

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA

Viviane Jandira Van Haandel

**DESENVOLVIMENTO DE UM SILSESQUIOXANO IMIDAZOLICO PARA
ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA**

PONTA GROSSA

2017

Viviane Jandira Van Haandel

**DESENVOLVIMENTO DE UM SILSESQUIOXANO IMIDAZOLICO PARA
ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA**

Dissertação apresentado como requisito
para a obtenção do título de Mestre em
Química Aplicada no Programa de Pós-
Graduação em Química Aplicada da
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Toshio
Fujiwara

PONTA GROSSA
2017

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

H111 Haandel, Viviane Jandira Van
Desenvolvimento de um silsesquioxano
imidazólico para adsorção de íons
metálicos em solução aquosa/ Viviane
Jandira Van Haandel. Ponta Grossa, 2017.
73f.

Dissertação (Mestrado em Química
Aplicada - Área de Concentração: Química),
Universidade Estadual de Ponta Grossa.
Orientador: Prof. Dr. Sergio Toshio
Fujiwara.

1.Silsesquioxano. 2.Processo Sol-Gel.
3.Adsorção de íons metálicos. I.Fujiwara,
Sergio Toshio. II. Universidade Estadual
de Ponta Grossa. Mestrado em Química
Aplicada. III. T.

CDD: 547

TERMO DE APROVAÇÃO

VIVIANE JANDIRA VAN HAADEL

"DESENVOLVIMENTO DE UM SILSESQUIOXANO IMIDAZOLICO PARA ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO AQUOSA"

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:


Prof. Dr. Sérgio Toshio Fujiwara
UEPG/PR


Prof. Dr. Eder Carlos Ferreira de Souza
UEPG/PR


Profa. Dra. Eryza Guimarães de Castro
UNICENTRO/PR

Ponta Grossa, 21 de novembro de 2017

**“ Insanidade é continuar fazendo sempre as mesma coisa e
Esperar resultados diferentes”**

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos:

Primeiramente a Deus pela minha vida e por sua presença em todos os momentos me abençoando e dando-me força e paciência ao longo desta caminhada.

Agradeço de forma especial ao Professor Dr. Sérgio Toshio Fujiwara, pela aceitação, orientação, pela confiança em mim depositada e pela amizade.

Ao Gerson, pelo apoio e pela compreensão pelas horas de ausência.

A minha família, por serem para mim um modelo de vida a ser seguido, pelo amor, carinho incentivo e apoio.

Aos amigos do laboratório e do grupo GDMIT, pelas conversas, risadas e momentos que serão eternamente lembrados.

Agradeço em especial a Arianne, pela amizade, conversas, risadas, apoio e pelos bons momentos de descontração.

Aos amigos do mestrado, principalmente pelo carinho com que fui acolhida por todos, pelas horas de estudos e pelos momentos de alegria.

Aos professores do curso de Mestrado em Química Aplicada, pelo conhecimento repassado e pela amizade adquirida.

Aos funcionários do CLABMU, pela realização das análises.

A UEPG, pela infra-estrutura cedida.

A Capes pela bolsa de estudo concedida.

RESUMO

O presente trabalho descreve a preparação e caracterização de um silsesquioxano funcionalizado com imidazol com objetivo de aplicação como adsorvente para íons metálicos de interesse ambiental, utilizando como síntese o processo sol-gel cuja rota vem sendo muito utilizada devido as inúmeras vantagens. A primeira etapa consistiu na reação entre tetraetilortosilicato e 3-cloropropiltrimetóxisilano, através do processo Sol-Gel, para a formação do material designado como TEOS/CPTMS. Em seguida promoveu-se a incorporação do imidazol a rede de sílica, obtendo-se o cloreto de n-propil imidazol silsesquioxano. O material obtido foi caracterizado pelas técnicas de Espectroscopia de na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia por ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C (RMN ^{29}Si e ^{13}C), Difratometria de Raios X (DRX), Espectroscopia de espalhamento Ramam, Análise de área de superfície por isotermas Brunauer, Emmett e Teller (BET). A capacidade de troca do material foi de $2,87 \text{ mmol g}^{-1}$. Devido a sua boa capacidade de troca, o material foi utilizado na adsorção de íons metálico, de interesse ambiental, em meio aquoso. O tempo para atingir o equilíbrio no processo de adsorção-dessorção foi de 8 horas, o íon Cu^{+2} e Ni^{+2} adsorvem melhor em pH 4, já o processo de adsorção do íon Cd^{+2} aparentemente não tem influência do pH do meio. O material sintetizado adsorveu $3,60 \text{ mmol}$ de Cu^{+2} , $2,68 \text{ mmol}$ de Cd^{+2} e $1,10 \text{ mmol}$ de Ni^{+2} por grama de material. O modelo que obteve maior concordância com os resultados experimentais foi o de modelo de Langmuir comparado ao modelo de Freudlich.

Palavras chave: Silsesquioxano, Processo Sol-Gel, Adsorção de íons metálicos.

ABSTRACT

The present work describes the preparation and characterization of an imidazole functionalized silsesquioxane with the objective of applying as metallic ion adsorptive for environmental interest, using as a synthesis the sol-gel process whose route has been widely used due to the numerous advantages. The first step consisted of the reaction between tetraethylorthosilicate and 3-chloropropyltrimethoxysilane, through the sol-gel process, for the formation of the material designated as TEOS / CPTMS. The incorporation of the imidazole into the silica network was promoted, giving the n-propyl imidazole silsesquioxane chloride. The obtained material was found in the techniques of Fourier transform infrared (FTIR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (^{29}Si and ^{13}C NMR), X-ray diffractometry (XRD), Ramam scattering spectroscopy, Surface area analysis by Brunauer, Emmett and Taller (BET) isothermas. The material exchange capacity of was 2.87 mmol g^{-1} . Due to its good exchangeability, the material was used in the adsorption of metallic ions, of environmental interest, in aqueous medium. The time to equilibrium in the adsorption-desorption process of 8 hours, the Cu^{+2} and Ni^{+2} ion adsorb better at pH 4, since the adsorption process of the Cd^{+2} ion apparently does not influence the pH of the medium. The synthesized material adsorbed $3.60 \text{ mmol Cu}^{+2}$, $2.68 \text{ mmol Cd}^{+2}$ and $1.10 \text{ mmol Ni}^{+2}$ per grama of material. The model that obtained the highest agreement with the experimental results was the model of Langmuir compared to the model of Freudlich.

Key words: Silsesquioxane, Sol-Gel Process, Adsorption of metallic ions.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Estruturas mais comuns dos silsesquioxano.....	17
FIGURA 2 - Distribuição de grupos silanóis em 1 nm ² de sílica.....	18
FIGURA 3 - Estrutura do imidazol.....	19
FIGURA 4- Esquema de passagem do processo Sol-Gel da suspensão coloidal até rede tridimensional.....	20
FIGURA 5 - Mecanismo de reação de hidrólise em meio ácido	22
FIGURA 6 - Síntese pelo processo sol-gel TEOS/CPMTS/ imidazol	38
FIGURA 7 – Esquema da reação para obtenção do cloreto de n-propil imidazol silsesquioxano	41
FIGURA 8 - FTIR a) precursor TEOS/CPTMS e b) Si n-p imidazol ⁺ Cl ⁻	42
FIGURA 9 - RMN CP MAS ²⁹ Si do Si n-p imidazol ⁺ Cl ⁻	44
FIGURA 10 - Diferentes ambientes encontrados para átomos de silício em silsesquioxano	45
FIGURA 11- RMN CP MAS ¹³ C do Si n-p imidazol ⁺ Cl ⁻	46
FIGURA 12 - DRX do Si n-p imidazol ⁺ Cl ⁻	47
FIGURA 13 - Espectro Raman do Si n-p imidazol ⁺ Cl ⁻	48
FIGURA 14 - Área de superfície por isoterma Brunauer, Emmett e Teller BET	49
FIGURA 15 - Isoterma de adsorção de íons cobre variando o tempo	51
FIGURA 16 - Isoterma de adsorção, variação de pH, em meio aquoso, a 301K dos íon de cobre	52
FIGURA 17 - Isoterma de adsorção, variação de pH, em meio aquoso, a 301K dos íon de cádmio	53
FIGURA 18 - Isoterma de adsorção, variação de pH, em meio aquoso, a 301K dos íon de níquel	54
FIGURA 19- Linearização da isoterma modelo de Langmuir em pH 4 e 6 para adsorção de cobre	56
FIGURA 20 - Linearização da isoterma modelo de Langmuir em pH 4 e 6 para íons adsorção de cádmio	56
FIGURA 21 - Linearização da isoterma modelo de isoterma de Langmuir em pH 4 e 6 para adsorção de níquel	57
FIGURA 22 - Linearização da isoterma modelo de Freundlich em pH 4 e 6 para íons adsorção de cobre	59

FIGURA 23 - Linearização da isoterma modelo de Freudlich em pH 4 e 6 para íons adsorção de cádmio	60
FIGURA 24 - Linearização da isoterma modelo de Freudlich em pH 4 e 6 para íons adsorção de níquel	60

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Correlação entre o fator de separação e tipo de isoterma.....	32
TABELA 2 - Reagentes utilizados	37
TABELA 3- Número de ondas e respectivas referências químicas	43
TABELA 4 - Deslocamentos químico do silício e unidades representativas.....	45
TABELA 5 - Capacidades de adsorção Cu^{+2} , Cd^{+2} e Ni^{+2} , encontradas na literatura...	55
TABELA 6 - Parâmetros obtidos usando o modelo de Langmuir para adsorção em solução aquosa do Simid em pH 4.....	58
TABELA 7 – Parâmetros obtidos usando o modelo de Langmuir para adsorção em solução aquosa do Simid em pH 6.....	58
TABELA 8 – Parâmetros obtidos usando o modelo de Freudlich para a adsorção em solução aquosa do Simid em pH 4 e pH6	61

ABREVIATÓES

C_e -	Concentração de Adsorvato no Equil�rio
CLABMU- UEPG	Complexo Multi Usuario da Universidade- Estadual de Ponta Grossa
CPTMS -	3-cloropropiltrimetoxissilano
CT-	Capacidade de Troca
CONAMA-	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX-	Difratometria de Raios X
FAAS -	Espectroscopia de Absorção Atômica com chama
FTIR-	Espectroscopia vibracional na Região do Infra Vermelho com Transformada de Fourier
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
K_I -	Constante de energia de interação entre adsorvente e adsorvato, dependente da temperatura.
K_t -	Constante de Freundlich referente a capacidade da adsorção
n -	Refere a eficiência do processo
N_f -	Quantidade de Substância Adsorvida por Massa de Adsorvente
N_s -	Parâmetro que Representa a Capacidade Máxima de Adsorção na Monocamada
OMS-	Organização Mundial da saúde
ORMOSILS-	Silicatos Organicamente Modificados
R_L -	Fator de Separação
RMN-	Ressonância Magnética Nuclear
Simid	Cloreto de n-propil imidazol silsesquioxano
TEOS-	Tetraetilortossilicato
TMS -	Tetrametilsilano

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1 MATERIAIS HÍBRIDOS	15
2.2 SILSESQUIOXANOS.....	16
2.2.1 Sílicio	17
2.2.2 Imidazol.....	18
2.3 PROCESSO SOL-GEL	19
2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	23
2.4.1 Espectroscopia Vibracioal na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	24
2.4.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	25
2.4.3 Difratometria de Raios X (DRX)	27
2.4.4 Espectroscopia Raman	28
2.5 ADSORÇÃO	29
2.5.1 Teorias de Adsorção	30
2.6 METAIS PESADOS	33
3. OBJETIVOS.....	36
3.1 OBJETIVO GERAL	36
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	36
4. MATERIAIS E MÉTODO.....	37
4.1 REAGENTES.....	37
4.2 SÍNTESE	37
4.2.1 Obtenção do TEOS/CPTMS	37
4.3 CARACTERIZAÇÃO.....	38
4.3.1 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR).....	39
4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN ¹³ C e ²⁹ Si).....	39

4.3.3 Difração de Raios X (DRX)	39
4.3.4 Espectroscopia Raman	39
4.3.5 Capacidade de troca (CT)	39
4.3.6 Isoterma de fisissorção de N ₂	39
4.4 APLICAÇÃO DO COMPOSTO SÍNTETIZADO EM ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 SÍNTESE	41
5.2 CARACTERIZAÇÃO	42
5.3 ADSORÇÃO	50
6. CONCLUSÃO	62
7. REFERÊNCIAS	62

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos é uma área de pesquisa muito interessante que vem crescendo devido às suas diversas aplicações tecnológicas. (LIU et al., 2017; TAKEUCHI; KONNO; MORI, 2017; ZHAO et al., 2017). A combinação de componentes orgânicos e inorgânicos fornece propriedades novas e/ou complementares que não podem ser obtidas com um único componente individual. (KRYLOVA et al., 2017; BRAGA et al., 2014).

Uma subclasse de materiais híbridos interessante devido a suas variedades estruturais são os silsesquioxanos, são constituídos de uma matriz de sílica modificada com uma grande quantidade de grupos orgânicos ligados covalentemente ao núcleo inorgânico. A incorporação de grupos orgânicos que fornece funcionalidade na estrutura da sílica nanoestruturada pode ser obtida de duas formas diferentes: a modificação da superfície de sílica através do enxerto de grupos orgânicos ou através do processo Sol-Gel utilizando principalmente alcoxissilanos e precursores orgânicos. (WALCARIUS; COLLINSON, 2009; GADENNE et al., 2006).

Uma rota de síntese muito favorável para obter esse tipo de materiais é pelo processo Sol-Gel, pois apresenta baixo custo, em baixas temperaturas e que permite a obtenção de uma infinidade de materiais com propriedades diversas. (BRIGO et al., 2016; BEVENUTTI; MORO; COSTA, 2009; ALFAYA; KUBOTA, 2002). A reatividade da fração orgânica, combinada com as propriedades físicas da rede estrutural inorgânica permite a obtenção de materiais versáteis com uma variedade de aplicações, (CHEMTOB et al, 2010) como em catálise, (BIVONA et al., 2015; KUNG et al., 2014) adsorção e eletroquímica. (MORAIS; ALBUQUERQUE; LADEIRA, 2014; MAGOSSO et al., 2006).

A utilização de silsesquioxanos para a adsorção de íons metálicos tem sido uma prática comum, (MAGOSSO et al., 2006; VIEIRA et al, 2012) visto que esses materiais podem ser sintetizados com a finalidade de possuírem muitos sítios ativos para a adsorção dos íons metálicos. (BENVENUTTI; MORO; COSTA, 2009).

Um dos grandes problemas da atualidade é a grande quantidade de íons de metais pesados lançados nas águas superficiais provenientes do descarte inadequado de resíduos industriais. Os metais pesados em excesso podem causar

muitas doenças e sérios problemas fisiológicos uma vez que são de natureza bioacumulativa e persistente. Os resíduos contendo Cr^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Cd^{+2}

, Zn^{+2} e outros cátions metálicos possuem alto poder de contaminação e facilmente atingem os lençóis freáticos, reservatórios e rios, que são as fontes de abastecimento de água das cidades. (CANO et al., 2017; FERNANDES; MAINIER, 2014)

Entre os vários métodos disponíveis para a remoção de metais pesados, a adsorção parece ser um processo econômico e muito eficaz devido à sua simplicidade e baixo custo, baixa geração de resíduos e reutilização do adsorvente. (ZHU et al., 2017)

O presente trabalho descreve a síntese de um silsesquixano contendo grupos imidazólicos através do processo Sol-Gel e investiga sua capacidade como adsorvente para os íons metálico Cu^{+2} , Ni^{+2} e Cd^{+2} de solução aquosa.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 MATERIAIS HÍBRIDOS

O material híbrido orgânico e inorgânico mais antigo que se tem evidências é oriundo da indústria de tintas (8.000AC), onde acrescentavam pigmentos inorgânicos em misturas orgânicas, porém na época não se utilizavam o termo híbrido orgânico-inorgânico, essa definição só começou a ser utilizada na década de 20, com o crescimento dos silicatos organicamente modificados (ORMOSILS). (JOSE; PRADO, 2005).

A combinação dos componentes individuais em materiais híbridos orgânico-inorgânicos são uma alternativa na busca constante por novos materiais com desempenho e propriedades otimizadas proveniente de suas características complementares. (BRAGA et al., 2014).

Apesar desses materiais serem macroscopicamente homogêneos, suas características provém do perfil dos precursores orgânico e inorgânico, combinados a nível molecular ou nanométrico. (BOULLANGER et al., 2012).

Resultando em materiais contendo novas propriedades ou combinadas de forma sinérgica, com potecias aplicações inovadoras e o aperfeiçoamento de materiais já existentes é um desafio para os pesquisadores atualmente. (BRAGA et al., 2014).

Estes híbridos são extremamente versáteis em sua composição, propriedades mecânicas, óticas, entre outras, pois combinam as características mais importantes dos seus constituintes individuais, como baixa temperatura de processamento, estabilidade térmica e são facilmente acessíveis devido a disponibilidade comercial dos alcóxidos de metais e alcóxi organosilanos bem como nanopartículas utilizadas como precursores. (BAKRE; VOLVOIKAR; VERNEKAR, 2016; KATAOKA et al., 2011; LIVAGE, 1997).

As propriedades dos materiais híbridos não depende apenas da contribuição individual de ambos os componentes orgânicos e inorgânicos, mas também na interface entre as duas fases de sua interação. (PONYRKO et al., 2013).

As pesquisas buscam cada vez mais aumentar a interação interfacial através da criação de misturas e / ou interpenetração íntima em escala nanométrica entre os

dois componentes. Essa natureza da interface entre eles tem sido usado para classificá-los. (LIVAGE,1997).

Os materiais híbridos podem ser classificados em 3 classes, conforme a interação entre as partes orgânicas e inorgânicas. Os híbridos da classe I correspondem aqueles onde as fases orgânica e inorgânica interagem por interações fracas como ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals ou ligações iônicas (força eletrostática). Os híbridos da classe II são constituídos de estruturas nas quais as fases orgânica e inorgânica ou pelo menos partes dos componentes estão ligadas através de ligações fortes (covalentemente ou íon-covalente). E os híbridos da classe III são provenientes da combinação dos dois tipos de interações descritos na classe I e II. (JOSE; PRADO, 2005).

Dentre os materiais híbridos orgânico-inorgânicos, os silsesquioxanos vêm ganhando destaque devido à grande variedade de estruturas possíveis que podem ser formadas, garantindo assim, diferentes campos de aplicações científicas e tecnológicas, dependendo do ligante que é ancorado na matriz inorgânica. (BENVENUTTI; MORO; COSTA, 2009; TREWYN et al., 2007).

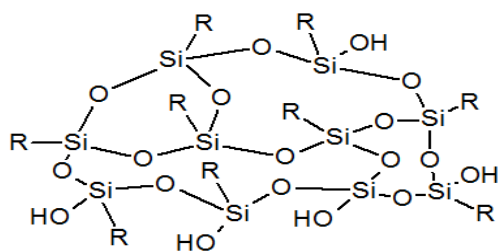
2.2 SILSESQUIOXANOS

Materiais híbridos formados a partir de organossilanos precursores, resultam em materiais de rede inorgânica com uma grande quantidade de material orgânico aprisionado na sua estrutura, são conhecidos como silsesquioxanos. (KATAOKA et al., 2011; TREWYN et al., 2007).

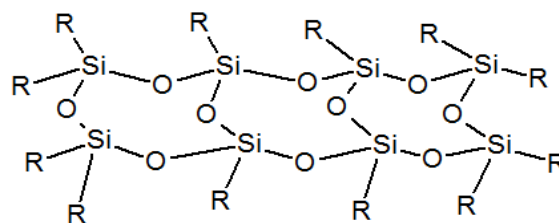
Eles podem ser pendente, onde o material orgânico estará preso na superfície pendente ao silano ou em ponte em que o material orgânico apresenta-se em seu interior entre dois ou mais silanos. (BENVENUTTI; MORO; COSTA, 2009).

Os silsesquioxanos são uma classe de organossilicatos oligoméricos tridimensionais com estruturas basicamente formadas por ligações Si-O-Si, de fórmula empírica $(\text{RSiO}_{1,5})_n$ onde o grupo radical R, fornece sua funcionalidade, entre os mais encontrados temos: metil, halogênio, vinil, arila, fenil, tendo uma grande diversidade pode ter inúmeras aplicações, gerando grande interesse de pesquisa. A Figura 1 mostra diferentes estruturas do silsesquioxanos apresentadas na literatura. (CARMO et al., 2010; 2013; MARANGONI; BRITO; COSTA, 2005).

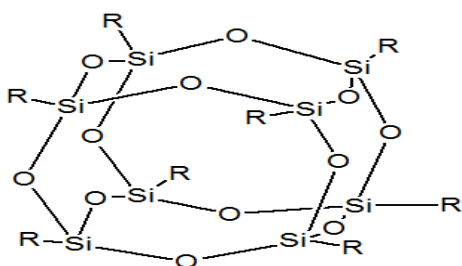
Figura 1- Estruturas mais comuns dos silsesquioxanos.



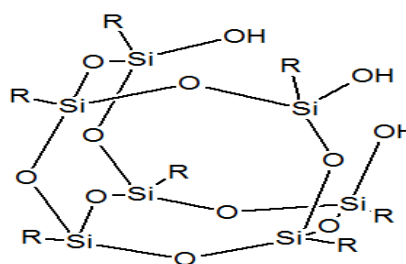
b) Aleatório



a) Escada



c) Gaiola fechada



d) Gaiola aberta

Fonte- A autora.

Uma variedade de estruturas dos silsesquioxanos podem ser encontradas, dentre as mais estudadas temos: a) aleatórias, b) escada, c) gaiola fechada e d) gaiola aberta. Desde o início da sua comercialização no final da década de 40, houve um crescente interesse nesses materiais por causa da estrutura molecular incomum e da variedade estrutural. (MARANGONI; BRITO; COSTA, 2005).

Devido às semelhanças estruturais e as propriedades eletrônicas apresentada pelos grupos silanóis (Si-OH) dos silsesquioxanos, podem se obter uma variedade de aplicações a partir da utilização de precursores adequados para a formação de materiais híbridos de interesse considerável para aplicações tecnológicas. (Xu et al., 2013; EATON; HOLMES; YARWOOD, 2001).

2.2.1 Silício

O silício é um dos elementos químicos mais abundantes da crosta terrestre, perde apenas para o oxigênio, sendo que 60% do silício presente na Terra é encontrado na forma de silicatos. (PEIXOTO, 2001).

