

**Universidade Estadual de Campinas**  
**Instituto de Química**  
**Departamento de Química Inorgânica**  
**Laboratório de Química de Superfície**

**Tese de Doutorado**

**Preparação de redes modificadas de poli(dimetilsiloxano) com  
íon piridínio ou etilenodiamina: estudo da adsorção de íons  
metálicos em meio etanólico**

**Fábio Luiz Pissetti**

**Orientador: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem**

Campinas, 25 de outubro de 2007.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE  
QUÍMICA DA UNICAMP

P676p

Pissetti, Fábio Luiz.

Preparação de redes modificadas de poli(dimetilsiloxano) com íon piridínio ou etilenodiamina: estudo da adsorção de íons metálicos em meio etanólico / Fábio Luiz Pissetti. -- Campinas, SP: [s.n], 2007.

Orientador: Yoshitaka Gushikem.

Tese - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Poli(dimetilsiloxano). 2. Adsorção de metais. 3. Isotermas de adsorção. 4. Constantes de equilíbrio. I. Gushikem, Yoshitaka. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

**Título em inglês:** Preparation of modified poly (dimethylsiloxane) network with pyridine ion or ethylenediamine: study of metallic ion adsorption from ethanol solution

**Palavras-chaves em inglês:** Poly (dimethylsiloxane), Metal adsorption, Adsorption isotherms, Equilibrium constants

**Área de concentração:** Química Inorgânica

**Titulação:** Doutor em Ciências

**Banca examinadora:** Yoshitaka Gushikem (orientador), Eduardo Radovanovic (DQ-UEM), Tânia Maria Haas Costa (DQ-UFRGS), Ana Flávia Nogueira (IQ-UNICAMP), Maria Isabel Felisberti (IQ-UNICAMP)

**Data de defesa:** 25/10/2007

A meus pais, Ivo e Doralice, pelo apoio e incentivo.  
A Alzira, pelo apoio, incentivo, companheirismo e amor,  
dedico este trabalho.

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem, pela valiosa orientação, exemplo e incentivo.

A Profa. Dra. Inez Valéria Pagotto Yoshida, pela valiosa e imprescindível orientação no decorrer do trabalho, atenção e exemplo.

Ao Prof. Dr. Yuriy V. Kholin (Karazin Kharkov National University - Ucrânia) e a Hérica Magosso pela elaboração e ensinamentos dos cálculos das constantes de equilíbrio.

Aos colegas de laboratório: Emerson, Hérica, Camila, Eduardo, Victor, Jacqueline, Rita, Thiago, Natália, Rodrigo, Leliz, André, Fernando, Kaline, Margarete, Andréa, Cléo, Ricardo, Edson, Maurício, Thaís, Giovanni, Denis, Neusa.

Aos amigos do Instituto de Química com quem tive a oportunidade de conviver, requisitando análises ou como companheiro nos laboratórios de ensino.

A CAPES pela bolsa concedida e pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma colaboraram para realização deste trabalho.

## **Currículo**

### **Formação Acadêmica/Titulação**

- Doutorado em Química, na área de Química Inorgânica. Universidade Estadual de Campinas, Orientador: Prof. Dr. Yoshitaka Gushikem
- Mestrado em Química, na área de Físico-Química. Universidade de São Paulo (IQSC), Orientador: Prof. Dr. Luis Alberto Avaca
- Graduação em Bacharel em Química. Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, USP, São Paulo

### **Artigos publicados em periódicos**

1. Pissetti, F. L., Magosso, H. A., Yoshida, I. V. P., Gushikem, Y., Myernyi, S. O., Kholin, Y. V., n-Propylpyridinium Chloride-Modified Poly(dimethylsiloxane) Elastomeric Network: Preparation, Characterization and Study of Metal Chloride Adsorption from Ethanol Solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 314, p. 38-45, 2007.
2. Pissetti, F. L., Francisco, M. S. P., Landers, R., Gushikem, Y., Phosphoric Acid Adsorbed on Silica-Ceria Matrix Obtained by Sol-Gel Method: Studies of Local Structure, Texture and Acid Property. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.18, p.976-983, 2007.
3. Pissetti, F. L., Nonô, R. S., Gushikem, Y., Dias, G. H. M., Síntese de complexo ferro(II)-nitrogênio: abordagem dos conceitos de reatividade e retro-doação para alunos de graduação. *Quim. Nova*, v.30, p.723, 2007.
4. Lucho, A. M. S., Pissetti, F. L., Gushikem, Y., Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated 3-N-propylpyridinium chloride silsesquioxane polymer film: preparation and electrochemical property study of adsorbed cobalt tetrasulfophthalocyanine. *J. Colloid Interface Sci.*, v.275, p.251 - 256, 2004.

### **Trabalhos apresentados em congressos**

1. Pissetti, F. L., Magosso, H. A., Kholin, Y. V., Gushikem, Y., N-Propylpyridinium Chloride - Modified Poly(dimethylsiloxane) Elastomeric Network: Preparation, Characterization and Study of Metal Ion Adsorption from Ethanol Solution, **Modern Physical Chemistry for Advanced Materials**, Carcóvia, Ucrânia, 2007.
2. Pissetti, F. L., Yoshida, I. V. P., Gushikem, Y. Adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  em uma rede polimérica funcionalizada com etilenodiamina, preparada a partir de poli(dimetilsiloxano), **30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia, 2007.
3. Pissetti, F. L., Gushikem, Y., n-Propylpyridinium Chloride Modified Poly(dimethylsiloxane) Polymer: Study of Metal Adsorption from Ethanol Solution, **V Brazilian MRS Meeting**, Florianópolis, 2006.
4. Pissetti, F. L., Gushikem, Y., Preparação do cloreto de 3-n-propilpiridínio ligado a uma rede polimérica formada a partir de poli(dimetilsiloxano), **29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Águas de Lindóia, 2006.
5. Pissetti, F. L., Gushikem, Y., Landers, R., Caracterização de sítios ácidos no composto  $\text{SiO}_2/\text{CeO}_2$ /fosfato preparado pelo método sol-gel, **28ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Poços de Caldas, 2005.
6. Pissetti, F. L., Lucho, A. M. S., Gushikem, Y.,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -coated 3-N-propylpyridiniumchloride silsesquioxane polymer film: preparation and electrochemical property study of adsorbed cobalt tetrasulfophthalocyanine, **Solid State Chemistry 2004**, Praga, República Tcheca, 2004.
7. Pissetti, F. L., Gushikem, Y., Preparação e Caracterização de  $\text{SiO}_2/\text{CeO}_2$  e  $\text{SiO}_2/\text{CeO}_2$ /Fosfato preparados pelo método Sol-Gel., **27ª Reunião Anual**

- da Sociedade Brasileira de Química e XXVI Congresso Latinoamericano de Química**, Salvador, 2004.
8. Pissetti, F. L., Francisco, M. S. P., Gushikem, Y., Study of the  $\text{SiO}_2/\text{CeO}_2$  system dispersion prepared by the sol-gel method, **XV Reunião Anual dos Usuários do LNLS**, Campinas, 2004.
  9. Pissetti, F. L., Gushikem, Y., Synthesis and Characterization of  $\text{SiO}_2/\text{CeO}_2$ /Phosphate Prepared by the Sol-Gel Method, **XII Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry**, São Carlos, 2004.
  10. Pissetti, F. L., Mattos-Costa, F. I., Avaca, L. A., Cobalt-based spinel oxide anodes for water electrolysis, **51<sup>st</sup> International Society of Electrochemistry (ISE)**, Varsóvia, Polônia, 2000.
  11. Pissetti, F. L., Mattos-Costa, F. I., Machado, S.A.S., Avaca, L. A., Óxidos de Co, Ni-Co e Fe-Co com estrutura espinélio para a reação de desprendimento de oxigênio em meio básico, **23<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ)**, Poços de Caldas, 2000.

### **Atuação profissional**

- 2006 - Universidade Estadual de Campinas - Monitor da Disciplina**  
    **QI-244 - Química Inorgânica Experimental para Engenharia Química**
- 2004 - 2005 - Universidade Estadual de Campinas - Monitor da**  
    **Disciplina QI-542 - Química Inorgânica Experimental II para Química**
- 2004 - Escola Estadual Cecília Meireles - Professor de química para o**  
    **segundo grau, Carga horária: 15 horas**
- 2002 - Alba Adesivos Indústria e Comércio Ltda. - Assessor técnico**
- 2001 - Snf do Brasil Floerger - Gerente de área**
- 1992 - Equipamentos Clark Ltda. - Estagiário Técnico Químico**
- 1991 - Hober S. A. Semicondutores - Técnico Químico**

## Resumo

Neste trabalho foram preparadas redes poliméricas com propriedades elastoméricas a partir do poli(dimetilsiloxano) (PDMS), modificadas com íon piridínio ou etilenodiamina. Os materiais preparados foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura e ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$ . Os resultados destas análises mostraram que ambos os materiais apresentam boa estabilidade térmica e uma temperatura de transição vítrea de  $\sim 160$  K. Os dados de RMN indicaram que rede foi formada pela reticulação das cadeias lineares de PDMS por “clusters” de siloxanos do tipo  $\text{T}^3$ , provenientes da hidrólise/condensação de 3-cloropropiltrimetoxissilano e do 2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxissilano. Além disso, por ensaios de intumescimento foi calculada a massa molecular média entre os nós da rede polimérica e também a densidade de reticulação dos materiais. Os valores encontrados sugerem um alto grau de reticulação para ambos os materiais estudados. A rede modificada com etilenodiamina apresentou a maior densidade de reticulação.

Com intuito de avaliar a potencialidade dos materiais como adsorventes de íons metálicos de uma solução etanólica, foram obtidas isotermas de adsorção. Para o material modificado com o íon piridínio os metais estudados foram o  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , que foram retirados da solução com boa eficiência, 0,25, 0,29 e 0,45  $\text{mmol g}^{-1}$ , respectivamente. Os haletos metálicos foram adsorvidos pela rede polimérica modificada na forma de complexos aniônicos  $\text{FeCl}_4^-$ ,  $\text{CuCl}_4^{2-}$  e  $\text{CoCl}_4^{2-}$ . Os resultados de UV-Vis sugeriram que os complexos formados na interface têm uma simetria tetraédrica ou tetraédrica distorcida. Para a rede modificada com etilenodiamina foram estudados os metais  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ . Neste caso o material apresentou uma elevada capacidade de

adsorção para os cloretos de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $1,35 \text{ mmol g}^{-1}$ ) e  $\text{Cu}^{2+}$  ( $1,25 \text{ mmol g}^{-1}$ ), enquanto que, para o  $\text{Ni}^{2+}$  a capacidade de adsorção foi consideravelmente menor,  $0,36 \text{ mmol g}^{-1}$ . Os resultados de espectro eletrônico para este material sugeriram que o cobre é adsorvido pela rede polimérica modificada na forma do complexo,  $[\text{Cu}(\text{en})]^{2+}$ , com uma estrutura tetraédrica distorcida, enquanto que para o níquel os resultados sugeriram formação de um complexo octaédrico.

Os dados obtidos nas isotermas de adsorção foram usados para calcular as constantes de equilíbrio para a adsorção dos íons metálicos. Estes resultados permitiram verificar que no material modificado com o íon piridínio a adsorção de  $\text{CoCl}_2$  e  $\text{CuCl}_2$  segue o modelo descrito por Langmuir. Para a adsorção do  $\text{FeCl}_3$  outro modelo, em que centro adsorvedor é composto por dois grupos ligantes, foi necessário para descrever o processo de adsorção. Neste caso, há um efeito cooperativo entre as espécies formadas na superfície. Para o material modificado com etilenodiamina, os cálculos mostraram que a adsorção dos três íons metálicos pode ser descrito adequadamente pelo modelo de Langmuir.

## Abstract

In this work elastomeric polymeric networks based on poly(dimethylsiloxane) PDMS, modified with pyridine ion or ethylenediamine, were prepared. These materials were characterized by infrared spectrometry, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry and nuclear magnetic resonance (NMR) of  $^{29}\text{Si}$  and  $^{13}\text{C}$ . The results showed that both materials presented a good thermal stability and a glass transition temperature at  $\sim 160$  K. The NMR data indicated that the polymeric network was formed by PDMS linear chain crosslinked with siloxane clusters of  $\text{T}^3$  Si units formed from hydrolyses/condensation of 3-chloropropyltrimethoxysilane or 2-aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilane. Using the swelling measurements, the average molecular weight between crosslinking points and the polymeric network crosslinking density were calculated. The results obtained suggested a high degree of crosslinking for the prepared materials, which was higher for the ethylenediamine.

To evaluate the potential use of the prepared materials as adsorbents, adsorption isotherms were obtained from an ethanolic solution. For the polymeric network modified with pyridine ion the metallic ions studied were  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ , which were adsorbed with high efficiency of 0.25, 0.29 e 0.45  $\text{mmol g}^{-1}$ , respectively. Metal halides were adsorbed by the modified polymeric network as an anionic complex,  $\text{FeCl}_4^-$ ,  $\text{CuCl}_4^{2-}$  and  $\text{CoCl}_4^{2-}$ . The UV-Vis data suggested that the formed complexes at surface presented a tetrahedral symmetry or distorted tetrahedral symmetry. For The polymeric network modified with ethylenediamine, the metallic ions studied were  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ . In this case, the material showed a higher capacity of adsorption

for  $\text{Fe}^{3+}$  ( $1.35 \text{ mmol g}^{-1}$ ) and  $\text{Cu}^{2+}$  ( $1.25 \text{ mmol g}^{-1}$ ), while, to  $\text{Ni}^{2+}$  that capacity was significantly lower,  $0.36 \text{ mmol g}^{-1}$ . The electronic spectra data suggested that the copper was adsorbed by the modified polymeric network as  $[\text{Cu}(\text{en})]^{2+}$ , with a distorted tetrahedral symmetry, while the nickel was adsorbed with a octahedral symmetry.

From the isotherm data, the equilibrium constants of the metallic ion adsorption were calculated. These results allowed verifying that the adsorptions of  $\text{CoCl}_2$  e  $\text{CuCl}_2$  are appropriate described by Langmuir equation. For the  $\text{FeCl}_3$  another model, which two adsorptions centers are envolved was necessary to describe the adsorption process. In this case, there was a cooperative effect among the adsorbed species. The results for polymeric network modified with ethylenediamine showed an adsorption described by the Langmuir equation for all metallic ions studied.

## Índice

Lista de Figuras.....	xix
Lista de Tabelas.....	xxiii
1. Introdução .....	1
1.1. Poli(dimetilsiloxano).....	1
1.2. Íon piridínio .....	7
1.3. Etilenodiamina.....	10
2. Objetivos .....	13
3. Experimental .....	14
3.1. Preparação das redes de PDMS.....	14
3.1.1 Rede de PDMS modificada com íon piridínio .....	14
3.1.2. Rede de PDMS modificada com etilenodiamina .....	15
3.2. Análise elementar (CHN).....	16
3.3. Espectroscopia na região de Infravermelho (IV).....	16
3.4. Análise Termogravimétrica (TGA).....	17
3.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	17
3.6. Ressonância Magnética Nuclear de <sup>29</sup> Si e <sup>13</sup> C (RMN) .....	17
3.7. Ensaio de intumescimento.....	18
3.8. Adsorção de metais .....	19
3.9. Reflectância Difusa .....	20
4. Resultados e discussão .....	21
4.1. Preparação das redes poliméricas modificadas com íon piridínio e etilenodiamina.....	21
4.2. Análise Elementar.....	27
4.3. Espectroscopia na região de Infravermelho .....	28
4.4. Análise Termogravimétrica.....	32

4.5. Calorimetria Diferencial de Varredura.....	36
4.6. Ressonância Magnética Nuclear de $^{29}\text{Si}$ e $^{13}\text{C}$ .....	38
4.7. Ensaio de intumescimento.....	44
4.8. Adsorção de metais.....	51
4.8.1. Rede polimérica modificada com íon piridínio.....	51
4.8.2. Rede polimérica modificada com etilenodiamina.....	54
4.9. Cálculos das constantes de equilíbrio de adsorção.....	62
4.9.1. Rede polimérica modificada com íon piridínio.....	62
4.9.2. Rede polimérica modificada com etilenodiamina.....	72
5. Conclusões.....	77
6. Bibliografia.....	79

## Lista de Figuras

Figura 1. Ilustração da configuração da cadeia principal do poli(dimetilsiloxano) em estado cristalino. Adaptado da referência 3.....	2
Figura 2. Representação da estrutura molecular do poli(dimetilsiloxano).....	3
Figura 3. Representação dos mecanismos intracadeia e intercadeia da despolimerização térmica do PDMS. ....	4
Figura 4. Representação das reações de condensação e hidrólise.....	5
Figura 5. Representação da estrutura de sílica funcionalizada com o íon piridínio. Adaptado da referência 17. ....	8
Figura 6. Ilustração das diferentes estruturas obtidas preparando o material (a) via molde e (b) de forma direta. Adaptado da referência 32. ....	11
Figura 7. Representação das reações de condensação para os materiais PDMS/PyCl.....	23
Figura 8. Representação de reação de condensação para os materiais PDMS/en.....	24
Figura 9. Representação da estrutura idealizada dos materiais PDMS/PyCl e PDMS/en.....	25
Figura 10. Fotos dos materiais (a) PDMS/PyCl1 e (b) PDMS/en2 após a lavagem e (c) PDMS/PyCl1 e (d) PDMS/en2 flexionado até o limite de quebra do filme. ....	26
Figura 11. Espectros infravermelho de a) PyCl, b) PDMS/Cl, c) PDMS/PyCl1 e d) PDMS/PyCl2.....	29
Figura 12. Espectros infravermelho para a) PDMS/en1 e b) PDMS/en2. ....	31
Figura 13. Curvas de termogravimetria para a) PyCl, b) PDMS/Cl, c) PDMS/PyCl1 e d) PDMS/PyCl2.....	34

Figura 14. Análise termogravimétrica em atmosfera inerte para a) PDMS/en1, b) PDMS/en2.....	35
Figura 15. Calorimetria Diferencial de varredura para a) PDMS/Cl, b) PDMS/PyCl1 e c) PDMS/PyCl2.....	36
Figura 16. Calorimetria Diferencial de varredura para a) PDMS/en1 e b) PDMS/en2.....	37
Figura 17. Espectros de RMN <sup>13</sup> C para a) PyCl, b) PDMS/Cl, c) PDMS/PyCl1 e d) PDMS/PyCl2.....	39
Figura 18. Espectros de RMN <sup>29</sup> Si para a) PyCl, b) PDMS/Cl, c) PDMS/PyCl1 e d) PDMS/PyCl2.....	40
Figura 19. Representação geral dos tipos de silício presentes nas redes poliméricas modificadas.....	41
Figura 20. Espectros de RMN <sup>13</sup> C para a) PDMS/en1 e b) PDMS/en2.....	42
Figura 21. Espectros de RMN <sup>29</sup> Si para a) PDMS/en1 e b) PDMS/en2.....	43
Figura 22. Curvas do coeficiente de intumescimento em função do tempo para o material PDMS/PyCl2 imerso em (■) etanol e (●) tolueno.....	46
Figura 23. Curvas do coeficiente de intumescimento em função do tempo para o material PDMS/en2 imerso em (■) etanol e (●) tolueno.....	47
Figura 24. Representação da estrutura idealizada dos materiais PDMS/en. ...	50
Figura 25. Isotermas de adsorção dos sais MeCl <sub>z</sub> de uma solução etanólica a 298 K, com um tempo de contato de 2h. (●) CoCl <sub>2</sub> , (□) CuCl <sub>2</sub> e (▲) FeCl <sub>3</sub> ..	52
Figura 26. Espectros eletrônicos para a) PDMS/PyCl1, b) (PDMS/Py <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> /CoCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , c) PDMS/Py <sup>+</sup> FeCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> e d) (PDMS/Py <sup>+</sup> ) <sub>2</sub> CuCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....	54
Figura 27. Isotermas de adsorção de CuCl <sub>2</sub> em solução etanólica a 298 K em função do tempo para o PDMS/en2, com diferentes concentrações iniciais de sal.....	56

Figura 28. Isoterma de adsorção dos sais em solução etanólica a 298 K para PDMS/en2, com um tempo de contato de 60h. (●) CuCl <sub>2</sub> , (□) FeCl <sub>3</sub> e (Δ) Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O.....	57
Figura 29. Espectro eletrônico para a) PDMS/en2, b) PDMS/en2/Cu <sup>2+</sup> com 0,19 mmol g <sup>-1</sup> de Cu <sup>2+</sup> adsorvido e c) PDMS/en2/Cu <sup>2+</sup> com 1,24 x mmol g <sup>-1</sup> de Cu <sup>2+</sup> adsorvido.....	59
Figura 30. Espectro eletrônico para a) PDMS/en2, b) PDMS/en2/Fe <sup>3+</sup> com 0,18 mmol g <sup>-1</sup> de Fe <sup>3+</sup> adsorvido e c) PDMS/en2/Fe <sup>3+</sup> com 1,35 mmol g <sup>-1</sup> de Fe <sup>3+</sup> adsorvido. ....	60
Figura 31. Espectro eletrônico para a) PDMS/en2, b) PDMS/en2/Ni <sup>2+</sup> com 0,06 mmol g <sup>-1</sup> de Ni <sup>2+</sup> adsorvido e c) PDMS/en2/Ni <sup>2+</sup> com 0,36 mmol g <sup>-1</sup> de Ni <sup>2+</sup> adsorvido. ....	61
Figura 32. Forma linearizada das isotermas de adsorção de: (□) CoCl <sub>2</sub> e (●) CuCl <sub>2</sub> em PDMS/PyCl1 aplicando a equação (12).....	65
Figura 33. Forma linearizada da isoterma de adsorção de FeCl <sub>3</sub> em PDMS/PyCl1 aplicando a equação (12). ....	66
Figura 34. Isoterma de adsorção de (■) CoCl <sub>2</sub> usando t <sub>Q</sub> = 0.29 mmol g <sup>-1</sup> e (●) CuCl <sub>2</sub> usando t <sub>Q</sub> = 0.31 mmol g <sup>-1</sup> . Os pontos são dados experimentais e linha é a simulação calculada com CLINP 2.1.....	68
Figura 35. Isoterma de adsorção do FeCl <sub>3</sub> usando t <sub>Q</sub> = 0.45 mmol g <sup>-1</sup> . Os pontos são dados experimentais e linha é a simulação calculada com CLINP 2.1.....	71
Figura 36. Forma linearizada da isoterma de adsorção de CuCl <sub>2</sub> em PDMS/en2 aplicando a equação (12).....	73
Figura 37. Forma linearizada da isoterma de adsorção de FeCl <sub>3</sub> em PDMS/en2 aplicando a equação (12).....	73

Figura 38. Forma linearizada da isoterma de adsorção de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ em PDMS/en2 aplicando a equação (12). .....	74
Figura 39. Isotherma de adsorção de (●) $\text{CuCl}_2$ , ( $\Delta$ ) $\text{FeCl}_3$ e ( $\square$ ) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Linha mostra a simulação dos dados calculada pela equação de Langmuir. ..	76

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Principais absorções observadas nos espectros de infravermelho das redes poliméricas preparadas.....	32
Tabela 2. Deslocamento químico de RMN $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ para os materiais PyCl, PDMS/Cl, PDMS/PyCl1 e PDMS/PyCl2.....	41
Tabela 3. Deslocamento químico de RMN $^{13}\text{C}$ e $^{29}\text{Si}$ para os materiais PDMS/en1 e PDMS/en2.....	44
Tabela 4. Valores de coeficiente de intumescimento, massa molar média entre os nós da rede e densidade de reticulação da rede polimérica. ....	49
Tabela 5. Capacidade de adsorção do material PDMS/PyCl1 e o logaritmo das constantes de equilíbrio de adsorção. Os valores em parênteses são os valores de desvio padrão.....	66
Tabela 6. Influência de $t_Q$ na estimativa das constantes de equilíbrio. ....	70
Tabela 7. Capacidade de adsorção do material PDMS/en2 e o logaritmo das constantes de equilíbrio de adsorção calculados pela linearização da equação de Langmuir (12). Os valores em parênteses são os valores de desvio padrão. ....	74
Tabela 8. Capacidade de adsorção do material PDMS/en2 e o logaritmo das constantes de equilíbrio de adsorção calculados pelo CLINP 2.1. Os valores em parênteses são os valores de desvio padrão. ....	75

# 1. Introdução

## 1.1. Poli(dimetilsiloxano)

Os poli(organosiloxanos), também conhecidos como siliconas, são polímeros inorgânicos sintéticos representados pela fórmula mínima  $R_n(\text{SiO}_{(4-n)})_m$ , onde  $n$  varia de 1 a 3 e  $m$  é maior ou igual a 2. Estes polímeros apresentam uma cadeia principal formada por ligações Si-O-Si e diferentes grupos (R) laterais orgânicos ligados pela ligação Si-C. O termo siliconas foi introduzido nas primeiras descrições destes materiais, porque se imaginava que fossem análogos as cetonas, e embora depois tenha sido observado que este materiais não apresentavam tal semelhança, o termo continuou sendo utilizado.<sup>1,2</sup> Em siliconas comerciais a maioria dos grupos R é metila, dependendo da aplicação pode-se introduzir outros grupos laterais, tais como, fenila, alquila, vinila e hidrogênio, para que o material apresente uma propriedade específica desejada.

