



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE OLIGÔMERO POLIÉDRICO DE
SILSESQUIOXANO FUNCIONALIZADO COM ADENINA E TIMINA E SUA
APLICAÇÃO EM ADSORÇÃO.**

RAFAEL OLIVEIRA SILVA

Ilha Solteira-SP

Fevereiro/2018



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA

PPGCM- PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE OLIGÔMERO POLIÉDRICO DE
SILSESQUIOXANO FUNCIONALIZADO COM ADENINA E TIMINA E SUA
APLICAÇÃO EM ADSORÇÃO.**

RAFAEL OLIVEIRA SILVA

Orientador: Prof. Dr. Newton Luiz Dias Filho

Defesa apresentada à Faculdade de Engenharia do
Campus de Ilha Solteira - UNESP como parte dos
requisitos para obtenção de título de Mestre em Ciência
dos Materiais.

Área de concentração: **Química dos Materiais**

Ilha Solteira-SP

Fevereiro/2018

FICHA CATALOGRÁFICA

Desenvolvido pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação

Silva, Rafael Oliveira.

S586s Síntese e caracterização de oligômero poliédrico de silsesquioxano funcionalizado com adenina e timina e sua aplicação em adsorção / Rafael Oliveira Silva. -- Ilha Solteira: [s.n.], 2018

120 f. : il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Engenharia, Ilha Solteira. Área de conhecimento: Química Dos Materiais, 2018

Orientador: Newton Luiz Dias Filho

Inclui bibliografia

1. Oligômero poliédrico de silsesquioxano. 2. Adenina. 3. Timina. 4. Organofuncionalização. 5. Adsorção.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Síntese e caracterização de oligômero poliédrico de silsesquioxano funcionalizado com adenina e timina e sua aplicação em adsorção

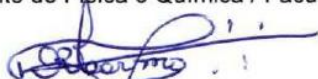
AUTOR: RAFAEL OLIVEIRA SILVA

ORIENTADOR: NEWTON LUIZ DIAS FILHO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em CIÊNCIA DOS MATERIAIS, área: QUÍMICA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. NEWTON LUIZ DIAS FILHO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. DEVANEY RIBEIRO DO CARMO
Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira



Prof. Dr. ANGELO RICARDO FAVARO PIPPI
Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação / Universidade do Sagrado Coração

Ilha Solteira, 20 de fevereiro de 2018

“Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por ser essencial em minha vida, autor do meu destino, meu guia, socorro presente na hora de angústia, ao meu pai Cicero Florentino da Silva, minha mãe Marineis Sabino de Oliveira Silva aos meus irmãos Fabiana e Rogério e aos meus avós paternos Maria Rosa e José Florentino e maternos Maria Ivani e Guilherme Sabino (In Memoriam), pela existência de meus pais, pois sem eles este trabalho e muitos dos meus sonhos não se realizariam.”

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me manter firme apesar das dificuldades e ter me dado essa graça de mais uma conquista;

À minha família pelo apoio e incentivo;

Ao professor Dr. Newton Luiz Dias Filho, pela orientação, estando sempre presente nos momentos em que precisei de sua ajuda, obtendo seu estímulo e dedicação durante a realização deste trabalho;

À UNESP, e a Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS), e o Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais pela oportunidade;

À todos os professores do mestrado que tive a oportunidade de assistir suas aulas e com isso adquirir mais conhecimentos e aprendizados;

À todos os amigos do Laboratório de Nanocompósitos: Thaís Almeida, Ana Paula Nakamura, Eduardo Vieira, Isaac Soares, pela amizade e oportunidade de convivência todos esses anos e ótimo ambiente de trabalho;

Aos amigos das repúblicas por onde estive, em Ilha Solteira, ao longo dessa jornada: João Silva, Fabricio Tanaka, Luís Henrique, Eduardo Vieira, Isaac Vaz, Moisés Neto, Guilherme Avino, Bruno Henrique, Leonardo Carvalho e Alex, agradeço a amizade que cultivamos.

À todos colegas do curso de Pós-Graduação em ciência dos Materiais pela amizade e bons momentos vividos;

À todos amigos de Limeira do Oeste-MG, em especial ao Leandro de Souza Carvalho, Welington Ferreira (Leton), Rudiery Almeida e Bruno Brentan, pela amizade e incentivo aos meus estudos;

Aos funcionários e professores do departamento de física e química do programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais.

À Capes pela bolsa concedida.

“Não importa quanto a vida possa ser ruim, sempre existe algo que você pode fazer, e triunfar. Enquanto há vida, há esperança.”

Stephen Hawking

RESUMO

Neste trabalho, primeiramente preparou-se o octa(3-cloropropil)silsesquioxano (POSS-PrCl), por meio da condensação hidrolítica do 3-cloropropiltriétoxissilano. Na sequência, foram preparados dois materiais a partir da organofuncionalização do POSS-PrCl com os ligantes adenina (ADN) e a timina (T), resultando os materiais: octa(3-adeninapropil)silsesquioxano (POSS-ADN) e o octa(3-timinapropil)silsesquioxano (POSS-T). Em seguida estes materiais foram caracterizados por meio das técnicas de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR), Análise de Nitrogênio, Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{13}C e ^{29}Si , Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de Raios-X (EDX). A análise elementar de nitrogênio indicou um teor de funcionalização de 4,36 e 4,50 mmol g^{-1} para o POSS-ADN e o POSS-T, respectivamente. Estes materiais foram utilizados como adsorventes e aplicados na adsorção dos íons metálicos de Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em soluções etanólicas e aquosas, pelo método de “Batch” (batelada). O tempo de equilíbrio de adsorção para os dois adsorventes estudados em meio etanólico e aquoso foi de aproximadamente 15 min para o POSS-ADN e 20 min para o POSS-T para todos os metais analisados. Foi observado que as capacidades máximas de adsorção ($N_f^{\text{máx}}$) nos solventes estudados obedeceram a ordem etanólico > aquoso. Nos meios etanólico e aquoso a adsorção obedece a seguinte ordem: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} . As isotermas de adsorção foram ajustadas aos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich (D-R). Os modelos de Langmuir e Freundlich, foram os mais apropriados para descrever os dados de adsorção no POSS-T e POSS-ADN, respectivamente.

Palavras-chaves: Oligômero poliédrico de silsesquioxano. Adenina. Timina. Organofuncionalização. Adsorção.

ABSTRACT

In this work, first octa(3-chloropropyl)silsesquioxane (POSS-PrCl) was synthesized by hydrolytic condensation of the 3-chloropropyltriethoxysilane. In the following, two materials were prepared from the POSS-PrCl organofunctionalization with the ligands adenine (ADN) and thymine (T), resulting the materials octa(3-adeninepropyl)silsesquioxane (POSS-ADN) and octa(3-thyminepropyl) (POSS-T). Then the material was characterized by the techniques of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR), Nitrogen Analysis, ^{13}C and ^{29}Si Nuclear Magnetic Resonance (NMR), X-ray Diffraction (DRX), Electron Microscopy (SEM) and X-ray Dispersive Energy (EDX). The nitrogen elemental analysis indicated a degree of functionalization of 4.36 and 4.50 mmol g^{-1} for POSS-DNA and POSS-T, respectively. These adsorbents were applied to the adsorption of metal ions Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} in aqueous and ethanol solutions by the batch method. The adsorption equilibrium time for the two adsorbents studied in ethanolic and aqueous media was approximately 15 min for POSS-ADN and 20 min for POSS-T for all metals analyzed. It was observed that the maximum adsorption capacity (N_f^{max}) in the solvents studied obeyed the order ethanolic > aqueous. In the ethanolic and aqueous media the adsorption obeys the following order: Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} . The adsorption isotherms were fitted to Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Radushkevich (D-R). The Langmuir and Freundlich models were the most appropriate to describe the data of adsorption in POSS-T and POSS-DNA, respectively.

Keywords: Polyhedral Oligomer Silsesquioxane. Adenine. Thymine. Organofunctionalization. Adsorption.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Estruturas dos silsesquioxanos..... | 24 |
| Figura 2. Estratégias sintéticas para preparação do POSS-T ₈ | 26 |
| Figura 3. Preparação de POSS mediante condensação hidrolítica de organosilanos trifuncionalizados..... | 27 |
| Figura 4. Reações de modificação de grupos funcionais dos POSS. a) Adição de Michael b) Substituição nucleofílica de halogênio..... | 28 |
| Figura 5. Estrutura da adenina..... | 30 |
| Figura 6. Estrutura da timina..... | 31 |
| Figura 7. Formas tautoméricas da timina..... | 32 |
| Figura 8. Representação de algumas isotermas de adsorção..... | 41 |
| Figura 9. Condensação hidrolítica do 3-cloropropiltrietoxissilano..... | 55 |
| Figura 10. Representação esquemática da organofuncionalização do POSS-Cl. | 56 |
| Figura 11. Espectros de ressonância de ²⁹ Si e ¹³ C no estado sólido para o POSS-Cl..... | 59 |
| Figura 12. Espectros de ressonância de ²⁹ Si e ¹³ C no estado sólido para o POSS-ADN..... | 60 |
| Figura 13. Espectros de ressonância de ²⁹ Si e ¹³ C no estado sólido para o POSS-T..... | 61 |
| Figura 14. Espectros EDX do POSS-Cl (A), POSS-ADN (B) e POSS-T (C). | 63 |
| Figura 15. Estruturas adenina (A) e timina(B). | 64 |
| Figura 16. Espectro de FT-IR do (A) adenina, (B) timina, (C) POSS-Cl, (D) POSS-ADN e POSS-T (E)..... | 64 |
| Figura 17. Difratoograma de Raios-x do: (A) POSS-ADN (B) POSS-T e (C) POSS-Cl..... | 66 |
| Figura 18. Micrografias com aumento de 1.000 e 10.000 X para o (a) POSS-Cl, (b) POSS-ADN e (c) POSS-T..... | 67 |
| Figura 19. Efeito da massa de adsorvente na adsorção do Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ e Zn ²⁺ em etanol e água para o POSS-ADN, em tempo de contato de 2h, à temperatura de 25 °C..... | 68 |

| | |
|---|----|
| Figura 20. Efeito da massa de adsorvente na adsorção do Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em etanol e água para o POSS-T, em tempo de contato de 2h, à temperatura de 25 °C. | 69 |
| Figura 21. Adsorção dependente do pH (A) POSS-ADN e (B) POSS-T. | 70 |
| Figura 22. Efeito do tempo de contato na adsorção do Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em etanol e água para o POSS-ADN, em uma temperatura de 25 °C. | 71 |
| Figura 23. Efeito do tempo de contato na adsorção do Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em etanol e água para o POSS-T, em uma temperatura de 25 °C. | 71 |
| Figura 24. Isotermas de adsorção do Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em etanol e água para o POSS-ADN. | 73 |
| Figura 25. Isotermas de adsorção do Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em etanol e água para o POSS-T. | 74 |
| Figura 26. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl_2 sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir. | 89 |
| Figura 27. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl_2 sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich. | 89 |
| Figura 28. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl_2 sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin. | 90 |
| Figura 29. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl_2 sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R. | 90 |
| Figura 30. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl_2 sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir. | 91 |
| Figura 31. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl_2 sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich. | 91 |
| Figura 32. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl_2 sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin. | 92 |
| Figura 33. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl_2 sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R. | 92 |

| | |
|---|----|
| Figura 34. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl_2 sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir. | 93 |
| Figura 35. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl_2 sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich. | 93 |
| Figura 36. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl_2 sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin..... | 94 |
| Figura 37. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl_2 sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R. | 94 |
| Figura 38. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl_2 sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir. | 95 |
| Figura 39. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl_2 sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich. | 95 |
| Figura 40. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl_2 sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin..... | 96 |
| Figura 41. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl_2 sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R. | 96 |
| Figura 42. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl_2 sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir. | 97 |
| Figura 43. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl_2 sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich. | 97 |
| Figura 44. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl_2 sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin..... | 98 |
| Figura 45. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl_2 sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R. | 98 |
| Figura 46. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl_2 sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir. | 99 |
| Figura 47. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl_2 sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich. | 99 |

| | |
|--|-----|
| Figura 48. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl ₂ sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin..... | 100 |
| Figura 49. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl ₂ sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R..... | 100 |
| Figura 50. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl ₂ sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir. | 101 |
| Figura 51. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl ₂ sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich..... | 101 |
| Figura 52. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl ₂ sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin..... | 102 |
| Figura 53. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl ₂ sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R..... | 102 |
| Figura 54. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl ₂ sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir. | 103 |
| Figura 55. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl ₂ sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich..... | 103 |
| Figura 56. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl ₂ sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin..... | 104 |
| Figura 57. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl ₂ sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R..... | 104 |
| Figura 58. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl ₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir. | 105 |
| Figura 59. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl ₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich..... | 105 |
| Figura 60. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl ₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin..... | 106 |
| Figura 61. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl ₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R..... | 106 |

| | |
|---|-----|
| Figura 62. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl ₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir. | 107 |
| Figura 63. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl ₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich. | 107 |
| Figura 64. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl ₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin..... | 108 |
| Figura 65. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl ₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R. | 108 |
| Figura 66. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl ₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir. | 109 |
| Figura 67. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl ₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich. | 109 |
| Figura 68. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl ₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin..... | 110 |
| Figura 69. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl ₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R. | 110 |
| Figura 70. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl ₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir. | 111 |
| Figura 71. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl ₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich. | 111 |
| Figura 72. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl ₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin..... | 112 |
| Figura 73. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl ₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R. | 112 |
| Figura 74. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl ₂ sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir. | 113 |
| Figura 75. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl ₂ sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich. | 113 |

| | |
|---|-----|
| Figura 76. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl_2 sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin..... | 114 |
| Figura 77. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl_2 sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R. | 114 |
| Figura 78. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl_2 sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir. | 115 |
| Figura 79. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl_2 sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich. | 115 |
| Figura 80. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl_2 sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin..... | 116 |
| Figura 81. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl_2 sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R. | 116 |
| Figura 82. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl_2 sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir. | 117 |
| Figura 83. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl_2 sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich. | 117 |
| Figura 83. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl_2 sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin..... | 118 |
| Figura 83. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl_2 sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R. | 118 |
| Figura 83. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl_2 sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir. | 119 |
| Figura 83. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl_2 sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich. | 119 |
| Figura 83. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl_2 sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin..... | 120 |
| Figura 83. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl_2 sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R. | 120 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Resumo dos diferentes tipos de espécies silício-oxigênio discutidos e sua nomenclatura simplificada. | 25 |
| Tabela 2. Diferenciação entre o processo de fisissorção e quimissorção. | 39 |
| Tabela 3. Classificação das isotermas de adsorção e suas principais características. | 41 |
| Tabela 4. Fator de separação adimensional e tipo de isoterma..... | 43 |
| Tabela 5. Capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos sobre POSS-ADN, em meio etanólico e aquoso, com 100 mg de adsorvente a 25° C. | 74 |
| Tabela 6. Capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos sobre POSS-T, em meio etanólico e aquoso, com 100 mg de adsorvente a 25° C. | 75 |
| Tabela 7. Comparação da capacidade de adsorção do POSS-ADN e POSS-T em meio aquoso com outros adsorventes. | 76 |
| Tabela 8. Comparação da capacidade de adsorção do POSS-ADN e POSS-T em meio etanólico com outros adsorventes. | 76 |
| Tabela 9. Coeficiente de determinação (R^2) e parâmetros calculados para a adsorção de íons metálicos sobre o adsorvente POSS-ADN. Conforme os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R. | 78 |
| Tabela 10. Coeficiente de determinação (R^2) e parâmetros calculados para a adsorção de íons metálicos sobre o adsorvente POSS-T. Conforme os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R. | 79 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------------------------|--|
| POSS | Oligômeros poliédricos de silsesquioxano |
| POSS-ADN | Octa(3-adeninapropil)silsesquioxano |
| POSS-T | Octa(3-timinapropil)silsesquioxano |
| DNA | Ácido desoxirribonucleico |
| RNA | Ácido ribonucleico |
| Na | Sódio |
| Fe | Ferro |
| Zn | Zinco |
| Mn | Manganês |
| Cu | Cobre |
| PVC | Policloreto de vinila |
| Pb | Chumbo |
| Cd | Cádmio |
| Ni | Níquel |
| ²⁹Si | Silício 29 |
| ¹³C | Carbono 13 |
| POSS-Cl | Octa(3-cloropropil)silsesquioxano |
| NaH | Hidreto de sódio |
| DMF | N, N - Dimetilformamida |
| ADN | Adenina |
| T | Timina |
| RMN | Ressonância Magnética Nuclear |

| | |
|--|---|
| FT-IR | Espectroscopia de absorção na região do espectro infravermelho |
| EDX | Energia dispersiva de Raios-X |
| DRX | Difração de Raios-X |
| MEV | Microscopia eletrônica de varredura |
| KBr | Brometo de potássio |
| NaOH | Hidróxido de sódio |
| HNO₃ | Ácido nítrico |
| CPTES | 3-cloropropiltriétoxisilano |
| MetOH | Metanol |
| CuCl₂ .2H₂O | Cloreto de cobre dihidratado |
| NiCl₂.6H₂O | Cloreto de níquel hexahidrato |
| CdCl₂ | Cloreto de Cádmió |
| ZnCl₂ | Cloreto de Zinco |
| N_f | Número de mol de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (mmol/g) |
| N_e | Concentração do soluto na solução ao se estabelecer o equilíbrio de adsorção, ou seja, ao final do processo de adsorção efetuado pelo material organofuncionalizado (mmol/L). |

SUMÁRIO

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 21 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 23 |
| 2.1 | Silsesquioxanos | 23 |
| 2.1.1 | <i>Preparação de silsesquioxanos</i> | 26 |
| 2.1.2 | <i>Condensação hidrolítica</i> | 26 |
| 2.1.3 | <i>Modificação dos grupos funcionais</i> | 28 |
| 2.2 | Purinas e pirimidinas | 29 |
| 2.2.1 | <i>Adenina</i> | 30 |
| 2.2.2 | <i>Timina</i> | 31 |
| 2.3 | Metais Pesados | 32 |
| 2.3.1 | <i>Cobre</i> | 33 |
| 2.3.2 | <i>Cádmio</i> | 34 |
| 2.3.3 | <i>Zinco</i> | 35 |
| 2.3.4 | <i>Níquel</i> | 35 |
| 2.3.5 | <i>Contaminação das águas por metais</i> | 36 |
| 2.3.6 | <i>Contaminação do etanol combustível por metais</i> | 37 |
| 2.4 | Adsorção | 38 |
| 2.4.1 | <i>Isotermas de adsorção</i> | 40 |
| 2.4.2 | <i>Modelos de isotermas de adsorção</i> | 42 |
| 2.4.3 | <i>Modelo de Langmuir</i> | 42 |
| 2.4.4 | <i>Modelo de Freundlich</i> | 44 |
| 2.4.5 | <i>Modelo de Temkin</i> | 45 |
| 2.4.6 | <i>Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)</i> | 46 |
| 3 | OBJETIVOS | 47 |
| 4 | PARTE EXPERIMENTAL | 48 |
| 4.1 | <i>Reagentes e solventes</i> | 48 |
| 4.2 | <i>Síntese do POSS-Cl</i> | 49 |
| 4.3 | <i>Síntese do octa(3-adeninapropil)silsesquioxano</i> | 49 |
| 4.4 | <i>Síntese do octa(3-timinapropil)silsesquioxano</i> | 50 |
| 4.5 | Métodos de caracterização e técnicas utilizadas | 50 |
| 4.5.1 | <i>Análise de nitrogênio</i> | 51 |
| 4.5.2 | <i>Ressonância magnética nuclear (RMN)</i> | 51 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 4.5.3 | <i>Energia dispersiva de Raios-X (EDX)</i> | 51 |
| 4.5.4 | <i>Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)</i> | 51 |
| 4.5.5 | <i>Difração de Raios-X (DRX)</i> | 52 |
| 4.5.6 | <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> | 52 |
| 4.6 | <i>Adsorção</i> | 53 |
| 4.6.1 | <i>Determinação da quantidade de adsorvente</i> | 53 |
| 4.6.2 | <i>Efeito da variação do pH</i> | 53 |
| 4.6.3 | <i>Tempo de equilíbrio</i> | 54 |
| 4.6.4 | <i>Estudos de Concentrações</i> | 54 |
| 4.6.5 | <i>Investigação dos modelos de isoterma</i> | 54 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 55 |
| 5.1 | <i>Síntese do POSS-Cl</i> | 55 |
| 5.2 | <i>Síntese do POSS-ADN e POSS-T</i> | 56 |
| 5.3 | <i>Caracterização dos materiais POSS-ADN e POSS-T</i> | 57 |
| 5.3.1 | <i>Análise de nitrogênio</i> | 57 |
| 5.3.2 | <i>Ressonância magnética nuclear</i> | 58 |
| 5.3.3 | <i>Energia dispersiva de Raios-x (EDX)</i> | 62 |
| 5.3.4 | <i>Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)</i> | 63 |
| 5.3.5 | <i>Difração de Raios-X (DRX)</i> | 65 |
| 5.3.6 | <i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i> | 66 |
| 5.4 | <i>Estudos de adsorção sobre a superfície do POSS-ADN e POSS-T</i> | 68 |
| 5.4.1 | <i>Determinação da quantidade de adsorvente</i> | 68 |
| 5.4.2 | <i>Efeito da variação do pH</i> | 70 |
| 5.4.3 | <i>Tempo de equilíbrio</i> | 70 |
| 5.4.4 | <i>Estudos das concentrações</i> | 72 |
| 5.4.5 | <i>Investigação dos modelos de isoterma</i> | 77 |
| 6 | CONCLUSÕES | 81 |
| 7 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 82 |
| 8 | APÊNDICE A- GRÁFICOS DAS LINEARIZAÇÕES DOS MODELOS DE ISOTERMAS | 89 |

1 INTRODUÇÃO

A contaminação das águas e do álcool combustível por metais pesados tem recebido grande atenção nos últimos anos devido alguns fatores tais como: a alta toxicidade dos metais, bioacumulação nas cadeias alimentares e nenhuma degradação no meio ambiente^[1].

De toda a água disponível, 97% estão no oceano sob a forma de água salgada, imprópria para consumo, 2% está reservado nas geleiras e apenas 1% é água potável, presente em rios, lagos e águas subterrâneas^[2]. Entre as principais fontes de poluição dos recursos hídricos estão as indústrias de mineração, têxtil, galvanização, curtume de couro e adubos^[3]. Os metais pesados têm propriedades cancerígenas e causam várias doenças no sistema nervoso central, bem como várias outras doenças que são prejudiciais para a saúde^[4].

O Brasil tem sido considerado como o país que mais utiliza etanol como combustível (tecnologia verde), seguido por América do Norte, Ásia e Europa^[5]. O álcool combustível utilizado no Brasil é uma mistura de etanol com uma fração de 4,9% água, e é utilizada como combustível para motor automotivo. Uma das vantagens do etanol em comparação com a gasolina é que o etanol reduz a liberação de gases nocivos ao meio ambiente^[6].

As contaminações do etanol combustível por metais pesados são devido às diversas etapas de produção e armazenamento do etanol, portanto, a determinação destes contaminantes inorgânicos é de fundamental importância para a qualidade do etanol como combustível^[7].

Por conseguinte, a determinação de íons metálicos em etanol e água são necessárias para evitar potenciais efeitos nocivos à saúde, ao passo que a presença de metal em etanol combustível reduz a eficiência de reatores catalíticos utilizados em sistemas de exaustão de veículos.

Vários adsorventes tradicionais são utilizados para a adsorção de íons metálicos tais como: resinas quelantes, polímeros, nanoestrutura de carbono, materiais híbridos, carvão ativado, sílica e zeolitas naturais/quitosana^[8, 9]. Porém, recentemente oligômeros poliédricos de silsesquioxano organofuncionalizados são utilizados na adsorção de íons metálicos^[10].

Oligômeros poliédricos de silsesquioxano (POSS) são materiais inorgânicos/orgânicos que possuem estruturas em forma de gaiola fechada, alta simetria e tamanho nanométrico. POSS têm a fórmula geral $(\text{RSiO}_{1,5})_n$, em que n corresponde ao número de átomos de silício da molécula e R pode ser um grupo orgânico ligado covalentemente no átomo de silício ou o

átomo de hidrogênio^[11]. Os grupos orgânicos (R) ligados em cada vértice da estrutura de POSS exibem uma elevada reatividade, permitindo a funcionalização com outras moléculas orgânicas, alterando as propriedades e aplicações destes materiais sintetizados^[12].

Algumas moléculas orgânicas já foram utilizadas para organofuncionalizar os silsesquioxanos tais como: 2- amino- 1,3,4- triadiazol e 2,2-dipiridilamina^[13, 14]. No entanto, na literatura, estudos não reportam a utilização de adenina e timina para organofuncionalização de silsesquioxanos. Adenina e timina são componentes dos ácidos nucleicos e possui sítios potencialmente reativos para a complexação com íons metálicos^[15].

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

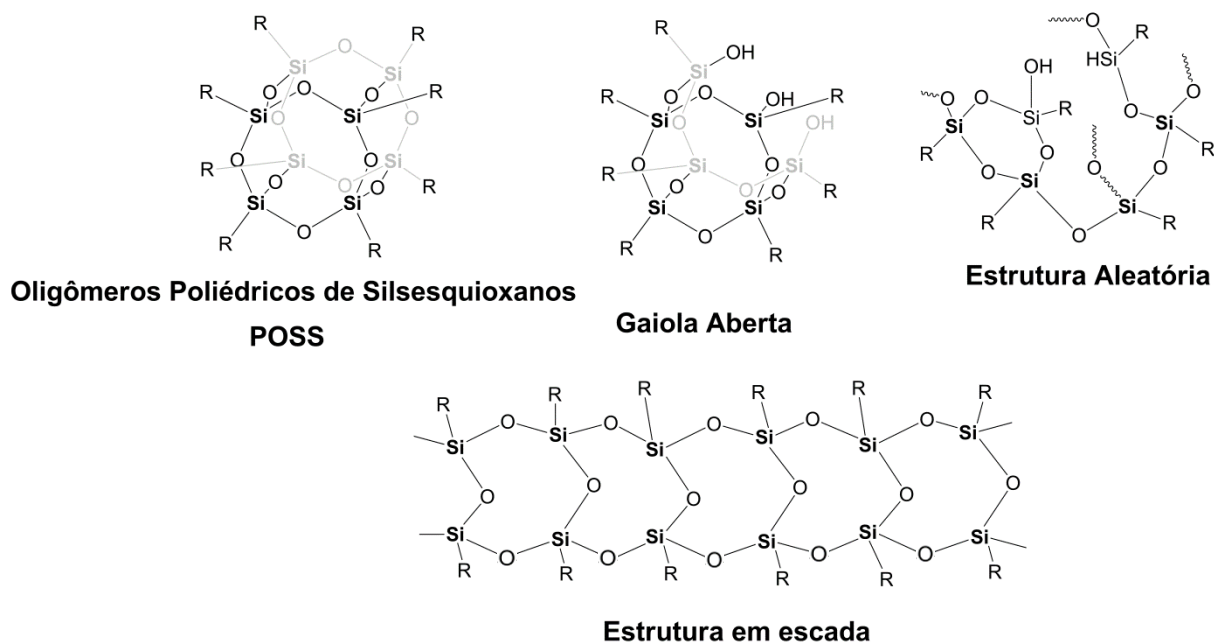
2.1 Silsesquioxanos

A classificação de silsesquioxanos é devido ao grupo de compostos de silício possuir fórmula geral empírica $(\text{RSiO}_{1,5})_n$, em que R pode ser um átomo de hidrogênio ou diferentes grupos orgânicos substituintes. O nome tem a sua origem no latim prefixo "sesqui", significando um e meio, o que representa o número de átomos de oxigênio ligados no átomo do silício por unidade molecular^[11].

Embora a fórmula química de construção da estrutura seja bastante simples, há uma grande variedade de estruturas de silsesquioxanos, que conduzem às mais variadas propriedades e, conseqüentemente, as moléculas possuem diferentes aplicações, isso para não mencionar a multiplicidade de substituintes orgânicos R que podem se ligar no átomo de silício, para conduzir a variações nas propriedades dos materiais finais^[16].

As quatro estruturas de silsesquioxanos mais comuns descritas na literatura^[11] são ilustradas na Figura 1, compostos de gaiola fechada conhecidos como oligômeros poliédricos de silsesquioxanos (POSS), estruturas de gaiola aberta, onde pelo menos um dos átomos de silício nos vértices são removidos, estruturas de escada em que duas cadeias são conectadas em intervalos regulares por ligações Si-O-Si, e estruturas aleatórias que não mostram qualquer organização regular. As variações se baseiam nos vários padrões de substituição do átomo de silício na unidade do precursor^[12].

Figura 1. Estruturas dos silsesquioxanos.



Fonte: Baney^[11] (Adaptado).

O silício nos silsesquioxanos possui quatro substituintes em um ambiente tetraédrico, três dos quais são átomos de oxigênio que atuam como unidades de ligação a outros átomos de silício. Do ponto de vista da dimensionalidade, um ou dois objetos tridimensionais podem ser formados por este tipo de ligações^[17].

A dimensão nanométrica das estruturas dos silsesquioxanos tem sido o grande foco nas pesquisas científicas realizadas recentemente devido à combinação com outras propriedades desta classe de composto, principalmente porque eles podem ser utilizados como matrizes para a formação de nanocompósitos^[18].

A grande vantagem das estruturas de silsesquioxanos é a diversidade de grupos funcionais que podem ser combinados em sua estrutura tridimensional. O núcleo rígido de silício e oxigênio proporciona ótimas propriedades térmicas e mecânicas, quando comparadas a compostos típicos de silício e oxigênio, enquanto que os grupos orgânicos funcionalizados podem atuar não só para melhorar o processamento dos materiais, mas também como elementos para ligação em uma matriz orgânica^[19].

As diferentes estruturas de silsesquioxanos são baseadas na conexão e na regularidade das unidades básicas ($\text{RSiO}_{1,5}$). Estruturas de gaiola são objetos unidimensionais discretas com

uma estrutura de núcleo simétrico, enquanto as estruturas aleatórias são tridimensionais sem qualquer ordem (Figura. 1). Em contraste, as estruturas de escada bidimensionais mostram um grau de ordem, que se baseia nos substituintes ligados a cada átomo de silício. Todas as estruturas de silsesquioxanos têm em comum o mesmo padrão de substituição em cada átomo de silício, ou seja, cada átomo de silício está ligado a três de oxigênio e um átomo de hidrogênio ou um substituinte orgânico^[17].

As estruturas que são formadas durante as sínteses dependem do tipo de precursores, a estequiometria dos reagentes na solução, e do método de preparação. Tal como foi confirmado por vários exemplos, pequenas diferenças podem levar à formação de variadas estruturas ou grandes quantidades indesejáveis de produtos secundários^[20, 21].

Para a notação abreviada de silicatos e silsesquioxanos utilizam-se letras para indicar o tipo de silício (T para silsesquioxano, Q para silicatos) e subscrito e sobrescrito para identificar o número e tipo de grupos funcionais, respectivamente. Estes estão resumidos na Tabela 1. Por exemplo, a molécula de POSS cúbico com a fórmula química $[\text{RSiO}_{1,5}]_8$ é escrito muitas vezes como R_8T_8 , em que R é o grupo orgânico. Isto indica que existem oito átomos de silício do tipo T conectados na estrutura e cadeias pendentes em cada vértice do átomo de silício^[17].

Tabela 1. Resumo dos diferentes tipos de espécies silício-oxigênio discutidos e sua nomenclatura simplificada.

| Espécies de silício | Fórmula geral | Valência | Nomenclatura |
|----------------------------|-----------------------|-----------------|---------------------|
| Siloxi | $[\text{RSiO}_{1/2}]$ | Mono | M |
| Siloxanos | $[\text{RSiO}_{2/2}]$ | Di | D |
| Silsesquioxanos | $[\text{RSiO}_{3/2}]$ | Tri | T |
| Silicatos | $[\text{RSiO}_{4/2}]$ | Quaternário | Q |

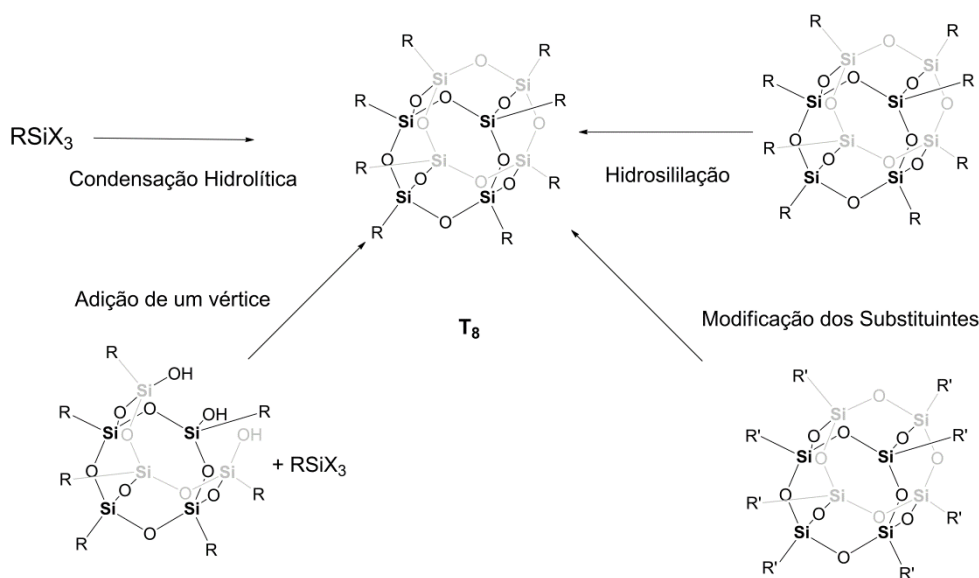
Fonte: Cordes^[17] (Adaptado).

Durante os estudos deste trabalho foram preparados oligômeros poliédricos de silsesquioxanos que possuem valência Tri, possuindo nomenclatura T_8 e serão identificados nos próximos itens como POSS.

2.1.1 Preparação de silsesquioxanos

Dentre os oligômeros poliédricos de silsesquioxanos os mais estudados são os POSS T₈, devido à grande variedade de aplicações tecnológicas. A razão para a popularidade do T₈ é devido à sua viabilidade de preparação e manuseio, pois, possuem propriedades muito úteis, tais como alta estabilidade térmica, elevada simetria, dimensões nanométricas e a possibilidade de modificações químicas. A Figura 2 ilustra várias estratégias sintéticas para a preparação destes materiais em diferentes condições.

Figura 2. Estratégias sintéticas para preparação do POSS-T₈.



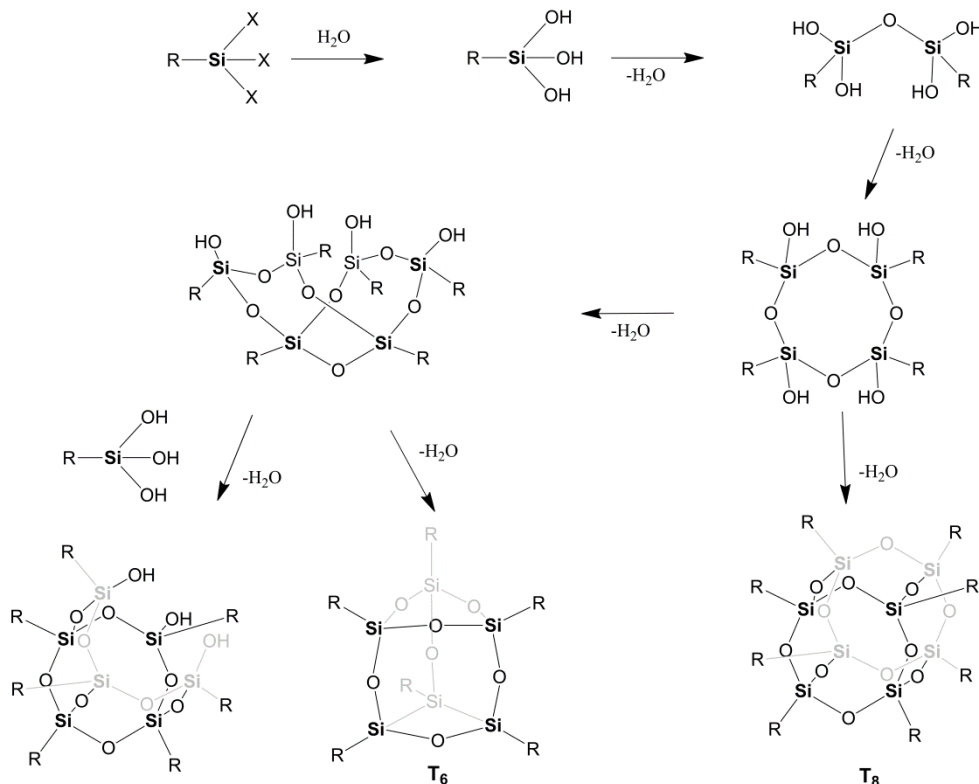
Fonte: Cordes^[17] (Adaptado).