O silício pode ser encontrado na forma cristalina ou amorfo. Quando cristalino, o silício é um sólido cinza escuro e quando amorfo é um pó escuro. Diferentes

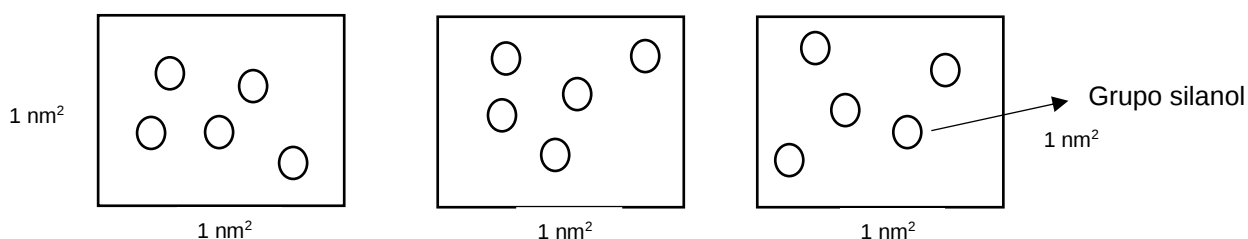
materiais podem ser formados conforme as condições do meio, que são influenciados pela temperatura, pressão e grau de hidratação. (AIROLDI; FARIAS, 2000).

A sílica (dióxido de silício) é considerada um material inorgânico extremamente importante e é amplamente utilizado para uma ampla gama de aplicações. (TANG et al., 2010).

A base de sílica possui uma infinidade de vantagens e grande interesse pois não perde sua estrutura mesmo ao ser submetida à altas temperaturas e pressão e são térmica, mecânica, quimicamente estável e suas microestruturas inorgânicas porosas tem baixa densidade. É muito empregada em atividades acadêmicas e tecnológicas, porém a obtenção desses materiais de sílica exigem condições de síntese rigorosas. (SHENA, 2017; NAGASAWA et al., 2017).

Os átomos de silício mais externos completam seu número de coordenação através da ligação com grupos hidroxilas, formando $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, grupo que atribui sua reatividade. A Figura 2 mostra sua distribuição por nm^2 . (AIROLDI; FARIAS, 2000).

Figura 2- Distribuição dos grupos silanóis em 1 nm^2 de sílica:



Fonte-A autora.

Os grupos silanóis ($\text{Si}-\text{OH}$) presentes na superfície da sílica se apresentam-se de forma aleatória e conforme se encontram distribuídos, podem ser denominados como: isolados ou livres, onde existe apenas um grupo OH ligado a um átomo de silício e vicinais, que caracterizam os dois grupos silanóis ligados a dois diferentes átomos de silício. (KUNG et al., 2014; CARMO et al., 2010).

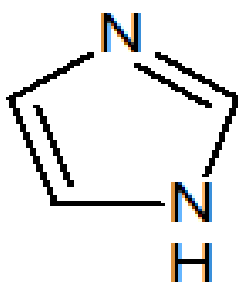
2.2.2 Imidazol

O imidazol foi preparado pela primeira vez em 1858, por Heirich Debus. É considerado qualquer classe de compostos orgânicos da série heterocíclica

caracterizada por uma estrutura de anel composta por três átomos de carbono e dois átomos de nitrogênio em posições não adjacentes. (WANG et al., 2013).

O membro mais simples da família imidazol é o próprio imidazol, um composto com a fórmula molecular $C_3H_4N_2$, que pode ser encontrado em várias aplicações dentre elas na histidina, um aminoácido que ocorre naturalmente no nosso organismo e muito utilizado em medicamentos antifúngico. A Figura 3 mostra a estrutura do imidazol. (LIU; BARA; TURNER, 2014).

Figura 3- Estrutura do imidazol



Fonte: A autora.

O anel imidazol é um sistema azo-heterocíclico planar que devido a sua natureza anfotérica pode funcionar como um cátion e / ou ânion e receptor de moléculas orgânicas neutras, comporta-se como um excelente doador de hidrogênio, fazendo ligações aniônicas, enquanto a presença de um dador de átomo de nitrogênio dentro do anel, também converte o imidazol, derivado em excelentes receptores de íons metálicos. (AFONSO, TÁRRAGA; MOLINA, 2016).

2.3 PROCESSO SOL-GEL

O interesse pela obtenção das partículas de SiO_2 , obtida pelo processo sol-gel não é recente, tem mais de 160 anos, por volta de 1850, quando Ebelman e Graham iniciaram os estudos sobre essas partículas. (BRAGA et al., 2014).

Em 1930 foram produzidos os primeiros revestimentos de vidro de óxido e empregados em escala industrial com sucesso. (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995).

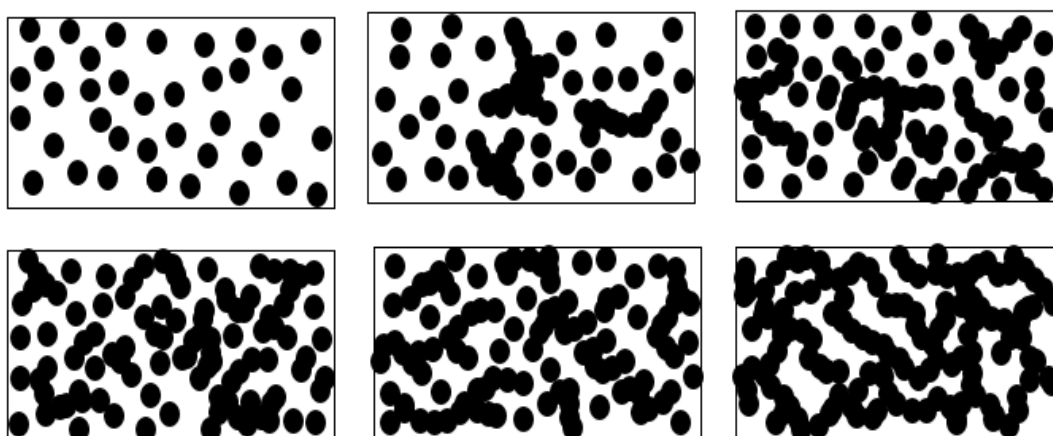
Sol-gel é nominado a qualquer rota de síntese onde no processo envolve uma suspensão de partículas coloidais com dimensões entre 1 a 100 nm, as forças

gravitacionais são desprezíveis e as interações são regida pelas forças de curto alcance, como atração de Van Der Waals e as forças elétricas, estáveis em um líquido que é denominada como sol. (ALFAYA; KUBOTA, 2002).

Então ocorre a junção dessas partículas pelo crescimento e agregação que ocorre a desestabilização da dispersão coloidal, por mudanças principalmente no pH e/ou temperatura levando à formação do gel. Começa com a formação de fragmentos sólidos agregados que crescem até que ocupem todo o volume do sol, que pode ser considerado uma estrutura rígida formada por partículas coloidais (gel coloidal) ou cadeias poliméricas (gel polimérico), que imobiliza a fase líquida em seus interstícios. (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995).

Essa transformação da suspensão coloidal em gel com a formação de ligações químicas entre as partículas, conduz a formação de uma rede tridimensional. Conforme apresentado na Figura 4. (ALFAYA; KUBOTA, 2002).

Figura 4- Esquema de passagem do processo Sol-Gel da suspensão coloidal até rede tridimensional.



Fonte- Autora.

O método sol-gel é um processo muito utilizado para sintetizar muitos tipos de materiais de sílicas, dependendo da finalidade da aplicação do material. (AIROLDI; FARIAS, 2000; SCHIAVONA et al., 2015).

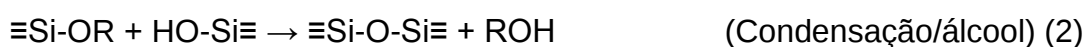
As condições de preparação como a temperatura, pH, tempo de síntese entre outros podem ser alterada para melhor ajuste da reação para a formação do material desejado, um fator muito importante que influência muito no material final é a escolha dos precursores. (BAKRE; VOLVOIKAR; VERNEKAR, 2016).

Um dos precursores muito utilizado é o tetraetilortosilicato (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, para a formação da matriz devido a formação de redes robustas com reatividade moderada, capacidade de controle do tamanho das partículas, distribuição de tamanhos e morfologia, se tem um grande domínio através do controle rigoroso das condições de síntese como pH, temperatura e concentração dos alcóxidos. (ELNAHRAWY; KIM; ALI, 2016; OWENS et al., 2016).

O tamanho das partículas pode ser variado através da modificação do precursor, por exemplo, ácidos orgânicos de cadeia menores costuma ser usado para controlar a hidrólise de alcóxidos, ácidos de cadeia mais longa são utilizados principalmente como surfactantes, devido à sua afinidade por várias superfícies. (SILVA; AIROLDI, 1997).

O método sol-gel é basicamente descrito pelas reações de hidrólise e condensação, utilizando precursores como alcóxidos $\text{RSi}(\text{OR})_3$, em temperaturas relativamente baixas. (ROOSEN; SPOORENB; BINNEMANS, 2014; BENVENUTTI; MORO e COSTA, 2009; JOSE; PRADO, 2005).

Os alcóxidos de silício apresentam uma complexa policondensação com mecanismos pouco esclarecidos, a reação de policondensação e hidrólise do átomo de silício ocorre por substituição nucleofílica bimolecular da molécula de água, formam grupos silanóis, (SiOH) e sua condensação entre grupos etóxi $(\text{SiOC}_2\text{H}_5)$ criam intermediários pontes siloxanos (Si-O-Si) , formando a rede de silício-oxigênio. (NAGASAWA, 2017; AIROLDI; FARIAS, 2004).



A reação de hidrólise pode ocorrer mesmo sem adição de um catalisador, porém essas reações de gelificação de alcóxidos de silício são muito lentas podendo demorar até meses. (MEHNER et al., 2010).

Devida a baixa reatividade dos alcóxidos frequentemente são adicionados ao processo catalisadores ácidos (H^+) , básicos (OH^-) e/ou nucleofílicos (F^-) , hexametilfosforamida-HMPA. (CIRIMINNA, PAGLIARO, 2013; MEHNER et al., 2010).

A natureza do catalisador causa grande impacto, influenciando no produto final, pois a reação se torna mais rápida e/ou completa, dependendo do ajuste desses

fatores, pode ser formado um gel polimérico linear ou um gel ramificado. (MEHNER et al., 2010).

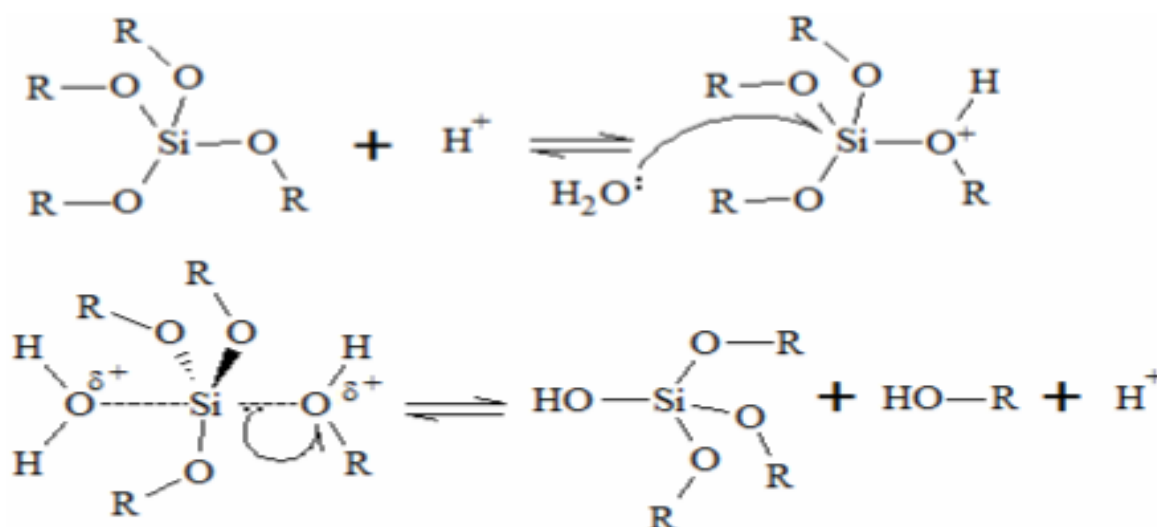
Em catálise básica fornecem estruturas mais ramificadas e mesoporosas, apresentando poros com diâmetros na faixa de 2 a 50 nm (MEHNER et al., 2010; AIROLDI, FARIAS, 2000).

Sob condições básicas, o mecanismo envolve o ataque nucleofílico sobre o átomo de silício pelo ânion hidróxido para formar um intermediário penta-coordenado carregado negativamente, seguido pela saída de um ânion alcóxido, o estado de transição termina pela substituição da hidroxila acompanhada pela inversão do silício tetraédrico. (ALFAYA; KUBOTA, 2002).

Utilizando catalisadores ácidos, o crescimento ocorre por agregação cluster-cluster resultando em cadeias mais lineares e menos ramificados, dando origem a uma estrutura microporosa. Primeiro ocorre a hidrólise, com a protonação do grupo alcóxido, uma etapa rápida, diminuindo a densidade eletrônica do silício seguida pelo ataque nucleofílico da água, para formar um intermediário penta-coordenado e a formação de grupos reativos OH. (AIROLDI, FARIAS, 2000).

Seguido da complexa policondensação do grupo silanol, por mecanismos pouco esclarecidos, ocorrendo a formação do sol e após o gel. O mecanismo da reação em hidrólise em meio ácido é apresentado na Figura 5. (BRAGA et al., 2014; HIRATSUKA, et al., 1995).

Figura 5- Mecanismo de reação de hidrólise em meio ácido.



Fonte- ALFAYA; KUBOTA, 2002.

A força do pH da reação apresenta grande influência no processo. No caso de ácidos fracos (como por exemplo, CH_3COOH), o tempo para obter-se a mesma extensão da reação será maior comparando-se com o uso de ácidos fortes (exemplo: HF ou HCl), pois o aumento do pH ácido provoca aumento na velocidade de condensação, uma vez que a taxa de polimerização é proporcional a concentração de íons H^+ . (ALFAYA; KUBOTA, 2002).

Na fase chamada de envelhecimento, após a gelificação, as reações de condensação continuam acontecendo, elevando a conectividade da rede e consolidando o gel. A rede se contrai, expulsando parte do líquido dos poros, processo nominado como sinérese. (YASAKAU et al., 2014).

Um fator que influencia na obtenção do material final é forma de secagem, nos xerogéis, a suspensão coloidal é seca por evaporação normal ou em baixas temperaturas e pressão (em estufas com temperatura inferior a 300°C), ocasionando o aparecimento de uma pressão capilar levando ao encolhimento do gel produzindo trincas. Ocorre grande modificação no volume, peso e estrutura do material, possuem grande área superficial e tamanho pequeno de poros. (CHIAPPIM et al., 2014).

Os aerogéis são obtidos quando a extração do solvente ocorre acima de uma pressão crítica, ou secagem convencional depois de tratamento por agente modificador de superfície do gel, obtém um material com baixa densidade e porosidade, o objetivo é evitar as forças capilares. (BUKHTIYAROV et al., 2007).

O criogel, significa que na extração do solvente líquido ocorre por congelamento e sublimação à vácuo, evita as forças de capilaridade porém também leva a quebra da estrutura do material. (PAJONK et al., 1990).

O objetivo do processo sol-gel é obtenção de uma solução precursora homogênea a partir da qual um gel semi-rígido pode ser isolado com um nível de homogeneidade atômica. (FONSECA; AIROLDI, 2003).

Esse processo oferece vantagens, tais como a possibilidade de obter materiais híbridos em uma temperatura baixa, permitindo assim a incorporação de uma variedade de compostos e a síntese de materiais funcionalizados com controle do tamanho e forma das partículas (OWENS et al, 2016).

2.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

2.4.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia vibracional é originalmente uma técnica físico-química, mede a capacidade da substância de absorver, transmitir, ou refletir radiação no infravermelho, para deduzir a estrutura das moléculas. (HU et al., 2016).

Ocorrem devido aos diferentes modos vibracionais e de rotação de uma molécula, os modos de vibração das ligações podem ser do tipo; vibrações de estiramento (ν) que consistem em alongamentos periódicos da ligação ao longo do eixo de ligação (responsável pela identificação dos grupos funcionais), que são as vibrações mais energéticas e vibrações de deformação (δ s) que são deslocamentos que aparecem mudanças no ângulo reto com o eixo da ligação. (SILVERSTEIN; MEBSTER; KIEMLE, 2006; LIMA; BAKKER, 2011; KUMAR, 2016)

Tornou-se uma ferramenta poderosa na investigação de novas moléculas e está cada vez mais sensível e precisa, muito importante e útil na análise qualitativa. (KUMAR, 2016).

Como Huybrechts et al (2017) obteve a confirmação da estrutura proposta utilizando como uma das técnicas complementares da caracterização o FTIR para o composto obtido após a modificação de organosilsesquioxano com ponte de benzeno, funcionalizado com L- serina, que possuía uma amina primária com um grupo álcool, tornando-se assim um material biofuncionalizado com interessantes propriedades catalíticas.

Huang et al. (2017) prepararam filmes de uma sílica de oligômero de octavinil (POSS), com látex híbrido de poliacrilato fluorado, misturando fisicamente após utilizou o processo sol-gel para enriquecer a superfície com sílica coloidal, utilizou dentre outras técnicas o FTIR, que mostrou os picos característico de seu material, obtendo-se assim um material com maior diâmetro de poros e mais rugoso que o inicial.

Soares et al. (2013) sintetizaram um silsesquioxano funcionalizado com oito cloropropilas (T8-PrCl), funcionalizada com uma cadeia linear (2-amino- 1,3,4-tiadiazole-ATD; T8-Pr-ATD). Os dois materiais nanoestruturados foram caracterizados por FTIR, RMN de ^{13}C e ^{29}Si e análise elementar. O novo material nanoestruturado o octasilsesquioxano (T8-Pr-ATD), foi testado como um ligante para íons de metais de

transição, realizando isotermas de adsorção mostrou elevada capacidade de adsorver Cu (II), Co (II) e Ni (II) em meio aquoso e etanólico.

Segundo Wang et al. (2013), a espectroscopia na região do infravermelho provou ser uma ferramenta útil para identificar as modificações químicas. Os espectros de sílica foram registados, entre 400 e 4000 cm^{-1} . E pode ser visto a partir dos espectros que a vibração O-H a 3450 e 1631 cm^{-1} foi atribuído a água adsorvida fisicamente e picos típicos de Si-O-Si também poderia ser observado em torno de 796 e 1090 cm^{-1} , a absorção a cerca de 950 cm^{-1} significa a presença de grupos silanol (Si-OH), também exibiu um pico de absorção característico no número de onda de 1519 cm^{-1} , o qual pertence a região de impressão digital de vibração C-N variando entre 1500-1600 cm^{-1}

Mori et al. (2011) que obteve um silsesquioxano a partir da síntese de condensação hidrolítica de precursores de trietoxissilano com grupos volumosos de fluoroalquilo, Ndi (2,3-di-hidroxipropil) aminopropiltriethoxissilano, obtendo um material solúvel em vários solventes orgânicos mas insolúvel em hexano e água, utilizou-se da técnica de FTIR para confirmação de sua estrutura juntamente com outras técnicas de caracterização.

2.4.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A Ressonância Magnética Nuclear é outra técnica muito utilizada, que possibilita a identificação e quantificação de diversos compostos. É uma das técnicas mais utilizadas na identificação de suas estruturas, através de núcleos de elementos em ambientes químicos diferentes o que permite diferenciá-los. (LIMA, 2010).

Um espectrômetro de RMN, mostra um registro gráfico com as frequências características de picos de absorção de energia versus a intensidade, detecta as transições que ocorrem entre os níveis de energia provenientes dos núcleos atômicos que comportam-se como pequenos ímãs, girando ao redor de um eixo com energias que dependem de sua orientação em um campo magnético. (MORAESA; COLNAGOB, 2014).

A posição ao longo do eixo x mostra o deslocamento químico que fornece informações sobre o ambiente magnético estrutural dos núcleos dos átomos que constitui a molécula, que é influenciado pela densidade eletrônica. (SILVERSTEIN; MEBSTER; KIEMLE, 2006).

Uma amostra na ausência do campo magnético, seus prótons estão de forma aleatória, quando submetido a um campo magnético externo o núcleo gira e o momento magnético dos prótons podem assumir a forma alinhada ao campo com menor energia e ligeiramente mais populoso ou contra o campo aplicado. (SILVERSTEIN; MEBSTER; KIEMLE, 2006).

Haldar et al. (2016) sintetizaram péptidos iniciais que terminavam como aminas e silsesquioxano oligomérico poliédrico, uma técnica que utilizaram para auxílio da confirmação das estruturas propostas foi o RMN de ^1H , ^{13}C e ^{29}Si , o RMN de ^{13}C observou-se o pico a 3,62 ppm corresponde ao (OCH_3), os sinais em 0,56 e 0,92 ppm atribui-se ao metileno (Si-CH_2 -) e de metila ($\text{Si-CH-CH}(\text{CH}_3)_2$) respectivamente, exibe dois sinais de amida carbonila a 175,4 e 171,7 ppm, juntamente com um sinal de éster carbonilo a 171,1 ppm, no espectro de ^{29}Si , observou-se sinais de ressonância em -67,6 e -67,8 ppm correspondente ao silício confirmando sua presença.

Silva e Pissetti (2014) sintetizaram a partir de 3-mercaptopropiltrimetoxissilano ou o silano oxidado, três diferentes compostos de poli (dimetilsiloxano) funcionalizados com grupo tiol ou sulfônicos, a caracterização desses materiais foi feita FTIR e RMN de ^{29}Si e ^{13}C . No espectros de RMN ^{13}C , observaram picos a 4 ppm que pode ser associado aos grupos Si-CH_3 presentes na cadeia, picos a 14, 29, 49 ppm e a 15, 21 e 56 ppm referentes aos carbonos da cadeia, no espectro do silsesquioxano funcionalizado com tiol observou-se um sinal a 13 ppm e sinais sobrepostos entre 26 e 32 ppm, o que provavelmente foi devido à heterogeneidade conformacional do grupo SH. O espectro de RMN de ^{29}Si apresentou pico a 19 ppm, que pode ser atribuído a Si presente nas cadeias de silício tipo $\text{C}_2\text{Si}^*(\text{OSi})_2$, enquanto o sinal a 66 ppm foi associado a um silício $\text{CSi}^*(\text{OSi})_3$ (T3), o pico a 56 ppm refere-se a uma condensação incompleta de silício, $\text{CSi}^*(\text{OH})(\text{OSi})$, (T2). A presença de espécies de T3 e / ou T2 sugere a formação de aglomerados de silsesquioxano. Utilizaram os materiais obtidos na adsorção de Cd (II), em solução aquosa e etanólica.