A grande variedade de aplicações das siliconas se deve às suas propriedades bastante diferenciadas em relação aos polímeros orgânicos, em especial a alta resistência térmica e à oxidação, e a pequena variação de suas propriedades físicas com relação a uma variação de temperatura. Dentro desta classe de compostos o poli(dimetilsiloxano) (PDMS) é o mais estudado e o com maior número de aplicações descritas. A Figura 1 mostra uma ilustração da configuração espacial da cadeia principal do poli(dimetilsiloxano) em estado cristalino.<sup>3,4</sup>

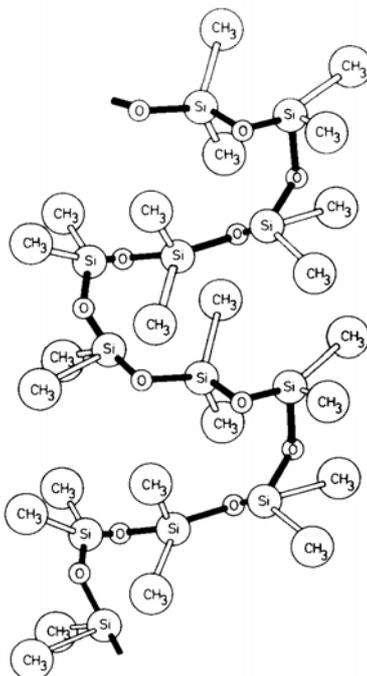


Figura 1. Ilustração da configuração da cadeia principal do poli(dimetilsiloxano) em estado cristalino. Adaptado da referência 3.

O PDMS apresenta propriedades bastante interessantes, um exemplo é a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de  $-127\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo um dos polímeros inorgânicos mais flexíveis. O baixo valor da  $T_g$  pode ser explicado por algumas características de sua estrutura molecular. O comprimento da ligação Si-O apresenta um valor de  $1,64\text{ \AA}$ , consideravelmente maior que o comprimento de ligação C-C de polímeros orgânicos que apresentam um valor de  $1,53\text{ \AA}$ . O maior comprimento de ligação Si-O e a alternância de átomos substituídos e não-substituídos na cadeia principal, faz com que os grupos metila laterais sofram baixo impedimento estérico. As barreiras de energia rotacional para as ligações Si-O e Si-C também são muito baixas. Como consequência, há grande variedade de ângulos de Si-O-Si em poli(organoossiloxanos), sendo que para o PDMS o valor descrito na literatura

é de  $\sim 143^\circ$ . A Figura 2 ilustra estes aspectos importantes da estrutura molecular deste polímero.<sup>3</sup>

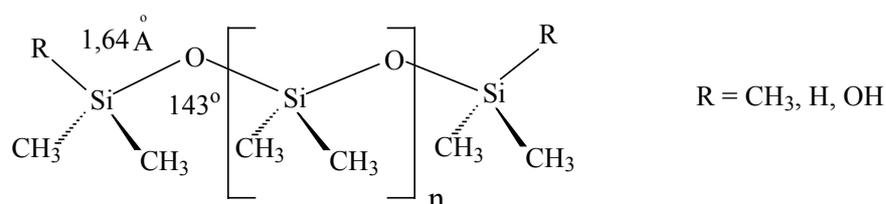


Figura 2. Representação da estrutura molecular do poli(dimetilsiloxano).

Outra característica importante das siliconas é a alta estabilidade térmica, que em alguns casos, sofrem degradação térmica significativa apenas uma temperatura de aproximadamente  $400^\circ\text{C}$ , quando em atmosfera inerte.<sup>4</sup> A literatura descreve que o processo de degradação térmica não envolve a quebra das ligações Si-C ou C-H. Envolvem reações de troca ou redistribuição das ligações siloxano (Si-O) e/ou silanol (Si-OH) governadas por fatores cinéticos e não termodinâmicos.<sup>2,5</sup>

Quando os polímeros apresentam a cadeia principal com grupos terminais não reativos ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ), a degradação ocorre por ataque nucleofílico do oxigênio ao silício da cadeia do PDMS, levando a rearranjos intercadeias e/ou intracadeias. Os produtos principais da degradação deste polímero são espécies de baixa massa molar do tipo  $\text{D}_3$  ( $((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_3$ ) e  $\text{D}_4$  ( $((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_4$ ), que se volatilizam rapidamente e provocam um rápido consumo das cadeias longas do polímero. Uma representação deste mecanismo de degradação é mostrada na Figura 3. Além disto, siliconas contendo grupos funcionais reativos nos finais de cadeia, por exemplo o silanol, apresentam uma

degradação térmica acentuada a menores temperaturas. Isso ocorre porque estes grupos aceleram os processos de rearranjo levando a uma degradação mais rápida.<sup>5,6</sup>

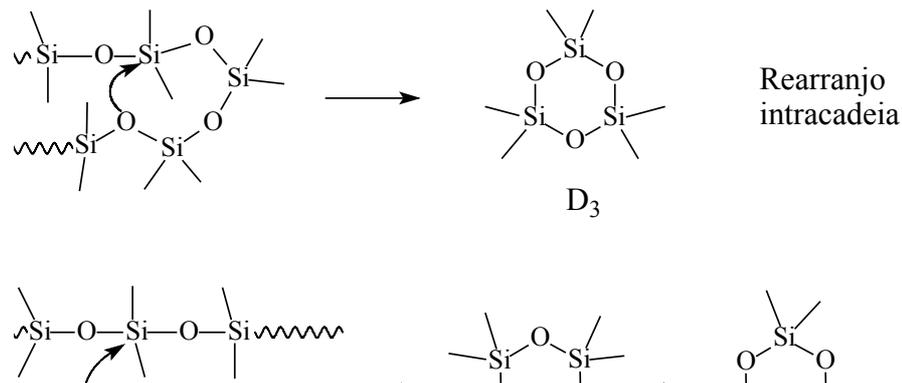


Figura 3. Representação dos mecanismos intracadeia e intercadeia da despolimerização térmica do PDMS.

A grande maioria de poli(organoossiloxanos) se apresenta como fluido de viscosidade variada devido à pequena interação intermolecular provocada principalmente pelos grupos metilas presentes na cadeia principal deste polímero.

Na obtenção de filmes elastoméricos, ou simplesmente, borrachas à base de poli(organoossiloxanos), e especialmente de PDMS, é necessário promover a reticulação das cadeias (cura) para que se possa melhorar as propriedades mecânicas, atingindo características de borrachas. A cura pode ser feita de diversas maneiras, por reação de condensação, induzida por peróxido, por hidrossililação, por Ultra-Violeta, entre outras.<sup>2,4</sup>

Uma rota tecnologicamente bastante utilizada é a cura por condensação, que envolve a reação dos grupos terminais da cadeia de PDMS, como  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ , com agentes reticulantes contendo funções alcoxi, silanol, ou aciloxi, conseqüentemente, liberando os sub-produtos ROH,  $\text{H}_2\text{O}$ , ou ROOH, respectivamente. Os agentes reticulantes usados neste processo em geral são moléculas trifuncionais, como  $\text{MeSi}(\text{OR})_3$  ou tetrafuncionais, como  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , que em presença de umidade do ar sofrem hidrólise gerando grupos silanóis. Estes posteriormente podem participar da condensação promovendo a cura das cadeias de silicóna contendo usualmente  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$  terminal. Estas reações são em geral conduzidas em presença da umidade do ar, e na maioria das vezes são aceleradas por catalisadores à base de sais de alquil estanho, como representado simplifcadamente na Figura 4<sup>1</sup>



Figura 4. Representação das reações de condensação e hidrólise.

Materiais derivados do PDMS têm sido estudados em diversas áreas, devido a algumas características singulares destes polímeros, tais como, propriedades elastoméricas, alta estabilidade térmica e oxidativa, baixa reatividade biológica e química, baixa energia superficial e alta permeabilidade a gases.<sup>3,7-9</sup>

O PDMS está presente em muitos materiais encontrados no nosso cotidiano e é usado nas mais diversas aplicações. Na área médica, destacam-se aplicações em próteses, órgãos artificiais, cateteres, liberação controlada de drogas, lentes de contatos, entre outras. Na área técnica são utilizadas em formulações de elastômeros de alto desempenho, membranas, adesivos, repelentes de água, entre outras.<sup>2</sup>

Da mesma forma, na pesquisa básica o PDMS está presente em milhares de trabalhos com diversas aplicações. Dentre estes, membranas à base de PDMS têm sido muito empregadas em processos de separação, como consequência da alta permeabilidade a gases, de boas propriedades térmicas, mecânicas e químicas. Por exemplo, a membrana reticulada composta de poli(dimetilsiloxano)-oligosililestireno foi usada para separar com alta eficiência a mistura 1,2-dicloroetano/água pelo processo de pervaporação.<sup>10</sup> Outro tipo de aplicação interessante do PDMS descrita na literatura, é a preparação de membranas com catalisadores para oxidação, tais como, metaloporfirinas ou o catalizador de Jacobsen (Mn(salen)) imobilizados na rede polimérica, que permite a difusão dos reagentes até o catalisador sem a necessidade do uso de solvente.<sup>11,12</sup> Além destas aplicações, um outro campo de estudo de materiais à base de PDMS é a preparação de biossensores. Um eletrodo recoberto com PDMS e posteriormente modificado com três enzimas ativas foi empregado eficientemente na determinação de ácido acético, eliminando a interferência do etanol.<sup>13</sup>

A possibilidade de planejar cadeias de poli(dimetilsiloxano) com diferentes grupos funcionais faz deste polímero material versátil devido à grande variedade de propriedades que podem ser alcançadas. Apesar disto, poucos trabalhos aplicam materiais derivados do PDMS para a adsorção de metais em uma solução, seja ela aquosa ou não-aquosa.

## 1.2. Íon piridínio

O cloreto de n-propilpiridínio (PyCl) é um eletrólito de particular interesse, pois a literatura relata diversos estudos sobre diferentes substratos e com diferentes aplicações.

Com o objetivo de aplicar o íon piridínio como grupo funcional na pré-concentração de cátions, inicialmente este tipo de material foi estudado sobre sílica, preparado seguindo diferentes procedimentos, promovendo a adsorção de íons metálicos de soluções cetônicas e etanólicas. Nos primeiros estudos, a sílica foi funcionalizada com o 3-cloropropiltrimetoxissilano e posteriormente se procedeu à reação com a piridina. Neste caso, o valor máximo de adsorção foi de  $0,1 \text{ mmol g}^{-1}$  de cobre de uma solução etanólica.<sup>14</sup> Outro método estudado foi a preparação do polieletrólito pela reação do 3-cloropropiltrimetoxissilano com a piridina, que em etanol como suspensão, posteriormente reagiu com a sílica ativada, resultando em uma adsorção máxima de  $0,1 \text{ mmol g}^{-1}$  de cobre de uma solução etanólica e  $0,3 \text{ mmol g}^{-1}$  de uma solução cetônica.<sup>15</sup> A Figura 5 ilustra o grupo funcional ligado a superfície da sílica.

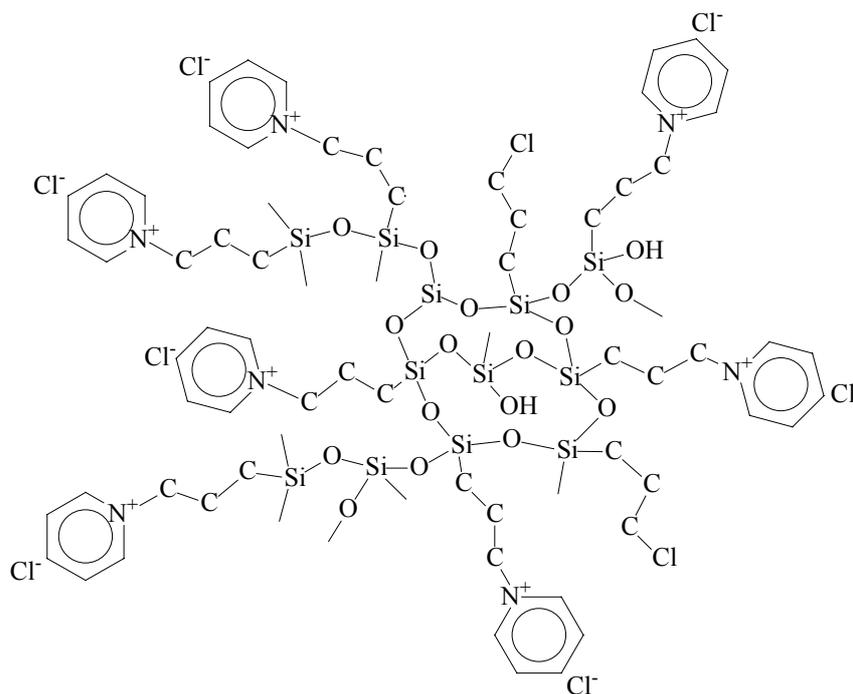


Figura 5. Representação da estrutura de sílica funcionalizada com o íon piridínio. Adaptado da referência 17.

Posteriormente, modificando o procedimento de preparação foi possível obter-se o polieletrólito solúvel em água. Desde então, outros substratos foram utilizados como base para este grupo funcional, obtendo maior eficiência na adsorção de íons metálicos. No caso da sílica modificada por este método, obteve-se um valor máximo de adsorção para o ferro de  $0,55 \text{ mmol g}^{-1}$  e para o cobre um valor de  $\sim 0,23 \text{ mmol g}^{-1}$ .<sup>16</sup> Quando sílica e celulose, ambas recobertas com óxido de alumínio foram funcionalizadas desta mesma forma, os valores de adsorção aumentaram para  $0,7 \text{ mmol g}^{-1}$  para o ferro e  $0,3 \text{ mmol g}^{-1}$  para o cobre nos dois materiais descritos.<sup>17,18</sup>

Os trabalhos descrevem que a adsorção dos íons metálicos sobre materiais funcionalizados com o íon piridínio ocorre pela formação de anions

complexos sobre a superfície do material, por interação de carga entre o sal metálico e o íon piridínio.<sup>14,18</sup>

Este grupo funcional foi aplicado como um eficiente adsorvedor de ânions complexos de íons metálicos em solventes não aquosos, um eficiente trocador iônico seletivo e também apresentou bom desempenho como fase estacionária em cromatografia líquida.<sup>14-22</sup>

Filmes finos contendo o íon piridínio com grupo funcional foram depositados sobre diferentes substratos, em que, posteriormente foram imobilizadas espécies com atividade eletroquímica, e usados para a construção de eletrodos quimicamente modificados, apresentaram alta eficiência na determinação eletroquímica de espécies de interesse.<sup>23-26</sup>

No entanto, na literatura não existem trabalhos com polímeros/membranas funcionalizados com o íon piridínio aplicados a adsorção de íons metálicos em meio etanólico.

### 1.3. Etilenodiamina

A etilenodiamina pode ser descrita como um grupo funcional de grande potencialidade para ser introduzido em materiais com a finalidade adsorver íons metálicos, em geral, obtidos com o uso do 2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxissilano. Na literatura são descritos muitos trabalhos com este grupo funcional e para esta aplicação específica, isso ocorre devido ao grande número de complexos que podem ser formados por este tipo de ligante.<sup>27</sup> A grande maioria destes relata a adsorção de íons metálicos de soluções aquosas, em diferentes substratos, com valores de adsorção para o cobre elevados, da ordem de até  $2,5 \text{ mmol g}^{-1}$ .<sup>28-30</sup>

Recentemente, a preparação de materiais contendo este grupo funcional tem sido estudada usando materiais poliméricos e copolímeros. Um exemplo do atual interesse na modificação de materiais poliméricos com esse grupo funcional pode ser descrito pela preparação de um copolímero poli(glicidilmetacrilato-co-etilenoglicoldimetacrilato) modificado com etilenodiamina, que apresentou uma adsorção de  $1,2 \text{ mmol g}^{-1}$  de cobre em meio aquoso.<sup>31</sup> Já o copolímero glicidilmetacrilato-divinilbenzeno em forma de microesferas foi usado para adsorver eficientemente mercúrio de uma solução de ácido clorídrico.<sup>27</sup>

Outros estudos fazendo uso da preparação via molde ou “template”, tem como objetivo aumentar a eficiência/seletividade da adsorção de íons metálicos sobre os materiais preparados. Um destes trabalhos descreve a preparação de um polissilsesquioxano mesoporoso funcionalizado com etilenodiamina, promovendo um aumento na capacidade de adsorção de cobre em meio aquoso e também a seletividade em condições de competição com

outros íons metálicos.<sup>32</sup> Neste caso, para direcionar a estrutura foi usado nitrato de cobre, que depois é removido do material. A Figura 6 mostra uma representação dos materiais preparados (a) via molde e (b) de forma direta, como descrito acima.

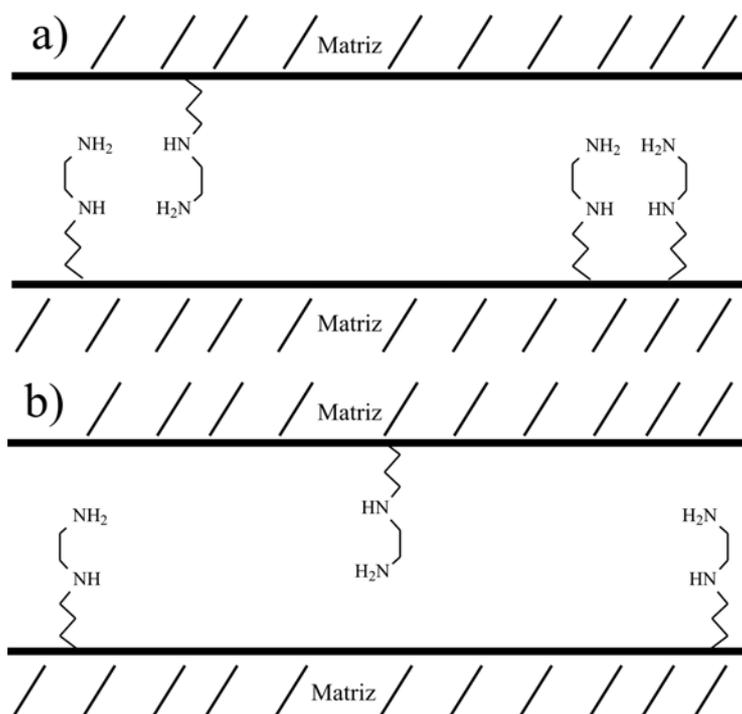


Figura 6. Ilustração das diferentes estruturas obtidas preparando o material (a) via molde e (b) de forma direta. Adaptado da referência 32.

De forma semelhante um híbrido orgânico-inorgânico foi preparado via molde para a adsorção de mercúrio de um meio aquoso com alta seletividade.<sup>33</sup>

Contudo, na literatura poucos trabalhos descrevem a adsorção de íons metálicos em meio etanólico por meio de materiais funcionalizados com o grupo etilenodiamina. Um destes relata a funcionalização usando como substrato o acetato de celulose recoberto com óxido de alumínio, obtendo valores de adsorção na ordem de  $0,3 \text{ mmol g}^{-1}$  e  $0,8 \text{ mmol g}^{-1}$  para cobre e ferro em uma solução etanólica, respectivamente.<sup>34</sup>

Tendo em vista estas propriedades do PDMS citadas anteriormente, julgou-se interessante desenvolver novos materiais quimicamente modificados para pré-concentração e posterior análise de íons metálicos presentes em uma solução etanólica.

O interesse em etanol deve-se ao fato de ser utilizado como combustível. Considerando os limites mínimos aceitáveis para alguns metais neste combustível de acordo com as normas da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível,<sup>35</sup> o estudo de sistemas que adsorvam traços de metais é de fundamental importância.

## 2. Objetivos

a) Preparar redes poliméricas elastoméricas que apresentem alta estabilidade térmica e química, a partir do poli(dimetisiloxano) (PDMS) modificadas com os grupos funcionais íon piridínio (PyCl) ou etilenodiamina (en), na tentativa de combinar a capacidade de adsorção dos grupos funcionais e as propriedades do PDMS.

b) Estudar os materiais poliméricos preparados como adsorventes de alguns íons metálicos em meio etanólico, tais como,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , visando a potencial aplicação destes na pré-concentração de metais.

c) A partir dos dados experimentais das isotermas de adsorção dos íons metálicos, calcular as constantes de equilíbrio dos sais metálicos na interface sólido-solução e propor modelos de adsorção baseados na termodinâmica química.

### 3. Experimental

#### 3.1. Preparação das redes de PDMS

##### 3.1.1 Rede de PDMS modificada com íon piridínio

A preparação da rede elastomérica de PDMS modificada com íon piridínio foi efetuada em duas etapas descritas abaixo:

###### *Primeira etapa*

Na primeira, foi preparada uma rede a partir da mistura de PDMS contendo silanóis terminais ( $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ) com  $\overline{M}_n \sim 2200 \text{ gmol}^{-1}$  (Dow Corning) e o 3-cloropropiltrimetoxissilano (Aldrich) em etanol (Synth), com uma proporção em massa de 1:1:1. Dibutildiacetato de estanho foi usado como catalisador (1% em massa em relação à quantidade de PDMS). Esta mistura foi agitada por 30 minutos a 298 K e a solução resultante foi acondicionada em placas de Petri de Teflon<sup>®</sup> até obter-se um filme transparente, mecanicamente estável e sem quebras. Este material foi pulverizado até obter-se um pó fino, denominado como PDMS/Cl.

### *Segunda etapa*

Na segunda etapa, o PDMS/Cl foi imerso em 5 mL de etanol e excesso de piridina (Synth) sendo aquecido sob agitação constante à temperatura de refluxo por 4 horas. A mistura resultante foi aquecida a 373 K para evaporar o excesso de piridina e o produto obtido foi lavado com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, seguido de água, etanol e seco em vácuo, resultando em um material borrachoso e levemente amarelado, que será representado por PDMS/PyCl1.

Utilizando-se o mesmo procedimento, preparou-se um segundo material alterando-se apenas a proporção PDMS, 3-cloropropiltrimetoxissilano e etanol, sendo esta de 1:2:1 em massa (PDMS/PyCl2).

Para fazer uma comparação com os materiais obtidos, foi preparado o polieletrólito cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano, PyCl, a partir de piridina e 3-cloropropiltrimetoxissilano em etanol, usando o método descrito na literatura.<sup>36</sup>

#### 3.1.2. Rede de PDMS modificada com etilenodiamina

A rede elastomérica de PDMS modificada com etilenodiamina foi preparada a partir de PDMS contendo silanóis terminais (-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>OH) com  $\overline{M}_n \sim 2200$  gmol<sup>-1</sup> (Dow Corning) e 2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxissilano (En) (Aldrich) usando THF como solvente (Synth), com uma proporção em massa de 2:1:1. Dibutildiacetato de estanho foi usado como catalisador (1% em massa em relação a quantidade de PDMS). Esta mistura foi agitada por 30 minutos a 298 K e a solução resultante foi acondicionada em placas de Petri

de Teflon<sup>®</sup> até formar um filme mecanicamente estável e sem quebras. Este material foi pulverizado até obter-se um pó, que foi lavado com H<sub>2</sub>O/etanol 1:1 v/v, seguido de etanol, acetona e seco em vácuo por 8 horas a 60 °C, que será representado por PDMS/en1.

Utilizando-se o mesmo procedimento descrito acima, apenas mudando a proporção PDMS, 2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxissilano e THF, para 1:1:1 em massa, preparou-se o material PDMS/en2.

### 3.2. Análise elementar (CHN)

A determinação das quantidades de C e N para os materiais preparados foi realizada em analisador elementar Perkin-Elmer, modelo 2400 CHN, usando uma mistura de Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e NaF na proporção 7:1.

### 3.3. Espectroscopia na região de Infravermelho (IV)

Os materiais obtidos foram analisados em um espectrofotômetro Bomen Hartmann & Braun (MB-Series), usando pastilhas de KBr contendo aproximadamente 10% em massa do material estudado, com uma resolução de 4 cm<sup>-1</sup> e com 50 varreduras.

### 3.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica dos materiais foi efetuada em um aparelho da marca TA Instruments, modelo TGA2950. Os experimentos foram realizados em atmosfera de argônio, com uma velocidade de aquecimento de  $10 \text{ K min}^{-1}$  variando a temperatura de 298-1273 K.

### 3.5. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Calorimetria diferencial de varredura foi realizada usando o equipamento DSC 2910, da TA Instruments em atmosfera de argônio, com temperatura inicial de 298 K; velocidade de resfriamento de  $20 \text{ K min}^{-1}$  até 123 K; velocidade de aquecimento de  $20 \text{ K min}^{-1}$  até 473 K.

### 3.6. Ressonância Magnética Nuclear de $^{29}\text{Si}$ e $^{13}\text{C}$ (RMN)

Os espectros de ressonância magnética nuclear para os materiais, PyCl, PDMS/Cl, PDMS/PyCl1 e PDMS/PyCl2 foram obtidos usando a técnica de alto poder de desacoplamento com rotação em ângulo mágico (HPDEC) à temperatura ambiente. Os espectros foram obtidos em um espectrômetro Bruker AC300/P operando a 59,6 MHz para  $^{29}\text{Si}$  e 75,5 MHz para o núcleo de  $^{13}\text{C}$ . Para o núcleo do  $^{29}\text{Si}$  o tempo de aquisição foi de 50 ms e um ciclo de relaxamento de 20 segundos, com uma janela espectral de  $15 \times 10^3 \text{ Hz}$ . Para

$^{13}\text{C}$  o tempo de aquisição foi de 50 ms e um ciclo de relaxamento de 10 segundos, com uma janela espectral de  $26 \times 10^3$  Hz.

Para os materiais PDMS/en1 e PDMS/en2 a técnica utilizada para obter o espectro de RMN foi a de polarização cruzada com rotação em ângulo mágico (CPMAS). Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente em um espectrômetro Bruker AC300/P operando a 59,6 MHz para  $^{29}\text{Si}$  e 75,5 MHz para o núcleo de  $^{13}\text{C}$ . Para o núcleo do  $^{29}\text{Si}$  os parâmetros de tempo de aquisição e o ciclo de relaxamento foram os mesmos que descritos para ambos os materiais PDMS/PyCl1, o tempo de contato foi de 5 ms com uma janela espectral de  $15 \times 10^3$  Hz. Para  $^{13}\text{C}$  os parâmetros de tempo de aquisição e o ciclo de relaxamento foram os mesmos usado na técnica de alto poder de decaploamento com rotação em ângulo mágico, com um tempo de contato de 3 ms e uma janela espectral de  $26 \times 10^3$  Hz. O tetrametilsilano foi usado com referência externa para os deslocamentos químicos.