2.1.2 Condensação hidrolítica

A estrutura cúbica T₈, se forma espontaneamente por reações de condensação hidrolítica de monômeros trialcoxi ou triclorosilanos. Uma das primeiras preparações do POSS T₈ foi em 1965, quando o triclorociclohexilsilano foi submetido a uma reação de policondensação numa mistura de acetona e água^[22]. Na primeira etapa o organotriclorosilano ou organotrialcoxisilano é atacado pela água para formar o intermediário organosilanotriol, o qual é geralmente instável nestas condições e sofre auto condensação, eliminando moléculas de água para dar origem a outras espécies de oligômeros poliédricos de silsesquioxanos completamente ou parcialmente condensados conforme ilustrado na Figura 3. As quantidades relativas de cada um desses

produtos intermediários dependem de muitos fatores tais como a natureza do grupo R, o pH do meio, a solubilidade do produto, o catalisador (ácido, base ou nucleófilo), as quantidades iniciais de monômero, água e outros solventes utilizados^[21].

Figura 3. Preparação de POSS mediante condensação hidrolítica de organosilanos trifuncionalizados.



Fonte: Cordes^[17] (Adaptado).

A estrutura cúbica T_8 se forma preferencialmente comparados às estruturas maiores T_{10} ou T_{12} devido à sua menor solubilidade e a estabilidade do anel Si_4O_4 . Favorecendo a precipitação do material de interesse durante a síntese de condensação hidrolítica. Deste modo são sintetizados alguns POSS mais interessantes que permitem a obtenção de novas estruturas T_8 , para posterior organofuncionalização. Este é o caso de T_8H_8 ^[23], T_8Ph_8 ^[24], $T_8[CH_2=CH_2]_8$ ^[25], $T_8[ONME]_8$ ^[26], $T_8[OSiMe_2CH=CH_2]_8$ ^[17], $T_8[(CH_2)_3NH_2]_8$ ^[27], e $T_8[(CH_2)_3Cl]_8$ ^[13]. A síntese dessas estruturas foram melhoradas ao longo dos anos com a introdução de novos catalisadores para a reação de condensação tal como o fluoreto de tetrabutilamônio^[28]. As estruturas T_8

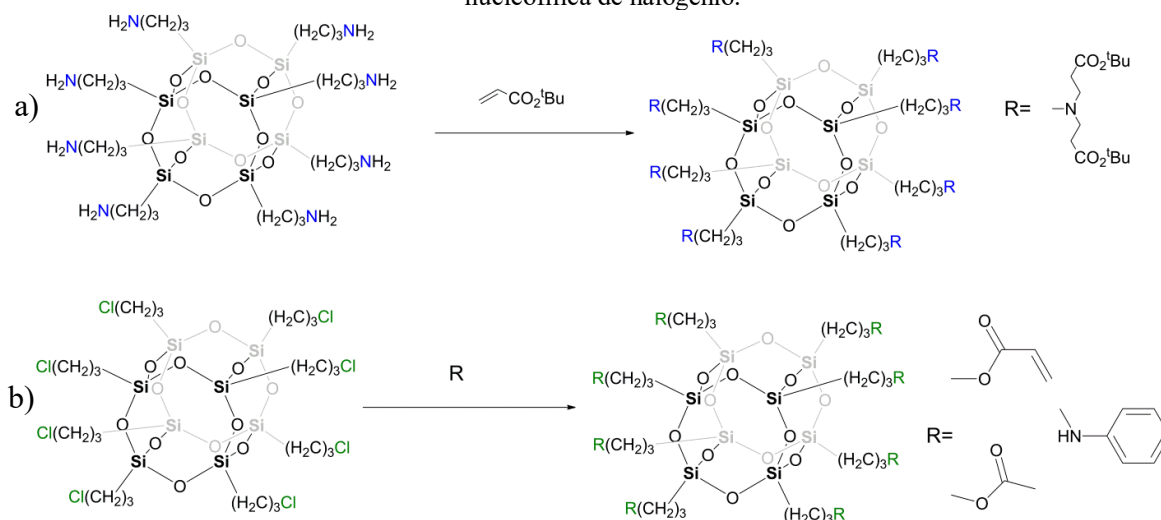
obtidas através da condensação hidrolítica também podem ser sintetizadas na mesma reação, utilizando dois grupos funcionais diferentes com organotrialcóxidosilanos para estruturas com diferentes organomodificações, mas sem muito sucesso, devido a problemas que surgem para a separação da mistura de produtos resultantes^[17]. Este problema é agravado pela presença, de diferentes isômeros derivados durante as reações.

No entanto, apenas uma minoria dos compostos é preparada conforme descrito acima, por causa dos seguintes problemas: tempos de reação longos, rendimento muito baixo, difícil separação das misturas dos produtos e dificuldade para a preparação de compostos com mais de um substituinte. Assim, pesquisas têm procurado desenvolver outras estratégias para a obtenção do T₈ com diferentes estruturas de POSS^[10, 29, 30].

2.1.3 Modificação dos grupos funcionais

São utilizadas algumas reações para a modificação dos grupos funcionais dos POSS T₈ a partir das estruturas pré-formadas como: reações de acilação, adição Michael^[31], reações de substituição aromática eletrofílica ou substituição nucleofílica de halogênio^[29, 30, 32].

Figura 4. Reações de modificação de grupos funcionais dos POSS. a) Adição de Michael b) Substituição nucleofílica de halogênio.



Fonte: Cordes^[17] (Adaptado).

2.2 Purinas e pirimidinas

As purinas e pirimidinas constituem uma parte importante do DNA e RNA dando origem a matrizes de genomas. O emparelhamento dessas bases nitrogenadas entre os nucleotídeos resulta na formação de ligações que desempenham um papel crucial em reações químicas. As moléculas adenina (ADN) e guanina (GN) são denominadas purinas, pois são compostas por um anel pirimidínico ligado a um anel imidazólico, por outro lado as pirimidinas, citosina (CTS), uracila (U) e timina (T), são compostas apenas por um anel heterocíclico e são menores.

Os grupos funcionais mais importantes das purinas e pirimidinas são exatamente os nitrogênios livres do anel, os grupos carbonilas e amino exocíclicos. Estes grupos funcionais são importantes devido a capacidade de complexação com íons metálicos^[15, 33]. Estudos recentes reportam a utilização dessas moléculas na organofuncionalização de vários tipos de materiais tais como: polímeros^[34], dendrímeros^[35], Ti(Al)-SBA-15^[36] e nanotubos de carbono^[37].

Conforme descrito no item 2.1, as propriedades físico-químicas dos oligômeros poliédricos de silsesquioxanos podem melhorar quando funcionalizados. Os materiais inorgânico-orgânicos (POSS-funcionalizado) têm sido de grande interesse recentemente porque as suas diferentes propriedades trabalham em conjunto, para dar ao novo material características únicas, além de oferecer muitas aplicações em vários setores e ter notáveis propriedades como adsorventes. Estudos sugerem que o comportamento desses sólidos quando usados como adsorventes são dependentes principalmente da presença de átomos doadores ativos, tais como oxigênio e nitrogênio provenientes dos grupos funcionais utilizados na funcionalização do POSS.

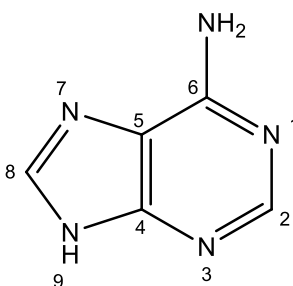
A adenina e timina serão estudadas para funcionalizar o suporte POSS, devido à presença de átomos de nitrogênio livres e grupos carbonila que possuem, sítios ativos potenciais para a coordenação com uma variedade de íons metálicos de transição^[15, 38]. Assim, adsorventes sintetizados através de substratos à base de silsesquioxanos com adenina e timina podem ser adequados para a sorção de metais pesados ou tóxicos, por exemplo, cobre, níquel, cádmio e zinco. As vantagens do uso destes adsorventes funcionalizados pela ligação covalente de grupos

organofuncionais são a viabilidade de preparação, excelente estabilidade química e a rápida cinética de adsorção^[13].

2.2.1 Adenina

A adenina, também conhecida como 6-amino-purina, e oficialmente chamada de 9H-purina-6-amina, é um composto orgânico que possui massa molecular de 135,13 g/mol, fórmula molecular $C_5H_5N_5$, estrutura heterocíclica e constituída por um anel purínico fundido ao um anel imidazólico, denominada de purina conforme ilustra a Figura 5.

Figura 5. Estrutura da adenina.



Fonte: Dados da pesquisa do autor

A adenina é uma das quatro bases nucleicas usadas na formação dos ácidos nucleicos DNA e RNA. A adenina se emparelha com a timina através de duas ligações de hidrogênio para a formação do DNA, e também se emparelha com a uracila (U), para formação do RNA.

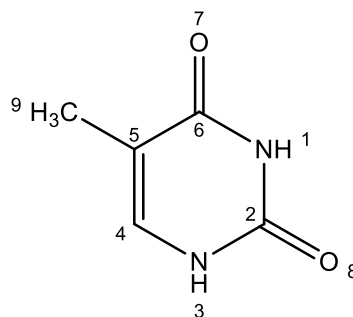
Há um consenso geral de que a ordem da basicidade dos átomos de nitrogênio livre da adenina é $N(9) > N(1) > N(7) > N(3) \gg N(6)$ (exocíclico). A este respeito, espera-se que a coordenação dos íons metálicos ocorra no N6, pois requer a desprotonação do grupo amino exocíclico, tal como a ligação simples NH ^[39].

Na literatura podemos encontrar estudos sobre coordenação da adenina com a prata monovalente entre outros metais^[40]. Os mesmos trabalhos também apresentaram os possíveis locais de coordenação na adenina. Estudos prévios sobre complexação de metais com adenina sugerem que os metais são coordenados em sua estrutura pelos átomos de nitrogênio N(1), N(3), N(7) e N(6)^[15, 40].

2.2.2 Timina

A timina, também conhecida como 5-metil-uracila, e oficialmente chamada de 5-Metilpirimidina-2,4(1H, 3H)-diona, é um composto orgânico que possui massa molecular de 126,11g/mol, fórmula molecular $C_5H_6N_2O_2$, estrutura heterocíclica e constituída por um único anel, denominada de pirimidina, conforme ilustra a Figura 6.

Figura 6. Estrutura da timina.



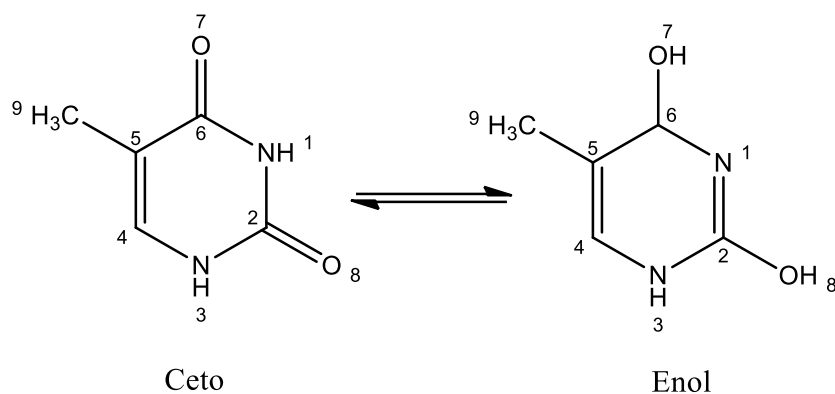
Fonte: Dados da pesquisa do autor

O nome científico da timina, 5-metil-uracila, é devido a obtenção pelo processo de metilação da uracila na posição 5 do carbono. Especificamente na estrutura química, isto significa que um radical metil ($-CH_3$) é adicionado ao anel de pirimidina.

Pela primeira vez na história em 1893 a timina foi descoberta por Albrecht Kossel e Albert Neumann, quando isolaram com êxito a timina das glândulas timo de vitela^[41].

A timina existe em duas formas tautoméricas, a forma ceto e enol, onde a forma ceto é fortemente favorecida no equilíbrio^[42].

Figura 7. Formas tautoméricas da timina.



Fonte: Dados da pesquisa do autor

Há um consenso geral de que a ordem da basicidade dos átomos de nitrogênio livre da timina é $N(3) > N(1)$. A este respeito, espera-se que a coordenação dos íons metálicos ocorra no N1, pois o N3 é o possível local de ligação ao suporte inorgânico^[15, 34].

Na literatura podemos encontrar estudos sobre coordenação da adenina com o cobre bivalente entre outros metais. Os mesmos trabalhos também apresentam os possíveis locais de coordenação na timina. Estudos prévios sobre complexação de metais com timina sugeriram que os metais são coordenados em sua estrutura pelos átomos de nitrogênio N(1), O(7) e O(8), porém os locais de ligação dos metais no oxigênio pode formar complexos instáveis^[15, 40, 43].

2.3 Metais Pesados

O termo "metais pesados" tem sido reportado em várias publicações na literatura, devido aos perigos químicos associados a estes tipos de elementos. Este termo é universalmente utilizado por pesquisadores envolvidos na adsorção de íons metálicos^[1, 13, 44, 45]. Há várias definições para metais pesados, porém algumas definições são baseadas na densidade específica associada ao tipo de metal.

Bjerrum em 1936 descreve que os metais podem ser divididos em dois grupos baseado na sua densidade específica: os metais leves, que contém densidades abaixo de 4 g cm^{-3} e os metais pesados, com densidades acima de 7 g cm^{-3} . Thornton em 1995 classificou os metais pesados como elementos que possuem uma densidade superior a 6 g cm^{-3} ^[4]. Entretanto, algumas publicações na literatura relatam que os metais pesados são aqueles com número atômico maior que o sódio (Na) ($22,99 \text{ g/mol}$)^[46], ou ainda como elementos químicos que tenham densidade específica acima de 4 g cm^{-3} , ou cinco vezes, ou mais a densidade específica da água, sendo tóxico ou perigosos mesmo em baixas concentrações^[47].

Duffus em 2002 propõe que o termo “metal pesado” deve ser abandonado, pois não apresenta fundamentos terminológicos ou científicos válidos. Pois, a utilização deste termo, implica que o metal puro ou semi-metais puros e seus derivados compostos, apresentam iguais características físico-químicas, biológicas e toxicológicas, sendo isto uma não verdade^[46]. Contudo, não há na literatura uma definição exata para o termo “metal pesado”. Assim, neste trabalho, o termo “metal pesado” será empregado para se referir aos metais de forma geral.

Os metais pesados são amplamente encontrados na forma de compostos presentes em formações rochosas, e os processos de industrialização e urbanização intensificaram a contribuição antropogênica destes na biosfera. Eles ocorrem com maior disponibilidade no solo e nos ecossistemas aquáticos, enquanto uma sua presença na atmosfera é relativamente menor, manifestando-se principalmente como partículas ou vapores. A toxicidade dos metais pesados em sistemas aquáticos varia de acordo com o metal específico, sua concentração, forma, composição química e pH do meio. Muitos metais como Fe, Zn, Mn e Cu são considerados essenciais aos organismos vivos quando presentes em níveis compatíveis com os limites estabelecidos pela legislação, desempenhando papel fundamental nos metabolismos dos sistemas aquáticos^[4].

2.3.1 Cobre

O cobre é um metal avermelhado. Encontra-se no grupo 11(IB) da tabela periódica é encontrado em abundância na natureza em forma de compostos como sulfetos, carbonatos, cloretos e arsenitos. Encontra-se em águas residuais alguns vestígios de íons metálicos de cobre, pois a maioria das indústrias utilizam grandes quantidades de cobre em seus processos.

Algumas destas indústrias descarregam este metal em seus efluentes, tais como indústrias de corante, têxtil, metalúrgica, placas de circuitos de impressão, fertilizantes e tintas^[48, 49].

O cobre é essencial para o funcionamento de diversas funções biológicas, sendo recomendada sua ingestão por meio da dieta, incluindo a água potável. No entanto, esse elemento apresenta potencial toxicidade quando em concentrações acima dos níveis permitidos^[50]. Em excesso, o cobre torna-se nocivo à saúde humana, podendo causar danos ao fígado e aos pulmões, irritação grave das mucosas, alterações no sistema nervoso central, além de lesões necróticas no fígado e nos rins, danos generalizados aos capilares, comprometimento hepático e renal, bem como quadros de depressão^[2, 51].

2.3.2 *Cádmio*

O cádmio é um metal branco azulado. Encontra-se no grupo 12 (IIB) da tabela periódica é um elemento relativamente raro, sua ocorrência pode ser observada juntamente com o zinco, chumbo e cobre a partir de seus minérios. O cádmio é utilizado no revestimento de metais, tubos de televisão, agente anticorrosivo, células solares, fungicidas, como um estabilizador em PVC, pigmentos de plástico e vidros e na fabricação de baterias Níquel-Cádmio. Emissões de cádmio têm aumentado rapidamente durante o século XXI, pois geralmente os produtos contendo cádmio tais como pilhas e baterias ainda são poucos reciclados, e muitas vezes descartados juntamente com o lixo doméstico^[52].

As fontes antropogênicas de cádmio incluem as emissões industriais e a utilização de fertilizantes na agricultura^[53]. Isto pode contribuir para a contaminação do solo e das águas subterrâneas e o aumento da absorção de cádmio pelas plantas e alimentos que são cultivados para o consumo humano.

A exposição elevada ao cádmio em longos prazos pode contribuir para a síndrome de fanconi adquirida, danos aos rins e danos esqueléticos (osteoporose), isto foi relatado pela primeira vez no Japão, onde a doença Itai-Itai (ai-ai) (uma combinação de osteomalacia e osteoporose) foi descoberto na década de 1950^[54]. Devido a contaminação por cádmio afetar a atuação de outros minerais de extrema importância no organismo do ser humano. A exposição

de cádmio no Japão foi causada por água contaminada utilizada no cultivo de arroz por inundação^[3].

2.3.3 Zinco

O zinco é um metal branco-azulado. Encontra-se no grupo 12 (IIB) da tabela periódica é frágil e cristalino à temperatura normal, torna-se dúctil e maleável quando aquecido a faixas de temperatura de 1100 a 1150 °C. É um metal extremamente reativo que vai combinar com o oxigênio e outros elementos não metálicos e reagirá como ácidos diluídos para liberar hidrogênio, além das ligas metálicas de zinco serem muito resistentes à corrosão. Devido ao seu uso extensivo em galvanoplastia, indústrias de fabricação de produtos químicos, a demanda de zinco tem aumentado globalmente^[55].

O zinco é amplamente utilizado na galvanização do aço, na fabricação de baterias e na preparação de ligas metálicas. Também é empregado em plásticos, cosméticos, papel de parede, tintas de impressão e papel para fotocópia, atuando como pigmento. Na produção de borracha, o óxido de zinco desempenha papel importante como catalisador, além de ser utilizado em pomadas para queimaduras e na proteção da pele. O piritionato de zinco é aplicado em xampus anticaspa, enquanto o cloreto de zinco é empregado na fabricação de seda artificial, bem como no tingimento e na impressão de têxteis ^[56, 57].

O zinco é um oligoelemento essencial para a saúde humana. Ele desempenha papel importante nas funções fisiológicas dos organismos vivos e regula diversos processos bioquímicos. No entanto, o excesso de zinco pode causar problemas de saúde significativos, tais como dores de estômago, irritações na pele, vômitos, náuseas e anemia ^[58, 59].

2.3.4 Níquel

O níquel é um elemento metálico que pertence à primeira série dos metais de transição do grupo 10 (VIII B) da Tabela Periódica. Seus compostos são de grande importância para a indústria moderna, sendo utilizados na galvanoplastia, na produção de baterias de níquel-cádmio e em diversos equipamentos eletrônicos ^[60].

Ligas de níquel, como o aço inoxidável, são amplamente utilizadas na produção de ferramentas, máquinas, armamentos e equipamentos. Também são empregadas na fabricação de moedas, joias e próteses médicas. As principais fontes de contaminação ambiental por níquel incluem sua produção e processamento, os subprodutos gerados, a reciclagem e o descarte inadequado de resíduos. Compostos de níquel são encontrados em solos, presentes tanto em formas solúveis quanto insolúveis, como sulfetos e silicatos ^[61].

Pequenas quantidades de níquel absorvidas por humanos ou outros animais podem ser tóxicas e, quando ultrapassam os níveis permitidos, tornam-se um sério problema de saúde devido ao risco de acumulação. A exposição ao níquel pode ocasionar dermatite e, em casos de altas concentrações no organismo, má formação fetal, como a anencefalia ^[47].

2.3.5 Contaminação das águas por metais

O descarte de resíduos industriais é a principal fonte de contaminação dos rios com metais pesados. Alguns processos de produção, entre os quais das indústrias metalúrgicas, de tintas, de cloro e plástico PVC, utilizam estes metais que, quando lançados irregularmente nos esgotos, podem contaminar os sistemas aquáticos. Entre os principais elementos tóxicos despejados estão o mercúrio, chumbo, cádmio, arsênico, bário, cobre, cromo e zinco ^[62].

Além das atividades industriais, a incineração de resíduos urbanos também gera emissões atmosféricas ricas em metais, principalmente mercúrio, chumbo e cádmio. Os metais liberados nesses processos podem ser solubilizados pela água, ocasionando sérios danos à saúde humana e animal, em razão do elevado potencial tóxico desses elementos ^[63].

O contato intensivo com íons metálicos, seja por meio da ingestão de água ou do consumo de peixes contaminados, pode provocar sérios problemas de saúde, como disfunções no sistema nervoso e aumento da incidência de câncer ^[64].

Nos organismos aquáticos, a ação tóxica dos metais pode provocar a morte de espécies ou a bioacumulação, que intensifica o efeito nocivo das substâncias ao longo das cadeias alimentares, colocando em risco a vida de animais que não estão diretamente expostos ao problema. Esses elementos também se depositam nos sedimentos oceânicos, contaminando de forma permanente a fauna e a flora aquáticas ^[65].

Além disso, não apenas as áreas próximas a indústrias ou incineradores estão suscetíveis à contaminação. Regiões distantes também podem ser afetadas devido à movimentação das massas de ar. Por esse motivo, estudos recentes têm se voltado para estratégias de descontaminação dessas águas^[13].

2.3.6 Contaminação do etanol combustível por metais

O etanol é considerado um bom candidato a combustível alternativo para motores com sistema de ignição, visto que é líquido e apresenta diversas propriedades físicas e químicas semelhantes às da gasolina e do diesel. Além disso, trata-se de um recurso biodegradável e renovável, produzido a partir de biomassa, como cana-de-açúcar, beterraba açucareira, milho e outros cereais^[66-68]. Como combustível para motores com sistemas de ignição, o etanol tem algumas vantagens sobre a gasolina, como melhor resistência à auto detonação e redução das emissões de dióxido de carbono (CO₂), metano (CH₄) e óxido nitroso (N₂O) se comparado com a gasolina. Misturas de gasolina-etanol, que contêm até 20% de etanol por volume, podem ser utilizadas com segurança e eficazmente reduzir a emissão de poluentes, sem grandes modificações ao desempenho do motor. Assim, a aplicação de uma mistura de gasolina-etanol tornou-se uma tecnologia muito interessante. O Brasil é o país mais bem-sucedido na promoção de gasolina-etanol em veículos, seguido pelos Estados Unidos, Canadá, França, Espanha e outros países europeus. No início do século XXI, a China também começou no desenvolvimento da exploração gasolina-etanol^[68].

Embora o álcool combustível apresente diversas vantagens, estudos revelam que o etanol pode causar corrosão nos motores e ser potencialmente mais prejudicial do que a gasolina comum, devido à presença de íons metálicos, como Cu, Fe, Ni, Pb, Zn e Cd, introduzidos principalmente durante o processo de produção do etanol^[69,70]. Alguns metais catalisam reações oxidativas em misturas de hidrocarbonetos, comprometendo a estabilidade térmica do etanol combustível e prejudicando seu uso como fonte energética. Por exemplo, íons de cobre podem catalisar reações de oxidação de hidrocarbonetos insaturados presentes na gasolina em contato com oxigênio, resultando em baixo desempenho do motor. Além disso, a presença de compostos de níquel (Ni) e chumbo (Pb) nos combustíveis pode reduzir a eficiência dos reatores catalíticos empregados nos sistemas de escape dos automóveis, aumentando a emissão de gases

poluentes, como monóxido de carbono e óxidos de enxofre e nitrogênio^[71]. Portanto, a presença de íons metálicos no etanol exerce efeitos significativos sobre o desempenho e a qualidade do combustível.

2.4 Adsorção

Adsorção é um fenômeno físico-químico que acontece na superfície dos materiais, sendo este relacionado com a quantidade de sítios ativos disponíveis para que ocorra o processo de adsorção. Durante o século XVIII os fenômenos de adsorção foram observados por C. W. Scheele em 1773 quando idealizava experimentos com carvão ativado, descobrindo que materiais porosos possuíam propriedades para adsorverem vapores de gases^[72].

Em seguida, Lowitz's observou o fenômeno de adsorção em soluções, utilizou carvão vegetal para remover corantes de soluções de ácido tartárico, os quais eram provenientes de impurezas orgânicas e anteriormente os estudos em sistemas de adsorção de sólidos e gases já eram realizados^[73].

Recentemente a adsorção é bastante utilizada devido as suas vantagens e por se tratar de um procedimento simples e eficiente, sendo que estes fenômenos são fundamentais em muitos processos físicos, biológicos e químicos que ocorrem na natureza^[10].

A adsorção envolve um aumento na concentração do adsorvato na superfície do adsorvente, ou seja, o favorecimento do aumento na área superficial do adsorvente resulta conseqüentemente em uma maior eficiência de adsorção. O processo ocorre em uma superfície em meio a duas fases, formada por um sistema líquido-líquido, gás-sólido, gás-líquido ou sólido-líquido^[74].

A dessorção é o contrário da adsorção. Ela acontece em circunstâncias diferentes da adsorção, como fase fluida do sistema, variações de temperatura ou modificação do pH do meio^[75].

Em sistemas sólido/líquido a adsorção é o processo de transferência de uma ou mais espécies da fase líquida para a superfície da fase sólida. A substância adsorvida é denominada adsorvato e os materiais suporte, que adsorvem, são os adsorventes. No processo de adsorção

as espécies presentes na fase líquida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de interações na superfície do adsorvente^[76].

As moléculas e/ou átomos podem aderir à superfície de um adsorvente de ambas as formas distintas. A tabela 2, lista a diferenciação entre fisissorção e quimissorção. Se as interações entre o adsorvato e o adsorvente ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, do tipo Van der Waals, a adsorção é física, ou fisissorção. O calor de adsorção é pequeno, e a energia produzida quando as partículas são adsorvidas é da mesma ordem de entalpia de condensação^[13, 74]. Essa energia é insuficiente para levar o rompimento de ligações, e as moléculas mantêm sua identidade. Este tipo de adsorção é exotérmica e reversível. A fisissorção acontece quando há interações intermoleculares entre as partículas e a superfície do sólido.

Tabela 2. Diferenciação entre o processo de fisissorção e quimissorção.

| Fisissorção | Quimissorção |
|--|--|
| Forças de Van der Waals | Forças comparáveis a ligações químicas |
| Calor de adsorção inferior a 20 kJ/mol | Calor de adsorção superior a 20kJ/mol |
| A espécie adsorvida conserva sua natureza | A espécie adsorvida sofre uma transformação e origina-se uma espécie diferente |
| A quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que o adsorvente | A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente |
| Especificidade baixa | Especificidade elevada |
| Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato | Adsorção pode acontecer a temperaturas elevadas |
| Energia de ativação baixa | Energia de ativação elevada |
| Adsorção pode acontecer em multicamadas | Adsorção somente em monocamadas |

Fonte: Mase^[74] (Adaptado).

Entretanto, a adsorção química ou quimissorção possuem interações mais fortes e ocorrem ligações químicas. A energia envolvida é muito maior que na adsorção física e ocorre a formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção.

Em sistemas formados por uma fase sólida e a outra líquida, as interações na interface sólido/líquido são mais complexas que em sólido/gás sendo este a base de muitos processos químicos de superfície^[74].

2.4.1 *Isotermas de adsorção*

As isotermas de adsorção são a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes em determinada temperatura. Para líquidos, a concentração geralmente é expressa em unidades de massa. A concentração do adsorvato no sólido é expressa como massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente. Os processos de adsorção foram primeiramente observados em sólidos porosos que tinham a capacidade de captar seletivamente grandes quantidades de gás em seus vazios^[77]. De acordo com a quantidade de adsorvato presente no gás, há uma quantidade definida de adsorvato presente na fase adsorvida. Isto ocorre quando se atinge o equilíbrio. Essas relações de equilíbrio são apresentadas por meio de modelos que correlacionam, matematicamente, as quantidades adsorvidas em equilíbrio com o meio circundante.

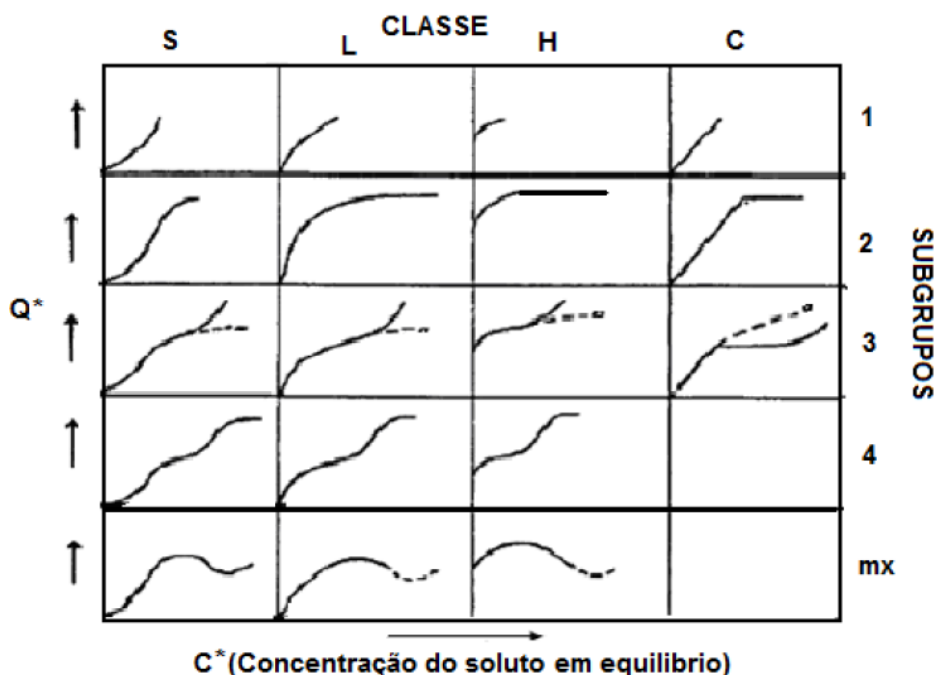
Algumas características, tais como a natureza do sólido (sítios ativos de adsorção) e natureza do adsorvato (dipolos), estrutura e tamanho molecular são determinantes no equilíbrio^[74].

As isotermas de solutos orgânicos foram classificadas em quatro grupos principais, de acordo com a forma inicial da curva que descreve a isoterma. As variações dentro de cada grupo foram subdivididas em subcategorias, considerando a configuração final das curvas. A Figura 8 apresenta o sistema utilizado para a classificação das isotermas.

Algumas isotermas com curvatura descendente são referidas como favoráveis, e algumas isotermas com uma curvatura ascendente são referidas como desfavoráveis.

Estes termos corretamente implicam que adsorção frequentemente será usada para capturar pequenas quantidades de soluto de soluções diluídas. Como resultado, uma isoterma favorável será efetiva em soluções diluídas, enquanto uma isoterma desfavorável será particularmente ineficiente sob estas condições.

Figura 8. Representação de algumas isotermas de adsorção.



Fonte: Giles^[76] (Adaptado).

A Tabela 3 apresenta as quatro principais classes de isotermas nomeadas pelos pesquisadores.

Tabela 3. Classificação das isotermas de adsorção e suas principais características.

| Tipo de isoterma | Características |
|----------------------|--|
| S (Sigmoidal) | Apresentam uma curvatura voltada para cima, aparentando um ponto de inflexão por existir competição das moléculas do solvente ou outras moléculas pelo sitio do adsorvente sólido tornando as interações entre adsorvente-adsorvato mais fracas que as interações adsorvato-adsorvato e solvente-adsorvente. |
| L (Lagmuir) | Tendem inicialmente a curvar para baixo devido à diminuição dos sítios ativos. Elas mostram a dificuldade de preencher sítios vagos e a fraca interação entre as moléculas do |

| | |
|----------------------------------|--|
| | solvente e os sítios do adsorvente, são as isotermas mais comuns e sua característica é adsorção em monocamadas. |
| H (Alta afinidade) | A parte inicial da isoterma é vertical e aparecem quando o soluto apresenta alta interação pelo adsorvente, ela representa adsorções extremamente fortes em faixas de baixas concentrações, a quantidade adsorvida inicial é alta alcançando o equilíbrio logo em seguida, sendo completamente adsorvido pelos sítios. |
| C (Constante de partição) | Possuem um início linear, o que é comum em adsorvente microporoso, caracterizando uma partição entre soluto e a superfície do adsorvente estável e indicando que o número de sítios é constante. |

Fonte: Giles^[76] (Adaptado).

2.4.2 Modelos de isotermas de adsorção

Vários modelos de isoterma, ajustados aos dados de isoterma, têm sido relatados na literatura para verificar a eficácia de adsorventes, como Langmuir e Freundlich^[78], Temkin^[79] e Dubinin-Radushkevich (D-R)^[80].

2.4.3 Modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre de forma homogênea ^[81]. Para que os dados se ajustem a essa isoterma, três condições básicas devem ser satisfeitas: (I) a adsorção não pode ultrapassar o recobrimento de uma monocamada; (II) todos os sítios de adsorção são energeticamente equivalentes e a superfície é perfeitamente uniforme, de modo que a probabilidade de uma molécula ser adsorvida em determinado sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos; e (III) pressupõe-se que não existam interações entre as moléculas adsorvidas. ^[82].

A isoterma de adsorção de Langmuir pode ser definida a partir da **Equação 1**:

$$N_f = \frac{N_f^{max} \cdot b \cdot N_c}{1 + b \cdot N_c} \quad (1)$$

A isoterma de Langmuir, na sua forma linearizada, pode ser expressa pela **Equação 2**.

$$\frac{N_c}{N_f} = \frac{N_c}{N_f^{max}} + \frac{1}{N_f^{max} \cdot b} \quad (2)$$

Onde:

N_c é a concentração de soluto remanescente na solução após o equilíbrio ser atingido em mmol L^{-1} ; N_f é a quantidade de soluto adsorvida, na mesma condição, em mmol g^{-1} ; N_f^{max} representa a capacidade máxima de adsorção na monocamada e b pode ser assumido como uma constante de equilíbrio aparente para o processo de adsorção^[82]. As constantes de Langmuir, N_f^{max} e b são obtidas por meio da inclinação e interseção da reta gerada pelo gráfico (N_c/N_f) *versus* N_c .

Para prever a eficiência do processo de adsorção, o parâmetro adimensional (**Tabela 4**) de equilíbrio é determinado pela **Equação 3**^[83,84]:

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (3)$$

Onde:

R_L é o fator de separação adimensional, C_0 é a concentração inicial (mmol L^{-1}) e b é a constante isoterma de Langmuir.

Tabela 4: Fator de separação adimensional e tipo de isoterma.

| Fator de Separação (R_L) | Tipo de Isotherma |
|------------------------------|-------------------|
| $R_L > 1$ | Desfavorável |
| $R_L = 1$ | Linear |
| $R_L < 1$ | Favorável |
| $R_L = 0$ | Irreversível |

Fonte: Silva^[85] (Adaptado).

