obter uma esponja com as características próximas as desejadas, tais como, flexibilidade, resistência mecânica, rigidez, baixa solubilidade em solventes comuns, capacidade de adsorver metais em meio aquoso.

O desenvolvimento das esponjas foi realizado com variação do molde utilizado para a formação das cavidades. Inicialmente, açúcar e cloreto de sódio foram utilizados para tal. A quantidade adicionada foi estudada para que não houvesse separação de fases. No entanto, não foi possível remover totalmente o açúcar da parte interna da estrutura formada. Esta remoção foi estudada com água ou etanol, com aquecimento ou não, utilizando ou não um sonicador ultrassônico. A presença do açúcar, após a etapa de remoção, foi confirmada por análise térmica (TG). Nesta primeira parte, foram feitas sínteses com variação da massa molar do PDMS e proporção de PDMS e APTMS. No entanto, a remoção incompleta do agente de formação dos poros impossibilitou a continuação do uso desta metodologia.

As esponjas, utilizando a metodologia descrita acima, apresentavam característica quebradiça. Assim, foi necessário um aumento desta resistência mecânica que foi obtido após o acréscimo de uma pequena porcentagem de TEOS na síntese. O tempo da etapa de lavagem se mostrou muito importante para remoção de resíduos de reagentes não ligados (reticulados) à estrutura do material formado, evitando assim, a perda de massa durante os ensaios de intumescimento e aplicação em meio aquoso.

Após outras preparações avaliando o tempo de reticulação, ordem dos reagentes, além de outros agentes para formação das cavidades, os materiais obtidos apresentaram resultados diversos como não reticulação, perda de material durante lavagem, lixiviação durante a isoterma de adsorção, dissolução na etapa de lavagem, dentre outros. Uma preparação com o metal incorporado como molde para a formação da rede também foi realizada, porém a remoção do metal não foi possível.

Ao longo do texto a seguir são apresentados somente os materiais que se apresentaram estáveis a partir de TEOS, PDMS e APTMS para adsorção de cobre em meio aquoso.

## 5.1 SÍNTESE DAS ESPONJAS

Materiais poliméricos podem ser preparados, por meio de processo sol-gel, a partir de compostos inorgânicos que aumentam a resistência e rigidez do material final. A sílica possui essa capacidade de reforço por meio de interações entre os grupos silanol da superfície da sílica e a cadeia principal de siloxano (STRICHER et al., 2015). Os alcoxisilanos sofrem reações de hidrólise e condensação, sendo tetrametoxi- ou tetraetoxisilanos os mais comuns, para formar redes inorgânicas em uma solução contendo polímeros (ZOPPI et al., 1997). A partir deste alcóxido metálico hidrolisado, as partículas de “sol” podem crescer e dar início a uma rede polimérica, sendo que a taxa de hidrólise do TEOS pode ser controlada, o que auxilia na incorporação de espécies oligoméricas no sistema (KIM et al., 1999). Sua estrutura contém uma parte que se assemelha a encontrada no aminopropiltrimetoxisilano (APTMS), em que um dos grupos etila é substituído pelo grupo aminopropil. A condensação de TEOS fornece a parte inorgânica enquanto o APTMS/PDMS confere o caráter orgânico ao material final. As reações de hidrólise e condensação ocorrem no estado “sol” e à medida que há aumento na viscosidade, ou seja, diminuição na mobilidade dos componentes na fase “gel”, estas dificilmente ocorrem (TAMAYO; RUBIO, 2010). O solvente orgânico utilizado é volátil, o que facilita o processo de secagem (STYSKALIK et al., 2017).

No contexto deste trabalho, para o desenvolvimento das esponjas funcionalizadas optou-se por estudar a ordem da inserção de PDMS, APTMS e TEOS via processo sol-gel. Assim, dois estudos foram propostos, baseadas no trabalho de Da’na e Sayari (DA’NA; SAYARI, 2011):

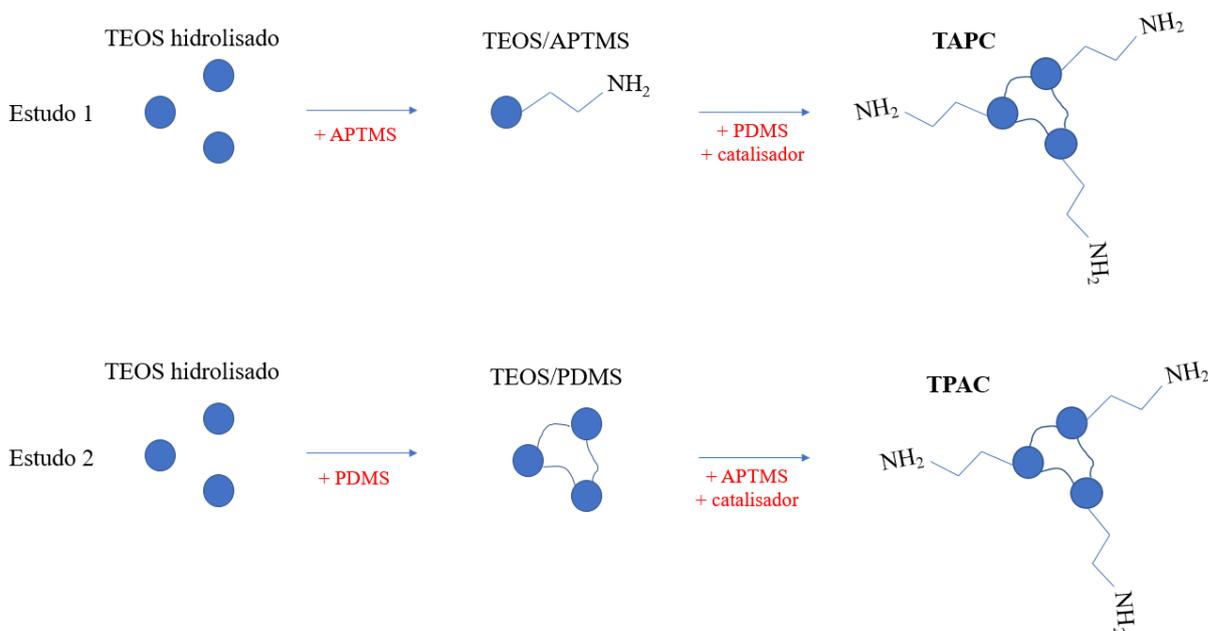
- a) Estudo 1: TAPC, condensação do aminosilano-funcional com TEOS para posterior inserção do molde de cavidade na rede polimérica em formação;
- b) Estudo 2: TPAC, inserção do grupo amino na superfície da rede polimérica já formada e posterior inserção do molde.

De modo idealizado, no estudo 1 ocorre a hidrólise e condensação de TEOS e APTMS com formação de grãos de sílica funcionalizados com grupo amino, etapa lenta sem presença de catalisador. A estes, é incorporado o PDMS, na presença de catalisador, para que a rede se forme e incorpore a funcionalização. Por outro lado, no estudo 2, uma rede polimérica é formada primeiramente entre TEOS e PDMS. Como essa etapa da síntese é lenta, sem auxílio de catalisador, espera-se que nem todos os grupos estejam ligados, ou seja, que haja uma condensação incompleta e, assim, os grupos amino possam ser incorporados à rede (HENCH;

WEST, 1990). Assim, a composição das esponjas é a mesma, porém estruturalmente diferentes entre si.

A Figura 6 apresenta um esquema para representar os estudos 1 e 2 propostos para obtenção das esponjas TAPC e TPAC.

Figura 6 - Esquema dos estudos para formação das esponjas TPAC e TPAC.



Fonte: da autora.

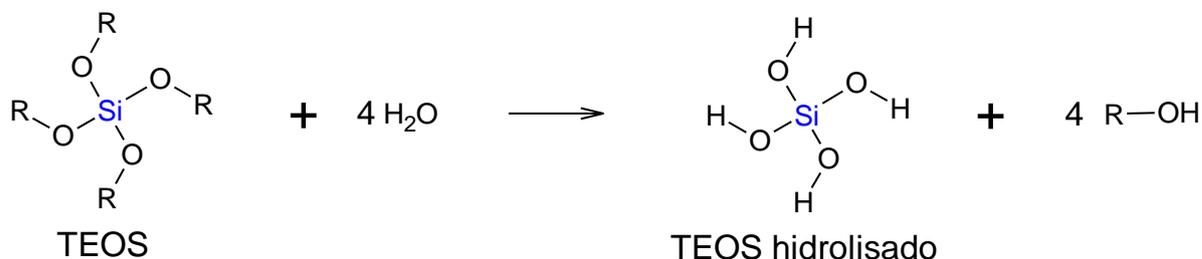
Embora não apresentado, antes da formação das esponjas, há o acréscimo do molde para formação das cavidades, que é removido posteriormente para obtenção das esponjas sugeridas. Além disso, a representação se foca em apenas um tipo de modo de ligação, sendo que o APTMS pode se ligar de diferentes formas gerando estruturas diferentes. Como os grupos funcionais na superfície são limitados pela rede polimérica tridimensional, alguns grupos podem entrar em contato uns com os outros, sendo que alguns podem reagir entre si formando estruturas sem orientação adequada (PAPIRER, 2000).

### 5.1.1 Ordem de inserção: TEOS-AMINO-PDMS (TAPC)

Inicialmente, TEOS é solubilizado em etanol, no qual ocorre a hidrólise conforme apresentado na Figura 7. Ressalta-se que o solvente utilizado apresentava uma pequena

porcentagem de água (0,2%) e possui capacidade de capturar a água da superfície do frasco e do ambiente.

Figura 7 - Reação de hidrólise do TEOS.



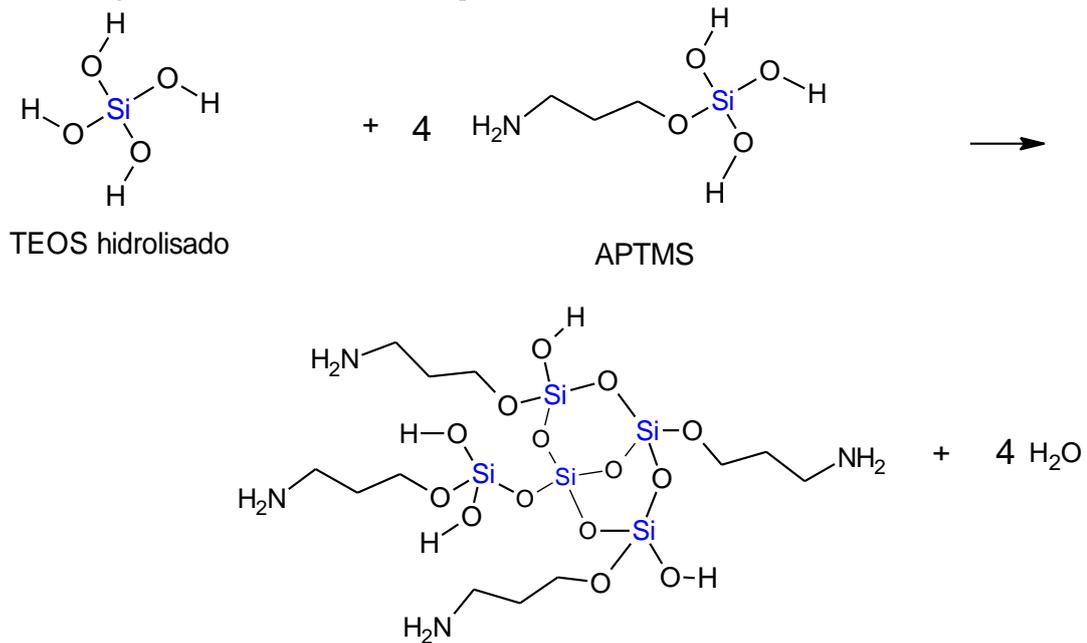
Fonte: da autora.

A hidrólise é seguida por condensação para formar ligações Si-O-Si que, neste caso, ocorre por desalcolização, cuja rede polimérica é construída progressivamente.

A funcionalização dos grãos de sílica com o grupo amino ocorre por meio de ligações covalentes. Os núcleos ou grãos de sílica formados são então funcionalizados pela inserção de um alcoxisilano em meio alcoólico. Os grupos Si-O-Si estão presentes no interior dos grãos de sílica; Si-OH estão dispersos na superfície, bem como HO-Si-OH que possibilitam a modificação da superfície (GOMES; FURTADO; SOUZA, 2018).

A Figura 8 mostra uma representação da formação inicial dos núcleos de sílica funcionalizados por APTMS.

Figura 8 - Formação inicial dos núcleos de sílica por TEOS e APTMS.

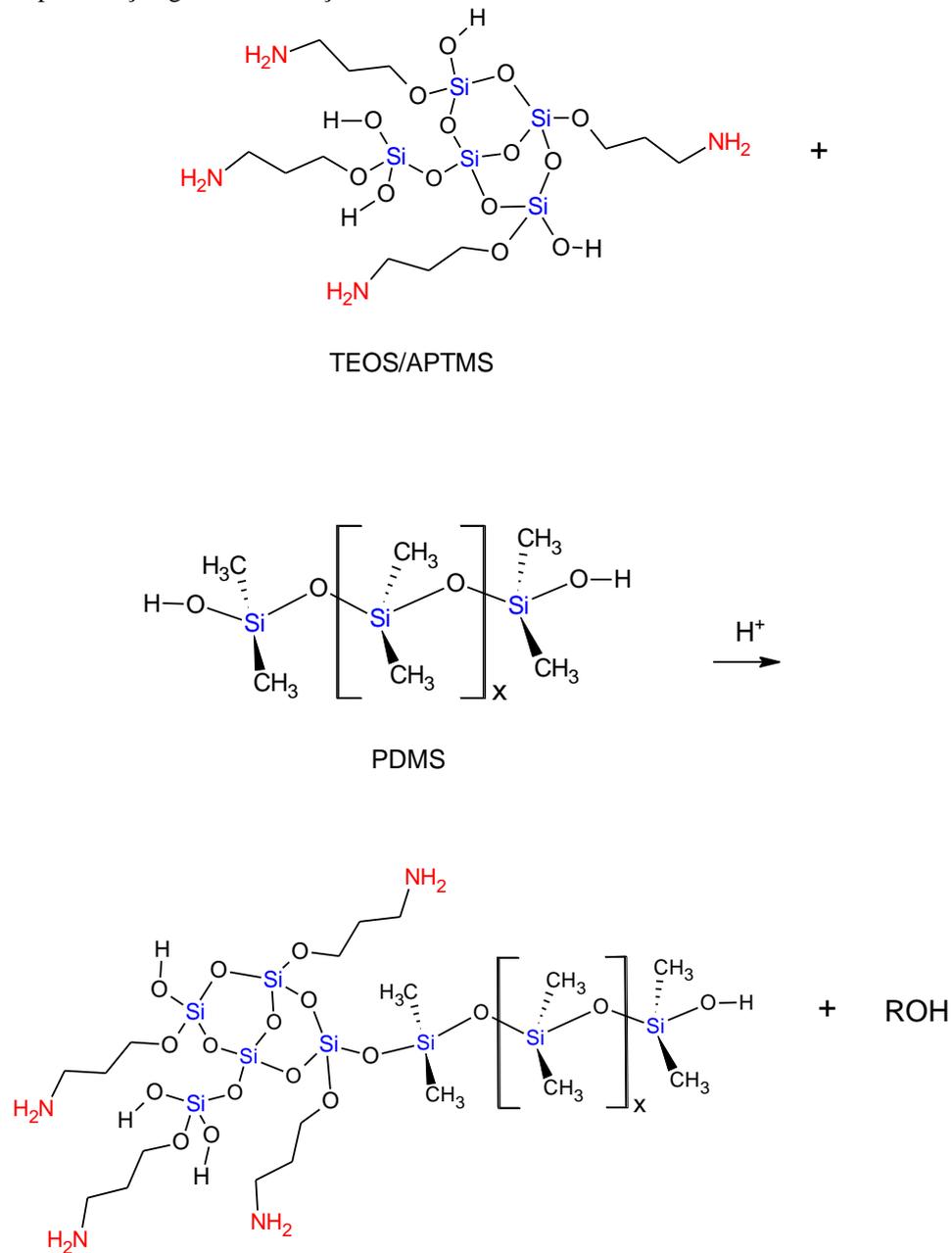


Fonte: da autora.

A rede formada por TEOS e APTMS tende a formar uma estrutura com rupturas devido a diferença entre a taxa de hidrólise e condensação. Portanto, a estrutura final formada não tem uma estrutura completamente ordenada (WEI et al., 2006). O silano amino-funcional pode ligar-se covalentemente à superfície ou ser adsorvido sobre esta quando há presença de água durante toda a reação. No entanto, se o APTMS estiver somente adsorvido na superfície, há possibilidade de que esta interação se rompa ocasionando a saída deste grupo (PASTERNAK; AMY; CHABAL, 2008).

A Figura 9 é uma representação da possível estrutura do material TAPC formada a partir de TEOS/APTMS e PDMS.

Figura 9 - Representação geral da formação da estrutura do material TAPC.

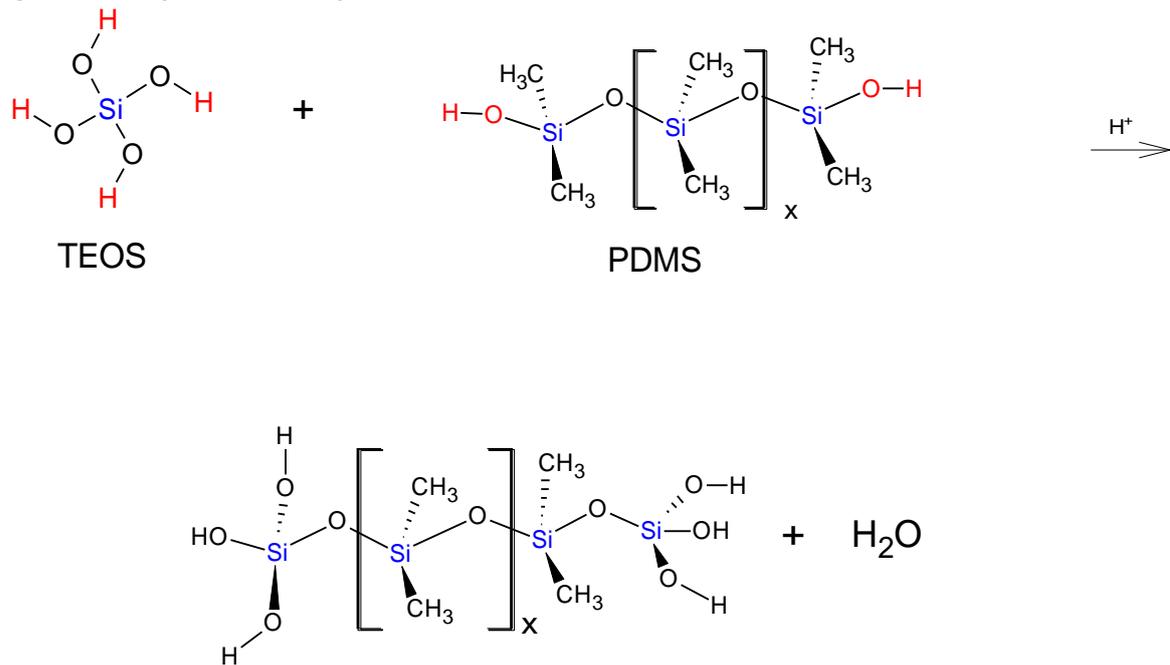


Fonte: da autora.

### 5.1.2 Ordem de inserção: TEOS-PDMS-AMINO (TPAC)

As reações entre TEOS e PDMS ocorrem por meio de condensação entre os grupos silanol do PDMS e grupos -OH hidrolisados do TEOS, conforme apresentado na Figura 10 (KIM et al., 1999; WEN; MARK, 1995):

Figura 10 - Reação de condensação de TEOS e PDMS.

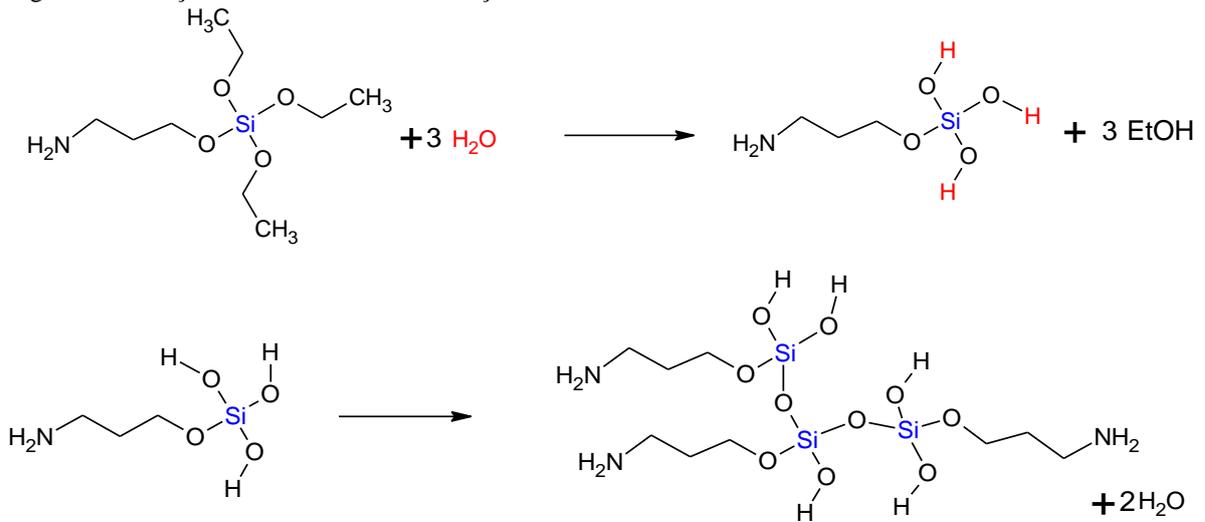


Fonte: da autora.

Nesta etapa podem ocorrer reações de autocondensação, fato que aumentaria a massa molar do PDMS (WEN; MARK, 1995). Durante esta síntese a maioria dos silanóis são originalmente do PDMS, assim, as reações de co-condensação são predominantes. Ao final, o sistema contém oligômeros condensados com TEOS formando uma rede tridimensional (KIM et al., 1999; MARQUES et al., 2010; WEN; MARK, 1995).

As reações de hidrólise e condensação do APTMS, respectivamente, podem ser representadas conforme a Figura 11.