### 3.7. Ensaio de intumescimento

Os ensaios de intumescimento foram feitos com um pedaço de filme dos materiais PDMS/PyCl1 e PDMS/en2, nos solventes etanol e tolueno, mantendo-se uma temperatura de 298 K durante todo o experimento. Estes filmes foram previamente pesados e imersos em 10 mL do líquido (etanol ou tolueno). No decorrer do tempo as amostras foram retiradas do solvente, rapidamente foi eliminado o excesso de solvente com auxílio de dois papéis de filtro e em seguida pesadas. Este procedimento foi repetido até que não houvesse variação significativa de massa, estabelecendo-se o equilíbrio de

intumescimento. Após isto, as amostras de filme foram secas a 338 K em vácuo por 24 horas e pesadas novamente.

Este experimento foi feito em duplicata e o resultado apresentado constitui a média dos valores obtidos para cada material em um determinado solvente.

### 3.8. Adsorção de metais

As isotermas de adsorção dos íons metálicos para os materiais PDMS/PyCl1 e PDMS/PyCl2 foram obtidas imergindo-se 0,100 g do respectivo sólido em 50 mL de solução de  $\text{MeCl}_z$  a 298 K (onde  $\text{Me} = \text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ ), mantendo-se a mistura sob agitação por 2 horas. Uma alíquota de 25 mL do sobrenadante foi coletada e a concentração foi determinada por titulação complexométrica usando-se uma solução padrão de EDTA  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  para  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ . O método espectrofotométrico utilizando tiocianato como reagente, foi usado para determinar a quantidade de  $\text{Fe}^{3+}$  em um espectrofotômetro Shimadzu-Multispec-1501 UV-Vis.

Para os materiais PDMS/en1 e PDMS/en2 o mesmo procedimento foi usado, porém o tempo de 2 horas de agitação não foi suficiente para haver a saturação da superfície do material. Uma isoterma de adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$  em função do tempo com diferentes concentrações iniciais de metal foi obtida, determinando o tempo necessário para ocorrer o máximo de adsorção. Para estes materiais, além dos metais  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , foi feita a adsorção de  $\text{Ni}^{2+}$ , utilizando-se uma solução de nitrato de níquel hexahidratado. A determinação da concentração foi feita por titulação complexométrica usando-se uma solução padrão de EDTA  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  para  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  e o mesmo método espectrofotométrico para determinar o  $\text{Fe}^{3+}$ .

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

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

onde  $N_i$  é o número de moles inicial de  $\text{MeCl}_z$  em solução;  $N_s$  é o número de moles de  $\text{MeCl}_x$  em equilíbrio com a fase sólida e  $m$  é a massa de sólido.

Com os dados das isotermas de adsorção dos diferentes sais metálicos sobre os materiais PDMS/PyCl1 e PDMS/en2 foram feitos cálculos para determinar as constantes de equilíbrio da adsorção. Estes serão descritos com mais detalhes no capítulo 4.

### 3.9. Reflectância Difusa

Para este experimento foi usado um espectrofotômetro Varian, modelo Cary 5G UV-VIS NIR, com um acessório de reflectância difusa. As medidas foram feitas de 200 a 1000 nm, usando como branco, para todas as amostras estudadas, o  $\text{BaSO}_4$ .

## 4. Resultados e discussão

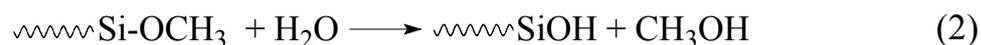
### 4.1. Preparação das redes poliméricas modificadas com íon piridínio ou etilenodiamina

Inicialmente, a preparação da rede modificada com o íon piridínio foi feita obtendo-se o cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano, que em seguida, foi misturado ao PDMS e o catalisador, para que fosse incorporado a rede. Porém, após a formação do filme observaram-se duas fases bem distintas. A parte superior do filme formada predominantemente por PDMS e a inferior formada pelo silsesquioxano contendo o grupo funcional, sendo este procedimento de preparação descartado devido a total separação entre o grupo funcional e a rede polimérica.

Após outras preparações variando o solvente, inserção de  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e posteriores testes de adsorção de metais, que resultaram em uma pequena capacidade de adsorção, optou-se pelo procedimento de preparação descrito no capítulo 3.

Desta forma, para se obter os materiais PDMS/PyCl1 e PDMS/PyCl2 com uma distribuição mais homogênea dos grupos funcionais, foi preparada uma rede polimérica inicial e posteriormente feita a reação desta com a piridina, obtendo-se o produto final. Na primeira etapa a rede foi preparada a partir de segmentos lineares de PDMS com silanol nos finais da cadeia, reticulados por 3-cloropropiltrimetoxissilano e catalisado por dibutildiacetato de estanho, em uma solução etanólica.

Como a preparação das redes poliméricas ocorreu em presença da umidade do ar, a reação de hidrólise do grupo metoxissilano também ocorreu concomitantemente ao processo de condensação, como mostrado na reação (2):



O grupo silanol formado no reticulante também pode se condensar com outros silanóis (do PDMS ou de outra molécula do reticulante) ou com os grupos  $-\text{Si-OCH}_3$  que ainda não sofreram hidrólise. Deste modo, a condensação do PDMS com o agente reticulante gera uma rede polimérica (PDMS/Cl) cujos nós são formados por “clusters” de silsesquioxano contendo grupos cloropropil. Uma representação das reações de condensação/hidrólise é apresentada na Figura 7.

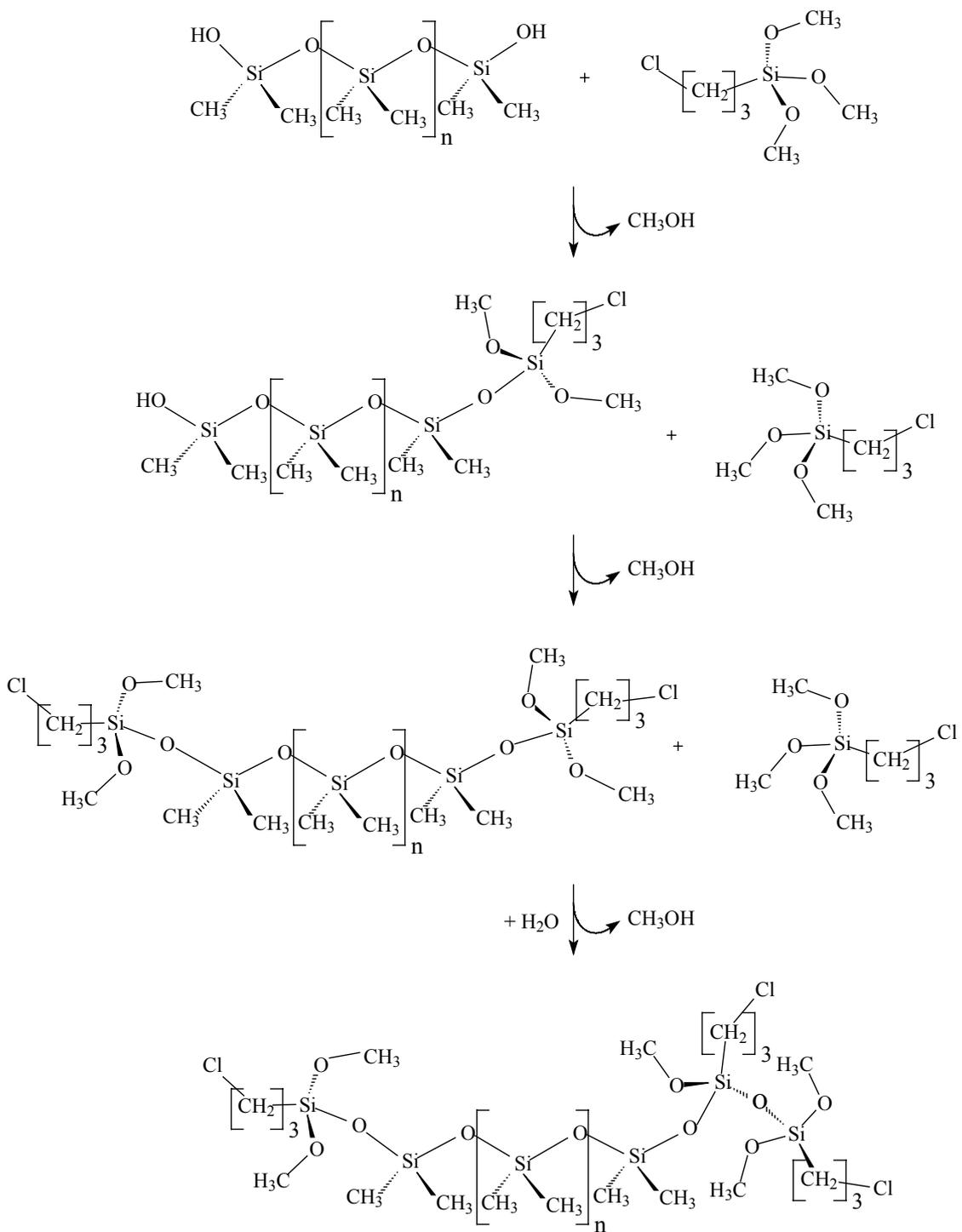


Figura 7. Representação das reações de condensação para os materiais PDMS/PyCl.

Tendo-se o material PDMS/Cl preparado, foi possível obter a rede polimérica PDMS/PyCl pela reação deste com piridina, formando o íon piridínio ligado ao material com o contra-íon cloreto, como mostrado abaixo.



Para preparar o PDMS modificado com o grupo funcional etilenodiamina apenas uma etapa foi necessária. A rede polimérica de PDMS foi reticulada pelo 2-aminoetil-3-aminopropiltrimetoxissilano, por condensação usando o mesmo catalisador e tendo como solvente o tetrahydrofurano. As reações de condensação/hidrólise na preparação do PDMS/en ocorreram de forma semelhante à descrita para o material PDMS/PyCl, como mostrado na Figura 8.

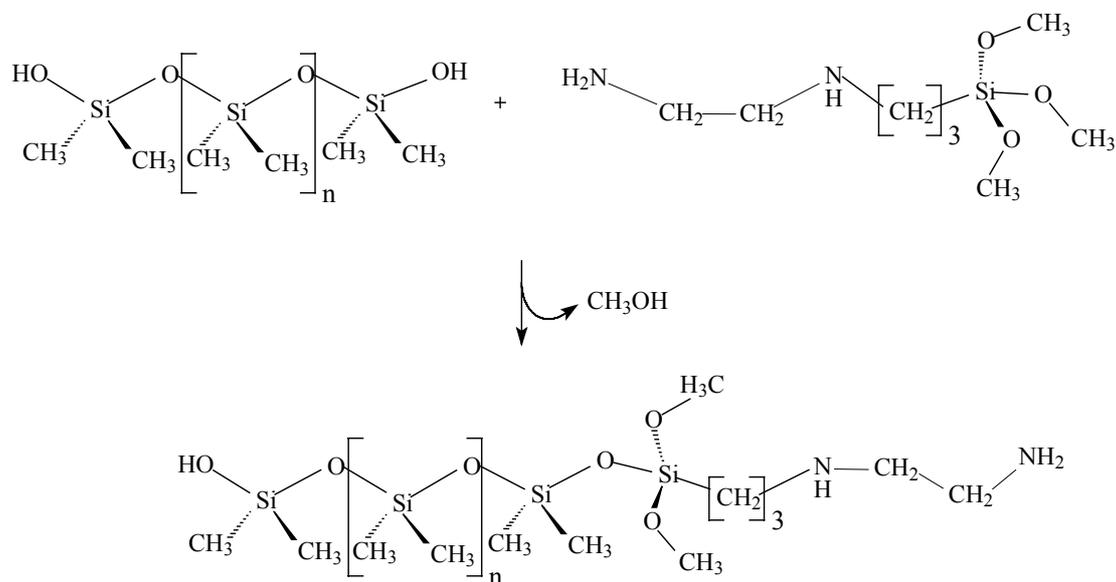


Figura 8. Representação de reação de condensação para os materiais PDMS/en.

Os materiais preparados são redes poliméricas tridimensionais formadas por cadeias lineares de PDMS ligadas por nós (“clusters”) de silsesquioxanos. Uma ilustração da estrutura idealizada dos materiais PDMS/PyCl e PDMS/en é apresentada na Figura 9.

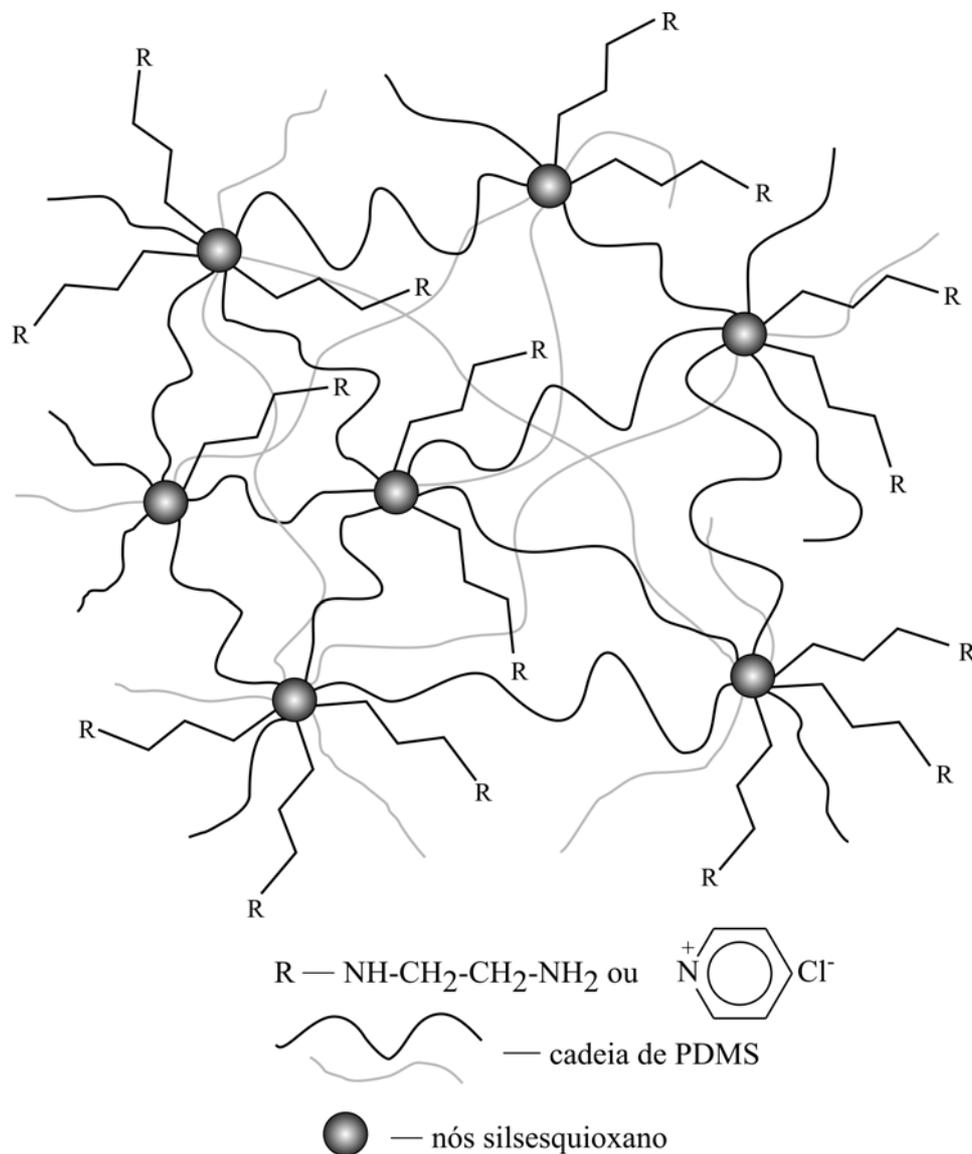


Figura 9. Representação da estrutura idealizada dos materiais PDMS/PyCl e PDMS/en.

Para ilustrar as características dos materiais preparados, na Figura 10 são mostradas fotos dos materiais, sendo (a) PDMS/PyC11 e (c) PDMS/en2 após a lavagem, antes de serem submetidos aos ensaios de intumescimento, e em (b) PDMS/PyC11 e (d) PDMS/en2 flexionado até o limite de quebra do filme.

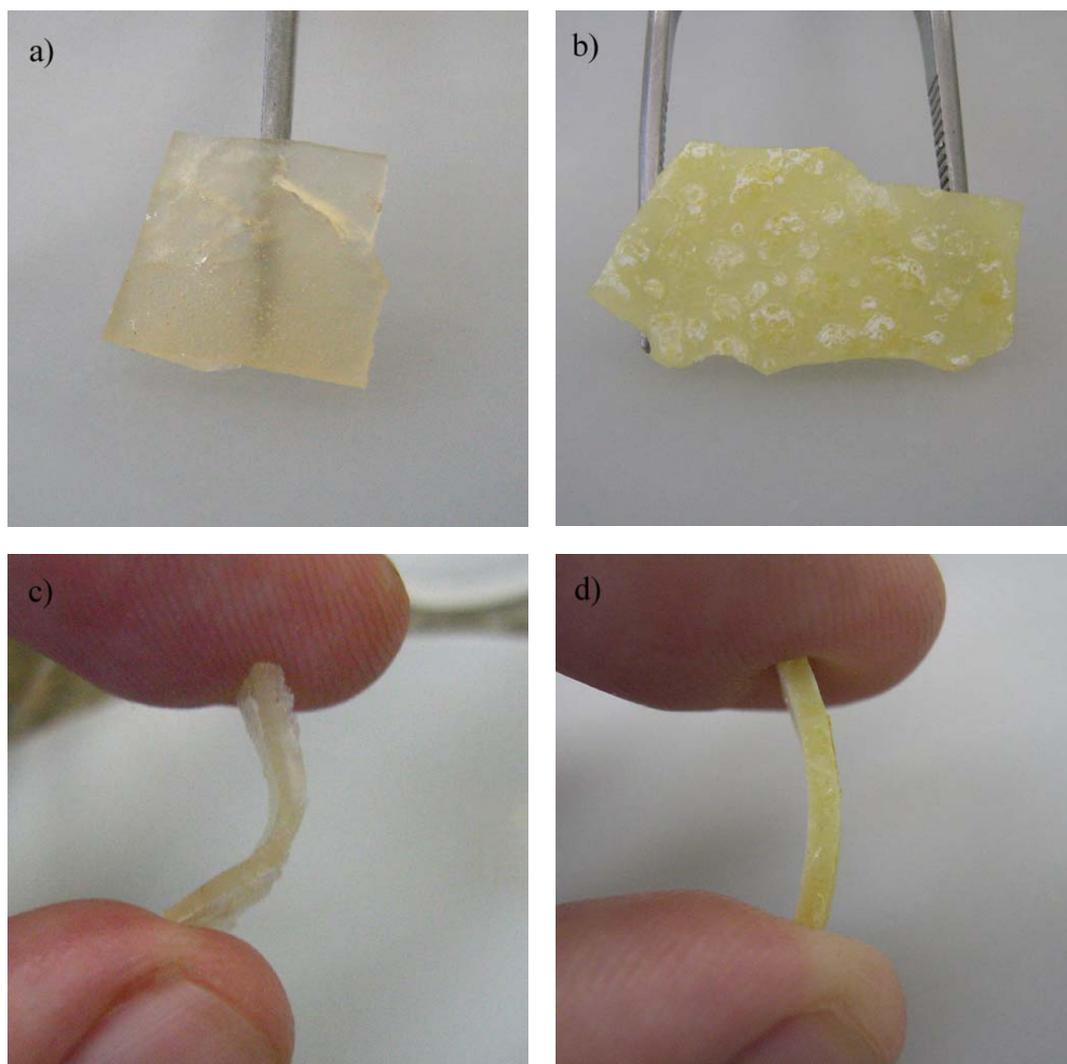


Figura 10. Fotos dos materiais (a) PDMS/PyC11 e (b) PDMS/en2 após a lavagem e (c) PDMS/PyC11 e (d) PDMS/en2 flexionado até o limite de quebra do filme.

O filme PDMS/en2 apresentou menor flexibilidade e uma aparente segregação de fase, provavelmente constituído pelos “clusters” de silsesquioxano provenientes da auto-condensação do silano não incorporados a rede polimérica, que foi parcialmente removido na lavagem.

## 4.2. Análise Elementar

Pelos resultados de CHN foi calculada a quantidade molar de N por grama de material presente na amostra das duas redes poliméricas modificadas com etilenodiamina. Para o PDMS/en1 o valor encontrado foi de 3,9 mmol de N por grama de material e para PDMS/en2 foi de 4,9 mmol de N por grama de material, valores próximos aos adicionados na mistura reacional para a preparação dos materiais. Considerando como grupo funcional uma etilenodiamina, temos uma capacidade máxima de adsorção para o PDMS/en1 de 1,95 mmol g<sup>-1</sup> e para o PDMS/en2 de 2,45 mmol g<sup>-1</sup>. O valor do material preparado com maior quantidade de etilenodiamina, apresenta um valor máximo de adsorção próximo aos encontrados na literatura.<sup>30</sup>

Para os materiais PDMS/PyCl1 e PDMS/PyCl2 os resultados obtidos foram significativamente diferentes dos nominais usados na preparação, desta forma foram desconsiderados. Isto ocorre porque na determinação por análise elementar a amostra pode não ter sido completamente oxidada, gerando um alto valor de erro.

### 4.3. Espectroscopia na região de Infravermelho

Os espectros infravermelho dos materiais PyCl, PDMS/Cl, PDMS/PyCl1 e PDMS/PyCl2 são mostrados na Figura 11. O sólido PyCl apresentou bandas características do íon piridínio em 1634 (forte), 1506 (ombro) e 1486  $\text{cm}^{-1}$  (forte), como descrito em trabalhos anteriores<sup>21,15</sup> e em concordância com o relatado na literatura para o cloreto de metil piridínio em estado sólido.<sup>22,37</sup>

O PDMS/Cl apresentou banda de absorção em 2967  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída ao estiramento assimétrico ( $\nu_a$ ) da ligação C-H dos grupos  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  e a banda observada em 2902  $\text{cm}^{-1}$  atribuído ao estiramento simétrico ( $\nu_s$ ) de C-H do mesmo grupo. As absorções em 1405  $\text{cm}^{-1}$  e 1259 são referentes as deformações simétrica ( $\delta_s$ ) e assimétrica ( $\delta_a$ ) da ligação C-H dos grupos  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ , respectivamente. Na região entre 1100-1020  $\text{cm}^{-1}$  observaram-se duas bandas devido ao modo de estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si, característicos de cadeias lineares de polissiloxanos.<sup>38,39</sup> Outras bandas em 863  $\text{cm}^{-1}$  e 802  $\text{cm}^{-1}$  são referentes à deformação “rocking” ( $\rho$ ) da ligação C-H e ao estiramento da ligação Si-C, respectivamente. Além disso, a absorção em 458  $\text{cm}^{-1}$ , associada ao modo  $D_1$  de vibração (estiramento simétrico das ligações Si-O-Si) de siloxanos cíclicos  $(\text{Si-O})_n$  presentes nas unidades de silsesquioxano nos nós da rede, foi observada.<sup>40</sup> O modo de absorção  $D_1$  foi mais intenso no material PyCl, porque o material é um silsesquioxano puro.

Para o PDMS/PyCl1 o espectro IV apresentou as bandas características do íon piridínio e as bandas características da cadeia de PDMS, estes últimos semelhantes às observadas no material PDMS/Cl. O espectro IV de PDMS/PyCl2 apresentou as mesmas características do PDMS/PyCl1, porém a

intensidade relativa das bandas referentes ao íon piridínio aumentou, o que é consistente com a composição do material.<sup>38-40</sup>

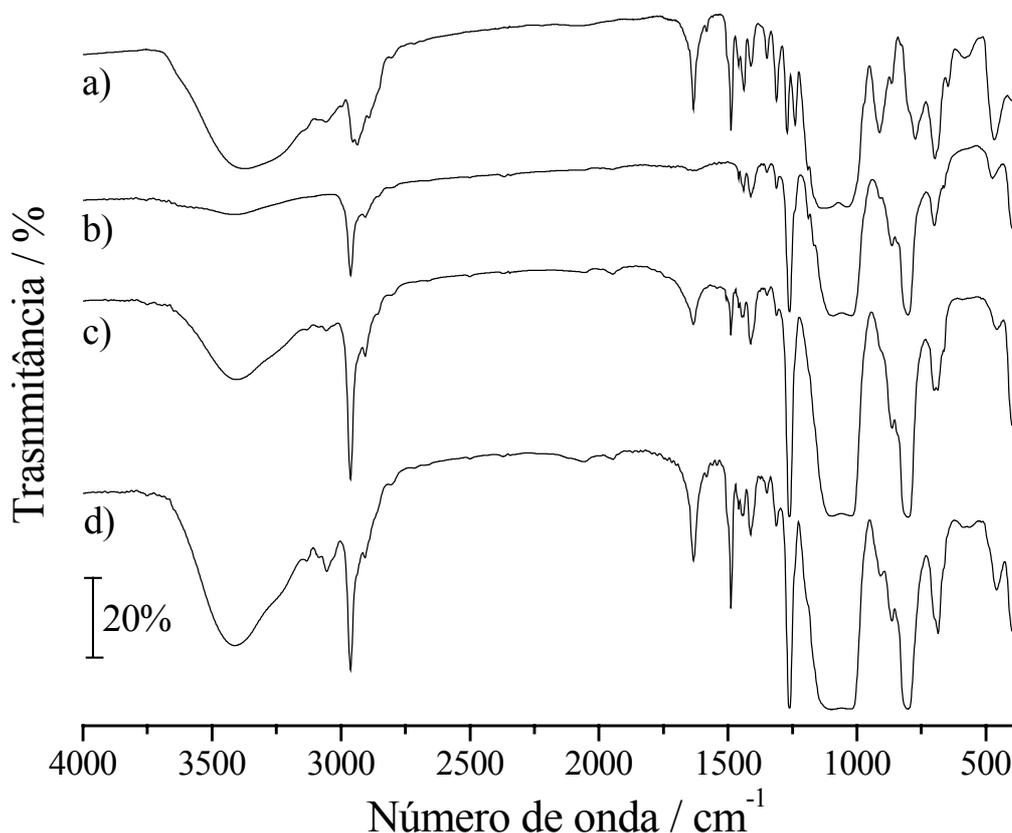


Figura 11. Espectros infravermelho de a) PyCl, b) PDMS/Cl, c) PDMS/PyCl1 e d) PDMS/PyCl2.