2.4.4 Modelo de Freundlich

A isoterma de Freundlich descreve que ocorre adsorção em multicamada e tem sido empregada para estabelecer uma relação matemática entre as quantidades de soluto adsorvidas e as concentrações do mesmo em solução, no equilíbrio^[82]. A equação que representa a isoterma de Freundlich pode ser vista abaixo, na sua forma original (**Equação 4**) ou na sua forma linearizada (**Equação 5**).

$$N_f = K_F \cdot N_c^{1/n} \quad (4)$$

$$\ln N_f = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln N_c \quad (5)$$

Onde:

N_f representa a concentração de soluto adsorvida (em mmol g⁻¹), N_c representa a concentração do soluto na solução após o equilíbrio ser atingido (mmol L⁻¹) e K_F (em mmol/g)

e $1/n$ são parâmetros relacionados à capacidade máxima de adsorção na multicamada do adsorvente^[82].

Os parâmetros da isoterma de Freundlich, K_F e n são obtidos respectivamente da interseção e inclinação da reta gerada pela construção do gráfico $\ln N_f$ versus $\ln N_c$.

2.4.5 Modelo de Temkin

O modelo de Temkin considera os efeitos de algumas interações indiretas adsorvato – adsorvato em isotermas de adsorção^[86]. O modelo de Temkin também sugere que, por causa de algumas interações, os calores de adsorção, geralmente, diminuem com o aumento da adsorção sobre a superfície do sólido. A isoterma Temkin tem sido normalmente aplicada pela **Equação 6** sendo sua forma linearizada a **Equação 7**^[87]:

$$N_f = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln (AN_c) \quad (6)$$

Podendo ser linearizada como:

$$N_f = B \ln A + B \ln N_c \quad (7)$$

Onde:

N_f é a quantidade de adsorvato adsorvido (mmol/g), N_c a concentração do adsorvato em solução aquosa no equilíbrio (mmol/L), A é a constante de equilíbrio da ligação (L/mmol) e B (adimensional) está relacionado com o calor de adsorção. As constantes de Temkin (A e B) podem ser calculadas por meio do gráfico N_f versus $\ln N_c$ ^[86].

2.4.6 Modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R)

O modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) é essencial, pois através deste modelo torna-se possível determinar se a adsorção ocorre por quimissorção (química) ou por fisissorção (física) [86]. A forma linear da D-R isoterma é apresentada como a seguinte **Equações 8 e 9**:

$$\ln N_f = \ln n_{f \max} - B_1 \varepsilon^2 \quad (8)$$

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/N_c) \quad (9)$$

Onde:

N_f e N_f^{\max} têm os mesmos significados já mencionados, B_1 é constante energética ($\text{mmol}^2 \text{J}^{-2}$) e ε é o potencial de Polanyi (sendo R a constante dos gases $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$), T é a temperatura em Kelvin e N_c a concentração do adsorvato na solução [86].

Os valores de N_f^{\max} e B_1 podem ser obtidos por meio dos coeficientes linear e angular do gráfico $\ln N_f$ versus ε^2 .

O valor médio da energia livre da adsorção, E (kJ/mol), pode ser calculada usando o parâmetro B_1 do modelo D-R obtido da **Equação 10** da seguinte forma [86]:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2 \cdot B_1}} \quad (10)$$

O valor médio de energia livre da adsorção fornece informações sobre a adsorção ser química ou física. Se o valor variar de 1-8 kJ/mol a adsorção pode ser considerada como física, se 8-16 kJ/mol química [86].

3 OBJETIVOS

Sintetizar os materiais octa(3-adeninapropil)silsesquioxano (POSS-ADN) e o octa(3-timinapropil)silsesquioxano (POSS-T) por meio da organofuncionalização do octa(3-cloropropil)silsesquioxano;

Caracterizar os materiais adsorventes através de análise de nitrogênio, ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C , energia dispersiva de Raios-X, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, difração de Raios-X e microscopia eletrônica de varredura;

Determinar as capacidades de adsorção dos íons metálicos de Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} em meio etanólico e aquoso desses adsorventes empregando-se o método de “Batch” batelada;

Ajustar os dados obtidos experimentalmente aos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e de Dubinin-Radushkevich (D-R) para determinar o que melhor se ajusta aos dados experimentais de adsorção, obtendo-se assim os parâmetros que tais modelos fornecem.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes e solventes

Os reagentes e solventes utilizados na síntese dos materiais foram de alto grau de pureza analítica e utilizados sem tratamento prévio, e estão listados a seguir:

- ✓ N, N – Dimetilformamida (Aldrich): utilizou-se o produto anidro, sem tratamento, com 99,8% de pureza;
- ✓ Etanol (Synth): utilizou-se o solvente, sem tratamento, com 99,5% de pureza;
- ✓ Água destilada-deionizada: empregou-se na determinação dos íons Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , em solução;
- ✓ 3-Cloropropiltriétoxissilano (Aldrich): empregou-se o reagente, sem tratamento, com 95% de pureza;
- ✓ Adenina (Aldrich): utilizou-se o reagente sem tratamento, com 99% de pureza;
- ✓ Timina (Aldrich): utilizou-se o reagente sem tratamento, com 99% de pureza;
- ✓ Metanol (Synth): utilizou-se o solvente puro, sem tratamento, com 99,8% de pureza;
- ✓ Ácido Clorídrico (Synth) HCl 36,5%;
- ✓ Hidreto de sódio (Aldrich) utilizou-se o reagente sem tratamento, (60% dispersão em óleo);
- ✓ Cloreto de Cobre dihidratado, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) com 98% de pureza;
- ✓ Cloreto de Níquel hexahidrato, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) com 97% de pureza;
- ✓ Cloreto de Cádmio, CdCl_2 – anidro (Vetec) com 99% de pureza;
- ✓ Cloreto de Zinco, ZnCl_2 (Aldrich) com 98% de pureza

4.2 Síntese do POSS-Cl

O oligômero poliédrico de silsesquioxano POSS-Cl foi preparado conforme procedimento descrito na literatura^[10].

Em um balão de 5 L, foram adicionados 135 mL de ácido clorídrico a uma solução contendo 4 L de metanol e 225 mL de 3-cloropropiltrióxido de silício (95%, Sigma-Aldrich). A mistura foi mantida sob agitação, à temperatura ambiente de 25 °C, durante seis semanas.

O precipitado branco obtido durante a reação foi filtrado em funil de placa sinterizada. O sólido resultante, correspondente ao POSS-Cl, foi lavado exhaustivamente com metanol e posteriormente seco em estufa a vácuo, à temperatura ambiente, por 12 horas, para uso futuro. O rendimento da reação foi de 39,5 g (35%). O esquema de preparação do POSS-Cl está ilustrada na Figura 9 no item 5.1.

4.3 Síntese do octa(3-adeninapropil)silsesquioxano

No processo de síntese do octa(3-adeninapropil)silsesquioxano foi utilizado um sistema composto por um balão de 3 bocas de 500 mL, acoplado a um sistema de refluxo, sob um agitador magnético com aquecimento e termostato em banho de óleo de silicone.

Uma mistura de adenina (30,0 g, 222,0 mmol) com NaH (5,32 g, 221,6 mmol) em 300 mL de DMF anidro foi agitada durante 90 min à temperatura ambiente. Em seguida, uma solução de POSS-Cl (25,57 g, 24,65 mmol) em 100 mL de DMF foi adicionada gota a gota com um funil de adição durante 60 min. O sistema de reação foi mantido sob atmosfera de nitrogênio em agitação constante durante 24 horas em refluxo à temperatura de 140 °C (solução de cor amarela).

Após um período de 24 horas observou-se a formação de um precipitado levemente amarelado. O sólido resultante foi filtrado num funil de placa sinterizada e lavado exhaustivamente com água destilada para remover o excesso de reagente, em seguida empacotado e lavado num extrator Soxhlet com dimetilformamida durante 24 horas. Após a lavagem, secou se o material em uma estufa a vácuo a 100 °C por 12 horas. O sólido obtido

nesta síntese foi descrito como octa(3-adeninapropil)silsesquioxano (POSS-ADN). O rendimento desta síntese foi de 89% (m/m).

4.4 Síntese do octa(3-timinapropil)silsesquioxano

No processo de síntese do octa(3-timinapropil)silsesquioxano foi utilizado um sistema composto por um balão de 3 bocas de 500 mL, acoplado a um sistema de refluxo, sob um agitador magnético com aquecimento e termostato em banho de óleo de silicone.

Uma mistura de timina (30,0 g, 237,88 mmol) com NaH (5,70 g, 237,5 mmol) em 300 mL de DMF anidro foi agitada durante 90 min à temperatura ambiente. Em seguida, uma solução de POSS-Cl (27,40 g, 26,43 mmol) em 100 mL de DMF foi adicionada gota a gota com um funil de adição durante 60 min. O sistema de reação foi mantido sob agitação constante durante 48 horas em refluxo à temperatura de 140 °C em atmosfera de nitrogênio e depois de 48 horas observou-se a formação de uma solução homogênea (cor escura).

Após o período de 48 horas não houve o aparecimento de sólido, a solução foi adicionada em 300 mL de etanol, formando uma fase sólida de cor amarela, o sólido resultante foi filtrado em funil de placa sinterizada e lavado exaustivamente com água destilada para remover o excesso de reagente, e em seguida empacotado e lavado num extrator Soxhlet com dimetilformamida durante 24 horas. Após a lavagem, secou o sólido em uma estufa à vácuo a 100°C por 12 horas. O sólido obtido nesta síntese foi descrito como octa(3-timinapropil)silsesquioxano (POSS-T). O rendimento desta síntese foi de 76% (m/m).

4.5 Métodos de caracterização e técnicas utilizadas

Nesta seção são apresentados os procedimentos experimentais de caracterização dos materiais sintetizados utilizando as seguintes técnicas: quantitativa (Análise de nitrogênio), espectroscópicas (RMN, FT-IR), qualitativa (EDX), estruturais (DRX) e morfológicas (MEV).

4.5.1 *Análise de nitrogênio*

A amostra do POSS-ADN e POSS-T foi submetida à análise no instrumento Perkin Elmer 2400 para a determinação dos percentuais de nitrogênio que compõe o material obtido durante a organofuncionalização. Através da porcentagem de nitrogênio foi possível determinar quantitativamente o grau de organofuncionalização do material sintetizado.

4.5.2 *Ressonância magnética nuclear (RMN)*

Os espectros de ressonância magnética nuclear no estado sólido de ^{29}Si (79,48 MHz) e ^{13}C (100,6 MHz) foram analisados em um espectrofotômetro BRUKER DRX400. O espectro de ^{29}Si foi obtido em um tempo de aquisição de 0,005 s pulso de $84,4^\circ$, com 156 repetições, uma razão de rotação de 2300 e um tempo médio de 2h. O espectro de ^{13}C foi obtido usando um tempo de aquisição de 0,005 s, pulso de $28,4^\circ$, com 13300 repetições e um tempo médio de 15h.

4.5.3 *Energia dispersiva de Raios-X (EDX)*

A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX) é uma técnica analítica qualitativa usada para análise elementar ou caracterização química de uma amostra, que permite quantificar qualitativamente os elementos do material em estudo. Os espectros foram obtidos em um equipamento da Oxford Instruments, modelo Inca X-act com resolução de 133 eV.

4.5.4 *Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)*

FT-IR é uma técnica espectroscópica que contribui na identificação de grupos funcionais através da absorção de energia associada aos movimentos vibracionais (principalmente estiramentos e deformações angulares). Permite conhecer informações sobre os tipos de ligações presentes em um material e muitas vezes pode permitir ao analista identificar previamente a amostra^[88].

As análises por infravermelho das amostras dos sólidos foram realizadas um equipamento NICOLET FTIR NEXUS TM670 usando o software OMNIC®, disponível do Departamento de Física e Química FEIS-UNESP. Utilizando pastilhas de KBr numa proporção 13:1 respectivamente. As amostras foram maceradas num gral com pistilo e prensadas, resultando em uma pastilha, na qual foram utilizadas as seguintes condições: resolução de 4 cm^{-1} com 32 varreduras na faixa de 400 a 4.000 cm^{-1} .

4.5.4.1 Bandas do oligômero poliédrico de silsesquioxano e moléculas orgânicas

As bandas na região do infravermelho do oligômero poliédrico de silsesquioxano e das moléculas orgânicas utilizadas neste trabalho não se sobrepõem, portanto esta técnica será adequada para verificação de modificações nos grupos terminais cloropropil do POSS-Cl. Isto poderá ser observado nos espectros de infravermelho dos materiais sintetizados, pelo aparecimento de novas bandas de absorção, ou até mesmo o deslocamento das bandas existentes do material precursor.

4.5.5 Difração de Raios-X (DRX)

Os raios-X são uma forma de radiação eletromagnética que possui altas energias e curtos comprimentos de onda. Quando um feixe de raios-X incide em um material sólido, uma porção deste feixe será espalhada em todas as direções pelos elétrons associados com cada átomo ou íon que fica no caminho do feixe.

A caracterização feita por difração de raios-X (DRX) utilizou a técnica de difração em pó, na qual um feixe de raios-X monocromático é direcionado para uma amostra pulverizada, espalhada em um suporte de vidro, e a intensidade da difração é medida quando o detector é movido em diferentes ângulos.

4.5.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é largamente empregada na análise de materiais inorgânicos, permitindo a visualização de diversas características dos mesmos, como

microestrutura, defeitos e espessuras de camadas. Uma das principais características da microscopia eletrônica de varredura, que a colocam como uma técnica extremamente útil na análise de materiais é a capacidade de ampliação de imagem, que pode chegar a centenas de milhares de vezes, permitindo a visualização de estruturas e formações na escala micrométrica e submicrométrica. Além disso, a técnica permite a formação de imagens com sensação de profundidade, mostrando a superfície da amostra em aspecto tridimensional^[89]. As micrografias foram obtidas por um microscópio eletrônico EVO LS15 da marca Carl Zeiss.

4.6 Adsorção

4.6.1 Determinação da quantidade de adsorvente

Para determinar a quantidade de massa dos adsorventes POSS-ADN e POSS-T a serem utilizados nos processos de adsorção utilizou-se um balão volumétrico de 500 mL para o preparo da solução padrão de concentração $1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, em meio etanólico e aquoso com os metais pré-determinados para este trabalho. Em seguida, adicionou-se 10 mL da solução padrão em oito erlenmeyers e 40 ml do solvente desejado (etanol ou água). Após o preparo das novas soluções, pesou-se os adsorventes em uma balança analítica variando a massa de 10 a 140 mg para o POSS-ADN e POSS-T adicionando-os nos respectivos erlenmeyers, sob agitação orbital em temperatura ambiente (25°C) por duas horas.

4.6.2 Efeito da variação do pH

Para verificar o efeito do pH no processo de adsorção de íons metálicos de Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , sobre a superfície dos adsorventes POSS-ADN e POSS-T, o pH foi ajustado entre 2,0-8,0 usando uma solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de HNO_3 e NaOH .

4.6.3 *Tempo de equilíbrio*

O tempo de equilíbrio foi realizado a partir do melhor valor de massa de adsorvente e de pH encontrado nos testes anteriores. Aproximadamente 100 mg de cada material foi mantido sob agitação orbital (150 rpm, 25 °C) em um volume de 10 ml de uma solução padrão e 40 ml do solvente desejado (água ou etanol), com concentração inicial de 1×10^{-2} mol.L⁻¹ para os íons metálicos de Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺, utilizando os materiais POSS-ADN e POSS-T. Os intervalos de tempo de contato foram entre 5-60 minutos para cada adsorvente.

4.6.4 *Estudos de Concentrações*

Os estudos de concentração foram realizados a temperatura ambiente, utilizando os padrões obtidos nos testes anteriores de massa, pH e tempo.

4.6.5 *Investigação dos modelos de isoterma*

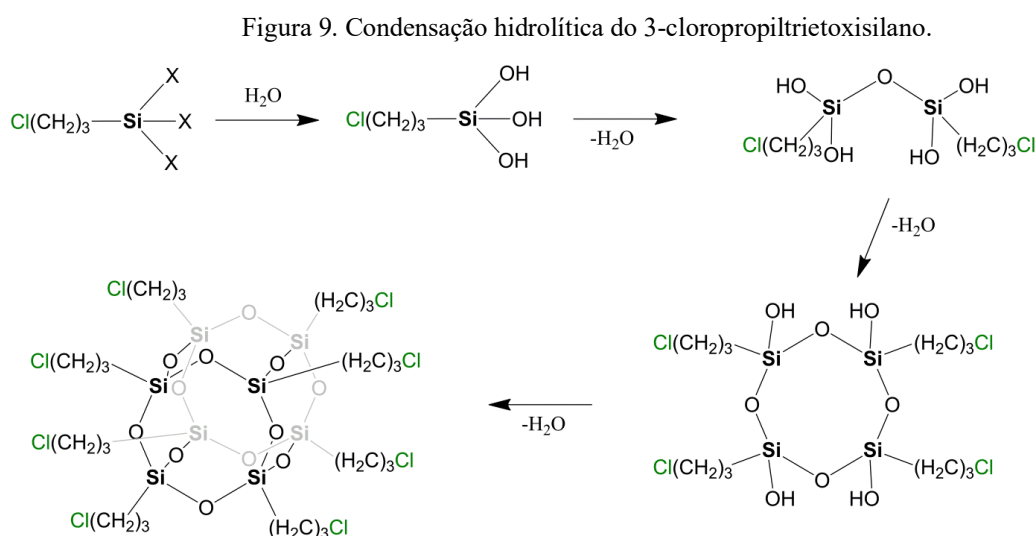
A partir das curvas obtidas no estudo das concentrações, foi possível aplicar diferentes modelos de isotermas de adsorção, uma vez que, dependendo do tipo de curva, pode-se avaliar qual modelo é mais adequado para determinado sistema. Neste trabalho, os dados experimentais das isotermas foram ajustados aos modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin–Radushkevich (D-R). Com o objetivo de investigar a capacidade desses modelos em descrever o processo de adsorção, os coeficientes de determinação (R^2) foram calculados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Síntese do POSS-Cl

Na primeira etapa foi sintetizado o octa(3-cloropropil)silsesquioxano (POSS-Cl) por meio da condensação hidrolítica do alcóxissilano 3-cloropropiltriétoxissilano, utilizando o processo sol-gel, limitando-se apenas nas etapas iniciais de hidrólise e condensação do precursor, as quais se obtêm a formação de um oligômero.

O precursor alcóxido silano 3-cloropropiltriétoxissilano, inicialmente reage com as moléculas de água no meio reacional para formação do grupo silanol (Si-OH), e posteriormente, ocorre à condensação dos grupos silanois para a formação das ligações siloxanos (Si-O-Si) e subprodutos como água e álcool. No entanto, durante a reação de formação de oligômeros poliédricos de silsesquioxano as quantidades de água e de catalisador presente no meio reacional são muito importantes para que a reação de condensação hidrolítica seja completa, evitando a formação de subprodutos parcialmente condensados que não é desejável durante o processo de síntese. Para uma melhor eficiência foi utilizado a catálise ácida dos siloxanos trifuncionais para favorecer a rápida policondensação, possibilitando a formação do produto compacto com estruturas em forma de gaiola que é confirmada através de técnicas de caracterização^[17]. A Figura 9 ilustra as reações de hidrólise e condensação do alcóxissilano 3-cloropropiltriétoxissilano.

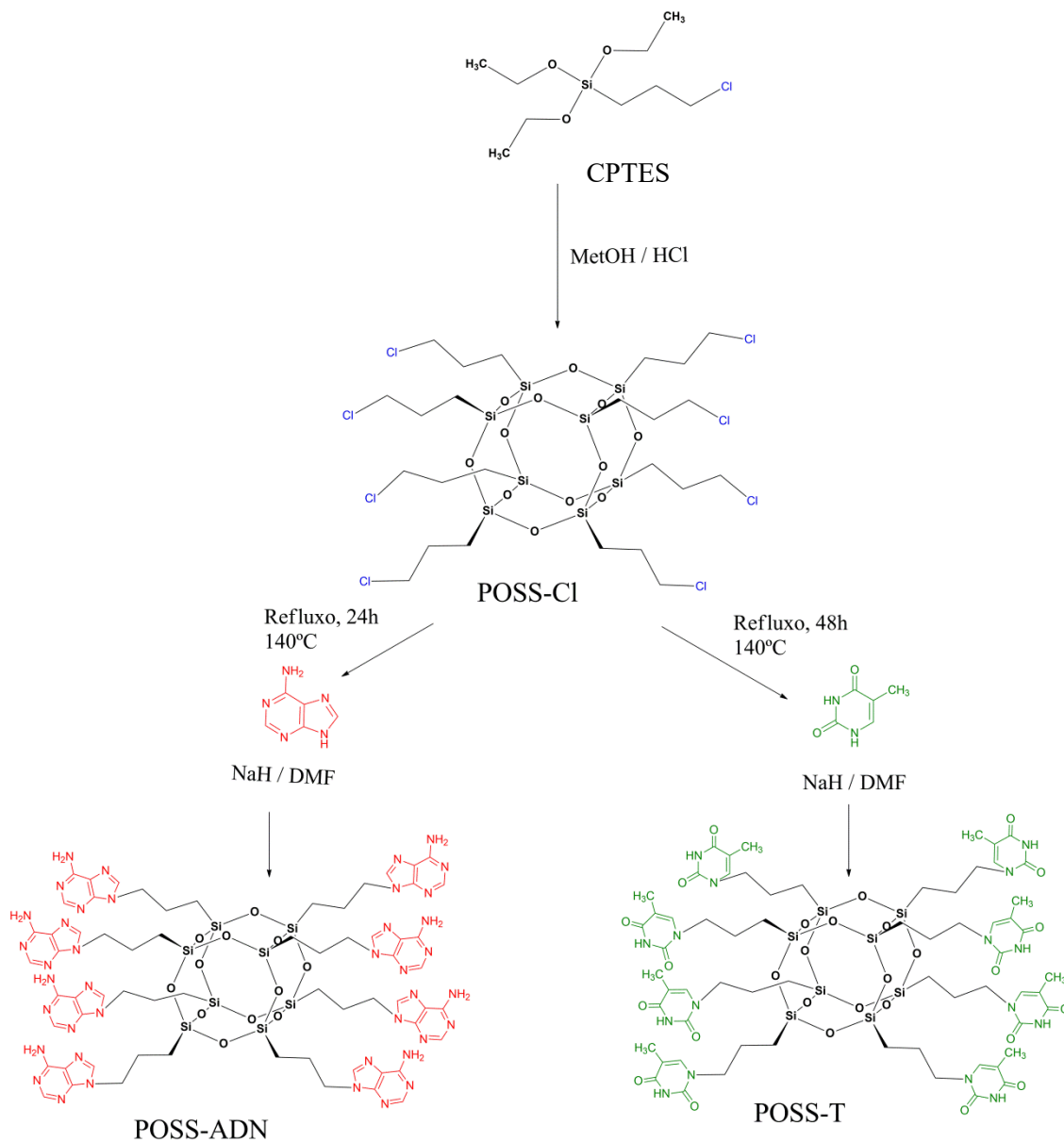


Fonte: Cordes^[17] (Adaptado).

5.2 Síntese do POSS-ADN e POSS-T

A segunda etapa do processo de sínteses consiste na reação do octa(3-cloropropil) silsesquioxano (POSS-Cl) com as moléculas adenina e timina. A representação esquemática desta reação é mostrada na Figura 10.

Figura 10. Representação esquemática da organofuncionalização do POSS-Cl.



Fonte: Dados da pesquisa do autor

O átomo de cloro do haleto de alquila do grupo (propil) torna a ligação carbono-halogênio polarizada, e esta polarização torna o carbono ativado para reações de substituição nucleofílica, pois o átomo de cloro se torna um bom grupo abandonador e pode ser facilmente substituído, por um átomo ou grupo com par de elétrons não compartilhados^[30].

5.3 Caracterização dos materiais POSS-ADN e POSS-T

5.3.1 Análise de nitrogênio

Análise de nitrogênio dos adsorventes POSS-ADN e POSS-T foi de fundamental importância para quantificar as porcentagens de nitrogênio nos materiais. Através da análise de nitrogênio, foi possível calcular a quantidade de adenina (ADN) e moléculas de timina (T) ancorada na superfície do octa(3-cloropropil)silsesquioxano POSS-Cl.

Analisando os resultados de teores de nitrogênio verifica-se que 30,53% de nitrogênio foram ancorados na superfície do POSS-ADN e o grupo orgânico ADN possui na sua composição cinco átomos de nitrogênio, sendo possível calcular a quantidade de grupos orgânicos ligados sobre a superfície do POSS-Cl de acordo com a Equação a seguir.

$$\frac{\%N/100}{n \times A} \times 1000 = \text{mmol ancorado}$$

Onde, N é a porcentagem de nitrogênio encontrada na análise elementar, o símbolo n representa o número de átomos de nitrogênio do ligante e A é a massa atômica do nitrogênio.

Portanto:

$$\frac{\frac{30,53}{100}}{5 \times 14 \text{ g mol}^{-1}} \times 1000 = 4,36 \text{ mmols de grupos ADN por grama do material POSS - ADN.}$$

Por outro lado, o POSS-T tem uma porcentagem de nitrogênio de 12,62% e o grau de funcionalização foi:

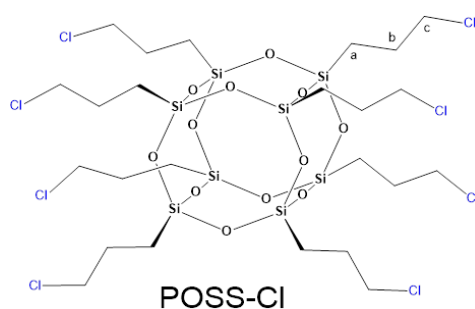
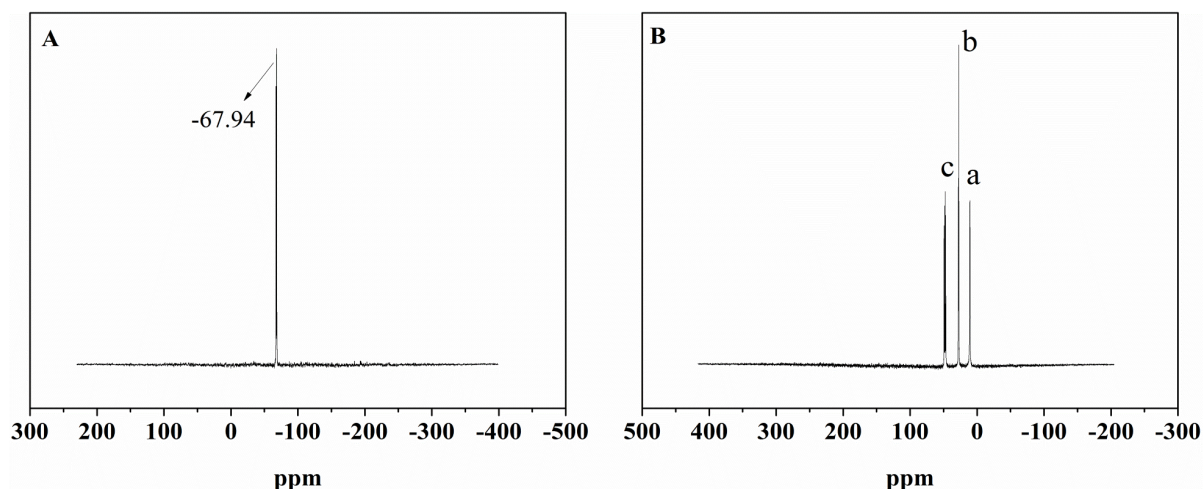
$$\frac{\frac{12,62}{100}}{2 \times 14 \text{ g mol}^{-1}} \times 1000 = 4,50 \text{ mmols de grupos de T por grama do material POSS - T.}$$

Como podem ser observados, os graus de organofuncionalização foram 4,36 mmol/g e 4,50 mmol/g para o POSS-ADN e POSS-T, respectivamente. Estes valores podem indicar a completa substituição dos átomos de cloro nos oito grupos propil do silsesquioxano pelas moléculas adenina e timina.

5.3.2 *Ressonância magnética nuclear*

A identidade dos oligômeros poliédricos de silsesquioxanos sintetizados foram analisadas com o auxílio da espectroscopia de RMN ^{29}Si e ^{13}C , auxiliando na análise do ambiente químico dos grupos inorgânicos e orgânicos dos materiais. As análises destes grupos permitem a elucidação da estrutura das espécies químicas e a disposição dos átomos de silício e carbono nos materiais obtidos. A Figura 11 exibe os espectros de ressonância de ^{29}Si e ^{13}C para o POSS-Cl, respectivamente.

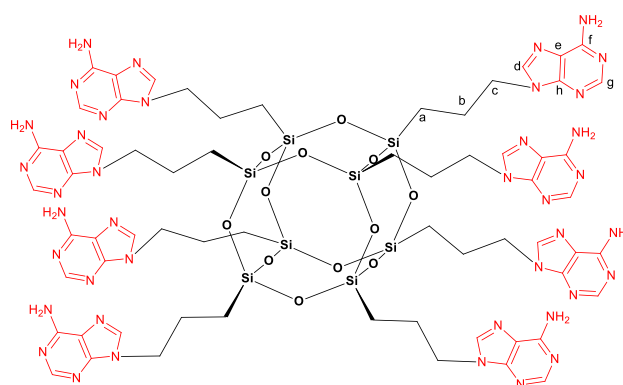
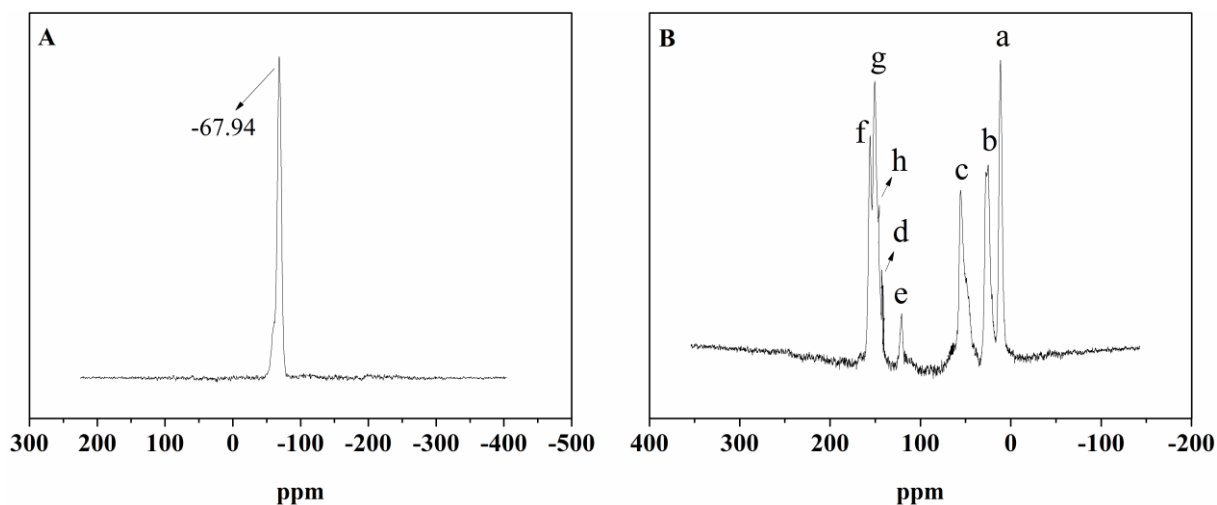
Figura 11. Espectros de ressonância de ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido para o POSS-Cl.



Fonte: Dados da pesquisa do autor

Conforme esperado o espectro de ressonância de ^{29}Si no estado sólido do POSS-Cl Figura 11 (A), POSS-ADN Figura 12 (A) e POSS-T Figura 13 (A), exibe apenas um sinal singlete em -67.94 ppm. Para o POSS-Cl a literatura descreve ressonâncias na faixa de (-66.2 a -68.0 ppm), e sua conservação mesmo depois de funcionalizado^[13]. Estes resultados confirmam que a integridade da estrutura octaédrica altamente simétrica, com átomos de silício equivalentes, foi mantida após os processos da síntese dos novos materiais obtidos. Observa-se três picos de ressonância correspondentes aos átomos de carbono do POSS-Cl, no espectro de ressonância de ^{13}C Figura 11 (B) em (a)10.35, (b) 27.12 e (c) 49.41 ppm, atribuídos aos átomos de carbono (C-Si), (C-C) e (C-Cl) respectivamente, referente ao grupo cloropropil ligado à estrutura octaédrica do silsesquioxano^[10].

Figura 12. Espectros de ressonância de ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido para o POSS-ADN.

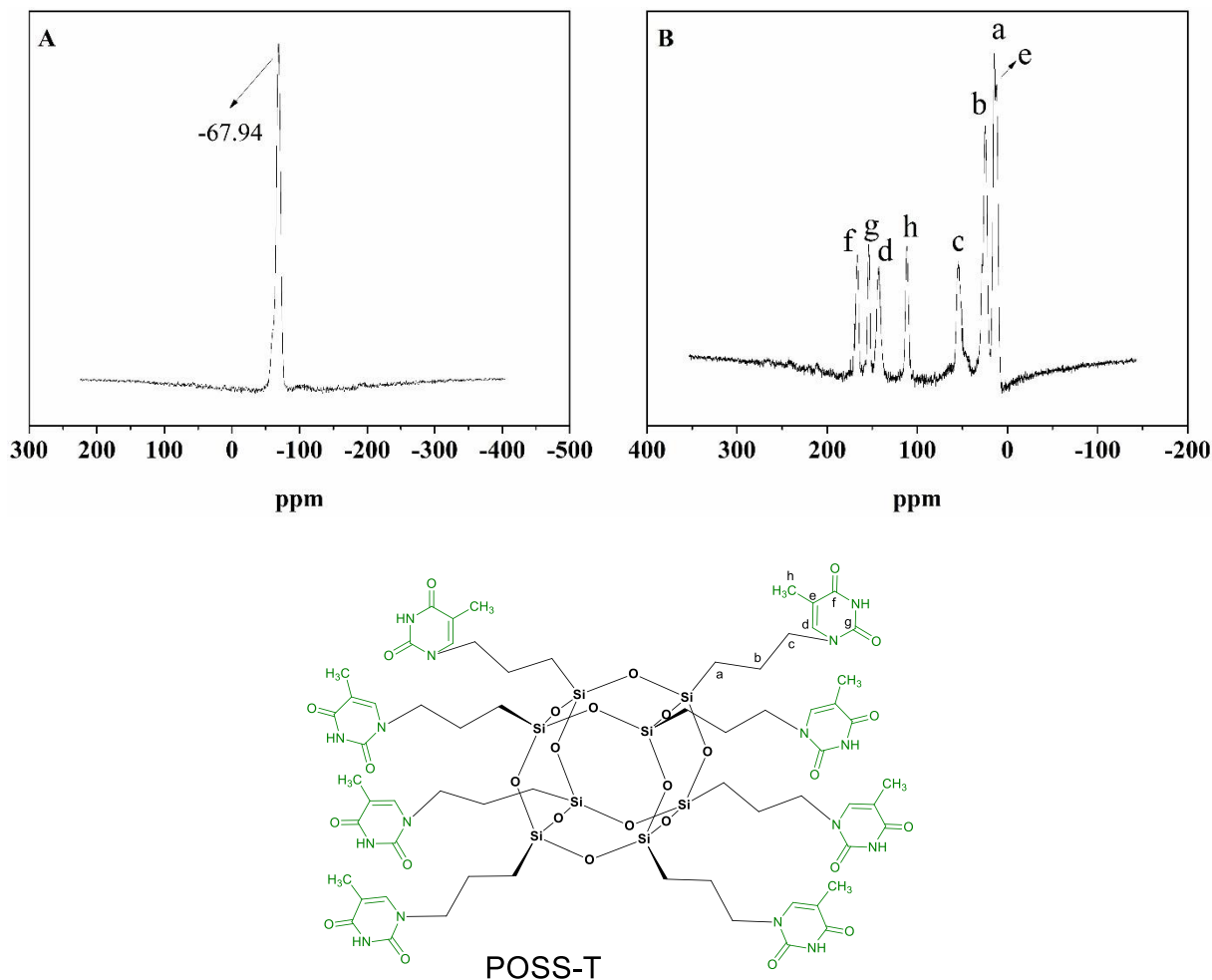


POSS-ADN

Fonte: Dados da pesquisa do autor

Para a ressonância de ^{13}C RMN do POSS-ADN Figura 12 (B) foram observados três picos de ressonância com um pequeno deslocamento, (a) 11.43, (b) 28.17, (c) 55.17 ppm, que são característicos do POSS-Cl, este deslocamento é devido a funcionalização do precursor com as moléculas adenina, portanto estes picos evidenciam a permanência dos grupos propil na estrutura cúbica do silsesquioxano. Porém neste mesmo espectro de ressonância são observados cinco novos picos de ressonância característicos da molécula orgânica adenina (e) 120.50, (d) 142.82, (h) 148.52, (g) 151.33 e (f) 155.09 ppm^[90]. Estas observações sugerem que a ligação entre o grupo halopropil do POSS-Cl e a adenina, ocorreu no nitrogênio endocíclico (N-2-H) da adenina ilustrado na Figura 15.