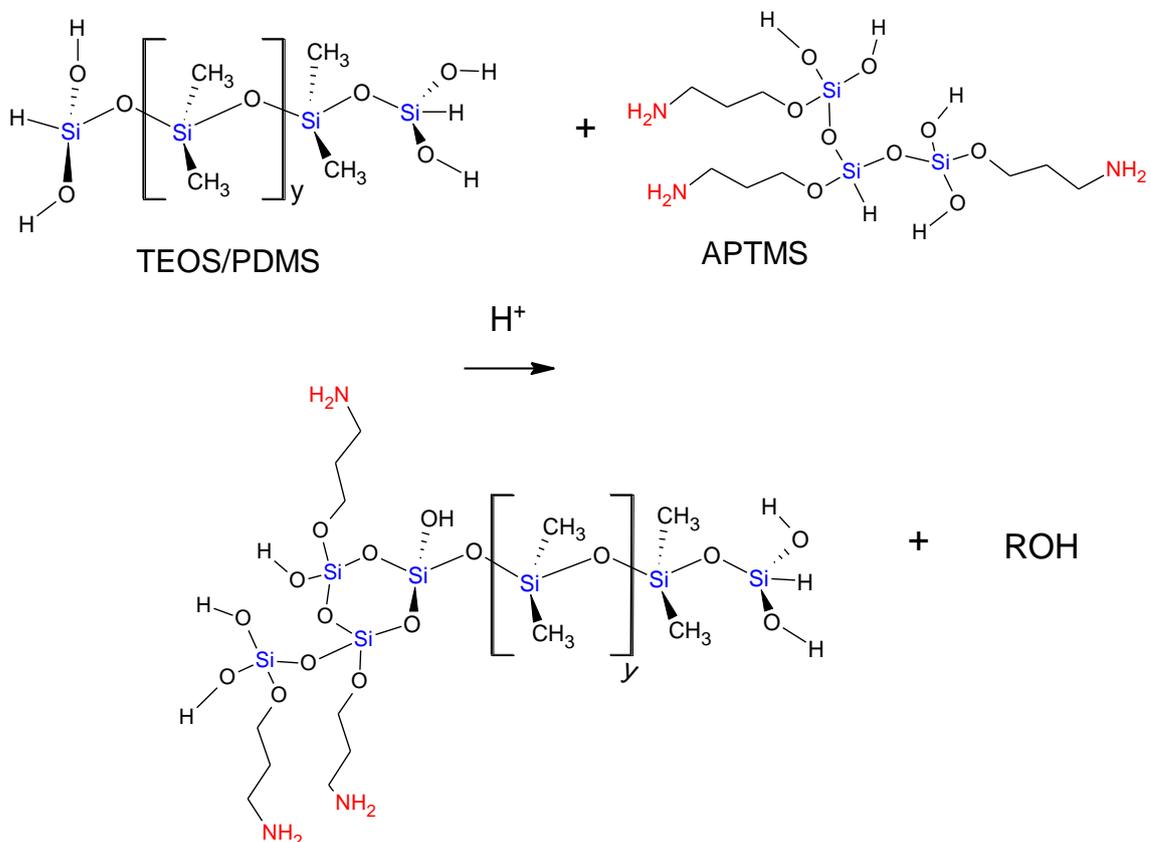
Figura 11 - Reações de hidrólise e condensação do APTMS.



Fonte: da autora.

A Figura 12, na próxima página, representa a funcionalização da matriz de PDMS com o grupo amino, que ocorre por meio de ligações covalentes Si-O-Si entre os precursores (GARCÍA-PERULERO et al., 2003).

Figura 12 - Representação de um esquema geral da estrutura funcionalizada TPAC.



Fonte: da autora.

Esta é a representação de apenas uma forma de interação que pode ocorrer entre TEOS/PDMS e APTMS, podendo ocorrer de outros modos durante a formação da rede polimérica tridimensional, como já mencionado anteriormente.

### **5.1.3 Cavidades na rede polimérica**

Até o momento, foi demonstrado idealmente apenas a formação da rede polimérica, derivada de PDMS, funcionalizada com grupo amino. No entanto, a formação da esponja ocorre após o processo de reticulação da rede polimérica envolta em um molde inerte.

A rede polimérica, independente da ordem dos reagentes, seja TAPC ou TPAC, é um filme transparente e viscoso. As ligações cruzadas que, neste caso, são formadas ao redor das partículas de bicarbonato de amônio, são responsáveis pela solidificação do material. As características de esponja são obtidas após a remoção do molde.

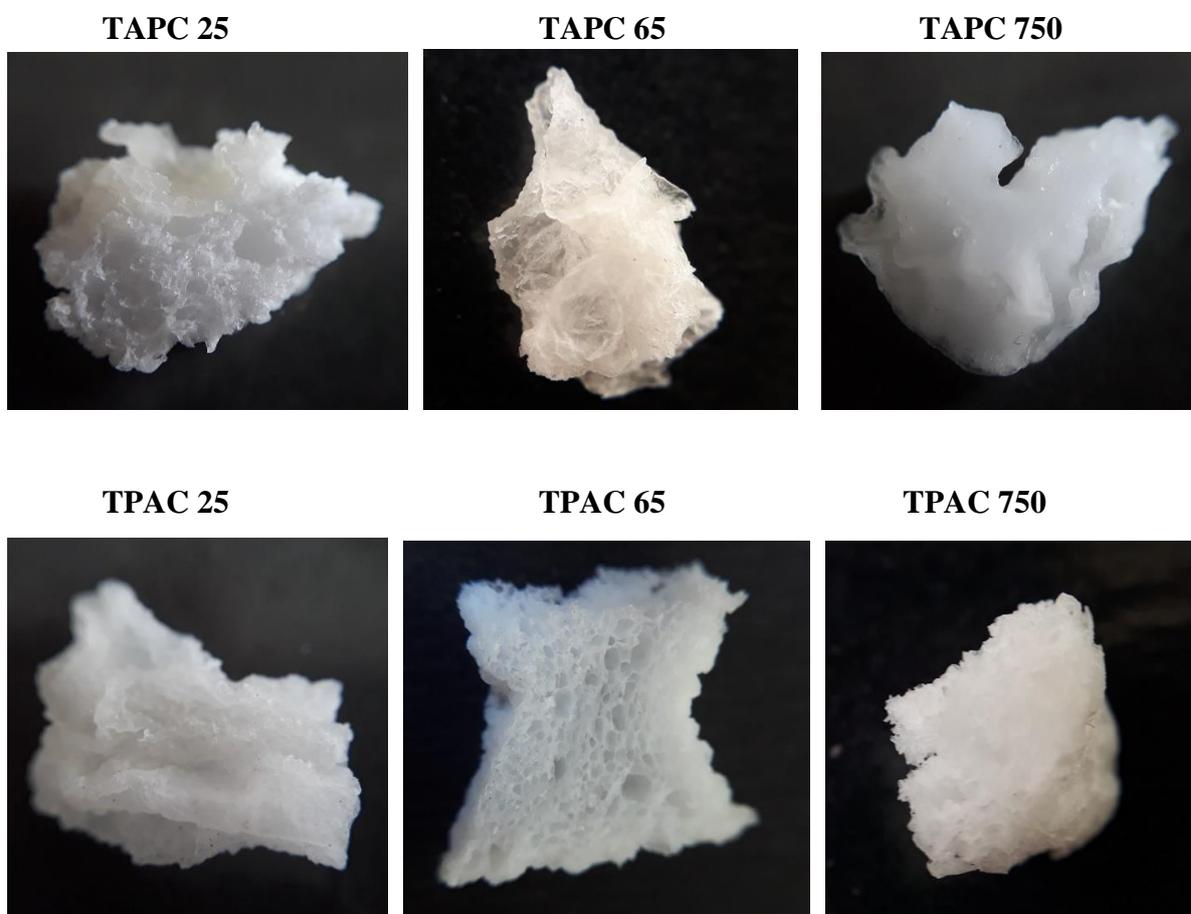
## **5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS ESPONJAS**

As esponjas foram caracterizadas por Espectroscopia na região do infravermelho por Reflectância Total Atenuada (ATR-FTIR), Análise Termogravimétrica (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e ensaios de intumescimento.

### **5.2.1 Influência da massa molar e ordem de reação**

A Figura 13 apresenta fotografias digitais para as esponjas preparadas a partir da variação da massa molar de PDMS e a ordem de inserção dos reagentes na síntese.

Figura 13 - Fotografias digitais das esponjas TAPC e TPAC estudadas.



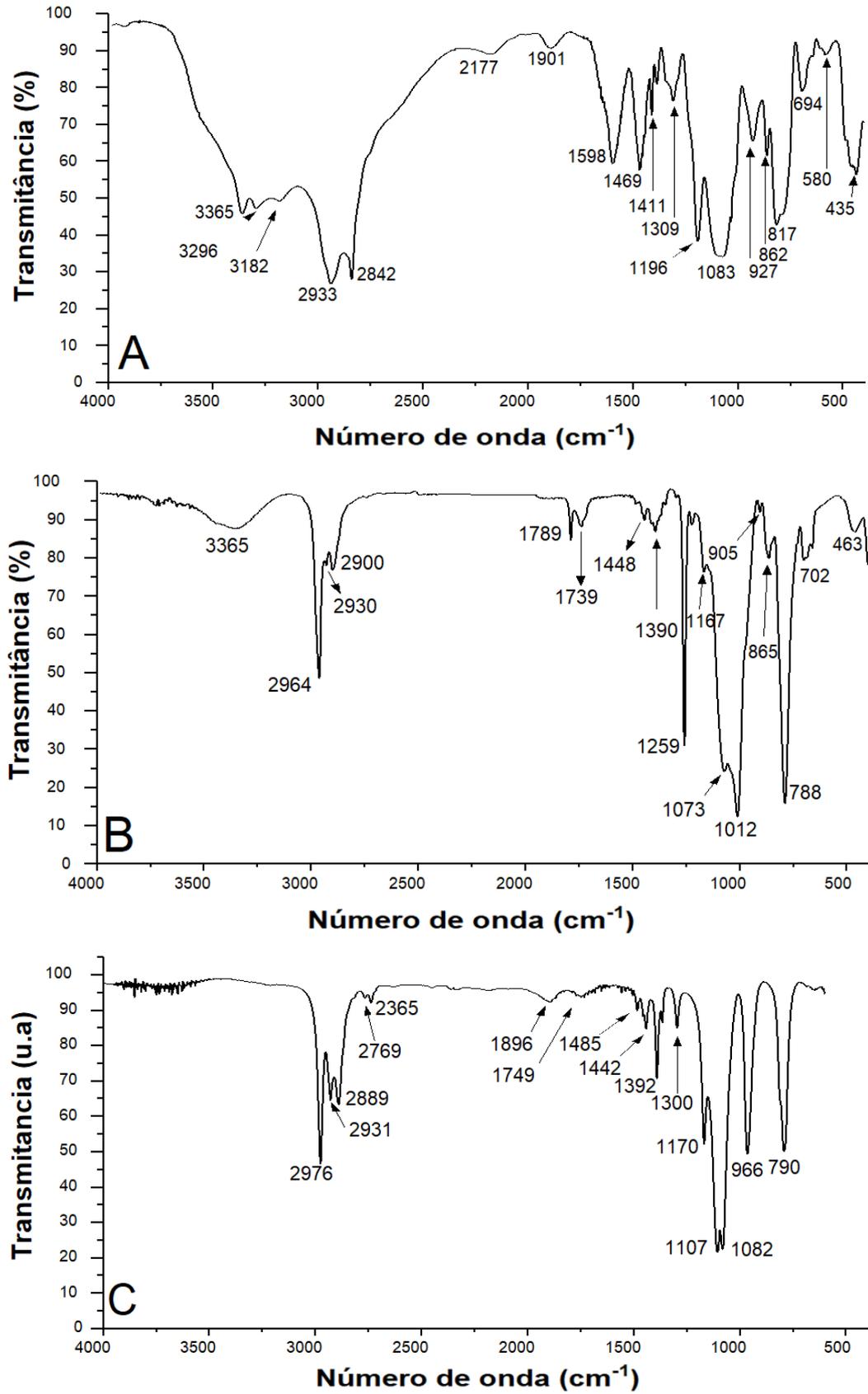
Fonte: da autora.

Como pode ser observado, todas as esponjas apresentam coloração semelhante, tendo uma superfície heterogênea com rugosidade. A esponja TPAC 65 apresenta cavidades mais evidentes que as demais, fato que será discutido ao longo deste trabalho.

#### 5.2.1.1 Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 14 apresenta os espectros na região do infravermelho, obtidos por pastilhamento com KBr, para os precursores APTMS, PDMS na viscosidade 65 cSt e TEOS, para fins de comparação com as esponjas. Ressalta-se que os espectros para PDMS nas viscosidades 25 e 750 cSt na região do infravermelho não apresentam diferenças significativas.

Figura 14 - Espectros na região do infravermelho para APTMS(A), PDMS(B) e TEOS(C).



Fonte: da autora.

A Tabela 3 apresenta as principais bandas características de cada precursor e suas atribuições.

Tabela 3 - Principais bandas e suas atribuições de FTIR-ATR.

Grupo funcional	Tipo de vibração	Absorção característica (cm <sup>-1</sup> )	Intensidade
O-H	Estiramento (H-ligação)	3200-3550	Forte
C-H	Estiramento assimétrico de CH <sub>3</sub> alifático	2950-2970	Forte
C-H	Estiramento assimétrico de CH <sub>2</sub> alifático	2920-2935	Forte
C-H	Estiramento simétrico de CH <sub>2</sub> alifático	2840-2860	Médio
C-H	Deformação de CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> alifático	1450-1470	Médio
C-H	Deformação CH <sub>3</sub> e CH <sub>2</sub>	1350-1470	Médio
C-H	Deformação CH <sub>3</sub>	1370-1390	Médio
C-H	CH <sub>2</sub> <i>rocking</i>	720-725	Fraca
N-H	Estiramento (simétrico (frequência maior) e assimétrico)	3400-3500	Fraca
N-H	Interação da vibração em 1600 cm <sup>-1</sup> com estiramento simétrico de N-H	~3200	Fraca
N-H	Deformação angular simétrica NH <sub>2</sub> (tesoura)	1550-1650	Médio a forte
N-H	Estiramento no plano (amina primária)	1411	Média
N-H	NH <sub>2</sub> e N-H <i>wagging</i>	660-900	varia
Si-H	Estiramento	2100-2220	Forte
Si-O-Si	Estiramento assimétrico	1000-1100	Forte e larga
Si-CH <sub>3</sub>	Estiramento assimétrico	1255-1260	Forte
Si-OH	Estiramento	966	Forte
Si-O-Si	Estiramento simétrico	788-790	Forte
Si-O-Si	Deformação	400-500	varia

O PDMS e o TEOS apresentam bandas características semelhantes na região de impressão digital (1300 cm<sup>-1</sup> a 900 cm<sup>-1</sup>). Estas bandas são atribuídas aos grupos -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e aos modos de alongamento Si-O-Si. A faixa larga centrada em ~3365 para PDMS pode estar correlacionada com as vibrações de grupos residuais Si-OH e H-OH (PISSETTI et al., 2014). As bandas observadas em 1259 e 905 cm<sup>-1</sup> no PDMS são atribuídas à vibração de alongamento Si-C e a deformação simétrica Si-CH<sub>3</sub>, respectivamente (ZHANG et al., 2010). Ao passo que, em 1259 cm<sup>-1</sup>, para PDMS e 1170 cm<sup>-1</sup> para TEOS, as bandas se referem a  $\rho$ CH<sub>3</sub> e deformação angular assimétrica no plano CH<sub>3</sub>. Em 1392 cm<sup>-1</sup>, a banda intensa pode ser atribuída a deformação fora do plano vibração fora do plano da ligação C-H do TEOS.

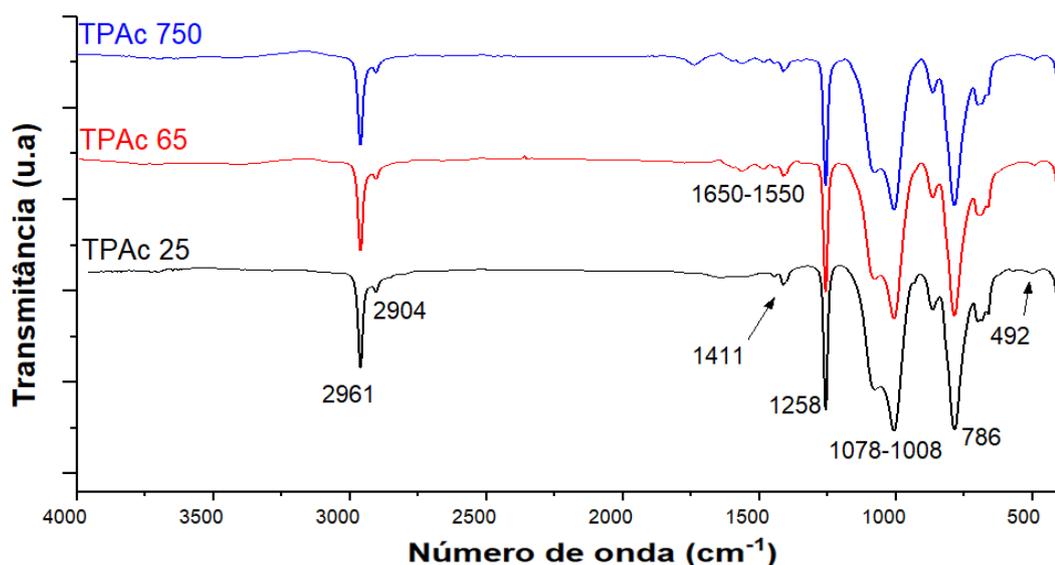
Além disso, a banda presente em  $463\text{ cm}^{-1}$  indica que o PDMS se encontra na configuração linear (PEÑA-ALONSO; RUBIO; RUBIO, 2005).

Os modos de alongamento  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  estão presentes na região de  $2850\text{-}2290\text{ cm}^{-1}$  para APTMS, PDMS e TEOS. Mais especificamente, os modos de estiramento assimétrico e simétrico podem ser observados em  $2933$  e  $2842\text{ cm}^{-1}$  para APTMS,  $2964$ ,  $2930$  e  $2900\text{ cm}^{-1}$  para PDMS e  $2976$ ,  $2931$  e  $2889\text{ cm}^{-1}$  para TEOS. Dados que identificam as cadeias propil (de APTMS), metil (PDMS) e etil (TEOS), respectivamente (PASTERNAK; AMY; CHABAL, 2008). As bandas próximas a  $865$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à deformação angular assimétrica no plano (tipo *rocking*) de C-H e Si-C, respectivamente (SILVA; FLORENZANO; PISSETTI, 2014).

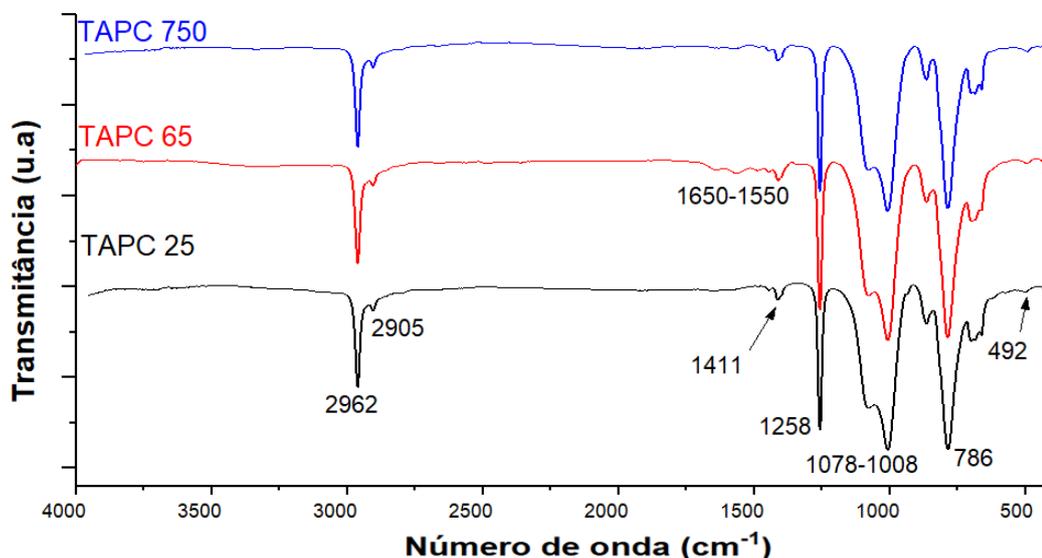
A banda presente em  $1411\text{ cm}^{-1}$ , para APTMS, está relacionada ao estiramento N-H (amina primária) no plano, ao passo que as bandas em  $3365$ ,  $3296$ ,  $3182$  podem ser atribuídas às vibrações de alongamento de N-H, bem como, vibrações de grupos silanóis residuais e  $\text{H}_2\text{O}$  (PISSETTI et al., 2014). A banda em  $1598\text{ cm}^{-1}$  para APTMS pode ser atribuído à deformação angular simétrica no plano (tesoura) do grupo  $\text{NH}_2$ , identificando o grupo terminal na estrutura do APTMS.

A Figura 15 apresenta os espectros na região do infravermelho por ATR com as principais bandas destacadas, para os materiais TPAC e TAPC.

Figura 15 - Espectros na região do infravermelho por ATR.



(continuação)



Fonte: da autora.

Os espectros dos materiais são semelhantes entre si e as principais bandas são atribuídas ao PDMS, o componente em maior proporção em todas as esponjas. Neste sentido, os espectros dos materiais são caracterizados pelas bandas referentes às ligações Si-O-Si presentes bandas próximas a  $1004\text{ cm}^{-1}$  com ombro em  $1077\text{ cm}^{-1}$  (estiramento assimétrico e simétrico de Si-O-Si, respectivamente) e aos modos de estiramento C-H dos grupos metila (do PDMS) ligados à superfície do material. As bandas observadas em  $\sim 1260\text{ cm}^{-1}$  e  $799\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas a vibração de alongamento Si-C (deformação simétrica  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_3$  *rocking* em Si- $\text{CH}_3$ ), o que indica que o PDMS foi covalentemente ligado à estrutura das esponjas (ZHANG et al., 2010) (LANCASTRE et al., 2012). Além disso, houve um deslocamento da banda em  $463\text{ cm}^{-1}$  (presente no PDMS) para  $490\text{ cm}^{-1}$  nas amostras, sugerindo que houve formação de rede tridimensional (PEÑA-ALONSO; RUBIO; RUBIO, 2005).

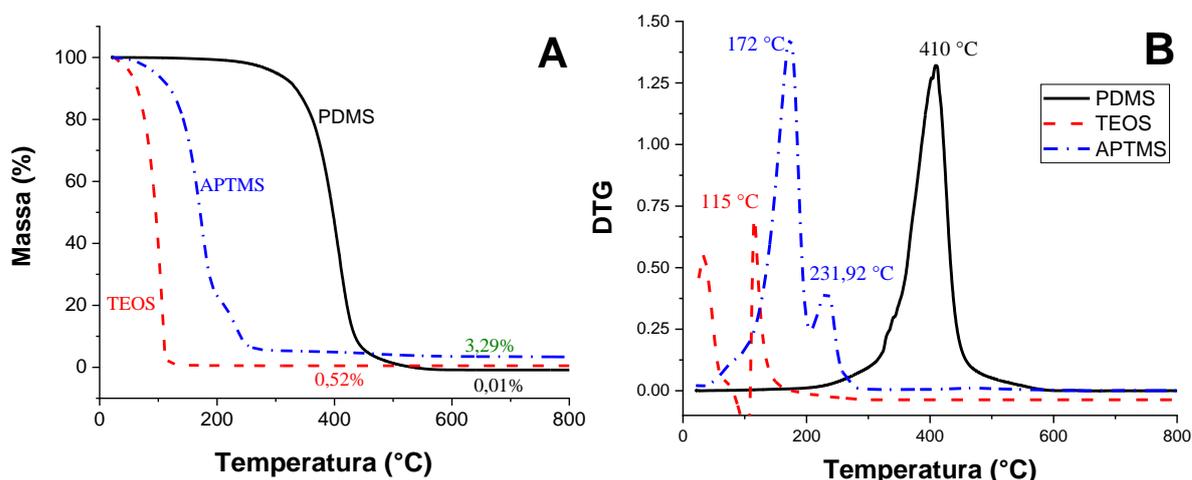
A rede polimérica apresentou bandas características da ligação N-H na região de  $1650\text{-}1550\text{ cm}^{-1}$ , porém de baixa intensidade devido à menor concentração de APTMS nas amostras, em comparação com PDMS (PEÑA-ALONSO; RUBIO; RUBIO, 2005).