Urata et al. (2011) prepararam nanopartículas de sílica mesoporosas coloidais a partir de estruturas de silsesquioxano em metileno, etileno, etinileno e bis-Trietoxissilil com ponte de fenileno, em solução aquosa básica contendo surfactantes catiônicos e utilizou-se de RMN de ^{29}Si e ^{13}C , para identificar os sinais correspondentes que confirmavam a estrutura proposta.

Dias Filho; Costa e Marangoni (2008) sintetizaram o 3 amino-1,2,4-tiazol propil octasilsesquioxano, utilizaram dentre outras técnicas o RMN de ^{13}C e de ^{29}Si apresentou um único pico em 68,50 ppm, atribuído aos átomos de silício de tipo $\text{T}^3 [\text{R}-\text{Si}^*(\text{OSi})_3]$, o que concorda com uma estrutura totalmente simétrica e substituída e avaliaram sua capacidade de adsorção de Cu(II) , Ni(II) , Co(II) , Zn(II) e Fe(III) em solução etanólica.

2.4.3 Difractometria de Raios X (DRX)

A difração de raios X é umas das principais técnicas de caracterização principalmente para materiais cristalinos, é uma técnica que permite o conhecimento da estrutura cristalina, composição e o tamanho dos cristalitos. (GUSTAFSON et al., 2014; NAZARKIN et al., 2004).

O princípio da técnica consiste em um filamento aquecido pela passagem de uma corrente, emite elétrons que são acelerados por uma diferença de potencial entre o filamento (o cátodo) e um eletrodo de Cobre (o ânodo). Ao atingir o ânodo de cobre os elétrons são freados bruscamente, emitindo radiação e ionizando os átomos de Cobre. (CUNHA, 2008).

Essa técnica incide um feixe de raios X com ângulo de incidência θ sobre a amostra, em que a distância interplanar é d . Os feixes refletidos por dois planos apresentam difração. Então se a diferença entre seus caminhos ópticos for um número inteiro de comprimentos de onda. Caso apresente a interferência construtiva, vai gerar um sinal e se não houver a interferência destrutiva, não se observa nenhum sinal de raios X. Apresentando como vantagens a rapidez e confiabilidade no método. (ALBERS et al., 2002; CUNHA, 2008).

Mei et al. (2017) sintetizaram um novo material híbrido orgânico-inorgânico um silsesquioxano oligomérico poliédrico de epoxicloexil (e-POSS) enxertado com metoxipolietilenoglicóis (mPEG-COOH), foi caracterizado por FTIR e RMN de ^1H . Em seguida, foram desenvolvidos novos filmes, sua morfologia e a distribuição do sal de lítio foram investigadas utilizado-se da técnica de difração de raios X, dessa análise pode-se concluir que houve uma diminuição da intensidade e alargamento nos picos em 23° , 26° e 31° referentes ao LiClO deduzindo uma diminuição da cristalinidade do sal

e o pico alargado em 31° permaneceu que está associado a matriz amorfa do polímero.

Zeng et al. (2012) trabalhou com um material híbrido com a incorporação incompleta de silsesquioxano oligomérico poliédrico contendo grupos alilo, sua estrutura foi caracterizada por difração de raios X dentre outras técnicas, onde observou um pico em cerca de 7° que atribuiu à estrutura tipo gaiola e um pico alargado em $18,7^\circ$ foi atribuído a estrutura amorfa, obteve um material com maior resistência térmica tendo vantagens em relação ao silsesquioxano de partida.

Zhou et al. (2011) obteve nanocompósitos a partir de três diferentes concentração de silsesquioxano oligomérico poliédrico de octa-amônia (POSS) que foram incorporados na poliamida-6 por um método de mistura de solução. As superfícies dos nanocompósitos de polímero resultantes foram caracterizadas por difração de raios X dentre outras técnicas, observou que diferentes concentrações de POSS não alteram a cristalinidade do material, todos os nanocompositos de polímero apresentaram aumento na hidrofiliabilidade superficial, Além disso, os POSS hidrofílicos também podem atuar como um surfactante em altas concentrações. Estes resultados sugerem a versatilidade de POSS na concepção de superfícies de nanocompósitos de polímero.

2.4.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman teve origem em 1928 quando Chandrasckhara Venkata Raman publicou um artigo onde descrevia a observação experimental do espalhamento inelástico da luz visível. Assim como a espectroscopia de absorção ou emissão no infravermelho, a técnica de espectroscopia de espalhamento Raman fornece informações sobre níveis de energia vibracionais, a estrutura molecular e o grau de desordem da estrutura cristalina, fornece informações complementares. (LOBO et al., 2005; MILLEN; FARIA; TEMPERIN, 2005).

Se uma onda eletromagnética atinge a superfície de um meio, uma fração da luz é refletida enquanto que o resto é transmitido para dentro do material. Suas análises baseiam-se em incidir energia da radiação monocromática no material analisado, essa radiação pode: espalhamento Rayleigh ou ser espalhamento Raman. Podendo ser espalhadas para frequências maiores (anti-Stokes) ou menores (Stokes)

que a energia incidente. (CARTERETA; LABROSSB, 2010; MILLEN; FARIA; TEMPERIN, 2005).

Li et al. (2012) preparou um material híbrido baseado em silício poroso clivável (PSi) e pré-enriquecimento de íons de metais pesados. Os grupos cliváveis (benzimidazol), foram enxertados na superfície do Psi, o exerto foi confirmado com auxílio do Raman. O espectro Raman de PSi mostra que os picos a 2887, 2927 e 2972 cm^{-1} são atribuídos ao CH_2 , o pico característico de piridina aparece 982 cm^{-1} , após a substituição pelo benzimidazol houve uma redução da intensidade de alongamento da piridina, novos picos de absorção em 865, 1028 e 1111 cm^{-1} são atribuídos ao CH de anel aromático e a banda em aproximadamente 1410 cm^{-1} é atribuído ao modo de alongamento de C-C e C-N do Anel aromático. Todos estes resultados indicam que o benzimidazol foi enxertado com sucesso na superfície do PSi.

2.5 ADSORÇÃO

Existem vários métodos para a remoção de íons metálicos de soluções aquosas, como: extração por solvente, precipitação, coagulação/ floculação, troca iônica, eletrodeposição e adsorção (MORAIS; ALBUQUERQUE; LADEIRA, 2014; VAZ et al., 2010; SPINELLI; LARANJEIRA; FÁVERE, 2004; PRASAD; SAXENA; AMRITPHALE, 2002; OLIVEIRA et al., 2001).

Porém, grande parte desses métodos exige elevados custos financeiros e são muitas vezes incapaz de remover eficientemente os metais potencialmente tóxicos, principalmente em concentrações traços. Então a adsorção é uma boa alternativa para remoção de íons metálicos. (ZHU, et al, 2017; KOONG; et al, 2013; POPURI et al., 2009; JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004; GOMEZ, et al., 2003)

Adsorção pode ser definido como o acúmulo, enriquecimento de uma ou mais substância em sua interface (sólido-gás, sólido-líquido, líquido-gás) com formação de gradiente de concentração nas vizinhanças desta superfície por natureza química ou física. (SAMIEY; CHENG; WU, 2014; GONDA, YOSHITAKE, 2010)

Processo que pode ter a influência de vários fatores como: temperatura, pH, porosidade, área superficial, velocidade de agitação do sistema de adsorção e tempo de contato entre o adsorvente e o adsorvato. (OLATUNJI, et al., 2016; NASCIMENTO et al., 2014)

A natureza dos precursores e os grupos funcionais que fazem parte da estrutura do material, também pode agregar a característica de ser um interessante material para utilização em adsorção. (SAMIEY; CHENG; WU, 2014).

Adsorvente é a fase condensada, onde ocorre o aumento da concentração das partículas em seus poros e adsorvato é a substância ou solução que tem suas partículas adsorvidas na superfície da fase condensada. (KOONG; et al, 2013).

Dependendo da intensidade das ligações que interagem entre o adsorvato e adsorvente existem dois tipos de adsorção: química (quimissorção) ou física (fisissorção). (GIRALDO; PIRAJAN, 2013).

Na quimissorção, as interações entre o adsorvato e o adsorvente são na maioria das vezes de natureza covalente ou iônica, ocorrendo um compartilhamento ou doação entre as molécula, sendo específica e nem todas as partículas são adsorvidas somente as que encontram sítios ativos, formando monocamadas. (XUEFENG, et al., 2015)

Na fisissorção, as interações entre o adsorvato e adsorvente são do tipo Van der Waals e ligação de hidrogênio, não havendo formação nem rompimento de ligações químicas, mantém sua identidade, é não específica, rápida, reversível e pode ter várias camadas devido a interação eletrostática. É muito empregada em máscaras contra gases e na purificação e descoloração de líquidos. (AIROLDI; FARIAS, 2000; TAO; RAPPE, 2014)

2.5.1 Teorias de Adsorção

O tratamento matemático do processo de adsorção é feito através de relações chamadas isotermas, que é a interação entre o adsorvente e adsorvato, pela transferência de massa até o ponto de equilíbrio seja atingido em temperatura constante. (WAST; AWAN, 2016).

Uma característica muito importante do adsorvente é a quantidade de substância que pode ser retirada ou acumulada em sua superfície. A quantidade de substância adsorvida por massa de adsorvente (N_f) em função da concentração de adsorvato em equilíbrio (C_e) em solução a uma temperatura constante, gera o perfil da isoterma. (GIRALDO; PIRAJAN, 2013)

Para se descrever os dados obtidos nas adsorções, vários modelos matemáticos têm sido propostos, os dois tipos mais comuns são isoterma de Langmuir e isoterma de Freudlich. (GUPTA; BHATTACHARYYA, 2011; QIU et al., 2009).

Em 1918 Langmuir propôs um modelo para explicar a adsorção sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa. Sugere uma adsorção com forte interação entre o adsorvente e o adsorvato (ocorre uma reação química), estabelecida por ligação covalente ou ligação iônica. (LIU; WANG, 2013; ENGIN et al., 2010).

A isoterma de Langmuir é a que melhor se aplica à descrição de adsorção em superfícies sólidas, os sítios tem energias semelhantes e cada sítio só comporta uma molécula, não ocorre interação entre as molécula adsorvida, o processo termina quando todos os sítios da superfície forem cobertos ocorrendo assim adsorção em monocamadas. Porém, só se aplica perfeitamente se considerar-se sistemas ideais. (SIRCAR, 2017; WAST; AWAN, 2016).

A reação química de monocamada pode ser representada genericamente pela equação (5)



Sendo:

S= o material;

M= o íon metálico;

MS= o material ligado ao íon metálico.

O modelo de Langmuir tenta explicar o que realmente acontece experimentalmente nas adsorções em meio aquoso. Pois adsorção em solução é um processo mais complexo que uma adsorção gás-sólido, devido às outras interações implicadas no sistema, como as interações entre adsorvente, solvente e adsorbato, que tem muita relevância ao tentar explicar esse sistema. (MALEKPOUR; KHODADADI, 2016; BOULLANGER, et al, 2012). A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela seguinte equação:

$$N_f = \frac{N_s \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (6)$$

Onde:

N_f = quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente (mmol g^{-1});

C_e = concentração no equilíbrio do soluto em solução (mmol L^{-1});

N_s = parâmetro que representa a capacidade máxima de adsorção na monocamada (mmol g^{-1});

K_L = Constante relacionado com a energia de interação entre adsorvente e adsorvato, dependente da temperatura ($L \text{ mmol}^{-1}$).

Os parâmetros N_s e K_L podem ser obtidos linearizando a equação de Langmuir, conforme a equação 7:

$$\frac{C_e}{N_f} = \frac{1}{K_L \cdot N_s} + \frac{1}{N_s} \cdot C_e \quad (7)$$

Porém este modelo não pode ser aplicado satisfatoriamente a todos os materiais, pois não leva em consideração alguns parâmetros como energia de solvatação, centros básico, entre outros. Mesmo assim a equação modificada de Langmuir é muito utilizada satisfatoriamente em vários sistemas. (SIRCAR, 2017; EZZEDDINE et al., 2015).

A partir do cálculo do parâmetro de equilíbrio (R_L), é possível prever o perfil da isoterma, conforme a equação a seguir:

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot N_s) \quad (8)$$

A tabela 1 apresenta os parâmetros do fator de separação e o respectivo perfil da isoterma esperado.

Tabela 1- Correlação entre o fator de separação e tipo de isoterma.

fator de separação(R_L)	Tipos de Isoterma	Referências
$R_L > 1$	Desfavorável	KARA; TUNCEL, 2011; ZWIERZ et al., 2015; EZZEDDINE et al., 2015; SIRCAR, 2017.
$R_L = 1$	Linear	
$0 < R_L < 1$	Favorável	
$R_L = 0$	Irreversível	

O modelo de Freundlich é o que melhor se aplica a fenômenos de adsorção em que os sítios se apresentam em mais de uma camada (fisiossorção), em um sistema heterogêneo reversível, a concentração do adsorvato na superfície do adsorvente aumenta à medida que aumenta a concentração do adsorvato na solução. (VIGNOLI; BASSONI; BENASSI, 2011; MORAIS et al. 2007).

A expressão matemática da isoterma de Freundlich é:

$$N_f = K_t \cdot C_e^{1/n} \quad (9)$$

Sendo:

N_f = é a quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio (mmol g^{-1});

C_e = concentração no equilíbrio do soluto em solução (mmol L^{-1});

K_t = constante de Freundlich referente a capacidade da adsorção;

n = refere a eficiência do processo.

A Equação 10 é utilizada para linearizar, aplicando logaritmos a ambos lados da equação. (MALEKPOUR; KHODADADI, 2016; OLUYEMI; OYEKUNLE; OLASOJI, 2009).

$$\log N_f = \log K_t + \frac{1}{n} \log C_e \quad (10)$$

Quando o valor de n está dentro de $1 < n < 10$, é considerada que a adsorção é favorável e fora desse valor é desfavorável. (LIU; WANG, 2013; KARA; TUNCEL, 2011).

Lucho et al (2007) estudaram a simulação do equilíbrio de adsorção, foi proposto uma nova estratégia envolvendo a teoria dos conjuntos difuso que foi usado para caracterizar o novo material, 3 n-silsesquioxano propilpiridina na adsorção dos seguintes sais: FeCl_3 , CuCl_2 , HgCl_2 , CdCl_2 e ZnCl_2 , em meio aquoso, aplicaram os modelos de isotermas de Langmuir e isotermas de Freudlich, relacionando os dados obtidos experimentalmente com os modelos matemáticos (relacionam o coeficiente de correlação linear) concluindo que o material é muito interessante na adsorção de íons metálico.

2.6 METAIS PESADOS

Para o termo metais pesados não existe uma definição específica, mas pode se referir a qualquer elemento metálico que tenham número atômico maior que 20 e peso específico superior a 5 g cm^{-3} , algumas referências utilizam o termo em relação a sua toxicidade e propriedade de contaminação a saúde. (RAVAL; SHAH; SHAH, 2016; FERNANDES; MAINIER, 2014).

Um dos maiores problemas ambientais é a contaminação pelos metais pesados devido ao seu efeito tóxico e de bioacumulação causando efeitos devastadores na água, ar e solo em geral, os metais prejudiciais mais abundantes em efluentes são Cr, Ni, Cu, Zn e Cd, são considerados substâncias persistentes e extremamente tóxicas encontrados em águas residuais provenientes do descarte inadequado e sem tratamento. (CANO et al., 2017; FERNANDES; MAINIER, 2014).

Alguns metais são necessários para o funcionamento fisiológico dos organismos vivos e outros não tem nenhuma função, mas quantidades elevadas

podem causar intoxicação sendo responsáveis por varias doenças graves. São muito reativos e os organismos não são capazes de eliminá-los (bioacumuláveis). (KARAER; KAYA, 2017; VITALI; LARANJEIRA; FAVERE, 2008).

O cobre (Cu) é um metal encontrado em toda a crosta terrestre, ocorrendo nas rochas e em solos, é proveniente tanto da indústria como dos lixos domésticos, esgotos e provém do chorume de aterros sanitários com tratamento inadequado ou sem nenhum tipo de tratamento. Estão presentes nos corpos aquáticos principalmente na forma de cloretos, sulfatos e nitratos solúveis. Compostos de cobre tem inúmeras aplicações como catalizadores, corantes, fungicidas, na indústria petrolífera, utilizado em moedas, em fios devido a sua grande condutividade. (COSTA; RUOTOL, 2015; NGAH; ENDUD; MAYANAR, 2002).

Apresenta grande importância para o funcionamento fisiológico do organismo, porém a exposição ao cobre em altas concentrações principalmente pelos recursos hídricos pode afetar negativamente a saúde humana, causando intoxicação e doenças como insuficiência renal, depressão, nervosismo sintomas de Parkinson e esquizofrenia. Conforme a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) nº 430/2011, apresenta que a concentração aceitável de íons de cobre para o padrão lançado em efluentes, no Artigo 16, a concentração máxima permitida é de 1 mg L^{-1} para o cobre. (KARAER; KAYA, 2017; TONTISIRIN, 2015)

O cádmio (Cd) foi descoberto em 1817 pelo Químico Friedrich Strohmeyer, (FERNANDES; MAINIER, 2014). É um elemento raro na natureza, encontrado geralmente em forma de sulfeto, não excede 0,3 ppm, uma forma natural é proveniente de atividades vulcânicas ou proveniente de recobrimentos de ferro (parafusos, aeronaves, equipamentos marítimos), baterias de Ni-Cd (celulares), alguns pigmentos (amarelo e vermelho), fungicida, entre outras aplicações. (GUTIÉRREZ-SEGURA, et al., 2014; WAN; BAO; ZHOU, 2010)

O cádmio apresenta toxicidade aguda e não apresenta função fisiológica para a saúde humana. A Organização Mundial de Saúde (OMS) considera tolerável uma ingestão de até $7 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ de cádmio, pois é acumulativo persistindo no organismo por até 40 anos. A exposição leva a doenças renais e no fígado (cirrose), câncer, doenças degenerativas, aumento da pressão e infarto, a principal fonte de contaminação é via respiratória. (FERNANDES; MAINIER, 2014).

Em águas superficiais e subterrâneas pode existir como íon hidratado ou complexado com outras substâncias orgânicas. A Resolução do CONAMA nº

430/2011, apresenta sobre os limites e padrões de lançamento de efluentes, no Artigo 16, a concentração máxima permitida para lançamento de cádmio é de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de cádmio. (TONTISIRIN, 2015).

O níquel (Ni) é o terceiro elemento do grupo VIII da tabela periódica, compõe cerca de 3% da crosta terrestre é resistente à corrosão por ar, água e álcalis, portanto tem uma grande variedade de aplicações, usado como camada base na galvanoplastia de cromo, na fabricação da margarina e manteiga a partir de gorduras líquidas, baterias alcalinas (Ni-Cd), moedas, na eletrônica (equipamentos de computador), próteses dentárias, dentre outras aplicações. Em águas naturais o níquel existe principalmente como íon. (RAVAL; SHAH; SHAH, 2016)

Devido ao seu uso extensivo na indústria, facilmente pode contaminar os corpos aquáticos, a ingestão de níquel além dos níveis permitidos está associado a reações alérgicas (cerca de 10- 20% da população é sensível a exposição ao níquel), altamente carcinogênico e doenças que diminui a capacidade pulmonares e renais. (RAVAL; SHAH; SHAH, 2016). Conforme a resolução do CONAMA nº 430/2011, artigo 16, a concentração máxima permitida para lançamento de níquel é de 2 mg L^{-1} de níquel em efluentes. (TONTISIRIN, 2015).

A adsorção de cátions de metais sobre suportes sólidos tem sido bastante estudada ultimamente, visando principalmente, a remoção de íons de metais pesados presentes no meio aquoso devido a sua toxicidade e danos a saúde. Uma das possíveis alternativa para esse problema é o uso de tecnologias de adsorção. O enfoque deste estudo trata apenas da remoção por adsorção de metais pesados: cobre, cádmio e níquel.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Preparar e caracterizar material híbrido orgânico e inorgânico modificando um silsesquioxano com imidazol, para aplicação em adsorção de íons metálico.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar um silsesquioxano com grupamento imidazol pelo processo sol gel;
- Caracterizar o silsesquioxano sintetizado por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C e ^{29}Si , difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e área de superfície por isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET);
- Investigar a aplicação do material obtido como adsorvente de íons metálicos de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} .
- Aplicar o modelo de isoterma de Langmuir e Freudlich.

4. MATERIAIS E MÉTODO

4.1 REAGENTES

Tabela 2: Reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula molecular	Procedência
Etanol	$\text{CH}_3 \text{CH}_2\text{OH}$	Sigma-Aldrich
Tetraetilortosilicato	$\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$	Sigma-Aldrich
3-cloropropiltrimetóxisilano	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Sigma-Aldrich
Imidazol	$\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$	Sigma-Aldrich
Ácido clorídrico	HCl	Synth
Cloreto de cobre	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Dinâmica química contemporânea
Cloreto níquel	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Dinâmica química contemporânea
Cloreto cádmio	$\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	Dinâmica química contemporânea
Ácido nítrico	HNO_3	Synth
Nitrato de prata	AgNO_3	Vetec

Fonte- o autor

Todos os reagentes foram utilizados sem tratamento prévio.