Os espectros infravermelho dos materiais PDMS/en1 e PDMS/en2 são mostrados na Figura 12. Os materiais PDMS/en1 e PDMS/en2 apresentaram absorção em  $2958\text{ cm}^{-1}$ , devida ao estiramento assimétrico ( $\nu_a$ ) da ligação C-H e a banda observada em  $2904\text{ cm}^{-1}$  atribuído ao estiramento simétrico ( $\nu_s$ ) de C-H, de grupos  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ . As deformações simétrica ( $\delta_s$ ) e assimétrica ( $\delta_a$ ) da ligação C-H dos grupos  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  foram observadas em  $1409\text{ cm}^{-1}$  e  $1263\text{ cm}^{-1}$ ,

respectivamente. Na região entre 1100-1020  $\text{cm}^{-1}$  observaram-se duas bandas devido ao modo de estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si, característicos de cadeias lineares de polissiloxanos.<sup>38,39</sup> Da mesma forma, as bandas em 869  $\text{cm}^{-1}$  e 801  $\text{cm}^{-1}$  são referentes à deformação “rocking” ( $\rho$ ) da ligação C-H e ao estiramento da ligação Si-C, respectivamente. Além disso, o espectro dos materiais mostra uma banda de absorção em 1659  $\text{cm}^{-1}$  associada à deformação angular simétrica das ligações N-H, em NH e NH<sub>2</sub> e outra banda 1582  $\text{cm}^{-1}$  referente à deformação angular assimétrica da ligação N-H. Em 1444  $\text{cm}^{-1}$  observou-se uma banda de pequena intensidade referente ao estiramento da ligação C-N.<sup>31,42,43</sup>

Nestas redes a absorção em  $\sim 460 \text{ cm}^{-1}$  ( $D_1$ ), característica de  $(\text{Si-O})_n$  cíclico, apresentou-se com menor intensidade, sugerindo que os nós destas redes sejam constituídos de uma menor quantidade de “cluster” de silsesquioxanos ou de oligômeros lineares destes. Deve-se lembrar que nestas amostras a parte inferior do filme apresentou segregação de fase, conseqüentemente parte do reticulante não se ligou a rede polimérica. A Tabela 1 apresenta as principais associações feitas nos espectros de IV.

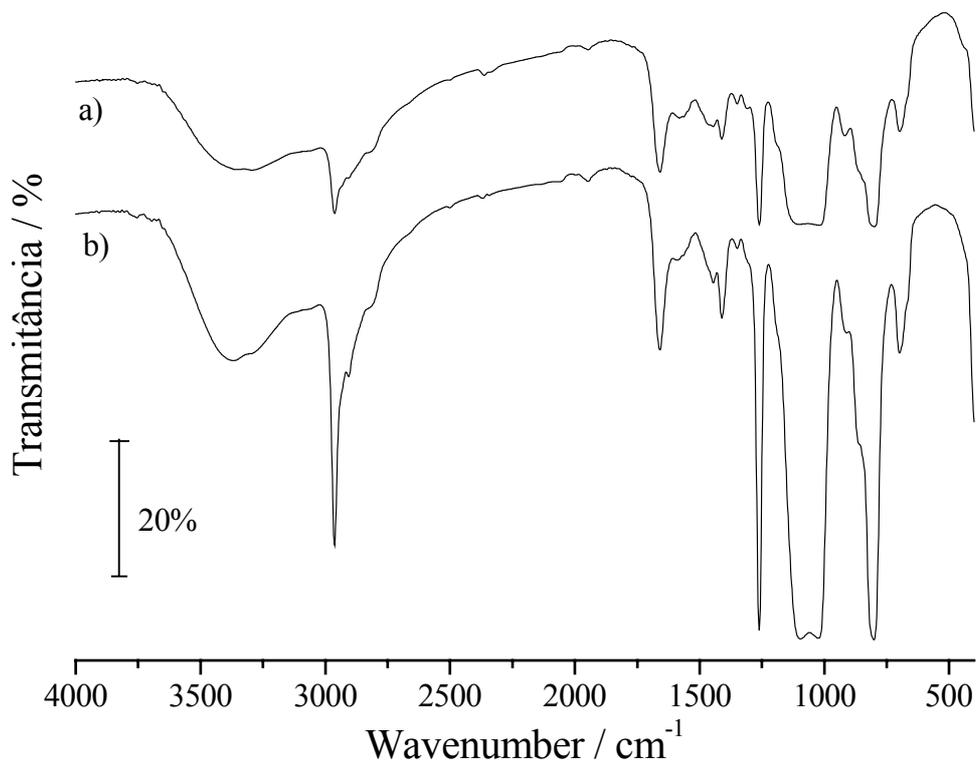


Figura 12. Espectros infravermelho para a) PDMS/en1 e b) PDMS/en2.

Tabela 1. Principais absorções observadas nos espectros de infravermelho das redes poliméricas preparadas.

Atribuição	Número de onda / $\text{cm}^{-1}$	
	PDMS/PyCl	PDMS/en
$\nu_a$ ligação C-H	2967	2958
$\nu_s$ ligação C-H	2902	2904
$\delta_s$ da ligação C-H	1405	1409
$\delta_a$ da ligação C-H	1259	1263
$\nu_a$ da ligação Si-O-Si	1100-1020	1100-1020
$\rho$ dos grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$	863	869
$\nu$ da ligação Si-C	802	801
$\nu_s$ ligações Si-O-Si (cíclico)	458	445
íon piridínio	1634, 1486	-
$\delta_s$ da ligação N-H	-	1659
$\delta_a$ da ligação N-H	-	1582
$\nu$ da ligação C-N	-	1444

#### 4.4. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica da amostra do silsesquioxano PyCl (Figura 13a) apresentou uma perda de massa inicial de aproximadamente 1,5 % entre 310-390 K, associado à água adsorvida. De 455 a 555 K ocorreu uma acentuada perda de massa que pode ser atribuída à eliminação do íon piridínio do material, como relatado na literatura.<sup>22,37,41</sup> Acima de 610 K ocorreu a perda de

massa relacionada à degradação dos grupos propil do 3-cloropropiltrimetoxissilano, e a partir de 740 K ocorre o processo de mineralização do resíduo. A temperaturas maiores de 940 K não ocorreu perda de massa.

O material PDMS/Cl apresentou uma perda de massa inicial a uma temperatura entre 500 a 653 K relacionada à eliminação dos produtos formados pela condensação induzida termicamente de grupos residuais  $\text{SiOCH}_3$  e  $\text{SiOH}$ . De 653 a 1050 K ocorreu a degradação da cadeia de PDMS, seguida da etapa de mineralização do resíduo, restando provavelmente o  $\text{SiC}_x\text{O}_y$ .<sup>40</sup>

Na curva TGA do material PDMS/PyCl1 a perda de massa inicial entre 458 e 535 K está associada à eliminação do íon piridínio, similar ao descrito para o material PyCl. Os segmentos orgânicos do cloropropil foram provavelmente degradados entre 565 e 730 K, enquanto que a degradação da cadeia de PDMS seguida da etapa de mineralização ocorreram entre 730 e 1030 K.<sup>40</sup> Para determinar a capacidade de troca iônica do material PDMS/PyCl1 foi usado a perda de massa de 458 a 535 K associada à eliminação do íon piridínio, sendo encontrado o valor de  $0,65 \text{ mmol g}^{-1}$ .<sup>22,41</sup> Para o material PDMS/PyCl2 o processo de degradação foi similar aos anteriores, e a capacidade de troca iônica foi determinada da mesma forma, obtendo-se o valor de  $1,6 \text{ mmol g}^{-1}$ .

Este experimento mostrou que os materiais PDMS/PyCl1 e PDMS/PyCl2 são estáveis até uma temperatura de aproximadamente 500 K. O material PDMS/PyCl2 apresentou a menor quantidade de resíduo ao final da curva TGA, pela degradação imposta à rede polimérica pelo íon piridínio, o qual contribuiu, provavelmente, para uma maior perda de oligômeros voláteis, similar ao descrito por Camino e colaboradores.<sup>44</sup>

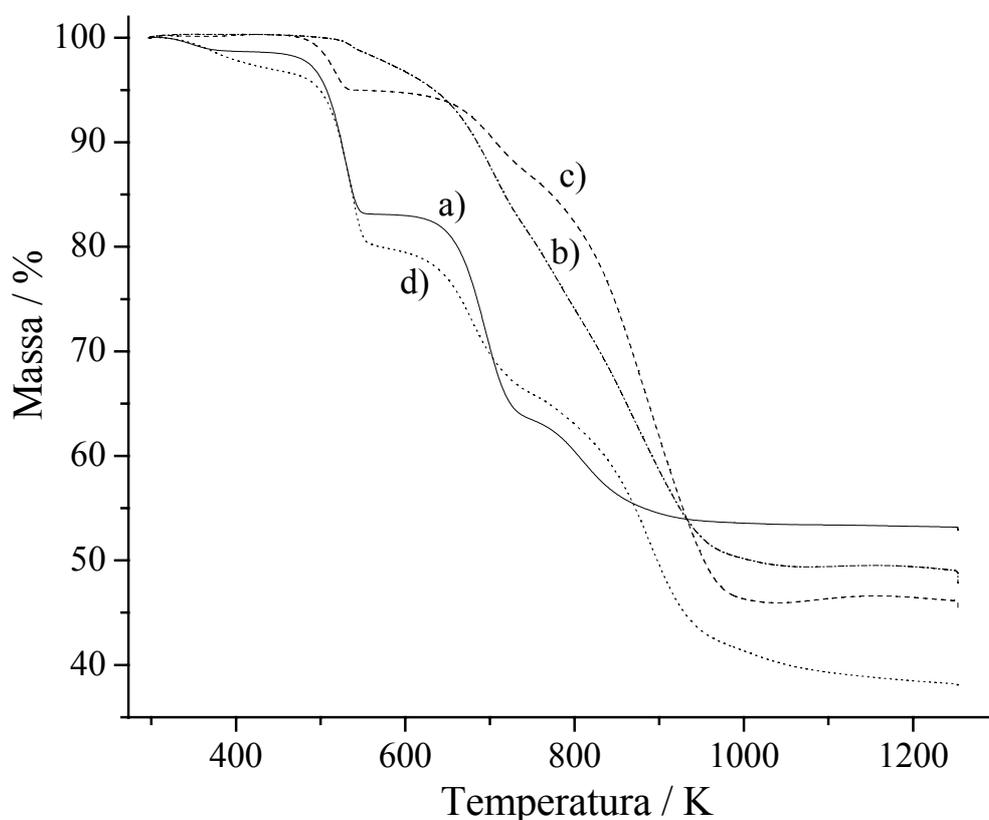


Figura 13. Curvas de termogravimetria para a) PyCl, b) PDMS/Cl, c) PDMS/PyCl1 e d) PDMS/PyCl2.

As curvas de análise termogravimétrica das redes poliméricas PDMS/en1 e PDMS/en2 são apresentadas na Figura 14 e evidenciaram uma maior estabilidade térmica para estes materiais, quando comparados aos funcionalizados com íon piridínio.

De 650 a 1000 K ocorreu uma única etapa de perda massa, que pode ser atribuída a vários processos simultâneos, tais como, degradação do grupo propil, condensação dos grupos residuais SiOR e SiOH, degradação da

etilenodiamina, rearranjo da cadeia de PDMS e, finalmente, o processo de mineralização, restando apenas o provável resíduo de  $\text{SiC}_x\text{O}_y$ .<sup>40,28</sup>

A porcentagem de resíduo obtido para o material PDMS/en2 foi de 10%, enquanto que para o PDMS/en1 foi de 30%. A quantidade de resíduo significativamente menor para o primeiro pode ser explicada pela maior quantidade de nitrogênio presente no material, que promove uma maior degradação da cadeia de PDMS. Isso ocorre porque a amina é uma base que pode interagir com o silício (ácido de Lewis fraco), catalisando a degradação da rede de PDMS.<sup>44,45</sup>

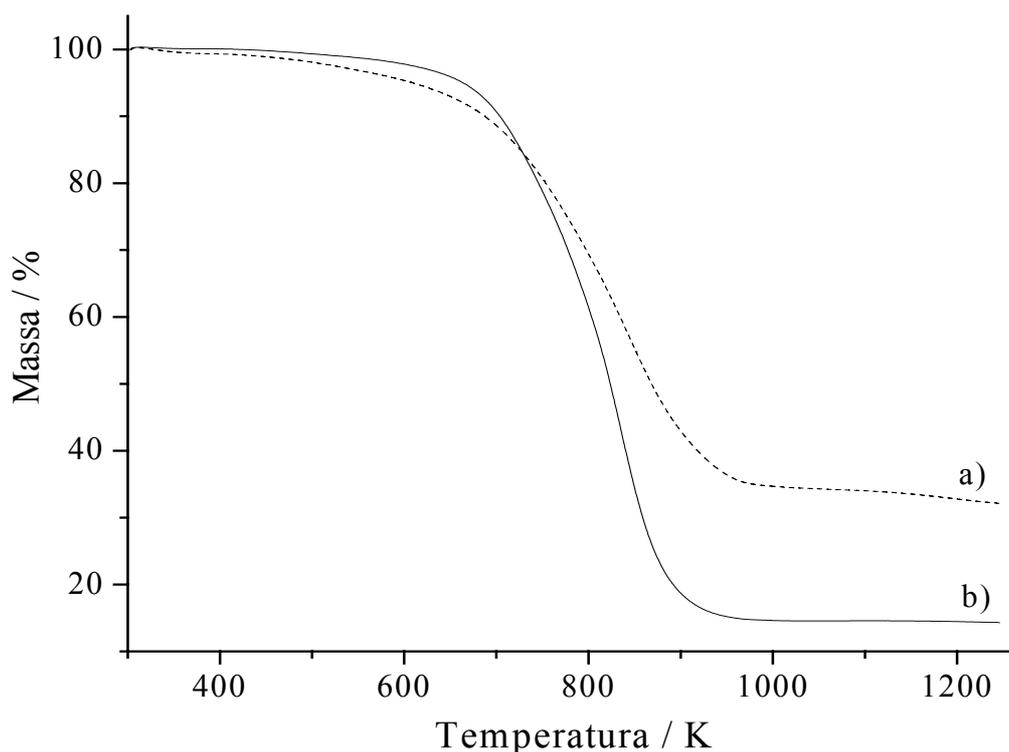


Figura 14. Análise termogravimétrica em atmosfera inerte para a) PDMS/en1, b) PDMS/en2.

#### 4.5. Calorimetria Diferencial de Varredura

Os experimentos de calorimetria diferencial de varredura mostraram uma temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , associada à relaxação da cadeia de PDMS, como apresentado na Figura 15.<sup>46</sup> Os valores de  $T_g$  para os materiais PDMS/Cl, PDMS/PyCl1 e PDMS/PyCl2 foram 164, 163 e 157 K, respectivamente. As curvas de DSC não apresentaram evidências de cristalização e fusão das cadeias de PDMS. Estes resultados sugerem que as cadeias nas redes poliméricas estudadas não tiveram condição adequada de se organizarem à baixas temperaturas, permanecendo com uma estrutura amorfa.

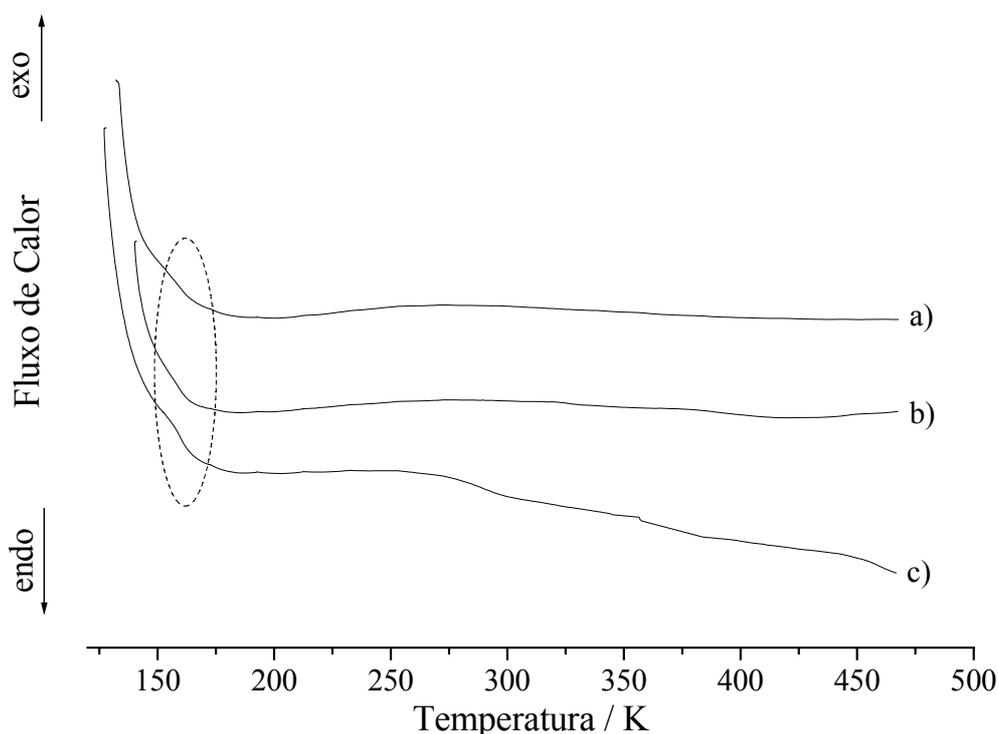


Figura 15. Calorimetria Diferencial de varredura para a) PDMS/Cl, b) PDMS/PyCl1 e c) PDMS/PyCl2.

De forma semelhante, as redes poliméricas PDMS/en1 e PDMS/en2 apresentaram uma  $T_g$  pouco definida, próxima de 155 K devido à relaxação da cadeia de PDMS, como apresentado na Figura 16.<sup>46</sup> As curvas de DSC para estas redes também não apresentaram evidências de cristalização e fusão, indicando que os materiais são amorfos.

É importante ressaltar que usualmente, a transição vítrea de redes poliméricas à base de PDMS, envolve um fluxo muito baixo de calor, sendo portanto, as intensidades destas transições conforme as observadas.<sup>39,45</sup> Além disso, há uma limitação no equipamento utilizado. O início do aquecimento ocorre em uma temperatura muito próxima a da  $T_g$  do PDMS, o que faz com que não seja possível se obter uma linha de base adequada, dificultando a percepção de um ponto de inflexão na curva.

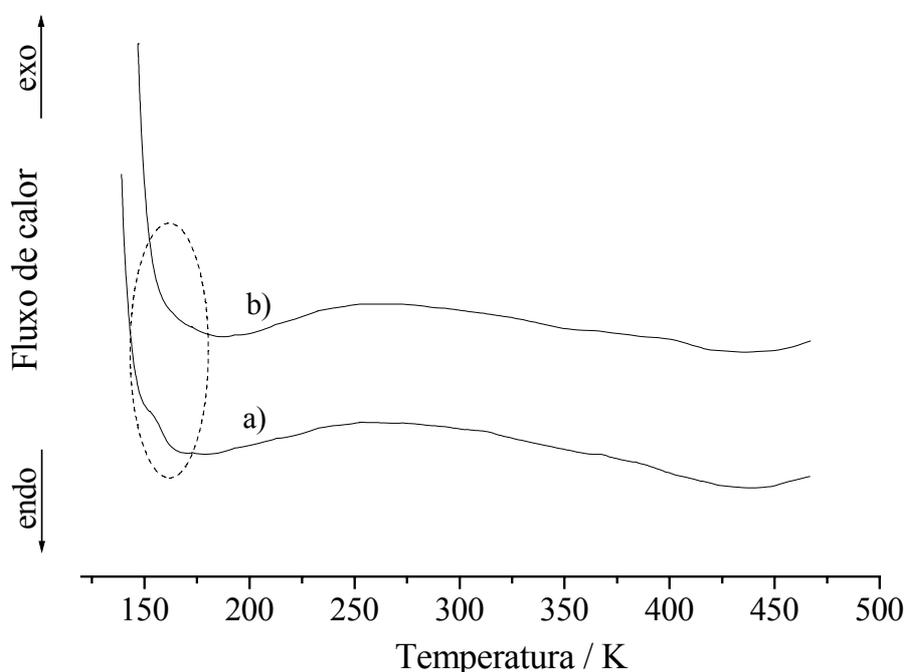


Figura 16. Calorimetria Diferencial de varredura para a) PDMS/en1 e b) PDMS/en2.

Estes resultados mostraram que os materiais obtidos mantiveram suas características elastoméricas mesmo a baixas temperaturas.<sup>3</sup>

#### 4.6. Ressonância Magnética Nuclear de $^{29}\text{Si}$ e $^{13}\text{C}$

Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  para os materiais PyCl, PDMS/Cl, PDMS/PyCl1 e PDMS/PyCl2 são mostrados na Figura 17, bem como a estrutura idealizada do grupo funcional ligado à cadeia de PDMS, com os átomos de carbono numerados. Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  dos materiais PDMS/Cl, PDMS/PyCl1 e PDMS/PyCl2 foram normalizados usando o pico de carbono do PDMS como referência. Os resultados mostram três sinais em 11, 27, 47 ppm que podem ser associados aos C-2, C-3 e C-4 do grupo cloropropil ligados à cadeia de PDMS, respectivamente. Os outros dois picos em 146 e 129 ppm são atribuídos aos carbonos do anel piridínio.<sup>17,22</sup> O pico de maior intensidade que aparece com o deslocamento químico de 4 ppm é associado ao grupos Si-CH<sub>3</sub> presentes na cadeia de PDMS.<sup>40</sup>

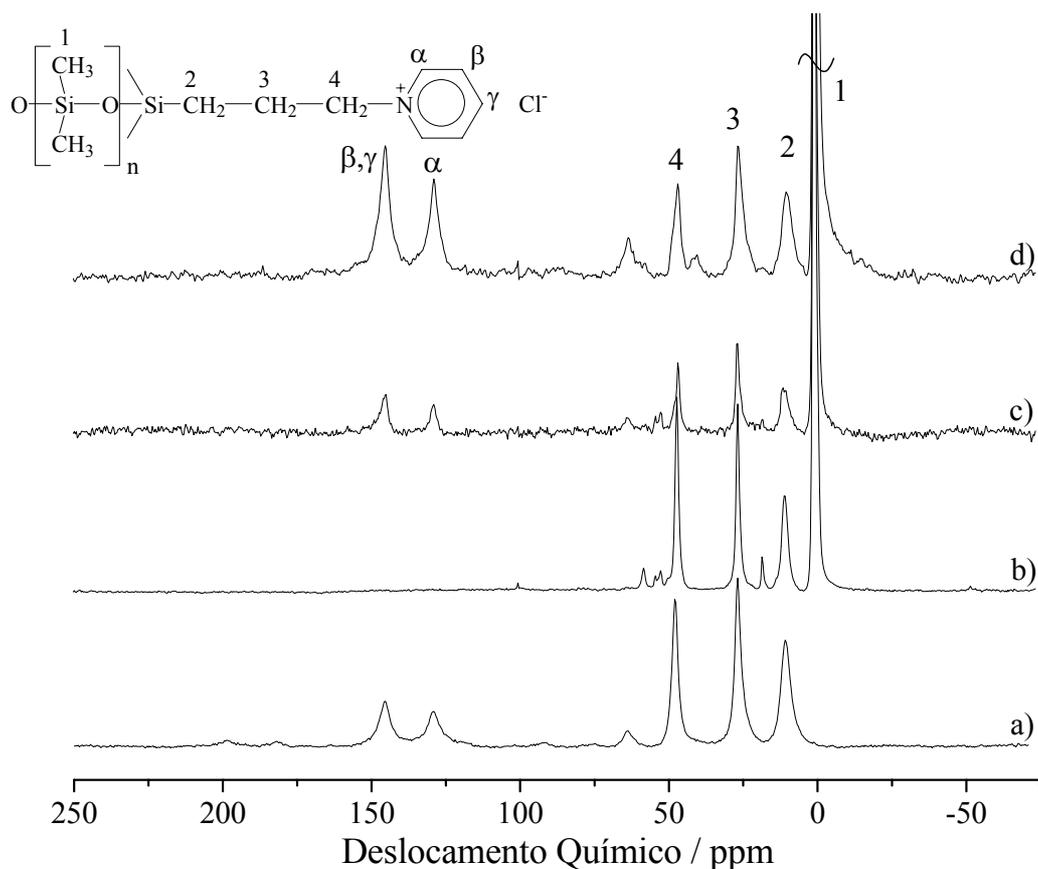


Figura 17. Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  obtidos por HPDEC para a) PyCl, b) PDMS/Cl, c) PDMS/PyCl1 e d) PDMS/PyCl2.