### 5.2.1.2 Análise termogravimétrica (TG)

O aquecimento feito em polímeros pode fornecer informações sobre mudanças estruturais nas cadeias poliméricas ocasionadas por ruptura de ligações químicas. Fato observado pela diminuição da massa de acordo com a liberação de produtos voláteis durante a variação da temperatura do material (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001).

A Figura 16 apresenta as curvas termogravimétricas para os precursores TEOS, APTMS e PDMS (65 cSt) em atmosfera inerte, sendo em (A), as curvas TG e em (B), as curvas DTG.

Figura 16 – Curvas TG (A) e DTG (B) dos precursores TEOS, APTMS e PDMS 65.



Fonte: da autora.

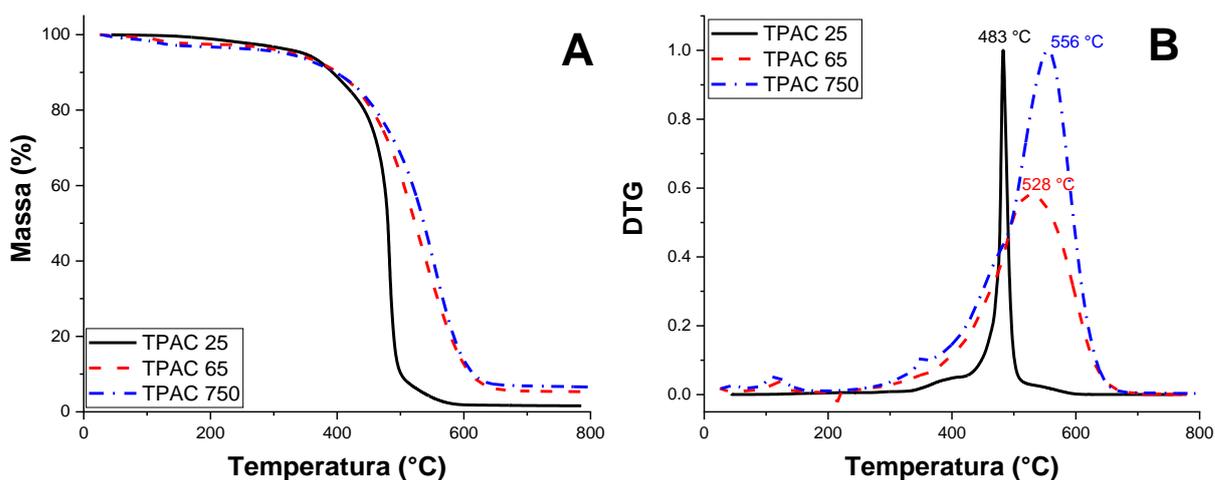
A decomposição térmica ou despolimerização do PDMS 65 ocorre em uma única etapa com perda de massa entre 200 e 600 °C e com máximo em 410 °C. Envolve, principalmente, a quebra da cadeia principal do PDMS com a formação de oligômeros cíclicos voláteis sem geração de resíduo sólido. Estes resultados estão de acordo com outros trabalhos reportados na literatura (CAMINO; LOMAKIN; LAZZARI, 2001; MARQUES et al., 2010; SHI et al., 2014).

A perda de massa para os outros dois precursores ocorrem em temperaturas menores. A decomposição do TEOS ocorre em 115 °C. Durante a decomposição do TEOS, os gases  $C_2H_5OH$ ,  $C_2H_4$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  e  $H_2O$  são liberados (VAN DER VIS; CORDFUNKE; KONINGS, 1993). Ao passo que a APTMS apresenta duas etapas nas temperaturas de 172 e 232 °C

referentes a decomposição dos grupos aminopropil e a oxidação final para  $\text{SiO}_2$  (resíduo branco), respectivamente (PEÑA-ALONSO; RUBIO; RUBIO, 2005).

A Figura 17 apresenta as curvas de TG/DTG, como A e B, respectivamente para os materiais TPAC 25, 65 e 750.

Figura 17 - Curvas de TG (A) e DTG (B) para os materiais TPAC.



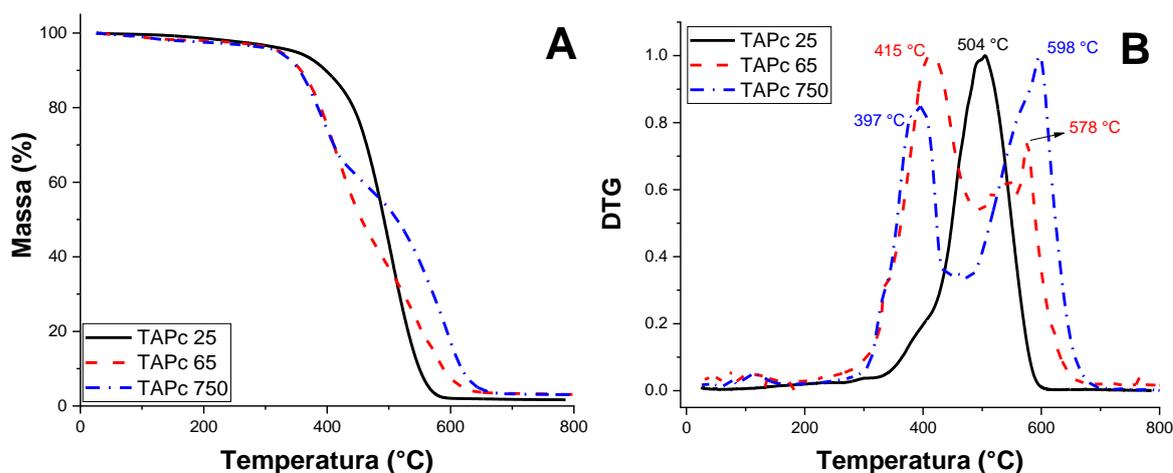
Fonte: da autora.

A presença de TEOS e APTMS aumentou a estabilidade das esponjas TPAC de acordo com o aumento da massa molar de PDMS. Os picos de temperatura máxima foram acima do PDMS, indicando que houve reticulação com formação de ligações cruzadas, sendo estes, 483, 528 e 556 °C para TPAC 25, TPAC 65 e TPAC 750, respectivamente. Enquanto os picos antes de 200 °C são referentes ao resíduo de solvente na parte interna da amostra. As curvas TG/DTG para as esponjas TPAC apresentam apenas um estágio de decomposição, comparável ao PDMS precursor. Isto sugere que os grupos silanos foram totalmente hidrolisados e a rede formada, sem indicativo de separação de fases.

A Figura 18 apresenta as curvas de TG/DTG para os materiais TAPC 25, 65 e 750.



Figura 18 – Curvas de TG (A) e DTG (B) para os materiais TAPC.



Fonte: da autora.

O comportamento térmico das esponjas TAPc 65 e TAPC 750 sugerem uma segregação de fase devido à presença de dois eventos, o que não foi observado para a esponja TAPc 25, apresentando apenas um estágio de degradação (em 504 °C) em atmosfera inerte. O primeiro pico observado para TAPC 65 e TAPC 750 apresenta temperatura próxima a de degradação do PDMS (410 °C), sendo estes, 415 e 397 °C, respectivamente. O segundo pico, na mesma sequência, apresenta as temperaturas de 598 e 578 °C, respectivamente.

O PDMS pode apresentar dois tipos de mecanismo de degradação térmica: “degradação por descompactação” (*unzip degradation*) e “degradação por rearranjo” (*rearrangement degradation*). O primeiro gera siloxanos cíclicos de diferentes dimensões que ocorrem de 400 a 500 °C. O segundo ocorre acima de 500 °C pela clivagem heterolítica e rearranjo da ligação Si-O-Si gerando espécies de baixo peso molecular (GONZÁLEZ-RIVERA et al., 2018). Neste sentido, há indícios de que os materiais TAPC 65 e TPAC 750 apresentam os dois tipos de mecanismos de degradação, ao passo que TAPC 25, tende a apresentar o mecanismo de degradação por descompactação, uma vez que apresenta apenas um estágio de degradação. O mecanismo de degradação das esponjas TPAC sugere a ocorrência de descompactação, considerando os possíveis erros do equipamento.

A Tabela 4, na próxima página, apresenta o teor residual (%) das esponjas após análise térmica.

Tabela 4 – Teor residual após análise termogravimétrica das esponjas.

	PDMS	TPAC	TAPC
Resíduo (%)	25	2,40	1,77
	65	5,46	3,36
	750	6,89	3,22

Fonte: da autora.

De acordo com a Tabela 4, o teor residual nas esponjas TPAC aumentou conforme o aumento da dimensão da cadeia de PDMS. A mesma tendência não é observada para as esponjas na ordem TAPC, onde não houve variação significativa nas cadeias de maior dimensão, enquanto a menor cadeia apresentou também, menor quantidade de resíduo formado. A presença de resíduos após a pirólise indica a reticulação dos materiais, uma vez que não há formação de resíduos no PDMS, como observado na Figura 16. Isto indica que houve formação de *clusters* de silsesquioxanos devido a incorporação de TEOS e APTMS à rede de PDMS (PISSETTI et al., 2014, SILVA et al., 2016). Este resultado indica a formação de uma rede mais eficiente e ordenada para os materiais TPAC.

Os materiais, em atmosfera inerte, formam um resíduo preto de oxycarbeto de silício devido a decomposição dos oligômeros cíclicos em altas temperaturas (CAMINO; LOMAKIN; LAZZARI, 2001).

### 5.2.1.3 Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

A variação de entalpia de um material frente a um padrão de referência determina se houve mudança física ou química. A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é a temperatura entre o estado rígido e o estado viscoelástico de um polímero. Em temperaturas abaixo da  $T_g$ , as cadeias poliméricas encontram-se virtualmente congeladas em suas posições, não havendo movimentos de rotação dentro das cadeias, assim pode ser dito que o polímero está em um estado vítreo. Durante o aquecimento, as cadeias começam a se movimentar por meio de rotação e translação, ou seja, começam a ganhar mobilidade dentro de sua estrutura aumentando o seu volume específico. Dessa forma, quando o polímero atinge a temperatura acima da  $T_g$ , o material passa para o estado viscoelástico (CALLISTER JR, 2007).

O PDMS é um elastômero semicristalino que funde em torno de  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , cristaliza próximo a  $-90\text{ }^\circ\text{C}$  e se torna vítreo em aproximadamente  $-125\text{ }^\circ\text{C}$  (BOSQ et al., 2014).

Autores relatam que a combinação de forças intermoleculares fracas e a alta flexibilidade das cadeias de PDMS geram, a nível macroscópico, propriedades mecânicas pobres. Agentes de reforço são utilizados para contornar este fato, segundo Bosq e colaboradores (2014) ocorre um aumento na densidade de reticulação e, portanto, rigidez do material, sendo os compósitos contendo sílica, os mais estudados (BOSQ et al., 2014).

A Tabela 5 apresenta os dados de transição vítrea ( $T_g$ ).

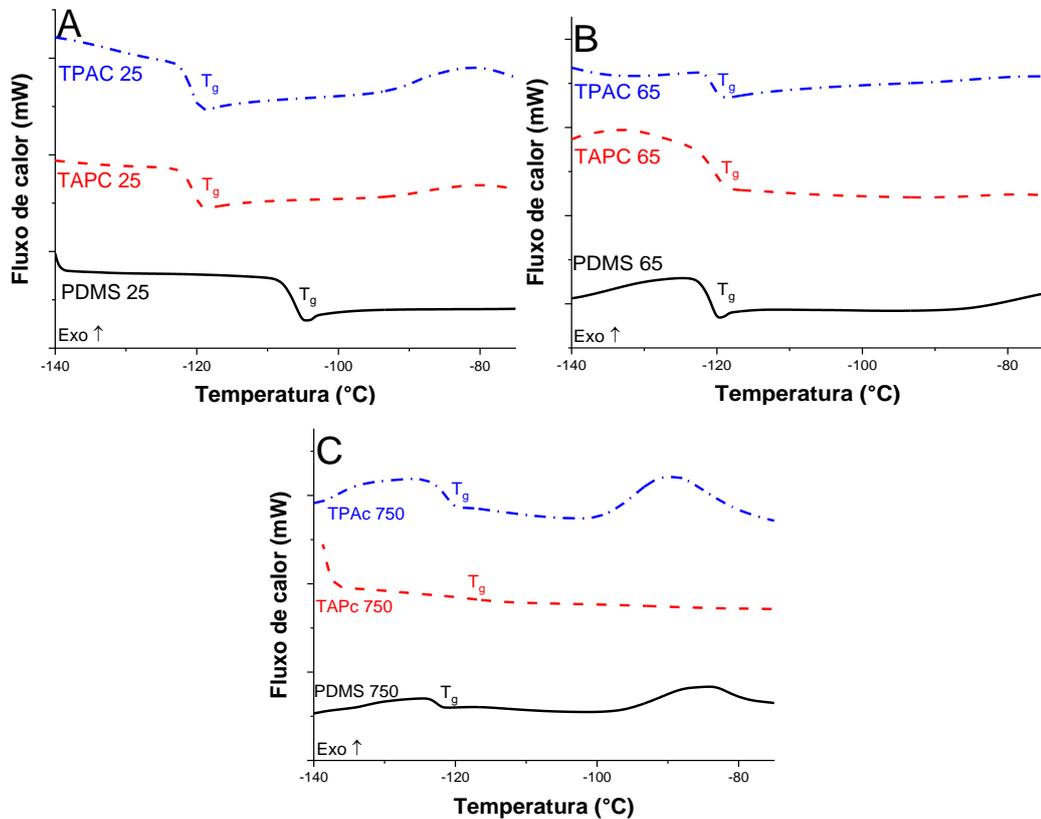
Tabela 5 – Dados de transição vítrea ( $T_g$ ) por DSC.

	$T_g$ (°C)		$T_g$ (°C)		$T_g$ (°C)
PDMS 25	-106,32	PDMS 65	-120,73	PDMS 750	-121,18
TPAC 25	-120,49	TPAC 65	-120,78	TPAC 750	-118,43
TAPC 25	-120,56	TAPC 65	-120,42	TAPC 750	-122,54

Fonte: da autora.

A Figura 19 apresenta as curvas de DSC para as amostras em comparação com o PDMS precursor.

Figura 19 - Curvas de DSC para os materiais preparados em comparação com o PDMS.



Fonte: da autora.

O estudo do tamanho da cadeia de PDMS mostrou que houve uma diminuição da temperatura de transição vítrea conforme o aumento da cadeia de PDMS. O precursor de menor viscosidade tem uma Tg de -106 °C, enquanto as demais apresentam valores próximos, sendo estes -120 e -121 °C, respectivamente para PDMS 65 e PDMS 750. Isso indica que, em menores dimensões, o material apresenta menor mobilidade entre as cadeias, fato que aumenta a temperatura de transição vítrea do PDMS com menor massa molar.

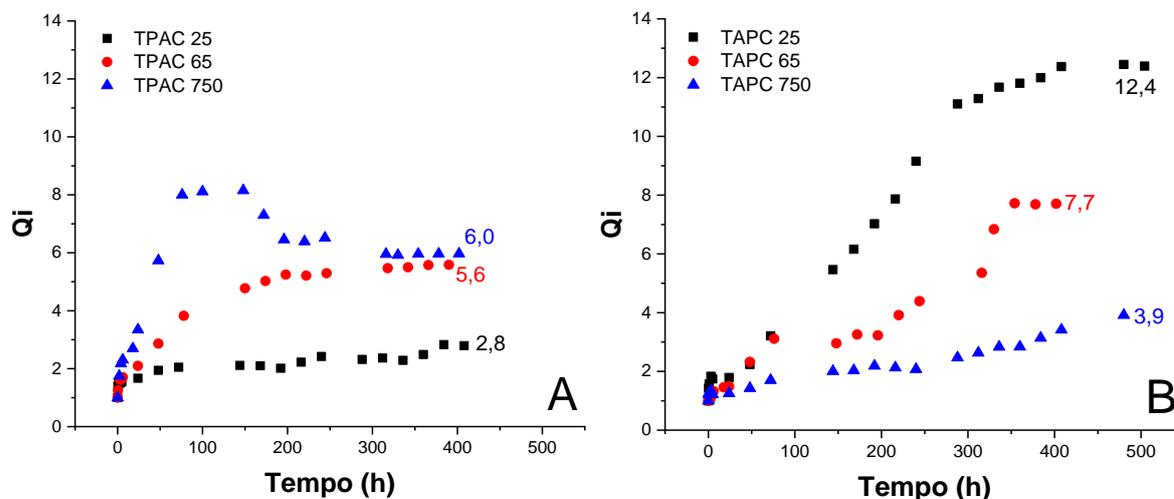
De modo geral, os resultados mostraram que os derivados de PDMS com massa molar mais baixa (25 cSt) sofreram maior variação com a presença de TEOS e APTMS em relação aos demais, com variação de cerca de 15 °C. Esta variação é capaz de causar uma ligeira restrição da mobilidade em relação ao PDMS precursor (BOSQ et al., 2014). Por outro lado, a Tg de TPAC 65 e TAPC 65 não foi significativamente modificada com a presença de TEOS e APTMS, sendo próximas a -120 °C, considerando os erros experimentais (STRICHER et al., 2015). Como não houve variação significativa, isto indica que a rede não sofreu ruptura ou autocondensação durante o processo de reticulação, não havendo alteração na composição da rede em relação às duas rotas de síntese propostas (FRAGIADAKIS; PISSIS, 2007).

#### 5.2.1.4 Ensaio de intumescimento

O fenômeno do inchaço ou intumescimento é característico de polímeros com estrutura de rede. Na presença de um solvente específico, uma rede polimérica pode inchar de forma a atingir um equilíbrio de intumescimento com alongamento máximo das cadeias (RODRIGUEZ et al., 2014). Quando o material é imerso no solvente apropriado, este solvente consegue incorporar-se entre as cadeias da rede polimérica, o que depende da interação cadeia-solvente e a capacidade de estiramento dos segmentos lineares no material.

Como o PDMS tem a capacidade de expandir sua rede devido a interação com o solvente, o grau de intumescimento depende do tipo do solvente (KING et al., 2009). A diferença de polaridade dos solventes gerou um diferente grau de intumescimento para os materiais, como pode ser visto nas Figuras 20 e 21 que apresentam o coeficiente de intumescimento em água e tolueno, respectivamente, em função do tempo (h).

Figura 20 - Coeficiente de intumescimento em água para TPAC (A) e TAPC (B).



Fonte: da autora.

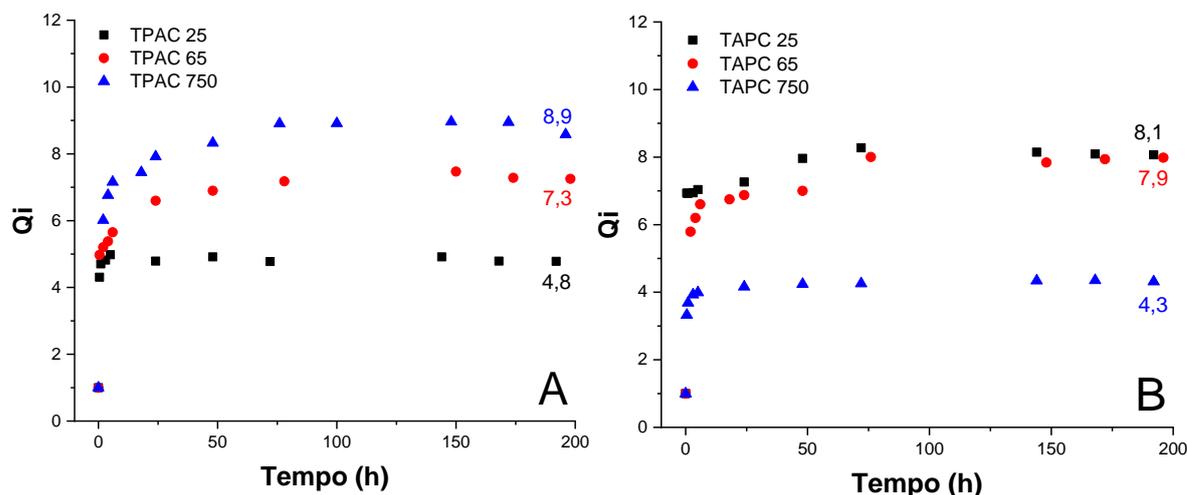
Os ensaios de intumescimento mostraram perfis diferentes para as esponjas preparadas. Nas esponjas preparadas na ordem TPAC houve um aumento do coeficiente de intumescimento conforme o aumento da massa molar de PDMS. O oposto foi observado para a ordem TAPC.

As esponjas TPAC 25 e TAPC 750 apresentaram o menor valor de coeficiente de intumescimento, sendo 2,8 e 3,9, respectivamente, sugerindo que estas podem apresentar um maior grau de reticulação que as demais, uma vez que as ligações cruzadas entre Si-O-Si fornecem menos hidrofobicidade do que os grupos amino. O aumento da absorção de água para as demais esponjas, cujos valores variam de 5,6 a 12,4, pode ser explicada pela presença de grupos amino na superfície dos materiais (KRYSTAFKIEWICZ; JESIONOWSKI; BINKOWSKI, 2000). Estes altos valores mostram que o grupo  $-NH_2$  presente na estrutura gerou uma diminuição da hidrofobicidade do material preparado quando comparado ao PDMS, que é hidrofóbico. Além disso, as ligações de hidrogênio entre os grupos  $-NH_2$  e as moléculas de água auxiliam na difusão do solvente na rede polimérica, o que promove o alongamento máximo das cadeias de PDMS (RAMEZANZADEH; RAEISI; MAHDAVIAN, 2015).

Em termos de comportamento, observa-se que TPAC 65 mostrou um aumento mais uniforme em relação a absorção de água que os demais, atingindo o intumescimento máximo a partir de de cerca de 200 h, com  $Q_i = 5,6$ . As outras esponjas preparadas apresentaram comportamento irregular, principalmente TPAC 750, com perda de massa visível após 200 h de imersão. Há indícios de que o modo como os grupos se organizaram e se ligaram ao longo

da rede polimérica seja distinto entre as esponjas. Um número significativo pode não ter reticulado e durante o ensaio de intumescimento, mesmo após a etapa de lavagem, se desprenderam da estrutura.

Figura 21 - Coeficiente de intumescimento em tolueno para TPAC (A) e TAPC (B).



Fonte: da autora.

A mesma ordem do grau de intumescimento observada para o solvente polar foi observada para o solvente apolar, porém com valores de  $Q_i$  maiores. Isto indica que há uma interação mais eficiente do material com solvente apolar. Os valores de  $Q_i$  para os materiais em tolueno variam de 4,3 a 8,9 e o máximo de intumescimento ocorre, para todos, a partir de 48h. As esponjas TPAC 25 e TAPC 750 apresentam os menores valores de intumescimento em tolueno, sugerindo que a rede está mais reticulada que para as demais esponjas.

A Tabela 6 mostra que TAPC 750 e TPAC 25 que apresentaram menor grau de intumescimento também tiveram menor perda de massa após o ensaio de intumescimento (10 e 20%, respectivamente), em comparação com os demais. Isto se deve ao grau de reticulação das cadeias poliméricas. Por outro lado, a perda de massa dos outros materiais variou de 30 a 45% em solvente polar. Sabe-se que silanos amino-funcionais são hidrofílicos, portanto, são capazes de solubilizar em solventes polares, quando não reticulados (ISHIDA, 1993). Além disso, durante o processo de intumescimento, ocorre o alongamento das cadeias de PDMS devido a interação com o solvente (KING et al., 2009). Os dados para todas as esponjas estão dispostos na Tabela 6.