Figura 13. Espectros de ressonância de ^{29}Si e ^{13}C no estado sólido para o POSS-T.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

A Figura 13 (B) exibe o espectro correspondente a ressonância de ^{13}C do POSS-T, os picos para os átomos de carbono do grupo propil do POSS-Cl são exibidos no espectro em (a)14.35, (b) 25.87 e (c) 54.67 ppm. Além dos picos de ressonância característicos do material de partida o espectro exibe cinco novos sinais correspondente a molécula orgânica timina (e) 11.85, (h) 111.26, (d) 142.32, (g) 153.58 e (f) 166.61 ppm^[34]. É indicado que as moléculas de timina se ligaram ao POSS-Cl através da ligação covalente ente o carbono terminal do grupo propil e o nitrogênio (N-3-H) do anel pirimidínico.

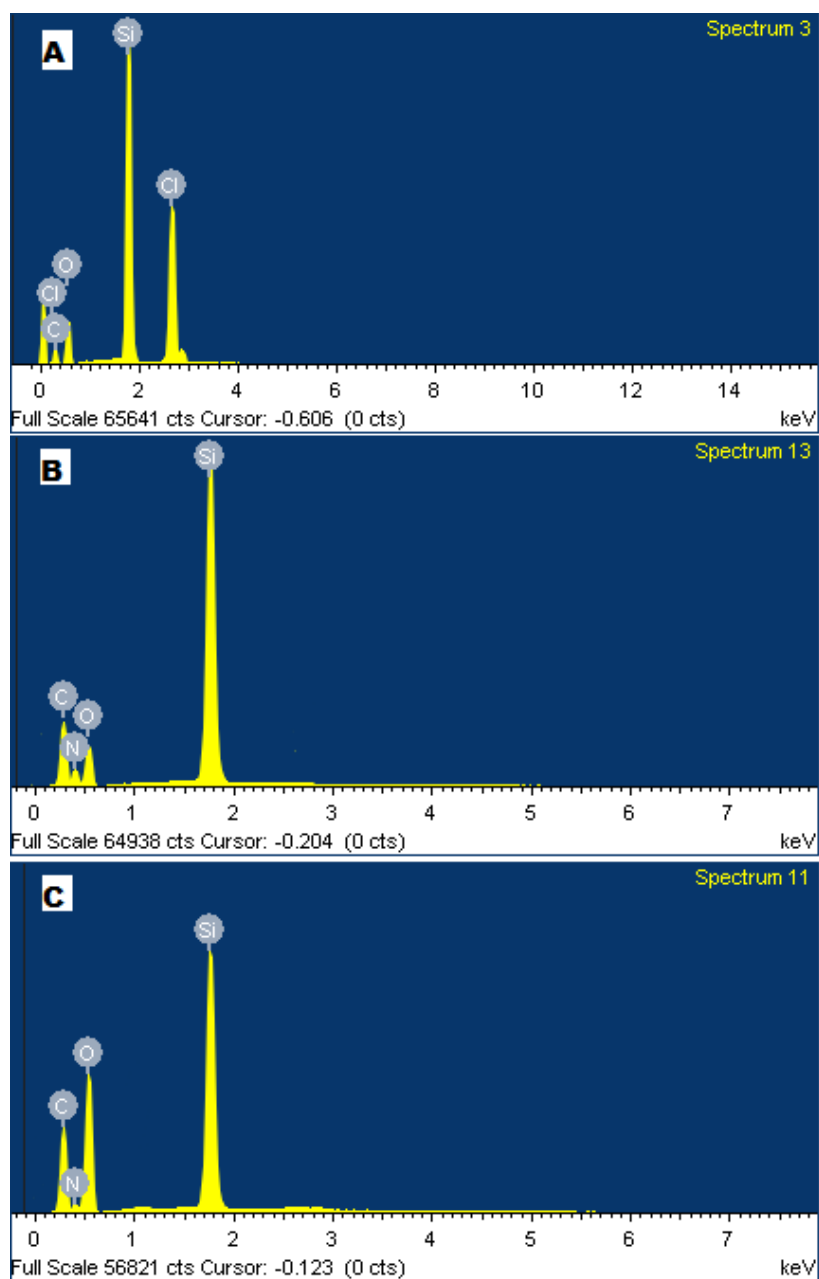
Portanto as análises de RMN ^{29}Si e ^{13}C comprovam que a adenina e timina foram quimicamente ligadas ao suporte POSS-Cl.

5.3.3 Energia dispersiva de Raios-x (EDX)

Os espectros obtidos a partir das análises de EDX são ilustrados na Figura 14. Conforme esperado a Figura 14 (A) apresenta os picos dos elementos silício, oxigênio, cloro e carbono, confirmando a composição elementar do octa(3-cloropropil)silsesquioxano (POSS-Cl) como descrito na literatura^[10].

Como pode ser observado na Figura 14 (B) e (C) o pico do elemento cloro do precursor POSS-Cl não é identificado em ambos os espectros, apresentando apenas os picos dos elementos carbono, nitrogênio, oxigênio e silício. Portanto esta análise qualitativa permite afirmar que todos os oitos átomos de cloro do POSS-Cl foram substituídos pelas moléculas orgânicas adenina e timina formando os materiais POSS-ADN e POSS-T.

Figura 14. Espectros EDX do POSS-Cl (A), POSS-ADN (B) e POSS-T (C).



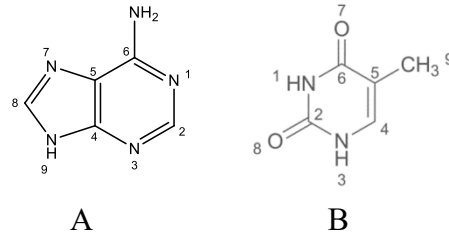
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

5.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A Figura 15 ilustra as moléculas de adenina e timina com a posição dos seus respectivos átomos. Para compreender as interações químicas das reações entre os grupos funcionais do

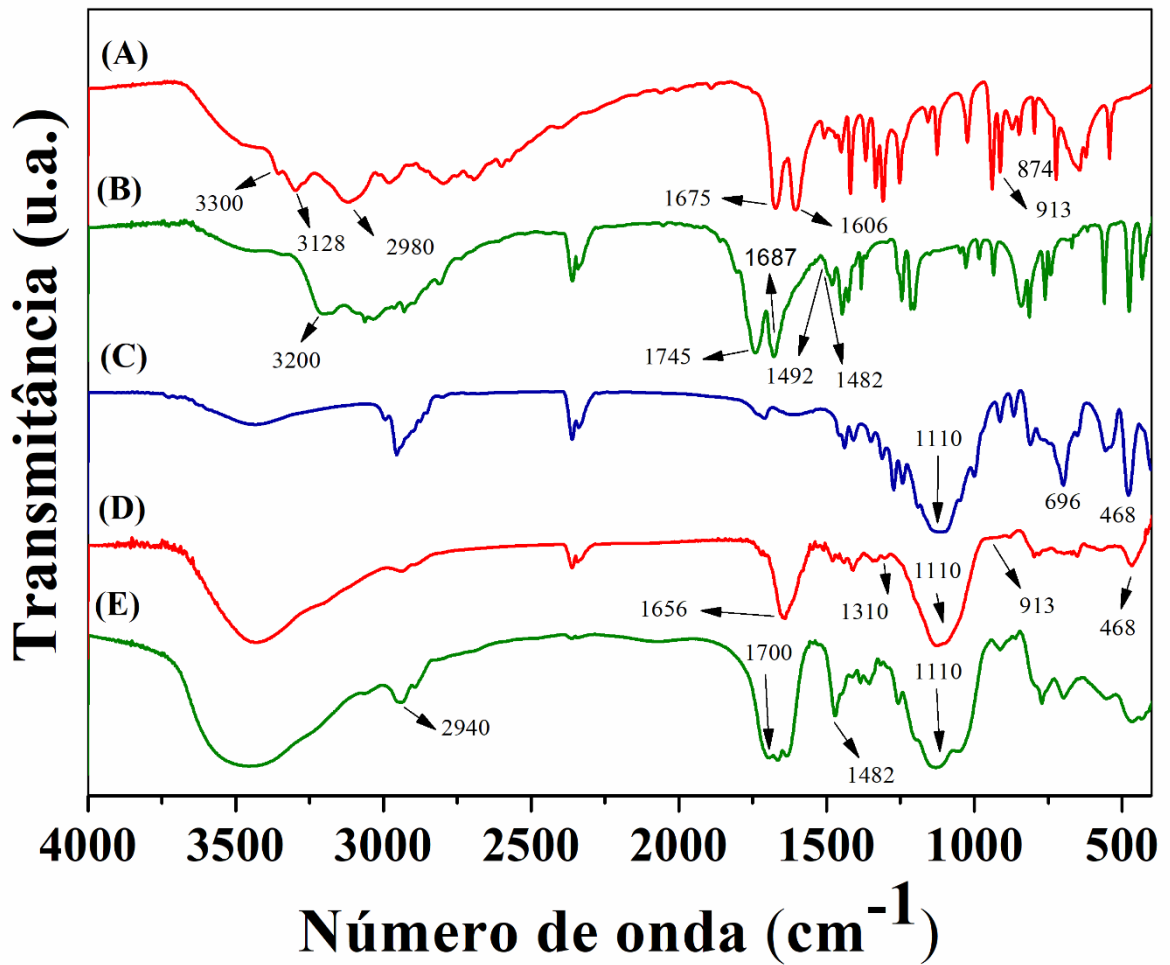
silsesquioxano e os ligantes realizaram-se, análises de FT-IR para os materiais ADN, T, POSS-Cl, POSS-ADN e POSS-T.

Figura 15. Estruturas adenina (A) e timina(B).



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 16. Espectro de FT-IR do (A) adenina, (B) timina, (C) POSS-Cl, (D) POSS-ADN e POSS-T (E).



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

O espectro da adenina na Figura 16 (A) apresenta picos nas regiões de 874, 913, 1606 e 1675 cm^{-1} , que podem ser atribuídos ao estiramento $\delta(\text{N-H})$ fora do plano, (NH_2) , $\nu(\text{C}=\text{C}, \text{C}=\text{N})$ e $\delta(\text{NH}_2)$ respectivamente. A presença das bandas em 3300, 3128 e 2980 são atribuídas aos estiramentos simétricos $\nu_s(\text{NH}_2)$, e ao estiramento assimétrico $\nu_{as}(\text{NH}_2)$ e $\nu(\text{NH})$ respectivamente^[90,91]. A Figura 16 (B) apresenta as principais bandas de absorção da timina nas regiões entre 3200, 1745, 1687, 1492 e 1482 cm^{-1} , atribuídas aos grupos $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{C}=\text{O})$, $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{N-3-H})$ e $\delta(\text{N-1-H})$ respectivamente^[92]. Na Figura 16 (C), (D) e (E) foi possível observar uma forte vibração em aproximadamente 1110 cm^{-1} , característica da estrutura inorgânica de silsesquioxanos (Si-O-Si), mantendo-se na mesma região após a fixação da adenina e timina na estrutura do POSS-Cl^[93]. Na Figura 16 (D) o espectro do POSS-ADN, exibe na região de 1656, 1310, 913 e 468 cm^{-1} , vibrações atribuídas ao (NH_2) fora do plano, $\nu(\text{C}=\text{N}, \text{C}-\text{N})$, (NH_2) e ao estiramento $(\text{O}-\text{Si}-\text{O})$ das vibrações do esqueleto estrutural do POSS respectivamente, o que evidencia que a ligação entre o POSS-Cl e a adenina ocorreu no grupo endocíclico (N-2-H) do anel purínico. Como esperado na Figura 16 (E), o espectro do POSS-T apresenta picos em 2940, 1700 e 1482 cm^{-1} que são atribuídos aos grupos $\nu_s(\text{CH}_3)$, $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\nu(\text{N-1-H})$ respectivamente, o que possibilita estimar que houve interação do grupo orgânico do POSS-Cl com o grupo (N-3-H) da timina.

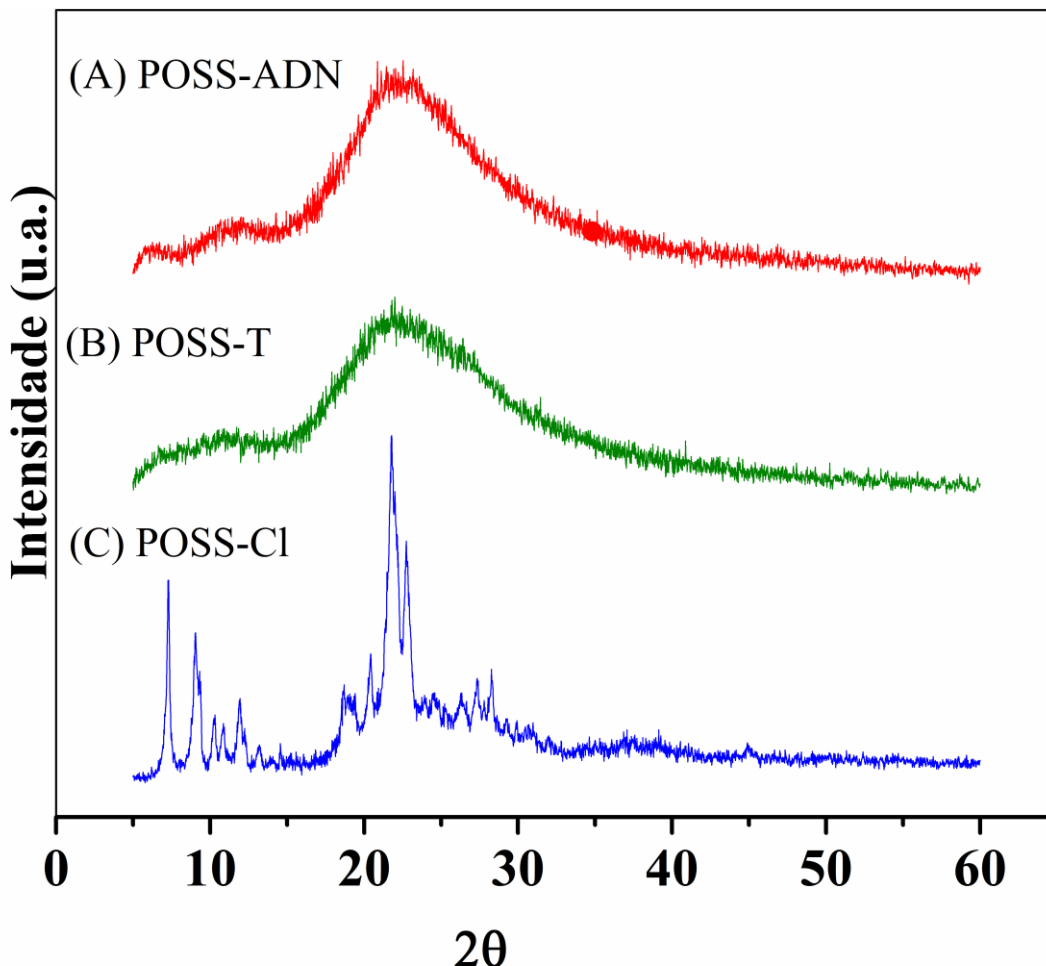
5.3.5 Difração de Raios-X (DRX)

As curvas de difração do POSS-Cl, POSS-ADN e POSS-T foram investigadas por DRX como ilustrado na Figura 17. Nos padrões de difração do POSS-Cl foram observadas alta simetria e cristalinidade, comum aos oligômeros poliédricos silsesquioxanos octaédricos, com as seguintes intensidade de picos em 2θ ($^\circ$) a 7,15; 9,29; 10,04; 10,80; 11,81; 13,20; 14,71; 18,88; 20,39; 21,77; 22,79; 26,32; 27,44; 28,20.

A curva de difração do POSS-Cl Figura 17 (C) exibe a perda de cristalinidade, após a modificação dos grupos cloropropil terminais com as moléculas orgânicas adenina e timina. Pois os novos grupos terminais propilo-adenina e propilo-timina podem sofrer torção ou movimentos por uma rotação ao longo eixo das principais cadeias^[94]. Conduzindo assim a uma desordem aos grupos superficiais, originando um material com características amorfas, ou

mesmo devido ao aumento significativo da proporção de grupos orgânicos em relação ao núcleo inorgânico de cada material sintetizado, isto pode ser observado na Figura 17 (A) e (B).

Figura 17. Difratoograma de Raios-x do: (A) POSS-ADN (B) POSS-T e (C) POSS-Cl.



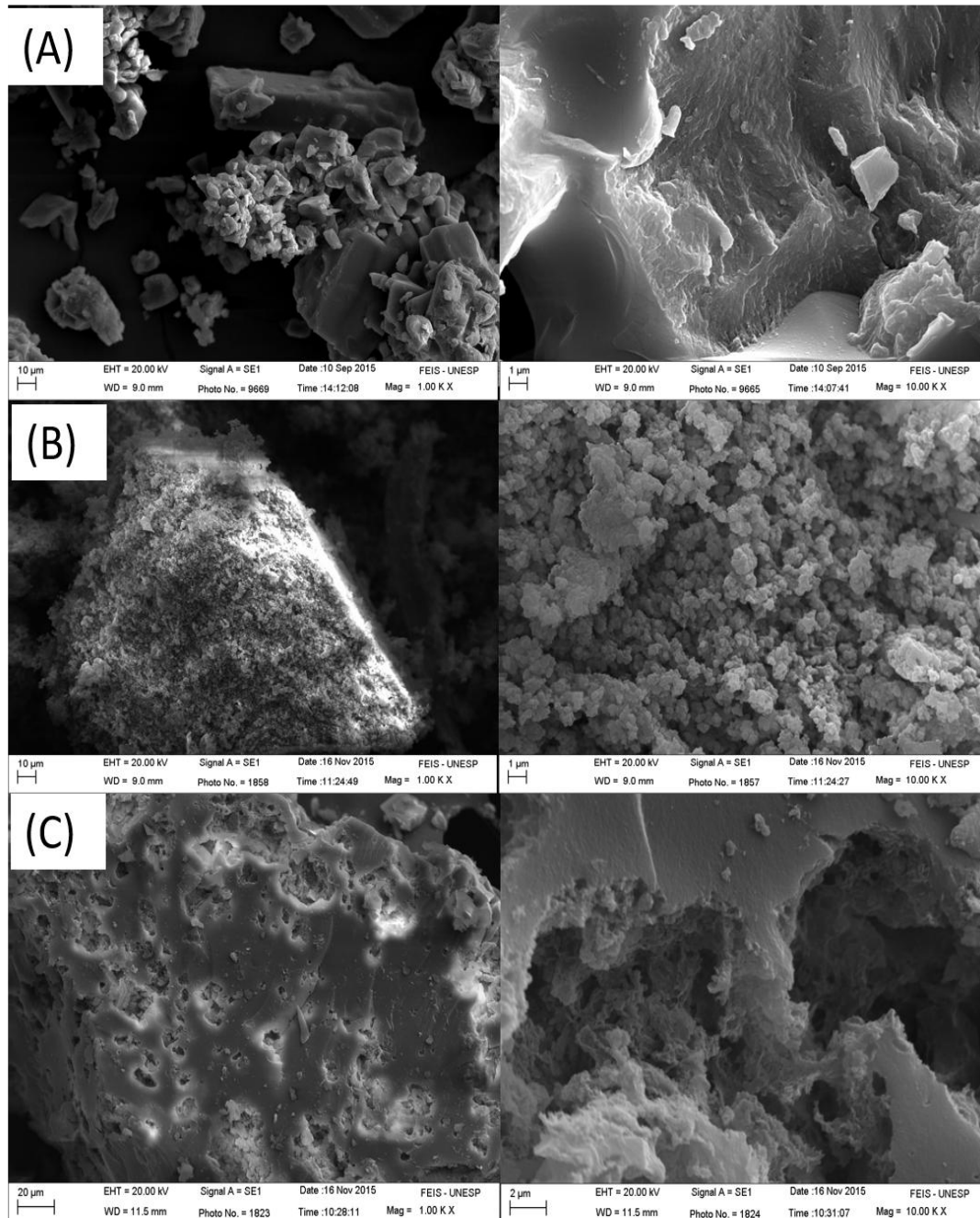
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

5.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias obtidas a partir da microscopia eletrônica de varredura apresentaram que as partículas primárias de POSS-Cl (Figura 18 (A)) têm morfologia em forma de blocos regulares com uma superfície lisa e aglomerada. Estima-se que estes blocos são formados como resultado da agregação das gaiolas de POSS, formando estruturas cúbicas. No entanto, a Figura 18 (B) e (C) ilustram as micrografias após a fixação das moléculas de adenina e timina na superfície do POSS-Cl. Observou-se que ocorreram alterações na morfologia, apresentando aglomerados de partículas com diferentes tamanhos e cavidades irregulares. Essas cavidades

podem se originar no empacotamento desordenado dos grupos superficiais, dificultando a agregação das gaiolas dos novos materiais sintetizados diferentemente das estruturas cúbicas observadas no POSS-Cl.

Figura 18. Micrografias com aumento de 1.000 e 10.000 X para o (a) POSS-Cl, (b) POSS-ADN e (c) POSS-T.



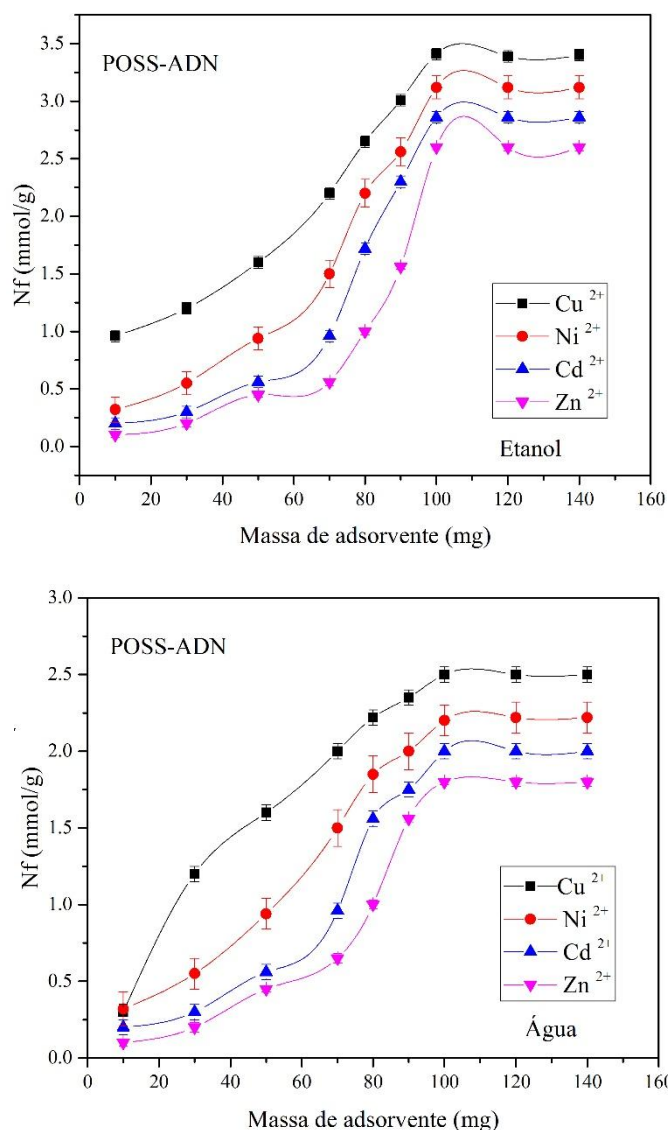
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

5.4 Estudos de adsorção sobre a superfície do POSS-ADN e POSS-T.

5.4.1 Determinação da quantidade de adsorvente

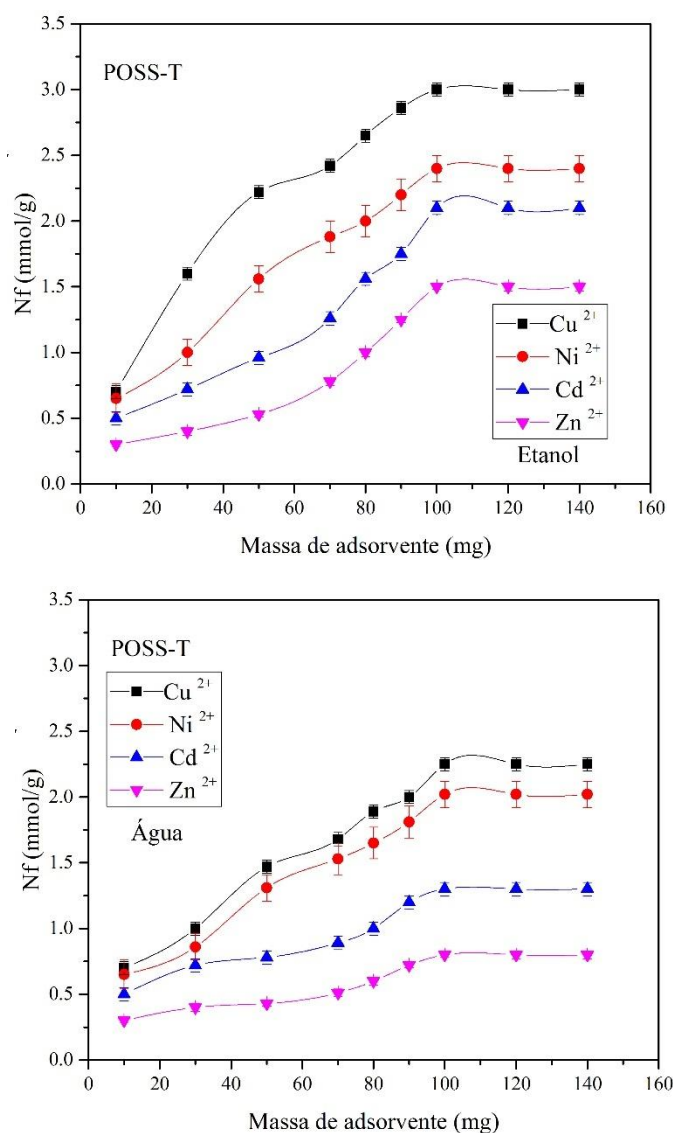
A determinação da quantidade de adsorvente POSS-ADN e POSS-T, a ser utilizada no processo de adsorção em meio etanólico e aquoso dos íons metálicos Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} foram verificadas e os resultados encontram-se nas Figuras 19 e 20.

Figura 19. Efeito da massa de adsorvente na adsorção do Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em etanol e água para o POSS-ADN, em tempo de contato de 2h, à temperatura de 25 °C.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 20. Efeito da massa de adsorvente na adsorção do Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em etanol e água para o POSS-T, em tempo de contato de 2h, à temperatura de 25 °C.



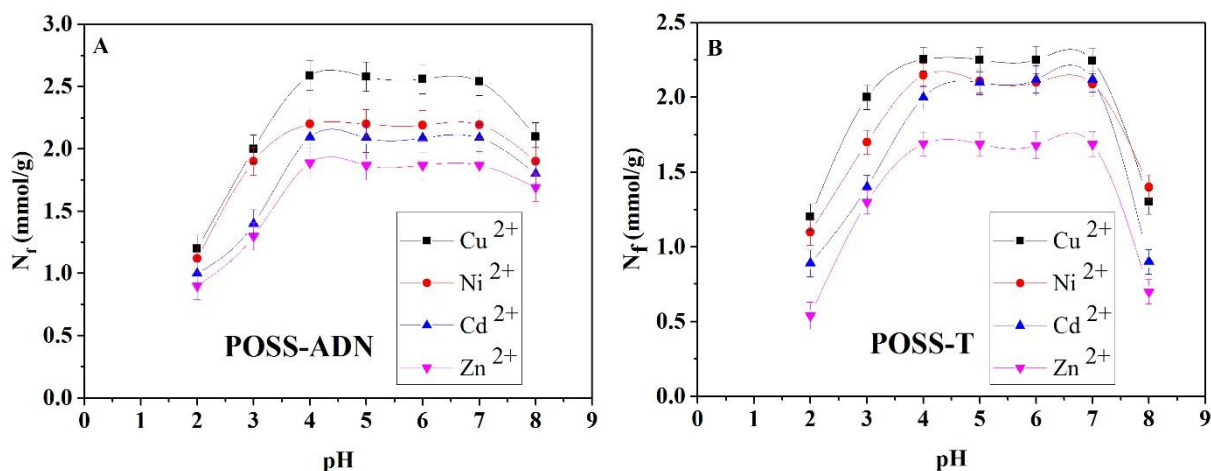
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Observa-se nas figuras 19 e 20, que a quantidade de íons metálicos em meio etanólico e aquoso adsorvido na área de interação do adsorvente aumentam à medida que aumenta sua massa. Um dos fatores essenciais para estes resultados é devido ao fato de que à medida que se aumenta a massa de adsorvente há, conseqüentemente, um aumento da área de interação ou sítios ativos de adsorção disponíveis. Portanto a quantidade de íons metálicos deve ser equivalente ao número de sítios ativos, ocasionando assim o equilíbrio de adsorção, nota-se que para todos os metais, a quantidade de adsorvente necessária para se atingir o equilíbrio foi de 100 mg do POSS-ADN e POSS-T para ambos os meios analisados.

5.4.2 Efeito da variação do pH

Os estudos de variação de pH foram realizados conforme o procedimento descrito no item 4.6.2. A Figura 21 (A) e (B) ilustra a adsorção dependente do pH, variando o intervalo de pH entre 2-8,0. Observou-se que as eficiências de adsorção satisfatórias são encontradas entre o pH de 4,0-7,0. Porém em meio alcalino ($\text{pH} > 7,0$) notou-se que os íons metálicos Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , são propensos a sofrer hidrólise e formar precipitado na forma de seus hidróxidos correspondentes $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ e $\text{Zn}(\text{OH})_2$, o que resulta na redução da eficiência de adsorção^[95]. Por outro lado, a forte competição dos prótons nos locais de ligação em meio extremamente ácido também pode levar a diminuição da adsorção dos íons metálicos. Portanto neste trabalho as isotermas de adsorção para o POSS-ADN e POSS-T em água foram realizados em pH 5,0.

Figura 21. Adsorção dependente do pH (A) POSS-ADN e (B) POSS-T.

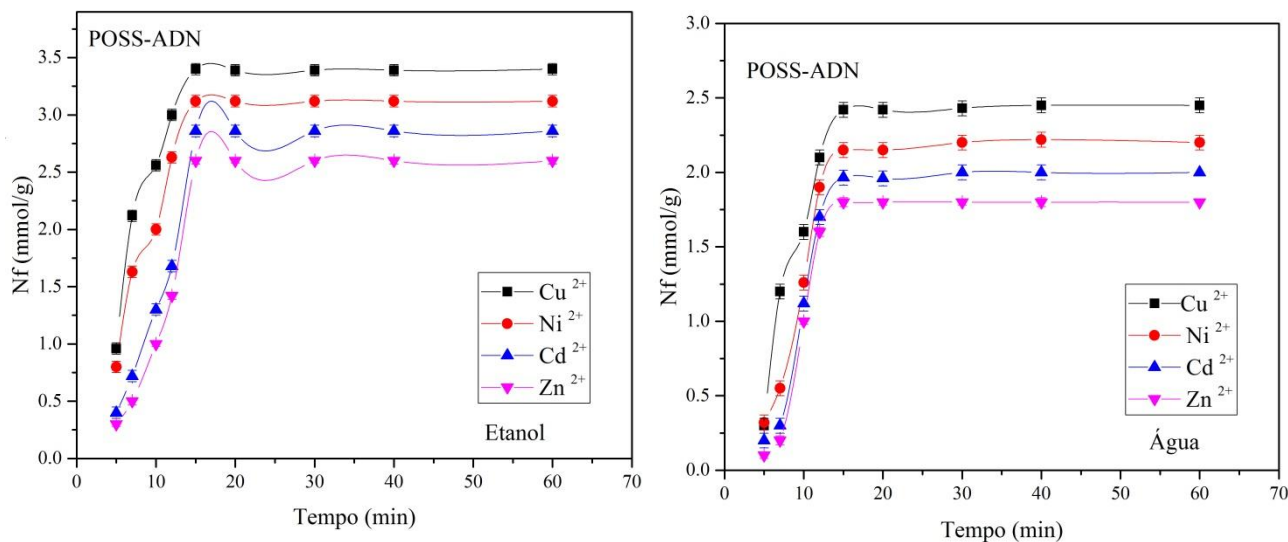


Fonte: Dados da pesquisa do autor.

5.4.3 Tempo de equilíbrio

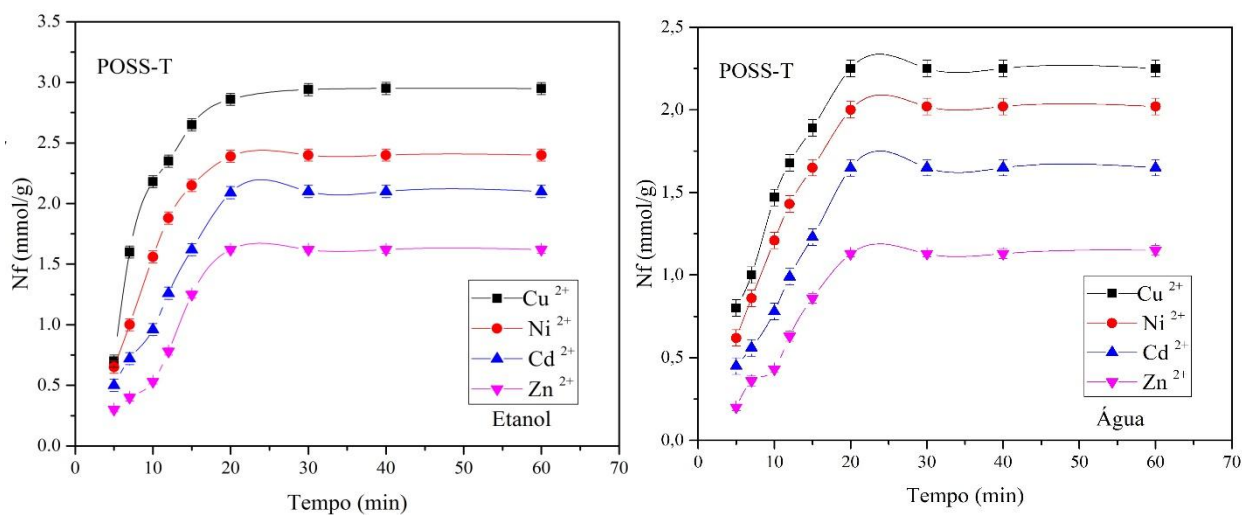
Os resultados do tempo de equilíbrio de adsorção para os íons metálicos Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} com os adsorventes POSS-ADN e POSS-T em meio etanólico e aquoso, estão ilustrados nas Figuras 22 e 23.

Figura 22. Efeito do tempo de contato na adsorção do Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em etanol e água para o POSS-ADN, em uma temperatura de 25 °C.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 23. Efeito do tempo de contato na adsorção do Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em etanol e água para o POSS-T, em uma temperatura de 25 °C.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Os estudos do tempo de contato na adsorção dos íons em POSS-ADN e POSS-T, demonstraram que a condição de equilíbrio de adsorção pode ser alcançada com uma quantidade de 100 mg de adsorvente para ambos os materiais. O tempo de adsorção em etanol e água para o POSS-ADN foi de aproximadamente 15 min e para o POSS-T em etanol e água o tempo foi

de aproximadamente 20 min, observando as mesmas condições de equilíbrio de adsorção para todos os metais. O tempo de adsorção do POSS-ADN foi mais rápido que o POSS-T, devido à superfície do POSS-ADN possuir quatro átomos de nitrogênio doadores, com pares de elétrons livres para complexação dos íons metálicos^[35, 38]. Por outro lado, às limitações geométricas e impedimentos estéricos da adenina, não permitirá que todo o átomo de nitrogênio doador esteja envolvido no processo de coordenação.