Os espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  para PyCl, PDMS/Cl, PDMS/PyCl1 e PDMS/PyCl2 são mostrados na Figura 18. Observou-se um decréscimo na quantidade de silanóis (sítios  $\text{T}^2$ ) no material PDMS/PyCl1 quando comparado ao PDMS/Cl, o que sugere um alto grau de condensação das unidades T presentes na rede de PDMS modificada com o íon piridínio. Para o material PDMS/PyCl2, analisando qualitativamente, a razão entre os picos relacionados aos sítios  $\text{T}^3/\text{T}^2$  é menor, o que sugere um menor grau de condensação dos sítios T de Si presentes na rede de PDMS, quando comparado a PDMS/PyCl1.<sup>47</sup> A presença de espécies  $\text{T}^3$  sugere a formação de “clusters” de

silsesquioxano, conforme esperado, que atuaram de fato como reticulantes das cadeias lineares de PDMS.

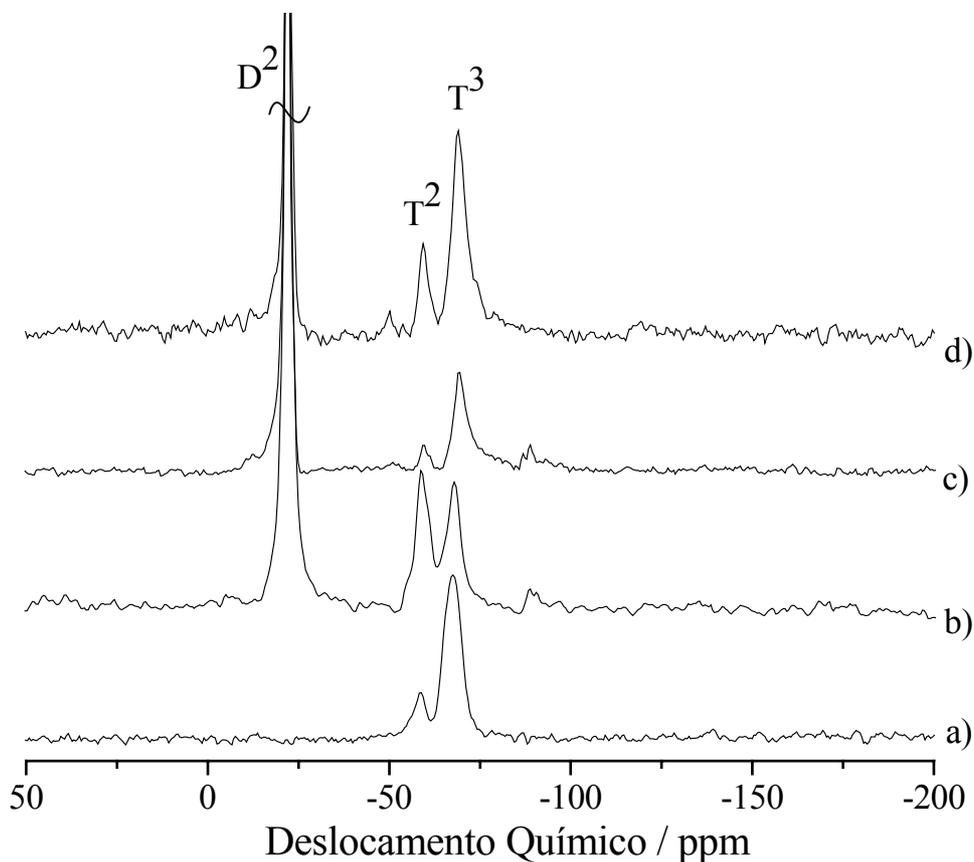


Figura 18. Espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  obtidos por HPDEC para a) PyCl, b) PDMS/Cl, c) PDMS/PyCl1 e d) PDMS/PyCl2.

A Figura 19 mostra uma representação geral dos tipos de silício presentes nos materiais preparados. Os valores de deslocamento químico do RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  para os materiais PyCl, PDMS/Cl, PDMS/PyCl1 e PDMS/PyCl2 são resumidos na Tabela 2.<sup>17</sup>

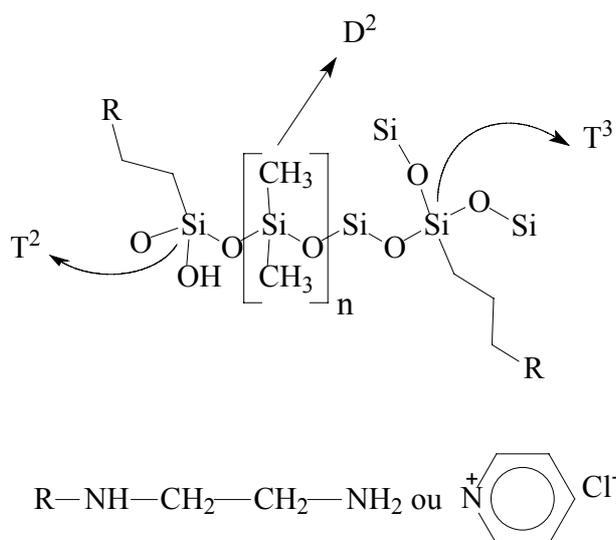


Figura 19. Representação geral dos tipos de silício presentes nas redes poliméricas modificadas.

Tabela 2. Deslocamento químico de RMN  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  para os materiais PyCl, PDMS/Cl, PDMS/PyCl1 e PDMS/PyCl2.

Associação	PyCl	PDMS/Cl	PDMS/PyCl1	PDMS/PyCl2
	( $\delta$ / ppm)			
$C_{\beta,\gamma}$	146	-	145	145
$C_{\alpha}$	130	-	129	129
C1	-	1	1	1
C2	10	11	11	10
C3	26	27	27	27
C4	47	-	47	47
$\text{CSi}(\text{OH})(\text{OSi})_2(\text{T}^2)$	-59	-59	-60	-59
$\text{CSi}(\text{OSi})_3(\text{T}^3)$	-68	-68	-69	-69
$\text{C}_2\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{D}^2)$	-	-22	-22	-22

Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  para os materiais PDMS/en1 e PDMS/en2 são mostrados na Figura 20, bem como a estrutura idealizada do grupo funcional ligado à cadeia de PDMS com os átomos de carbono numerados. Os resultados mostram quatro sinais principais em 11, 23, 40 e 52 ppm, que podem ser associados aos C-2, C-3, C-6 e C-4/5 dos carbonos ligados a cadeia de PDMS, respectivamente.<sup>48-50</sup> O pico de maior intensidade que aparece com o deslocamento químico de 1 ppm é associado aos grupos  $\text{CH}_3$  presentes na cadeia de PDMS.<sup>40</sup>

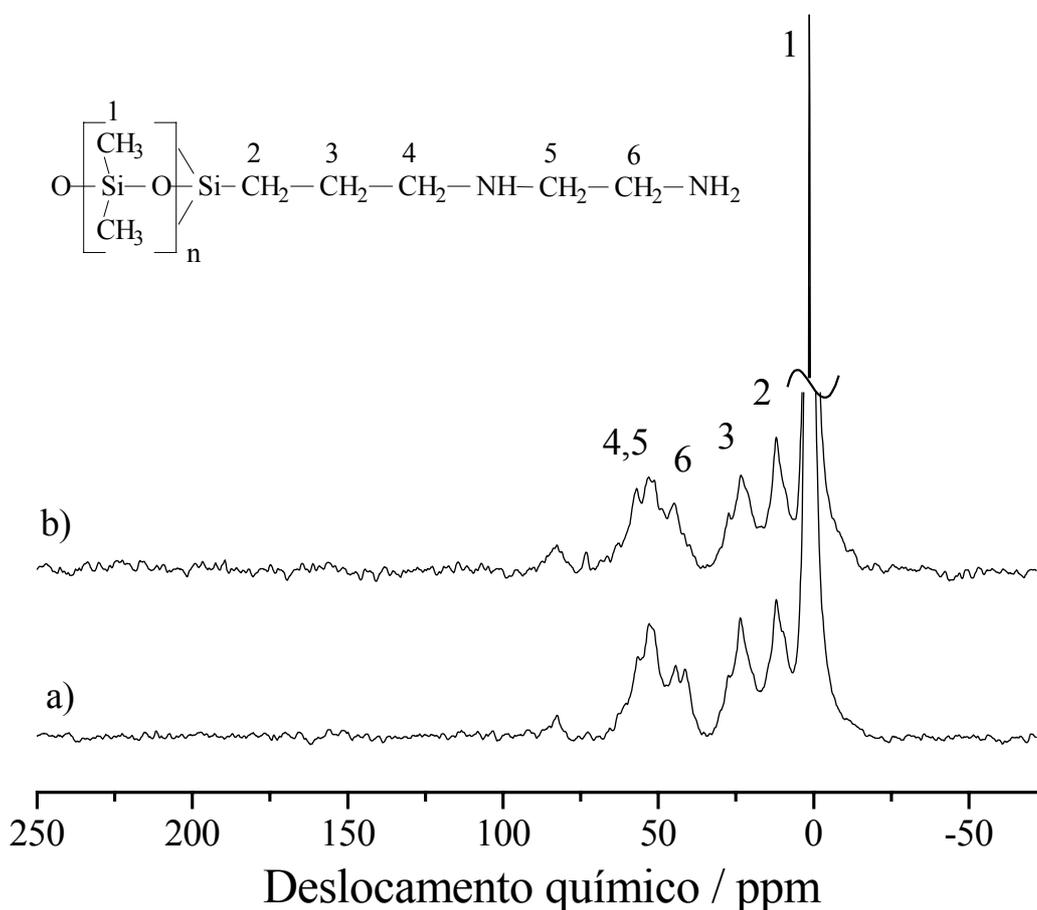


Figura 20. Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  obtidos por CPMAS para a) PDMS/en1 e b) PDMS/en2.

Os espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  para PDMS/en1 e PDMS/en2 são mostrados na Figura 21. Observou-se uma pequena quantidade de silanóis (sítios  $\text{T}^2$ ) nos dois materiais, o que sugere um alto grau de condensação dos sítios T de Si nos nós da rede de PDMS.<sup>47</sup> Os valores de deslocamento químico dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  para os materiais PDMS/en1 e PDMS/en2 são resumidos na Tabela 3.

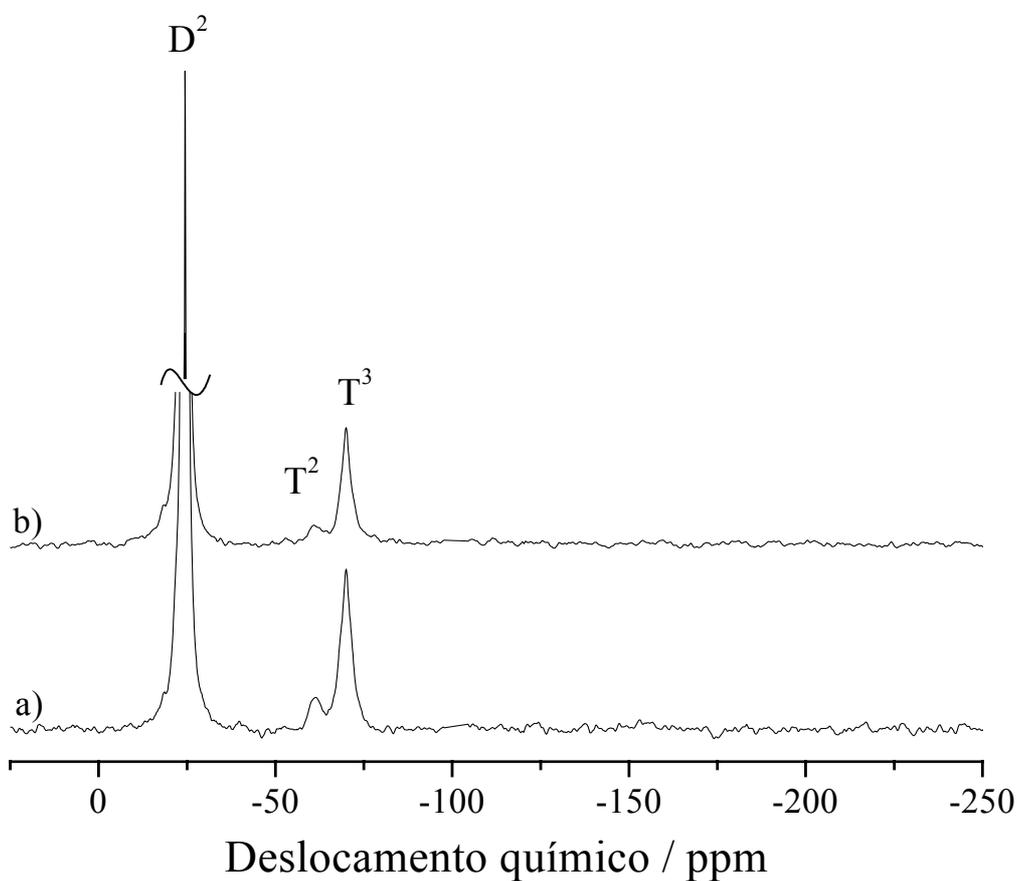


Figura 21. Espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$  obtidos por CPMAS para a) PDMS/en1 e b) PDMS/en2.

Tabela 3. Deslocamento químico de RMN  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  para os materiais PDMS/en1 e PDMS/en2.

Associação	PDMS/en1 ( $\delta$ / ppm)	PDMS/en2 ( $\delta$ / ppm)
C6	44	44
C4/5	52	52
C3	24	23
C2	12	12
C1	1	1
$\text{CSi(OH)(OSi)}_2(\text{T}^2)$	-60	-61
$\text{CSi(OSi)}_3(\text{T}^3)$	-70	-70
$\text{C}_2\text{Si(OSi)}_2(\text{D}^2)$	-24	-24

#### 4.7. Ensaio de intumescimento

Quando um elastômero é imerso em um solvente apropriado, tende a incorporar o solvente nos vazios da rede polimérica, até que atinja um limite máximo de intumescimento, que depende da interação com o solvente e da capacidade de estiramento dos segmentos lineares presentes no material.<sup>51</sup>

Com o intuito de verificar o acesso dos sais metálicos aos sítios de adsorção presentes na rede polimérica foram feitos ensaios de intumescimento usando dois solventes, etanol e tolueno. O etanol foi selecionado por ser o solvente utilizado na adsorção de íons metálicos. O tolueno também foi usado, pois é um bom solvente para siliconas, promovendo um alto grau de intumescimento.<sup>52</sup>

Deste modo com os dados deste último solvente, usualmente são calculados os parâmetros massa molar média entre os nós da rede e a densidade de reticulação da rede polimérica.

Neste trabalho este modelo foi usado de forma aproximada, pois se considerou que a contribuição do “cluster” de silsesquioxano (que atuou como reticulante) apresenta um comportamento de intumescimento similar ao do PDMS, o que não é perfeitamente válido. Os resultados dos ensaios de intumescimento obtidos com etanol forneceram também informações aproximadas sobre o quão acessível o interior da rede foi para os íons adsorvidos.

Para cada material foram feitas medidas em duplicata e calculado o coeficiente aproximado de intumescimento ( $Q_i$ ) usando a equação (4)<sup>53</sup> descrita abaixo:

$$Q_i = \frac{m_i}{m_s} \quad (4)$$

onde  $m_i$  representa a massa intumescida e  $m_s$  a massa da amostra seca após o intumescimento.

Os resultados destes experimentos para o material PDMS/PyCl<sub>2</sub> e PDMS/en<sub>2</sub> são mostrados nas Figura 22 e 23, respectivamente. Observou-se que o equilíbrio de intumescimento foi estabelecido aproximadamente após 2 horas de imersão. Conforme esperado, o tolueno intumescceu mais as duas redes poliméricas, quando comparado ao etanol.

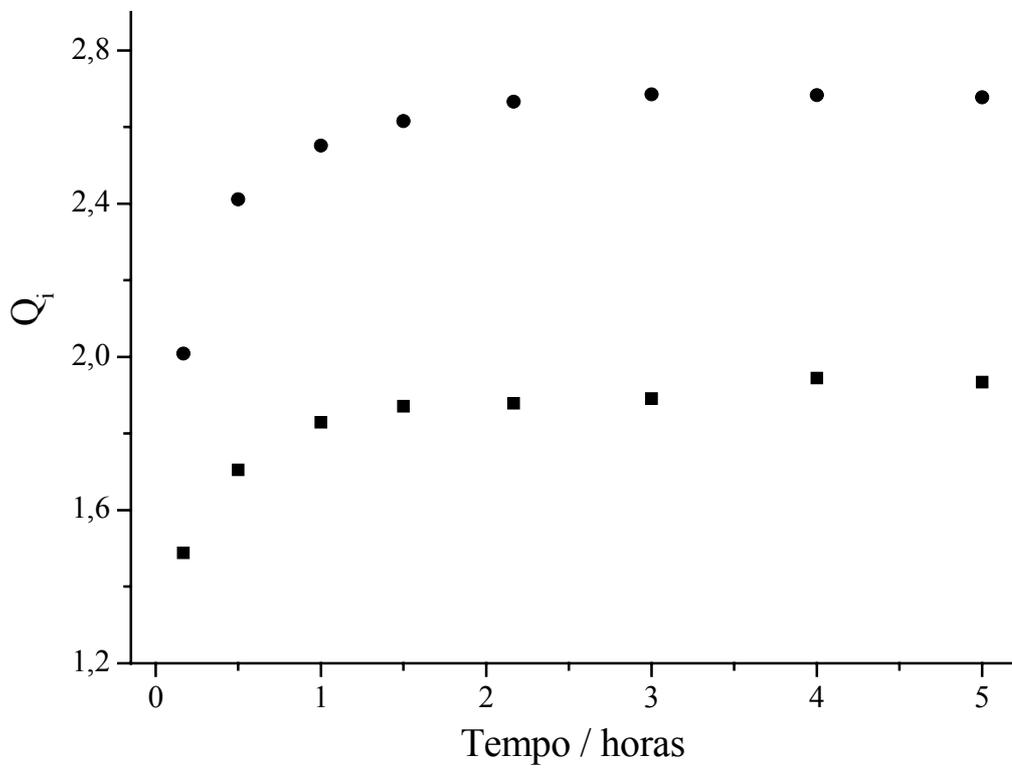


Figura 22. Curvas do coeficiente de intumescimento em função do tempo para o material PDMS/PyCl<sub>2</sub> imerso em (■) etanol e (●) tolueno.

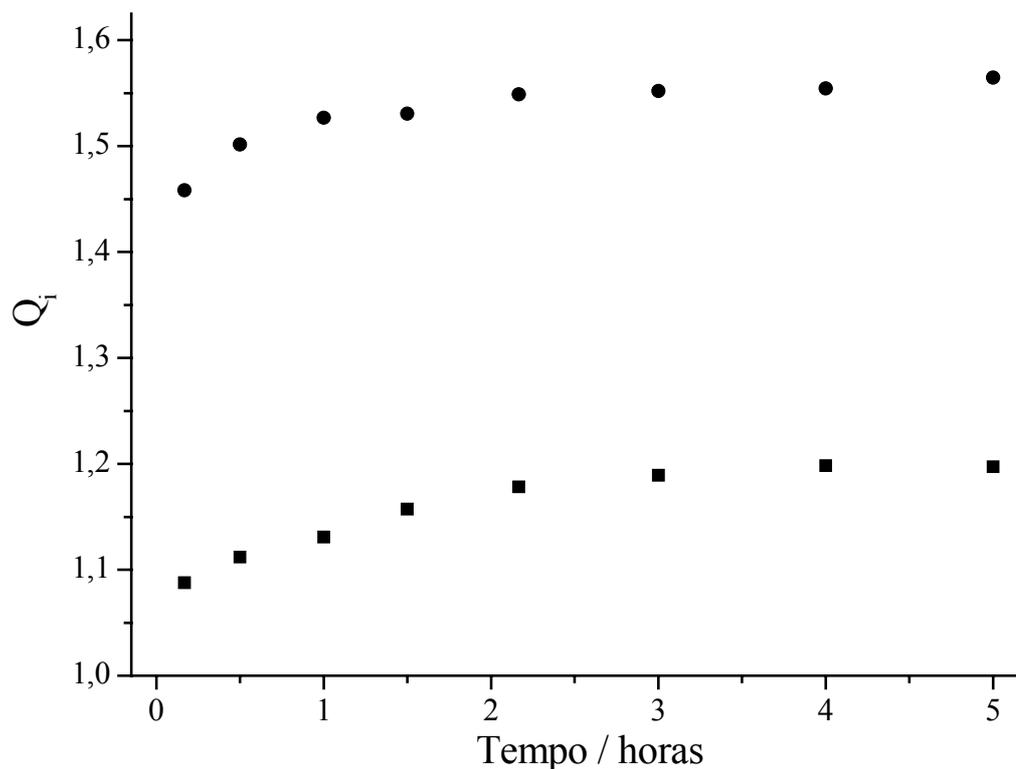


Figura 23. Curvas do coeficiente de intumescimento em função do tempo para o material PDMS/en2 imerso em (■) etanol e (●) tolueno.

Os dados de intumescimento dos materiais preparados imersos em tolueno, permitiram o cálculo aproximado da massa molar média entre os nós da rede ( $M_c$ ). Para isso, são necessários os valores de  $\Phi_{pol}$  que representa a fração volumétrica do polímero na massa intumescida, e  $\chi$  o parâmetro de interação polímero-solvente de Flory-Huggins. Inicialmente o valor de  $\Phi_{pol}$  foi calculado usando a equação (5), onde  $d_{solv}$  representa a densidade do solvente a 25 °C (0,87 g cm<sup>-3</sup>) e  $d_{pol}$  a densidade do polímero (para o PDMS/PyCl1 = 0,87 g cm<sup>-3</sup> e para o PDMS/en2 = 0,94 g cm<sup>-3</sup>).

$$\frac{1}{\Phi_{\text{pol}}} = 1 + Q_i \frac{d_{\text{pol}}}{d_{\text{solv}}} \quad (5)$$

O cálculo do parâmetro de interação de Flory-Huggins foi obtido usando a equação (6), em que  $\delta_{\text{solv}}$  representa o parâmetro de solubilidade do solvente ( $8,9 \text{ (cal cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ ),  $\delta_{\text{pol}}$  o parâmetro de solubilidade do polímero PDMS ( $7,5 \text{ (cal cm}^{-3}\text{)}^{1/2}$ ), R é a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.<sup>54</sup> Deve-se salientar, entretanto que o  $\delta_{\text{pol}}$ , que é o do PDMS, está sendo utilizado também para a fração de “clusters”, na aproximação efetuada.

$$\chi = \frac{(\delta_{\text{solv}} - \delta_{\text{pol}})^2 V_{\text{solv}}}{RT} \quad (6)$$

Finalmente utilizando a equação de Flory-Rehner, como mostrado na equação (7)<sup>55</sup>

$$M_c = \frac{[-d_{\text{pol}} V_{\text{solv}} (\Phi_{\text{pol}}^{1/3} - \Phi/2)]}{[\ln(1 - \Phi_{\text{pol}}) + \Phi_{\text{pol}} + \chi \Phi_{\text{pol}}^2]} \quad (7)$$

em que  $d_{\text{pol}}$  representa a densidade do polímero,  $V_{\text{solv}}$  o volume molar do solvente, obteve-se um valor aproximado da massa molar média entre os nós da rede, que foi coerente com o aspecto físico dos materiais obtidos, ou seja, um maior valor para PDMS/PyCl1, mais flexível e um menor valor para PDMS/en2, mais rígido.

Com os valores obtidos acima foi possível calcular a densidade de reticulação da rede polimérica,  $N^{\text{FR}}$ , resolvendo-se a equação (8).

$$N^{FR} = \frac{d_{pol}}{M_c} \quad (8)$$

Os valores aproximados de  $Q_i$ ,  $M_c$ , e  $N_{FR}$  calculados quando atingido o equilíbrio de intumescimento dos materiais em tolueno são resumidos na Tabela 4.

Tabela 4. Valores de coeficiente de intumescimento, da massa molar média aproximada entre os nós da rede e da densidade aproximada de reticulação da rede polimérica.

Material	Solvente	$Q_i$	$M_c / \text{g mol}^{-1}$	$n^{FR} (10^{-4} \text{ mol cm}^{-3})$
PDMS/PyCl2	Tolueno	2,68	2205	8,6
	Etanol	1,95		
PDMS/en2	Tolueno	1,55	1174	9,4
	Etanol	1,19		

Para o material PDMS/PyCl2 o valor de  $M_c$  encontrado foi muito próximo ao da massa molar do PDMS usado na preparação. Isto indica que o reticulante se inseriu nos finais da cadeia linear do PDMS, conforme esperado.

Para o PDMS/en2 encontrou-se um menor valor de  $M_c$ . Entretanto, isto não necessariamente implica em cisão da cadeia de PDMS, desde que se constatou um maior estabilidade térmica para esta rede polimérica. Uma provável explicação é a inserção de segmentos lineares e curtos de silano, como dímeros, trímeros, tetrâmeros, etc., entre os nós da rede, o que justificaria a absorção muito fraca no espectro infravermelho, em  $458 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída a siloxanos cíclicos, usualmente encontrado nas faces de cubos poliédricos.

Nesta condição, a rede polimérica teria massas molares muito variadas entre os nós, e o que se mediu foi o valor médio destas, como ilustrado na Figura 24.