Tabela 6 - Dados dos ensaios de intumescimento em água e tolueno.

Amostra		$m_s$ (g)	$m_i$ (g)	$m_f$ (g)	$Q_i = m_i/m_s$	$m_{\text{remanescente}}$ (%)
Água	TAPc 25	0,0313	0,3879	0,0180	12,3929	57,5080
	TAPc 65	0,0591	0,4555	0,0314	7,7073	53,1303
	TAPc 750	0,0547	0,2139	0,0495	3,9104	90,4936
Tolueno	TAPc 25	0,0342	0,2834	0,0294	8,2865	85,9649
	TAPc 65	0,0574	0,4527	0,0504	7,8868	87,8049
	TAPc 750	0,0590	0,2578	0,0547	4,3695	92,7119
Água	TPAc 25	0,0486	0,1392	0,0391	2,8642	80,4527
	TPAc 65	0,0524	0,2925	0,0302	5,5821	57,6336
	TPAc 750	0,0541	0,3229	0,0366	5,9686	67,6525
Tolueno	TPAc 25	0,0462	0,2247	0,0445	4,8636	96,3203
	TPAc 65	0,0504	0,3793	0,0466	7,5258	92,4603
	TPAc 750	0,0614	0,5234	0,0368	8,5244	59,9349

Nota: massa inicial ( $m_s$ ), massa intumescida ( $m_i$ ), massa final seca após intumescimento ( $m_f$ ).

Fonte: da autora.

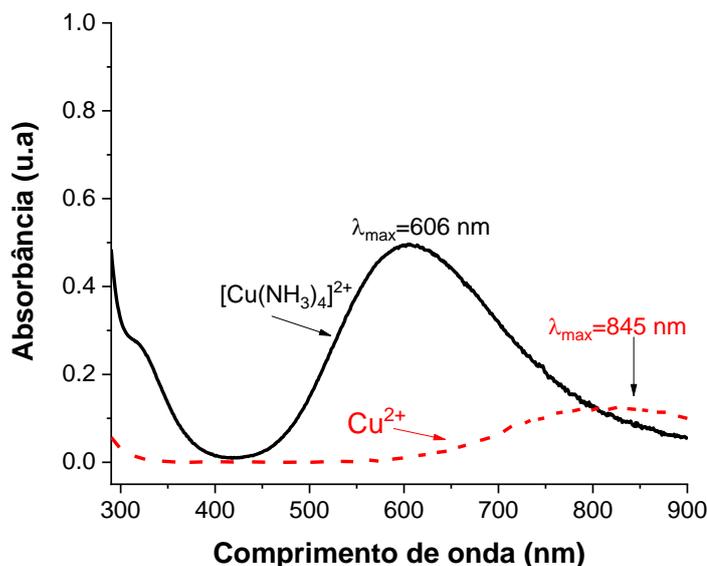
Deste modo, há indícios de que durante a síntese das esponjas, nem todo grupo amino inserido foi reticulado, ou seja, ligado covalentemente a estrutura, sendo possível a saída deste grupo não reticulado. Fato que pode explicar a diminuição de massa em água pelos materiais após um longo período.

### 5.1.1 Estudos de adsorção

As isotermas foram obtidas para estimar a capacidade adsorptiva das esponjas variando os parâmetros tempo e a concentração.

A solução estoque de cobre(II) utilizada foi com concentração de  $10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, porém a intensidade de absorvância é baixa para leitura em concentrações ainda menores na isoterma. Assim, a Figura 22 mostra o aumento da sensibilidade do espectro entre uma solução de cobre  $10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, e esta mesma solução complexada com hidróxido de amônio.

Figura 22 - Espectro na região do UV-vis para cobre(II) e o complexo cobre(II)-amônia.



Fonte: da autora.

A intensidade da banda de absorção na região do UV-vis para a solução de cloreto de cobre(II) tem um comprimento de onda máximo em 845 nm, enquanto que com a formação do complexo tetraminocuprato(II), há um aumento na intensidade da banda e um deslocamento hipocrômico, cujo comprimento de onda máximo ocorre em 606 nm.

#### 5.1.1.1 Isoterma de adsorção de tempo

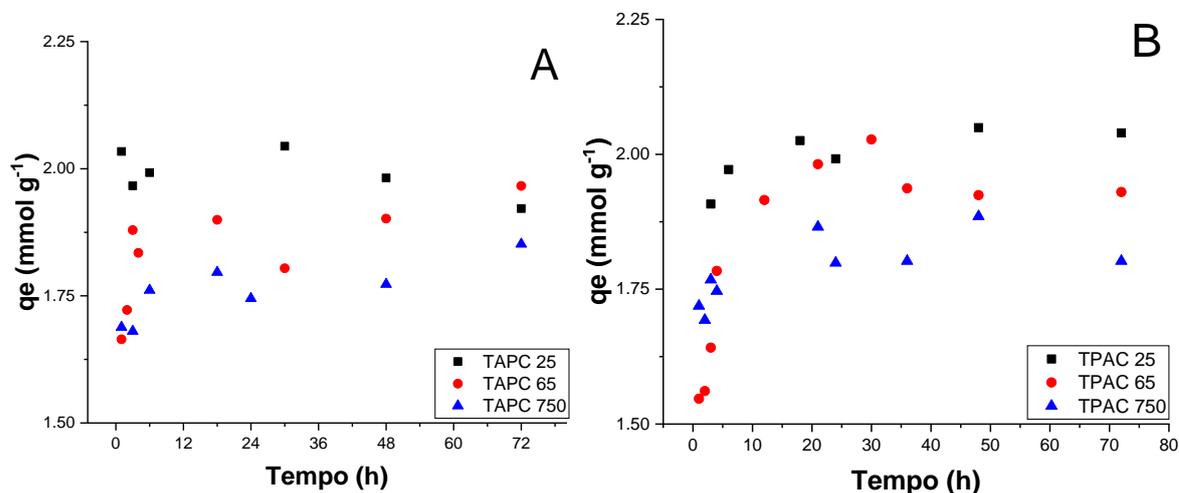
A isoterma de adsorção em função do tempo também pode ser usualmente denominada como cinética de adsorção. Este tipo de processo pode envolver transferência de massa, difusão no poro ou difusão na superfície do material adsorvente. Neste sentido, o tempo de contato foi investigado para condução dos experimentos subsequentes.

A quantidade de íons metálicos adsorvidos na superfície da esponja, em meio aquoso, é determinada matematicamente pelo valor da capacidade específica de adsorção ( $q_e$ ) a partir do número de mols inicial e final do adsorbato em relação a massa de adsorvente, conforme a **Equação 8** (PISSETTI et al., 2014; SOUSA et al., 2007).

A Figura 23 apresenta a razão entre  $C_t$  (concentração no tempo “t”) e  $C_o$  (concentração inicial) em função do tempo de contato com a solução de cobre. As condições experimentais

foram mantidas com concentração inicial de  $5 \text{ mmol L}^{-1}$ , agitação constante com temperatura controlada ( $27 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e pH em torno de 5.

Figura 23 - Adsorção de Cu(II) em função do tempo para TAPC (A) e TPAC (B).



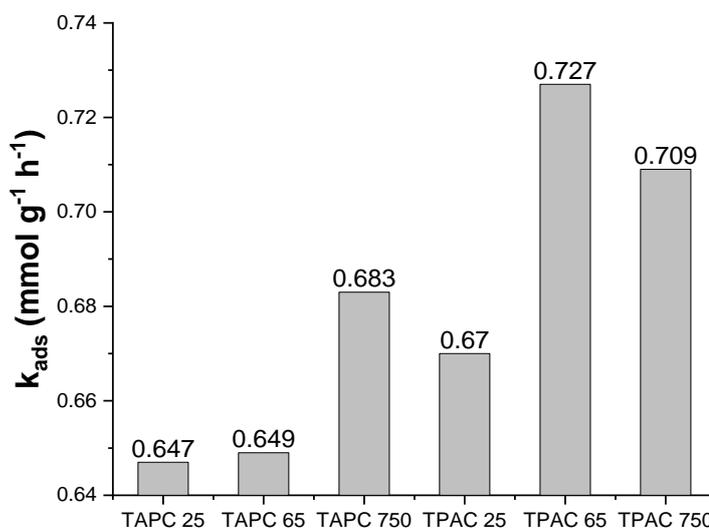
Fonte: da autora.

De acordo com as Figuras 23 A e B, o tempo de saturação das superfícies das esponjas foi de 72 h. As esponjas preparadas na ordem TAPC não apresentaram diferença significativa de adsorção. Por outro lado, as esponjas na ordem TPAC apresentaram uma pequena diferença com diminuição da quantidade de adsorção em relação a dimensão da cadeia de PDMS. Em termos de quantidade adsorvida por grama de material foram adsorvidos 1,92; 1,97 e 1,85 mmol g<sup>-1</sup> para TAPC e 2,04; 1,93 e 1,80 mmol g<sup>-1</sup> para TPAC, para as viscosidades 25, 65 e 750 cSt, respectivamente.

A constante de velocidade de adsorção ( $k_{\text{adsorção}}$ ) foi calculada a partir do logaritmo neperiano ( $\ln$ ) de ( $C_t/C_0$ ) no tempo  $t = 1\text{h}$ , sendo o valor de  $k_{\text{adsorção}}$ , o coeficiente angular da equação da reta obtida por linearização de  $\ln(C_t/C_0)$  pelo tempo (h).

A Figura 24 apresenta as constantes de velocidade de adsorção de cobre nos 60 min iniciais.

Figura 24 - Constante de velocidade para adsorção de cobre.



Fonte: da autora.

Observa-se que houve um aumento gradual da velocidade de adsorção para as esponjas preparadas na ordem TAPC com relação ao aumento da massa molar do PDMS. Ao passo que, a esponja TPAC 65 apresentou maior velocidade de adsorção. Isto sugere que a síntese de TPAC 65 proporcionou uma maior homogeneidade na dispersão de grupos amino na superfície, o que aumenta a interação inicial com os íons disponíveis.

#### 5.1.1.2 Isoterma de adsorção

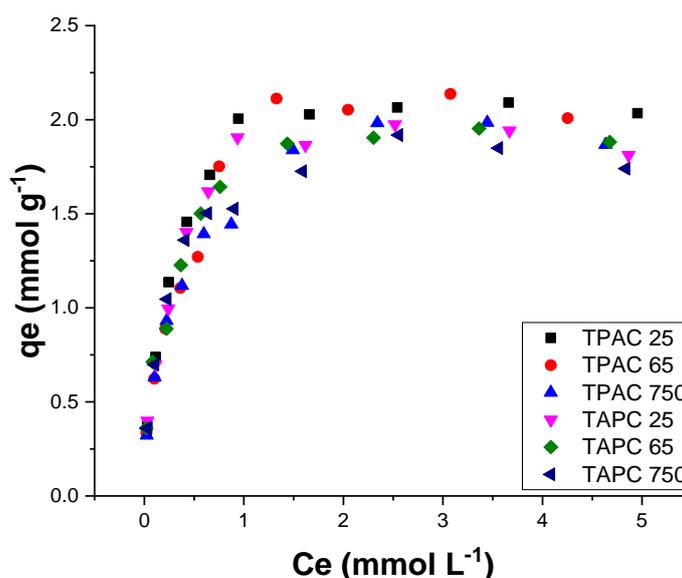
Isotermas de concentração são construídas a partir de diferentes concentrações do adsorbato a ser adsorvido. Dessa forma, é possível inferir sobre a variação da concentração de equilíbrio sobre a superfície de um sólido. Processos de adsorção são utilizados para remover poluentes diluídos, bem como recuperar sistemas aquosos, entre outros (IGWE, 2007).

O equilíbrio de adsorção traz informações relevantes sobre o processo de adsorção. Este processo ocorre até o momento em que o equilíbrio é atingido. No processo de adsorção heterogênea, a solução que contém o soluto adsorvível é chamado de adsorbato, enquanto que o material sólido que entra em contato com o adsorbato é denominado adsorbente. Durante o processo de adsorção, a concentração de soluto na solução ( $C_e$ ) se torna constante conforme os íons fluem do meio aquoso para a superfície do adsorbente. Nesse momento, o sistema está em equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorbente ( $q_e$ ) pode ser determinada

(NASCIMENTO et al., 2014). A velocidade de adsorção é proporcional à concentração de adsorbato em solução.

A Figura 25 apresenta os resultados de adsorção de Cu(II) pelos materiais preparados. As curvas foram plotadas como  $q_e$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) em função de  $C_e$  ( $\text{mmol L}^{-1}$ ), partindo das concentrações iniciais de cobre de 0,5 a 7,0  $\text{mmol L}^{-1}$ .

Figura 25 - Isoterma de adsorção de Cu(II) para TAPC e TPAC.



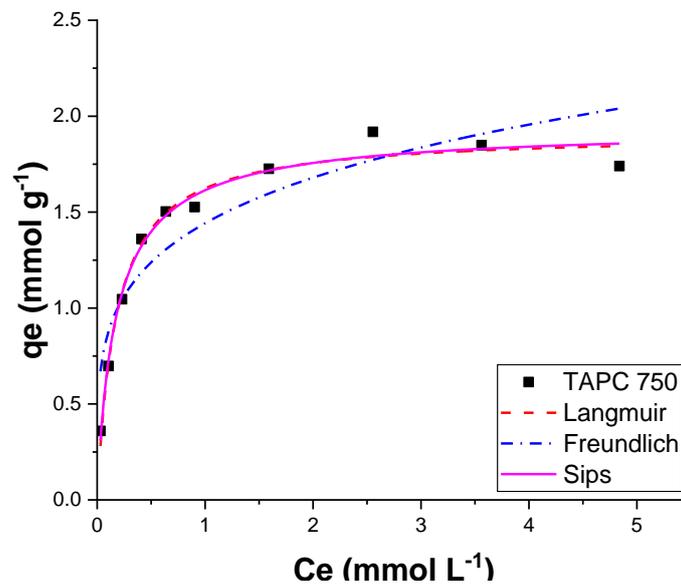
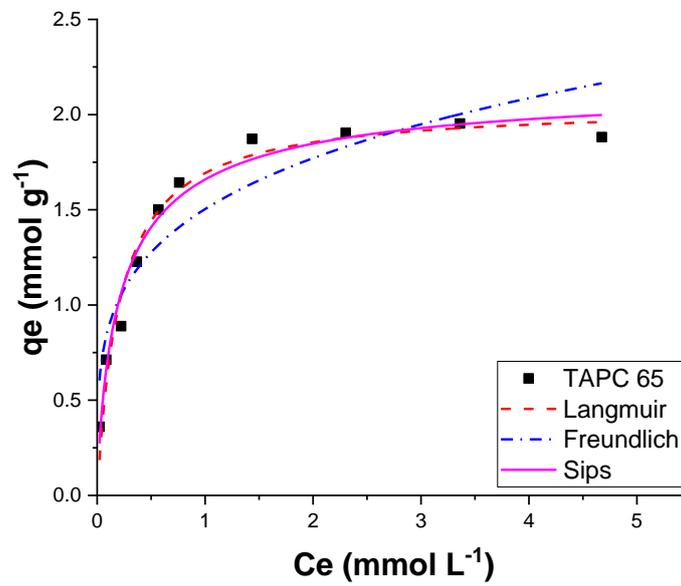
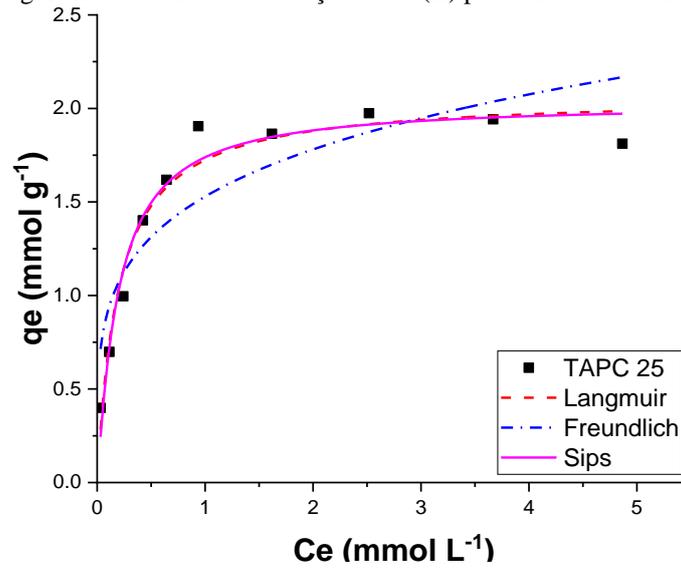
Fonte: da autora.

Os valores de  $q_e$  para os materiais estão próximos a 2,0  $\text{mmol g}^{-1}$  para todos os materiais, de acordo com os resultados de isoterma de concentração.

A quantidade máxima de adsorção de um adsorvente ( $q_m$ ) pode ser estimada aplicando alguns modelos matemáticos teóricos. Para este cálculo, os valores obtidos experimentalmente como  $q_e$  ( $\text{mmol g}^{-1}$ ) em função de  $C_e$  ( $\text{mmol L}^{-1}$ ) são plotados graficamente. A partir desta curva, a modelagem matemática não linear pode ser aplicada conforme os modelos a serem estudados.

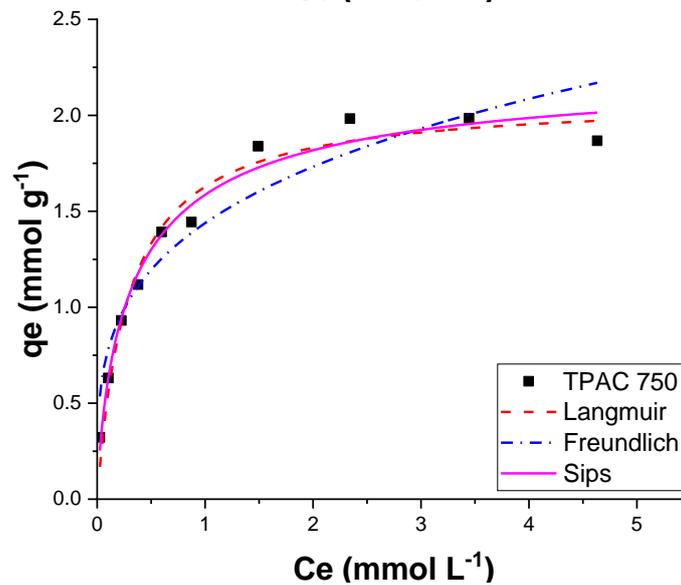
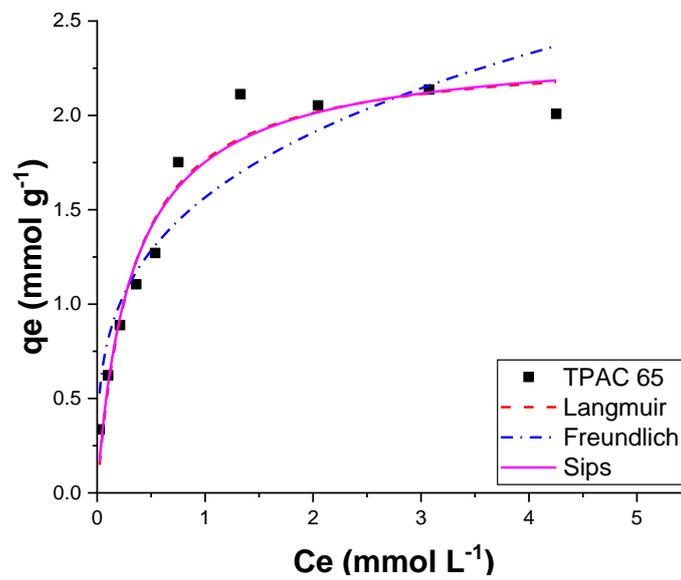
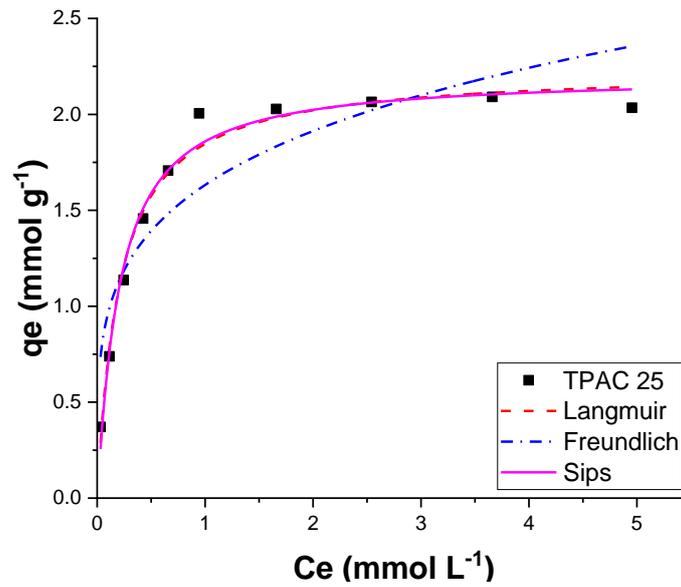
As Figuras 26 e 27 apresentam a modelagem matemática utilizando os modelos para TAPC e TPAC, respectivamente, de acordo com os modelos mencionados anteriormente.

Figura 26 - Isoterma de adsorção de Cu(II) pelos materiais TAPC.



Fonte: da autora.

Figura 27 - Isoterma de adsorção de Cu(II) pelos materiais TPAC.



Fonte: da autora.

A Tabela 7 apresenta os parâmetros obtidos a partir da modelagem matemática não linear dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips para todos os materiais.

Tabela 7 - Parâmetros obtidos a partir dos modelos de isotermas de adsorção.

<b>Amostra/modelo</b>	<b>TAPC25</b>	<b>TAPC 65</b>	<b>TAPC 750</b>	<b>TPAC25</b>	<b>TPAC 65</b>	<b>TPAC 750</b>
<i>qe</i> experimental	1,9420	1,9527	1,8491	2,0913	2,1369	1,9845
<i>qm</i>	2,0667	2,0496	1,9122	2,2331	2,3447	2,0926
<i>K</i>	5,0412	4,7466	5,6408	4,7811	3,0371	3,5061
Langmuir						
<i>n</i>	-	-	-	-	-	-
<i>R</i> <sup>2</sup>	0,9619	0,9674	0,9825	0,9824	0,9535	0,9721
<i>F</i> <sub>error</sub>	0,1183	0,1142	0,1279	0,1531	0,2077	0,1589
<i>qm</i> *	1,8986	1,8986	1,7902	2,0457	2,0846	1,8788
<i>K</i>	1,5291	1,5038	1,4424	1,6323	1,5656	1,4388
Freundlich						
<i>n</i>	4,5389	4,2342	4,5475	4,3628	3,4976	3,7335
<i>R</i> <sup>2</sup>	0,8028	0,8857	0,8577	0,8356	0,8751	0,9131
<i>F</i> <sub>error</sub>	1,1744	1,1224	1,0673	1,2745	1,2092	1,0542
<i>qm</i>	2,0306	2,1792	1,9449	2,2008	2,3873	2,2759
<i>K</i>	5,1232	4,2364	5,4801	4,8695	2,9306	2,8747
Sips						
<i>n</i>	1,0928	0,8035	0,9316	1,0700	0,9451	0,7881
<i>R</i> <sup>2</sup>	0,9629	0,9739	0,9833	0,9829	0,9538	0,9789
<i>F</i> <sub>error</sub>	0,1246	0,1332	0,1418	0,1627	0,2252	0,1779

\*Calculado de acordo com a Equação 4.

\*\* *k* (Langmuir): L mmol<sup>-1</sup>; *k* (Freundlich): (mmol<sup>1-(1/n)</sup> L<sup>1/n</sup> g<sup>-1</sup>); *k* (Sips): (L mmol<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>

Fonte: da autora.