4.2 SÍNTESE

4.2.1 Obtenção do TEOS/CPTMS

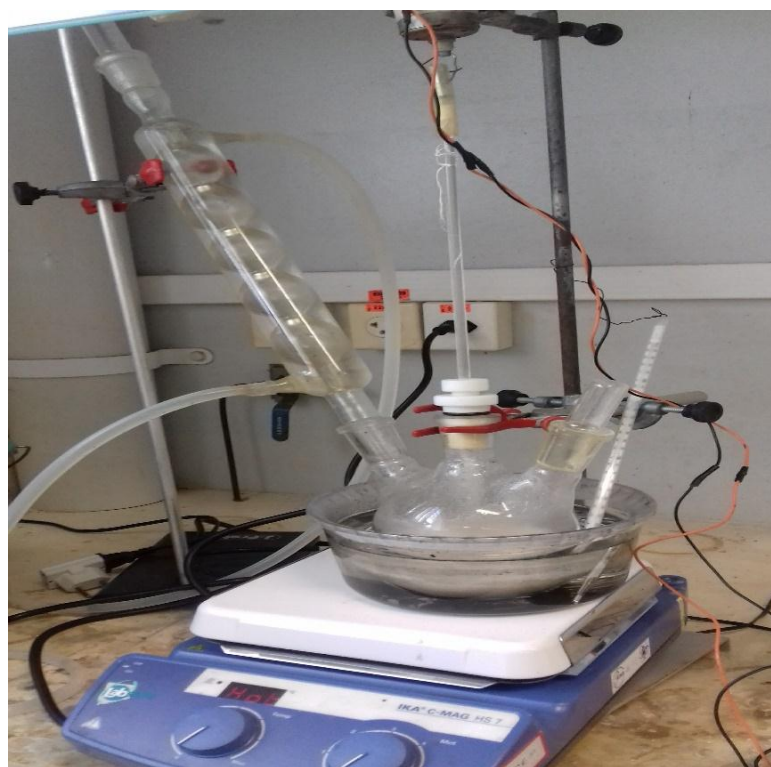
Em um balão de fundo redondo, adicionou-se 147,2 mL de etanol 2,52 mol e 80,0 mL de TEOS (tetraetilortosilicato) 0,358 mol. Em seguida, adicionou-se 2,60 mL de HCl concentrado 0,0840 mol e 29,6 mL de água destilada. Realizou a esta mistura agitação mecânica constante a temperatura ambiente por 2,5 h. Após isso, juntou-se 104,0 mL de CPTMS (3-cloropropiltrimetóxisilano) 0,570 mol e deixou-se agitando à temperatura ambiente, por mais 2 h. A mistura foi transferida para um béquer e este foi colocado em um banho de glicerina a 328 K por 60 h. Após este período houve a formação de um gel amarelo claro. Este gel foi quebrado e levado à estufa a

temperatura de 383 K por 52 h. Formou-se um xerogel com aspecto vítreo. O material foi macerado e passado em peneira com granulometria de 60 e 200 mesh.

4.2.2 Obtenção do Cloreto de n-propil imidazol silsesquioxano.

Após a formação do material designado como TEOS/CPTMS, fez-se a reação deste com o imidazol. Em balão de três bocas, adicionou-se 65,00 mL de etanol, 8,630 g de imidazol e 7,750 g do material previamente sintetizado. Deixou-se em refluxo durante 24 h. Lavou-se o sólido com etanol para a retirada do excesso de imidazol que pode ter ficado e rotaevaporou-se o restante do solvente ao mesmo tempo em que o material foi seco, conforme procedimento previamente descrito na literatura (ALFAYA, et al. 1998).

Figura 6- Síntese pelo processo sol-gel TEOS/CPMTS/ imidazol.



Fonte- a autora.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Espectroscopia Vibracional no Infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos por um espectrofotômetro FTIR Shimadzu IR Prestige 21®. Foram utilizadas pastilhas de 0,1 g de KBr e 1% em massa do material.

4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^{13}C e ^{29}Si)

Os espectros de ressonância magnética nuclear de estado sólido (RMN) de ^{13}C e ^{29}Si foram obtidos em um espectrômetro Bruker Avance III 400®, Utilizou-se soluções com aproximadamente 50 mg do composto solubilizados em água deuterada (D_2O), com tetrametilsilano (TMS) como referência interna e temperatura da probe mantida em 25 °C nas condições típicas de operação.

4.3.3 Difração de Raios X (DRX)

O difratograma foi obtido por meio de um difratômetro de Raios X Rigaku modelo Ultima IV®, com radiação emitida pelo Cu K α 0,15418 nm e intervalo angular 2 θ entre 3° e 80°, passo 0,02 °.

4.3.4 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos por um espectroscópio dispersivo Raman com microscopia ótica Bruker Senterra, laser verde 532nm.

Todas as análises foram realizada em equipamentos presentes pertencente ao Complexo de Laboratórios Multiusuário da UEPG (CLABMU-UEPG).

4.3.5 Capacidade de troca (CT)

Pesou aproximadamente 0,1g (0,10377g; 0,1036g; 0,1037g) do composto, em um erlenmeyer adicionou-se o composto pesado, 3 mL de HNO_3 (20%) e 25 mL de água destilada. Deixou em agitação no agitador orbital por 12h, a 298K.

Retirou-se uma alíquota de 10 ml do sobrenadante e realizou-se a titulação da amostra com AgNO_3 (0,0106 mol L^{-1}), adicionou-se 0,5 em 0,5 mL e a cada adição mediu-se o potencial.

4.3.6 Isoterma de fisissorção de N_2

A isoterma foi obtida a partir de análise por fisissorção de N₂ a 77K utilizando um equipamento ASAP 2020C-Micromeritics e os dados analisados no software Quantachrome NOVA-1200E. A área específica do material foi determinada pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e a distribuição de poros e tamanho de poros calculada utilizando o método Barrett-Joyner-Halenda (BJH), Na UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ (UEM).

4.4 APLICAÇÃO DO COMPOSTO SÍNTETIZADO EM ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

Utilizou-se o composto sintetizado na adsorção de íons Cu²⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺ presentes em soluções aquosas. Utilizou-se tubos de plásticos de 50 mL (utilizados em centrifuga) para estudo de cada íon metálico.

Pesou-se uma massa de aproximadamente 0,0100g do composto sintetizado, adicionou 10 mL em cada um dos frascos da solução dos referidos íons metálicos (CuCl₂, CdCl₂ e NiCl₂) presentes em diferentes concentrações.

Agitou-se os conteúdos dos tubos em um agitador orbital a 150 rpm em temperatura constante de 301K, por 8 horas, tempo suficiente para que o equilíbrio fosse alcançado. Após esse período deixou-se o material em repouso por 1 hora para decantação do composto adsorvido e retirou-se uma alíquota (1mL) do sobrenadante para posterior determinação dos metais Cu²⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺, por Espectrometria de Absorção Atômica com chama (FAAS), para análise utilizou o equipamento Varian AA240FS, padrão de 5ppm.

A quantidade de íons metálicos adsorvidos nas partículas de cloreto de n-propil imidazol silsesquioxano foi então determinada utilizando a seguinte equação:

$$N_f = \frac{n_0 - n_e}{m} \cdot V \quad (11)$$

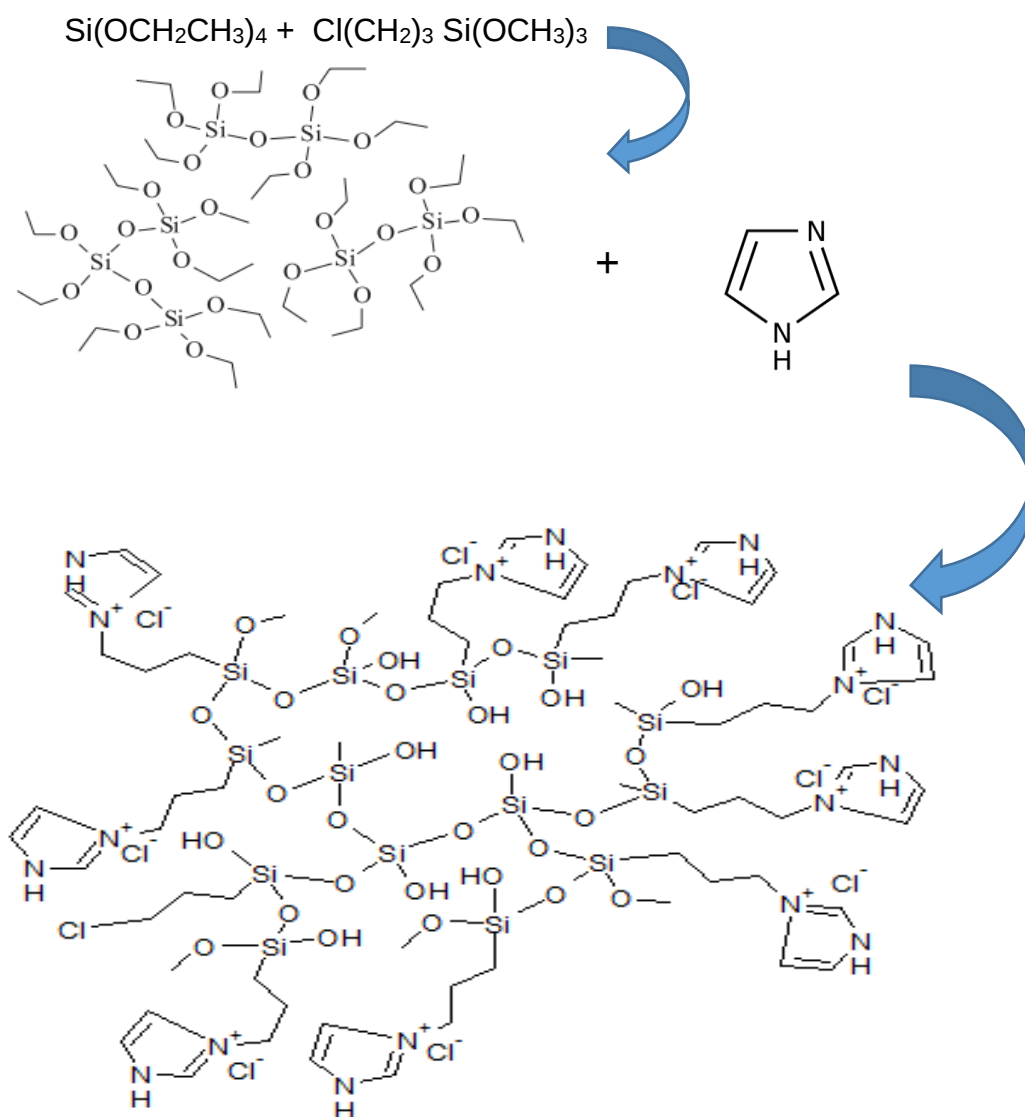
Onde N_f é o número de mols fixos na matriz, n₀ e n_e são as concentrações iniciais e no equilíbrio do material adsorvido, m é a massa de substrato e V é o volume de solução empregado no experimento.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE

A primeira fase é a síntese para a formação da rede de sílica a partir dos precursores TEOS e 3-CPTMS, por reações de hidrólise e condensação simultaneamente, onde houve a formação da rede de Si-O-Si com grupos propil. A segunda parte da síntese envolve a reação de substituição nucleofílica, incorporando o imidazol à matriz do material obtendo-se assim o cloreto de n-propil imidazol silsesquioxano, material chamado de Simid. Conforme apresentado no esquema da Figura 7.

Figura 7- Esquema da reação para obtenção do Cloreto de n-propil imidazol silsesquioxano.

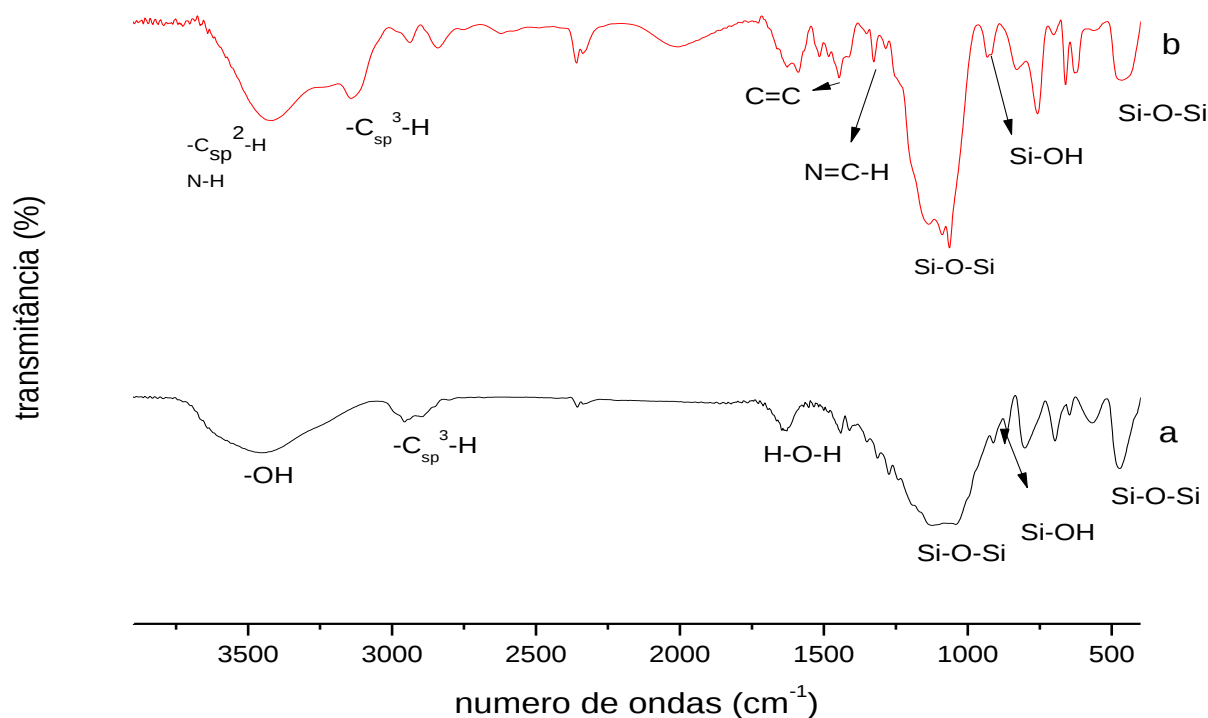


Fonte- A autora.

5.2 CARACTERIZAÇÃO

Os espectros vibracionais do Simid⁺ e seu precursor TEOS/CTMS estão presentes na Figura 8.

Figura 8 - FTIR a) precursor TEOS/CPTMS e b) Simid⁺.



Fonte- A autora.

Na Figura (8 a) pode -se observar uma banda em torno de 471 cm⁻¹ a qual se deve à deformação angular Si-O-Si. A banda em 864 cm⁻¹ é referente à deformação angular dos grupos Si-OH. A banda entre 1031 cm⁻¹ e 1115 cm⁻¹, atribui-se ao estiramento simétrico e assimétrico dos grupos Si-O-Si. A presença da banda em 1632 cm⁻¹ está relacionada à deformação angular da água adsorvida H-O-H. A banda que aparece em torno de 2958 cm⁻¹ é caracterizada pelos estiramentos de -C_{sp}³-H. A banda que aparece na região em torno de 3500 cm⁻¹ se deve às vibrações dos grupos terminais -OH dos silanóis e a presença de água adsorvida.

Na Figura (8 b) observa-se uma banda em torno de 468 cm⁻¹ a qual se deve à deformação angular Si-O-Si, a presença da banda em 926 cm⁻¹ atribui a formação angular característico de Si-OH (δ Si-OH), as bandas em 1026 cm⁻¹ e 1138 cm⁻¹, respectivamente, se devem ao estiramento simétrico Si-O(ν_{sim} Si-O) e estiramento assimétrico Si-O(ν_{ass} Si-O) dos grupos Si-O-Si. Bandas presentes em 1319 cm⁻¹ e

1436 cm^{-1} correspondem às deformações axiais das ligações C=C(ν C=C) e CN(ν C-N) do anel. Na região entre 3123 e 3444 cm^{-1} é observada uma banda atribuída ao estiramento N-H, com a provável sobreposição das bandas referentes aos estiramentos das ligações $-\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ e $-\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$ do ligante. Apresentados na tabela 3. (HUANG et al., 2017; BI, LI, LIU, 2014; WANG et al., 2013; MENEZES et al., 2012, BENVENUTTI; MORO; COSTA, 2009; MORANGONI; BRITTO; COSTA, 2005; SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMILE, 2006).

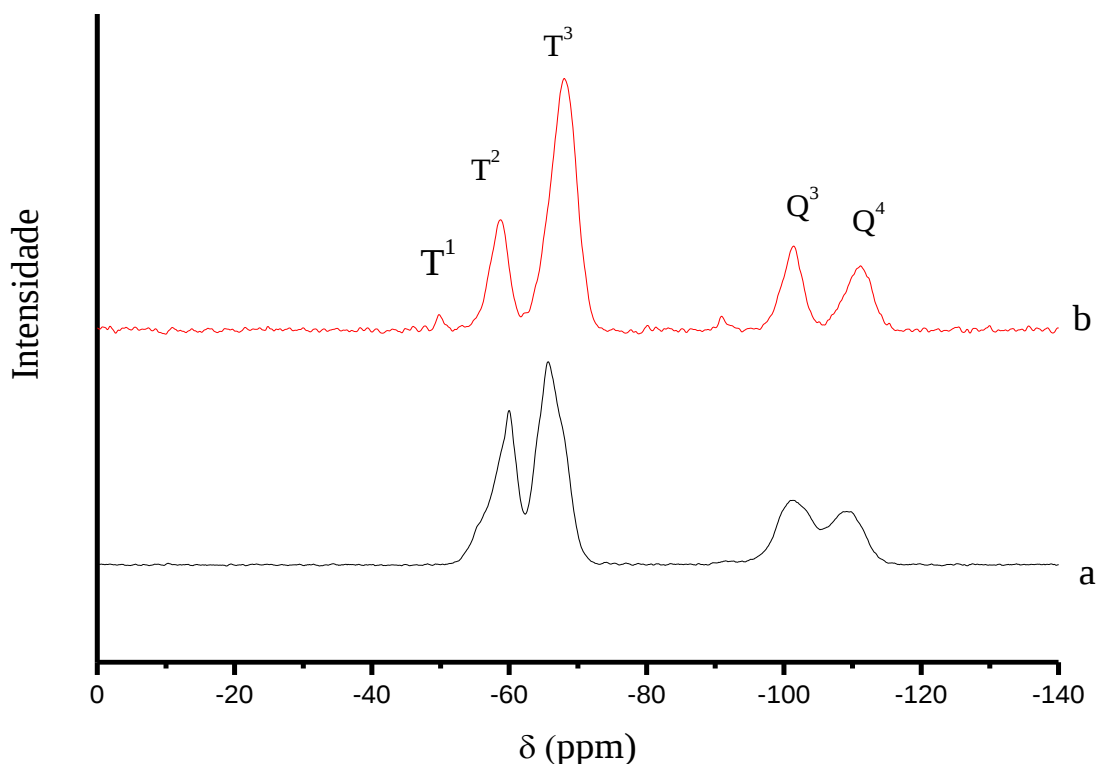
Tabela 3- Número de ondas e respectiva referência química.

8 a- n° de ondas (cm^{-1})	8 b- n° de ondas (cm^{-1})	Grupo funcional	Referências bibliográfica
471	468	δ Si-O-Si	MORANGONI; BRITTO; COSTA, 2005; MENEZES et al., 2012,
864	926	δ Si-OH	HUANG et al., 2017;
1031 e 1115	1026 e 1138	ν_{sim} Si-O / ν_{ass} Si-O	MORANGONI; BRITTO; COSTA, 2005; MENEZES et al., 2012; BENVENUTTI; MORO; COSTA, 2009;
-	1391	ν C=C	PARK, et. al., 2008; SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMILE, 2006
-	1436	ν C-N	PARK, et. al., 2008;
1632	-	δ H-O-H	BI, LI, LIU, 2014; WANG et al., 2013
2958	3123	ν $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{H}$	SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMILE, 2006; MENEZES et al., 2012,
-	3444	ν $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{H}$ e ν N-H	SILVERSTEIN, WEBSTER, KIEMILE, 2006; BENVENUTTI; MORO; COSTA, 2009;
3500	-	ν O-H	BI, LI, LIU, 2014; WANG et al., 2013

Bandas na região 1319 cm^{-1} , 1436 cm^{-1} , 3123 cm^{-1} e 3444 cm^{-1} são característicos de deformações C=C, C-N N-H e $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-H}$, referentes ao anel imidazólico, sugerindo a presença do imidazol na matriz de sílica. As diferenças nas bandas referentes aos estiramentos assimétricos Si-O (ν_{ass} Si-O) podem indicar estruturas com organizações variadas (PARK, et. al., 2008).

Outra técnica que contribui no esclarecimento da estrutura proposta foi o RMN de ^{13}C e ^{29}Si . O RMN de ^{29}Si do material formado esta presente na Figura 9.

Figura 9- RMN CP MAS ^{29}Si a) do precursor TEOS/CPTMS e b) do Simid.



Fonte- A autora.