Os grupos orgânicos presentes na superfície do POSS-T apresentam três locais básicos de Lewis, nos quais os íons metálicos como ácidos de Lewis podem se complexar. A ligação dos íons metálicos no NH da timina, presente na superfície do POSS-T podem produzir complexos instáveis e, finalmente, os íons metálicos podem migrar para qualquer um dos átomos de oxigênio para originar geometrias mais favoráveis^[34, 37]. O tempo de adsorção é muito importante durante o processo de adsorção. Portanto estes adsorventes são eficazes para serem utilizados em meio etanólico e aquoso, pois alcançam o equilíbrio em curto período de tempo e possuem rápida adsorção de íons metálicos.

Estudos descritos na literatura relatam que normalmente a adsorção dos íons metálicos na superfície dos adsorventes podem alcançar o equilíbrio na primeira fase do processo. Isto pode estar associado a numerosos sítios ativos disponíveis inicialmente na superfície do material durante o processo de adsorção, que ao longo do tempo são ocupados pelos íons metálicos e os locais com sítios ativos disponíveis ficam inacessíveis, para adsorção de outros metais, devido às forças de repulsão entre as moléculas adsorvidas na superfície do sólido, indicando que equilíbrio de adsorção foi alcançado^[96].

5.4.4 *Estudos das concentrações*

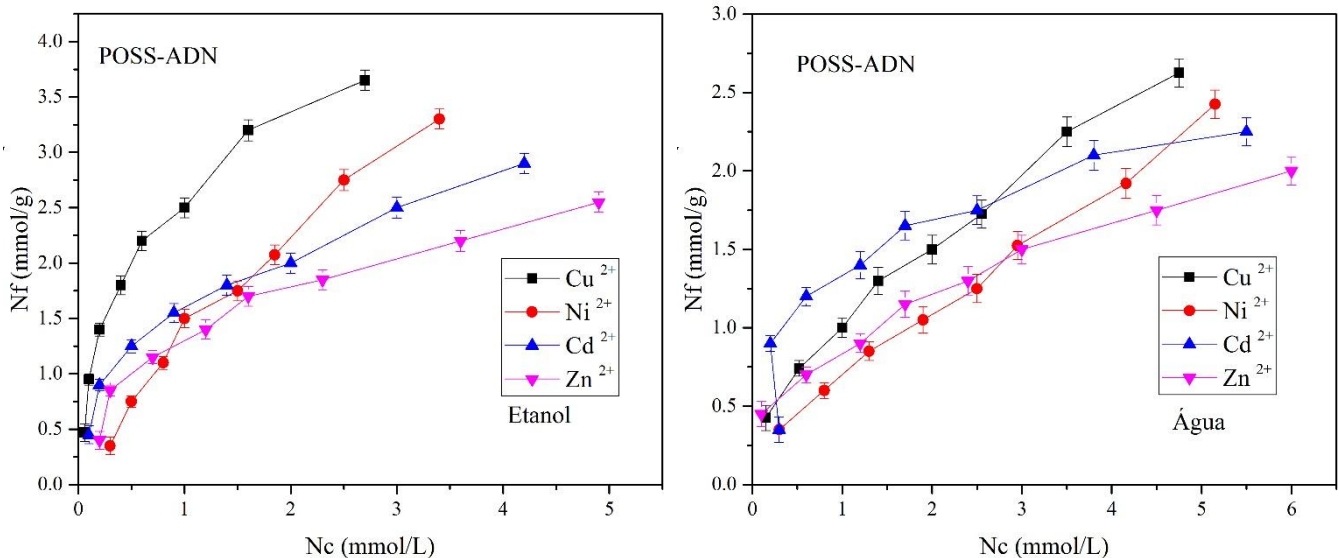
Os resultados dos estudos de concentrações do POSS-ADN e POSS-T foram também expressos por isotermas de adsorção, N_f em função da concentração do íon metálico analisado. Estes estudos foram realizados com o objetivo de avaliar a capacidade de pré-concentração dos íons metálicos pelo POSS-ADN e POSS-T. Através destas isotermas observou-se que os valores de N_f aumentaram em função da concentração do íon metálico e que em certo momento, para alguns metais, os valores de N_f tornaram-se constantes, devido à saturação dos sítios ativos do ligante. Os materiais estudados neste trabalho funcionam como agentes complexantes,

devido estes possuírem sítios ativos de oxigênios e nitrogênio doadores de elétrons em sua estrutura^[15].

Para determinar as capacidades de adsorção, para Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} as soluções foram agitadas durante 60 min em etanol e água, com 100 mg de adsorvente a 25°C. Os valores para a capacidade máxima de adsorção para Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} utilizando o POSS-ADN foram 2.61, 2.41, 2.25 e 1.99 mmol/g em água, e 3.67, 3.29, 2.87 e 2.58 mmol/g em etanol. Já para o POSS-T foram 2.25, 2.13, 1.22 e 0.74 mmol/g em água e 2.98, 2.52, 2.21 e 1.52 mmol/g em etanol.

As Figuras 24 e 25 ilustram as isotermas de adsorção do Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em meio etanólico e aquoso respectivamente.

Figura 24. Isotermas de adsorção do Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em etanol e água para o POSS-ADN.



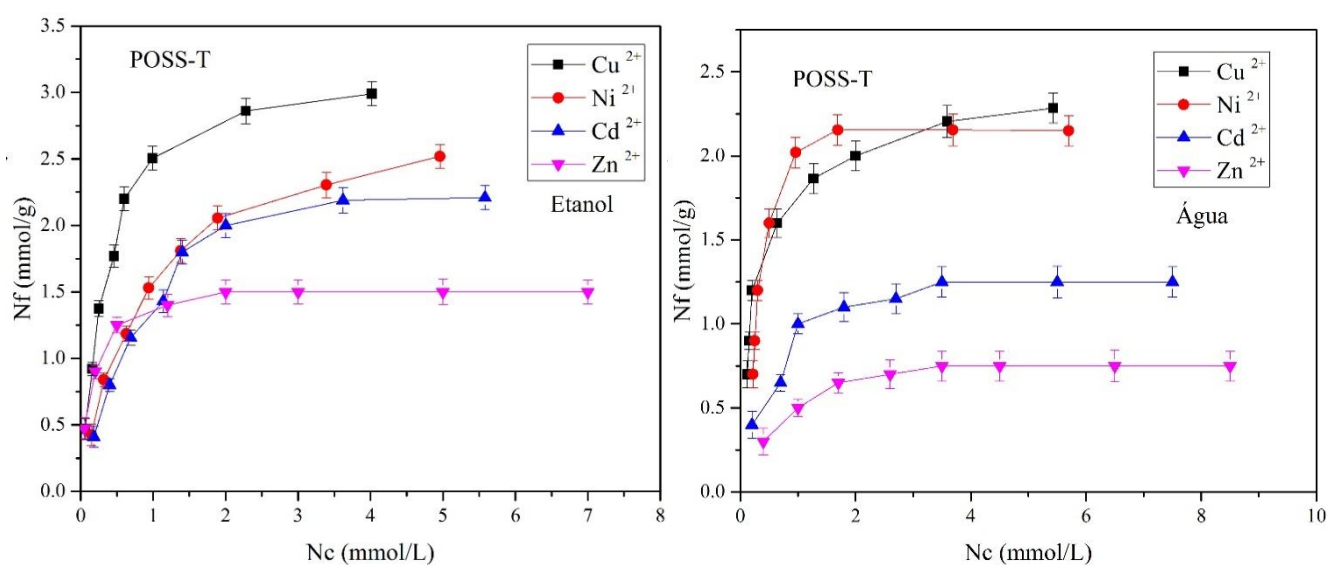
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Tabela 5. Capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos sobre POSS-ADN, em meio etanólico e aquoso, com 100 mg de adsorvente a 25° C.

| POSS-ADN | Etanol | Água |
|-----------|----------------|----------------|
| Metais | N_f (mmol/g) | N_f (mmol/g) |
| Cu^{2+} | 3,67 | 2,61 |
| Ni^{2+} | 3,29 | 2,41 |
| Cd^{2+} | 2,87 | 2,25 |
| Zn^{2+} | 2,58 | 1,99 |

Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 25. Isotermas de adsorção do Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em etanol e água para o POSS-T.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Tabela 6. Capacidade máxima de adsorção dos íons metálicos sobre POSS-T, em meio etanólico e aquoso, com 100 mg de adsorvente a 25° C.

| POSS-T | Etanol | Água |
|------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Metais | N_f (mmol/g) | N_f(mmol/g) |
| Cu²⁺ | 2,98 | 2,25 |
| Ni²⁺ | 2,52 | 2,13 |
| Cd²⁺ | 2,21 | 1,22 |
| Zn²⁺ | 1,52 | 0,74 |

Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Observa-se que para os metais Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ e para ambos os materiais POSS-ADN e POSS-T, a maior capacidade de adsorção foi na seguinte ordem: etanol > água. Isto pode estar relacionado com as diferentes constantes dielétricas e a polaridade dos solventes. Pois quanto menor a constante dielétrica dos solventes há uma redução da interação na superfície do adsorvente e seus grupos polares. Consequentemente, o etanol estabelece uma maior interação dos íons metálicos com os grupos superficiais do POSS-ADN e POSS-T. Portanto, a água possui uma maior constante dielétrica, que contribui para a redução na adsorção para a formação de complexos^[13]. A maior adsorção do POSS-ADN pode ser explicada devido à quantidade de átomos de nitrogênio com pares de elétrons livres, que possibilita a estabilidade da complexação dos íons metálicos.

Considerando os adsorventes sintetizados neste trabalho, destacamos nas Tabelas 7 e 8 as capacidades de adsorção de alguns materiais encontrados na literatura, no entanto podemos destacar que as capacidades de adsorção do POSS-ADN e POSS-T encontram-se como um intermediário entre as comparações realizadas.

Tabela 7. Comparação da capacidade de adsorção do POSS-ADN e POSS-T em meio aquoso com outros adsorventes.

| Adsorventes | Solventes | Metais | Nf (mmol/g) | Ref. |
|--------------------|------------------|-----------------|--------------------|------------------------|
| POSS-Pr-THIO | Etanol | Zn | 1.61- 2.95 | [10] |
| T8-Pr-ATD | Etanol | Cu, Ni, | 4,88 -5,60 | [13] |
| T8-Pr-DPA | Etanol | Cu, Zn | 0,88 - 2,15 | [14] |
| POSS-ADN | Etanol | Cu, Ni, Cd e Zn | 2,58- 3,67 | Presente estudo |
| POSS-T | Etanol | Cu, Ni, Cd e Zn | 1,52-2,98 | Presente estudo |

Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Tabela 8. Comparação da capacidade de adsorção do POSS-ADN e POSS-T em meio etanólico com outros adsorventes.

| Adsorventes | Solventes | Metais | Nf (mmol/g) | Ref. |
|---------------------------------------|------------------|--------------------|--------------------|------------------------|
| POSS-Pr-THIO | Água | Zn | 1.03 - 2.45 | [10] |
| G-SBA-15 | Água | Cu, Ni, Cd e Zn | 0,64 - 2,02 | [62] |
| T8-Pr-ATD | Água | Cu e Ni | 3,49-4,30 | [13] |
| Poli(aminopropil/metil)silsesquioxano | Água | Cu | 0.15 | [92] |
| POSS-ADN | Água | Cu, Ni, Cd e Zn | 1,99- 2,61 | Presente estudo |
| POSS-T | Água | Cu, Ni, Cd e Zn | 0,74- 2,25 | Presente estudo |

Fonte: Dados da pesquisa do autor.

5.4.5 *Investigação dos modelos de isoterma*

Pode-se observar nas Tabelas 9 e 10 que os dados experimentais de cada uma das dezesseis isotermas de adsorção sempre se ajustou melhor a um dos quatro modelos de adsorção propostos. De forma geral, 56,25 % das isotermas de adsorção se ajustaram melhor ao modelo de adsorção de Langmuir, 31,25 % ao de Freundlich, 12,5 % ao de Temkin e 0 % ao de D-R (Figura 26). O modelo de adsorção de Langmuir foi o que melhor se ajustou às isotermas de adsorção (56,25 % das isotermas). É possível afirmar, que nesse caso, o processo de adsorção dos íons metálicos de Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} pelo adsorvente POSS-T ocorre preferencialmente por monocamada. Em outras palavras, a superfície do sólido é coberta por um grande número de sítios, sendo que cada sítio pode ser ocupado por uma molécula adsorvida. Os sítios são todos equivalentes e considera-se que as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras nem saltam de um sítio para outro. Analisando os valores obtidos de R_L , verifica-se que todos são menores do que 1; desta forma, pode se dizer que as isotermas de adsorção de todos os metais estudados em meio etanólico e aquoso é do tipo favorável.

O modelo de adsorção de Freundlich foi o que melhor se ajustou a 31,25% das isotermas. É possível afirmar, que nesse caso, o processo de adsorção dos íons metálicos de Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} pelo adsorvente POSS-ADN ocorre preferencialmente por multicamadas. Os valores de n obtidos foram superiores a um em todas as isotermas, indicando a presença de sítios altamente energéticos no adsorvente.

Tabela 9. Coeficiente de determinação (R^2) e parâmetros calculados para a adsorção de íons metálicos sobre o adsorvente POSS-ADN. Conforme os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R.

| POSS-ADN | | | | | | |
|------------|----------------------------|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Modelos | Parâmetros | Solvente | CuCl ₂ | NiCl ₂ | CdCl ₂ | ZnCl ₂ |
| Langmuir | Nf ^{max} (mmol/g) | Etanol | 4,179 | 10,340 | 3,241 | 3,037 |
| | b (L/mmol) | | 2,087 | 0,141 | 1,199 | 1,040 |
| | R _L | | 0,045 | 0,413 | 0,076 | 0,087 |
| | R² | | 0,98488 | 0,58115 | 0,95934 | 0,97578 |
| Freundlich | n (mol/L ⁻¹) | Etanol | 2,029 | 1,135 | 2,215 | 2,022 |
| | K _F (mmol/g) | | 2,578 | 1,243 | 1,556 | 1,230 |
| | R² | | 0,93139 | 0,9671 | 0,95963 | 0,90113 |
| Temkin | A (L/mmol) | Etanol | 28,181 | 3,682 | 18,257 | 11,458 |
| | B | | 0,807 | 1,183 | 0,604 | 0,579 |
| | R² | | 0,98265 | 0,94755 | 0,95238 | 0,97638 |
| D-R | Nf ^{max} (mmol/g) | Etanol | 3,032 | 2,639 | 2,175 | 2,031 |
| | B ₁ | | 3,64.10 ⁻⁸ | 1,62.10 ⁻⁷ | 4,61.10 ⁻⁸ | 8,00.10 ⁻⁸ |
| | E (Kj/mol) | | 3,705 | 1,754 | 3,294 | 2,500 |
| | R² | | 0,95626 | 0,9359 | 0,90357 | 0,95189 |
| Langmuir | Nf ^{max} (mmol/g) | Água | 3,462 | 4,183 | 2,667 | 2,307 |
| | b (L/mmol) | | 0,488 | 0,207 | 0,929 | 0,713 |
| | R _L | | 0,169 | 0,324 | 0,097 | 0,122 |
| | R² | | 0,87094 | 0,74087 | 0,9339 | 0,93047 |
| Freundlich | n (mol/L) | Água | 1,884 | 1,488 | 2,349 | 2,671 |
| | K _F (mmol/g) | | 1,084 | 0,727 | 1,191 | 0,952 |
| | R² | | 0,98929 | 0,988 | 0,6574 | 0,96576 |
| Temkin | A (L/mmol) | Água | 7,825 | 3,511 | 15,525 | 17,429 |
| | B | | 0,618 | 0,683 | 0,498 | 0,374 |
| | R² | | 0,85616 | 0,83443 | 0,87001 | 0,84873 |
| D-R | Nf ^{max} (mmol/g) | Água | 1,695 | 1,499 | 1,812 | 1,343 |
| | B ₁ | | 6,04.10 ⁻⁸ | 1,24.10 ⁻⁷ | 6,38.10 ⁻⁸ | 3,37.10 ⁻⁸ |
| | E (Kj/mol) | | 2,876 | 2,007 | 2,800 | 3,851 |
| | R² | | 0,70526 | 0,70526 | 0,51878 | 0,60834 |

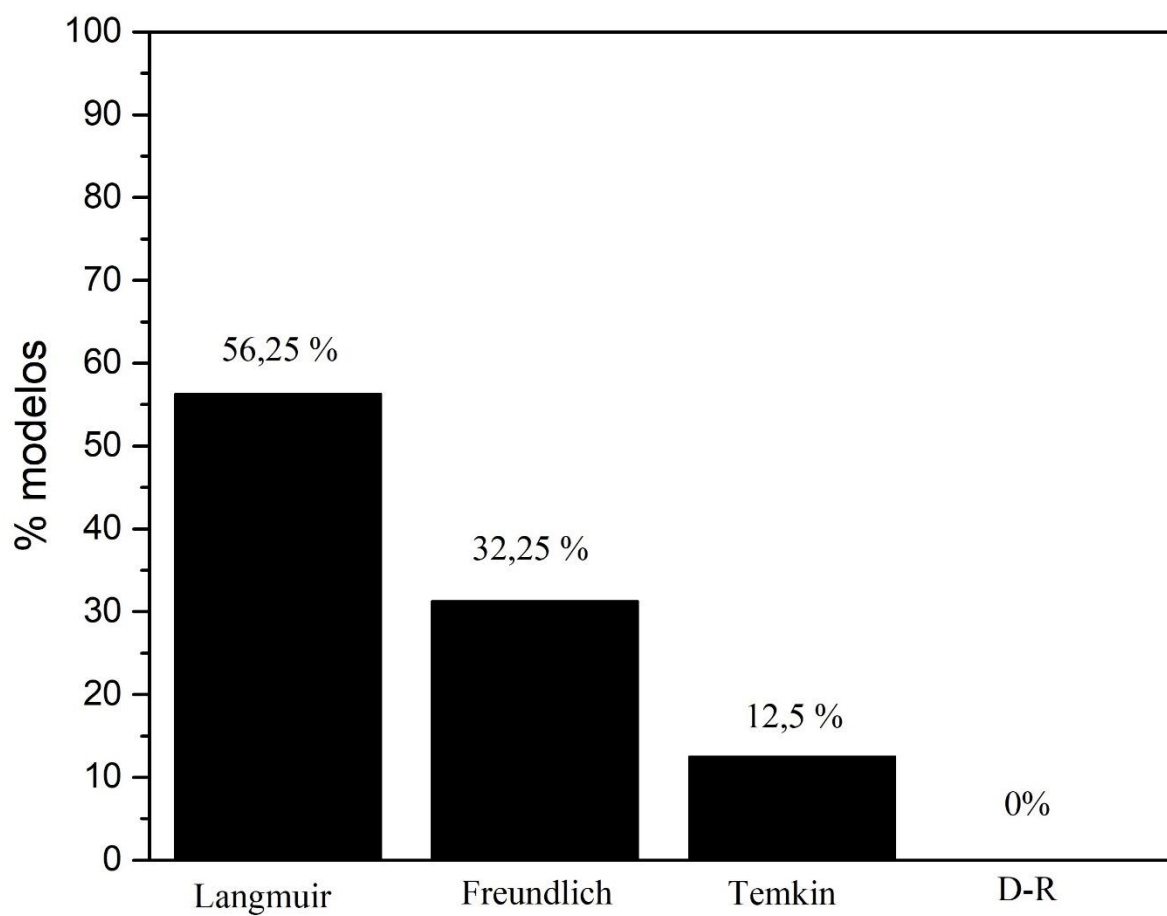
Maiores valores de (R^2) para cada adsorção em vermelho

Tabela 10. Coeficiente de determinação (R^2) e parâmetros calculados para a adsorção de íons metálicos sobre o adsorvente POSS-T. Conforme os modelos de Langmuir, Freundlich, Temkin e D-R.

| POSS-T | | | | | | |
|---|--------------------------|----------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Modelos | Parâmetros | Solvente | CuCl ₂ | NiCl ₂ | CdCl ₂ | ZnCl ₂ |
| Langmuir | N_f^{\max} (mmol/g) | Etanol | 4,179 | 10,340 | 3,241 | 3,037 |
| | b (L/mmol) | | 2,087 | 0,141 | 1,199 | 1,040 |
| | R_L | | 0,045 | 0,413 | 0,076 | 0,087 |
| | R^2 | | 0,99895 | 0,99892 | 0,99148 | 0,99977 |
| Freundlich | n (mol/L ⁻¹) | Etanol | 2,029 | 1,135 | 2,215 | 2,022 |
| | K_F (mmol/g) | | 2,578 | 1,243 | 1,556 | 1,230 |
| | R^2 | | 0,87736 | 0,93114 | 0,89209 | 0,81263 |
| Temkin | A (L/mmol) | Etanol | 34,362 | 12,572 | 11,563 | 368,844 |
| | B | | 0,650 | 0,618 | 0,578 | 0,210 |
| | R^2 | | 0,96379 | 0,99273 | 0,95367 | 0,88375 |
| D-R | N_f^{\max} (mmol/g) | Etanol | 2,694 | 2,117 | 1,996 | 1,481 |
| | B_1 | | $3,70 \cdot 10^{-8}$ | $6,71 \cdot 10^{-8}$ | $7,82 \cdot 10^{-8}$ | $2,06 \cdot 10^{-8}$ |
| | E (Kj/mol) | | 3,676 | 2,729 | 2,528 | 4,927 |
| | R^2 | | 0,96195 | 0,94159 | 0,94177 | 0,98771 |
| Langmuir | N_f^{\max} (mmol/g) | Água | 3,462 | 4,183 | 2,667 | 2,307 |
| | b (L/mmol) | | 0,488 | 0,207 | 0,929 | 0,713 |
| | R_L | | 0,169 | 0,324 | 0,097 | 0,122 |
| | R^2 | | 0,65665 | 0,99474 | 0,99609 | 0,99659 |
| Freundlich | n (mol/L ⁻¹) | Água | 1,884 | 1,488 | 2,349 | 2,671 |
| | K_F (mmol/g) | | 1,084 | 0,727 | 1,191 | 0,952 |
| | R^2 | | 0,89487 | 0,70486 | 0,84299 | 0,80741 |
| Temkin | A (L/mmol) | Água | 70,205 | 46,783 | 30,356 | 28,235 |
| | B | | 0,400 | 0,436 | 0,252 | 0,151 |
| | R^2 | | 0,96982 | 0,78739 | 0,87001 | 0,86159 |
| D-R | N_f^{\max} (mmol/g) | Água | 2,128 | 2,320 | 1,177 | 0,748 |
| | B_1 | | $3,44 \cdot 10^{-8}$ | $5,95 \cdot 10^{-8}$ | $5,85 \cdot 10^{-8}$ | $9,83 \cdot 10^{-8}$ |
| | E (Kj/mol) | | 3,812 | 2,898 | 2,924 | 2,2254 |
| | R^2 | | 0,96797 | 0,96083 | 0,88268 | 0,96083 |
| Maiores valores de (R^2) para cada adsorção em vermelho | | | | | | |

Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 26. Porcentagens de ajuste dos quatro modelos às isotermas, considerando cada isoterma de adsorção ajustada somente ao modelo que atingiu maior R^2 (coeficiente de determinação).



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

6 CONCLUSÕES

Os materiais: octa(3-adeninapropil)silsesquioxano (POSS-ADN) e o octa(3-timinapropil)silsesquioxano (POSS-T) foram sintetizados com sucesso.

As estruturas do POSS-ADN e do POSS-T foram confirmadas por meio da caracterização pelas técnicas de FT-IR, ^{29}Si e ^{13}C RMN, DRX, MEV, EDX.

A análise elementar de nitrogênio indicou um grau de funcionalização de 4,36 e 4,50 mmol g^{-1} para o POSS-ADN e o POSS-T, respectivamente.

A adsorção dos íons metálicos de Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em soluções etanólicas e aquosas, pelo método de “Batch” (batelada), mostrou que estes materiais adsorventes, baseados em silsesquioxanos quimicamente funcionalizados, têm potencial aplicação como adsorventes.

O tempo de equilíbrio de adsorção para os dois adsorventes estudados em meio etanólico e aquoso foi de aproximadamente 15 min para o POSS-ADN e 20 min para o POSS-T.

Foi possível observar que POSS-ADN apresentou uma capacidade de adsorção de íons metálicos maior do que o POSS-T.

Foi observado que as capacidades de adsorção obedecem a seguinte ordem: etanol > água, o que é devido à menor constante dielétrica do etanol. Como este solvente é menos polar, consequentemente é mais solvatante do que a água, permitindo assim uma interação maior dos íons metálicos com os ligantes imobilizado na superfície do adsorvente.

Nos meios etanólico e aquoso a adsorção obedece a seguinte ordem: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

Os modelos de Langmuir e Freundlich, foram os mais apropriados para descrever os dados de adsorção do POSS-T e POSS-ADN, respectivamente.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Wang, P., et al., *Structure regulation of silica nanotubes and their adsorption behaviors for heavy metal ions: pH effect, kinetics, isotherms and mechanism*. Journal of Hazardous Materials, 2015. **286**: p. 533-544.
2. Chowdhury, B.A. and R.K. Chandra, *Biological and health implications of toxic heavy metal and essential trace element interactions*. Progress in food & nutrition science, 1987. **11**(1): p. 55-113.
3. Järup L, et al., *Health effects of cadmium exposure -- a review of the literature and a risk estimate*. Scandinavian Journal of Work, Environment & Health, 1998(1): p. 1-51.
4. Thornton, I., I.C.o. Metals, and t. Environment, *Metals in the Global Environment: Facts and Misconceptions*. 1995: International Council on Metals and the Environment.
5. Belincanta, J., J.A. Alchorne, and M. Teixeira da Silva, *The brazilian experience with ethanol fuel: aspects of production, use, quality and distribution logistics*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2016. **33**: p. 1091-1102.
6. Lopes, M.L., et al., *Ethanol production in Brazil: a bridge between science and industry*. Brazilian Journal of Microbiology, 2016. **47**: p. 64-76.
7. Yang, C.-E., et al., *Surface display of synthetic phytochelatins on Saccharomyces cerevisiae for enhanced ethanol production in heavy metal-contaminated substrates*. Bioresource Technology, 2017. **245**: p. 1455-1460.
8. Pyrzynska, K., A. Kubiak, and I. Wysocka, *Application of solid phase extraction procedures for rare earth elements determination in environmental samples*. Vol. 154. 2016.
9. Habila, M.A., et al., *Synthesis and application of Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ for photocatalytic decomposition of organic matrix simultaneously with magnetic solid phase extraction of heavy metals prior to ICP-MS analysis*. Talanta, 2016. **154**: p. 539-547.
10. Vieira, E.G., et al., *Study on determination and removal of metallic ions from aqueous and alcoholic solutions using a new POSS adsorbent*. Chemical Engineering Journal, 2015. **264**: p. 77-88.
11. Baney, R.H., et al., *Silsesquioxanes*. Chemical Reviews, 1995. **95**(5): p. 1409-1430.
12. Markovic, E., K. Constantopolous, and J.G. Matison, *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes: From Early and Strategic Development through to Materials Application*, in *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*, C. Hartmann-Thompson, Editor. 2011, Springer Netherlands: Dordrecht. p. 1-46.
13. Soares, I.V., et al., *Adsorption of heavy metal ions and epoxidation catalysis using a new polyhedral oligomeric silsesquioxane*. Chemical Engineering Journal, 2013. **218**: p. 405-414.

14. Soares, I.V., et al., *Solid-phase extraction of metal ions from fuel ethanol with a nanostructured adsorbent*. *Microchemical Journal*, 2013. **110**: p. 120-126.
15. Ghose, R., *Metal Complexation with Adenine and Thymine*. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 1992. **22**(4): p. 379-392.
16. Hartmann-Thompson, C., *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*. 2011: Springer Netherlands.
17. Cordes, D.B. and P.D. Lickiss, *Preparation and Characterization of Polyhedral Oligosilsesquioxanes*, in *Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes*. 2011, Springer Science and Business Media. p. 47-133.
18. Chruściel, J.J. and E. Leśniak, *Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates*. *Progress in Polymer Science*, 2015. **41**: p. 67-121.
19. Kaftory, M., M. Kapon, and M. Botoshansky, *In The Chemistry of Organic Silicon Compounds; Rappoport, Z.; Apeloig, Y., Eds.* 1998, Wiley: Chichester, UK.
20. Laine, R.M., *Nanobuilding blocks based on the [OSiO 1.5] x (x= 6, 8, 10) octasilsesquioxanes*. *Journal of Materials Chemistry*, 2005. **15**(35-36): p. 3725-3744.
21. Cordes, D.B., P.D. Lickiss, and F. Rataboul, *Recent developments in the chemistry of cubic polyhedral oligosilsesquioxanes*. *Chem. Rev*, 2010. **110**(4): p. 2081-2173.
22. Brown, J.F. and L.H. Vogt, *The Polycondensation of Cyclohexylsilanetriol*. *Journal of the American Chemical Society*, 1965. **87**(19): p. 4313-4317.
23. Liu, Y. and S. Zheng, *Inorganic-organic nanocomposites of polybenzoxazine with octa(propylglycidyl ether) polyhedral oligomeric silsesquioxane*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2006. **44**(3): p. 1168-1181.
24. Krishnan, P.S.G. and C. He, *Octa(maleimido phenyl) silsesquioxane copolymers*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2005. **43**(12): p. 2483-2494.
25. Xu, H., et al., *Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid polymers with a well-defined structure from diamines and epoxy-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxanes*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006. **101**(6): p. 3730-3735.
26. Choi, J., A.F. Yee, and R.M. Laine, *Organic/Inorganic Hybrid Composites from Cubic Silsesquioxanes. Epoxy Resins of Octa(dimethylsiloxyethylcyclohexylepoxide) Silsesquioxane*. *Macromolecules*, 2003. **36**(15): p. 5666-5682.
27. Do Carmo, D.R., et al., *Determination of Copper in Different Ethanolic Matrices Using a Chloropropyl Silica Gel Modified with a Nanostructured Cubic Octa(3-aminopropyl)octasilsesquioxane*. *Journal of Chemistry*, 2013. **2013**: p. 11.
28. Kickelbick, G., *Silsesquioxanes*, in *Functional Molecular Silicon Compounds I*. 2013, Springer. p. 1-28.

29. Dias Filho, N.L., R.M. Costa, and M.S. Schultz, *Structure of copper(II) complexes adsorbed on functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane*. *Inorganica Chimica Acta*, 2008. **361**(8): p. 2314-2320.
30. Dias Filho, N.L., F. Marangoni, and R.M. Costa, *Preparation, characterization, and CuX₂ and CoX₂ (X=Cl⁻, Br⁻, ClO⁻) adsorption behavior of a polyhedral oligomer silsesquioxane functionalized with an organic base*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007. **313**(1): p. 34-40.
31. J. Feher, F., et al., *Syntheses of highly functionalized cube-octameric polyhedral oligosilsesquioxanes (R₈Si₈O₁₂)*. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1999(9): p. 1491-1498.
32. Chojnowski, J., et al., *Polysilsesquioxanes and Oligosilsesquioxanes Substituted by Alkylammonium Salts as Antibacterial Biocides*. Vol. 16. 2006. 219-230.
33. Choquesillo-Lazarte, D., et al., *Interligand interactions involved in the molecular recognition between copper(II) complexes and adenine or related purines*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2008. **252**(10): p. 1241-1256.
34. Wu, Y.-S., Y.-C. Wu, and S.-W. Kuo, *Thymine- and Adenine-Functionalized Polystyrene Form Self-Assembled Structures through Multiple Complementary Hydrogen Bonds*. *Polymers*, 2014. **6**(6): p. 1827.
35. Abdelmoez, W., et al., *Synthesis of New Polymer-Bound Adenine Nucleotides Using Starburst PAMAM Dendrimers*. *Biotechnology Progress*, 2002. **18**(4): p. 706-712.
36. Srivastava, R., D. Srinivas, and P. Ratnasamy, *Sites for CO₂ activation over amine-functionalized mesoporous Ti(Al)-SBA-15 catalysts*. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2006. **90**(1): p. 314-326.
37. Singh, P., et al., *Formation of Efficient Catalytic Silver Nanoparticles on Carbon Nanotubes by Adenine Functionalization*. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011. **50**(42): p. 9893-9897.
38. Verma, S., A.K. Mishra, and J. Kumar, *The Many Facets of Adenine: Coordination, Crystal Patterns, and Catalysis*. *Accounts of Chemical Research*, 2010. **43**(1): p. 79-91.
39. Lippert, B., *Multiplicity of metal ion binding patterns to nucleobases*. *Coordination Chemistry Reviews*, 2000. **200-202**: p. 487-516.
40. Lanir, A. and N.-T. Yu, *A Raman spectroscopic study of the interaction of divalent metal ions with adenine moiety of adenosine 5'-triphosphate*. Vol. 254. 1979. 5882-7.
41. Kossel, A. and A. Neumann, *Ueber das Thymin, ein Spaltungsproduct der Nucleinsäure*. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1893. **26**(3): p. 2753-2756.
42. Tsuchiya, Y., et al., *Keto-enol tautomer of uracil and thymine*. *The Journal of Physical Chemistry*, 1988. **92**(7): p. 1760-1765.
43. Noguera, M., J. Bertrán, and M. Sodupe, *Cu²⁺/+ Cation Coordination to Adenine-Thymine Base Pair. Effects on Intermolecular Proton-Transfer Processes*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2008. **112**(15): p. 4817-4825.

44. Zhao, J., et al., *Highly efficient removal of bivalent heavy metals from aqueous systems by magnetic porous Fe₃O₄-MnO₂: Adsorption behavior and process study*. Chemical Engineering Journal, 2016. **304**: p. 737-746.
45. Ali, R.M., et al., *Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: Adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis*. Ecological Engineering, 2016. **91**: p. 317-332.
46. Duffus John, H., *"Heavy metals" a meaningless term? (IUPAC Technical Report)*, in *Pure and Applied Chemistry*. 2002. p. 793.
47. Nagajyoti, P.C., K.D. Lee, and S. Tvm, *Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: A review*. *Environmental Chemistry Letters*, 8(3), 199-216. Vol. 8. 2010. 199-216.
48. SenthilKumar, P., et al., *Removal of copper(II) ions from aqueous solution by adsorption using cashew nut shell*. *Desalination*, 2011. **266**(1): p. 63-71.
49. Maramis, V., et al., *Removal of copper ions from aqueous solution by adsorption using LABORATORIES-modified bentonite (organo-bentonite)*. Vol. 6. 2012. 58-66.
50. Uauy, R., M. Olivares, and M. González, *Essentiality of copper in human*. Vol. 67. 1998. 952S-959S.
51. Flemming, C.A. and J.T. Trevors, *Copper toxicity and chemistry in the environment: a review*. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1989. **44**(1): p. 143-158.
52. Järup, L., *Hazards of heavy metal contamination*. *British Medical Bulletin*, 2003. **68**(1): p. 167-182.
53. Van Bruwaene, R., R. Kirchmann, and R. Impens, *Cadmium contamination in agriculture and zootechnology*, in *Cadmium in the Environment*, H. Mislin and O. Ravera, Editors. 1986, Birkhäuser Basel: Basel. p. 87-96.
54. Eugenia, A.M., F. Leticia, and G. Julio, *Cadmio. Efectos en la Salud y el Ambiente*. *Informe Medico*, 2009. **11**(11).
55. Dias-Júnior, H., et al., *Heavy metals, microbial density and activity in a soil contaminated by wastes from a zinc industry*. *Revista Brasileira de Ciência do Solo*, 1998. **22**(4): p. 631-640.
56. Porter, F.C., *Zinc handbook: properties, processing, and use in design*. 1991: CRC Press.
57. Landsiedel, R., et al., *Gene toxicity studies on titanium dioxide and zinc oxide nanomaterials used for UV-protection in cosmetic formulations*. *Nanotoxicology*, 2010. **4**(4): p. 364-381.
58. Oyaro, N., et al., *The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya*. Vol. 5. 2007.
59. Paulino, A.T., et al., *Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters*. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006. **301**(2): p. 479-487.