O ajuste matemático conforme o modelo de Freundlich foi inadequado para descrever o mecanismo de adsorção das esponjas, por apresentarem baixos valores de *R*<sup>2</sup>. Por outro lado, o comportamento do processo de adsorção se aproxima mais da descrição dos modelos de Sips e Langmuir, pois apresentam valores de *R*<sup>2</sup> e *F*<sub>error</sub> próximos. Desta forma, o mecanismo de adsorção de cobre pelas esponjas pode ocorrer com a formação de uma ou mais camadas com sítios de adsorção, sendo a superfície energeticamente heterogênea (FEBRIANTO et al., 2009).

De acordo com os resultados do estudo da influência da massa molar e ordem de inserção dos reagentes, a esponja TPAC 65 apresentou resultados mais adequados para continuação deste trabalho. Esta apresentou um comportamento mais regular e homogêneo durante os ensaios de intumescimento, apenas um estágio de decomposição por análise térmica indicando que não ocorreu rompimento ou auto-condensação da cadeia polimérica.

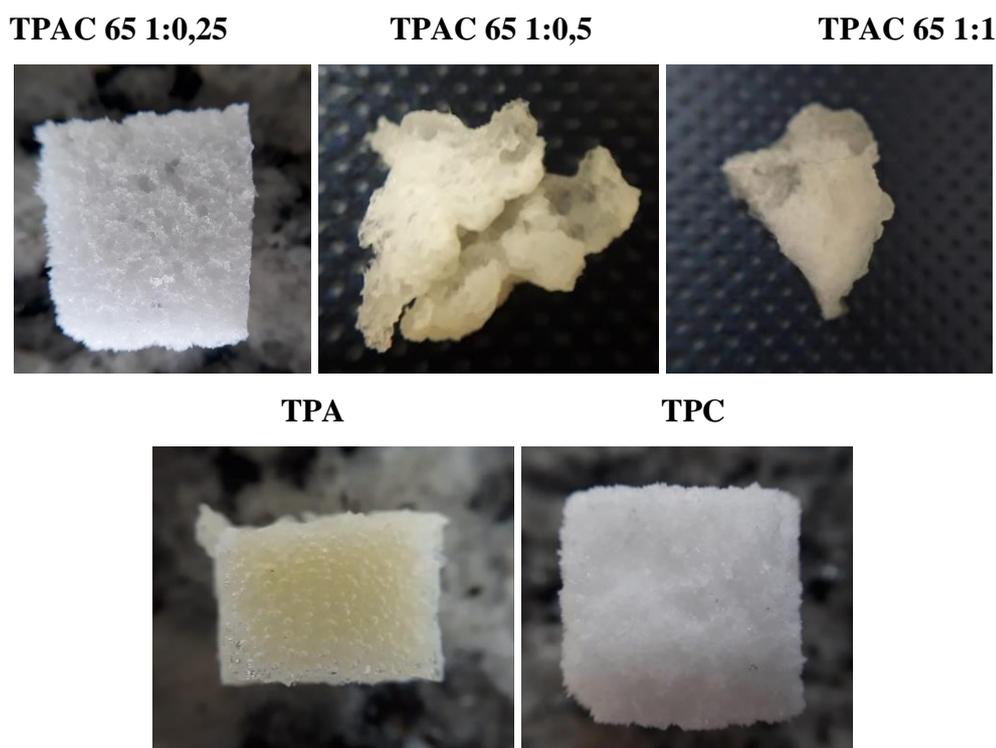
Outro ponto a ser destacado, de acordo com o estudo de adsorção, a esponja TPAC 65 adsorveu mais rapidamente e apresentou maior capacidade adsorptiva que as demais esponjas.

### 5.2.2 Influência da quantidade de funcionalização

O estudo da quantidade de funcionalização foi realizado com PDMS na viscosidade 65 e a ordem de inserção de reagentes como em TPAC. Assim, outros materiais foram preparados variando a proporção de grupo amino na funcionalização da rede, sendo estas 1:0,25; 1:0,5 e 1:1, em relação a massa de PDMS. Para fins de comparação, utilizou-se de dois padrões comparativos: TPA (com grupo amino, mas sem a presença de cavidades) e TPC (sem presença de grupo amino, mas com cavidades). Estes dois últimos podem inferir sobre importância, ou não, da presença do grupo amino e das cavidades para remoção de íons cobre durante a aplicação da esponja em meio aquoso.

A Figura 28 apresenta fotografias digitais das esponjas sob a influência da quantidade de funcionalização.

Figura 28 - Fotografias digitais das esponjas: influência da quantidade de funcionalização.

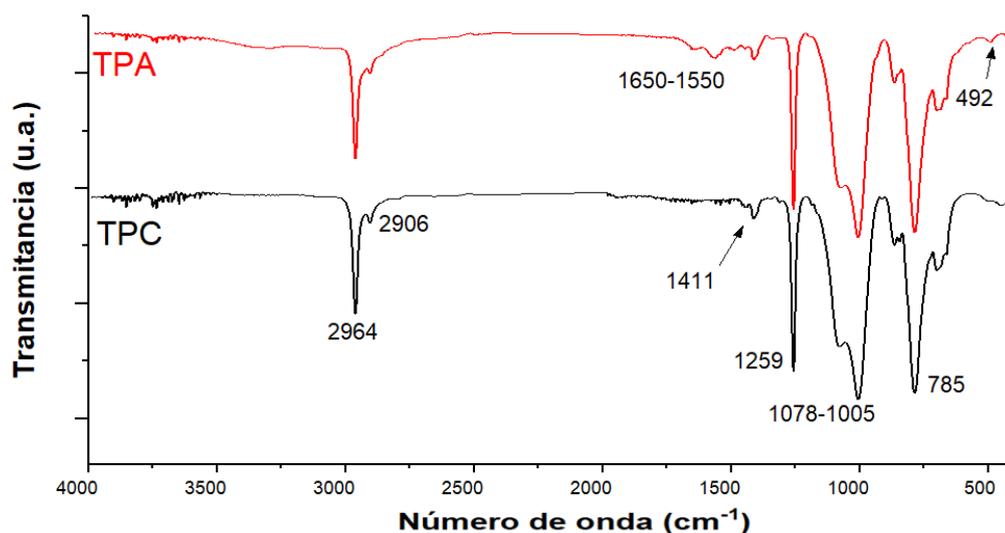


Fonte: da autora.

### 5.2.2.1 Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 29 apresenta os espectros na região do infravermelho para TPA e TPC. A Figura 30 apresenta os espectros na região do infravermelho para TPAC 65 1:0,25; TPAC 65 1:0,5 e TPAC 65 1:1.

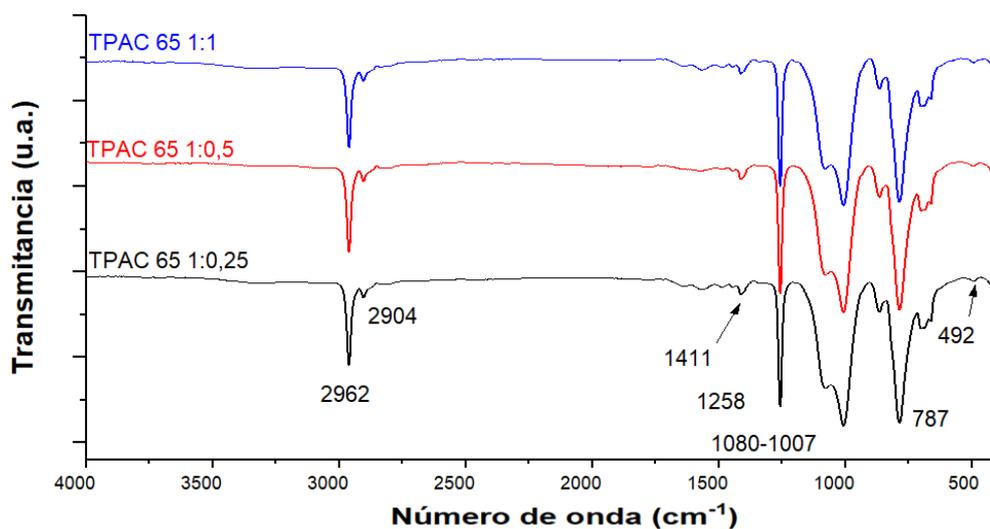
Figura 29 - Espectros vibracionais na região do infravermelho para TPA e TPC.



Fonte: da autora.

De modo geral, os espectros de infravermelho para TPA e TPC são similares aos já apresentados neste trabalho. Na amostra TPA é possível observar a presença do grupo amino na região de  $1550\text{ cm}^{-1}$ , o que não é observado em TPC nesta mesma região.

Figura 30 - Espectros na região do infravermelho para TPAC 65 1:0,25; 1:0,5 e 1:1.



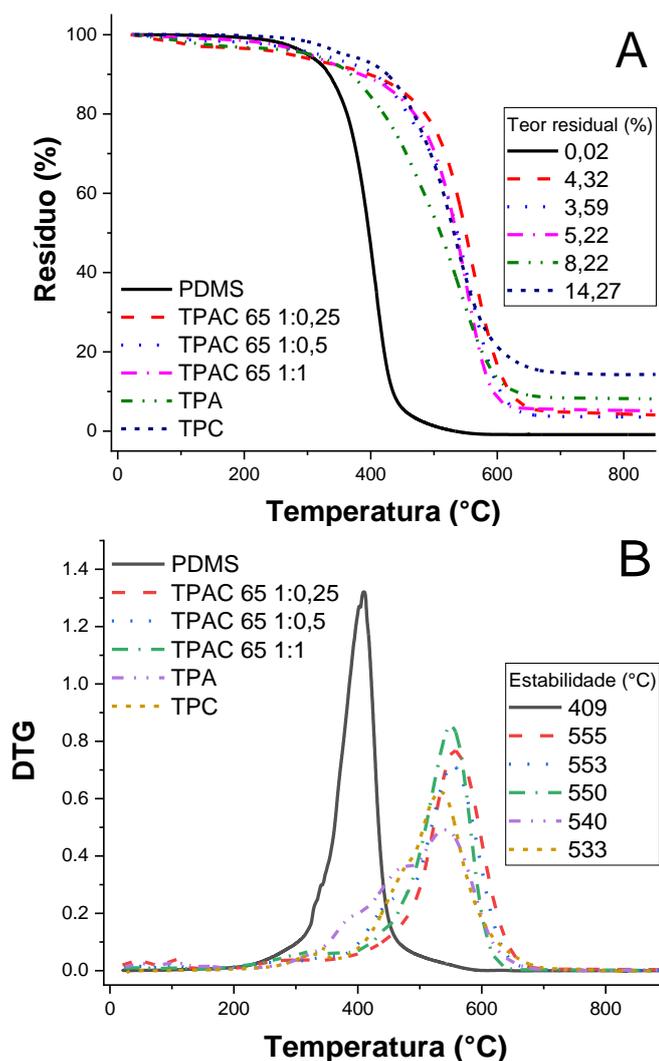
Fonte: da autora.

De acordo com os espectros, as esponjas apresentam as mesmas características já destacadas no estudo da influência da massa molar e ordem de inserção dos reagentes. Isto mostra que somente esta técnica não é suficiente para compreensão de como a estrutura foi formada.

### 5.2.2.2 Análise Termogravimétrica

O comportamento térmico das esponjas foi analisado por TG/DTG. A Figura 31 apresenta as curvas TG (A) e DTG (B) para as esponjas preparadas.

Figura 31 - Curvas TG (A) e DTG (B) para as esponjas preparadas.



Fonte: da autora.

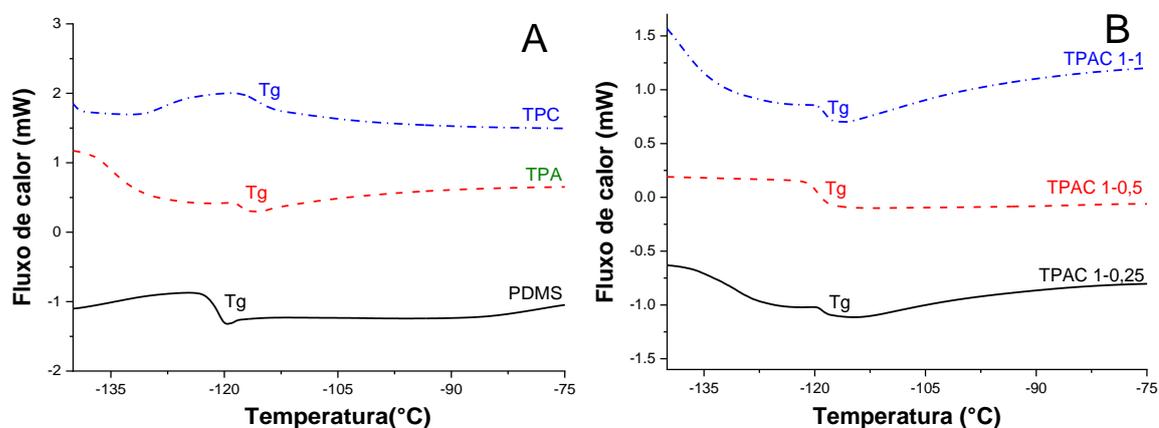
De acordo as curvas de TG, as esponjas apresentaram perda de massa gradual acima de 400 °C, valor acima do precursor PDMS (> 300 °C). A estabilidade térmica (Figura 31 B) não variou significativamente conforme o aumento da proporção de grupo amino, variando entre 550 a 555 °C, valores considerados na margem de erro do equipamento. Já as esponjas TPA e TPC apresentaram picos de temperatura máxima inferiores aos materiais (540 e 533 °C, respectivamente), indicando que houve influência da presença de grupo amino e cavidades na estabilidade térmica das esponjas nas proporções estudadas.

O teor residual acima de 700 °C aumentou para as esponjas, em comparação com o PDMS precursor. Isto indica que houve reticulação com formação de *clusters* de silsesquioxanos devido a incorporação de TEOS e APTMS à rede de PDMS (PISSETTI et al., 2014; SILVA et al., 2016). Por outro lado, as esponjas TPA e TPC apresentaram mais que o dobro de teor residual (8,22 e 14,27, respectivamente), provavelmente pelo maior grau de reticulação.

### 5.2.2.3 Calorimetria Diferencial Exploratória

A Figura 32 apresenta as curvas de DSC para as esponjas TPC e TPA em comparativo com PDMS 65 (A) e as esponjas nas proporções estudadas (B).

Figura 32 - Curvas DSC para as esponjas estudadas.



Fonte: da autora.

A Tabela 8 apresenta dos valores de transição vítrea para as esponjas.

Tabela 8 - Dados de transição vítrea (Tg) e o fluxo de calor dos materiais por DSC.

	Tg (°C)
PDMS 65	-120,73
TPC	-115,45
TPA	-117,57
TPAC 1:0,25	-118,98
TPAC 1:0,5	-119,78
TPAC 1:1	-118,84

Fonte: da autora.

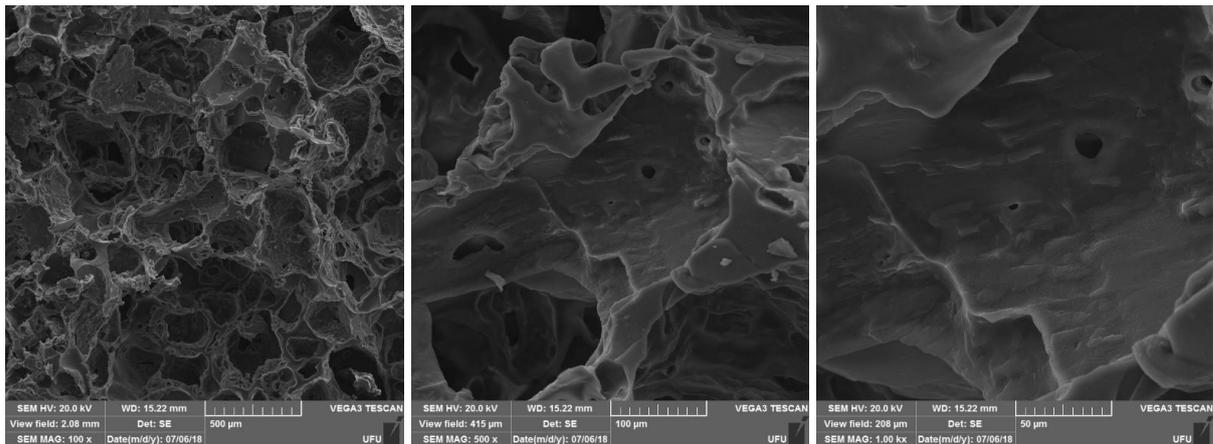
As transições vítreas (Tg) das esponjas foram maiores que do PDMS, mas com pouca diferença. Isto indica que não houve rompimento das cadeias de PDMS durante o processo de síntese. Além disso, estes resultados mostraram que não houve variação significativa com o aumento da proporção de grupo amino nas esponjas. As esponjas TPC e TPA apresentaram Tg maiores que do PDMS, sendo indicativos que são menos rígidas (mais maleáveis) que as esponjas estudadas contendo grupo amino e cavidades.

#### 5.2.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia mostrou a formação das cavidades em toda extensão do material sem nenhuma indicação de aglomeração ou formação de fases no material. A morfologia do PDMS não apresenta cavidades, como pode ser observado no trabalho de Waheed e colaboradores (WAHEED et al., 2017). Por outro lado, as esponjas TPC e TPAC 65 1:0,5 mostram claramente a presença de cavidades em sua estrutura, com características semelhantes à de outras esponjas poliméricas disponíveis em trabalhos disponíveis na literatura (KE et al., 2014; MARQUES et al., 2010).

As Figura 33, 34 e 35, nas próximas páginas, apresentam as micrografias para as amostras TPC, TPA e TPAC 65 1:0,5, respectivamente e nas magnitudes de 100x, 500x e 1000x.

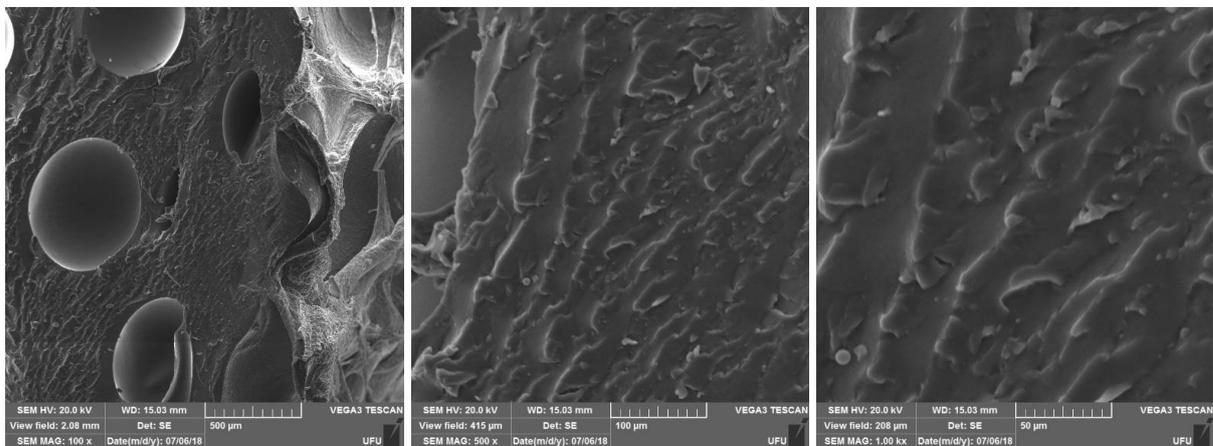
Figura 33 - Micrografias para a esponja TPC nas magnitudes de 100x, 500x e 1000x.



Fonte: da autora.

As imagens de micrografia da superfície da amostra TPC mostra a rugosidade da superfície com a presença das cavidades, cujas dimensões variam por toda a extensão da faixa analisada.

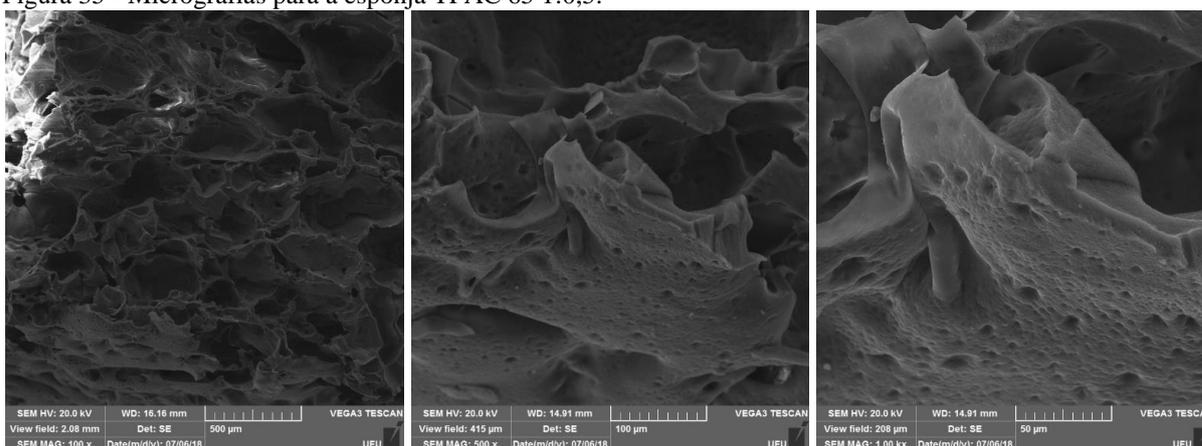
Figura 34 - Micrografias para a esponja TPA nas magnitudes de 100x, 500x e 1000x.



Fonte: da autora.

As micrografias para a esponja TPA mostraram uma superfície menor rugosa e com a presença de espaços arredondados e aparentemente lisos que indicam presença de bolhas de ar que permaneceram na esponja após o processo de reticulação. Estas podem ser devido a velocidade de agitação e a diferença de polaridade entre o solvente utilizado e o PDMS durante a síntese.

Figura 35 - Micrografias para a esponja TPAC 65 1:0,5.



Nota: magnitudes de 100x, 500x e 1000x, respectivamente.

Fonte: da autora.

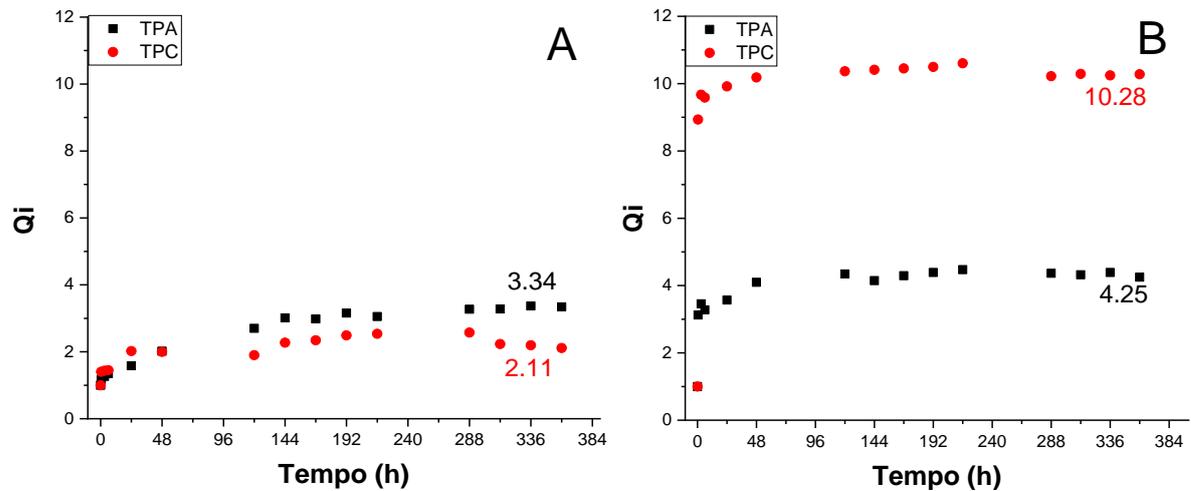
As micrografias para a esponja TPAC 65 1:0,5 mostram uma superfície rugosa e com presença de cavidades com dimensões distintas em toda sua extensão. As cavidades são comparáveis com as da esponja TPC, porém diferentes dos espaços vazios observados em TPA.