A Figura (9 b) mostra as diferentes estruturas de silício no material final, o deslocamento químico em -49 ppm refere-se a unidade T^1 : $[\text{R}(\text{OH})_2 \text{Si}^*(\text{OSi})]$, caracteriza ligação de silício ao carbono do grupo neste caso propilimidazol (representado por R) e duas hidroxila. O deslocamento em -58 é referentes a unidade T^2 : $[\text{R}(\text{OH})\text{Si}^*(\text{OSi})_2]$, silício ligado a uma a apenas uma hidroxila um grupo orgânico e a dois silícios. Em -67,62 ppm referente a unidade T^3 : $[\text{RSi}^*(\text{OSi})_3]$, confirma a formação da matriz híbrida orgânica-inorgânica, ou seja, que o grupo orgânico (propil) está covalentemente ligado à matriz de sílica, conforme mostra através do espectro de infravermelho que apresentou vibrações características de C-H, e a presença do pico Q^3 evidência a presença de grupos silanóis provenientes da condensação parcial. Os dois picos em -101,3 ppm e -111,1 ppm são referentes às unidades Q^3 : $[(\text{SiO})_3\text{Si}^*\text{OH}]$ e Q^4 : $[(\text{SiO})_4\text{Si}^*]$. A Figura (9 a) apresenta os mesmos deslocamentos químicos referentes ao da figura (9 b) com a ausência do deslocamento referente a T^1 . A tabela 4 mostra a identificação e os respectivos deslocamentos Químicos dos

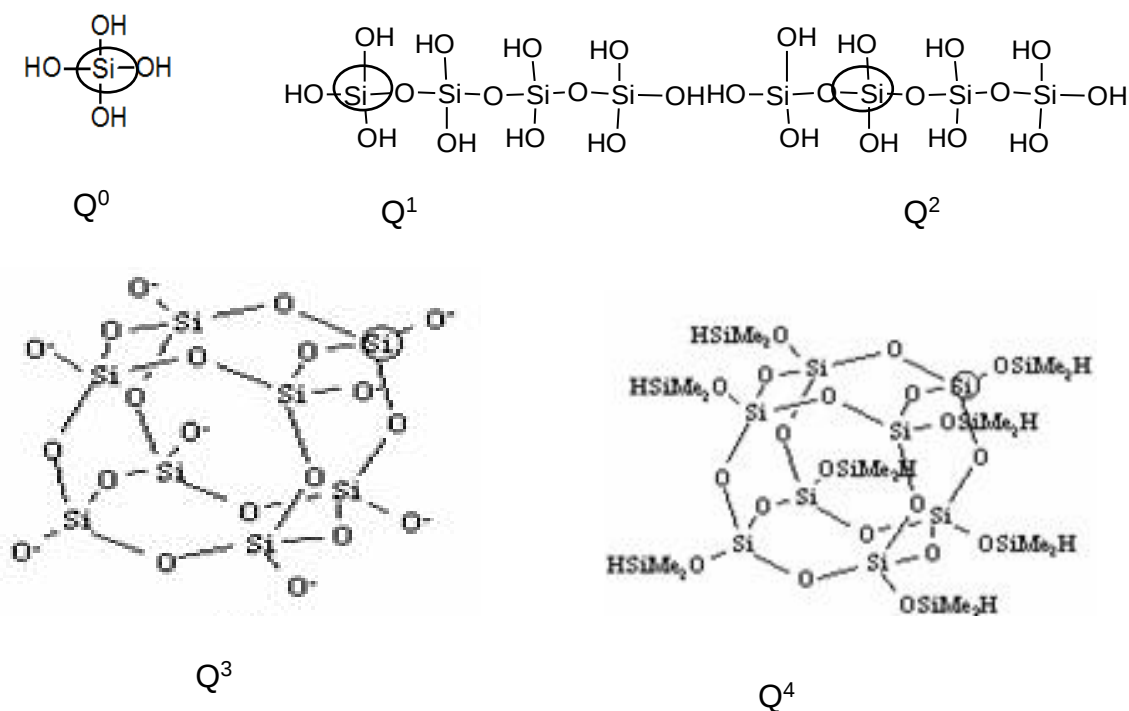
grupos. (MORANGONI, 2005; MENEZES, 2012; DIAS Filho, COSTA, MARANGONI, 2008; SILVA e PISSETI, 2014).

Tabela 4- Deslocamentos químico do silício e respectivas unidades representativas.

	Identificação	Sinal do grupo/ppm
$[(\text{SiO})_3\text{Si}^*\text{OH}]$	Q^3	-101,3
$[(\text{SiO})_4\text{Si}^*]$	Q^4	-111,1
$[\text{R}(\text{OH})_2 \text{Si}^*(\text{OSi})]$	T^1	-49
$[\text{R}(\text{OH})\text{Si}^*(\text{OSi})_2]$	T^2	-58
$[\text{RSi}^*(\text{OSi})_3]$	T^3	-67,62

A ausência de deslocamentos referentes a unidades Q^0 (-71 ppm), Q^1 (-78 a -81 ppm) e Q^2 (-81 a 82 ppm e - 86 a -91 ppm), indicam que o material tanto o precursor como o material final sintetizado (Simid) não apresentam silícios em estrutura organizadas linearmente. A Figura 10 mostra as diferentes estruturas formadas pelos átomos de silício. (MARANGONI; BRITTO; COSTA, 2005)

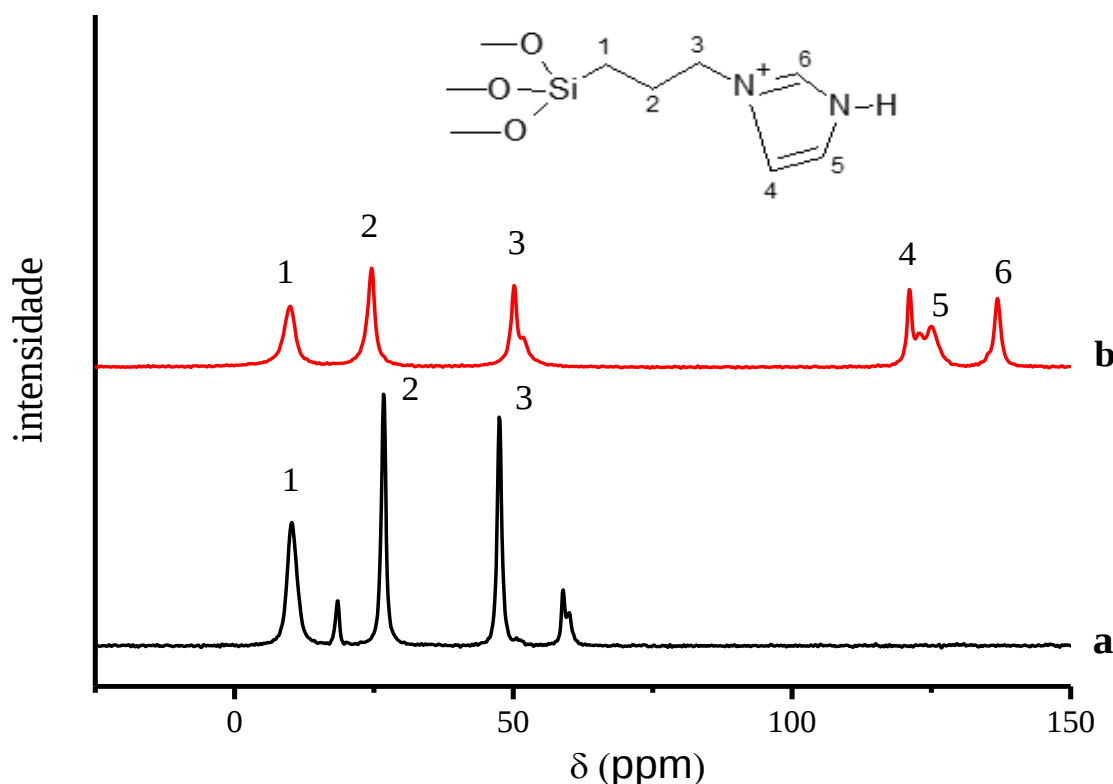
Figura 10- Diferentes ambientes encontrados para átomos de silício em silsesquioxano.



Fonte- A autora.

O RMN de ^{13}C traz as informações que permitem identificar a funcionalidade de um carbono específico e vizinhança química, informações da incorporação dos grupamentos orgânicos presentes na matriz inorgânica por ligação covalente. Conforme apresentado na Figura 11.

Figura 11 – RMN CP MAS ^{13}C a) do precursor TEOS/CPTMS e b) do Simid.



Fonte- A autora.

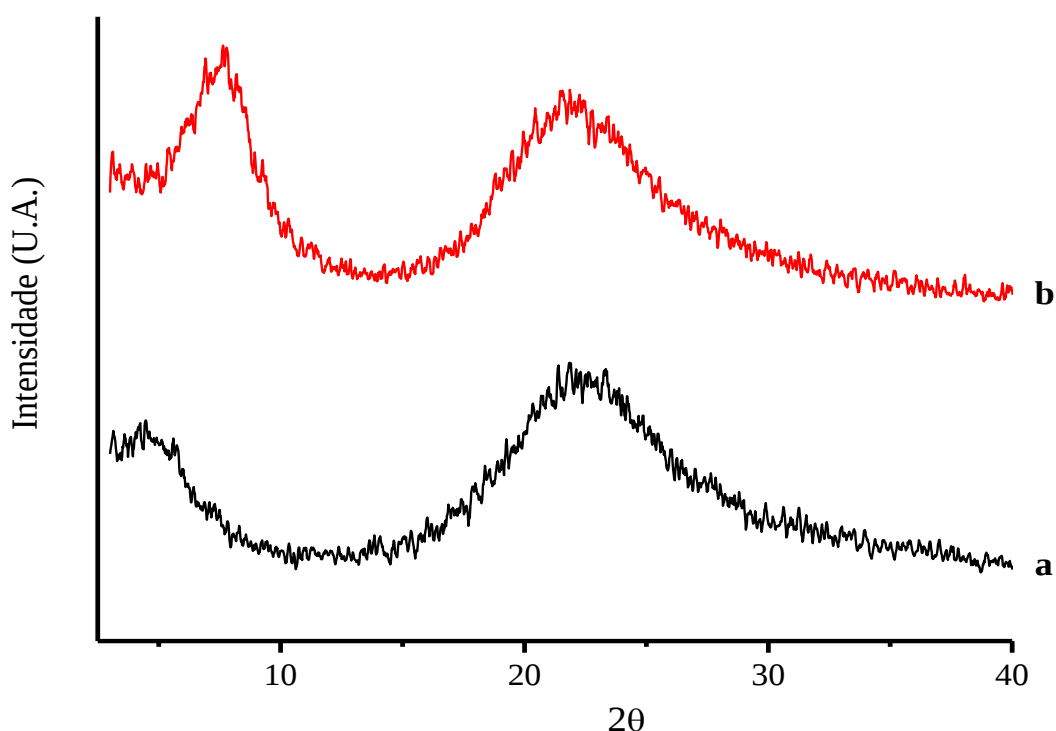
A Figura (11 a), observa-se apenas os deslocamentos químicos em 9,7 ppm, 26 ppm e 47,9 ppm referentes ao grupo propil. Na Figura (11b) observou-se os mesmos deslocamentos químicos em 9,7 ppm, 24,8 ppm e 50,1 ppm referentes aos carbonos do grupo propil além de deslocamentos químicos em 121,6 ppm, 124,4 ppm e 137,1 ppm referentes aos carbonos do anel imidazólico, confirmando sua presença no composto sintetizado. (MENEZES, 2012, SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMILE, 2006; ZENG et al. 2012.

Arenas et al. (2008), chegaram a resultados semelhantes a partir do precursor orgânico em uma série de amostras de híbridos xerogéis de sílica como base, contendo diferentes quantidades de materiais orgânicos, foram sintetizados e caracterizados por RMN CP MAS de ^{13}C , o espectro das amostras híbrido xerogel,

apresentaram pico a 9,9 ppm devido ao carbono ligado a silício, o pico a 16,1 ppm foi atribuído ao carbono central dos grupos propil, o pico a 45,1 ppm foi atribuído aos átomos de carbono de grupos metóxi e os picos 52,0 e 66,9 ppm foram atribuídos aos carbonos ligados ao átomo de nitrogênio quaternário, a partir dos grupos propil.

A estrutura da sílica xerogel foi caracterizada por difratometria de Raios X, apresentado na Figura 12.

Figura 12 - DRX a) do Simid e b) do precursor TEOS/ CPTMS.



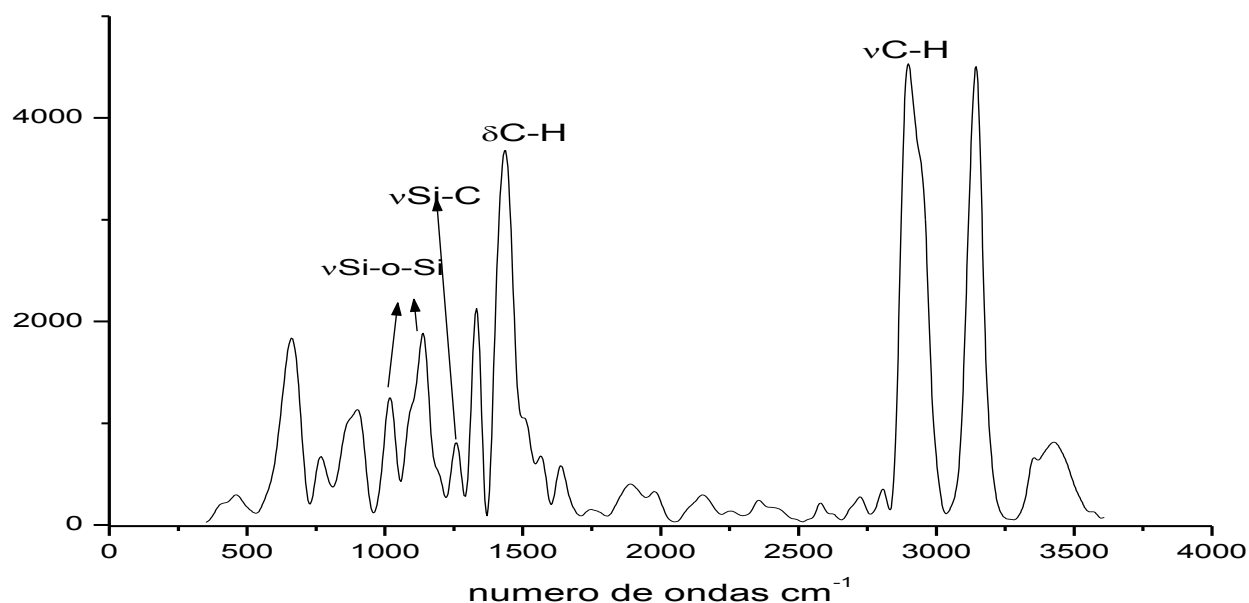
Fonte- a autora.

A Figura (12 b), refere-se ao difratograma do precursor e (12 a), do composto final, o pico próximo a 22° (4,10 Å), presentes em ambos os difratogramas é característico de material de sílica amorfa, o pico em 7,63° (11,57 Å) é deslocado para 4,29° (18,01 Å) no material obtido após a síntese, indicando o aumento do espaçamento interplanar d, provalmete esse aumento ocorreu devido ao tamanho do grupo orgânico presente, caracterizando a presença do imidazol. (ZHOU et al. 2011; ZENG et al. 2012; BI, LI, LIU, 2014).

Dias Filho (2008) também obteve de seu material picos alargados em 6,0° e 21,1° atribuindo a um material não totalmente amorfo, porém com baixa cristalinidade.

A Figura 13 apresenta do espectro de Raman.

Figura 13 – Espectro Raman do Simid.



Fonte- A autora.

Conforme apresentado na Figura 13, dentre as bandas presentes no espectro Raman do composto, pode se afirmar que na região de 3100 a 2800 cm⁻¹, refere-se a ligação de carbono hidrogênio, a banda próximo a 2899 cm⁻¹ é referente aos estiramentos alifáticos (C-H), em 1441cm⁻¹ apresenta deformação angular de (δasC-H), em 1279 cm⁻¹ apresenta vibração de estiramento (νSi-C), na região de 1022 e 1139 cm⁻¹ apresentam absorções característicos de Si-O-Si. (Li et al. 2012)

Sulca et al (2009), estudando o comportamento cinético do dimetacrilato de uretano com diferentes concentrações de silsesquioxano oligomérico poliédrico, obteve resultados semelhantes, nos espectros Raman dos seus compostos, nas diferentes concentrações obteve uma forte banda de absorção entre 1071 e 1097 cm⁻¹ atribuído à vibração de alongamento assimétrica de grupos Si-O-Si a partir da gaiola inorgânico, porém em baixas concentrações essa banda não é significativa. A banda a 1294 cm⁻¹ corresponde à vibração da ligação Si-C, que é a "ponte" entre os substituintes orgânicos e inorgânicos da gaiola. E picos importantes em δC-H = 1455 cm⁻¹; δsC-H = 1407 cm⁻¹; νSi-C = 1294 cm⁻¹

Para representar quantitativamente o equilíbrio de quimissorção deve se determinar a capacidade de troca (CT) do material, uma análise muito importante para determinar se o material sintetizado pode ser utilizado como um bom material

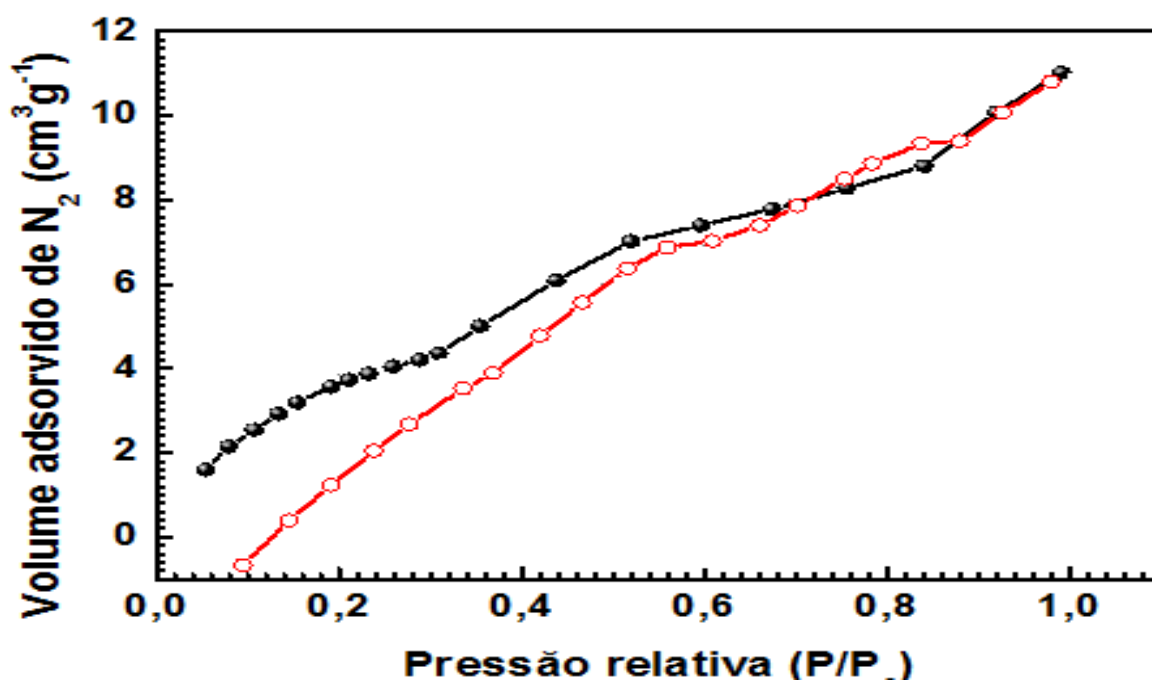
adsorvente, que pode ser obtido a partir da quantidade de cloreto presente no silsesquioxano, a partir da capacidade de troca descrito no item 4.3.5, onde ocorre a precipitação de cloreto de prata, cloretos esses provenientes do material, como o cloreto está como contra íons do nitrogênio, pode se determinar a quantidade de nitrogênios indiretamente. Após realizar a titulação do composto em triplicata, chegou-se a capacidade de troca do material de $2,87 \pm 0,03 \text{ mmol g}^{-1}$, comparado com resultados encontrados na literatura indica ser um bom adsorvente de íons metálico. (MAGOSSO et al. 2009).

Magosso et al (2006), em trabalho semelhante sintetizaram um material denominado como n-propil (4-metilpiridínio) cloreto de silsesquioxano pelo processo sol-gel, insolúvel em água e capacidade de troca aniônica estimada foi de $1,46 \text{ mmol g}^{-1}$ e as isotermas de adsorção foram determinadas para ZnCl_2 , NiCl_2 , HgCl_2 .

Fujiwara; Gushikem; Alfaya (2001), sintetizaram um silsesquioxano pelo processo sol-gel, produziram filmes do composto sólido em substrato de $\text{SiO}_2/\text{AlO}_3$, obtiveram a CT de seu material de $1,04 \text{ mmol g}^{-1}$, relataram ser um bom resultado pois materiais produzidos sob as mesmas condições não ultrapassaram $0,3 \text{ mmol g}^{-1}$ encontrados na literatura.

A figura 14 apresenta a isoterma de fisissorção de nitrogênio.

Figura 14– Isotermas de adsorção (em vermelho) -dessorção (em preto) de nitrogênio BET.



Fonte- A autora.

A isoterma de adsorção e desorção de N_2 (BET) é apresentado na Figura 14, de acordo com a IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), o Si n-p imidazol⁺Cl⁻, apresenta curva de adsorção tipo IV correspondem a um material mesoporoso, a IUPAC também caracteriza os laços de histerese refere-se a textura do material, indica a presença de mesoporos e dá informações sobre a forma dos poros. A figura 13 no caso apresenta histerese classe H3, associados a materiais agregados não rígidos de partículas semelhantes a placas (poros em formato de fenda) a condensação capilar é acompanhada de histerese. Isto ocorre quando a largura dos poros excede uma determinada largura crítica, que depende do sistema de adsorção e da temperatura (por exemplo, para a adsorção de nitrogênio a 77 K). (THOMMES, et al. 2015; BHAGIYALAKSHMI, et al. 2010).

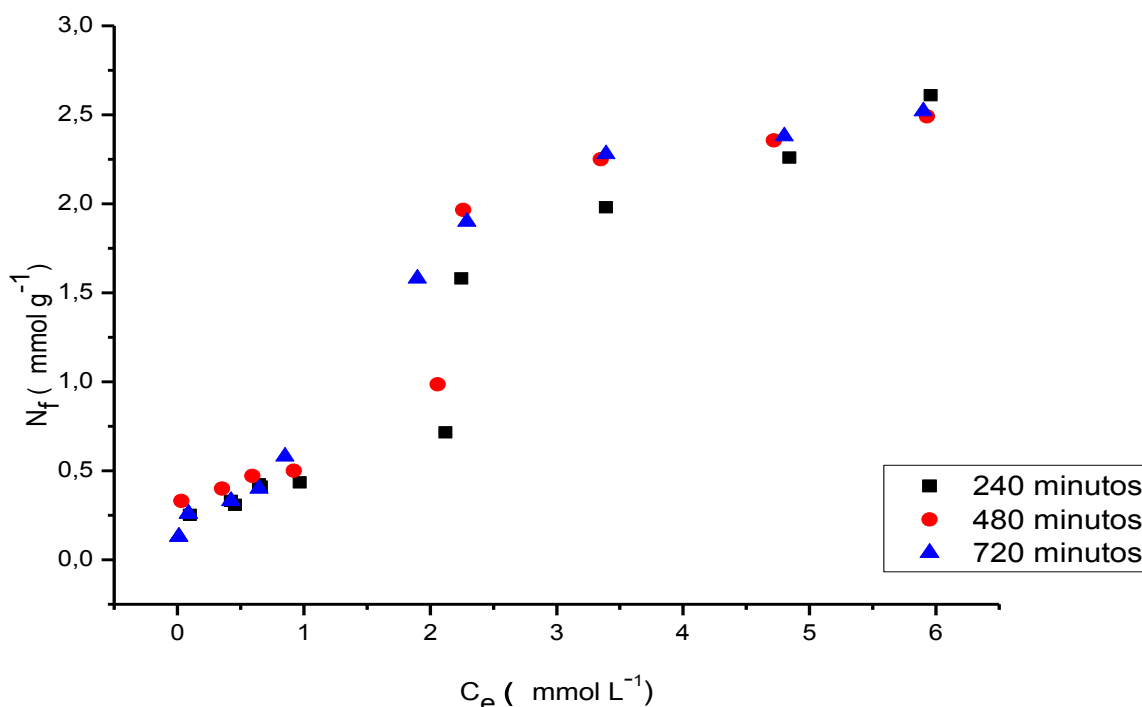
A estrutura física do Simid, foi determinado por medidas da área superficial, volume de poros e tamanho de poros, apresenta área superficial de $17,909 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Volume de poros $0,017 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e raio médio dos poros 1,59 nm.