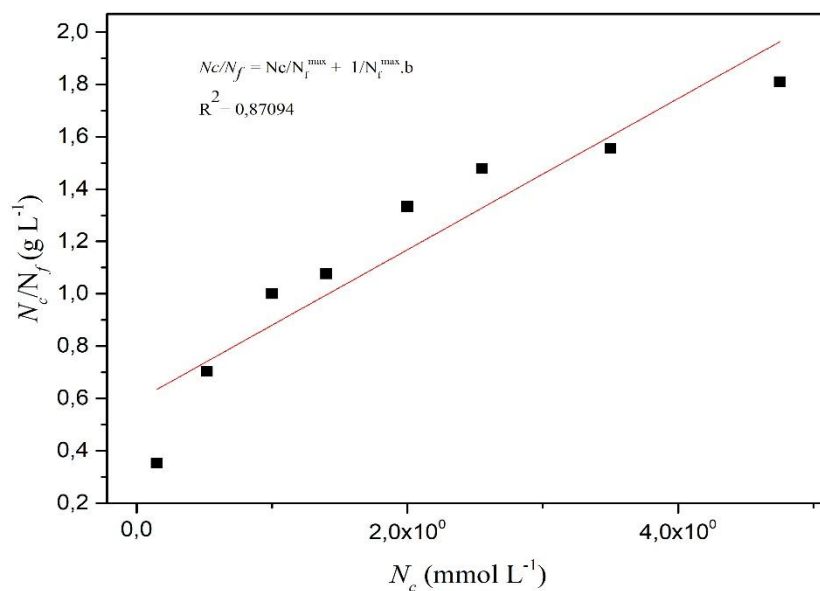
60. Cui, J. and E. Forssberg, *Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review*. Journal of hazardous materials, 2003. **99**(3): p. 243-263.
61. Merian, E., *Introduction on environmental chemistry and global cycles of chromium, nickel, cobalt beryllium, arsenic, cadmium and selenium, and their derivatives*. Toxicological & Environmental Chemistry, 1984. **8**(1): p. 9-38.
62. Aguado, J., et al., *Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **163**(1): p. 213-221.
63. Matouq, M., et al., *The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015. **3**(2): p. 775-784.
64. Wang, W., et al., *Thiol-rich polyhedral oligomeric silsesquioxane as a novel adsorbent for mercury adsorption and speciation*. Chemical Engineering Journal, 2014. **242**: p. 62-68.
65. Fu, F. and Q. Wang, *Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review*. Journal of Environmental Management, 2011. **92**(3): p. 407-418.
66. Hsieh, W.-D., et al., *Engine performance and pollutant emission of an SI engine using ethanol-gasoline blended fuels*. Atmospheric Environment, 2002. **36**(3): p. 403-410.
67. Eyidogan, M., et al., *Impact of alcohol-gasoline fuel blends on the performance and combustion characteristics of an SI engine*. Fuel, 2010. **89**(10): p. 2713-2720.
68. Delgado, R.C.O.B., A.S. Araujo, and V.J. Fernandes, *Properties of Brazilian gasoline mixed with hydrated ethanol for flex-fuel technology*. Fuel Processing Technology, 2007. **88**(4): p. 365-368.
69. Saint'Pierre, T.D., et al., *Determination of Cd, Cu, Fe, Pb and Tl in gasoline as emulsion by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with analyte addition and isotope dilution calibration techniques*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2004. **59**(4): p. 551-558.
70. Teixeira, L.S.G., et al., *Determination of Copper, Iron, Nickel, and Zinc in Ethanol Fuel by Flame Atomic Absorption Spectrometry Using On-Line Preconcentration System*. Separation Science and Technology, 2005. **40**(12): p. 2555-2565.
71. Saint'Pierre, T.D., et al., *Determination of Cu, Mn, Ni and Sn in gasoline by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, and emulsion sample introduction*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2002. **57**(12): p. 1991-2001.
72. McKay, G., *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater*. 1995: Taylor & Francis.
73. Beck, C.B., *Physicochemical processes for water quality control, Walter J. Weber, Jr. (with eight contributors), Interscience, New York (1972). 640 pages. \$19.95. AIChE Journal, 1973. 19(2): p. 413-413.*
74. Masel, R.I., *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*. Vol. 3. 1996: John Wiley & Sons.

75. Anbia, M., K. Kargosha, and S. Khoshbooei, *Heavy metal ions removal from aqueous media by modified magnetic mesoporous silica MCM-48*. Chemical Engineering Research and Design, 2015. **93**: p. 779-788.
76. Giles, C.H., et al., 786. *Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids*. Journal of the Chemical Society (Resumed), 1960(0): p. 3973-3993.
77. A.O, D., et al., *Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn 2+ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk*. Vol. 3. 2012. 38-45.
78. Zhang, Z., et al., *Adsorption isotherms and kinetics of methylene blue on a low-cost adsorbent recovered from a spent catalyst of vinyl acetate synthesis*. Applied Surface Science, 2010. **256**(8): p. 2569-2576.
79. Demirbas, E., et al., *Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon*. Chemical Engineering Journal, 2009. **148**(2): p. 480-487.
80. Qu, R., et al., *Adsorption kinetics and equilibrium of copper from ethanol fuel on silica-gel functionalized with amino-terminated dendrimer-like polyamidoamine polymers*. Fuel, 2012. **92**(1): p. 204-210.
81. Silva, A., *Avaliação da capacidade de remoção de saxitoxinas por diferentes tipos de carvão ativado em pó (CAP) produzidos no Brasil*. 2005, Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH. DM–083/05, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 115p.
82. Schimmel, D., *Adsorção dos corantes reativos azul 5G e azul turquesa QG em carvão ativado comercial*. 2008.
83. Walzak, M.J., R. Davidson, and M. Biesinger, *The use of XPS, FTIR, SEM/EDX, contact angle, and AFM in the characterization of coatings*. Journal of Materials Engineering and Performance, 1998. **7**(3): p. 317-323.
84. Burany, S., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. Michael. Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York; 2003, 688 pages (Hardback, \$75.00) ISBN 0-306-47292-9. Microscopy and Microanalysis, 2003. **9**(5): p. 484-484.
85. Mirzaee, M., B. Bahramian, and M. Mirebrahimi, *Amine-functionalized boehmite nanoparticle-supported molybdenum and vanadium complexes: Efficient catalysts for epoxidation of alkenes*. Chinese Journal of Catalysis, 2016. **37**(8): p. 1263-1274.
86. Mohammadikish, M., M. Masteri-Farahani, and S. Mahdavi, *Immobilized molybdenum–thiosemicarbazide Schiff base complex on the surface of magnetite nanoparticles as a new nanocatalyst for the epoxidation of olefins*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2014. **354**: p. 317-323.

87. Fan, W., D. Shi, and B. Feng, *Immobilizing of oxo-molybdenum complex on cross-linked copolymer and its catalytic activity for epoxidation reactions*. *Catalysis Communications*, 2016. **74**: p. 1-4.
88. He, H.-B., et al., *Fabrication of enrofloxacin imprinted organic–inorganic hybrid mesoporous sorbent from nanomagnetic polyhedral oligomeric silsesquioxanes for the selective extraction of fluoroquinolones in milk samples*. *Journal of Chromatography A*, 2014. **1361**: p. 23-33.
89. Dumitriu, A.M.-C., et al., *Synthesis of functionalized silica nanostructure: Unexpected conversion of cyanopropyl group in chloropropyl one during HCl-catalysed hydrolysis of the corresponding triethoxysilane*. *Journal of Molecular Structure*, 2016. **1110**: p. 150-155.
90. Nguyen, T.C., et al., *Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies*. *Chemical Engineering Journal*, 2015. **270**: p. 393-404.
91. Li, M., et al., *Preparation and characterization of multi-carboxyl-functionalized silica gel for removal of Cu (II), Cd (II), Ni (II) and Zn (II) from aqueous solution*. Vol. 314. 2014. 1063-1069.
92. Lu, X., et al., *Synthesis of poly(aminopropyl/methyl)silsesquioxane particles as effective Cu(II) and Pb(II) adsorbents*. *Journal of Hazardous Materials*, 2011. **196**: p. 234-241.

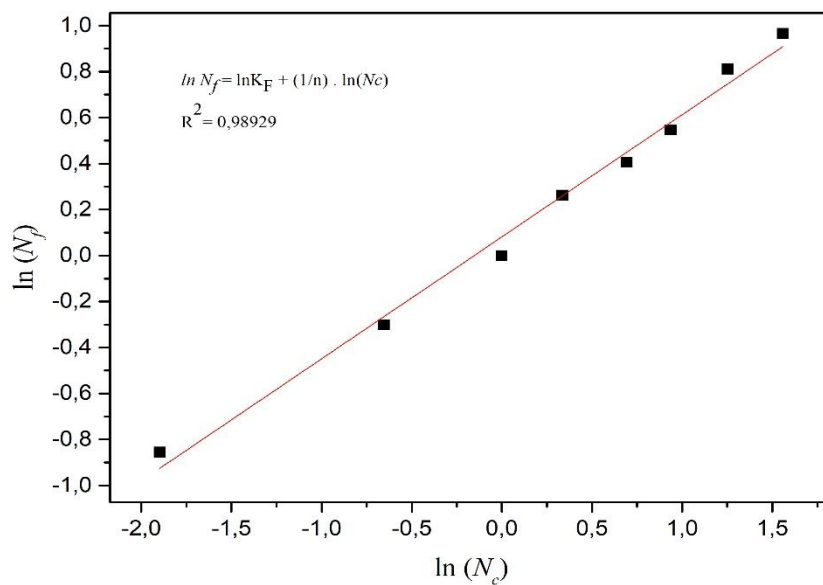
8 APÊNDICE A- GRÁFICOS DAS LINEARIZAÇÕES DOS MODELOS DE ISOTERMAS

Figura 27. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl_2 sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir.



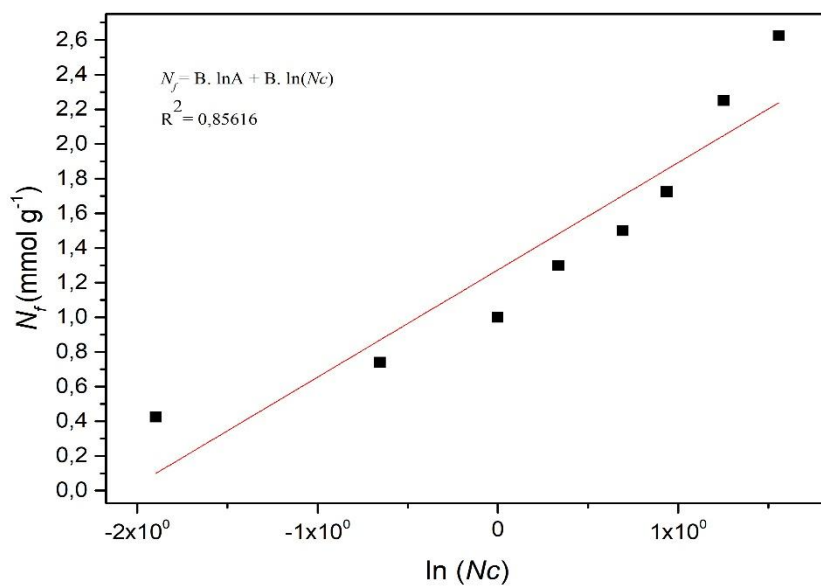
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 28. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl_2 sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich.



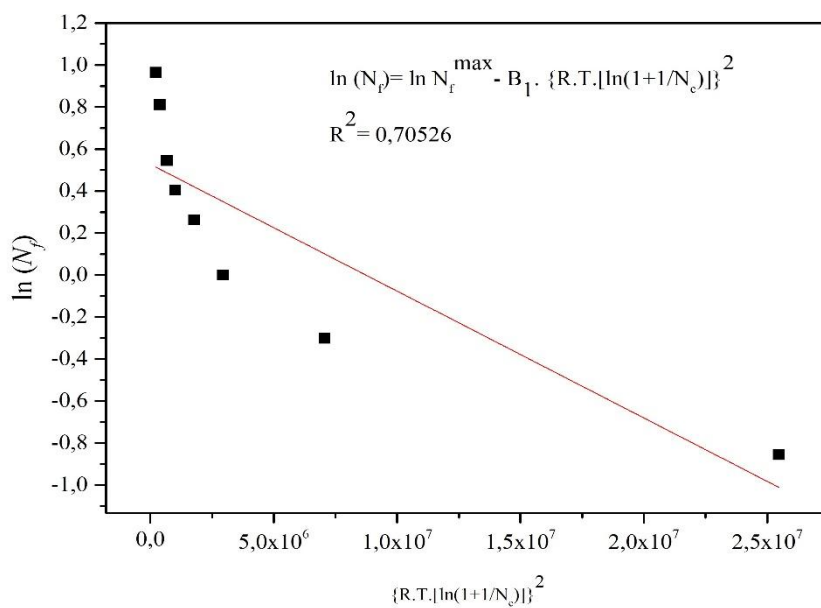
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 29. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl₂ sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin.



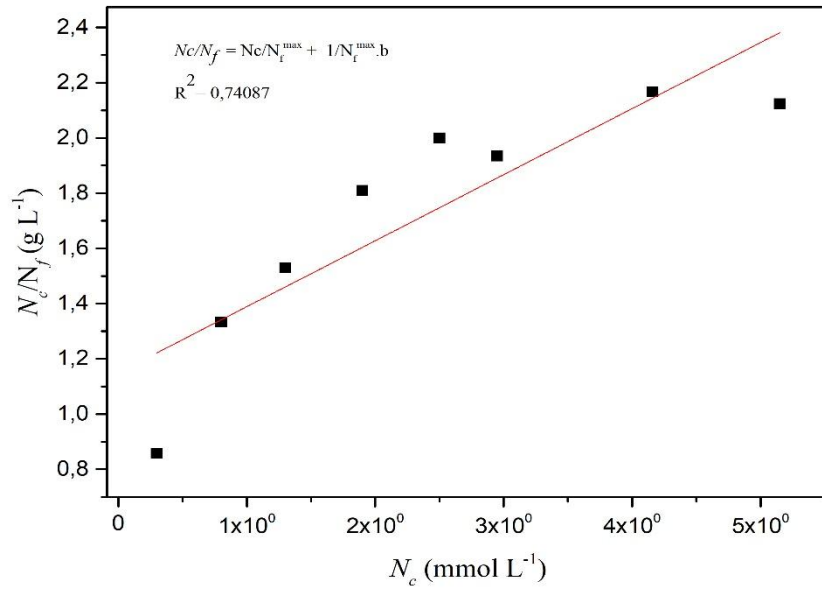
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 30. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl₂ sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R.



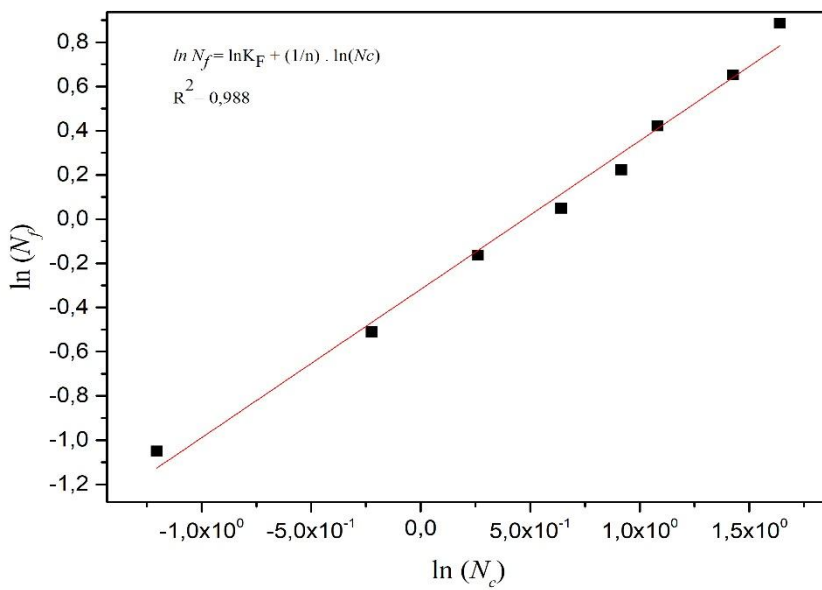
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 31. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl₂ sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir.



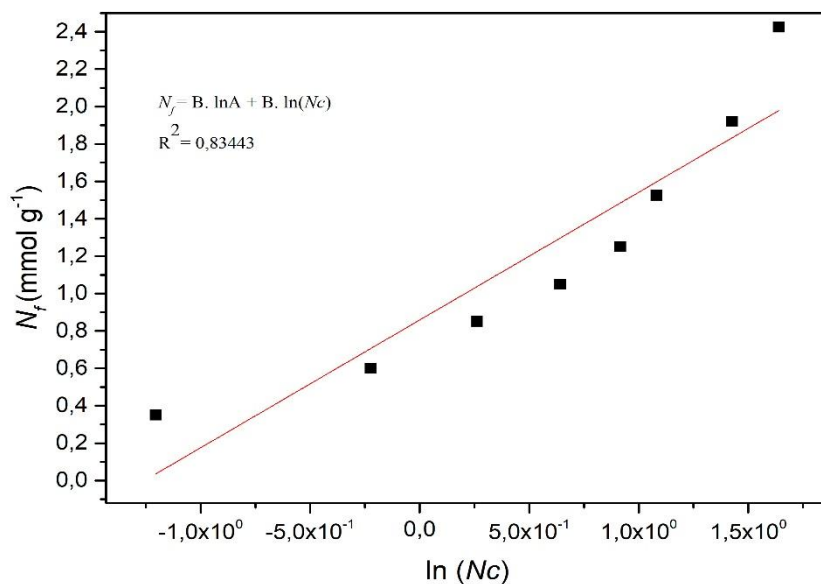
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 32. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl₂ sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich.



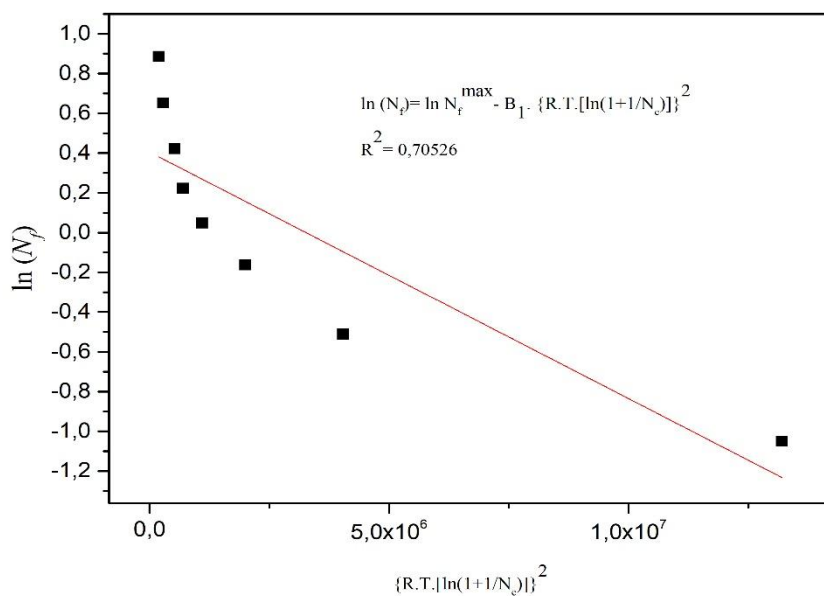
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 33. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl₂ sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin.



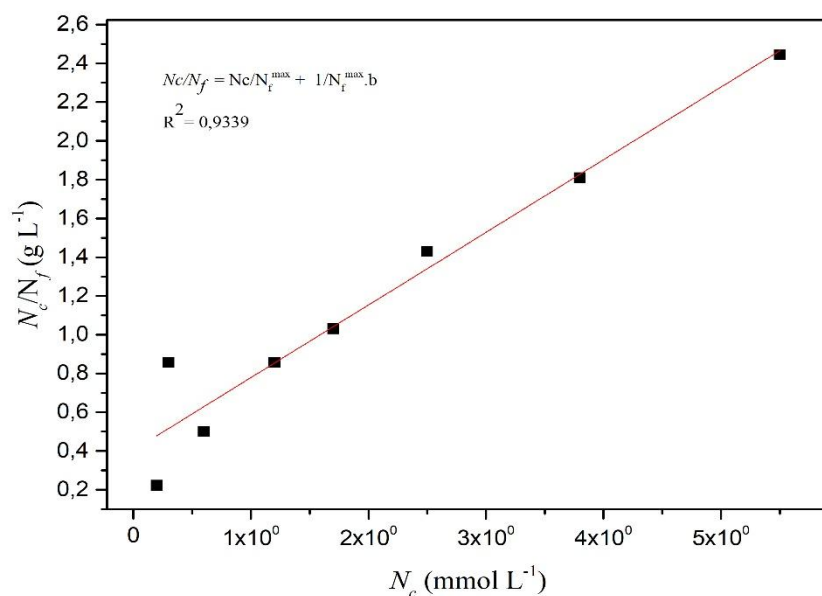
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 34. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl₂ sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R.



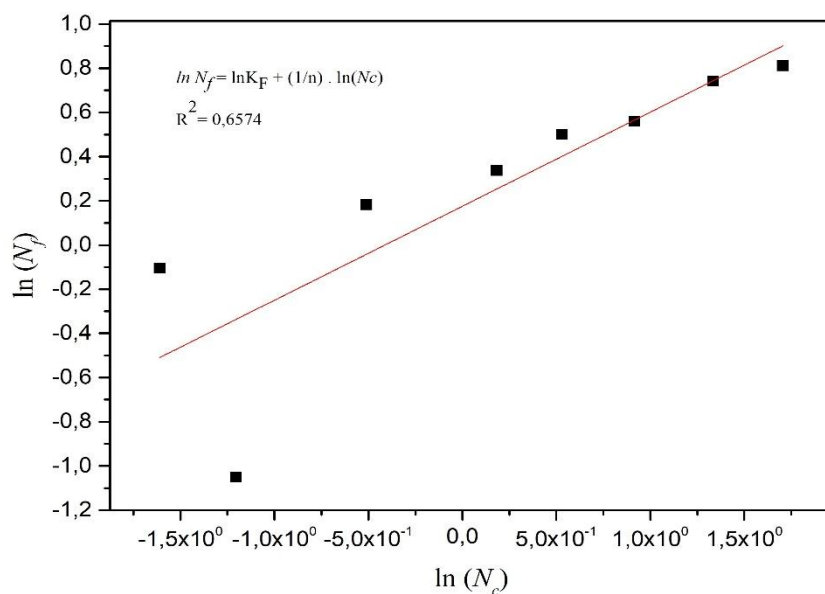
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 35. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl₂ sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir.



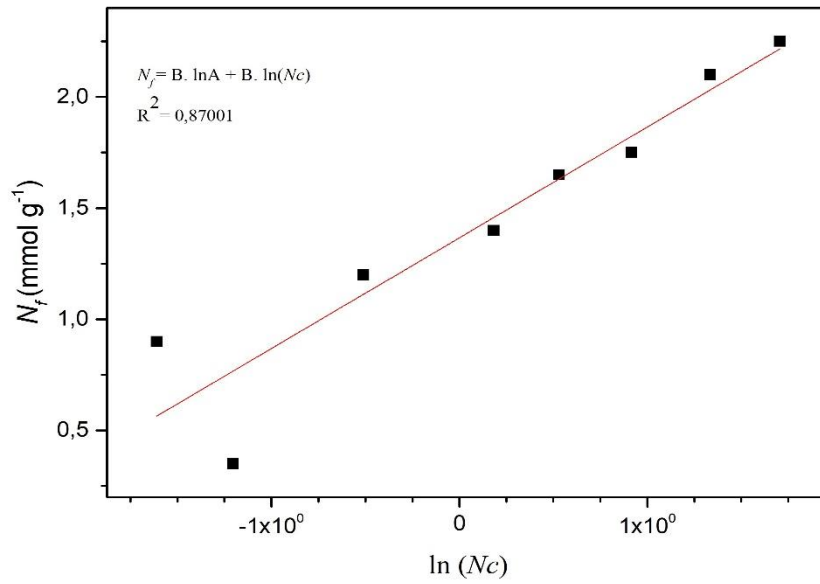
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 36. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl₂ sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich.



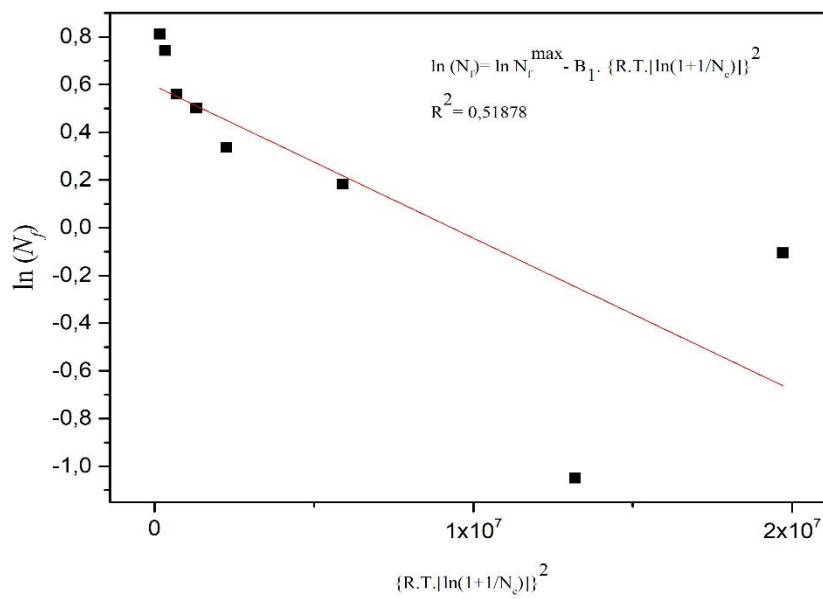
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 37. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl₂ sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin.



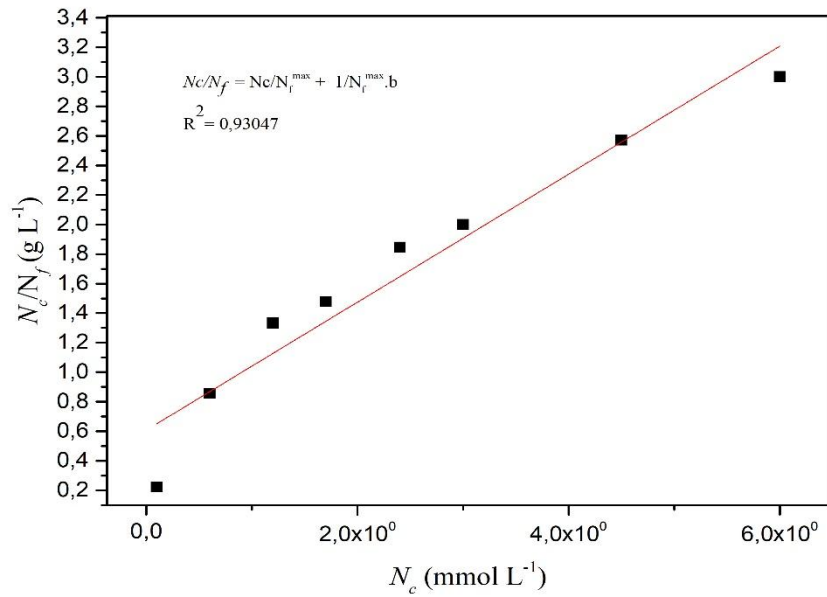
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 38. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl₂ sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R.



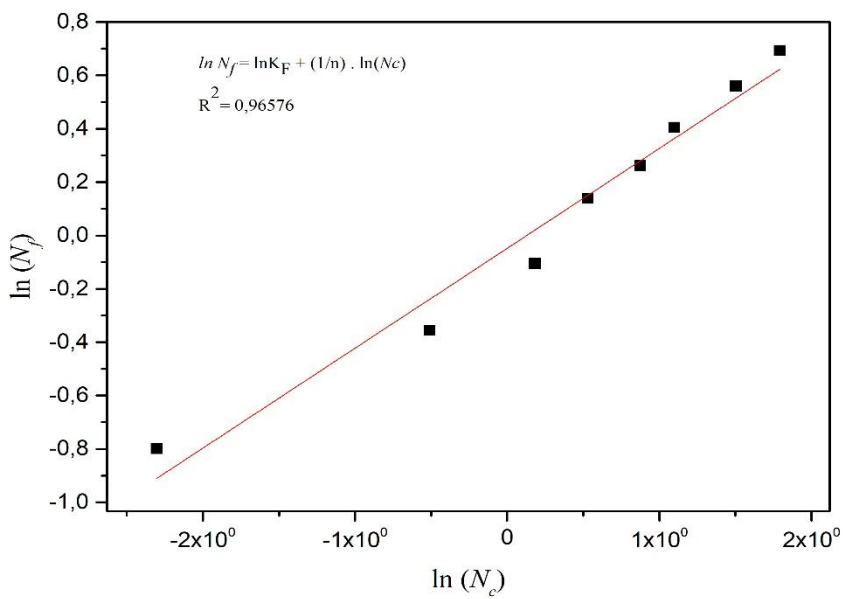
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 39. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl₂ sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir.



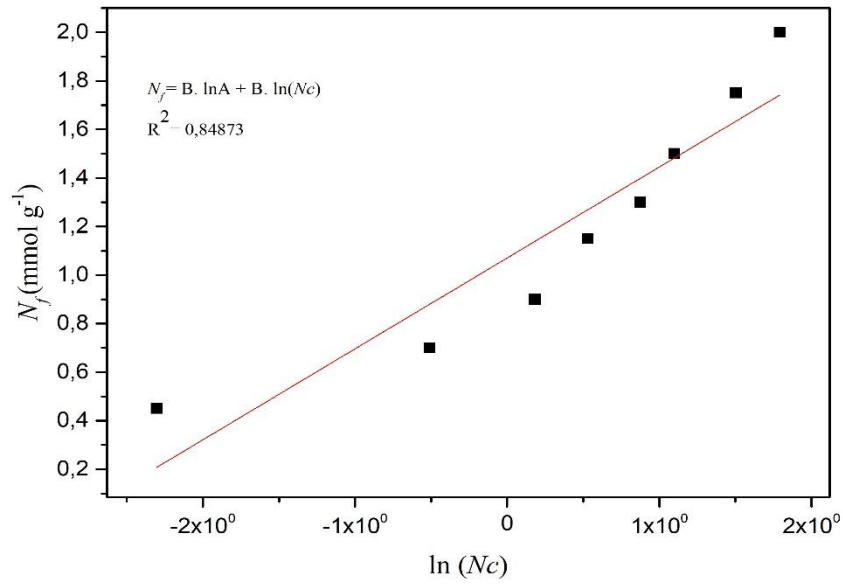
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 40. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl₂ sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich.



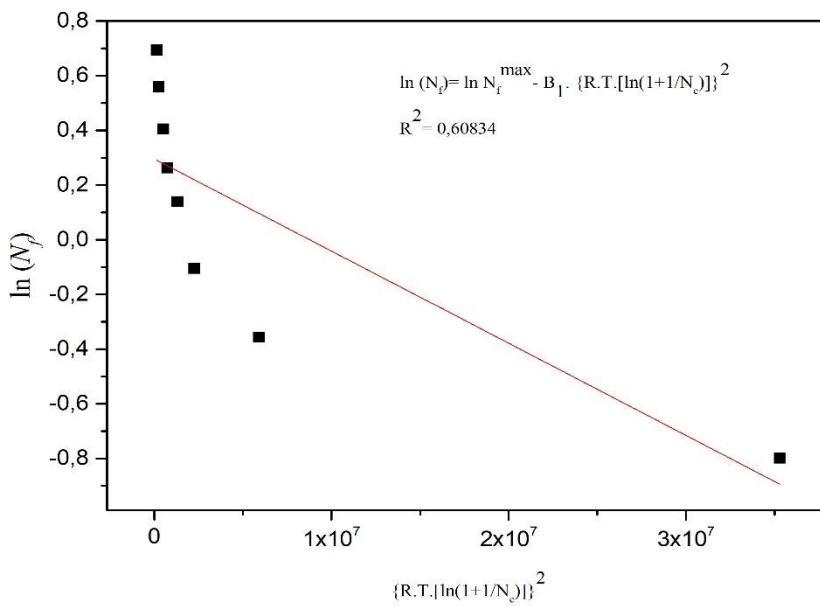
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 41. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl₂ sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin.



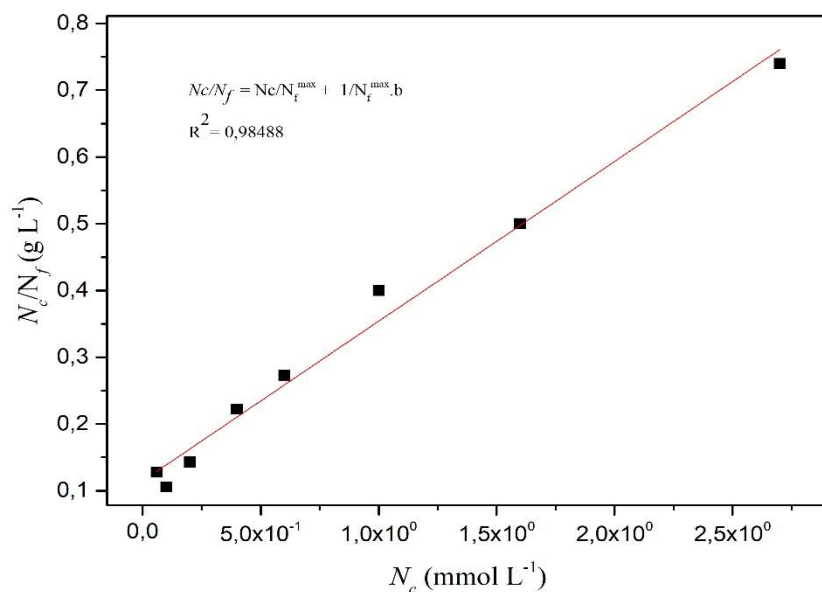
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 42. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl₂ sobre o POSS-ADN em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R.



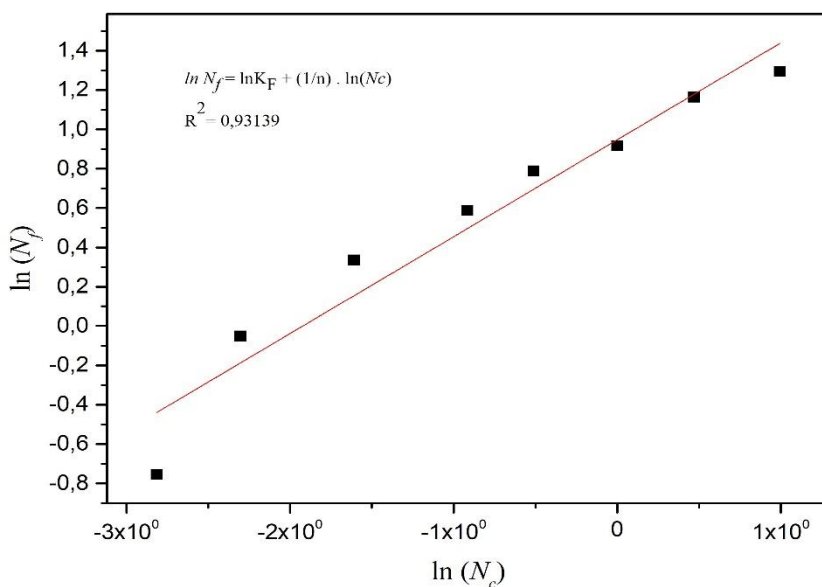
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 43. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl_2 sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir.



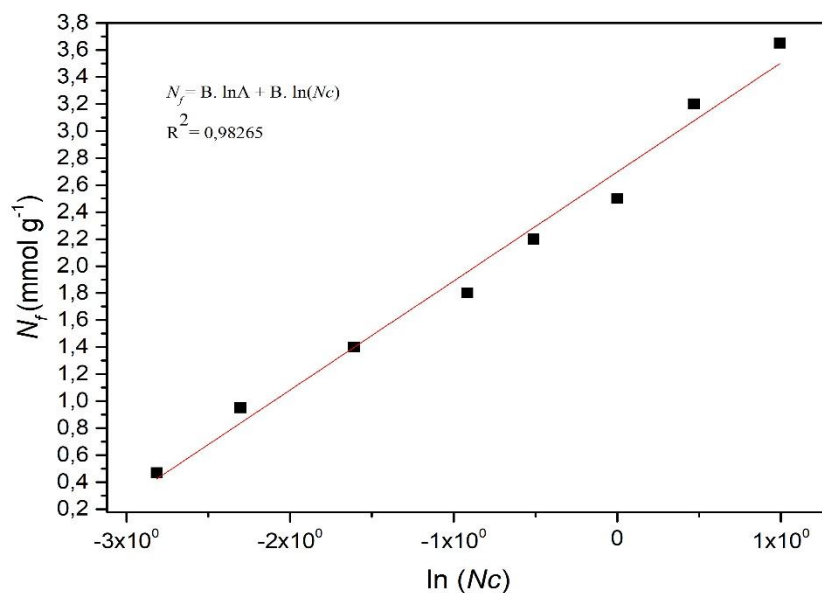
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 44. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl_2 sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich.