#### 5.2.2.5 Ensaios de intumescimento

O intumescimento é um fenômeno característico de polímeros que possuem estrutura em rede. Assim, a rede é expandida progressivamente na presença de solvente e o equilíbrio do alongamento máximo das cadeias ocorre quando a estrutura do polímero não é mais afetada pela presença do solvente. Deste modo, as cadeias, cuja estrutura está interligada por pontos de junção são forçadas a assumir configurações mais alongadas e menos prováveis (FLORY; REHNER, 1943).

A Figura 36 apresenta os resultados do ensaio de intumescimento das esponjas TPA e TPC em água (A) e tolueno (B).

Figura 36 - Ensaio de intumescimento para TPA e TPC em água (A) e tolueno (B).

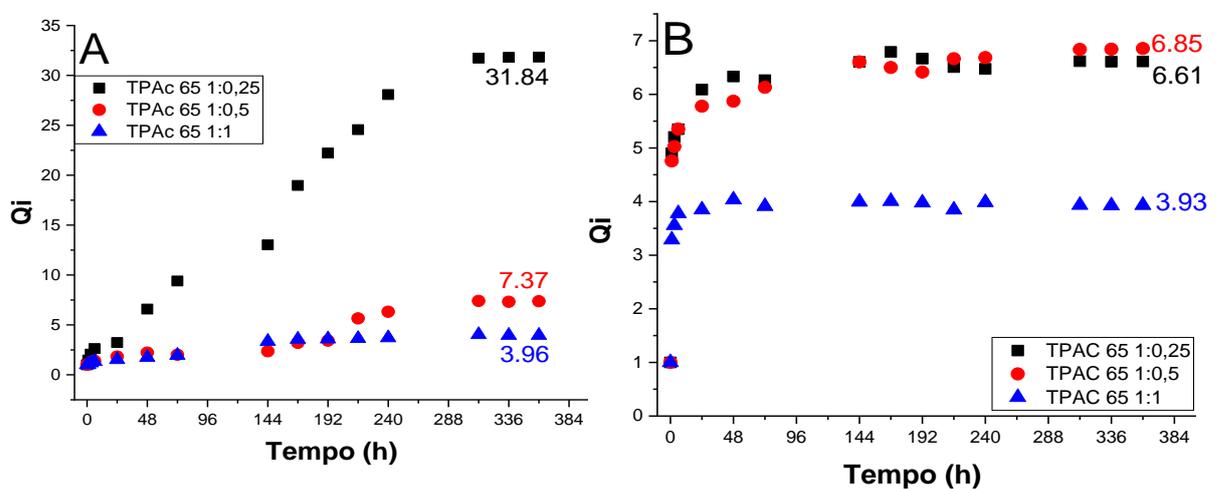


Fonte: da autora.

O resultado observado em água para a esponja TPC é devido à baixa interação da superfície neste solvente específico, por outro lado, em tolueno, esta esponja apresentou maior valor de intumescimento, uma vez que a cadeia polimérica se apresenta em sua maior dimensão, PDMS que é um polímero com propriedades hidrofóbicas e possui maior interação com solventes apolares. A esponja TPA mostrou um baixo valor de intumescimento tanto em água quanto em tolueno. Esta esponja apesar de conter grupo amino em sua superfície, não têm cavidades, fato que dificulta a difusão do solvente para que ocorra o alongamento máximo das cadeias.

A Figura 37 apresenta os resultados do ensaio de intumescimento das esponjas nas proporções estudadas em água (A) e tolueno (B).

Figura 37 - Ensaio de intumescimento em água (A) e tolueno (B).



Fonte: da autora.

Os ensaios de intumescimento mostraram que à medida que a proporção de amino aumenta, o coeficiente de intumescimento é menor, ou seja, isto indica que quanto maior a quantidade de grupo amino, maior é a reticulação do material. Neste caso, quando o solvente entra em contato com a esponja, a penetração é dificultada, devido a reticulação das cadeias. A esponja TPAC 65 1:0,25 foi a que apresentou maior coeficiente de intumescimento, próximo a 32. Esse aumento pode ser explicado por diversos fatores, dentre eles, a estrutura do polímero, massa molar e distribuição da massa molar (LEE; SON; KIM, 2015).

Em tolueno, o mesmo é observado para TPAC 1:1, no entanto, TPAC 1:0,25 e TPAC 1:0,5 não apresentaram diferença significativa, sendo valores próximos entre si.

A Tabela 9 apresenta a massa remanescente das esponjas após o ensaio de intumescimento.

Tabela 9 - Massa remanescente das esponjas após ensaio de intumescimento.

Esponja	m <sub>remanescente</sub> (%) - água	m <sub>remanescente</sub> (%) - tolueno
TPA	72	83
TPC	88	89
TPAC 1:0,25	35	91
TPAC 1:0,5	59	84
TPAC 1:1	77	79

Fonte: da autora.

Em relação ao intumescimento em água, a perda de massa das esponjas diminuiu à medida que a proporção de amino aumentou. Isto é devido ao grau de reticulação das esponjas, como já mencionado. No entanto, houve uma perda de massa muito pronunciada para a esponja TPAC 1:0,25 devido a menor reticulação. Em tolueno, o oposto foi observado.

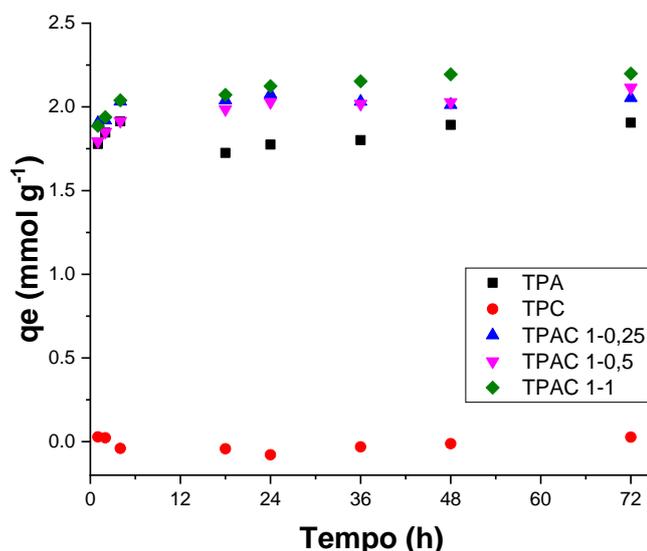
### 5.2.3 Estudos de adsorção

Os estudos de adsorção foram feitos para TPA, rede polimérica funcionalizada com grupo amino, mas sem cavidades, TPC, rede polimérica não funcionalizada, mas com cavidades, e as demais esponjas nas diferentes proporções.

### 5.2.3.1 Isoterma de tempo

A Figura 38 apresenta os resultados para capacidade adsortiva de cobre em função do tempo.

Figura 38 - Adsorção de Cu(II) em função do tempo.



Fonte: da autora.

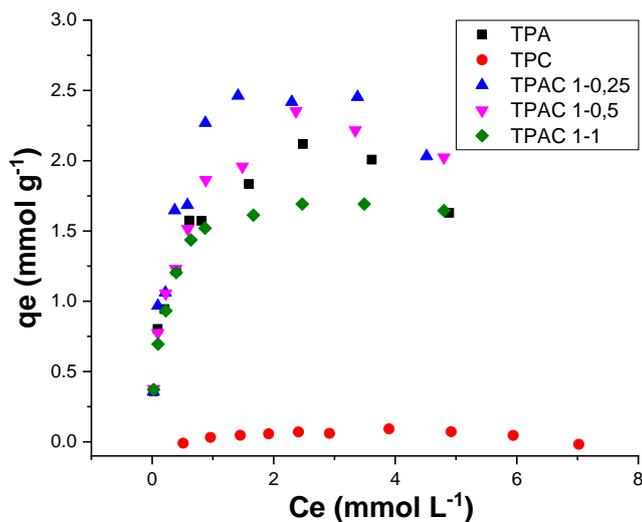
Como observado, quase não houve alteração na velocidade de adsorção de Cu(II) pelas esponjas preparadas em proporções diferentes e TPA sem cavidades. No entanto, TPC não apresentou valor significativo de velocidade de adsorção, uma vez que sua superfície é hidrofóbica e não contém grupos funcionais para interagirem com os íons metálicos.

O tempo de saturação da superfície das esponjas, exceto TPC, é 72h. Houve um aumento da capacidade adsortiva em relação ao aumento da proporção de amino na superfície das esponjas. No qual, foram também pouco pronunciáveis em relação a esponja sem cavidades, variando de 1,89 a 2,12, respectivamente para TPA, TPAC 1:0,25, TPAC 1:0,5 e TPAC 1:1. Uma possível explicação para a adsorção da esponja sem cavidades, pode ser devido à presença de bolhas de ar geradas durante a síntese. Estas, podem ter sido formadas pela presença de água que é imiscível ao PDMS e devido a agitação. A presença destas bolhas pode receber maior número de íons cobre na estrutura da esponja aumentando a capacidade adsortiva de TPA.

### 5.2.3.2 Isoterma de concentração

A Figura 39 apresenta a adsorção de Cu(II) em função da concentração de cobre em solução, cuja variação foi de 0,5 a 7,0 mmol L<sup>-1</sup>.

Figura 39 - Isoterma de adsorção para as esponjas em função da concentração.

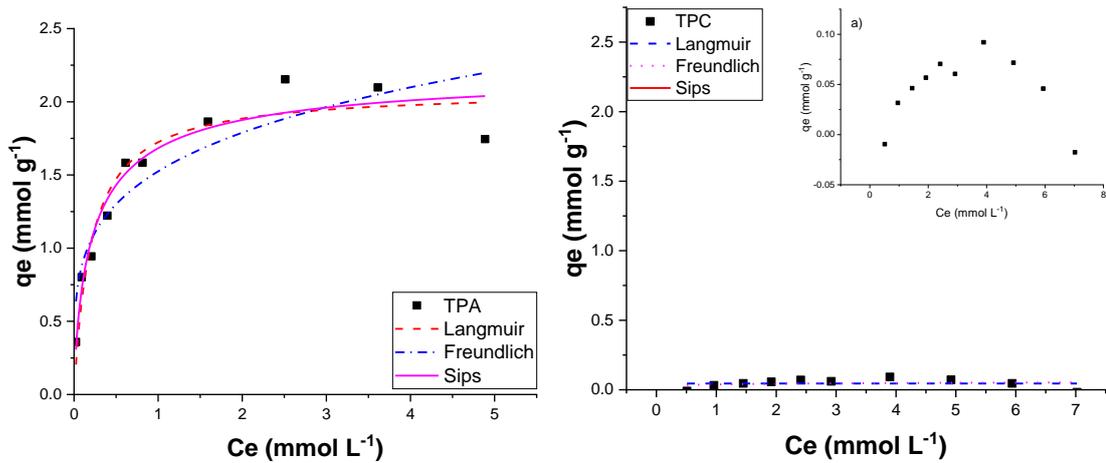


Fonte: da autora.

A esponja TPC não adsorveu o metal em solução, como observado graficamente, a concentração final foi semelhante a inicial. Por outro lado, a concentração de equilíbrio diminuiu para as esponjas, sendo que TPAC 1:0,25 se destaca pela adsorção próxima a 2,45 mmol L<sup>-1</sup>. Isto indica que houve um maior acesso interno, devido à presença das cavidades, com maior adsorção com o grupo amino ligado a estrutura desta esponja.

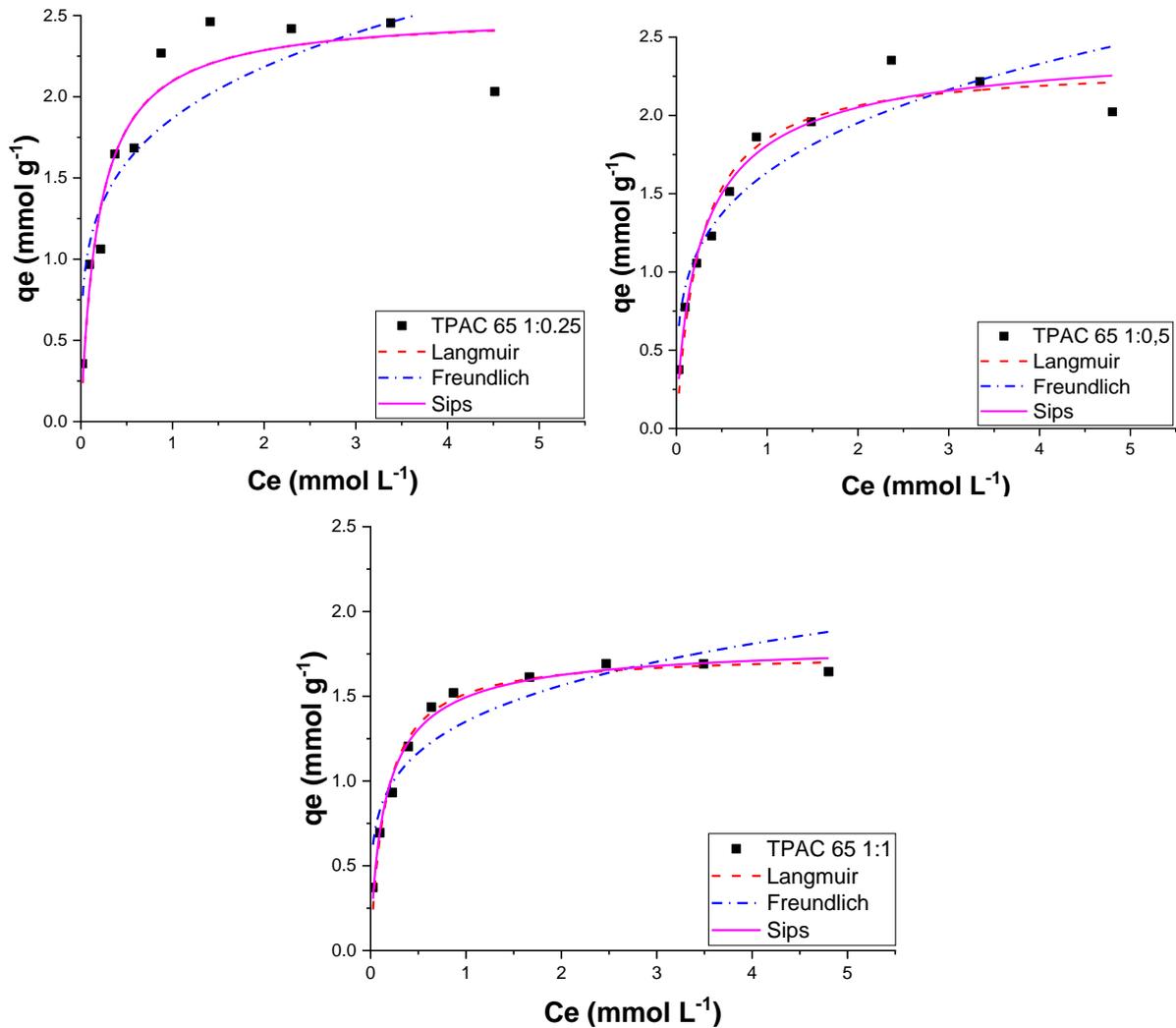
A Figura 40 apresenta a modelagem para a isoterma de adsorção em função da concentração de Cu(II) para as esponjas TPA e TPC, enquanto a Figura 41, para as esponjas nas proporções estudadas.

Figura 40 - Isoterma de adsorção em função da concentração para TPA e TPC.



Nota: em a) quantidade adsorvida de Cu(II) por TPC, em escala aproximada. Fonte: da autora.

Figura 41 - Isoterma de adsorção para as proporções de APTMS.



Fonte: da autora.

A Tabela 10 apresenta os dados extraídos das isotermas de adsorção.

Tabela 10 - Dados extraídas da modelagem para isoterma de adsorção.

Amostra/modelo		TPA	TPC	TPAC 1:0,25	TPAC 1:0,5	TPAC 1:1
<i>qe</i> experimental		2,0982	0,0462	2,4536	2,2163	1,6920
	<i>qm</i>	2,0791	0,0447	2,0791	2,3309	1,7563
	<i>K</i>	4,8564	6,288E45	4,8563	3,8462	6,2653
Langmuir	<i>n</i>	-	-	-	-	-
	<i>R</i> <sup>2</sup>	0,9296	-0,125	0,9297	0,9515	0,9812
	<i>F</i> <sub>error</sub>	0,1351	1,6256	0,1322	0,1281	0,3296
	<i>qm</i> *	1,3000	0,0331	1,2055	1,2601	1,0970
	<i>K</i>	1,5250	0,0385	1,5251	1,6359	1,3516
Freundlich	<i>n</i>	4,3427	6,1397	4,3426	3,9202	4,7505
	<i>R</i> <sup>2</sup>	0,8499	-0,725	0,8499	0,8770	0,8705
	<i>F</i> <sub>error</sub>	1,1736	1,6466	1,0839	1,2158	1,2147
	<i>qm</i>	2,2323	-0,0097	2,2323	2,4958	1,8264
	<i>K</i>	4,0208	-6,1474	4,2081	3,3127	5,8903
Sips	<i>n</i>	0,7789	-20,7074	0,7789	0,8081	0,8479
	<i>R</i> <sup>2</sup>	0,9387	-2,6234	0,9387	0,9577	0,9854
	<i>F</i> <sub>error</sub>	0,1635	#DIV/0!	0,1351	0,1487	0,3457

\* Calculado de acordo com a Equação 4. \*\* *k* (Langmuir): L mmol<sup>-1</sup>; *k* (Freundlich): (mmol<sup>1-(1/n)</sup> L<sup>1/n</sup> g<sup>-1</sup>); *k* (Sips): (L mmol<sup>-1</sup>)<sup>1/n</sup>

Fonte: da autora.

O ajuste matemático para as esponjas mostra que o modelo de Sips é o que mais se aproxima para descrever o processo de adsorção das esponjas, exceto TPC que não foi possível ser descrito por nenhum dos modelos estudados. Deste modo, é possível inferir que os sítios de adsorção dos materiais são heterogêneos, considerando o valor do parâmetro *n* ser inferior à uma unidade. Este resultado era esperado devido a hidrofobicidade da cadeia de PDMS, uma vez que esta, pode repelir água e os íons solvatados na região em que não há presença significativa de grupos amino, responsáveis pela adsorção de cobre (PISSETTI et al., 2014).

#### 5.2.4 Influência do solvente e do catalisador em etapa única

De acordo com os resultados dos estudos da influência da dimensão da cadeia e proporção de grupo amino, a esponja TPAC 65 1:0,25 apresentou os melhores resultados.

Porém esta esponja estava perdendo massa após o intumescimento, mostrando que a rede ainda não estava bem reticulada e, por isto, estudou-se a influência de outro solvente e catalisador. A nova esponja foi denominada como TPACL 65 1:0,25.

A Tabela 11 apresenta uma comparação entre a síntese anterior e a nova síntese com etanol anidro e o catalisador dibutil dilaurato de estanho (DBTL).

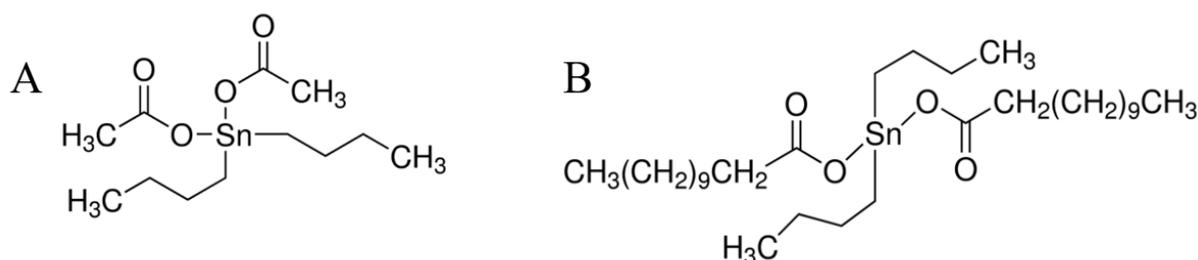
Tabela 11 - Comparação entre as sínteses de TPAC 65 1:0,25 e TPACL 65 1:0,25.

	TPAC 65 1:0,25	TPACL 65 1:0,25
Massa molar PDMS	65	65
Ordem de reação	TPAC	TPAC
Proporção PDMS:APTMS	1:0,25	1:0,25
Solvente	Etanol 99,8%	Etanol anidro
Catalisador	Dibutil diacetato de estanho	Dibutil dilaurato de estanho
Etapas	3	1
Tempo	1h	1h30min

Fonte: da autora.

A Figura 42 apresenta a estrutura dos dois catalisadores estudados neste estudo, sendo estes dibutil diacetato de estanho (A) e dibutil dilaurato de estanho (B).

Figura 42 - Catalisadores dibutil diacetato de estanho (A) e dibutil dilaurato de estanho (B).



Fonte: Sigma-Aldrich.

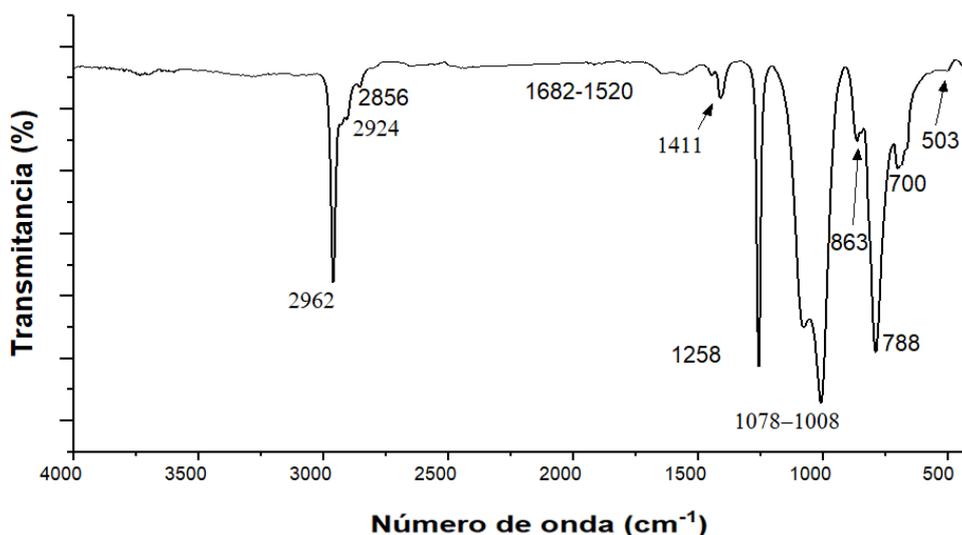
O dibutil diacetato de estanho (DBTDA) é um catalisador ácido, enquanto o dibutil dilaurato de estanho (DBTL) é um catalisador neutro ainda pouco utilizado no processo sol-gel. Estudos recentes mostraram que este catalisador permitiu a formação de gel a partir da condensação neutra de TEOS apresentando propriedades semelhantes ao gel obtido por catalisadores ácidos ou básicos (HERNÁNDEZ et al., 2017; SALAZAR-HERNÁNDEZ; CERVANTES; ALONSO, 2010).