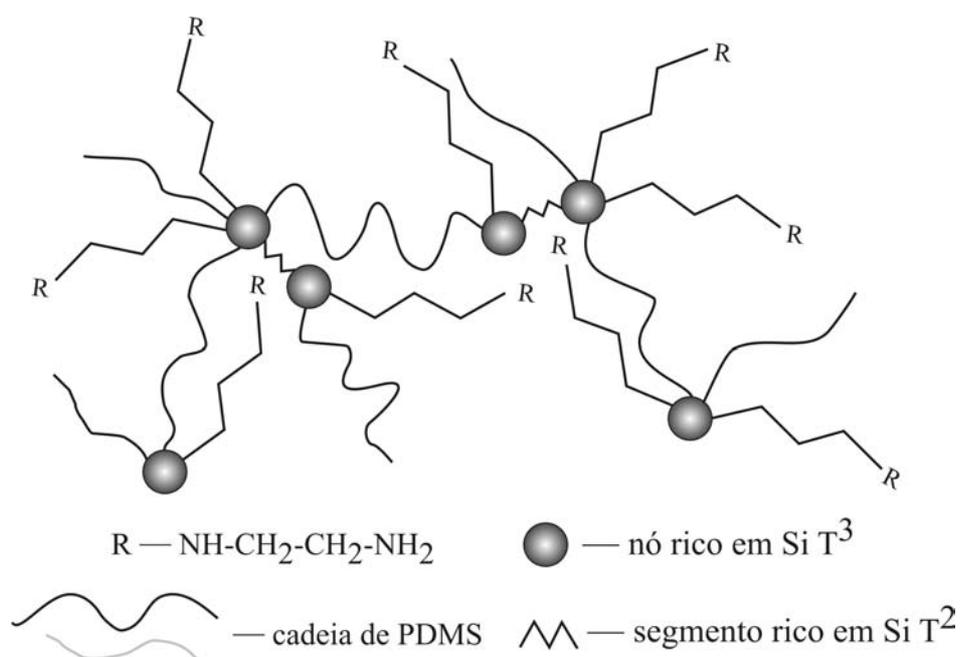


Figura 24. Representação da estrutura idealizada dos materiais PDMS/en.

É relevante reafirmar que o método utilizado no tratamento dos dados de intumescimento, relacionados à  $M_c$  e  $n^{FR}$ , é aproximado, pois foi utilizado o mesmo valor de parâmetro de interação polímero-solvente de Flory-Huggins, para os nós da rede (“clusters” de siloxanos) e para o PDMS.

## 4.8. Adsorção de metais

### 4.8.1. Rede polimérica modificada com íon piridínio

O estudo da capacidade de coordenação do material PDMS/PyCl11 foi feito obtendo-se isotermas de adsorção dos sais  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{CoCl}_2$  em uma solução etanólica e os resultados são apresentados na Figura 24. Os íons metálicos são adsorvidos a superfície do material na forma de ânions complexos  $[\text{MCl}_{z+n}]^{n-}$ , de acordo com a reação seguinte:<sup>17,18</sup>



A quantidade total de metal adsorvido ( $N_f$ ) no material PDMS/PyCl11 foi de 0,25, 0,29 e 0,45  $\text{mmol g}^{-1}$  para o  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , respectivamente. Para o cobre e cobalto, a porcentagem de ocupação dos sítios de adsorção foi de  $\sim 42\%$  e para o ferro foi de  $\sim 70\%$ , ou seja, alta eficiência na adsorção dos metais estudados. Estes valores são similares aos encontrados na literatura com o grupo funcional ligado a diferentes matrizes. Quando o grupo funcional (PyCl) foi disperso sobre sílica gel, adsorveu 0,23  $\text{mmol g}^{-1}$  e 0,55  $\text{mmol g}^{-1}$  para  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , respectivamente.<sup>16</sup> Sobre sílica-gel recoberta com óxido de alumínio e celulose recoberta com óxido de alumínio, os valores determinados foram de aproximadamente 0,3  $\text{mmol g}^{-1}$   $\text{Cu}^{2+}$  adsorvido e 0,7  $\text{mmol g}^{-1}$  de  $\text{Fe}^{3+}$  adsorvido.<sup>17,18</sup> Isto mostra que o material apresenta uma boa eficiência na adsorção de metais em uma solução etanólica.

Para o material PDMS/PyCl2 não foi possível quantificar a adsorção dos metais, pois o sólido não permaneceu estável, formando uma suspensão após as duas horas de imersão. Isso ocorreu possivelmente devido ao maior caráter hidrofílico da rede, já que esta apresenta maior quantidade de íons piridínio e também silanol residuais.

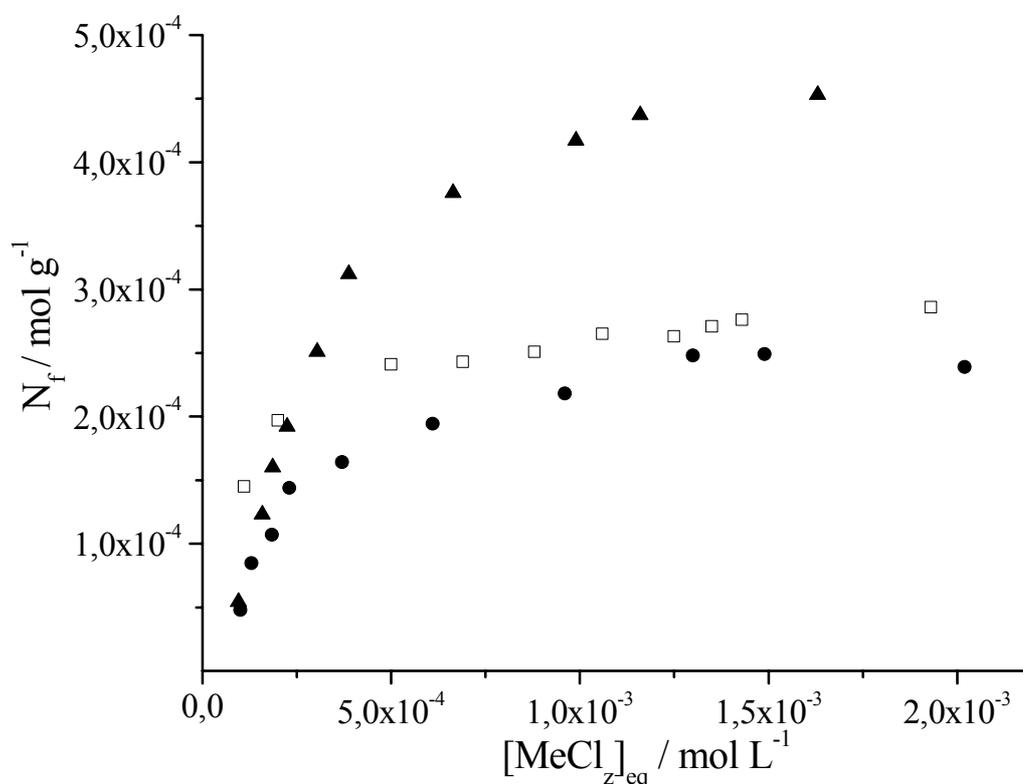


Figura 25. Isotermas de adsorção dos sais  $MeCl_z$  de uma solução etanólica a 298 K, com um tempo de contato de 2h. (●)  $CoCl_2$ , (□)  $CuCl_2$  e (▲)  $FeCl_3$ .

Os materiais resultantes da adsorção dos haletos,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Co^{2+}$  apresentaram as seguintes cores na superfície do polímero modificado: amarelo, amarelo escuro e azul, respectivamente. Para se obter um dado

experimental com o qual se possa caracterizar a estrutura do complexo aniônico adsorvido, foram obtidos os espectros do PDMS/PyCl1 e dos haletos metálicos adsorvidos sobre este material em estado sólido na região do UV-Vis usando reflectância difusa. Os espectros são apresentados na Figura 25.

As bandas de absorção correspondem às seguintes espécies na superfície do polímero:  $(\text{PDMS/Py}^+)_2\text{MCl}_4^{2-}$  (M= Co e Cu) e  $(\text{PDMS/Py}^+)\text{FeCl}_4^-$ . Para o  $\text{CoCl}_4^{2-}$  as bandas observadas, são devidas às transições do estado fundamental  $^4\text{A}_2$  para o estado excitado  $^4\text{T}_1$  e estão divididas em três picos simetricamente espaçados em 635, 668 e 697 nm, correspondendo a um íon  $d^7$  com simetria tetraédrica.<sup>56,57</sup> Para o  $\text{CuCl}_4^{2-}$  uma banda de absorção devida à transferência de carga a ~310 e a ~410 nm podem ser associadas a dois pares de transição ( $\text{B}_2, \text{E} \rightarrow 4\text{B}_2$ ) e ( $\text{A}_2, \text{E} \rightarrow \text{B}_2$ ) respectivamente, para um complexo que apresenta uma simetria tetraédrica distorcida (simetria  $\text{D}_{2d}$ ).<sup>58</sup> O complexo de ferro,  $\text{FeCl}_4^-$  apresenta também bandas largas entre 270 – 420 nm, que podem ser associadas a uma transição referente a transferência de carga  $\text{T}_1 \rightarrow ^2\text{E}$ ,  $\text{T}_1 \rightarrow 4\text{T}_2$  e  $3\text{T}_2 \rightarrow 4\text{T}_2$  em uma simetria tetraédrica.<sup>59-61</sup>

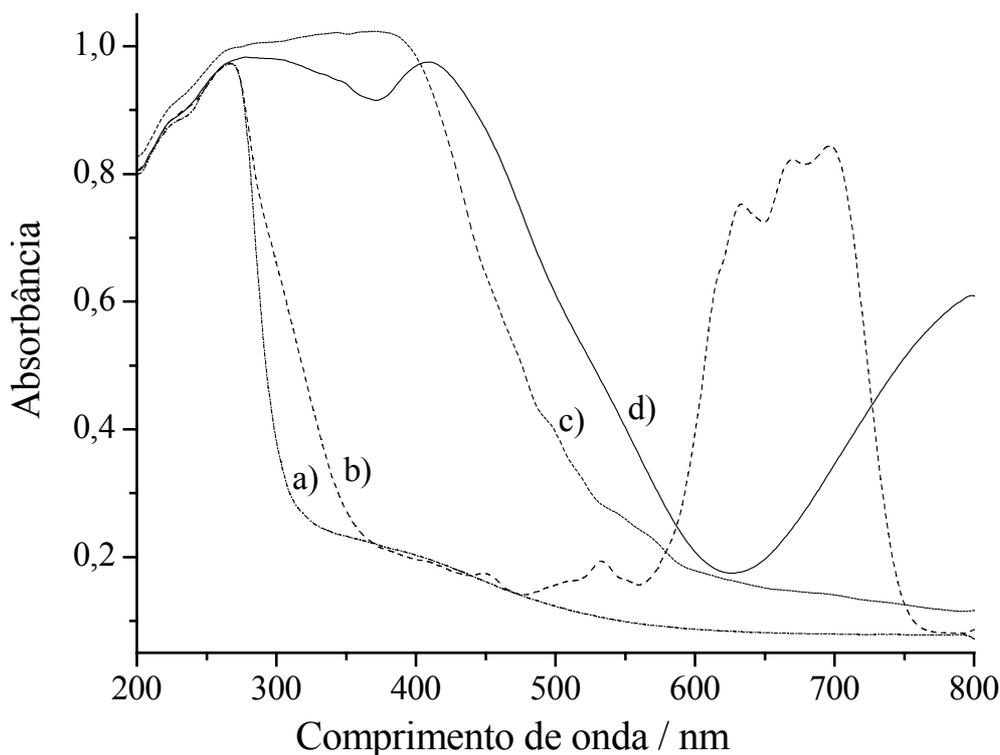


Figura 26. Espectros eletrônicos para a) PDMS/PyCl1, b)  $(\text{PDMS}/\text{Py}^+)_2/\text{CoCl}_4^{2-}$ , c)  $\text{PDMS}/\text{Py}^+ \text{FeCl}_4^-$  e d)  $(\text{PDMS}/\text{Py}^+)_2\text{CuCl}_4^{2-}$ .

#### 4.8.2. Rede polimérica modificada com etilenodiamina

O estudo da capacidade de coordenação dos materiais PDMS/en1 e PDMS/en2 foi feito obtendo-se isoterma de adsorção dos sais  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em uma solução etanólica.

Inicialmente foi obtida uma isoterma de adsorção em função do tempo para três diferentes concentrações iniciais de  $\text{Cu}^{2+}$ , e os resultados são apresentados na Figura 26. Conforme discutido anteriormente, a rede PDMS/en2 apresentou-se mais rígida e com um maior grau de reticulação. Deste modo,

deve-se esperar que a difusão dos íons metálicos para o “bulk” do material ocorra mais lentamente, até alcançar os sítios de adsorção. Além disso, para concentrações baixas de cátions a saturação ocorreu mais rapidamente devido ao grande excesso de sítios adsorvedores, que provavelmente estavam disponíveis na superfície, acelerando o processo de adsorção.<sup>62</sup> Já para uma maior concentração de cátions a saturação total da superfície acontece apenas após 60 horas de contato, porque há a necessidade de promover a difusão dos cátions até os sítios de adsorção localizados em uma parte mais interior do material. Neste caso, o efeito da difusão foi o responsável pelo maior tempo de saturação da isoterma.

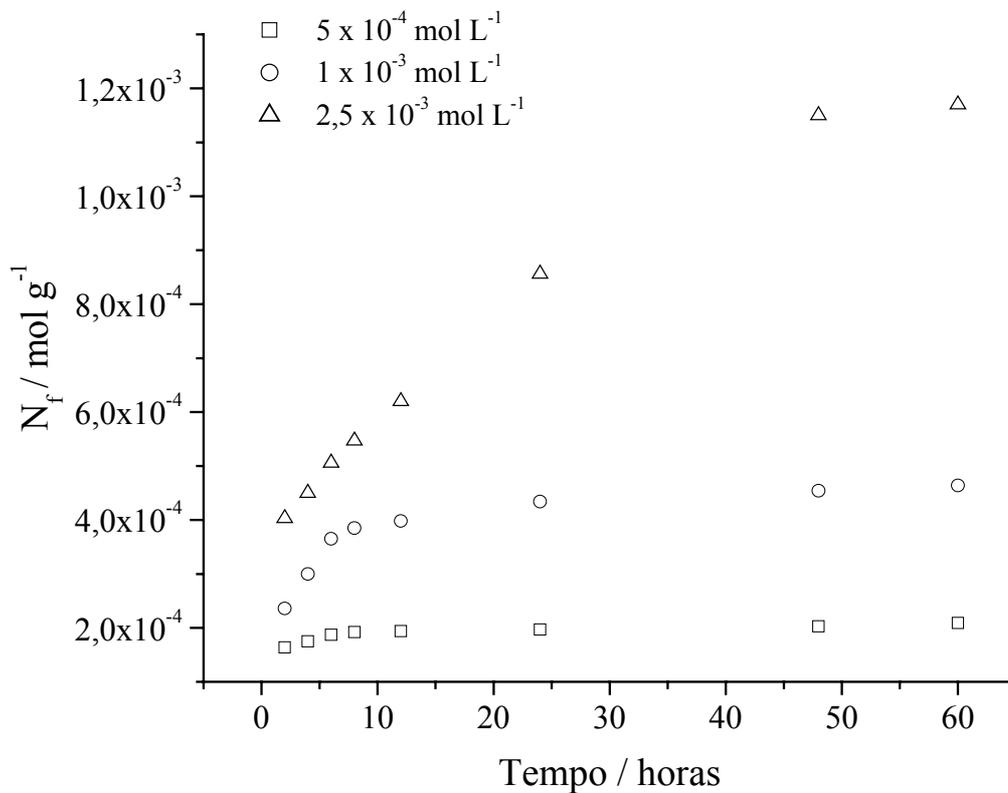


Figura 27. Isotermas de adsorção de  $\text{CuCl}_2$  em solução etanólica a 298 K em função do tempo para o PDMS/en2, com diferentes concentrações iniciais de sal.

Na Figura 27 são apresentados os resultados da isoterma de adsorção de  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  e  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em solução etanólica a 298 K, permanecendo o material PDMS/en2 em contato com a solução por 60 horas.

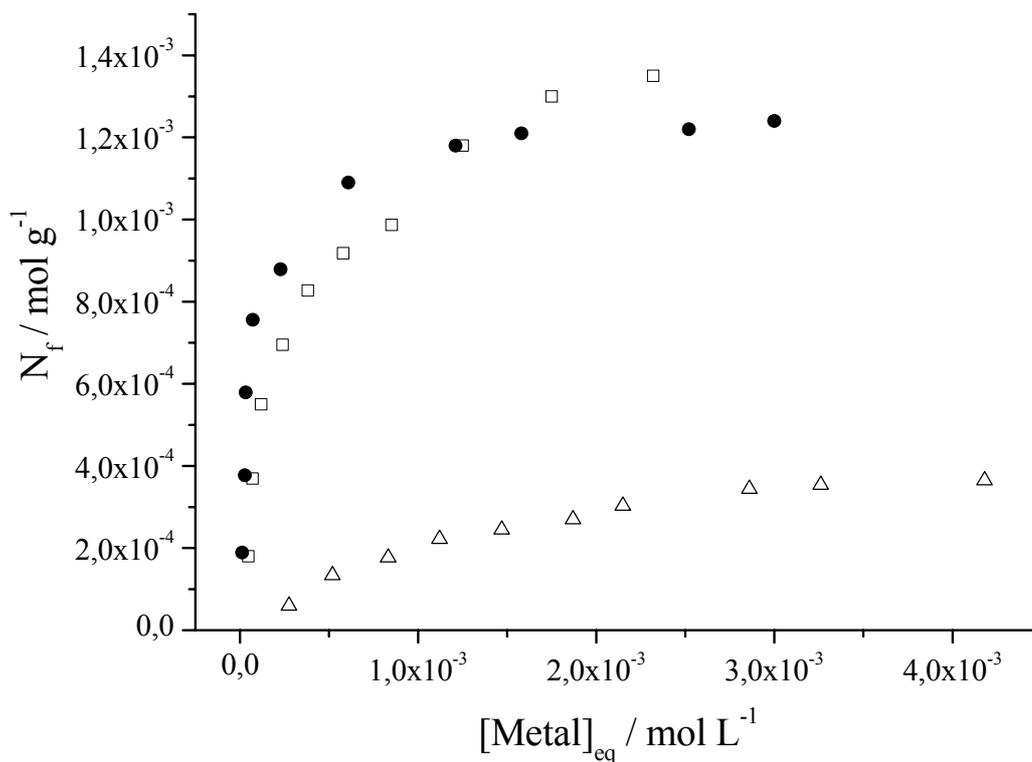


Figura 28. Isotherma de adsorção dos sais em solução etanólica a 298 K para PDMS/en2, com um tempo de contato de 60h. (●) CuCl<sub>2</sub>, (□) FeCl<sub>3</sub> e (Δ) Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

A quantidade total de metal adsorvido ( $N_f$ ) no material PDMS/en2 foi de 1,25, 1,35 e 0,36 mmol g<sup>-1</sup> para Cu<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> e Ni<sup>2+</sup>, respectivamente. Considerando a capacidade máxima de adsorção para este material e a quantidade de cobre/ferro adsorvida, temos aproximadamente 50% dos sítios de adsorção ocupados. Existem poucos trabalhos na literatura de adsorção de metais em meio etanólico tendo como grupo funcional a etilenodiamina. Com este grupo ligado a uma matriz de celulose recoberta com óxido de alumínio obteve-se uma adsorção de ~ 0,8 mmol g<sup>-1</sup> de Cu<sup>2+</sup> em solução etanólica.<sup>63</sup> Em meio aquoso, os valores variam bastante, dependendo da preparação do material, da matriz, do uso de espaçadores, etc. Um trabalho onde foi

sintetizado um polissiloxano ligado em ponte com etilenodiamina, a partir de TEOS, relata a adsorção de  $\sim 1,7 \text{ mmol g}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ , após 72 horas de imersão do material em solução aquosa.<sup>30</sup> Portanto, o material preparado apresenta um grande potencial para a retenção de metais em meio etanólico.

Os materiais PDMS/en apresentam a possibilidade de sofrer intumescimento (estiramento das cadeias) possibilitando um maior acesso ao interior do material, ou ainda, como na temperatura em que a adsorção foi feita, maior que a  $T_g$ , poderia alcançar uma configuração mais adequada dos centros de adsorção, propiciando uma melhor condição para a adsorção dos íons metálicos. Considerando estas possibilidades, obteve-se a isoterma de adsorção de  $\text{CuCl}_2$  no material PDMS/en1 (não mostrado). No patamar de saturação o material apresentou uma adsorção máxima de  $0,83 \text{ mmol g}^{-1}$ , com uma porcentagem de ocupação dos centros de adsorção disponíveis ( $\sim 43\%$ ) semelhante ao encontrado para o material PDMS/en2, indicando que estes fatores não devem influenciar diretamente na capacidade destes materiais de adsorver os íons metálicos estudados. Com este resultado pode-se inferir que o mesmo ocorre para os outros cátions estudados.

Com o intuito de inferir sobre a estrutura do complexo ligado à superfície do material PDMS/en2, foi obtido um espectro na região de UV-Vis após a adsorção de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , como mostrado nas Figura 28, 29 e 30, respectivamente.

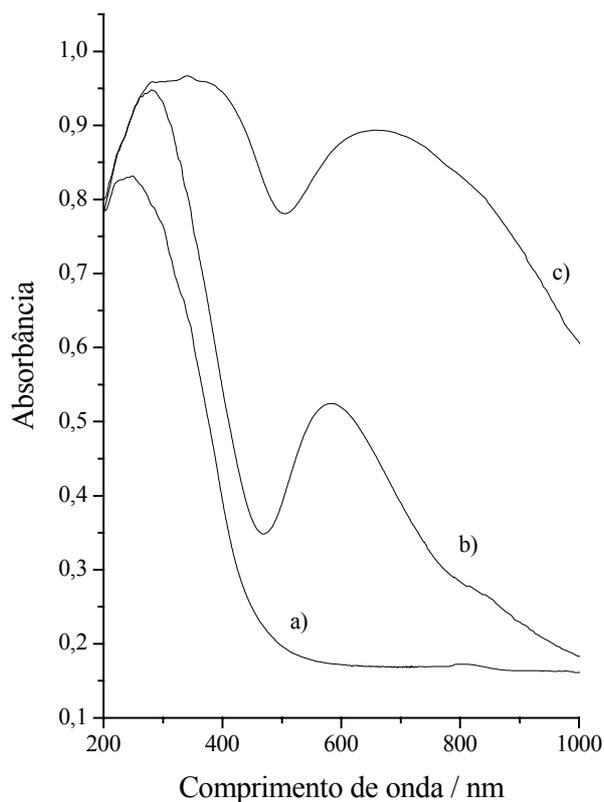


Figura 29. Espectro eletrônico para a) PDMS/en2, b) PDMS/en2/Cu<sup>2+</sup> com 0,19 mmol g<sup>-1</sup> de Cu<sup>2+</sup> adsorvido e c) PDMS/en2/Cu<sup>2+</sup> com 1,24 x mmol g<sup>-1</sup> de Cu<sup>2+</sup> adsorvido.

Na região do visível em meio aquoso os complexos [Cu(en)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> e [Cu(en)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> exibem um banda larga com o máximo em 658 e 556 nm, respectivamente. O espectro para o material PDMS/en2/Cu<sup>2+</sup> com 0,19 mmol g<sup>-1</sup> de metal adsorvido (Figura 28 b) apresenta apenas uma banda de absorção com o máximo em 583 nm, sugerindo que o metal foi adsorvido em sua maioria pela complexação de um grupo etilenodiamina, porém com uma pequena quantidade de Cu<sup>2+</sup> ligados a duas etilenodiaminas.<sup>64,65</sup> O espectro para o material PDMS/en2/Cu<sup>2+</sup> com 1,24 mmol g<sup>-1</sup> de metal adsorvido (Figura 28 c) apresenta apenas uma banda de absorção com o máximo em 661 nm,

sugerindo que quando ocorre a saturação da superfície do material o metal encontra-se adsorvido pela complexação de apenas um grupo etilenodiamina.<sup>32,64,65</sup> As bandas observadas são devidas as transições  ${}^2E \rightarrow {}^2E, {}^2A_1$ , típicas de um íon  $d^9$  em uma simetria tetraédrica distorcida.<sup>60</sup>

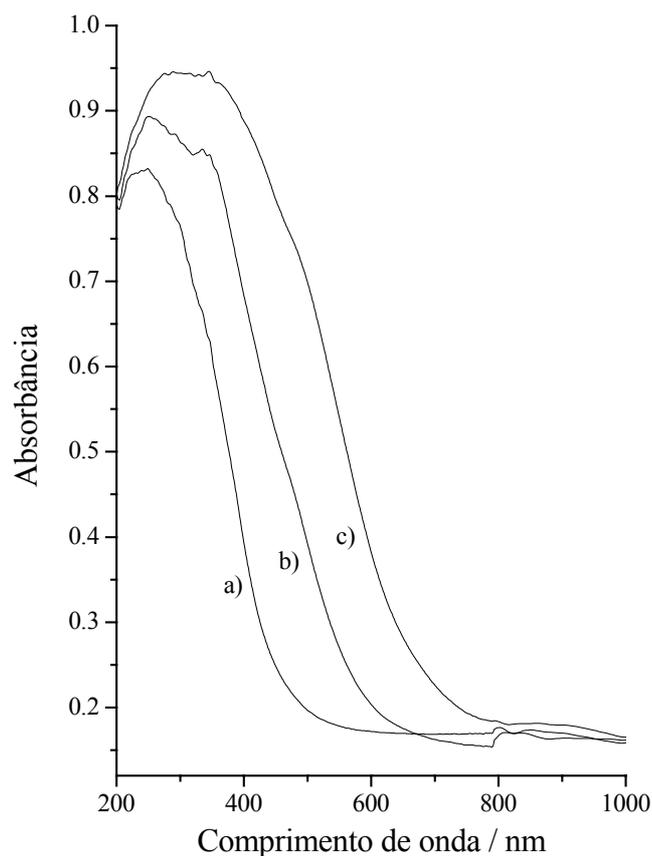


Figura 30. Espectro eletrônico para a) PDMS/en2, b) PDMS/en2/ $Fe^{3+}$  com  $0,18 \text{ mmol g}^{-1}$  de  $Fe^{3+}$  adsorvido e c) PDMS/en2/ $Fe^{3+}$  com  $1,35 \text{ mmol g}^{-1}$  de  $Fe^{3+}$  adsorvido.