Thales et al. (2016), pelo processo sol-gel funcionalizou bentonita com diferentes alcóxidos que contém grupos amina o que aumentou em 70% sua capacidade de adsorver Cr^{+3} , encontrou resultados interessantes a partir da análise de BET, encontrou áreas superficiais de $37 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $16 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, concluindo que quanto maior era os grupamento orgânicos ocorria uma diminuição da área superficial devido aos compostos ocupar locais de bentonita ativos, o que reduziu o número de locais ativos disponíveis para adsorção de gás.

5.3 ADSORÇÃO

Em todas as isotermas foi fixado uma massa do Simid aproximadamente 0,0100g, a temperatura de 301K e todos os experimentos foram realizados em solução aquosa. Para estudo do comportamento do material em relação ao tempo para atingir o equilíbrio foi escolhido o íon cobre, apresentado na Figura 15 variando o tempo de contato do material com a solução.

Figura 15 - Isoterma de adsorção de íons cobre variando o tempo.



Fonte- A autora.

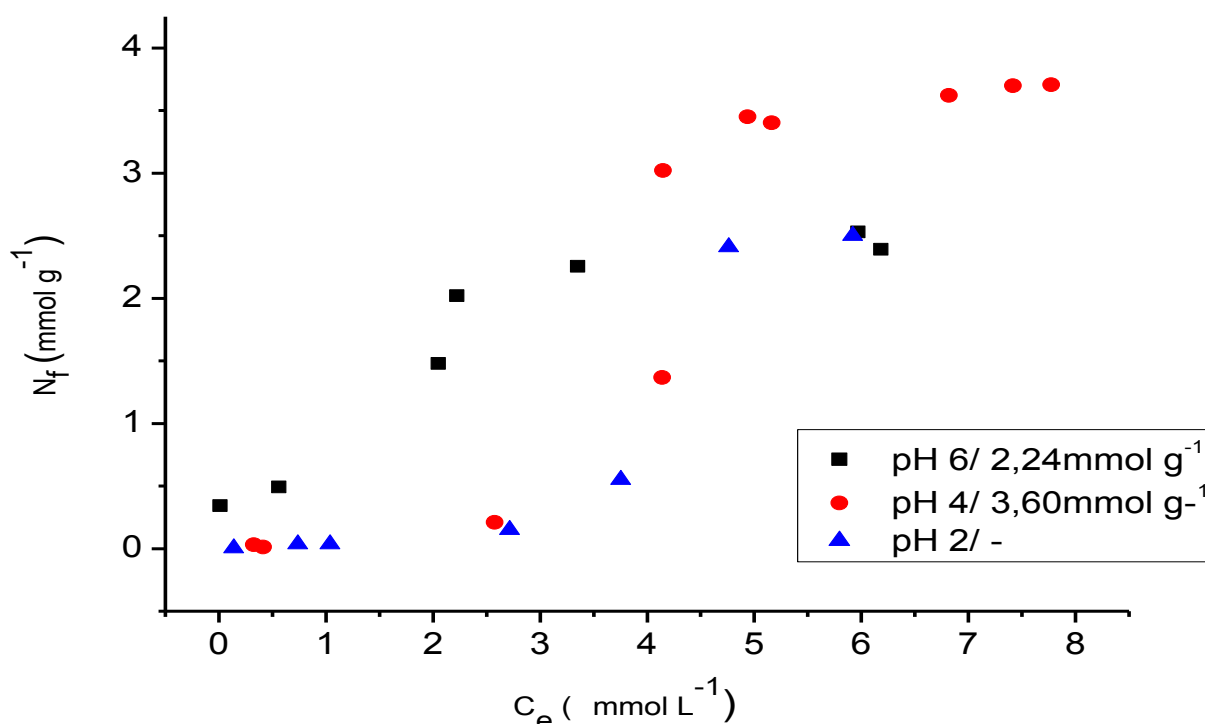
Em 480 e 720 minutos, observou-se que o equilíbrio foi alcançado conforme mostra a Figura 15, com 240 minutos o equilíbrio ainda não é atingido, pois pode-se observar que ainda não ocorreu a saturação, pois a quantidade de soluto por unidade de adsorvente ainda cresce (aumenta). Com base no estudo do tempo, apresentado na Figura 14, com 480 minutos já ocorre o equilíbrio, esse tempo foi estipulado para o estudo da variação do pH.

Dados da literatura mostram que o pH é uma variável importante nos estudos de adsorção. Para determinar a influência do pH foram realizados experimentos em diferentes pH com a massa constante, aproximadamente 0,0100g, escolheu-se o pH 2, 4 e 6, para todos os metais estudados (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}), pois pH superiores, ocorrem a precipitação devido aos baixos valores de K_{ps} .

Sasaki; Lima e Quináia (2014), realizaram um estudo de adsorção simultânea de íons de Cr^{6+} , Cu^{2+} e Al^{3+} , variando concentração, pH e temperatura. Em seus experimentos variando o pH de 3 ao 9 perceberam a ocorrência de um precipitado em valores de pH superiores a 5, fato influenciado pelos valores de K_{ps} .

A Figura 16 mostra o estudo da variação do pH da solução de cobre, fixado o tempo de 480 minutos.

Figura 16- Isoterma de adsorção, variação de pH, em meio aquoso, a 301K dos íons de cobre, mostra o estudo da variação do pH para o cobre.

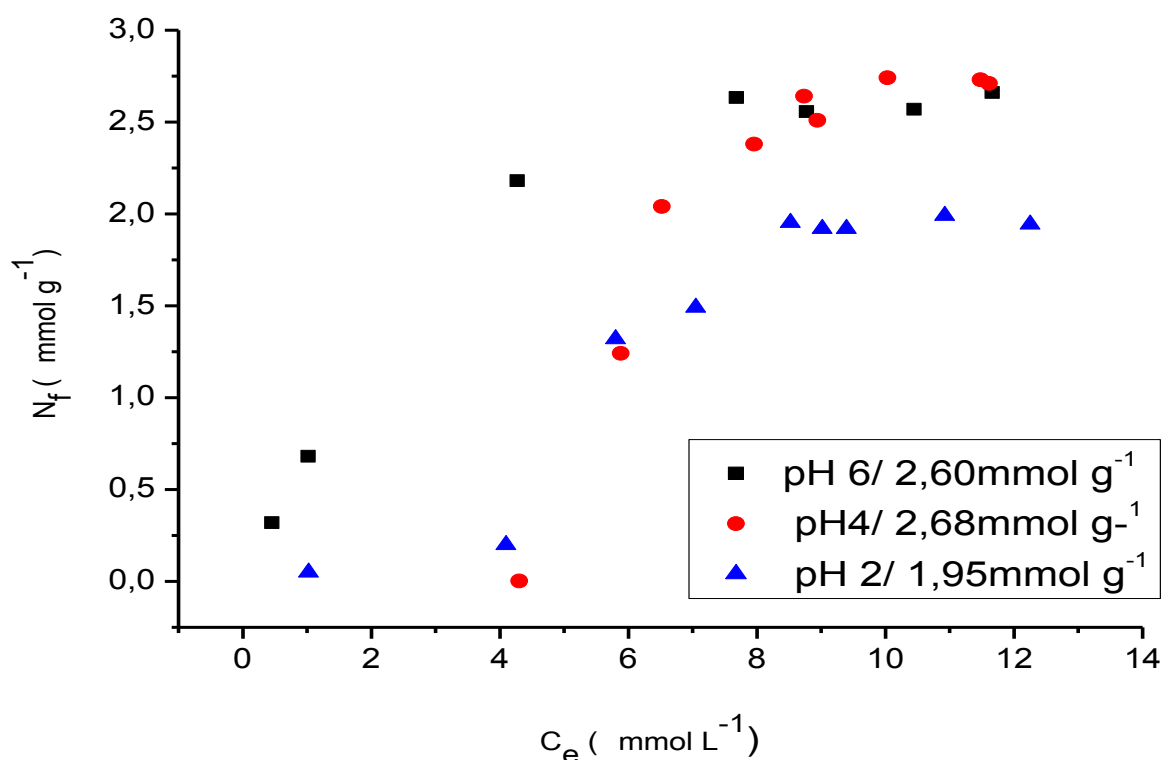


Fonte- a autora.

Entre os valores de pH, o que obteve a maior capacidade de adsorção do cobre foi em pH 4, 3,60 mmol g⁻¹, seguido de 2,24 mmol g⁻¹ em pH 6 e em pH 2 não ocorreu um equilíbrio bem visível. Os resultados obtidos mostram que a quantidade adsorvida foi dependente do pH da solução, sendo que a mesma aumenta com o aumento do pH até 4. Este resultado já era esperado, uma vez que, em pH elevado os sítios ácidos do adsorvente estão desprotonados, favorecendo a interação do metal com os sítios ativos da superfície do adsorvente. Porém com o aumento de pH 4 para pH 6 ocorreu uma queda na quantidade de adsorvida, isso acontece pois nas concentrações utilizadas no experimento em valores de pH acima de 5,11 ocorre a precipitação do hidróxido de cobre (II) que acontece simultaneamente com a adsorção de íons cobre (II), mascarando os valores interpretados para a capacidade de adsorção. Observou-se que o pH ótimo de adsorção de cobre (II) para as concentrações utilizadas ocorreu em pH 4,0.

A Figura 17 mostra a isoterma variando o pH do cádmio 2, 4 e 6 foram os pH escolhidos.

Figura 17- Isoterma de adsorção, variação de pH, em meio aquoso, a 301K dos íons cádmio.

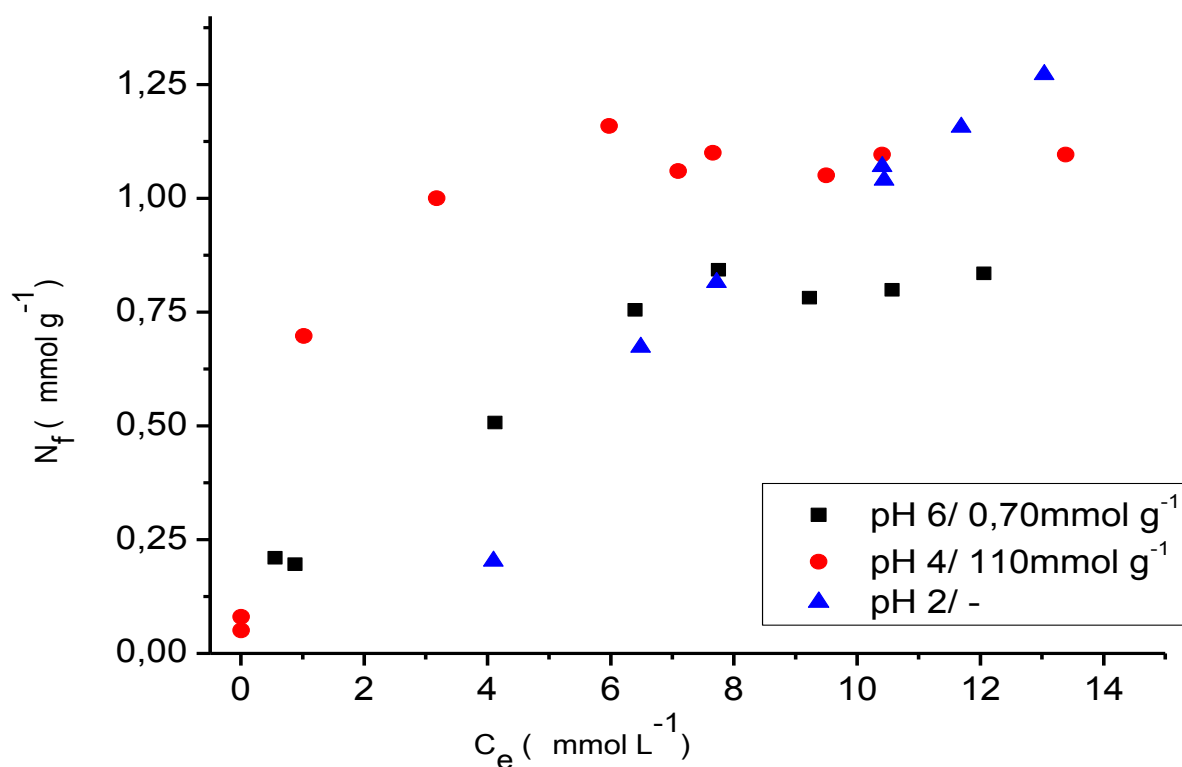


Fonte: a autora.

Entre os valores de pH do cádmio verificou-se a maior capacidade de adsorção em o pH 4, 2,68 mmol g⁻¹, pH 6 com 2,60 mmol g⁻¹ e em pH 2 o equilíbrio de adsorção ocorreu em 1,95 mmol g⁻¹. Não observou-se uma diferença significativa na adsorção entre o pH 4 e 6 possivelmente porque nas concentrações utilizadas no experimento o hidróxido de cádmio (II) começa a precipitação aproximadamente em pH 7,6. A quantidade adsorvida foi dependente do pH, pois em pH 2 verificou-se a menor capacidade de adsorção já esperado pois os baixos valores de adsorção em pH ácido devem-se à competição entre o próton (H⁺) os íons metálicos pelos sítios de adsorção do adsorvente.

A Figura 18 mostra a isoterma variando o pH da solução de Níquel 2, 4 e 6 foram os pH escolhidos.

Figura 18- Isoterma de adsorção, variação de pH, em meio aquoso, a 301K dos íons de níquel.



Fonte: a autora.

Entre os valores de pH conforme apresentado na Figura 18, o pH que obteve a maior capacidade de adsorção do níquel foi em 4 com N_f 1,10 mmol g⁻¹, seguido pelo pH 6 com N_f 0,79 mmol g⁻¹ e em pH 2 não observa-se o equilíbrio. De acordo como os resultados apresentados a adsorção para o níquel é influenciado pela variável pH, pois aumenta com o aumento do pH até 4. Este resultado possivelmente devido aos sítios ácidos do adsorvente estão desprotonados, favorecendo a interação do metal com os sítios ativos da superfície do adsorvente. Porém com o aumento de pH 4 para pH 6 ocorreu uma queda na quantidade de adsorvida isso acontece devido nas concentrações utilizadas no experimento em valores de pH acima de 4,17 começa a ocorrer a precipitação do hidróxido de níquel(II) que acontece simultaneamente com a adsorção de íons cobre (II), mascarando os valores interpretado para a capacidade de adsorção.

As capacidades de adsorção apresentadas pelo material em relação aos íons de Cu⁺², Cd⁺² e Ni⁺², são bem superiores comparados as capacidades de adsorção

de matérias semelhantes em meio aquoso encontrados na literatura, apresentadas na Tabela 5.

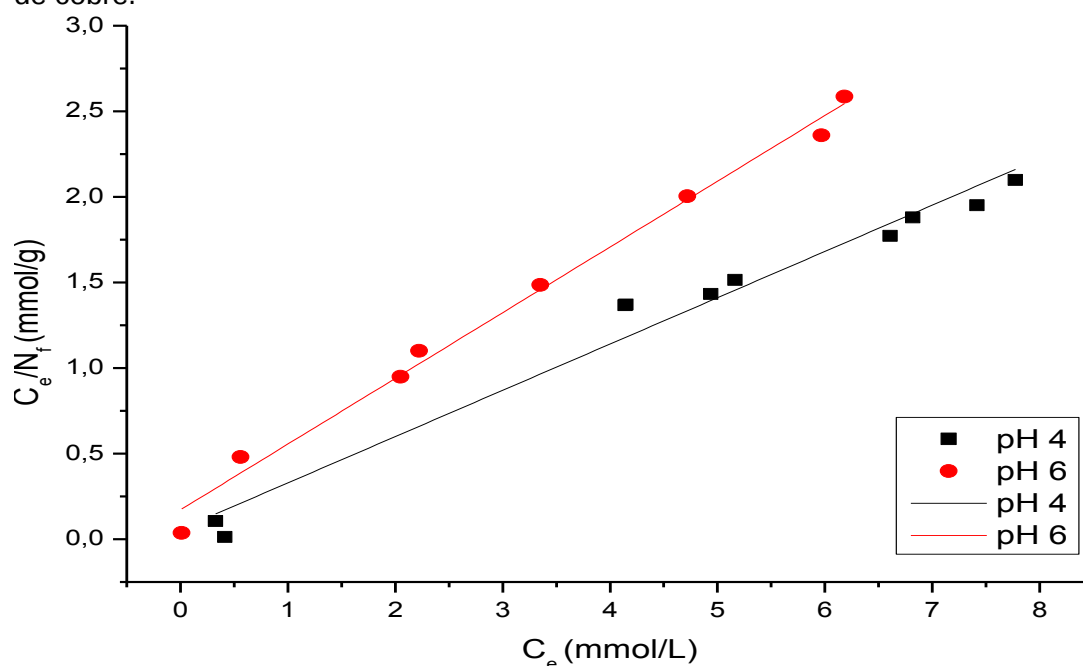
Tabela 5- Capacidades de adsorção para Cu^{+2} , Cd^{+2} e Ni^{+2} , encontradas na literatura.

	Cu^{+2} mmol g^{-1}	Cd^{+2} mmol g^{-1}	Ni^{+2} mmol g^{-1}	Referência
Si py imidazol ⁺ Cl ⁻	3,60	2,68	1,10	Neste trabalho
Poli [N- (4-carboxifenil) - metacrilamida] silício	0,010	-	0,0085	Yanovska, et al. 2017
Quitosana em celulose	0,53	0,28	-	Xiao; Xu, 2017
Pr-MC	0,58	060	-	Zwierz et al., 2015
Th-MC	066	017	-	
PMHS- <i>g</i> -PyPzAlly	1,48	0,95	0,79	Ceglowski; Schoroeder, 2014
PMHS- <i>g</i> -PyPz(OEt) ₂ Ally	1,06	1,24	0,58	
Silsesquioxano 4-amino-5-(4-piridil) -4H-1,2,4-triazole-3-tiol	0,309	1,084	0,211	Soares et al., 2013
NH ₂ -MCM-41	1,76	-	1,03	Koong et al., 2013

Analisando a tabela pode se considerar que o material teve boa capacidade de adsorção em relação aos ions de Cu, Cd e Ni

Após os estudos variando o pH foi aplicado os modelos de isothermas de Langmuir e de Freudlich.

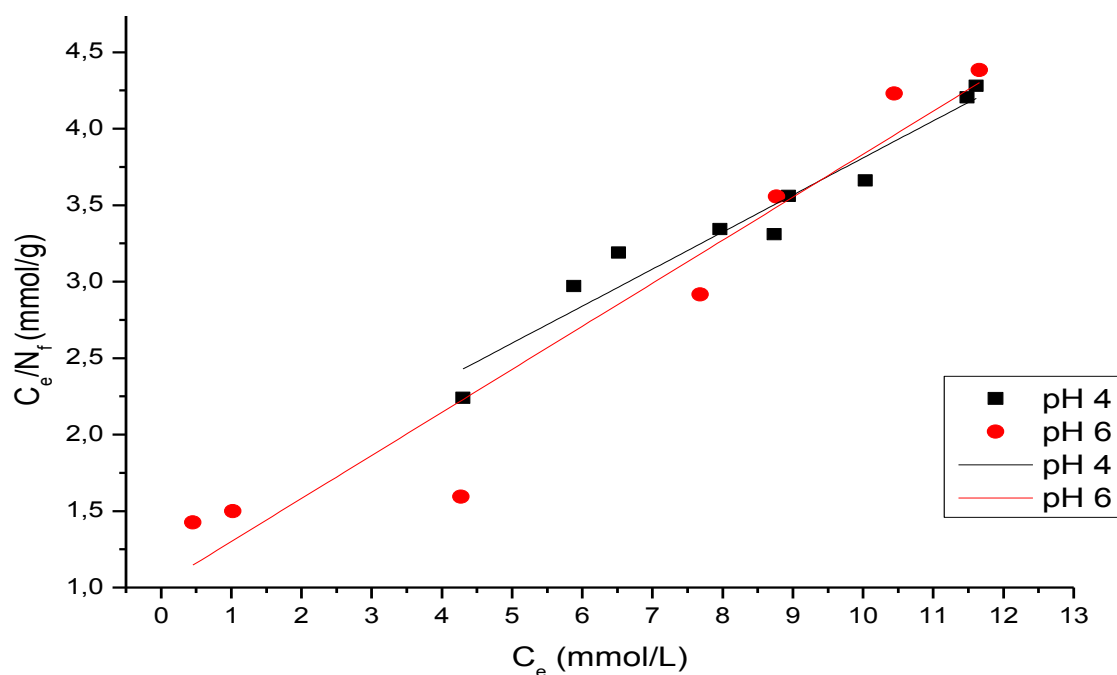
Figura 19- Linearização da isoterma modelo de Langmuir em pH 4 e 6 para adsorção de cobre.



Fonte- A autora.

Conforme mostra os resultados da Linearização do modelo de isoterma de Langmuir em pH 4 obteve-se o coeficiente de correlação linear (R) de 0,97 e em pH 6 0,991, matematicamente quanto mais próximo de 1 for o coeficiente de correlação linear melhor se ajusta o modelo de isoterma proposto aos dados experimentais.