O mecanismo de reação no processo sol-gel para os dois catalisadores é semelhante. No DBTL ocorre pela hidrólise deste, em que o grupo laurato é removido, criando o ácido láurico e o catalisador de hidróxido de estanho. Além disso, há formação da espécie  ${}^n\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOR})\text{OH}$  que permite a formação de uma ligação siloxano para, assim, formar a rede polimérica. O ácido láurico permanece no gel devido à alta pressão de vapor e alta viscosidade (HERNÁNDEZ et al., 2017) (XU; ZENG; LI, 2019). O tempo da síntese utilizando etanol anidro e o catalisador DBTL é mais lenta, comparada as sínteses anteriores. Isto pode ser devido a efeitos estéricos pois, a molécula de laurato é maior que a de acetato (PETEROVÁ; KOTLÍK, 2016). Além disso, a reação ocorre na ausência de água que, inicialmente, catalisaria a reação.

#### 5.2.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho

A Figura 43 apresenta o espectro na região do infravermelho para a esponja TPACL 65 1:0,25.

Figura 43 - Espectro na região do infravermelho para a esponja TPACL 65 1:0,25.



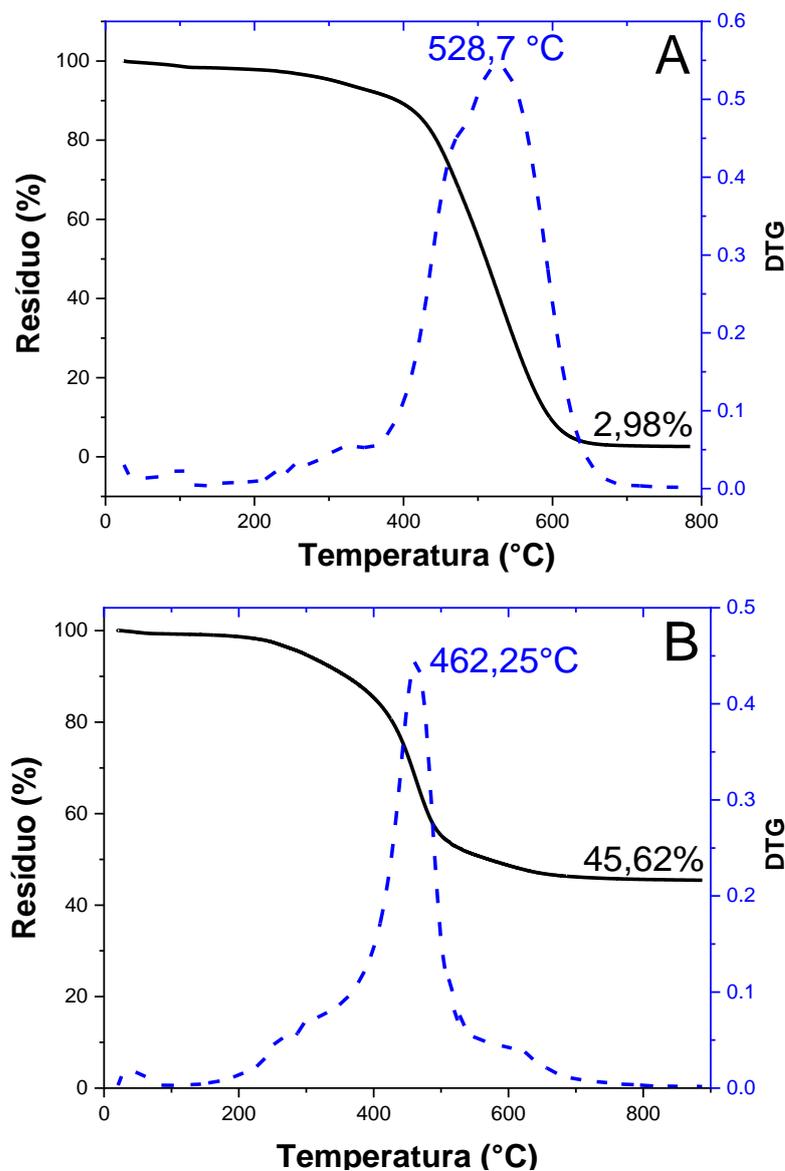
Fonte: da autora.

Não foram observadas mudanças significativas no espectro de infravermelho em relação aos outros já analisados anteriormente.

### 5.2.4.2 Análise termogravimétrica

O comportamento térmico da esponja TPACL 65 1:0,25 foi analisado em atmosfera de  $N_2$  e oxidante (ar sintético) para fins de comparação. O resultado está apresentado nas Figuras 44 A e B, respectivamente.

Figura 44 - Curvas de TG para esponja TPACL 65 1:0,25, em  $N_2$  (A) e ar sintético (B).



Fonte: da autora.

O comportamento térmico de TPACL 65 1:0,25 em atmosfera inerte mostra apenas um estágio de degradação com pico máximo em 528 °C. Este valor encontra-se próximo aos resultados obtidos pelas esponjas estudadas na ordem TPAC e PDMS na viscosidade 65 cSt,

já apresentados. O teor residual foi cerca de 3%, referente a oxicarbeto de silício, como já mencionado, o que indica que houve formação de *clusters* de silsesquioxanos devido a incorporação de TEOS e APTMS à rede de PDMS (PISSETTI et al., 2014; SILVA et al., 2016).

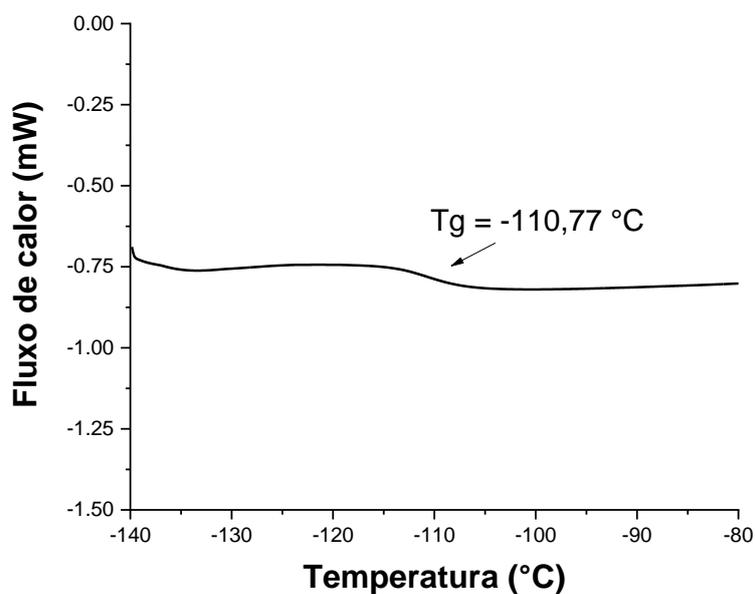
De acordo com a literatura, a degradação oxidativa do PDMS apresenta dois estágios: um em 339 e outro em 400 °C. A explicação se baseia na reação de despolimerização de PDMS a oligômeros cíclicos voláteis catalisados por oxigênio (CAMINO; LOMAKIN; LAZZARI, 2001). O comportamento térmico da esponja em atmosfera oxidante mostrou a alta estabilidade, com pico máximo em 462 °C. A decomposição ocorre em uma única etapa e como a oxidação ocorre em ampla gama de temperatura, isto indica que a maioria dos grupos metil e aminopropil estão localizados por todo o volume da esponja, assim, não sendo removidos facilmente (PEÑA-ALONSO; RUBIO; RUBIO, 2005).

Em ambas atmosferas os produtos de degradação são uma mistura de oligômeros, CO<sub>2</sub> e água. O teor residual para a degradação oxidativa foi cerca de 45%, ao passo que na atmosfera inerte, este valor é ~3%. Este alto valor residual, em atmosfera oxidante, é devido a formação de sílica proveniente da oxidação em fase gasosa somada à sílica formada pela oxidação na fase condensada (CAMINO; LOMAKIN; LAZZARI, 2001).

#### 5.2.4.3 Calorimetria Diferencial Exploratória

A Figura 45 apresenta a curva de DSC para a esponja TPACL 65 1:0,25.

Figura 45 - Curva de DSC para a esponja TPACL 65 1:0,25.



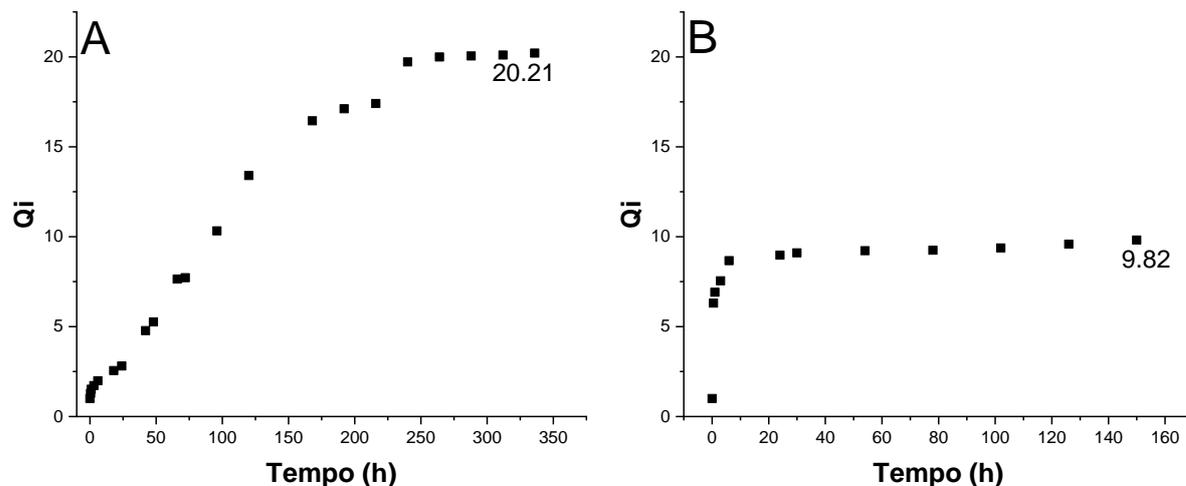
Fonte: da autora.

A transição vítrea para a esponja TPACL 65 1:0,25 foi afetada com a utilização do novo catalisador e solvente anidro em uma síntese de etapa única. O valor foi menor (-110 °C) que a Tg do PDMS precursor (-120 °C). Isto mostra que a síntese apresenta maior grau de reticulação.

#### 5.2.4.4 Ensaio de intumescimento

A Figura 46 apresenta os resultados de intumescimento em água e em tolueno para a esponjas TPACL 65 1:0,25.

Figura 46 - Ensaio de intumescimento em água (A) e tolueno (B) para TPACL 65 1:0,25.



Fonte: da autora.

Os resultados do ensaio de intumescimento em água mostram um alto valor do coeficiente de intumescimento, sendo este próximo a 20. Por outro lado, o intumescimento em tolueno foi cerca de 2x menor, indicando que esta esponja apresenta grau de reticulação pois mesmo em solvente compatível com a cadeia, apresentou menor intumescimento. Além disso, a esponja é estável em solvente polar até o tempo em contato com o solvente tanto em água quanto em tolueno. O intumescimento de TPACL 65 1:0,25 foi menor do que para TPAC 65 1:0,25 que apresentou coeficiente de intumescimento igual a 31,8, indicando que a esponja preparada neste estudo tem maior reticulação que a do estudo anterior. Ainda nesse contexto, a massa remanescente de TPACL 65 1:0,25 em água foi de 55,00%, enquanto em tolueno, 86,49%, após cerca de 15 e 7 dias para estabelecer o equilíbrio no solvente, respectivamente. Este valor de massa remanescente em água foi maior que de todas as esponjas preparadas neste trabalho para solvente polar. Desta forma, pode-se inferir que a estrutura desta esponja foi mais bem reticulada que as demais esponjas estudadas.

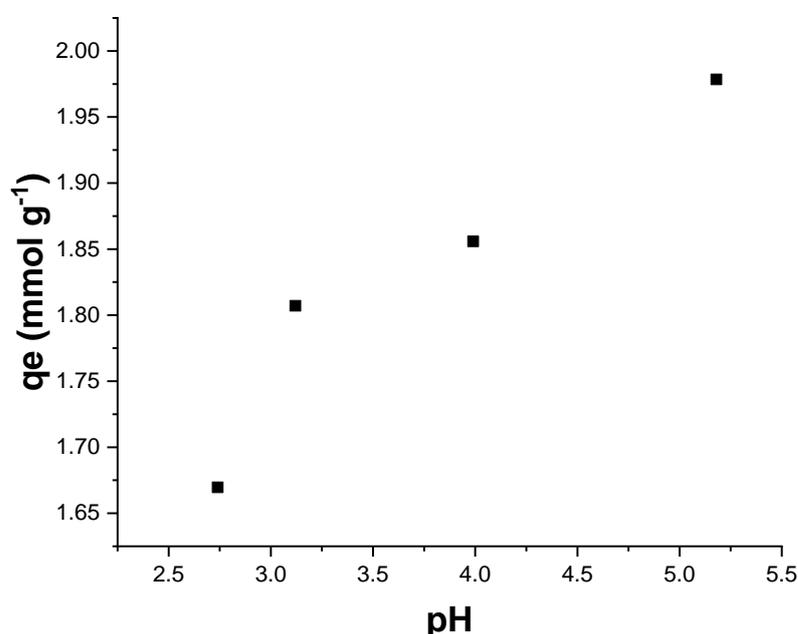
### 5.2.5 Estudos de adsorção

Para os estudos de adsorção foram analisados três parâmetros, sendo estes pH, tempo e concentração de cobre(II).

### 5.1.1.3 Efeito do pH na isoterma de adsorção

O estudo da influência do pH da solução de Cu(II) foram conduzidos na faixa de pH de 2 a 6, uma vez que o pH modifica a carga da superfície dos adsorventes e influencia na especiação de íons metálicos em solução (GUO et al., 2013). Os resultados da capacidade adsorptiva em função do pH estão apresentados na Figura 47.

Figura 47 - Isotherma de pH para TPACL 65 1:0,25.



Fonte: da autora.

O pH da solução influencia na adsorção de Cu(II) como pôde ser observado na Figura 47. É possível observar que a capacidade adsorptiva atingiu um máximo quando o pH foi próximo a 5, sendo esta de 1,98 mmol g<sup>-1</sup>. No entanto, a partir de valores de pH próximos a 6, a solução de cobre se torna turva devido formação do hidróxido de cobre, (Cu(OH)<sub>2</sub>).

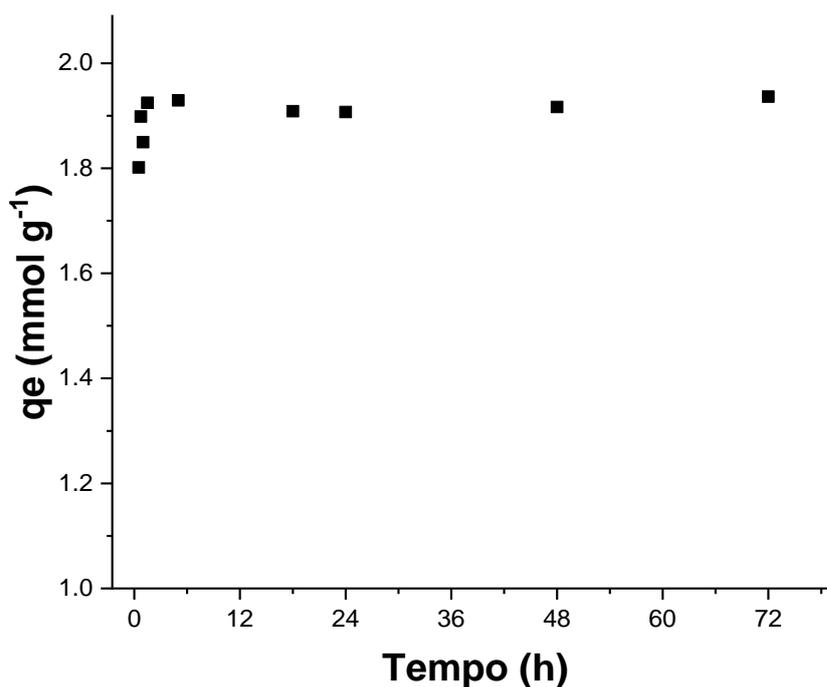
No processo de adsorção, em baixos valores de pH, pode ocorrer uma competição de prótons com Cu<sup>2+</sup> nos sítios de adsorção. Como há alta concentração de H<sup>+</sup>, cuja mobilidade é mais alta comparada aos íons Cu<sup>2+</sup>, essa possível competição diminui a adsorção. À medida que o valor de pH aumenta, a adsorção também aumenta, devido a diminuição da concentração de prótons e maior número de ligantes na superfície com base de Lewis (PENG et al., 2015). Em pH acima de 6, há formação de hidróxido de cobre, cuja interpretação dos resultados causa incerteza. Este composto interfere no valor da quantidade adsorvida (q<sub>e</sub>) pois,

o cobre pode ter sido tanto removido por adsorção quanto estar na forma precipitada. A solubilidade do metal diminui com a condição do intervalo de 2 – 5. Deste modo, o pH 5 foi escolhido como condição experimental para a realização das isotermas de adsorção. Trabalhos encontrados na literatura também apresentaram resultados parecidos para adsorção, confirmando que o pH é um fator importante para a remoção de íons Cu(II) (PENG et al., 2015; RAHMAN; ISLAM, 2009).

#### 5.1.1.4 Isoterma de tempo

A Figura 48 apresenta a adsorção de Cu(II) pela esponja TPACL 65 1:0,25.

Figura 48 - Isoterma de adsorção em função do tempo para TPACL 65 1:0,25.



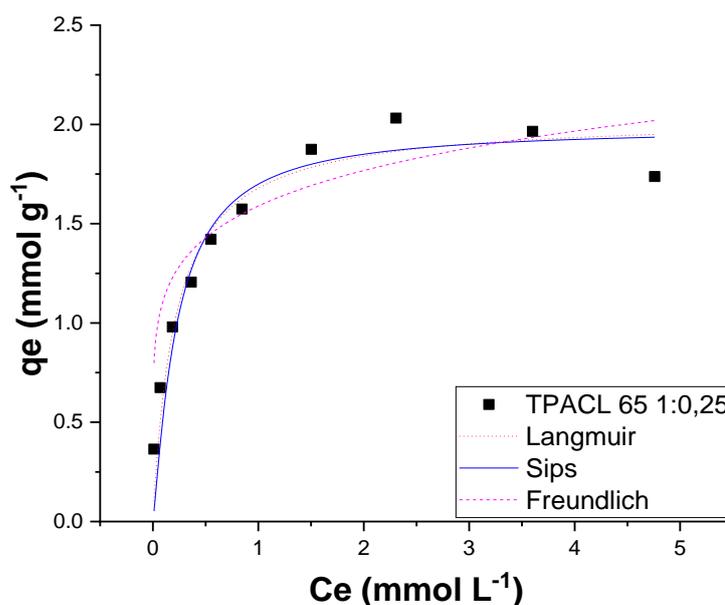
Fonte: da autora.

A isoterma de tempo mostra que o tempo de saturação da superfície da esponja pela adsorção de íons Cu(II) é em torno de 72h, mesmo tempo encontrado para as demais esponjas estudadas. No entanto a velocidade de adsorção foi maior, sendo este,  $1,45 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ , cerca de duas vezes mais rápido. Além disso, a adsorção apresentou um comportamento mais regular que as isotermas de adsorção dos outros materiais.

## 5.1.1.5 Isoterma de concentração

A Figura 49 apresenta a isoterma de concentração da esponja TPACL 65 1:0,25.

Figura 49 - Isoterma de adsorção para esponja TPACL 65 1:0,25.



Fonte: da autora.

De acordo com os resultados da isoterma de adsorção, a capacidade adsorptiva máxima para TPACL 65 1:0,25 foi de 1,99 mmol por g de material. Este valor é um pouco menor do que resultados encontrados para outras esponjas, porém a intenção deste trabalho é obter uma esponja que seja estável e com capacidade de adsorção alta.

A Tabela 12, na próxima página, apresenta os dados do ajuste matemático de acordo com os modelos de Langmuir, Freundlich e Sips.

De acordo com a Tabela 12, os valores de  $R^2$  para os três modelos estudados são semelhantes. No entanto, analisando o fator de erro, a descrição pelo modelo de Freundlich é inadequada. Foi possível observar uma proximidade entre os valores dos modelos de Langmuir e Sips, porém o modelo de Sips apresentou o valor de capacidade máxima mais próximo do valor experimental. Isto mostra que a adsorção de Cu(II) pode ocorrer de forma

heterogênea, porém com formação de monocamadas de adsorbato sobre a superfície da esponja, indicado pelo valor de  $n$  para Sips ser maior que 1.

Tabela 12 - Dados de isoterma de concentração para a esponja TPACL.

	Langmuir	Freundlich	Sips
$q$ experimental	1,9907		
$qm$	2,0368	1,3446*	1,9656
$k^{**}$	4,6854	1,5894	4,4105
$n$	-	6,5170	1,1995
$R^2$	0,9966	0,9925	0,9968
$F_{error}$	0,1414	1,1910	0,1799

\*Valor calculado de acordo com a Equação 4.

\*\*  $k$  (Langmuir):  $L \text{ mmol}^{-1}$ ;  $k$  (Freundlich):  $(\text{mmol}^{1-(1/n)} L^{1/n} \text{ g}^{-1})$ ;  $k$  (Sips):  $(L \text{ mmol}^{-1})^{1/n}$

Fonte: da autora.

Comparativamente, o valor da capacidade máxima de adsorção conseguida pela esponja TPACL 65 1:0,25, de cerca de  $1,99 \text{ mmol g}^{-1}$ , é próximo ao de materiais modificados com grupo amino disponíveis na literatura, conforme apresentado na Tabela 13.

Tabela 13 - Comparação da capacidade adsorvida de Cu(II) de diferentes materiais.

Adsorventes	Capacidade adsortiva ( $\text{mmol g}^{-1}$ )
Membrana de casca de ovo porosa funcionalizada com grupo amino	1,10
Carvão ativado modificado com grupo amino	2,20
Partículas de Poli(aminopropil/metil)silsesquioxanos	2,29
Silica mesoporosa amino-funcional	0,83
Suporte de sílica mesoporosa funcionalizada com grupo amino	0,84
SBA-15 funcionalizada com grupo amino	0,87
$\text{SiO}_2$ /poliestireno funcionalizado com amino ( $-\text{NH}_2$ )	0,17
Esponja TPACL 65 1:0,25	1,99

Fonte: CHEN; HUANG, 2016; MAHANINIA; RAHIMIAN; KAGHAZCHI, 2015; LU et al., 2011; AGUADO et al., 2009; HU et al., 2012; DA'NA; SAYARI, 2011; SAMIEY; CHENG; WU, 2014.

A esponja é capaz de reter água em sua estrutura, por meio de absorção, dentre outros solventes. No entanto, este fato não interfere nas propriedades de adsorção de cobre, uma vez que a superfície da esponja satura, ou seja, entra em equilíbrio em até 72h. O intumescimento da esponja ocorre em até 20 dias. Assim, durante o tempo de adsorção de cobre a esponja está no início do processo de intumescimento, o que não interfere significativamente na

quantidade de cobre adsorvida sobre a superfície da esponja. É importante salientar que ao primeiro contato da esponja com a solução de metal, esta não absorve água. Fato que ocorre ao longo do tempo de contato, principalmente pela aderência da água na superfície da esponja, por meio de ligações de hidrogênio no grupo amino (CHOI et al., 2011).