No caso da adsorção do  $Fe^{3+}$  ao material PDMS/en2, o espectro apresenta uma banda bastante larga na região abaixo de  $450 \text{ nm}$ , em ambos os espectros com diferentes quantidades de metal adsorvido sobre o material, como

mostrado na Figura 29. Apenas quando se atinge a saturação de adsorção pelo material, pode se observar um pequeno ombro a  $\sim 470$  nm. Contudo o espectro não pode ser analisado de forma conclusiva para determinar a estrutura formada.<sup>60</sup>

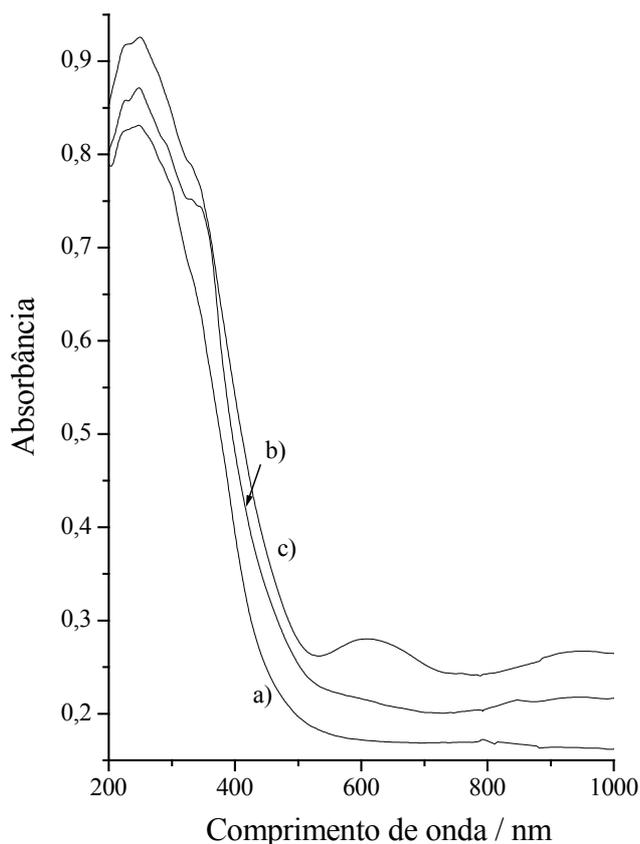


Figura 31. Espectro eletrônico para a) PDMS/en2, b) PDMS/en2/Ni<sup>2+</sup> com 0,06 mmol g<sup>-1</sup> de Ni<sup>2+</sup> adsorvido e c) PDMS/en2/Ni<sup>2+</sup> com 0,36 mmol g<sup>-1</sup> de Ni<sup>2+</sup> adsorvido.

Como a adsorção de Ni<sup>2+</sup> foi pequena, apenas o espectro com 0,36 mmol g<sup>-1</sup> (Figura 30 c) de Ni<sup>2+</sup> adsorvido apresentou duas bandas largas definidas a 611

nm e 952 nm, devido as transições ( ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ ) e ( ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$ ), respectivamente, para um complexo com simetria octaédrica.<sup>60</sup>

## 4.9. Cálculos das constantes de equilíbrio de adsorção

### 4.9.1. Rede polimérica modificada com íon piridínio

A quantidade de complexo adsorvido depende da carga do ânion complexo e da afinidade das espécies  $[MCl_{z+n}]^{n-}$  com a fase sólida. Para descrever quantitativamente o equilíbrio estabelecido na adsorção é necessário determinar as seguintes quantidades: (a) a concentração específica dos centros de adsorção (esta quantidade pode diferir significativamente da concentração de ligantes determinada pela análise de TGA e CHN), (b) a composição estequiométrica dos complexos imobilizados, e (c) as constantes de equilíbrio de adsorção (as constantes de estabilidade heterogêneas dos complexos imobilizados).

No primeiro passo dos cálculos, algumas simplificações foram feitas: (1) todos os centros de adsorção são energeticamente homogêneos, (2) não há interações laterais, (3) a dissociação e autocomplexação do haleto metálico em solução pode ser negligenciado. Para um modelo ideal de sorção, a adsorção do haleto metálico pode ser descrita como uma reação entre uma entidade de sorção S e um centro ativo de sorção  $\bar{Q}$ :



onde S é o  $MCl_z$ ,  $\overline{QS}$  é o complexo fixado na fase sólida, e  $\beta$  é a constante de equilíbrio para a adsorção do sal ( $\text{mol L}^{-1}$ ). Se as condições indicadas acima forem corretas, a equação (11) de Langmuir pode ser usada para simular a isoterma de adsorção:<sup>66</sup>

$$N_f \equiv [\overline{QS}] = t_Q \frac{\beta [S]}{1 + \beta [S]} \quad (11)$$

onde  $N_f \equiv [\overline{QS}]$  é a concentração de espécies adsorvidas S ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $t_Q$  é a capacidade de adsorção específica do adsorvente com respeito a S e  $[S]$  é a concentração em equilíbrio de S na fase de solução ( $\text{mol L}^{-1}$ ). A equação (11) pode ser facilmente transformada em uma equação linear<sup>67</sup>,

$$\frac{1}{D} = \frac{[S]}{N_f} = \frac{1}{\beta t_Q} + \frac{1}{t_Q} [S] = a_0 + a_1 [S] \quad (12)$$

onde D é o coeficiente de distribuição ( $\text{L g}^{-1}$ ). Se o gráfico de  $(1/D)$  em função de  $[S]$  é linear, o coeficiente angular  $a_0 = a_1/\beta$  e  $a_1 = 1/t_Q$  pode ser estimado. Infelizmente, este método usado pode gerar resultados duvidosos. Então, os resultados obtidos devem ser testados por outros métodos de simulação.

A ferramenta usada para isto foi a determinação computacional da constante de equilíbrio desconhecida  $\beta$  pela regressão não linear usando o critério de minimização,<sup>68</sup>

$$\chi_{\text{exp}}^2 = \sum_{k=1}^n w_k \Delta_k^2, \quad (13)$$

onde  $k$  é o número de pontos experimentais,  $\Delta = N_f^{\text{calc}} - N_f^{\text{exp}}$ , e  $w_k$  é o peso estatístico do  $k$ -ésima medida. O peso estatístico foi estabelecido como  $w_k = 1 / \sigma_k^2$ , onde  $\sigma_k$  é o erro randômico da  $k$ -ésima medida. Assumindo que todas as medidas têm um erro relativo igual  $\sigma_r$ , podemos obter facilmente

$$w_k = \frac{1}{N_f^2} \cdot \frac{1}{\sigma_r^2}, \quad (14)$$

O critério global  $\chi^2$  foi usado para testar a adequação estatística destes modelos. Assume-se que o modelo é adequado se a seguinte condição for mantida,

$$\chi_{\text{exp}}^2 < \chi_f^2 (5\%), \quad (15)$$

onde  $\chi_f^2 (5\%)$  é o resultado com o máximo de 5% da distribuição de  $\chi_f^2$  com  $f$  graus de liberdade,  $f = n - Z$ , onde  $n$  é o número de medidas experimentais e  $Z$  é o número de parâmetros simulados pelo modelo.

A constante global  $\beta_n^i$ , onde  $n$  é o número de centros envolvidos, é definida como  $\beta_n^i = k_n^1 \cdot k_n^2 \cdot k_n^3 \dots = \prod_{i=1}^Z k_n^Z$ , em que  $k_n^Z$  é a constante de equilíbrio para cada etapa da adsorção.<sup>69</sup>

A Figura 31 mostra o gráfico da equação linearizada de Langmuir com os dados das isotermas de adsorção usando a equação (12) para: ( $\square$ )  $\text{CoCl}_2$  e ( $\bullet$ )  $\text{CuCl}_2$ , e a Figura 32 mostra a mesma forma de equação de Langmuir para os dados da isoterma de adsorção do  $\text{FeCl}_3$ . Os resultados obtidos são sumarizados na Tabela 5.

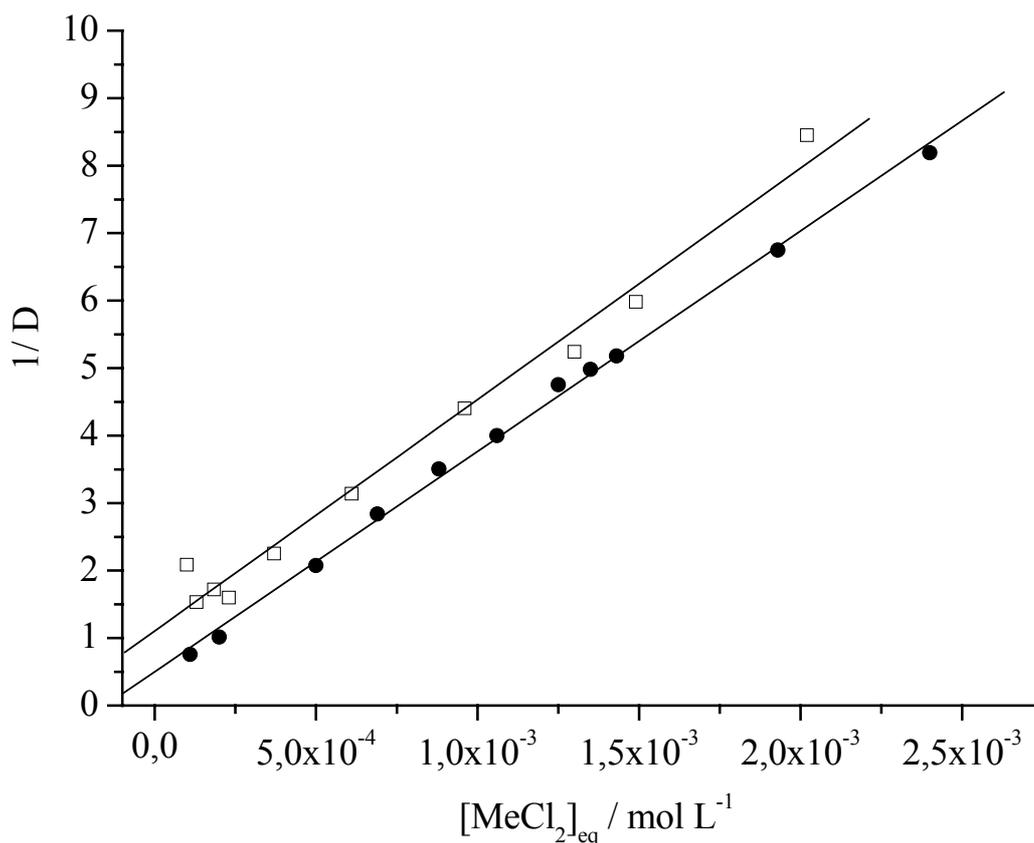


Figura 32. Forma linearizada das isotermas de adsorção de: ( $\square$ )  $\text{CoCl}_2$  e ( $\bullet$ )  $\text{CuCl}_2$  em PDMS/PyCl1 aplicando a equação (12).

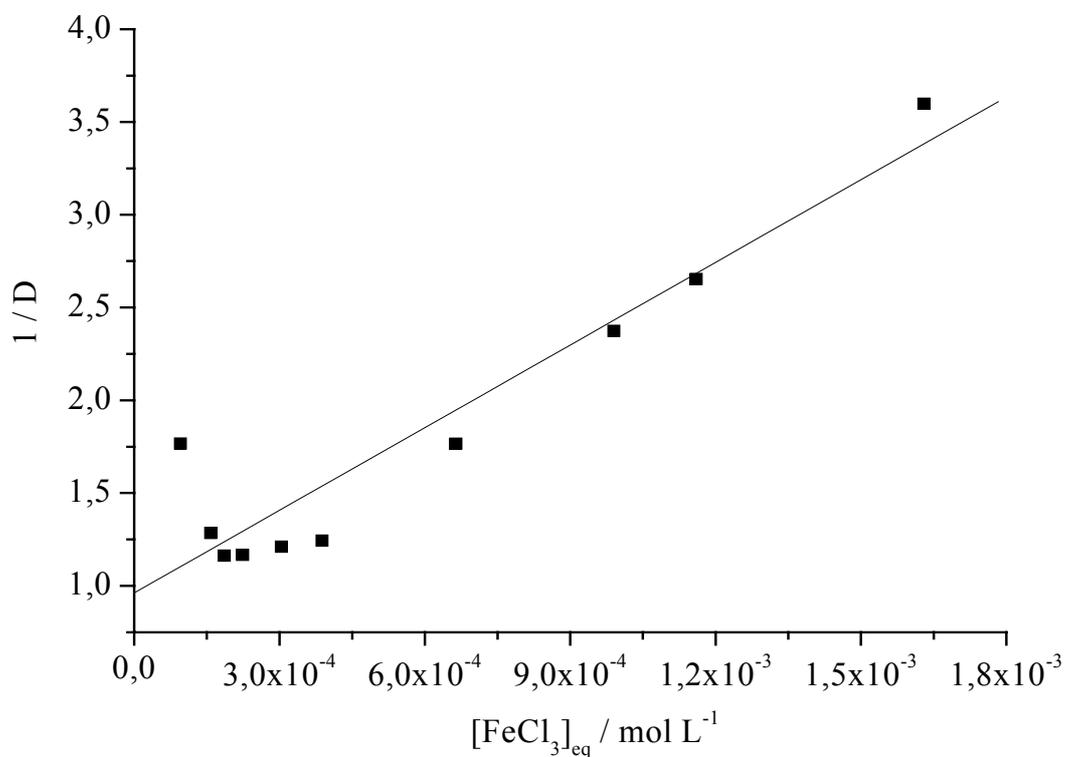


Figura 33. Forma linearizada da isoterma de adsorção de FeCl<sub>3</sub> em PDMS/PyCl1 aplicando a equação (12).

Tabela 5. Capacidade de adsorção do material PDMS/PyCl1 e o logaritmo das constantes de equilíbrio de adsorção. Os valores em parênteses são os valores de desvio padrão.

Sal	$t_Q, 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$	$\log \beta_1$	r
CoCl <sub>2</sub>	0,29 (0.01)	3,5 (0,3)	0,99
CuCl <sub>2</sub>	0,310 (0.004)	3,8 (0,3)	0,999
FeCl <sub>3</sub>	0,67 (0.08)	3,2 (0,4)	0,94

Analisando os resultados obtidos, é possível observar que a equação de Langmuir na sua forma linearizada permite simular com uma precisão adequada os dados experimentais para a adsorção de  $\text{CoCl}_2$  e  $\text{CuCl}_2$ . Contudo, a simulação não reproduz adequadamente os dados experimentais para a adsorção do  $\text{FeCl}_3$ , ou seja, a adsorção não ocorre de forma ideal como descrito por Langmuir.

Uma estimativa mais adequada das constantes de equilíbrio foi obtida usando o critério de minimização (13) pelo programa CLINP 2.1.<sup>70,71</sup> Este programa faz uma avaliação estatística dos dados minimizando a diferença entre os dados experimentais e calculados, usando o critério de mínimos quadrados e validação cruzada de dados, entre outros. Com esta simulação foi possível calcular o logaritmo das constantes de equilíbrio para sistemas de adsorção.

Tratando os dados da isoterma de adsorção do  $\text{CoCl}_2$ , uma simulação adequada dos pontos experimentais da isoterma foi obtida assumindo a condição de que  $\sigma_r \leq 0,05$  (5%), e o  $\log \beta_1 = 3,48$  (0,03). A Figura 33 apresenta a simulação feita pelo modelo para os dados do  $\text{CoCl}_2$ . Uma simulação adequada para a isoterma de adsorção do  $\text{CuCl}_2$  é obtida assumindo que  $\sigma_r \leq 0,02$  (2%) e o valor de  $\log \beta_1 = 3,98$  (0,01), também apresentada na Figura 33.

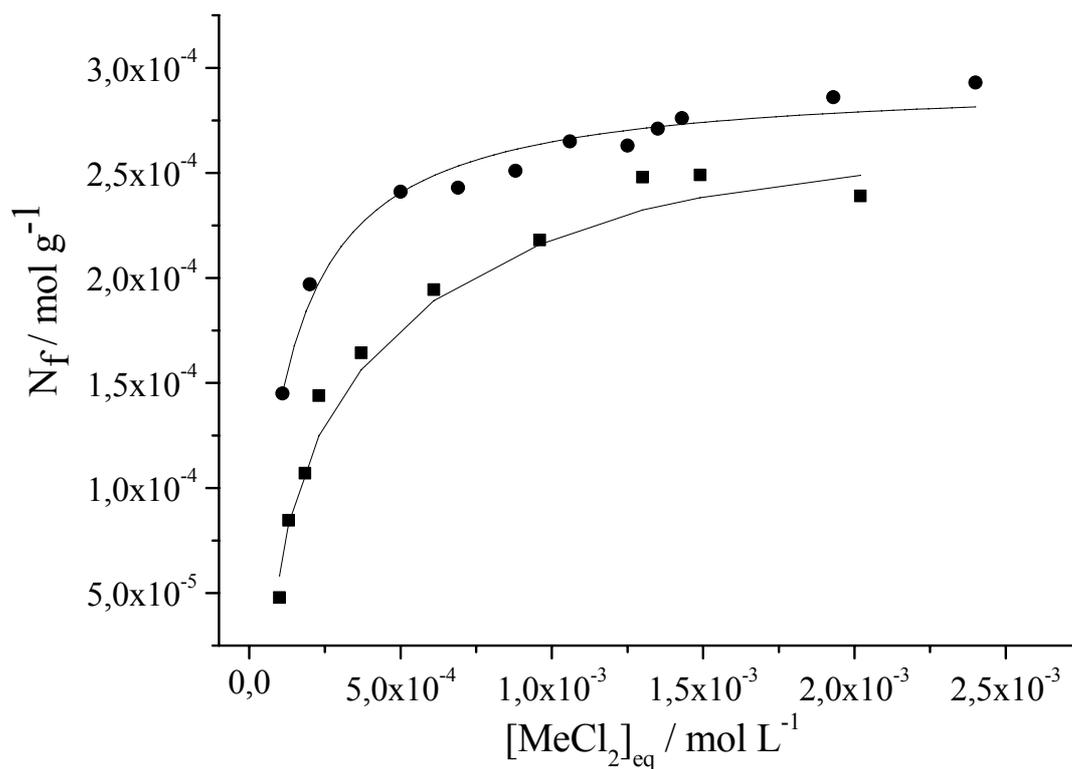
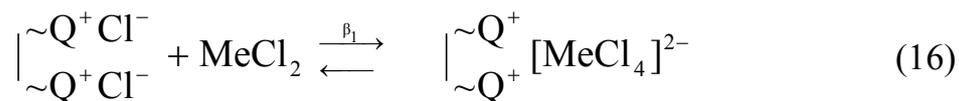


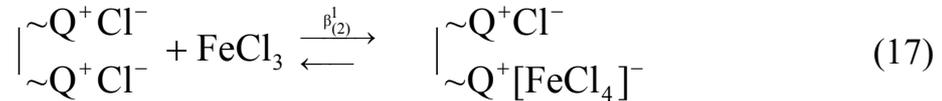
Figura 34. Isotherma de adsorção de (■) CoCl<sub>2</sub> usando t<sub>Q</sub> = 0.29 mmol g<sup>-1</sup> e (●) CuCl<sub>2</sub> usando t<sub>Q</sub> = 0.31 mmol g<sup>-1</sup>. Os pontos são dados experimentais e linha é a simulação calculada com CLINP 2.1.

Interessante verificar que os valores de log β<sub>1</sub> encontrados por diferentes métodos de cálculo coincidem dentro de seus limites de erro.

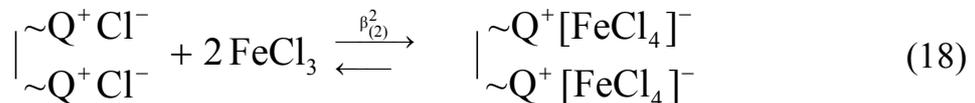
A adsorção de Co<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> sobre o PDMS/PyCl11, pode ser representada como:



O modelo de Langmuir para adsorção não conseguiu descrever adequadamente a adsorção do  $\text{FeCl}_3$  e deve ser mudado para um modelo mais adequado. O modelo de centros fixos bidentados foi usado nesta parte do trabalho. De acordo com este, a superfície do adsorvente é considerada como um arranjo de centros ligantes bidentados,  $\begin{bmatrix} \sim\text{Q}^+\text{Cl}^- \\ \sim\text{Q}^+\text{Cl}^- \end{bmatrix}$ , onde  $\sim\text{Q}^+$  representa o íon piridínio ligado ao material.<sup>19</sup> O processo de adsorção do  $\text{FeCl}_3$  pode ser representado pelas seguintes reações:



e



onde  $\beta_2^i$  são as constantes de equilíbrio para cada etapa de adsorção, o subscrito (2) corresponde ao número de grupos funcionais  $\sim\text{Q}^+$  incluído em um centro de adsorção.

Considerando os dados obtidos aplicando a equação linearizada de Langmuir, que não descrevem adequadamente o processo de adsorção para o  $\text{Fe}^{3+}$  e os valores de adsorção obtidos experimentalmente, foram analisados os possíveis valores de capacidade de adsorção ( $t_Q$ ) e para cada valor, os parâmetros  $\log \beta_2^1$  e  $\log \beta_2^2$  foram calculados usando o critério de minimização

(13). Foram associados pesos estatísticos  $w_k$ , a estimativa  $\sigma_r = 0,05$  (5%). A Tabela 6 apresenta os resultados destes cálculos.

Tabela 6. Influência de  $t_Q$  na estimativa das constantes de equilíbrio.

$t_Q, 10^{-3} \text{ mmol g}^{-1}$	$\log \beta_2^1$	$\log \beta_2^2$	$\chi_{\text{exp}}^2$
0,39	*	7,30 (0,04)	13,75
0,41	*	7,25 (0,02)	5,86
0,43	*	7,21 (0,01)	1,89
0,45	2,18 (0,47)	7,17 (0,01)	1,07
0,47	2,69 (0,18)	7,12 (0,02)	1,80
0,49	2,90 (0,15)	7,06 (0,02)	3,48
0,51	3,02 (0,4)	7,01 (0,03)	5,82
0,53	3,10 (0,13)	6,96 (0,04)	8,59
0,55	3,16 (0,13)	6,91 (0,04)	11,62
0,57	3,20 (0,13)	6,86 (0,05)	14,74

\*O valor de  $\log \beta_2^1$  é indeterminado porque o produto da reação (17) não é formado.

O valor de  $t_Q = 0,45 \text{ mmol g}^{-1}$  apresenta o menor valor de  $\chi_{\text{exp}}^2$ . Figura 34 apresenta a simulação para a isoterma de adsorção do  $\text{FeCl}_3$  pelo modelo com  $t_Q$  para o menor  $\chi_{\text{exp}}^2$ .

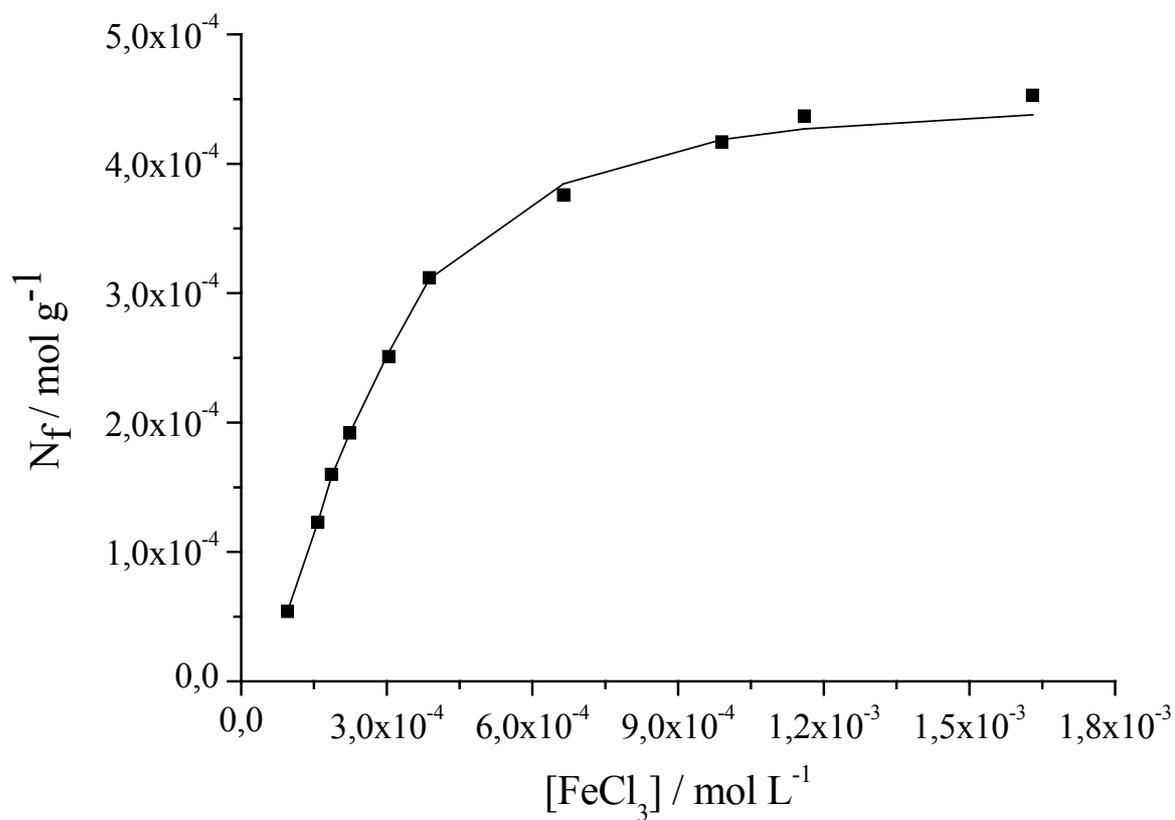


Figura 35. Isotherma de adsorção do FeCl<sub>3</sub> usando  $t_Q = 0.45 \text{ mmol g}^{-1}$ . Os pontos são dados experimentais e linha é a simulação calculada com CLINP 2.1.