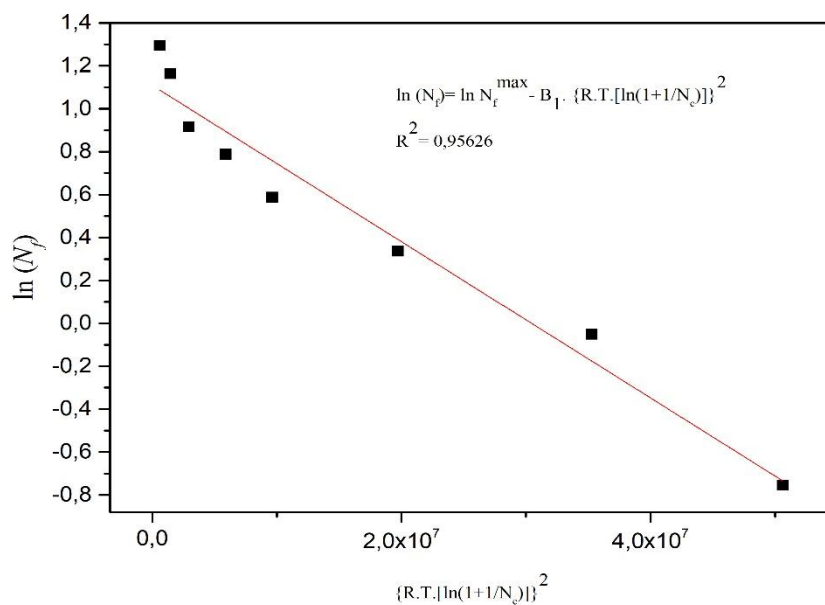
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 45. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl_2 sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin.



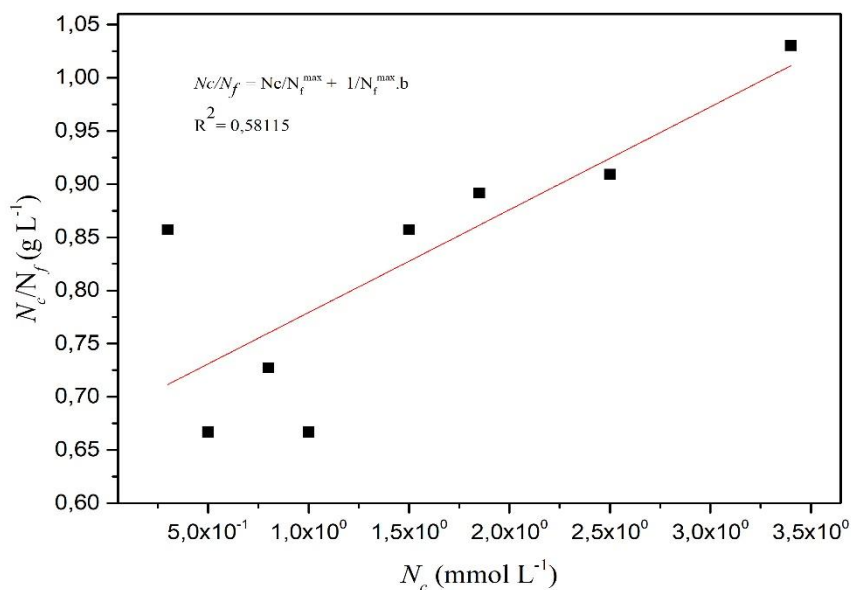
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 46. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl_2 sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R.



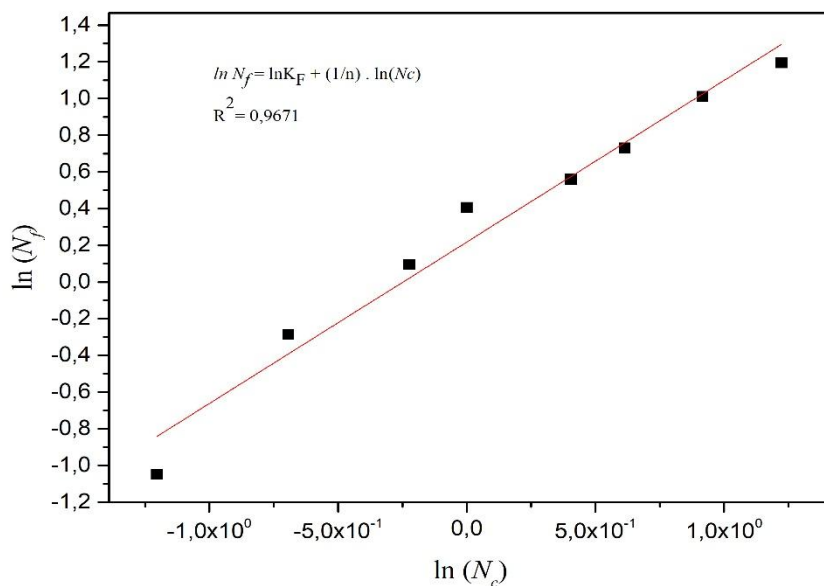
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 47. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl₂ sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir.



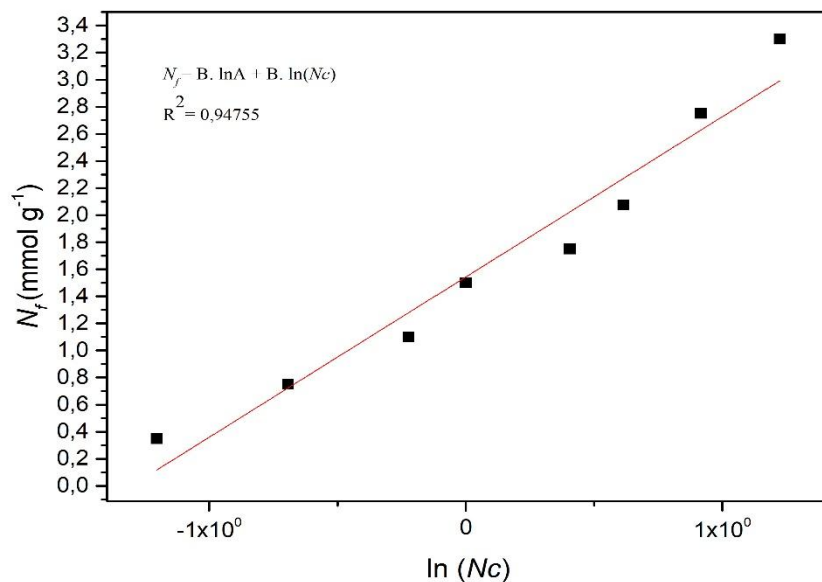
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 48. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl₂ sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich.



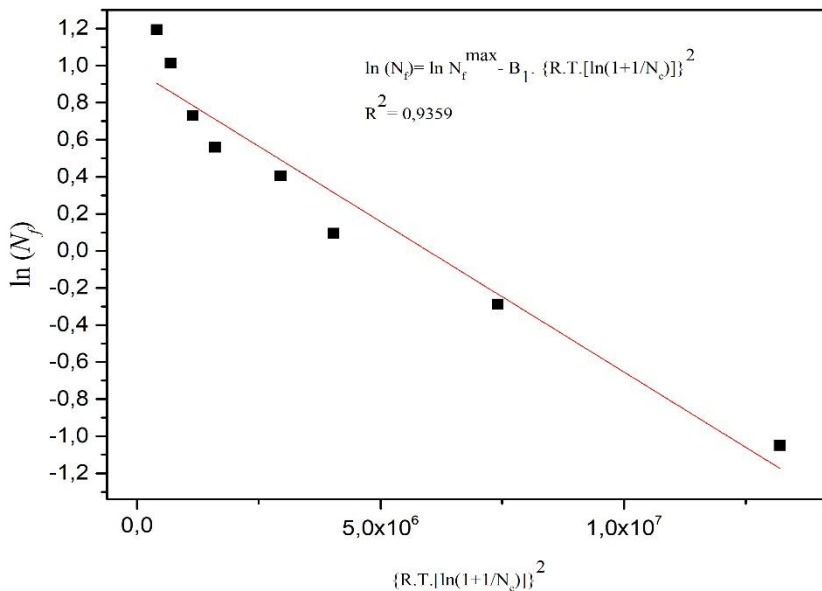
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 49. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl₂ sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin.



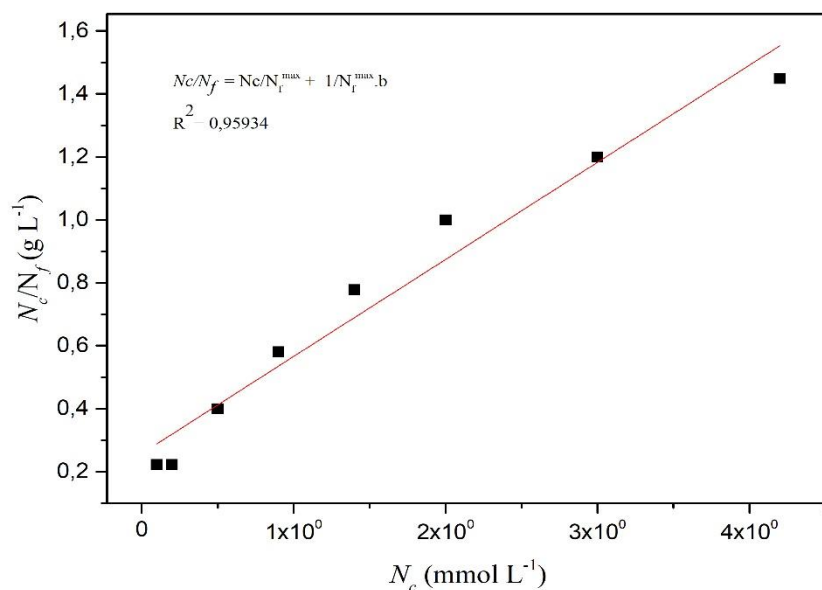
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 50. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl₂ sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R.



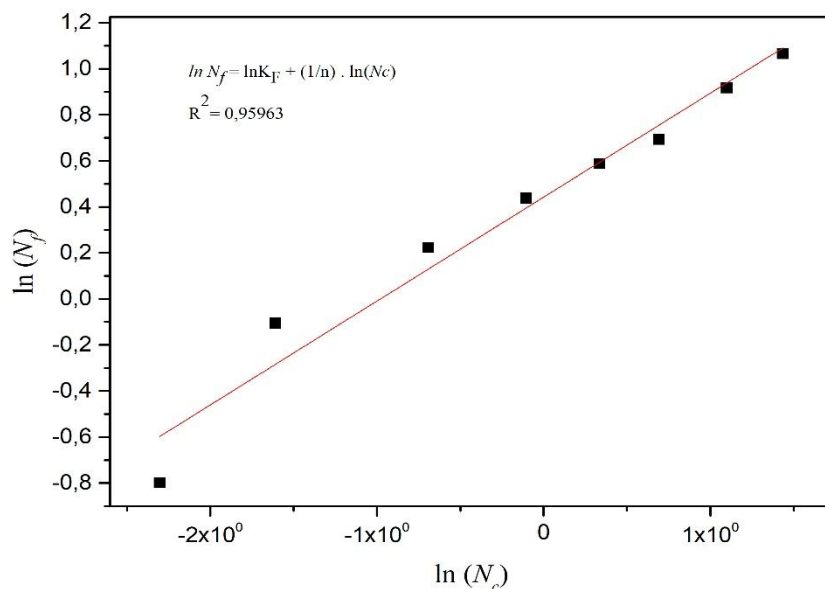
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 51. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl₂ sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir.



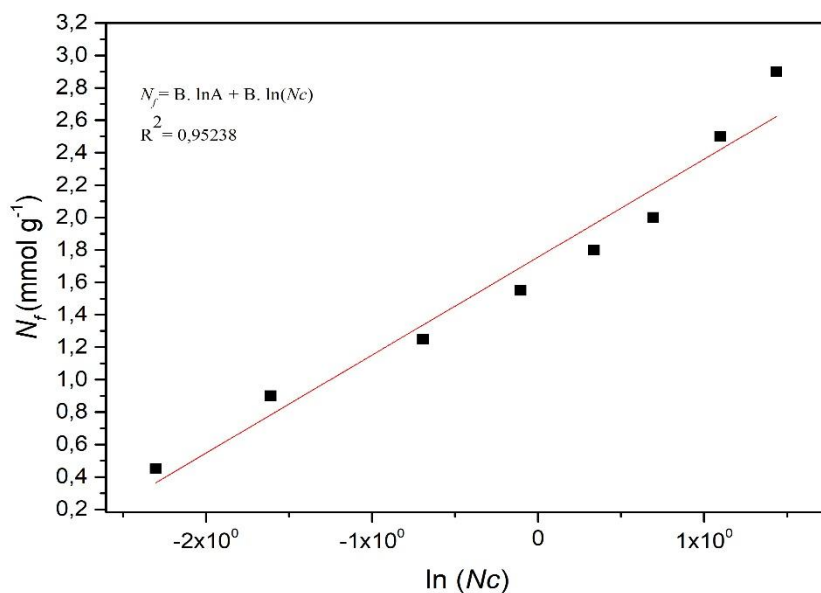
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 52. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl₂ sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich.



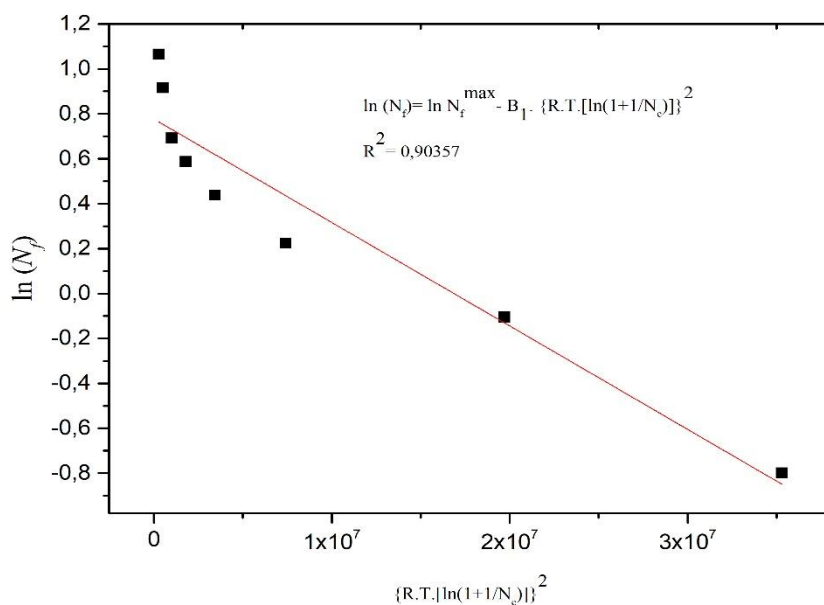
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 53. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl₂ sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin.



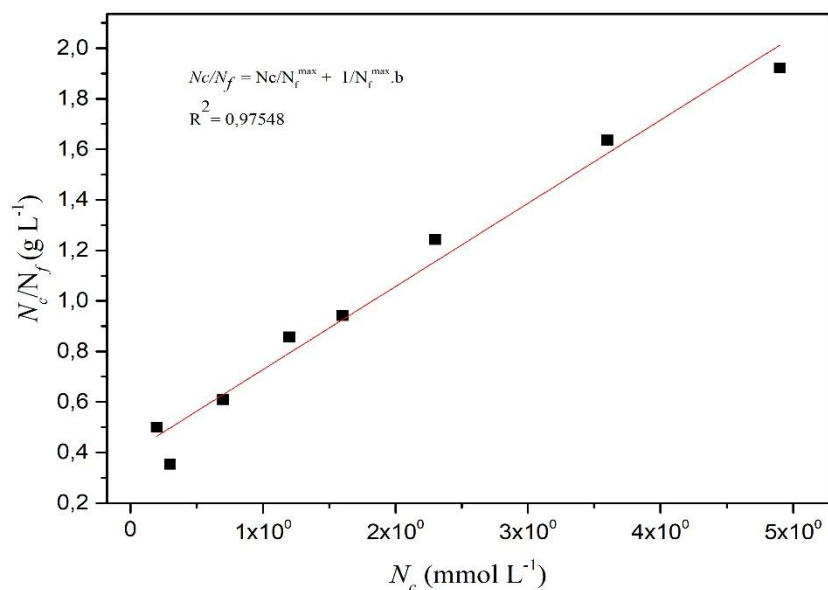
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 54. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl₂ sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R.



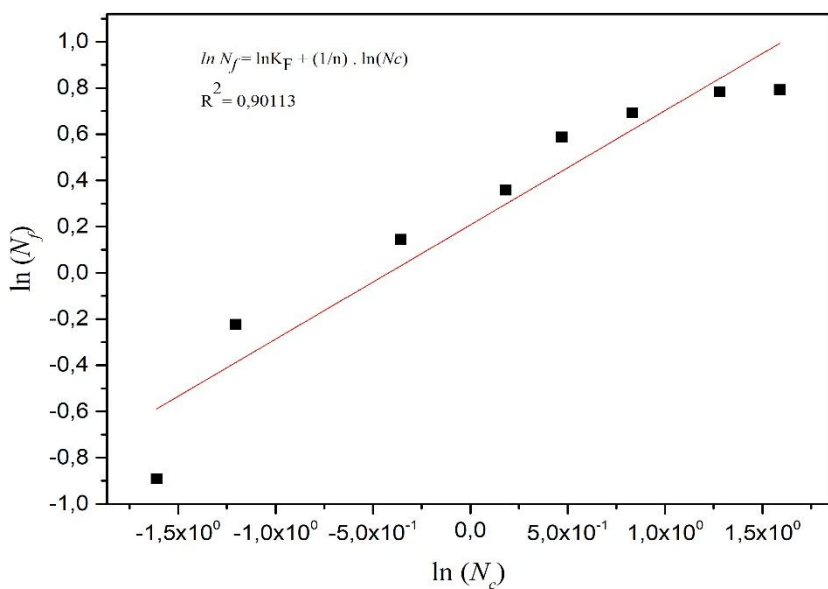
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 55. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl₂ sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir.



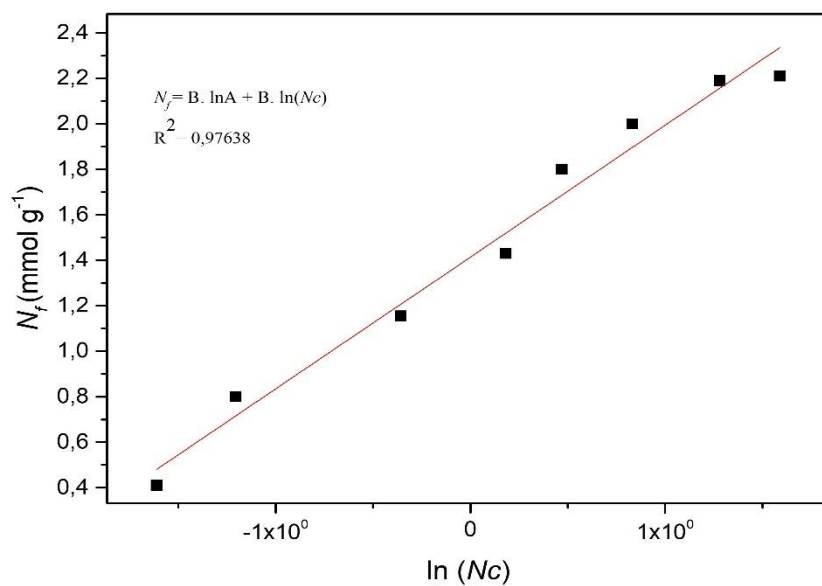
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 56. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl₂ sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich.



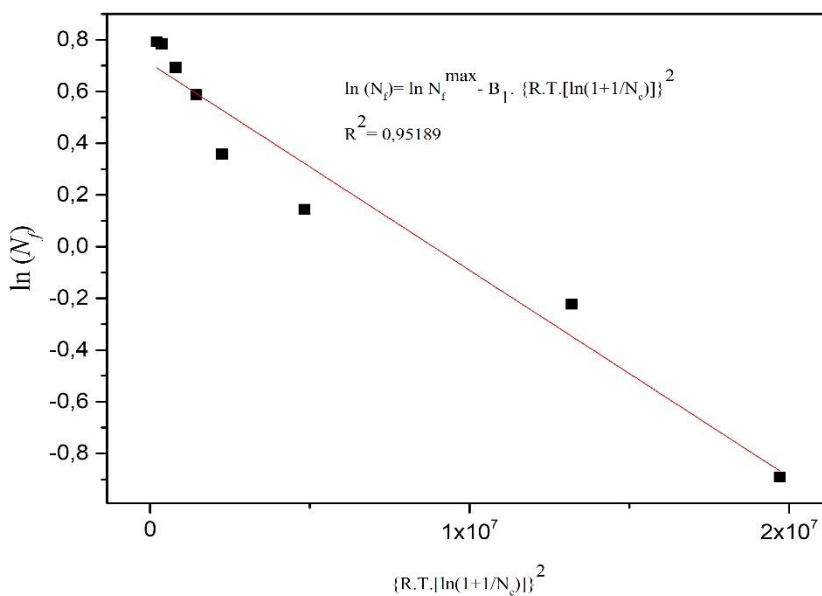
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 57. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl₂ sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin.



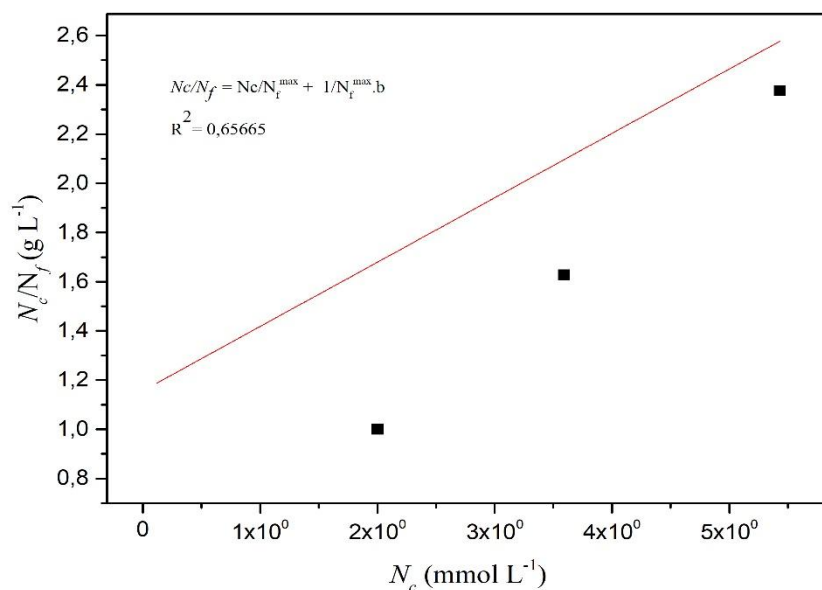
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 58. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl₂ sobre o POSS-ADN em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R.



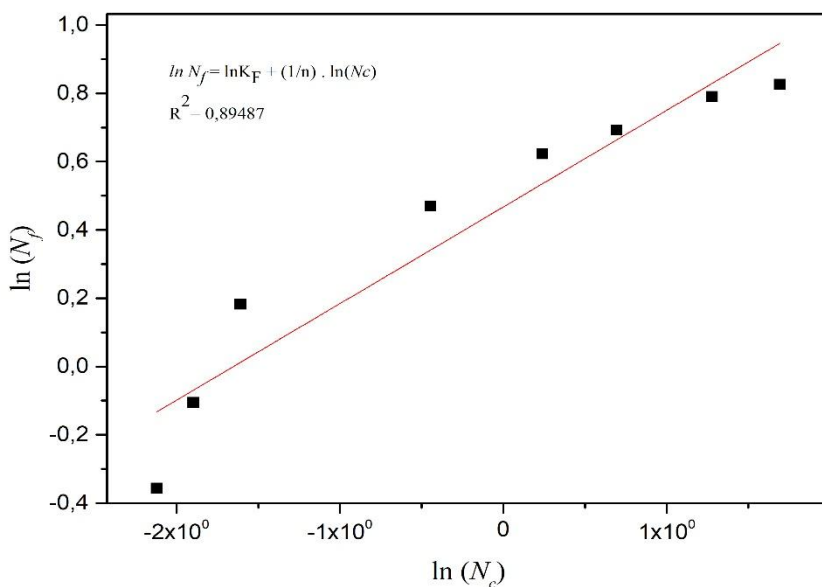
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 59. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir.



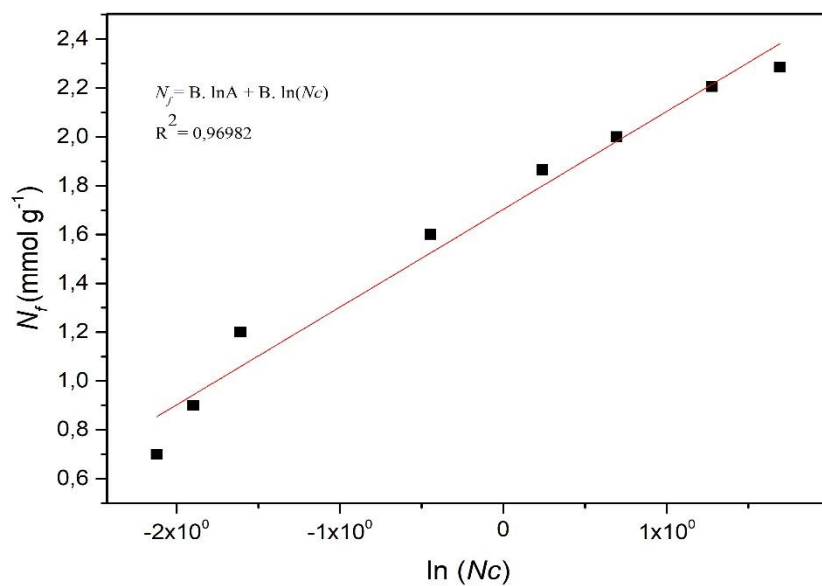
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 60. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich.



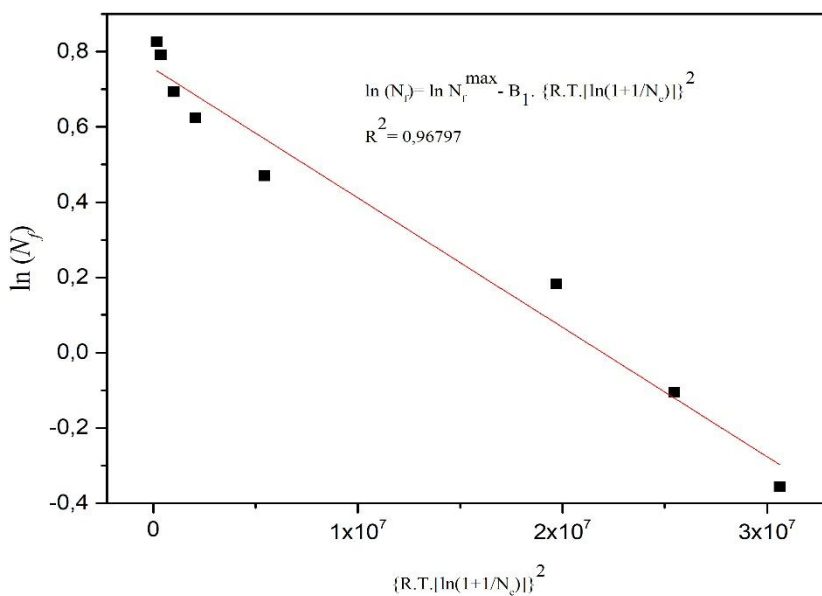
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 61. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin.



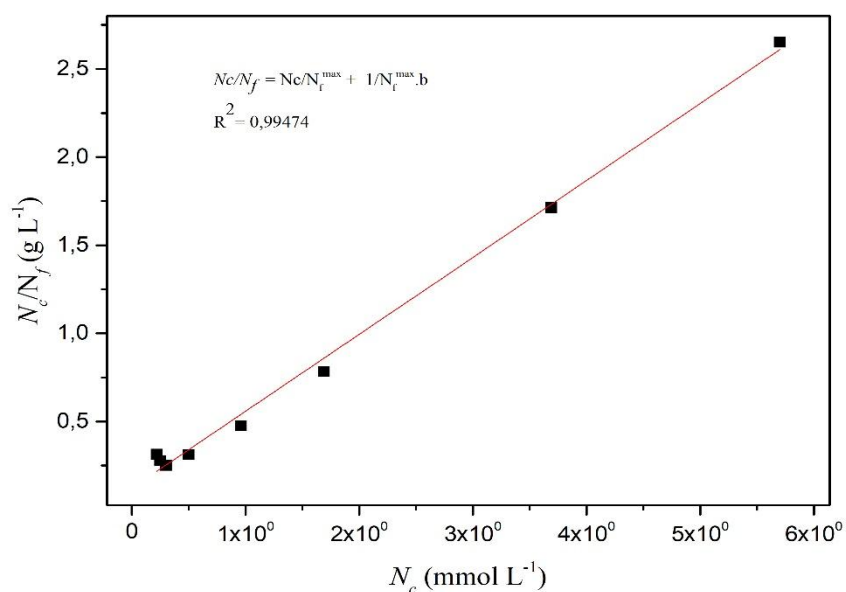
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 62. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R.



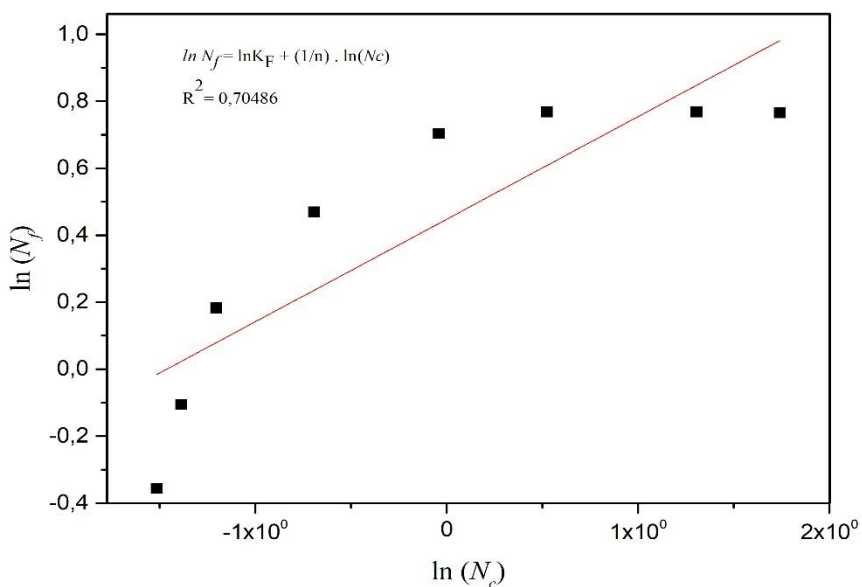
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 63. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir.



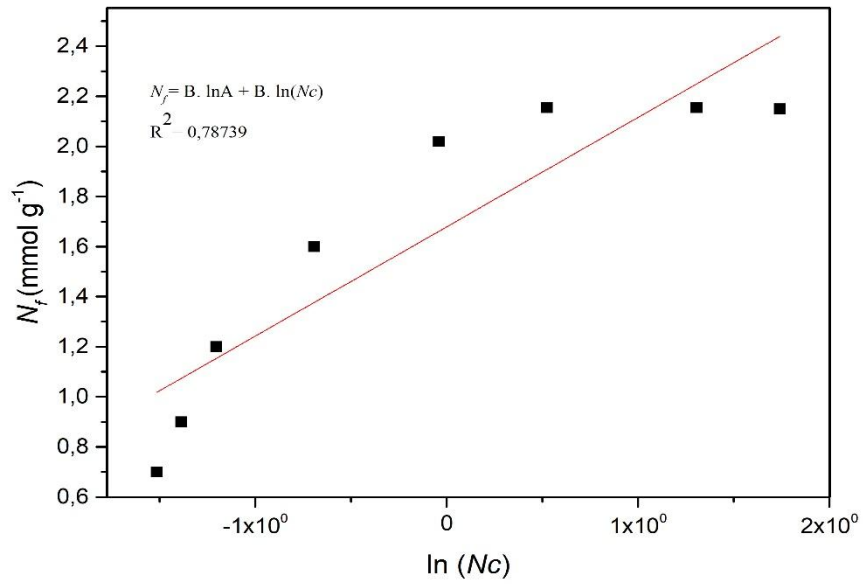
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 64. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich.



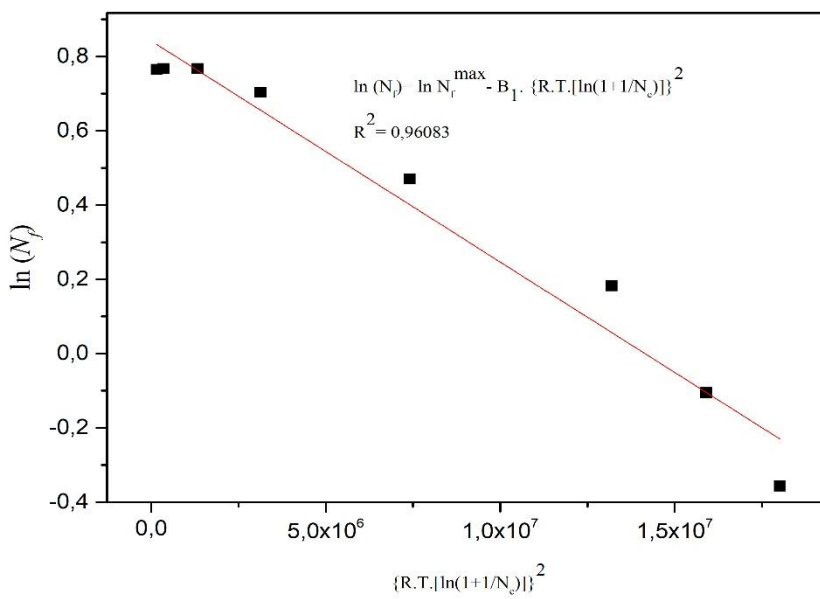
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 65. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin.



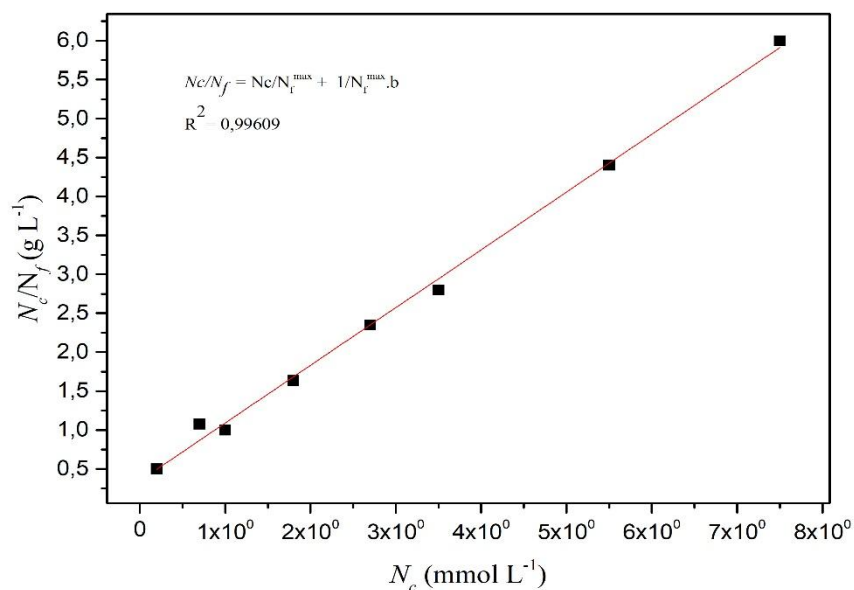
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 66. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R.



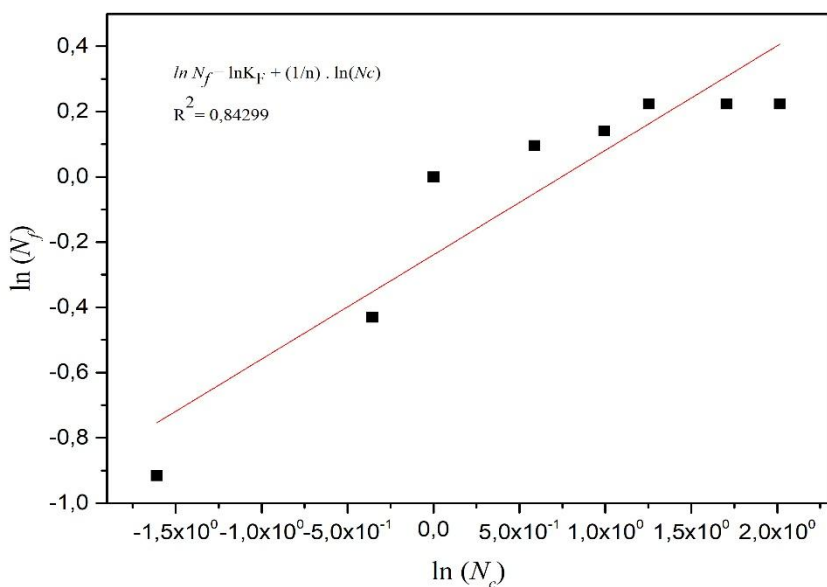
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 67. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir.