A Figura 50 ilustra a esponja TPACL 65 1:0,25 antes (branco) e após (azul) a adsorção de cobre(II) em meio aquoso.

Figura 50 - Fotografia digital da esponja TPACL antes e após adsorção de Cu(II).



Fonte: da autora.

É possível observar a mudança de coloração da esponja após adsorção de Cu(II) devido a ligação do metal ao grupo  $-NH_2$ . Neste sentido, esta esponja também pode ser utilizada como um indicador da presença deste metal em água.

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos nesta tese mostraram que foi possível obter uma esponja funcionalizada a partir de PDMS para adsorção de cobre em meio aquoso. A ordem da inserção dos reagentes, a massa molar da matriz de PDMS, a quantidade de funcionalização com grupo amino, o catalisador e o solvente são parâmetros que interferem nas características finais das esponjas propostas. A influência da ordem de inserção dos reagentes e a massa molar do PDMS mostrou que a TPAC 65 apresentou melhores características e maior capacidade de adsorção de íons cobre(II) que os demais preparados. O comportamento frente ao solvente polar, para esta esponja, foi mais uniforme, o PDMS não sofreu ruptura ou autocondensação durante o processo de reticulação, ou seja, não alterou sua composição e a rede polimérica apresentou alta estabilidade térmica. A utilização de um catalisador neutro e solvente anidro gerou uma esponja com características melhores que as estudadas anteriormente, com resultados promissores, principalmente, em relação a menor perda de massa do material ao longo de 20 dias de interação com solvente polar. Além disso, esta síntese em uma única etapa mostrou resultados tão bons quanto em três etapas de síntese. A adsorção de cobre não apresentou variação significativa em função da proporção de grupos amino em relação a massa de PDMS. O processo de adsorção de cobre ocorre em um tempo máximo de 72h para saturação da superfície, sendo pH próximo a 5 o mais indicado. A quantidade de cobre adsorvido por grama de material foi de 2 mmol ou 127 mg. O mecanismo do processo de adsorção não se enquadra nos modelos estudados, porém se aproxima mais do modelo descrito por Sips, em que a adsorção de Cu(II) pode ocorrer de forma heterogênea com formação de monocamadas de adsorbato sobre a superfície da esponja. Conclui-se então que foi possível desenvolver esponjas funcionalizadas com o grupo amino para adsorção de cobre, em meio aquoso, com potencialidade para remoção de outros metais em efluentes contribuindo para remediação ambiental. Além disso, o processo de adsorção de cobre pelas esponjas propostas neste trabalho utiliza o pH do meio, sem necessidade de ajuste, fato que elimina uma possível etapa de pré-tratamento, apresenta facilidade na remoção da esponja do efluente, utilizando uma peneira ou outros utensílios de fácil manuseio para separação.

**REFERÊNCIAS**

- AGUADO, J. et al. Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 1, p. 213–221, 2009.
- ARKLES, B. Hydrophobicity, hydrophilicity and silane surface modification. Morrisville: Gelest, 2006. p. 1–76.
- BERRIOT, J. et al. Reinforcement of model filled elastomers: experimental and theoretical approach of swelling properties. **Polymer**, v. 43, n. 23, p. 6131–6138, 2002.
- 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.
- BOSQ, N. et al. Melt and glass crystallization of PDMS and PDMS silica nanocomposites. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 16, n. 17, p. 7830–7840, 2014.
- BRAGA, A. N. S. et al. Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p. 60–73, 2014.
- BRINKER, C. J.; SCHREERER, G. W. **Sol-gel science: The physical and chemistry of sol-gel processing**, San Diego: Academic Press, 1990.
- CALLISTER JR, W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. 7. ed. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- CAMINO, C.; LOMAKIN, S. M.; LAZZARI, M. Polydimethylsiloxane thermal degradation part 1. Kinetic aspects. **Polymer**, v. 42, n. 6, p. 2395–2402, 2001.
- CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artiliber Editora, 2006.
- CHECHELSKA-NOWORYTA, A. et al. Application of spectroscopic methods in the studies of polysiloxanes, cubic oligomeric silsesquioxanes, and spherosilicates modified by organic functional groups via hydrosilylation. In: **Koleżyński A., Król M. (eds) Molecular spectroscopy—experiment and theory. Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics**. [s.l.] Springer, Cham, 2019. v. 26p. 361–400.

CHEN, J. H.; HUANG, Y. H. Efficient adsorption of copper ion from aqueous solution by amino-functionalized porous eggshell membrane. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 26, p. 12178–12191, 2016.

CHOI, S. J. et al. A polydimethylsiloxane (PDMS) sponge for the selective absorption of oil from water. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 3, n. 12, p. 4552–4556, 2011.

CLARSON, S. J. **Synthesis and Properties of Silicones and Silicone-Modified Materials**. San Diego: American Chemical Society, Meeting, 2001.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente, Conselho Nacional do Meio Ambiente, CONAMA. **Resolução CONAMA n° 430**, de 13 de maio de 2011. –In: Resoluções, 2011. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>> Acesso em: 12.ago.2017.

COSME, A.; LIMA, P. Evaluation of heavy metals in levels of wetland Marimbus, Bahia, Brazil. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 23, n. 3, p. 591–598, 2018.

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.

DA, Z. L. et al. Synthesis, characterization and thermal properties of inorganic-organic hybrid. **Express Polymer Letters**, v. 1, n. 10, p. 698–703, 2007.

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

DEMIREL, G. et al. An ab initio study of 3-aminopropyltrimethoxysilane molecule on Si(111)-(3x3) surface. **Surface Science**, v. 601, n. 18, p. 3740–3744, 2007a.

DEMIREL, G. et al. Chemisorption of 3-aminopropyltrimethoxysilane on Si(001)-(2 × 2). **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 41, p. 15020–15025, 2007b.

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.

FAHLMAN, B. D. **Materials Chemistry**. Dordrecht: Springer Netherlands, 2007.

FAVRE, E. Swelling of crosslinked polydimethylsiloxane networks by pure solvents: Influence of temperature. **European Polymer Journal**, v. 32, n. 10, p. 1183–1188, 1996.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, n. 2–3, p. 616–645, 2009.

FLORY, P. J.; REHNER, J. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling. **The Journal of Chemical Physics**, v. 11, n. 11, p. 521–526, 1943.

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

FRAGIADAKIS, D.; PISSIS, P. Glass transition and segmental dynamics in poly(dimethylsiloxane)/silica nanocomposites studied by various techniques. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n. 47–51, p. 4344–4352, 2007.

GARCÍA-PERULERO, I. et al. Síntesis y caracterización de materiales híbridos orgánico-inorgánicos de APS/PDMS. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v. 42, n. 6, p. 389–396, 2003.

GLASER, R. H.; WILKES, G. L.; BRONNIMANN, C. E. Solid-state  $^{29}\text{Si}$  NMR of TEOS-based multifunctional sol-gel materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 113, n. 1, p. 73–87, 1989.

GOLUB, A. A.; ZUBENKO, A. I.; ZHMUD, B. V.  $\gamma$ -APTES Modified Silica Gels: The Structure of the Surface Layer. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 179, n. 2, p. 482–487, 1996.

GOMES, L. S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. A Sílica e suas Particularidades. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 4, p. 21, 2018.

GONZÁLEZ-RIVERA, J. et al. Structural and Thermoanalytical Characterization of 3D Porous PDMS Foam Materials: The Effect of Impurities Derived from a Sugar Templating Process. **Polymers**, v. 10, n. 6, p. 616, 2018.

GROSSE, J. et al. Morphological characterization of ceramic sponges for applications in chemical engineering. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 23, p. 10395–10401, 2009.

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

GUO, W. et al. Preparation of ion-imprinted mesoporous silica SBA-15 functionalized with triglycine for selective adsorption of Co(II). **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and**

**Engineering Aspects**, v. 436, p. 693–703, 2013.

HAMDAOUI, O.; NAFFRECHOUX, E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 1–2, p. 381–394, 2007.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v. 90, n. 1, p. 33–72, 1990.

HERNÁNDEZ, C. S. et al. DBTL as neutral catalyst on TEOS/PDMS anticorrosive coating. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 81, n. 2, p. 405–412, 2017.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: uma visão físico-química. **Química nova**, v. 18, n. 2, p. 171-180, 1995.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, n. 3, p. 681–689, 2006.

HOOPER, A. E. et al. Evaluation of amine- and amide-terminated self-assembled monolayers as “Molecular glues” for Au and SiO<sub>2</sub> substrates†. **Surface and Interface Analysis**, v. 31, p. 809–814, 2001.

HU, Z. et al. Adsorption of Cu<sup>2+</sup> on amine-functionalized mesoporous silica brackets. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 223, n. 5, p. 2743–2749, 2012.

IGWE, J. C. A Review of Potentially Low Cost Sorbents for Heavy Metal Removal and Recovery. **Terrestrial and Aquatic Environmental Toxicology**, v. 1, n. 2, p. 60-69, 2007.

ISHIDA, H. Controlled interphases in glass fiber and particulate reinforced polymers: structure of silane coupling agents in solutions and on substrates. In: Akovali G. (eds) *The Interfacial Interactions in Polymeric Composites*. NATO ASI Series (Series E: Applied Sciences), vol 230. Springer, Dordrecht. **Kluwer Academic Publishers**, p. 169–199, 1993.

JHA, A.; KSS, S.; CHOWDHURY, S. R. Advancement of Oil / Water Separating Materials : Merits and Demerits in Real-Time Applications. v. 1, n. 1, p. 1–7, 2017.

JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolécita - Influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 734–738, 2004.

JINNAI, H. et al. Topological Similarity of Sponge-like Bicontinuous Morphologies Differing in Length Scale. **Advanced Materials**, v. 14, n. 22, p. 1615–1618, 2002.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. DE A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, v. 28, n. 2, p. 281–288, 2005.

JOSÉ, N. M.; PRADO, L. A. S. A.; YOSHIDA, I. V. P. Synthesis, characterization, and permeability evaluation of hybrid organic-inorganic films. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 42, n. 23, p. 4281–4292, 2004.

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.

KATO, F.; RIDER, D. A. Inorganic and organometallic polymers. **Annual Reports Section “A” (Inorganic Chemistry)**, v. 109, p. 277, 2013.

KE, Q. et al. Oil/water separation performances of superhydrophobic and superoleophilic sponges. **Langmuir**, v. 30, n. 44, p. 13137–13142, 2014.

KHORASANI, M. T.; MIRZADEH, H.; KERMANI, Z. Wettability of porous polydimethylsiloxane surface: Morphology study. **Applied Surface Science**, v. 242, n. 3–4, p. 339–345, 2005.

KIM, G. D. et al. Synthesis and applications of TEOS PDMS hybrid material by the sol-gel process. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 13, p. 361–372, 1999.

KING, M. G. et al. Porous PDMS force sensitive resistors. **Procedia Chemistry**, v. 1, n. 1, p. 568–571, 2009.

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.

KRYSZTAFKIEWICZ, A.; JESIONOWSKI, T.; BINKOWSKI, S. Precipitated silicas modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 173, n. 1–3, p. 73–84, 2000.

LANCASTRE, J. J. H. et al. Study of PDMS conformation in PDMS-based hybrid materials prepared by gamma irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 81, n. 9, p. 1336–1340, 2012.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5.ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. 527p.

LEE, S.; SON, Y.; KIM, K. **Method for calculating swelling phenomenon evaluation index of polymer and system using same**, 2015. Disponível em: <<https://www.google.com/patents/WO2015030397A1?cl=en>> Acesso em: 25.fev.2018.

LI, K. et al. Facile fabrication of a robust superhydrophobic/superoleophilic sponge for selective oil absorption from oily water. **RSC Advances**, v. 4, n. 45, p. 23861-23868, 2014.

LU, X. et al. Synthesis of poly(aminopropyl/methyl)silsesquioxane particles as effective Cu(II) and Pb(II) adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 196, p. 234–241, 2011.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. C. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers, 2001. 366 p.

MAHANINIA, M. H.; RAHIMIAN, P.; KAGHAZCHI, T. Modified activated carbons with amino groups and their copper adsorption properties in aqueous solution. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 23, n. 1, p. 50–56, 2015.

MARK, J.; ALLCOCK, H.; WEST, R. **Inorganic Polymers**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Oxford University Press, 2005.

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

MARQUES, R. S. et al. Synthesis and characterization of semi-interpenetrating networks based on poly(dimethylsiloxane) and poly(vinyl alcohol). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, n. 1, p. 158–166, 2010.

MARTINELLI, M.; FROIMOWICZ, P. Materiales poliméricos funcionalizados. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 4, n. 4, p. 30–47, 2003.

MESQUITA, P. P. D.; CARVALHO, P. S. L. DE; OGANDO, L. D. Desenvolvimento e inovação em mineração e metais. **BNDES Setorial**, v. 43, p. 325–361, 2016.

MIRETZKY, P.; CIRELLI, A. F. Cr(VI) and Cr(III) removal from aqueous solution by raw and modified lignocellulosic materials: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 180, n. 1–3, p. 1–19, 2010.

NAM, Y. S.; YOON, J. J.; PARK, T. G. A novel fabrication method of macroporous

biodegradable polymer scaffolds using gas foaming salt as a porogen additive. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 53, n. 1, p. 1–7, 2000.

NASCIMENTO, R. F. DO et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza, CE: Imprensa Universitária, 2014, 256p.

O'LENICK, A. J. Silicones—Basic chemistry and selected applications. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 3, n. 2, p. 229–236, 2000.

PANOU, A. I. et al. Effect of hydrophilic inclusions on PDMS crosslinking reaction and its interrelation with mechanical and water sorption properties of cured films. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 7, p. 1803–1810, 2013.

PAPIRER, E. **Adsorption on Silica Surfaces**. New York: Marcel Dekker, 2000, 768p.

PARK, I. et al. Rapid removal of organics and oil spills from waters using silicone rubber “sponges”. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 30, n. 3, p. 318–327, 2009.

PARK, S. K.; KIM, K. DO; KIM, H. T. Preparation of silica nanoparticles: Determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 197, n. 1–3, p. 7–17, 2002.

PASTERNAK, R. M.; AMY, S. R.; CHABAL, Y. J. Attachment of 3-(aminopropyl)triethoxysilane on silicon oxide surfaces: Dependence on solution temperature. **Langmuir**, v. 24, n. 22, p. 12963–12971, 2008.

PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533–3539, 1963.

PEÑA-ALONSO, R.; RUBIO, F.; RUBIO, J. The role of  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane ( $\gamma$ -APS) on thermal stability of TEOS-PDMS ormosils. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 36, n. 1, p. 77–85, 2005.

PENG, W. et al. Amino-functionalized adsorbent prepared by means of Cu(II) imprinted method and its selective removal of copper from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 294, p. 9–16, 2015.

PERLICH, J. et al. Sponge-like structures for application in photovoltaics. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 367, n. 1894, p. 1783–1798, 2009.

PETEROVÁ, A.; KOTLÍK, P. Modification of silica gel by nanosilica. **Key Engineering Materials**, v. 714, p. 35–39, 2016.

PISSETTI, F. L. et al. Synthesis of Poly(Dimethylsiloxane) Networks Functionalized with Imidazole or Benzimidazole for Copper(II) Removal from Water. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 2, p. 266-272, 2015.

PLIEGO, J. R.; SCHIAVON, M. A. Jacobsen's catalyst interaction with polydimethylsiloxane/tetraethoxysilane network and solvent molecules: Theoretical design of a new polymeric membrane. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 38, p. 14830–14834, 2008.

PRENESTI, E.; DANIELE, P. G.; TOSO, S. Visible spectrophotometric determination of metal ions: The influence of structure on molar absorptivity value of copper(II) complexes in aqueous solution. **Analytica Chimica Acta**, v. 459, n. 2, p. 323–336, 2002.

QIU, H. et al. Critical review in adsorption kinetic models. **Journal of Zhejiang University-SCIENCE A**, v. 10, n. 5, p. 716–724, 2009.

RAHMAN, I. A.; JAFARZADEH, M.; SIPAUT, C. S. Synthesis of organo-functionalized nanosilica via a co-condensation modification using  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane (APTES). **Ceramics International**, v. 35, n. 5, p. 1883–1888, 2009.

RAHMAN, M. S.; ISLAM, M. R. Effects of pH on isotherms modeling for Cu(II) ions adsorption using maple wood sawdust. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, n. 1–3, p. 273–280, 2009.

RAMEZANZADEH, B.; RAEISI, E.; MAHDAVIAN, M. Studying various mixtures of 3-aminopropyltriethoxysilane (APS) and tetraethylorthosilicate (TEOS) silanes on the corrosion resistance of mild steel and adhesion properties of epoxy coating. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 63, p. 166–176, 2015.

REITZMANN, A.; PATCAS, F. C.; KRAUSHAAR-CZARNETZKI, B. Keramische Schwämme – Anwendungspotenzial monolithischer Netzstrukturen als katalytische Packungen. **Chemie Ingenieur Technik**, v. 78, n. 7, p. 885–898, 2006.

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

ROCIO, A. R. et al. Perspectivas atuais da indústria de cobre no Brasil. **BNDES Setorial**, v. 36, p. 397–428, 2012.

RODRIGUES, M. A.; SILVA, P. P.; GUERRA, W. Cobre. **Química Nova na Escola**, v. 34, n. 3, p. 161–162, 2012.

RODRIGUEZ, F. et al. **Principles of polymer systems**. 6 ed. CRC Press, 2014, 810p.

SALAZAR-HERNÁNDEZ, C.; CERVANTES, J.; ALONSO, S. Viscoelastic characterization of TEOS sols in three different solvents when DBTL is used as polycondensation catalyst. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 54, n. 1, p. 77–82, 2010.

SAMIEY, B.; CHENG, C.-H.; WU, J. Organic-inorganic hybrid polymers as adsorbents for removal of heavy metal ions from solutions: A review. **Materials**, v. 7, n. 2, p. 673–726, 2014.

SANCHEZ, C. et al. Design, synthesis, and properties of inorganic and hybrid thin films having periodically organized nanoporosity design, synthesis, and properties of inorganic and hybrid thin films having periodically organized nanoporosity. **Chemistry of Materials**, v. 20, n. 3, p. 682–737, 2008.

SCHNEIDER, F. et al. Mechanical properties of silicones for MEMS. **Journal of Micromechanics and Microengineering**, v. 18, n. 6, p. 065008, 2008.

SHI, Y. et al. RSC Advances synthesis and thermal properties of modified room temperature vulcanized (RTV) silicone rubber using. **RSC Advances**, v. 4, p. 41453–41460, 2014.

SILVA, F. A. B. et al. Poly(dimethylsiloxane) and Poly[vinyltrimethoxysilane-co-2-(dimethylamino)ethyl methacrylate] Based Cross-Linked Organic-Inorganic Hybrid Adsorbent for Copper(II) Removal from Aqueous Solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 12, p. 2181–2191, 2016.

SILVA, F. A. B.; 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.

SKOOG, D. A et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson; 2006, 1089 p

SOUSA, K. S. DE et al. Quimissorção de cátions divalentes em sílica gel modificada com ácido tioglicólico: a influência do pH e força iônica. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 528–534, 2007.

STRICHER, A. M. et al. How I met your elastomers: from network topology to mechanical

behaviours of conventional silicone materials. **RSC Adv.**, v. 5, n. 66, p. 53713–53725, 2015.

STYSKALIK, A. et al. The power of non-hydrolytic sol-gel chemistry: A review. **Catalysts**, v. 7, n. 6, p. 168, 2017.

SULLIVAN, C. A.; CHAPDAR, A.; SHUN-SHIN, G. A. Dense Kayser-Fleischer ring in asymptomatic Wilson's disease (hepatolenticular degeneration). **British Journal of Ophthalmology**, v. 86, n. 1, p. 114, 2002.

TAMAYO, A.; RUBIO, J. Structure modification by solvent addition into TEOS/PDMS hybrid materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, n. 33–34, p. 1742–1748, 2010.

TRANTIDOU, T. et al. Hydrophilic surface modification of PDMS for droplet microfluidics using a simple, quick, and robust method via PVA deposition. **Microsystems & Nanoengineering**, v. 3, n. 16091, p. 1–9, 2017.

ULMAN, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. **Chemical Reviews**, v. 96, p. 1533–1554, 1996.

VAN DER VIS, M. G. M.; CORDFUNKE, E. H. P.; KONINGS, R. J. M. The thermodynamic properties of tetraethoxysilane (TEOS) and an infrared study of its thermal decomposition. **Le Journal de Physique IV**, v. 03, n. C3, p. C3-75-C3-82, 1993.

WAHEED, S. et al. Enhanced physicochemical properties of polydimethylsiloxane based microfluidic devices and thin films by incorporating synthetic micro-diamond. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1–10, 2017.

WAN, E.; GALEMBECK, E.; GALEMBECK, F. Polímeros sintéticos. **Cadernos temáticos da Química Nova na Escola**, Edição Esp, p. 5–8, 2001.

WANG, C. F.; LIN, S. J. Robust Superhydrophobic/superoleophilic sponge for effective continuous absorption and expulsion of oil pollutants from Water. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 18, p. 8861–8864, 2013.

WANG, G.; UYAMA, H. Facile synthesis of flexible macroporous polypropylene sponges for separation of oil and water. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 21265, 2016.

WEI, Q. et al. Effect of synthesis conditions on the mesoscopical order of mesoporous silica SBA-15 functionalized by amino groups. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 39, n. 2, p. 103–109, 2006.

WEN, J.; MARK, J. E. Sol-gel preparation of composites of poly(dimethylsiloxane) with SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>/ TiO<sub>2</sub>, and their mechanical properties. **Polymer Journal**, v. 27, p. 492-502, 1995.

WHITE, L. D.; TRIPP, C. P. Reaction of (3-aminopropyl)dimethylethoxysilane with amine catalysts on silica surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 232, n. 2, p. 400-407, 2000.

WONGSAKULPHASATCH, S. et al. The adsorption aspect of Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> on MCM-41 and SDS-modified MCM-41. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 46, p. 301-304, ago. 2014.

XIA, K. et al. Synthesis of hybrid silica materials with tunable pore structures and morphology and their application for heavy metal removal from drinking water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 183, n. 1-3, p. 554-564, 2010.

XU, F.; ZENG, W.; LI, D. Recent advance in alkoxy silane-based consolidants for stone. **Progress in Organic Coatings**, v. 127, p. 45-54, 2019.

ZHANG, A. et al. Poly(dimethylsiloxane) oil absorbent with a three-dimensionally interconnected porous structure and swellable skeleton. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 20, p. 10201-10206, 2013.

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

ZHANG, X. et al. Sol-Gel Preparation of PDMS/Silica Hybrid Antireflective Coatings with Controlled Thickness and Durable Antireflective Performance. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 47, p. 19979-19983, 2010.

ZHAO, X. et al. Durable superhydrophobic/superoleophilic PDMS sponges and their applications in selective oil absorption and in plugging oil leakages. **J. Mater. Chem. A**, v. 2, n. 43, p. 18281-18287, 2014.

ZOPPI, R. A. et al. hybrids of SiO<sub>2</sub> and poly(amide6-b-ethylene oxide). **Polymer**, v. 38, n. 23, p. 5705-5712, 1997.

ZORTÉA, T. et al. Toxicidade do cobre em função da correção do pH em dois solos naturais - Uma abordagem com plantas e organismos edáficos. **Scientia Agraria**, v. 17, n. 1, p. 1-9, 2016.