O modelo de centro de adsorção bidentado permite verificar o efeito cooperativo na adsorção do FeCl<sub>3</sub>. A cooperatividade positiva ocorre quando a afinidade do centro de adsorção pela espécie a ser adsorvida é maior quando outra já está adsorvida. Pode ocorrer o contrário, a ocupação prévia pode dificultar a adsorção de outra espécie, ocorrendo assim, uma cooperatividade negativa.<sup>72,73</sup> Neste caso, este efeito aparece devido à grande afinidade do centro  $\begin{matrix} \sim Q^+ Cl^- \\ \sim Q^+ FeCl_4^- \end{matrix}$  com a espécie FeCl<sub>3</sub> quando comparado com a afinidade de

um centro não-ocupado  $\begin{matrix} \sim Q^+ Cl^- \\ \sim Q^+ Cl^- \end{matrix}$ . Isto fica evidente quando comparamos as constantes de equilíbrio das reações (17) e (18):

$$\log K_2^1 = \log \beta_2^1 = 2,69$$

$$\log K_2^2 = \log \beta_2^2 - \log \beta_2^1 = 7,12 - 2,69 = 4,43$$

Este efeito cooperativo foi caracterizado anteriormente em sistema de adsorção similar, com o íon piridínio disperso sobre sílica.<sup>19</sup>

#### 4.9.2. Rede polimérica modificada com etilenodiamina

A mesma análise de dados aplicada para o cálculo das constantes de equilíbrio de adsorção descrita para o material PDMS/PyCl1, foi usada para o PDMS/en2.

A Figura 35, 36 e 37 apresentam a linearização dos dados das isotermas (12) para  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e  $Ni^{2+}$ , respectivamente. Os resultados obtidos são sumarizados na Tabela 7.

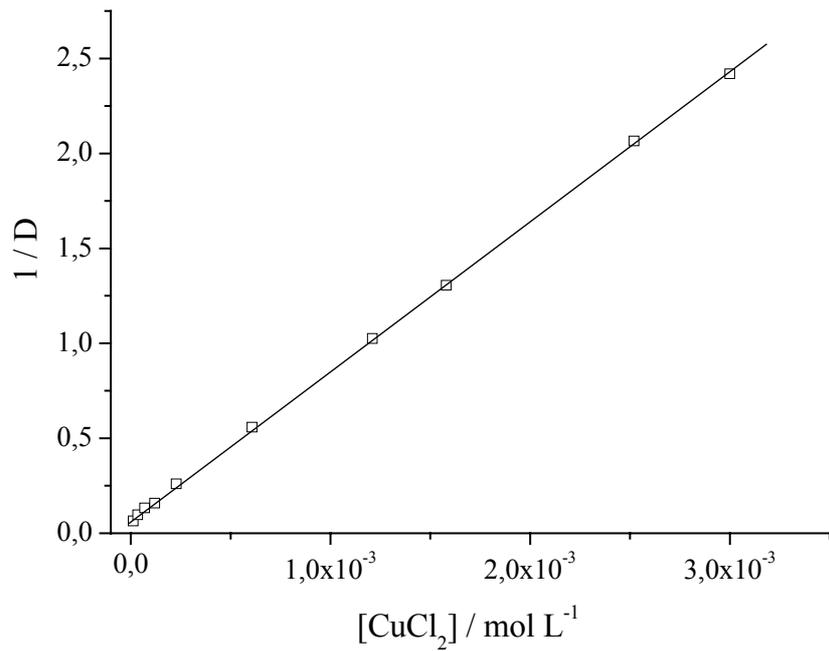


Figura 36. Forma linearizada da isoterma de adsorção de CuCl<sub>2</sub> em PDMS/en2 aplicando a equação (12).

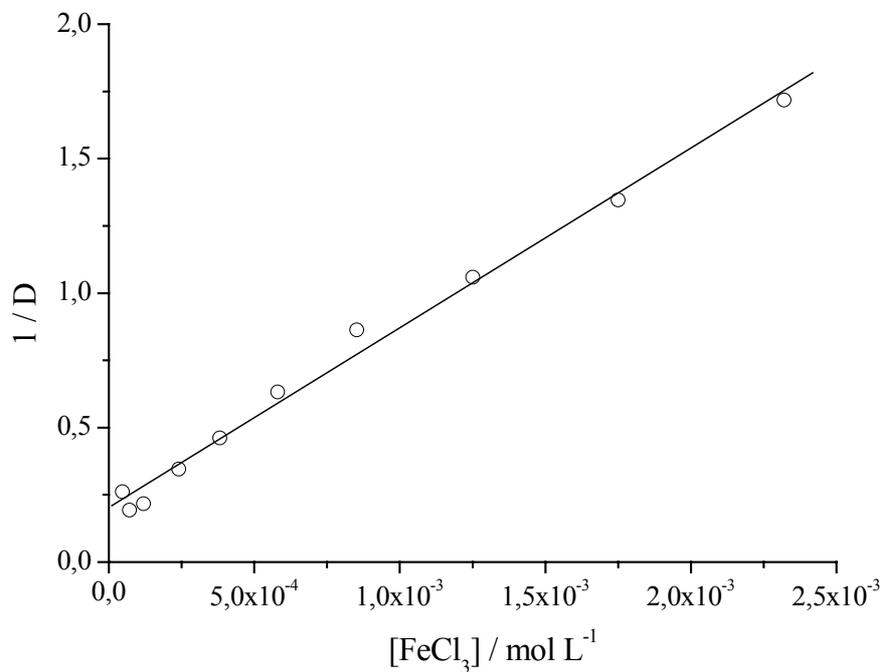


Figura 37. Forma linearizada da isoterma de adsorção de FeCl<sub>3</sub> em PDMS/en2 aplicando a equação (12).

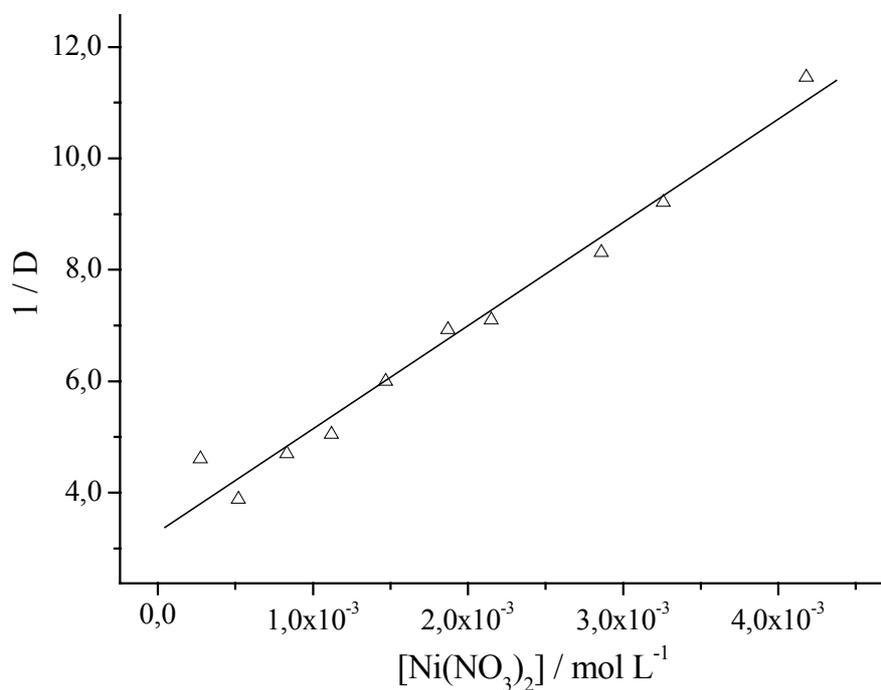


Figura 38. Forma linearizada da isoterma de adsorção de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em PDMS/en2 aplicando a equação (12).

Tabela 7. Capacidade de adsorção do material PDMS/en2 e o logaritmo das constantes de equilíbrio de adsorção calculados pela linearização da equação de Langmuir (12). Os valores em parênteses são os valores de desvio padrão.

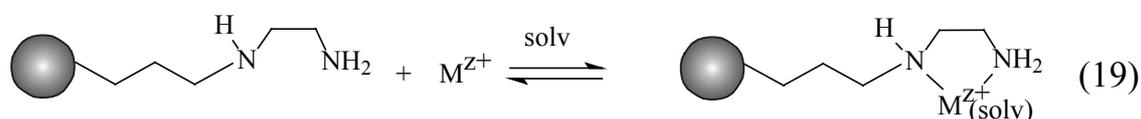
Sal	$t_Q, 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$	$\log \beta_1$	r
CuCl <sub>2</sub>	1,27 (0,001)	4,07 (0,05)	0,9999
FeCl <sub>3</sub>	1,45 (0,04)	3,5 (0,3)	0,996
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,54 (0,02)	2,8 (0,3)	0,988

Apesar das isotermas poderem ser descritas pelo modelo de Langmuir, outra ferramenta foi usada para corroborar valores encontrados através da linearização da equação de Langmuir. Da mesma forma como descrito para o material PDMS/PyC11, foi usado o CLINP 2.1 para estes cálculos. Os resultados são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Capacidade de adsorção do material PDMS/en2 e o logaritmo das constantes de equilíbrio de adsorção calculados pelo CLINP 2.1. Os valores em parênteses são os valores de desvio padrão.

Sal	$t_Q, 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$	$\log \beta_1$	$\chi_{\text{exp}}^2$
CuCl <sub>2</sub>	1,28 (0,01)	3,97 (0,05)	1,97
FeCl <sub>3</sub>	1,52 (0,04)	3,52 (0,02)	1,72
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,57 (0,03)	2,7 (0,02)	11

Neste caso, analisando os resultados obtidos, é possível inferir que a adsorção dos três íons metálicos estudados no material PDMS/en2 pode ser descrita adequadamente pelo modelo de Langmuir, como representado de forma geral na equação (19) abaixo.



A simulação dos dados obtidos usando a equação de Langmuir para as três isotermas é apresentada na Figura 38.

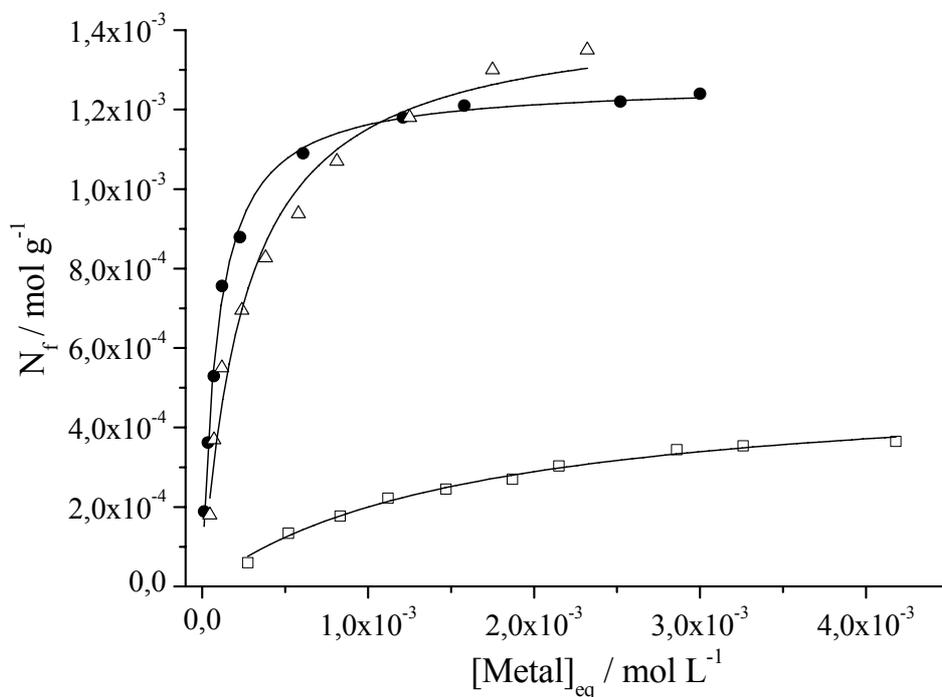


Figura 39. Isotherma de adsorção de (●)  $\text{CuCl}_2$ , ( $\Delta$ )  $\text{FeCl}_3$  e ( $\square$ )  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Linha mostra a simulação dos dados calculada pela equação de Langmuir.

Neste caso, os valores encontrados pelos dois métodos foram muito próximos, sugerindo fortemente que a adsorção dos metais ocorre pela coordenação de um metal e um centro adsorvedor, em que o grupo funcional etilenodiamina atua como ligante bidentado.

## 5. Conclusões

Dois novos materiais adsorvedores de íons metálicos foram preparados, combinando-se o poli(dimetilsiloxano) com os grupos funcionais íon piridínio ou etilenodiamina. A estrutura dos materiais foi caracterizada principalmente por IV e RMN de  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$ , mostrando que estes são formados por redes poliméricas constituídas de segmentos lineares de PDMS reticulados por nós de silsesquioxano. Pela análise de TGA e DSC pode-se verificar que os materiais apresentaram boa estabilidade térmica e também apresentaram propriedades elastoméricas, com uma  $T_g$  muito próxima à do PDMS. As redes poliméricas formadas apresentaram alta densidade de reticulação.

O PDMS/PyCl1 apresentou uma boa capacidade de adsorção retirando os cloretos de  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  de uma solução etanólica, em uma quantidade similar à descrita em outros estudos com este mesmo grupo funcional suportado em outras matrizes. Os haletos metálicos estudados foram adsorvidos pela rede polimérica organofuncionalizada na forma de complexos aniônicos  $\text{FeCl}_4^-$ ,  $\text{CuCl}_4^{2-}$  e  $\text{CoCl}_4^{2-}$ . Os resultados sugerem que os ânions complexos formados na superfície têm uma simetria tetraédrica ou tetraédrica distorcida. Para o  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{CoCl}_2$  a adsorção ao material ocorreu pela interação de apenas um centro ligante. No caso do  $\text{Fe}^{3+}$  a adsorção ocorreu pela interação de dois centros ligantes próximos, gerando um efeito cooperativo.

O material PDMS/en2 apresentou uma elevada capacidade de adsorção retirando os cloretos de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  de uma solução etanólica. Para o  $\text{Ni}^{2+}$  a capacidade de adsorção apresentou um valor consideravelmente menor. Os valores de adsorção obtidos neste trabalho são superiores aos encontrados na literatura para adsorção em meio etanólico. Os resultados de espectro

eletrônico para este material com os íons metálicos na superfície sugerem que ocorre a formação de um complexo bidentado com os metais estudados. Por ambos os métodos utilizados para os cálculos da constante de equilíbrio da adsorção para o material PDMS/en2, os resultados sugerem fortemente que ocorre a ligação de um íon metálico com um grupo funcional, ou seja, os dois nitrogênios da etilenodiamina coordenam com o metal.

Os materiais se mostram promissores para aplicação em pré-concentração de íons metálicos presentes em uma solução etanólica e provavelmente em muitos solventes orgânicos, devido à hidrofobicidade da cadeia de PDMS. Um avanço deste trabalho do ponto de vista tecnológico reside na possibilidade de preparação de filmes sobre diversas superfícies.

## 6. Bibliografia

1. Hardman, B.; Torlkelson, A. *Encyclopedia of Polymer Science and Engeneering*, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1989.
2. Mark, J. E. *Silicon Based Polymer Science, A Comprehensive Resource*, Adv. Chem. Ser., 224, Am. Chem. Soc., Washington, DC, **1990**.
3. Mark, J. E.; *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 946.
4. Dvornic, P. R.; Lenz, R. W. *High Temperature Siloxane Elastomes*, CIP, New York, cap. 2, **1990**.
5. Thomas, T. H.; Kendrick, T. C.; *J. Polym. Sci.*, **1969**, *7*, 537.
6. Dvornic, P. R., Lenz, R. W.; *Polymer*, **1983**, *24*, 763.
7. Patwardhan, S. V.; Taori, V. P.; Hassan, M.; Agashe, N. R.; Franklin, J. E.; Beaucage, G.; Mark, J. E.; Clarson, S. J.; *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 167.
8. Jose, N. M.; Prado, L. A. S. A.; Schiavon, M. A.; Redondo, S. U.; Yoshida, I. V. P.; *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2007**, *45*, 299.
9. Silva, V. P.; Gonçalves, M. C.; Yoshida, I.V.P.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *101*, 290.
10. Liang L.; Dickson J. M.; Jiang J.; Brook M. A.; *J. Membr. Sci.* **2004**, *231*, 71.
11. Gotardo, M. C. A. F.; Guedes, A. A.; Schiavon, M. A.; José, N. M.; Yoshida, I. V. P.; Assis, M. D.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *229*, 137.
12. Guedes, A.A.; Mac Leod, T. C. O.; Gotardo, M. C. A. F.; Schiavon, M. A.; Yoshida, I. V. P.; Ciuffi, K. J.; Assis, M. D.; *Appl. Catal. A* **2005**, *296*, 120.

13. Mizutani F.; Sawaguchi T.; Sato Y.; Yabuki S.; Iijima S.; *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 5738.
14. Iamamoto, M. S.; Gushikem, Y.; *Analyst* **1989**, *114*, 983.
15. Iamamoto, M. S.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, *134*, 275.
16. Alfaya, R. V. S.; Fujiwara S. T.; Gushikem, Y.; Kholin, Y. V.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *269*, 32.
17. Fujiwara, S. T.; Gushikem, Y.; Alfaya, R. V. S.; *Colloids Surf. A* **2001**, *178*, 135.
18. Alfaya, R. V. S.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *213*, 438.
19. Lucho, A. M. S, Panteleimonov, A. V., Kholin, Y. V., Gushikem, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *310*, 47.
20. Magosso, H. A.; Panteleimonov, A.V.; Kholin, Y.V.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *303*, 18.
21. Gushikem, Y.; Moreira, W. C.; *Colloids Surf.* **1987**, *A 25*, 155.
22. Auler, L. M. L. A.; Silva, C. R.; Collins, K. E.; Collins, C. H.; *J. Chromatogr. A* **2005**, *1073*, 147.
23. Lucho, A. M. S.; Pissetti, F. L.; Gushikem, Y.; *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *275*, 251.
24. Fujiwara, S. T.; Pessôa, C. A.; Gushikem, Y.; *Anal. Lett.*, **2002**, *35*, 1117.
25. Alfaya, R. V. S.; Alfaya, A. A. S.; Gushikem, Y.; Rath, S.; Reyes, F. G. R. *Anal. Lett.* **2000**, *33*, 2959.
26. Alfaya, R. V. S.; Gushikem, Y.; Alfaya, A. A. S.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11*, 281.
27. Baba, Y., Ohe, K., Kawasaki, Y., Kolev, S. D. *Reactive & Functional Polymers* **2006**, *66*, 1158.
28. Fonseca, M. G.; Airoidi, C.; *Mater. Res. Bull.* **2001**, *36*, 277.

29. Cestari, A. R., Vieira, E. F. S., Nascimento, A. J. P., de Oliveira, F. J. R., Bruns, R. E., Airoidi, C. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *241*, 45.
30. Zaggout, F. R.; El-Nahhal, I. M.; El-Ashgar, N. M.; *Anal. Lett.* **2001**, *34*, 247.
31. Nastasovć A.; Jovanović S.; Đorđević, D.; Onjia, A.; Jakovljević, D.; Novaković, T.; *Reac. Funct. Polym.* **2004**, *58*, 139.
32. Burleigh, M. C.; Hagaman, E. W. S. D.; Lin, J. S.; *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2537.
33. Wu, G., Wang, Z., Wang, J., He, C. *Anal. Chim. Acta* **2007**, *582*, 304.
34. Lazarin, A. M., Landers, R., Kholin, Y. V., Gushikem, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *254*, 31.
35. [www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br), norm N<sup>o</sup> 36, 2005, acessado em 2 de maio de 2007.
36. Gushikem, Y.; Alfaya, R. V. S.; Alfaya, A. A. S.; 1998, Braz. Pat., INPI 9803053-1
37. Spinner, E.; *Aust. J. Chem.* **1967**, *20*, 1805.
38. Prado, L. A. S. A.; Radovanovic, E.; Pastore, H. O.; Yoshida, I. V. P.; Torriani, I. L.; *J. Pol. Sci. A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1580.
39. Smith, A. L. *Analyses of Silicones*, John Wiley & Sons, New York, 1<sup>a</sup> ed, vol 41, 1974.
40. Redondo, S. U. A.; Radovanovic, E.; Torriani, I. L.; Yoshida, I. V. P.; *Polymer* **2001**, *42*, 1319.
41. Błażejowski, J.; Krzymiński, K.; Storoniak, P.; Rak, J.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **2000**, *60*, 927.
42. Silvertin, R. M.; Bassler, G. C.; Morrel, T. C. *Spectrometric Identification of Organic Compounds*; Wiley/Interscience: London, 1991.

43. Ma, Z.; Guan, Y.; Liu, H.; *J. Polym. Sci. A* **2005**, *43*, 3433.
44. Camino, G., Lomakin, S. M., Lazzari, M. *Polymer* **2001**, *42*, 2395.
45. Clarson, S. J., Semlyen, J. A. *Siloxane Polymers*, PRT Prentice Hall, New Jersey, 1993.
46. José, N. M.; Prado, L. A. S. A.; Yoshida, I. V. P.; *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **2004**, *42*, 4281.
47. González-Campo, A.; Boury, B.; Teixidor, F.; Núnñez, R.; *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4344.
48. Caravajal, G. S.; Leyden, D. E.; Quinting, G. R.; Maciel, G. E.; *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 1776.
49. Leyden, D.E.; Kendall D.S.; Waddell, T.G.; *Anal. Chim. Acta* **1981**, *126*, 207.
50. El-Ashgar N. M.; El-Nahhal, I. M.; Chehimi, M. M.; Babonneau F.; Livage J.; *Reac. Funct. Polym.* **2005**, *63*, 199.
51. Berriot, J.; Lequeux, F.; Montes, H.; Pernot, H. *Polymer*, **2002**, *43*, 6131.
52. Menge H., Hotopf, S., Pönitzsch, S., Richter, S., Arndt, K. F., Schneider, H., Heuert, U., *Polymer* **1999**, *40*, 5303.
53. Favre, E.; *Eur. Polym. J.* **1996**, *43*, 1183.
54. Yerrick, K. B. Beck, H. N. *Rubber Chemistry and Technology*, **1964**, *37*, 261.
55. Hauser, R. L.; Walker, C. A.; Killbourne, F. L. *Industrial and Engineering Chemistry*, **1956**, *48*, 1202.
56. Nakashiro, K.; Ono, Y.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 9.
57. El-Malki, E.; Werst, D.; Doan, P. E.; Sachtler, W. M. H.; *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5924.

58. Xavier, K. O.; Chacko, J.; Yusuff K. K. M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *178*, 275.
59. Bordiga, S.; Buzzoni, R.; Geobaldo, F.; Lamberti, C.; Giamello, E.; Zecchina, A.; Leofanti, G.; Petrini, G.; Tozzola, G.; Vlaic, G.; *J. Catal.* **1996**, *58*, 486.
60. A. B. P. Lever; *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Elsevier Sci. Publ. B.V., N.Y., 1984 (2<sup>nd</sup> Edition), p. 250.
61. Bird, B. D.; Day, P.; *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 392.
62. Gushikem, Y.; *Quim. Nova* **1991**, *14*, 175.
63. Lazarin, A. M., Landers, R., Kholin, Y. V., Gushikem, Y. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *254*, 31.
64. Burggraf, L. W., Kendall, D. S., Leyden, D. E., Pern, F. J. *Anal. Chim. Acta* **1981**, *129*, 19.
65. Pinnavaia, T. J., Lee, J. G., Abedeni, M, *Silylated Surfaces*, Gordon and Breach, New York, 1980.
66. Langmuir, I.; *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, *40*, 1361.
67. Adamson, A. W.; *Physical Chemistry of Surfaces*, fifth ed., Wiley Interscience, New York, 1990.
68. Havel, J.; Meloun, M.; *Talanta* **1986**, *33*, 435.
69. Lazarin, A. M., Borgo, C. A., Gushikem, Y., Kholin, Y. V., *Anal. Chim. Acta* **2003**, *477*, 305.
70. Kholin, Y.; *Quantitative Physicochemical Analysis of Complexation in Solutions and on Surface of Complexing Silicas: Meaningful Models, Mathematical Methods and their Applications*, Folio, Kharkov, 2000. [in Russian]

71. Merny, S. A.; Konyaev, D. S.; Kholin, Y. V.; *Kharkov University Bulletin, Chemistry Series* **1998**, 420, 112.
72. Braibanti, A.; Fisticaro, E.; Compari, C.; Ghiozzi, A., Rao, R. S.; Rao, G. N. *React. & Funct. Polym.* **1998**, 37, 245.
73. Kudryactsev G. V., Miltchenko, D. V., Yagov, V. V., Lopatkin, A. A. *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, 140, 114.