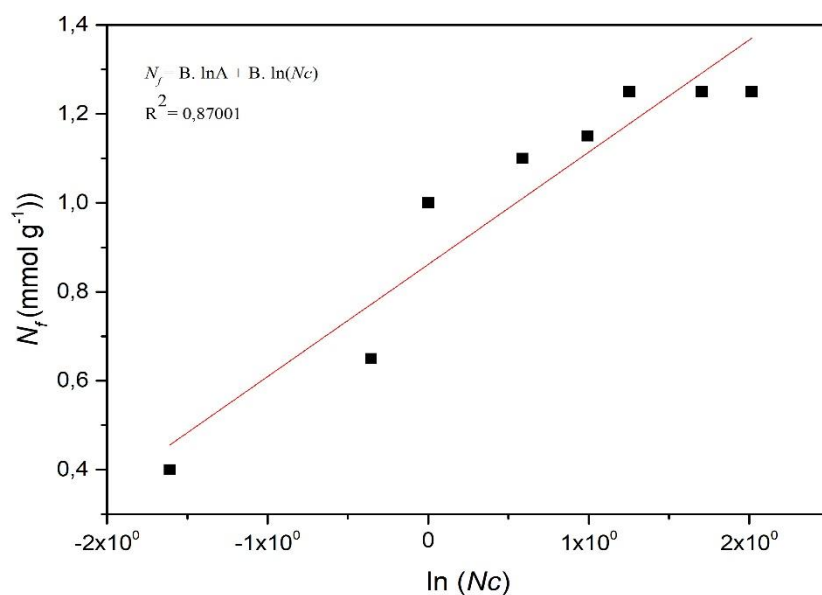
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 68. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich.



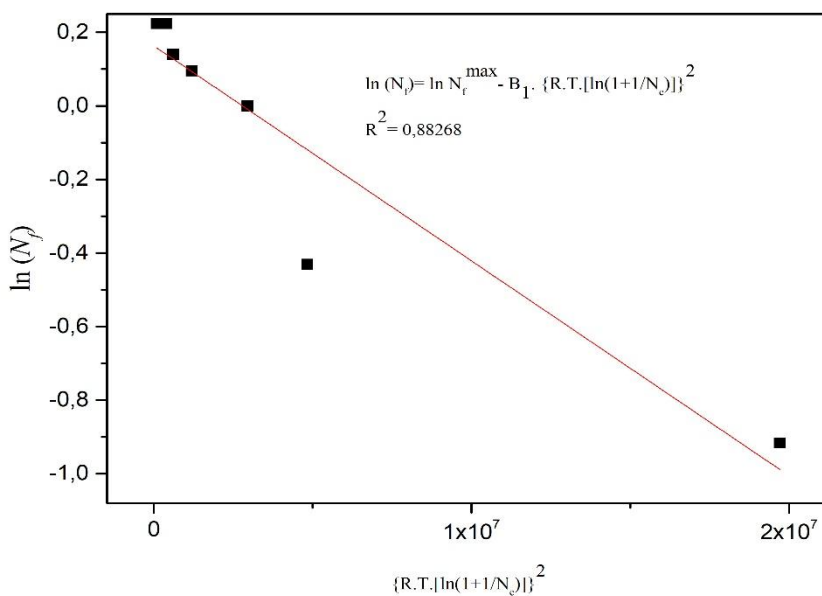
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 69. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin.



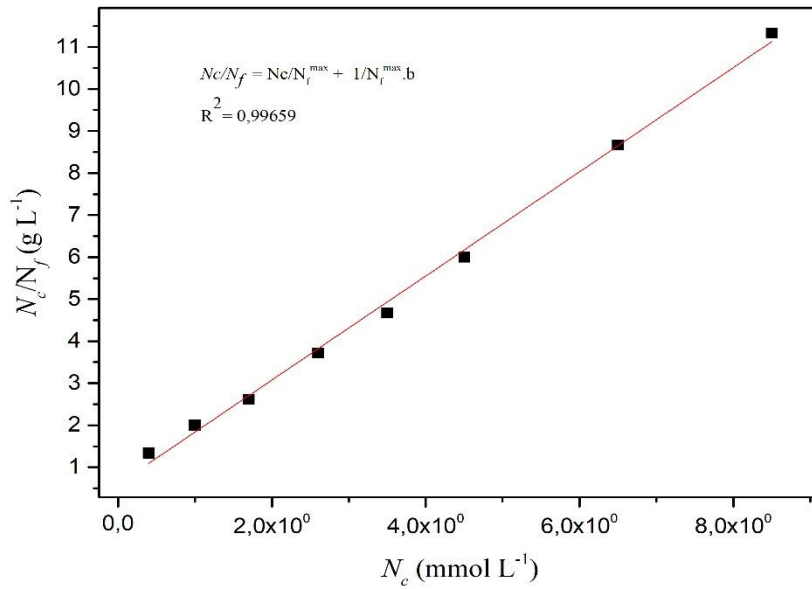
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 70. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R.



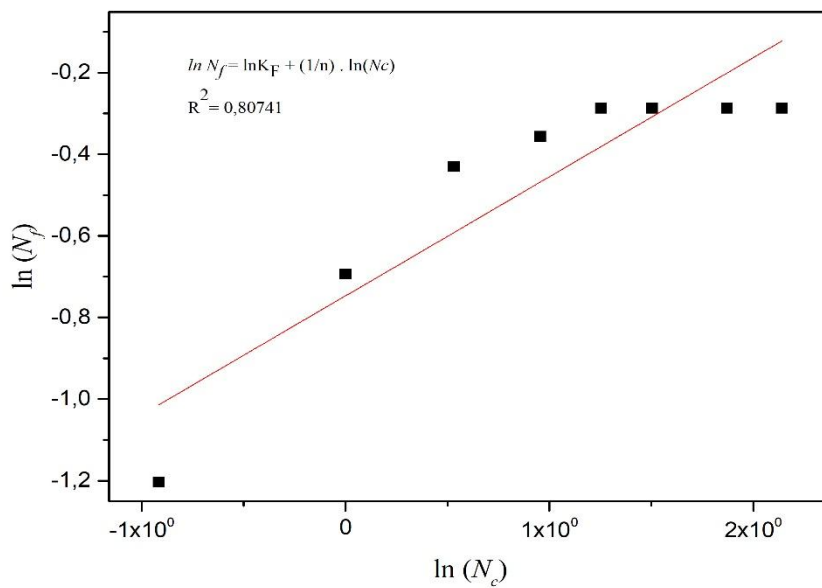
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 71. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir.



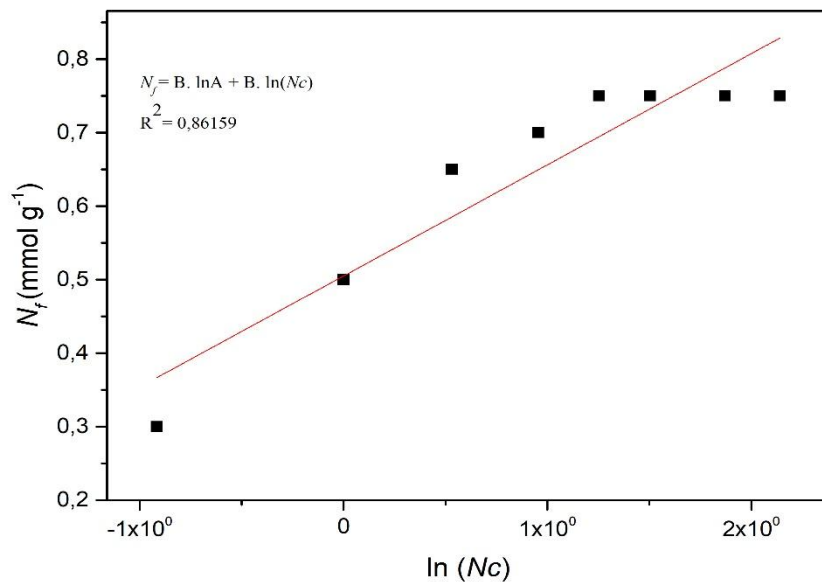
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 72. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich.



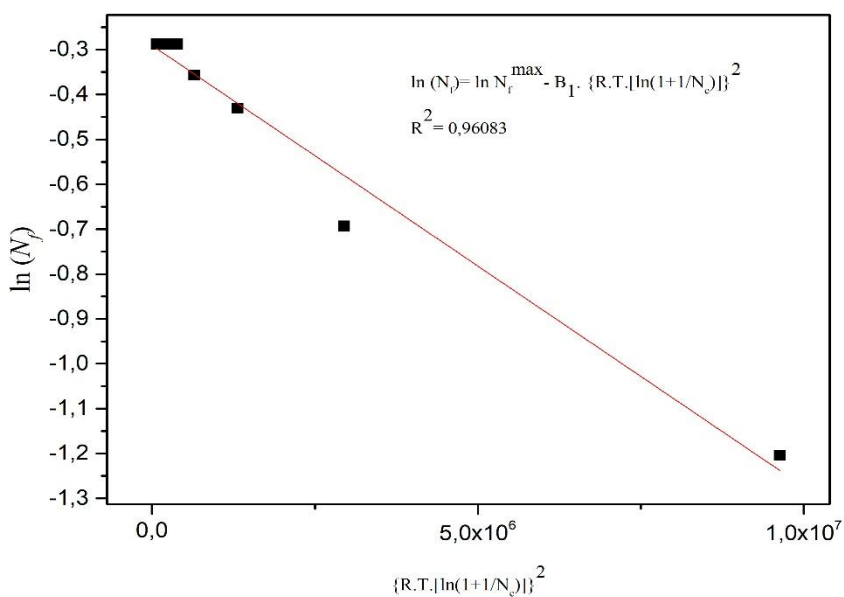
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 73. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin.



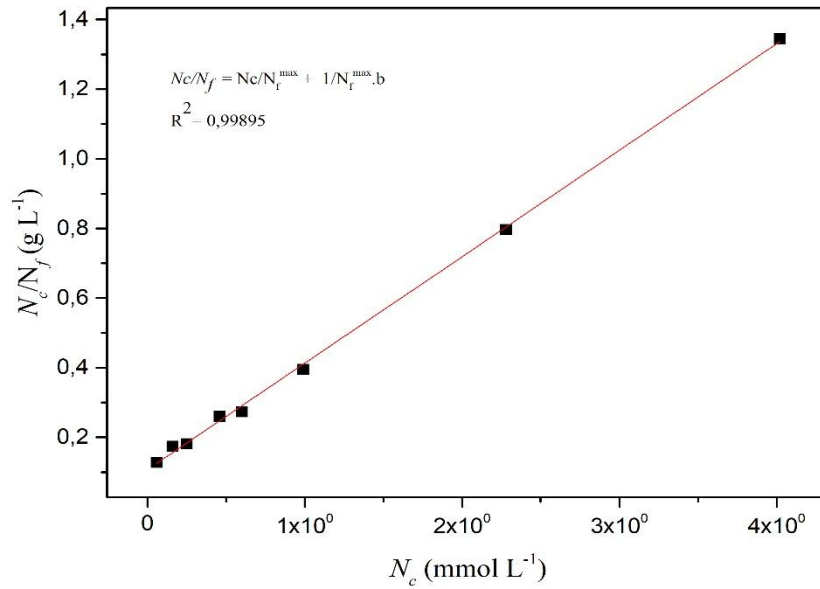
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 74. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl₂ sobre o POSS-T em meio aquoso, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R.



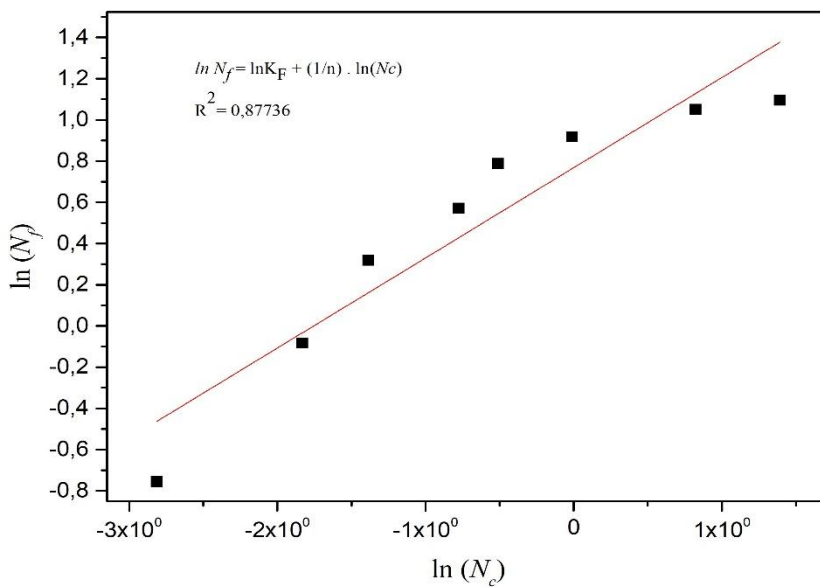
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 75. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl₂ sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir.



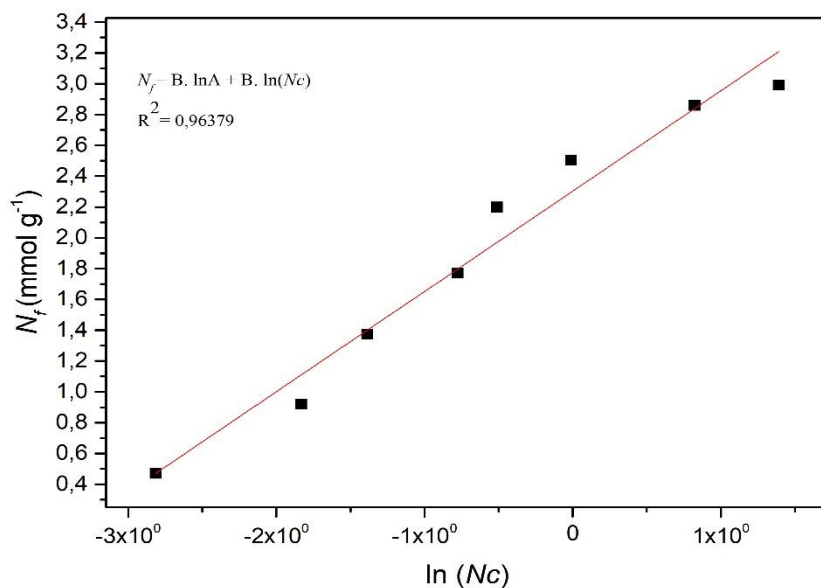
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 76. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl₂ sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich.



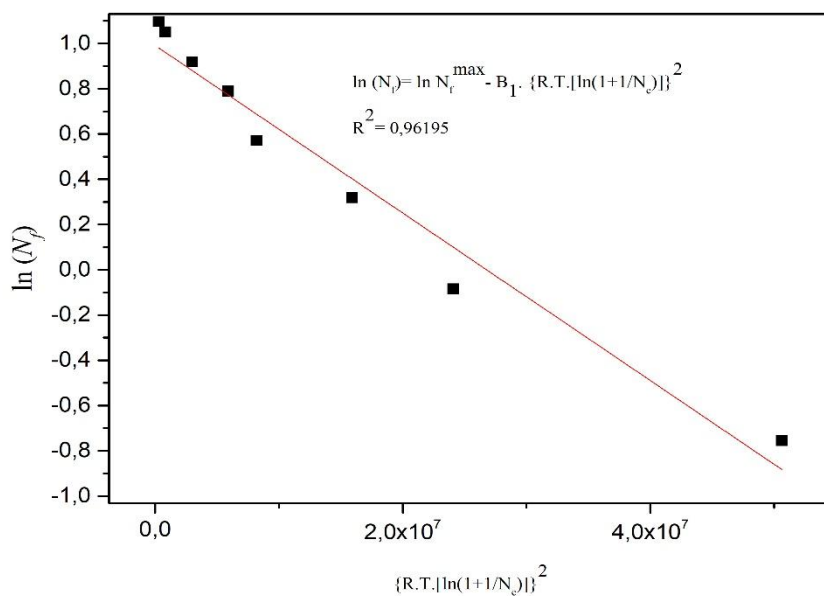
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 77. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl_2 sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin.



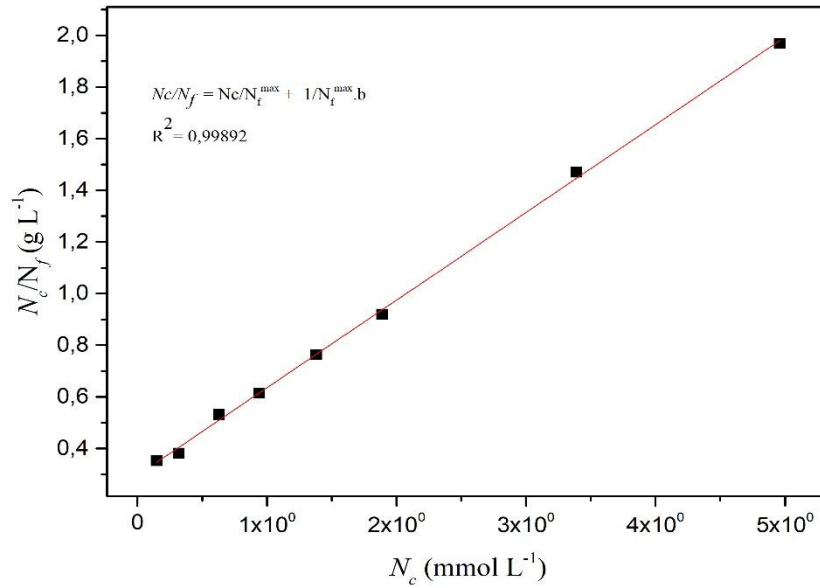
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 78. Gráfico da isoterma de adsorção do CuCl_2 sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R.



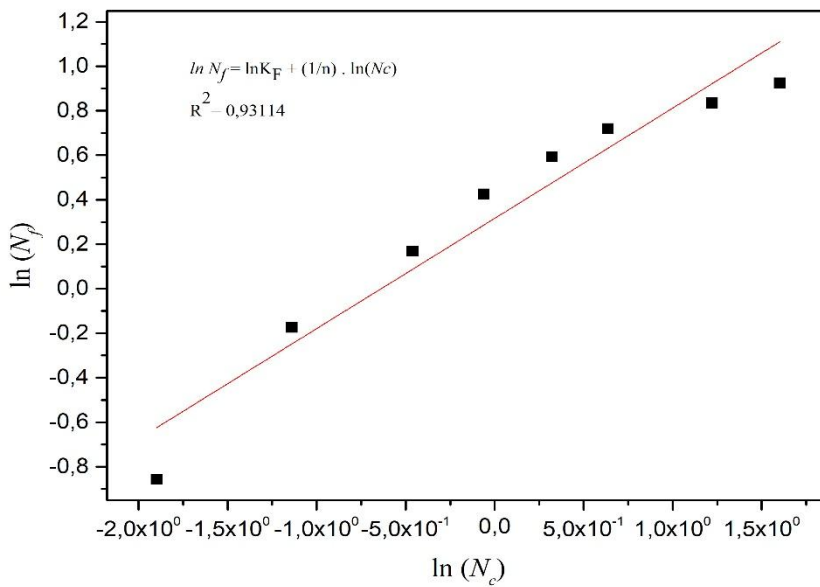
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 79. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl₂ sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir.



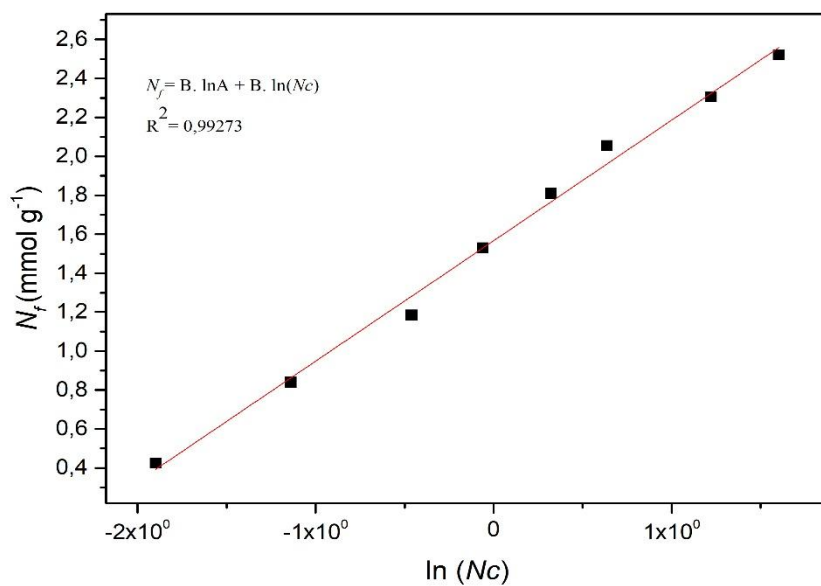
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 80. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl₂ sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich.



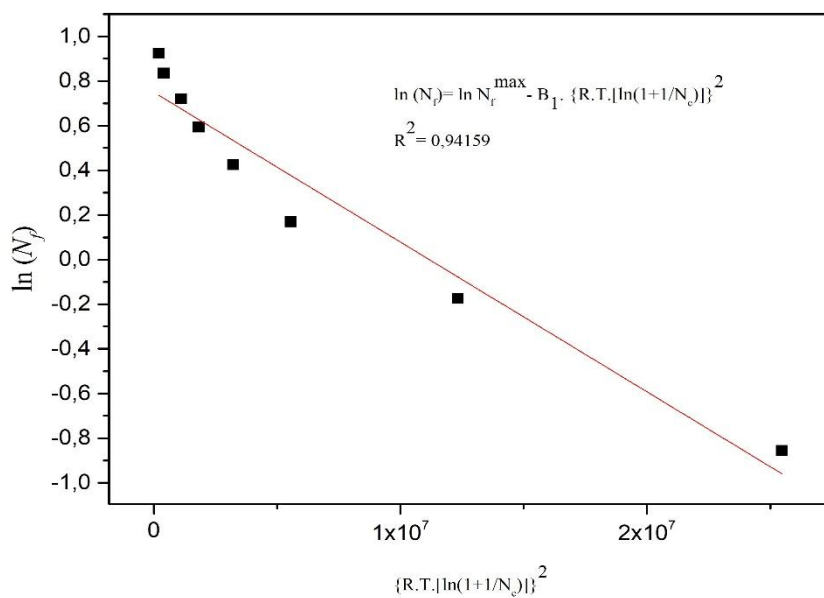
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 81. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl₂ sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin.



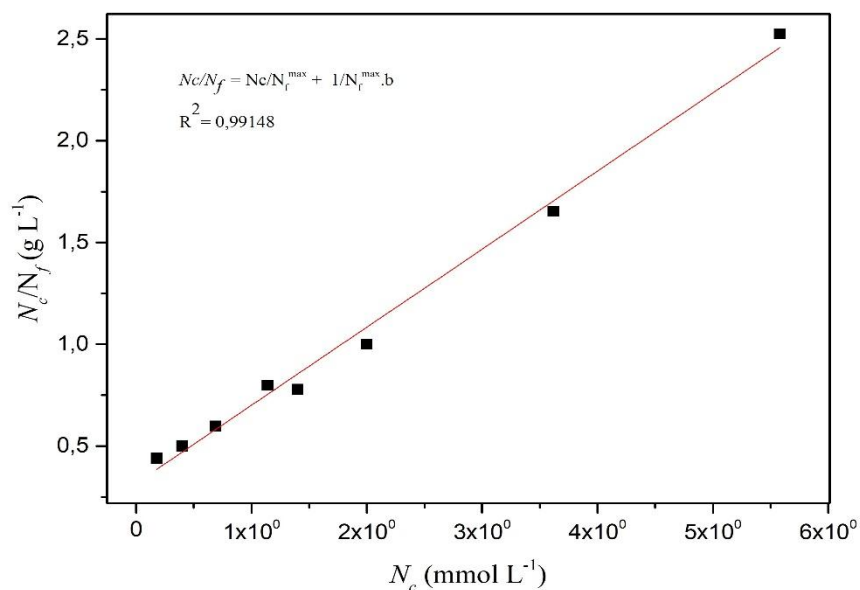
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 82. Gráfico da isoterma de adsorção do NiCl₂ sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R.



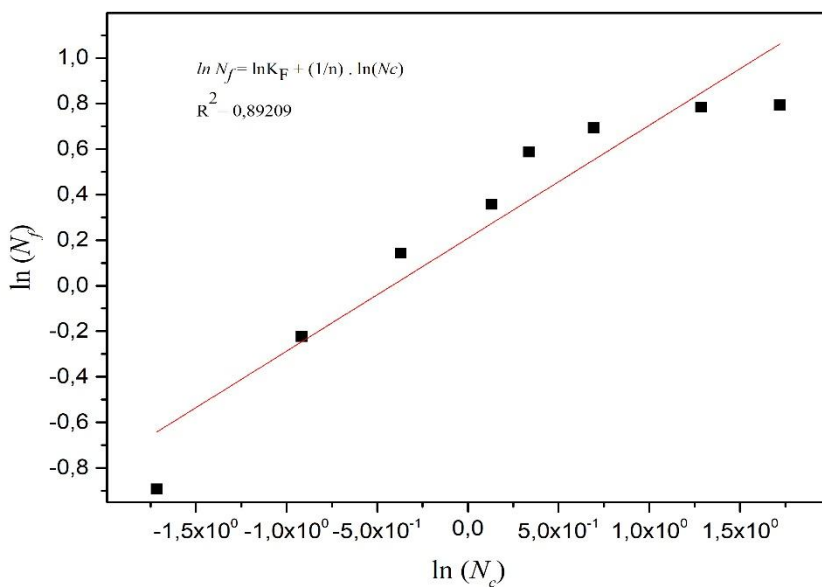
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 83. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl₂ sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir.



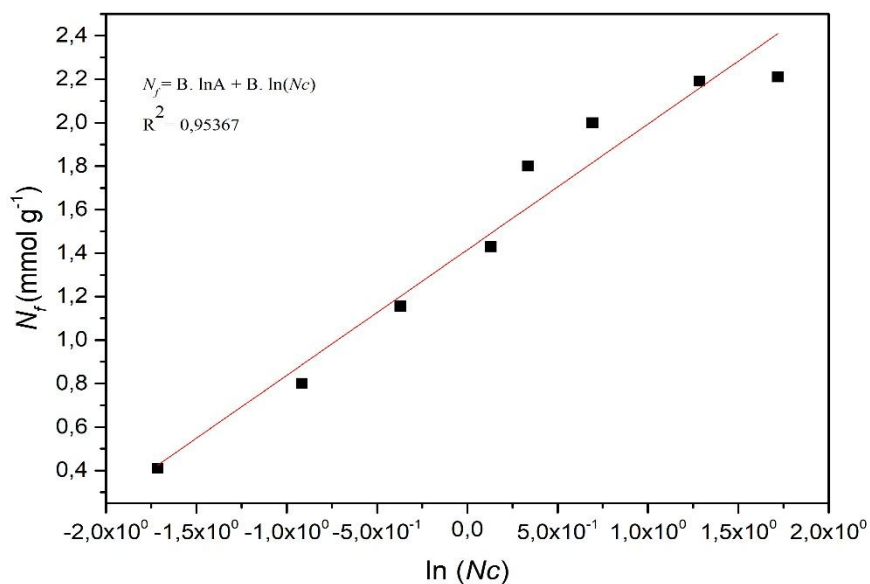
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 84. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl₂ sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich.



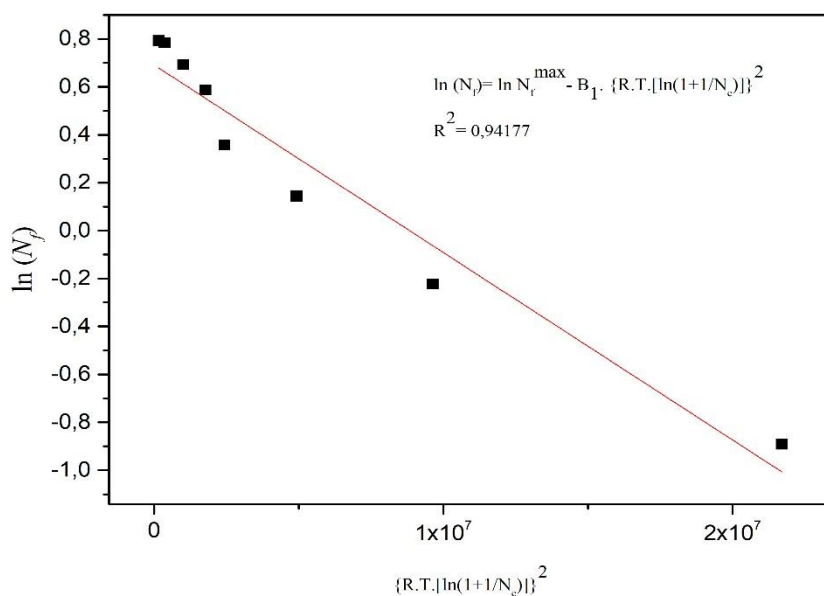
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 85. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl₂ sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin.



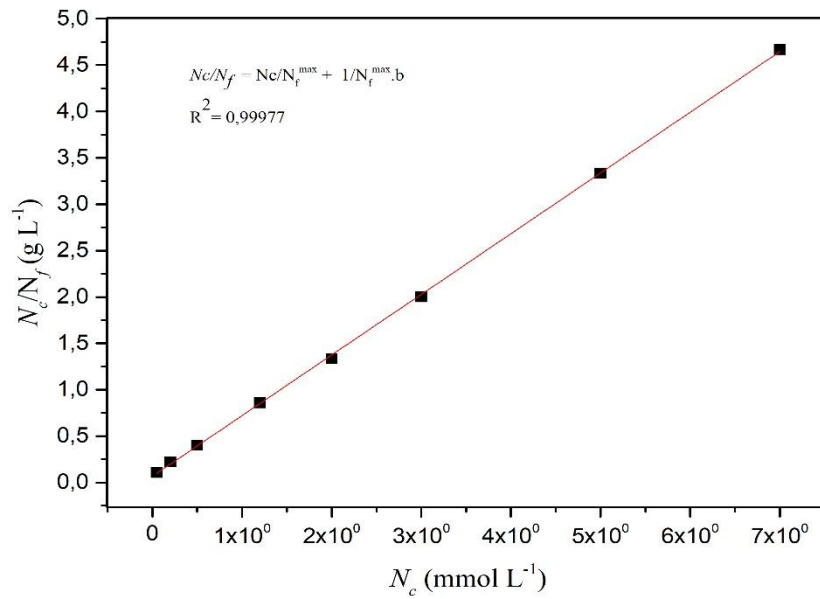
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 86. Gráfico da isoterma de adsorção do CdCl₂ sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R.



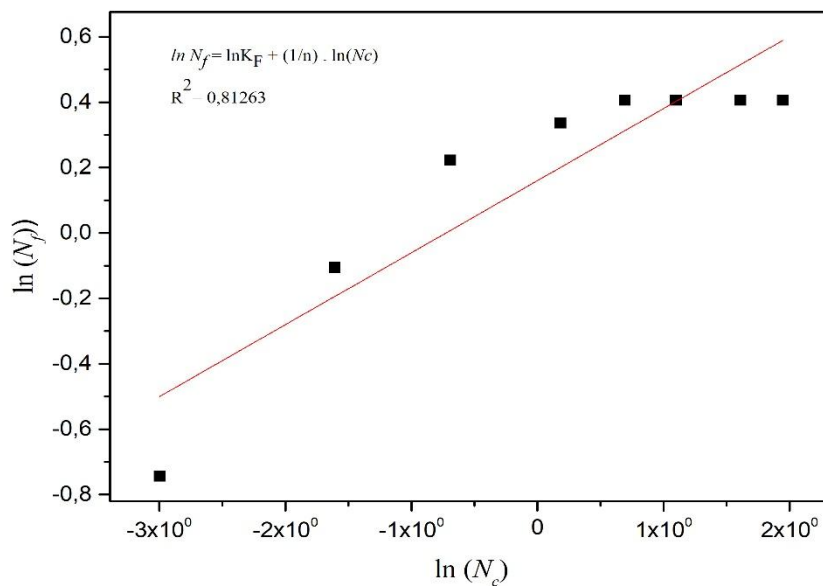
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 87. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl₂ sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Langmuir.



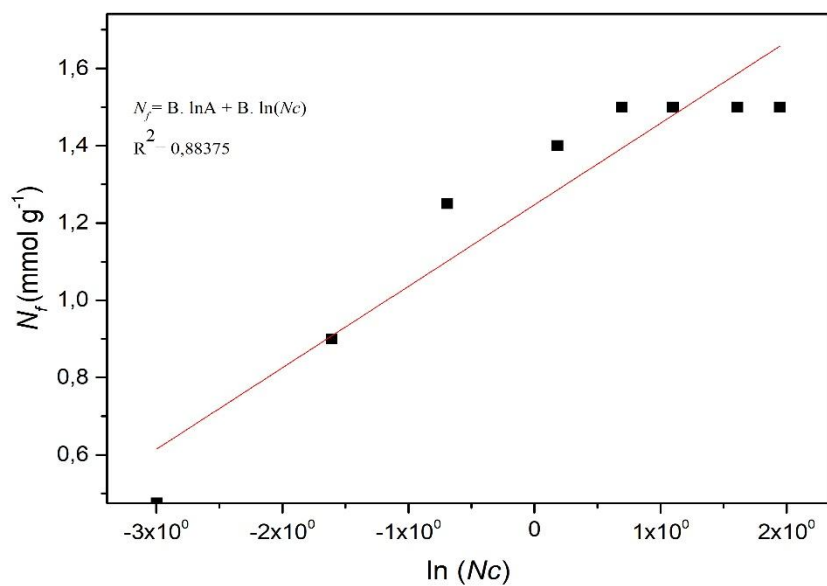
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 88. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl₂ sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Freundlich.



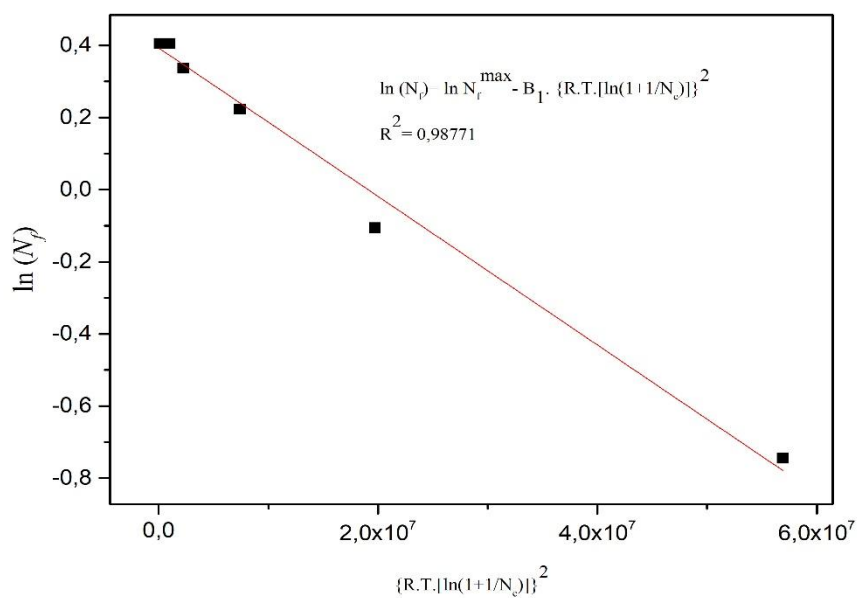
Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 89. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl₂ sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de Temkin.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.

Figura 90. Gráfico da isoterma de adsorção do ZnCl₂ sobre o POSS-T em meio etanólico, linearizada conforme o modelo de adsorção de D-R.



Fonte: Dados da pesquisa do autor.