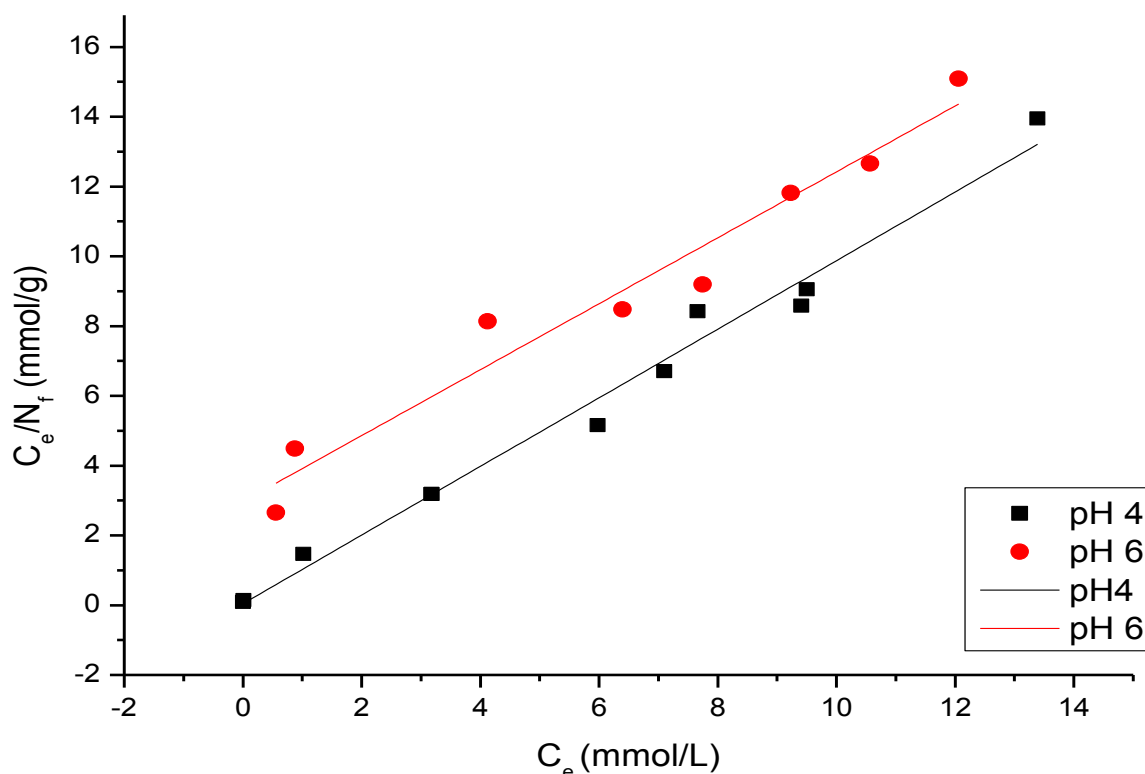
Figura 20- Linearização da isoterma modelo de Langmuir em pH 4 e 6 para íons adsorção de cádmio.



Fonte- A autora.

A linearização da isoterma do modelo de Langmuir do cádmio apresenta na Figura 20, para pH 4 R^2 0,933 e em pH 6 0,922.

Figura 21- Linearização da isoterma modelo de isoterma de Langmuir em pH 4 e 6 para adsorção de níquel.



Fonte- A autora.

A linearização da isoterma do modelo de Langmuir do níquel apresenta na Figura 21 para pH 4 R^2 0,984 e em pH 6 0,952.

Após linearizado as isotermas de adsorção de cobre, cádmio e níquel, pelo modelo de Lagmuir que propõe um gráfico C_e/N_f em função C_e , foi possível obter os seguintes dados: N_s , corresponde a máxima capacidade de adsorção (teórica), K_l que está relacionado com a intencidade de ligação entre o simid e os íons estudados, R_l que esta relacionado a favorabilidade da adsorção pelo modelo de Langmuir e R^2 , é coeficiente de correlação linear, que geraram as Tabelas 6 e 7

Tabela 6- Parâmetros obtidos usando o modelo de Langmuir para a adsorção em solução aquosa do Simid em pH 4.

	N_s	K_L	R_L	R^2
Cobre	3,699	4,589	0,056	0,970
Cádmio	4,126	0,1748	0,58	0,933
Níquel	1,017	22,22	0,042	0,984

Fonte: A autora.

A Tabela 7 apresenta os dados obtidos a partir linearização da isoterma do modelo de Langmuir.

Tabela 7- Parâmetros obtidos usando o modelo de Langmuir para a adsorção em solução aquosa do Simid em pH 6.

	N_s	K_L	R_L	R^2
Cobre	2,604	2,235	0,15	0,991
Cádmio	3,553	0,276	0,51	0,922
Níquel	1,059	0,318	0,73	0,952

Fonte: A autora.

As máximas capacidades de adsorção (N_s) para os metais na superfície do Simid em meio aquoso, foram obtidas a partir dos gráficos de C_e/N_f em função de C_e apresentados nas Figuras 19, 20 e 21. Os valores obtidos foram 2,60, 3,553 e 1,059 mmol g⁻¹ para Cu²⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺ em pH 6, respectivamente e 3,699, 4,125 e 1,017 em pH 4, para Cu²⁺, Cd²⁺ e Ni²⁺ respectivamente, segundo o modelo de Langmuir.

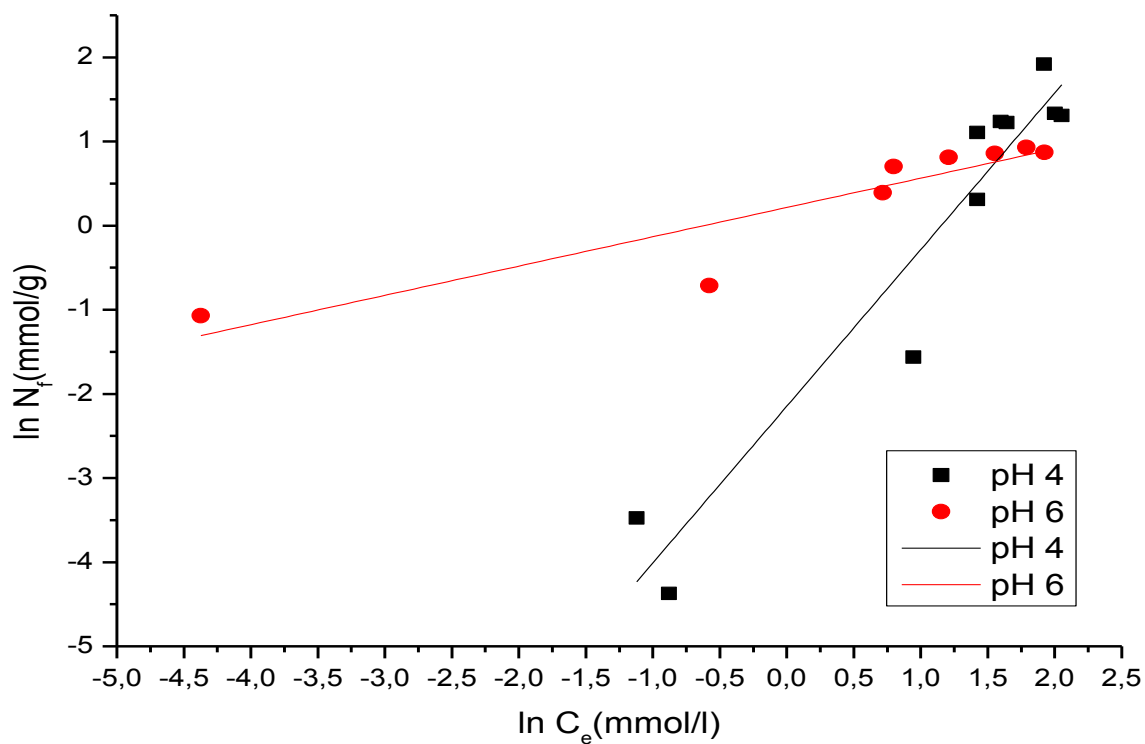
As capacidades máximas de adsorção (N_s) seguem a mesma ordem decrescente tanto em pH 6 como em pH 4, Cd²⁺ > Cu²⁺ > Ni²⁺, em ambos os pH o que tem o maior n_s é o cádmio e o menor é o níquel.

Os valores de capacidade de adsorção máxima calculada a partir da equação 7, está bem próxima daquela obtida experimentalmente no equilíbrio para cobre e níquel, para o cádmio os valores experimentais foram menores em ambos os valores de pH.

Por meio da constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir (K_L), obtido a partir da equação 7, é possível calcular o fator de separação adimensional (R_L). Utilizando a Equação 8, podemos prever se a adsorção dos componentes em solução aquosa será favorável ou não. Conforme dados da tabela 1 quando R_L é menor do que 1 a isoterma é classificada como favorável. Analisando os valores obtidos de R_L , verifica-se que todos são menores do que 1, desta forma, podemos

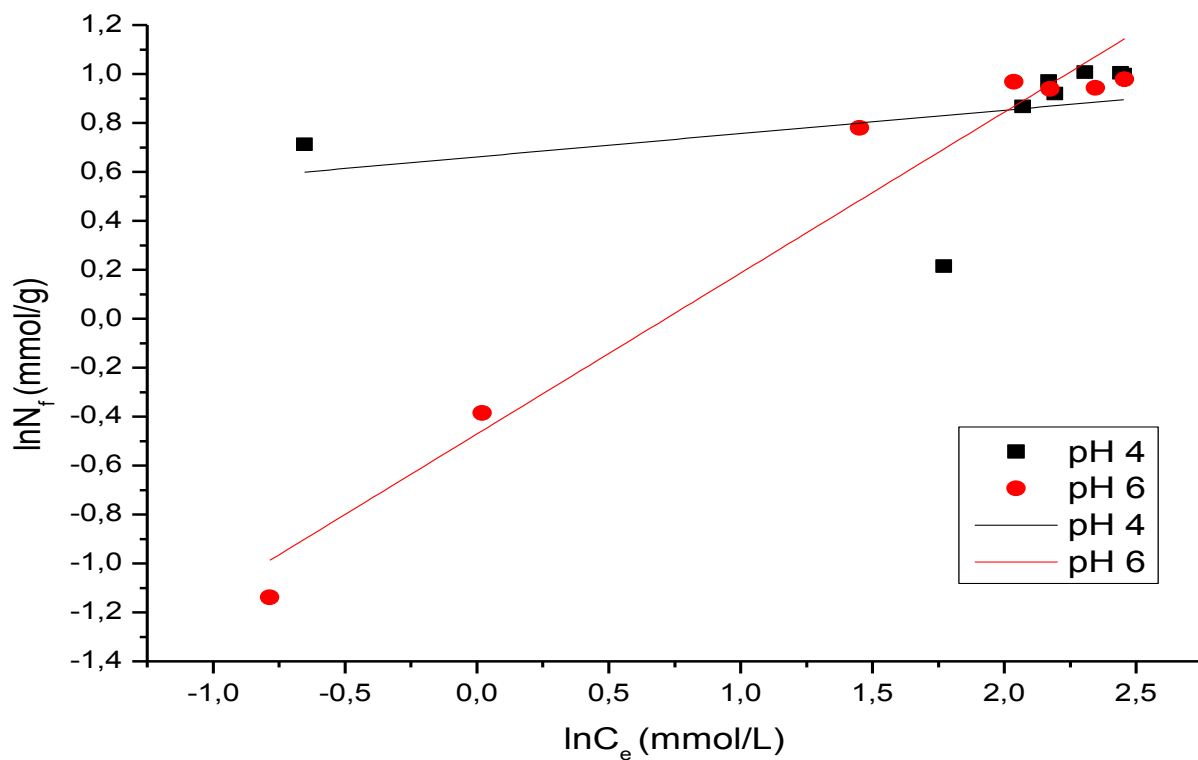
dizer que a isoterma de adsorção de todos os metais estudados e em ambos os pH é do tipo favorável. As Figuras 22, 23 e 24 a seguir apresenta a linearização da isoterma do modelo de Freudlich para Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} , em pH 4 e 6.

Figura 22- Linearização da isoterma modelo de Freudlich em pH 4 e 6 para íons adsorção de cobre.



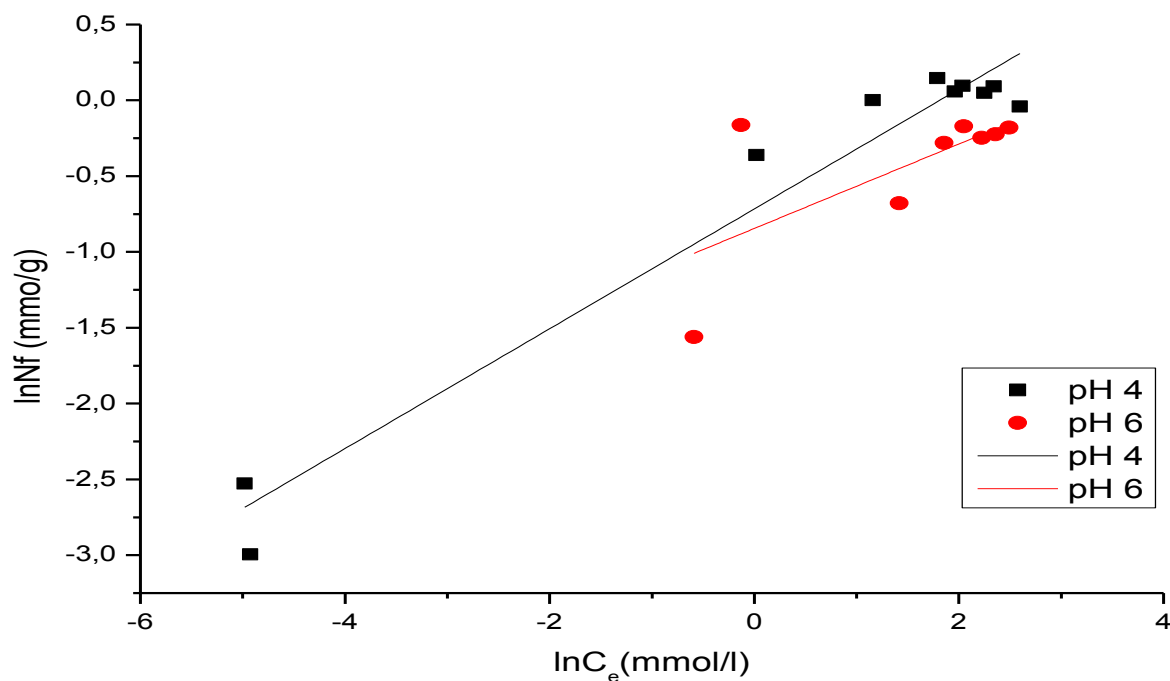
Fonte- A autora.

Figura 23- Linearização da isoterma modelo de Freundlich em pH 4 e 6 para íons adsorção de cádmio.



Fonte- A autora.

Figura 24- Linearização da isoterma modelo de Freundlich em pH 4 e 6 para íons adsorção de níquel.



Fonte- A autora.

Tabela 8- Parâmetros obtidos usando o modelo de Freundlich para a adsorção em solução aquosa do Simid em pH 4 e pH6.

	pH 4		pH 6	
	R ²	N	R ²	n
Cobre	0,915	0,54	0,817	2,87
Cádmio	0,012	10,5	0,953	1,52
Níquel	0,955	2,87	0,369	3,59

Fonte- A autora.

Em relação a eficiência do processo (n) dos dados obtidos a partir da equação 9 do modelo de isoterma de Freundlich é favorável para níquel em pH 4, cobre, cádmio e níquel em pH 6 pois apresentam $1 < n < 10$, para cádmio e cobre em pH 4 é desfavorável por estar fora desse valor.

Observa-se que houve um melhor ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir, comparado ao modelo de Freundlich uma vez que os coeficientes de determinação (R²) para todos os metais e adsorventes estudados foram maiores para o modelo de Langmuir, que propõe a adsorção sobre uma superfície de forma uniforme formando uma monocamada em que os sítios podem ser ocupados apenas por uma molécula, com forte interação entre as espécies ocorrendo uma reação química (ligação covalente ou iônica) (SCHNEIDER, 2008).

O parâmetro n obtido do modelo de Freundlich também indica se é favorável ou não o processo de adsorção, se n é maior do que 1, como é o caso para os metais em meio aquoso aplicados exceto n do cobre em pH 4, é uma indicação de que a adsorção é favorável, corroborando com o fator de separação adimensional RL do modelo de Langmuir.

6. CONCLUSÃO

A partir da síntese pelo processo sol-gel foi possível obter um material silsesquioxano com imidazol incorporado á estrutura, as análises de FTIR, RMN de ^{29}Si e ^{13}C , DRX e RAMAN indicam sua obtenção.

O Simid sintetizado com sucesso apresentou uma capacidade de troca de $2,87\text{mmol g}^{-1}$, considerado um bom valor para materiais utilizado como adsorvente de íons metálicos, poluentes de recursos hídricos, tais como, Cu^{+2} , Cd^{+2} e Ni^{+2} .

O tempo para atingir o equilíbrio no processo de adsorção-dessorção foi de 8 horas. O pH é uma variável importante, que deve ser estudada para obter a melhor eficiência no processo de adsorção, através de seu estudo foi possível observar que tanto Cu^{+2} como Ni^{+2} adsorvem melhor em pH 4, já o processo de adsorção do Cd^{+2} aparentemente não tem influência do pH do meio. O pH do meio tem uma relação direta com a precipitação de hidróxidos dos cátions estudados, em pH acima de 5 ocorre a precipitação dos hidróxido de cobre e níquel, explicando a maior adsorção em pH 4. Já o hidróxido de cádmio precipita em pHs acima de 8, justificando a não influência do pH na adsorção de Cd^{+2} na faixa de pH estudada. O material sintetizado foi capaz de adsorver $3,60\text{ mmol}$ de Cu^{+2} , $2,68\text{ mmol}$ de Cd^{+2} e $1,10\text{ mmol}$ de $\text{Ni}^{+2}\text{ g}^{-1}$ de material.

O modelo de isoterma que apresentou maior concordância com os resultados experimentais foi o de Langmuir, indicando que a adsorção dos íons metálicos sobre a superfície do material ocorre de forma uniforme formando monocamadas.

7. REFERÊNCIAS

AFONSO, M.; TÁRRAGA, A.; MOLINA, P., Pyrrole, imidazole, and triazole derivatives as ion-pair recognition receptors, **Tetrahedron letters**, v.57, n.29, p.3053-3059, 2016.

ALBERS, A. P. F. et al. A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction. **Cerâmica**, v. 48, n.305, p.34- 37, Jan/Fev/Mar. 2002.

ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L.T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol gel na construção de biossensores. **Química nova**, São Paulo v. 25, n. 5, p. 835-841, set/out. 2002.

ALFAYA, R., V., S.; ALFAYA, A. A. S.; GUSHIKEM, Y. Patente Brasileira, INPI 9803053 1, 1998.

ARENAS, L.T. et al. Anisotropic self-organization of hybrid silica based xerogels containing bridged positively charged 1,4 – diazoniabicyclo[2.2.2]octane chloride group. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 318, p. 96-102, 2008.

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F.; O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais, **Química nova**, São Paulo v. 23, n. 4, p. 496- 503, jul/agos. 2000.

_____. Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo Sol-Gel, **Química Nova**, São Paulo, V. 27, N.1, p. 84-88, 2004

BAKRE, P. V.; VOLVOIKAR, P. S.; VERNEKAR, A. A. Influence of acid chain length on the properties of TiO₂ prepared by sol-gel method and LC-MS studies of methylene blue photodegradation, **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 474, p. 58–67, 2016.

BENVENUTTI, E. V.; MORO, C.C.; COSTA, T. M. H. Materiais híbridos a base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 7, p. 1926-1933, setembro, 2009.

BHAGIYALAKSHMI, M.; et al., Octa(aminophenyl)silsesquioxane fabrication on chlorofunctionalized mesoporous SBA-15 for CO₂ adsorption, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 131, n. 1 p. 265–273, 2010.

BI, Y. T.; LI, Z. J.; LIU, T. S., Preparation and characterization of Octa(aminophenyl)silsesquioxane–aldehyde organic/inorganic hybrid aerogel, **European Polymer Journal**, V. 58, P. 201–206, 2014.

BIVONA, L. A. et al. A polyhedral oligomeric silsesquioxane-based catalyst for the efficient synthesis of cyclic carbonates, **Catalysis Science & Technology**, v. 5, n. 11, p. 5000 -5007, 2015.

BRAGA, A.N.S., et al.; Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura- **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 2, p. 60- 73, julho 2014.

BRIGO, L. et al. Porous inorganic thin films from bridged silsesquioxane sol-gel precursors, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 432, p. 399-405, 2016.

BOULLANGER, A. et al; From an Octakis (3-cyanopropyl) silsesquioxane Building Block to a Highly COOH-Functionalized Hybrid Organic-Inorganic Material, **European journal of inorganic chemistry**, v. 2012, n.1, p. 143-150, 2012.

BUKHTIYAROV, V. I. et al, Modern trends in the development of surface science as applied to catalysis. The elucidation of the structureactivity relationships in heterogeneous catalysts, **Russian chemical reviews**, v. 76, n. 6, p. 553 -581, 2007.

CANO, L. A. R. et al. Functionalized adsorbents prepared from fruit peels: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies for copper adsorption in aqueous solution, **Journal of cleaner production**, v. 162, p. 195-204, 2017.

CARMO, D. R. et al. A novel nanostructured composite formed by interaction of copper octa (3-aminopropyl) octasilsesquioxane with azide ligands: preparation, characterization and a voltammetric application, **Materials Research Bull**, New York, v. 45, n. 9, p.1263-1270, 2010.

_____. Determination of Copper in Different Ethanolic Matrices Using a Chloropropyl Silica Gel Modified with a Nanostructured Cubic Octa(3-aminopropyl) octasilsesquioxane, **Journal of Chemistry**, v.2013, p.1-11, 2013

CARTERETA, C.; LABROSSEB, A. Vibrational properties of polysiloxanes: from dimer to oligomers and polymers. 1. Structural and vibrational properties of hexamethyldisiloxane $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ **Journal of Raman Spectrosc.** v. 41, p. 996–1004, 2010.

CEGLOWSKI, M. e SCHOROEDER, G., Removal of heavy metal ions with the use of chelating polymers obtained by grafting pyridine-pyrazole ligands onto olymethylhydrosiloxane, **Chemical Engineering Jornal**, v. 259, p.885-893, 2014.

CHEMTOB, A, et al. Bridged polysilsesquioxane films via photoinduced sol-gel chemistry, **New journal of chemistry**, v. 34, n. 6, p. 1068 -1072, 2010.

CHIAPPIM, W. Jr. et al, Structure of hydrophobic ambient-pressure-dried aerogels prepared by sonohydrolysis of tetraethoxysilane with additions of N,N-dimethylformamide, **Langmuir**, Chiappim, v. 30, n.4, p. 1151-1159, 2014.

CIRIMINNA, R.; PAGLIARO, M. Sol-gel microencapsulation of odorants and flavors: opening the route to sustainable fragrances and aromas, **Chemical Society reviews**, v. 42, n. 24, p. 9243-9250, 2013.

COSTA, P. H. B.; RUOTOL, L. A. M. Copper electrowinning using a spouted-bed electrochemical reactor, **Química Nova**, v. 38, n. 5, p. 657-662, 2015.

CUNHA, S. Métodos simples de formação de monocristais de substâncias orgânicas para estudo estrutural por difração de raios X. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 4, p. 906-909, 2008.

DIAS FILHO, N. L.; COSTA, R. M.; MARANGONI, F., Adsorption of transition-metal ions in ethanol solution by a nanomaterial based on modified silsesquioxane, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, V. 317, N.1, p. 625-635, 2008.

EATON, P.; HOLMES, P.; YARWOOD, J. In situ and ex situ FTIR-ATR and Raman microscopic studies of organosilane hydrolysis and the effect of hydrolysis on silane diffusion through a polymeric film. **Journal of Applied Polymer Science**, v.82, p. 2016–2026, 2001.

ENGIN, S., et al, Benzylguanine Thiol Self-Assembled Monolayers for the Immobilization of SNAP-tag Proteins on Microcontact-Printed Surface Structures, **Langmuir**, v. 26, n.9, p. 6097–6101, 2010.

EZZEDDINE, Z.; et al., Divalent heavy metals adsorption onto different types of EDTA-modified mesoporous materials: Effectiveness and complexation rate, **Microporous and Mesoporous Materials**, v.212, p125-136, agosto 2015.

FERNANDES L. H.; MAINIER, F. B. Risks of cadmium occupational exposure, **Sistemas & Gestão**, v. 9, p. 194-199, 2014.

FONSECA, M. G.; AIROLDI, C, HÍBRIDOS INORGÂNICO-ORGÂNICOS DERIVADOS DA REAÇÃO DE FILOSSICATOS COM ORGANOSSILANOS. Revisão, **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 5, p. 699-707, 2003.

FUJIWARA, S., T.; GUSHIKEM, Y.; ALFAYA, R., V., S. Adsorption of FeCl₃, CuCl₂ and ZnCl₂ on silsesquioxane 3-n propylpyridiniumchloride polymer film adsorbed on Al₂O₃ coated silica gel. **Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 178, p. 135-141, 2001.

GADENNE, B. et al. Highly Ordered Functional Organosilicas by Template-Directed Hydrolysis-Polycondensation of Chiral Camphorsulfonamide Precursors, **European journal of inorganic chemistry**, v. 2006, n. 18, p. 3697 -3702, 2006.

GIRALDO, L.; PIRAJAN, J. C. M., Study on the adsorption of heavy metal ions from aqueous solution on modified SBA-15, **Materials Research**, v. 14, n.4, p. 745-754, 2013.

GOMEZ, S. S.; et al., Analysis of cadmium adsorption on novel organo-ceramic adsorbents with a thiol functionality, **Industrial & engineering chemistry research**, v. 42, n. 14, p. 3403 -3412, 2003.

GONDA, Y.; YOSHITAKE, H, Adsorption of Transition Metal Cations onto a Lamellar Poly(3-aminopropyl) silsesquioxane: Cation-Cation Interaction and Transition of Adsorption Phase, **Journal physics chemical**, v. 114, n.47, p. 20076–20082, 2010.

GUPTA, S. S.; BHATTACHARYYA, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: a review. **Advances In Colloid And Interface Science**, Amsterdam, v. 162, n. 1-2, p. 39-58. jan. 2011.

GUSTAFSON, J.; et al., High- energy surface X ray diffraction for fast surface structure determination, **Science**, v. 343, n.6172, p.758-761, New York, 2014.

GUTIÉRREZ-SEGURA, E. et al. Comparison of Cadmium Adsorption by Inorganic Adsorbents in Column Systems, **Water, Air and Soil Pollution**, v. 225, n. 6, p 1-13, 2014.

HALDAR, U. et al, POSS semitelechelic A β 17–19 peptide initiated helical polypeptides and their structural diversity in aqueous médium, **Polymer Chemistry**, V. 7, N. 40, p. 6231- 6240, 2016.

HIRATSUKA, S.H; SANTILLI, R. S.; PULCINELLI, C.V. O processo sol gel: Uma visão físico-Química, **Química Nova** v. 18, n. 02, Agosto, p. 171- 180, 1995.

HU, N.; et al, Structural evolution of sílica gel and silsesquioxane using termal curing, **Applied Spectroscopy**, v. 70, n.8, p.1328-1338, 2016.

HUANG, X. et al., Fabrication of hydrophobic composite films by sol-gel process between POSS -containing fluorinated polyacrylate latexes and colloidal silica particles, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 243, p. 311e 318, 2017.

HUYBRECHTS, W. et al, Synthesis of L-serine modified benzene bridged periodic mesoporous organosilica and its catalytic performance towards aldol condensations, **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 251 pag. 1-8, maio 2017.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, D.; CARVALHO, W. A., Removal of heavy metals from industrial effluets by scolecite: Competition and desorption processes, **Ecletica Química**, v. 29, n.1, p, 47-56, 2004.

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

KARA, A.; TUNCEL, A., Kinetics, isotherms and thermodynamics of the adsorption of lead(II) ions onto porous mono-sized microspheres possesingimidazole funcional groups, **Adsorption Science & Technology**, V. 29, n.3, p. 259-275 2011.

KARAER, H.; KAYA, I. Synthesis, characterization and using at the copper adsorption of chitosan/polyvinyl alcohol magnetic composite, **Journal of molecular liquids**, v. 230, p. 152-162, 2017.

KATAOKA, S. et al; Layered hybrid perovskites with micropores created by alkylammonium funcional silsesquioxane interlayers, **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 12, p. 4158 -4163, 2011.

KENJI, W. K. et al. Preparation of porous ruthenium catalysts utilizing a silsesquioxane ligand; catalytic activity towards hydroformylation of 1-octene, **Applied Catalysis A: General**, v. 356, p. 72–79, 2009.

KOONG, L. F.; et al., A comparative study on selective adsorption of metal ions using aminated adsorbents, **Journal of Colloid and Interface Science** n. 395, p.230- 240, 2013.

KRYLOVA, V. et al. Chemical and structural changes in polyamide based organic-inorganic hybrid materials upon incorporation of SeS_2O_2 -6 precursor, **Applied Surface Science**, v. 392, p. 634-641, 2017.

KUMAR, S. et al Raman and infra-red microspectroscopy: towards quantitative evaluation for clinical research by ratiometric analysis, **Chemical Society Reviews**, v. 45, p.1879, 2016.

KUNG, M. C; et al, Organosilicon platforms: bridging homogeneous heterogeneous and bioinspired catalysis, **Chemical Communications**, v. 50, n.25, p. 3262-3276, 2014.

LI, S. et al., Cleavable porous silicon based hybrid material for pre-enrichment of trace heavy metal, **Applied Surface Science**, v. 258, n. 15, p. 5538-5542, 2012.

LIU, H.; BARA, J. E.; TURNER, C. H., Tuning the adsorption interactions of imidazole derivatives with specific metal cations, **The journal of physical chemistry**, v. 118, n.22, p. 3944-3951, 2014.

LIU, J. et al. Preparation of polyhedral oligomeric silsesquioxane based cross-linked inorganic-organic nanohybrid as adsorbent for selective removal of acidic dyes from aqueous solution, **Journal of colloid and interface Science**, v. 497, p. 402 -412, 2017.

LIU, J.; WANG, X. Novel Silica-Based Hybrid Adsorbents: Lead(II) Adsorption Isotherms, **The Scientific World journal**, v. 2013, p. 1-6, 2013.

LIVAGE, J., Current opinion in solid state and materials Science, **Sol-gel process**, v. 2, n. 2, p. 132-138, 1997.

LIMA, A.; BAKKER, J. Espectroscopia no infra vermelho próximo para a monitorização da perfusão tecidual. **Revista Brasileira de Terapia Intensiva**, v. 23, n. 3, p. 341-351, 2011.

LIMA, E. C. de O. Fracionamento de polifosfato de sódio e caracterização por RMN de ^{31}P : um experimento para aulas de físico-química. **Química Nova**, São Paulo, v.33, n.9, p.1991-1995, 2010.

LOBO, A.O. et al. Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 24, n. 2, p. 98-103, 2005.

LUCHO, A. M. S.; PANTELEIMONOV, A. V.; KHOLIN, Y. V.; GUSHIKEM, Y., Simulation of adsorption equilibria on hybrid materials: Binding of metal chlorides with 3-n-propylpyridinium silsesquioxane chloride ion exchanger, **Jornal of colloid and interface science**, v. 310, n.1, junho, p.47-56, 2007.

MAGOSSO, E. A. et al., Synthesis, characterization and metal adsorption properties of the new ion exchanger polymer 3-n-propyl(4-methylpyridinium) silsesquioxane chloride, **Journal of Colloid and Interface Science**, v.303, n 1, p.18–24, novembro, 2006

____ Adsorption of Metal Ions on Novel 3-n-Propyl(Methylpyridinium) Silsesquioxane Chloride Polymers Surface. Study of Heterogeneous Equilibrium at the Solid-Solution Interface **Journals Brazilian of Chemistry Society**, v. 20, N. 4, p. 744-752, 2009

MALEKPOUR, A. e KHODADADI, Albumin-functionalized magnetic nanoparticles as na efficient sorbent for removal of Ph(II), Cd(II), Cu(II), and Cr(VI) ions from aqueous solutions, **RSC Advances**, v.6, n.18, p.14705-14711, janeiro 2016.

MARANGONI, F. P.F.; BRITTO, R.M.; COSTA, N. L. Dias Filho. Preparação de materiais adsorventes através da modificação de Nano- plataformas de Octa-(hidridodimetilsiloxil) Silsesquioxanos. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 10, n. 2, p. 338-349, 2005

MEHNER, A; et all. Mechanical and chemical properties of thick hybrid sol–gel silica coatings from acid and base catalyzed sols- **Journal Sol-Gel Technol**, v.54, p. 335-362, 2010.

MEI, H. et al. The grafting reaction of epoxycyclohexyl polyhedral oligomeric silsesquioxanes with carboxylic methoxypolyethylene glycols and the properties of composite solid polymer electrolytes with the graftomer, **Journal of Applied Polymer science**, v.134, n.7, p. 1-9, 2017.

MENEZES, E.W. et al. Ionic Silica Based Hybrid Material Containing the pyridinium group used as an adsorbent for textile dye. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.378, p. 10-20, 2012.

MILLEN, R. P.; FARIA, D. L. A.; TEMPERIN, M. L. A. Modelos para dispersão Raman em polímeros conjugados. **Química Nova**, São Paulo, v.28, n. 2, p.289-295, março 2005.

MORAIS, C. A. de; ALBUQUERQUE, R. O.; LADEIRA, A. C. Q., Processos Químicos e físicos utilizados na indústria mineral, **Química Nova**, n. 8, p. 9-17, MAIO, 2014.

MORAIS et al. Sorption studies of a model anionic dye on crosslinked chitosan, **Colloids and surfaces. A, Physicochemical and engineering aspects**, v. 310, n1-3, p.20-30, novembro, 2007.

MORAESA, T. B.; COLNAGOB, L. A Simulação de sinais de RMN através das equações de Bloch. **Química Nova**, São Paulo, v. 37, n. 8, p. 1410-1416, 2014

MORI, H., et al. Synthesis and characterization of low-refractive-index fluorinated silsesquioxane-based hybrids, **Polymer**, v. 52, p. 5452- 5463, 2011.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teórico e aplicação ambiental**. – Fortaleza, Imprensa Universitária, 2014.

NAGASAWA, H et al, Photo-induced sol-gel synthesis of polymer-supported silsesquioxane membranes, **journal RSC Advances**, v.7, n.12, p. 7150-7156, janeiro 2017.

NAZARKIN, a. et al. High-Order Raman Scattering of X Rays by Optical Phonons and Generation of Ultrafast X-Ray Transients. **Physical Review Letters**, v. 93, n 20, novembro, 2004.

NGAH, W., ENDUD, W. S.; MAYANAR, R., Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads, **Reactive and Functional Polymers**, v. 50, n.2, p.181-190, 2002.

OLATUNJI, M.; et al., Cadmium-109 Radioisotope Adsorption onto Polypyrrole Coated Sawdust of Dryobalanops aromatic: Kinetics and Adsorption Isotherms Modelling, **PLoS ONE** , v. 11, n. 10, p. 1-14, outubro, 2016.

OLIVEIRA, A. P. de; et al., Deposição eletrolítica catódica e anódica simultâneas para minimizar interferências de cobre e chumbo na determinação espectrofotométrica de cádmio em água e alimentos via reação com verde de malaquita e iodeto, **Química nova**, V. 24, n. 6 pag. 743-747, 2001.

OLUYEMI, E. A., OYEKUNLE, J. A. O. e OLASOJI, S. O., A comparative study of the removal of heavy metal ions from synthetic wastewaters using diferente adsorbents, **Adsorption Science & Technology**, v..27, n.5, p..493-501, 2009.

OWENS, G. et al, Sol–gel based materials for biomedical applications- **Progress in Materials Science**, v. 77, p.1-79, 2016.

PAJONK, G. M. et al, From sol-gel to aerogels and cryogels, **Journal of non-crystalline solids**, v. 121, n.1, p. 66-67, 1990.

PEIXOTO, E. M. A. P.; Elemento químico silício, **Química Nova**, v. 14, p. único, novembro, 2001.

PONYRKO, S. et al. Epoxy-silica hybrids by nonaqueous solegel process, **Polymer**, v.54, p.6271-6282, 2013.

POPURI, S. R.; et al., Adsorption removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads, **Bioresource Technology**, v.100, n. 1, p.194-199, 2009.

PRASAD, M.; SAXENAS, S.; AMRITPHALE, S. S., Adsorption models for sorption of lead and zinc on francolite mineral, **Industrial & engineering chemistry research**, V. 41, N. 1, P.105-111, 2002.

RAVAL, N. P.; SHAH, P. U.; SHAH, N. K. Adsorptive removal of nickel(II) ions from aqueous environment: A review, **Journal of Environmental Management**, v. 179, p. 1-20, 2016.

ROOSEN, A. J.; SPOORENB, J.; BINNEMANS, K. Adsorption performance of functionalized chitosan–silica hybrid materials toward rare earths, **Journal of Materials Chemistry A**, v. 2, p. 19415- 19426, 2014.

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

SAMIEY, B.; CHENG, C. H.; WU, J., Organic-Inorganic Hybrid Polymers as Adsorbents for Removal of Heavy Metal Ions from Solutions: A Review, **Materials**, v.7, n.2, p. 673-726, 2014.

SASAKI, A. C., LIMA, L. S. de; QUINÁIA, S. P., Reaproveitamento de Resíduo de Moinha de Carvão Vegetal para Adsorção de Íons Metálicos em Meio Aquoso, **Revista digital de Química**, v. 6, nº 6, p. 1550-1563, 2014.

SCHIAVONA, M. A.; et al. Vidros de oxicarbeto de silício obtidos a partir de polissiloxanos, Revisão, **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 7, p.972-979, março 2015.

SHENA, Y., Rice husk silica derived nanomaterials for sustainable applications, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, p. 453–466, 2017.

SILVA, C. R.; AIROLDI, C. Acid and Base Catalysts in the Hybrid Silica Sol–Gel Process. **Jornal of colloid and interface Science**, v. 195, p. 381-387, 1997.

SILVA, F. S. B.; PISSETTI, F. L., Adsorption of cadmium ions on thiol or sulfonic-functionalized poly(dimethylsiloxane) networks, **Journal of colloid and interface Science**, v. 416, p. 95-100, Fevereiro 2014.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMILE, D. J. **Identificação de espectroscopia de compostos Orgânicos**. 7ª edição. Rio de Janeiro. LTC- Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2006.

SIRCAR, S., Comments on practical use of Langmuir gas adsorption isotherm model, **Adsorption**, v. 23, n.1, p.121-130, 2017.

SPINELLI, V. A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T., Preparation and characterization of quaternary chitosan salt: adsorption equilibrium of chromium(VI) ion, **Reactive & functional polymers**, v. 51 n.3, p. 3347 -352, 2004.

SOARES, I. V. et al., Adsorption of heavy metal ions and epoxidation catalysis using a new polyhedral oligomeric silsesquioxane, **Chemical Engineering Journal**, v. 218, p. 405–414, janeiro, 2013.

SOARES, L. A. et al., Use of a Silsesquioxane Organically Modified with 4-amino-5-(4-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (APTT) for Adsorption of Metal Ions, **International Journal of Chemistry**; v.5, n. 1, p. 39-48, 2013.

SULCA et al. Monitoring the synthesis of new polymer nanocomposites based on different polyhedral oligomeric silsesquioxanes using Raman spectroscopy. **Journal Raman Spectroscopy**. v. 40, p. 1634- 1640, 2009.

TANG, J. et al., Holey Silicon as an Efficient Thermoelectric Material, **Nano Letters**, v. 10, n.10, p.4279-4283, 2010.

TAO, J.; RAPPE, A. M., Physical Adsorption: Theory of van der Waals Interactions between Particles and Clean Surfaces, **Physical Review Letters**, v. 112, n.10, p. 161010-161015, 2014.

TAKEUCHI, H.; KONNO, T.; MORI, H. Synthesis of multifunctional silsesquioxane nanoparticles with hydroxyl and polymerizable groups for UV-curable hybrid coating, **Reactive & functional polymers**, v. 115, p. 43-52, 2017.

THALES, et al, Hybrid Materials Based on Bentonite Functionalized with Amine Groups via the Hydrolytic Sol-Gel Method, **Journals Brazilian of Chemistry Society**, v. 27, n. 5, p. 933-940, 2016.

TREWYN, B. G. et al; Synthesis and functionalization of a mesoporous silica nanoparticle based on the sol-gel process and applications is controlled release, **Accounts of chemical research**, v. 40, n. 9, p846-853, 2007.

THOMMES, M. Et al, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), **Pure and Applied Chemistry**, , v 87, n.9-10, p.1051–1069. 2015.

TONTISIRIN, S. Highly crystalline LSX zeolite derived from biosilica for copper adsorption: the green synthesis for environmental treatment, **Journal of Porous Materials**, v. 22, n. 2, p. 437-445, 2015.

URATA, F. C., et al, Aqueous Colloidal Mesoporous Nanoparticles with Ethenylene-Bridged Silsesquioxane, **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, p. 8102-8105, 2011.

VAZ, L. G. de L.; et al, Avaliação da eficiência de diferentes agentes coagulantes na remoção de cor e turbidez em efluentes de galvanoplastia, **Eclética Química**, v. 35, n. 4, p. 45- 54, São Paulo, 2010.

VIEIRA, E. G. et al., Study on soluble heavy metals with preconcentration by using a new modified oligosilsesquioxane sorbent, **Journal of Hazardous Materials**, v. 237-238, p. 215-222, 2012.

VIGNOLI, J. A., BASSONI, D.G. e BENASSI, M. T., Antioxidant activity, polyphenols, caffeine and melanoidins in soluble coffee: The influence of processing conditions and raw material, *Food chemistry*, v. 124, n.3, p. 863-868, 2011.

VITALI, I., LARANJEIRA, M. C. E FAVERE, T., Microencapsulação do agente quelante sulfoxina em microesferas de quitosana preparadas por spray drying como novo adsorvente para íons metálicos, **Química nova**, v. 31, n. 6, p. 1400-1404, 2008.

XUEFENG, W.; et al., Chemical adsorption: another way to anchor polysulfides, **Nano Energy**, v. 12, p. 810 -815, 2015.

XIAO, M.; XU, J., Cellulose/chitosan composites prepared in ethylene diamine/potassium thiocyanate for adsorption of heavy metal ions, **Cellulose**, v. 24, n. 6, p. 2545-2557, 2017.

XU, N. et al Hyperbranched polyhedral oligomeric silsesquioxane (HB-POSS) nanomaterials for high transmission and radiation-resistant space and solar applications, **Journal of applied polymer Science**, v.130, n. 6, p. 3849- 3861, 2013.

WALCARIUS, A.; COLLINSON, M. M., Analytical Chemistry with Silica Sol-Gels: Traditional Routes to New Materials for Chemical Analysis, *Annual review of analytical chemistry*, v. 2 p. 121 -143, 2009.

WANG, Z.; et al. Adsorption and desorption characteristics of imidazole-modified silica for chromium (VI) **Applied Surface Science**, v. 287, p. 232–241 dezembro, 2013.

WAN, Y; BAO, Y.; ZHOU, Q. Simultaneous adsorption and desorption of cadmium and tetracycline on cinnamon soil, **Chemosphere**, v. 80, n. 7, p. 807-812, 2010.

WAST, A. e AWAN, M. A., Adsorption of textile dye onto modified immobilized activated alumina. **Journal of the Association of Arb Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 20, p. 16-31, 2016.

YANOVSKA, J. et al, in Situ Immobilization on the Silica Gel Surface and Adsorption Capacity of Poly[N-(4-carboxyphenyl)methacrylamide] on Toxic Metal Ions, **Nanoscale Research Letters**, v. 12, n.1, p. 1-8, 2017.

YASAKAU, K. A. et al, Influence of sol-gel process parameters on the protection properties of sol–gel coatings applied on AA2024, **Surface & coatings technology**, v. 246, p. 6-16, 2014.

ZHAO, H. et al. Organic-inorganic hybrid materials based on mesoporous silica derivatives for humidity sensing, **Sensors and actuators. B, Chemical**, v 248, p 803-811, 2017.

ZENG, L., et al., High performance hybrids based on a novel incompletely condensed polyhedral oligomeric silsesquioxane and bismaleimide resin with improved thermal and dielectric properties, **Journal of Materials Science**, v.47, n. 6, p. 2548-2558, março 2012.

ZHOU, Q. et al. Role of interface in dispersion and surface energetics of polymer nanocomposites containing hydrophilic POSS and layered silicates, **Journal of Colloid and Interface Science**, V. 355, P. 222–230, 2011.

ZHU, W.; et al. Investigating the Heavy Metal Adsorption of Mesoporous Silica Materials Prepared by Microwave Synthesis, **Nanoscale Research Letters**, v.12, n.1, p. 1-9, 2017.

ZWIERZ, K. M. et al, Thiol-Functionalized Mesoporous Carbons as Adsorbents of Heavy-Metal Ions, **Adsorption science & technology**, v.33, n.6, p. 663-668 , 2015.