

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a)
autor(a), o texto completo desta tese
será disponibilizado somente a partir
de 10/10/2019.

Yanisleidys Hernández Bermúdez

Materiais híbridos siloxano-poliéter para
adsorção de azul de metileno

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como
parte dos requisitos para obtenção do
título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. Celso Valentim Santilli

Araraquara
2017

FICHA CATALOGRÁFICA

H557m	Hernández Bermúdez, Yanisleidys Materiais híbridos siloxano-poliéter para adsorção de azul de metileno / Yanisleidys Hernández Bermúdez. – Araraquara: [s.n.], 2017 109 f.: il. Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Celso Valentim Santilli 1. Sistemas híbridos. 2. Polímeros. 3. Montmorilonita. 4. Adsorção. 5. Corantes. I. Título
-------	--

Elaboração: Seção Técnica de Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

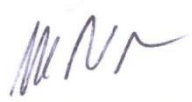
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

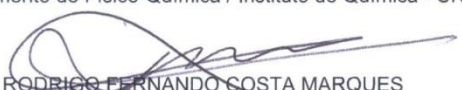
TÍTULO DA TESE: "Materiais híbridos siloxano-poliéter para adsorção de azul de metileno"

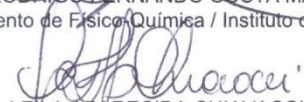
AUTORA: YANISLEIDYS HERNÁNDEZ BERMÚDEZ

ORIENTADOR: CELSO VALENTIM SANTILLI

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Doutora em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. CELSO VALENTIM SANTILLI
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. RODRIGO FERNANDO COSTA MARQUES
Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara


Profa. Dra. LEILA APARECIDA CHIAVACCI FAVORIN
Departamento de Fármacos e Medicamentos / Faculdade de Ciências Farmacêuticas - UNESP - Araraquara


Prof. Dr. EDUARDO FERREIRA MOLINA
Labquim-Laboratório de Pesquisa em Química / Universidade de Franca - UNIFRAN - Franca


Prof. Dr. JORGE ENRIQUE RODRIGUEZ CHANFRAU
Facultad de Química / Universidad de La Habana - La Habana - Cuba

Araraquara, 10 de outubro de 2017

DADOS CURRICULARES

Nome: Yanisleidys Hernández Bermúdez

Filiação: Mayra Rosa Bermúdez Márquez e Raúl Hernández Gonzalez

Nacionalidade: Cubana

Naturalidade: La Habana/Cuba

Data de nascimento: 02/09/1983

Nome em citações bibliográficas: Bermúdez, Y. H

Endereço residencial: Rua Luis Vaz de Camões, 1852, Vila Progresso, Araraquara/SP CEP 14800-160.

Endereço profissional: Rua Prof. Francisco Degni, 55, Bairro: Quitandinha Araraquara/SP CEP 14800-060 Instituto de Química, UNESP, Campus Araraquara Departamento de Físico-Química – GFQM.

Email: yani.hdez4@gmail.com

Formação acadêmica

- Graduação em Engenharia Química. Faculdade de Engenharia Química. Instituto Superior Politécnico “José Antonio Echevarría”. Havana, Cuba, conclusão em 2006.
- Mestrado em Engenharia Ambiental. Faculdade de Engenharia Química. Instituto Superior Politécnico “José Antonio Echevarría”. Havana, Cuba, conclusão em 2011.
- Professor Instrutor. Faculdade de Engenharia Química. Instituto Superior Politécnico “José Antonio Echevarría”. Havana, Cuba, 2012.

Resumos publicados em anais de congressos:

- Bermúdez, Y. H. Pucinelli, S. Santilli, C. Ureasil-POE/montmorillonite nanocomposite as dye adsorbent. 5th International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials. 2017, Portugal.
- Bermúdez, Y. H. Truffault L. Pucinelli, S. Santilli, C. Preparação e caracterização dos híbridos tri-Ureasil e ureasil, estudo da capacidade de adsorção de corantes. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Natal, 2016.

- Bermúdez, Y. H. Pucinelli, S. Santilli, C. Síntese e capacidade de adsorção de corantes em híbridos ureasil-poliéter. Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. CBECiMat, 2014, Cuiabá.
- Bermúdez, Y. H. Zedeno, L. F. C. Estudo dos resíduos sólidos, líquidos e gasosos gerados pelo processo de produção da Eritropoetina no CIM. XXXIII Convenção panamericana de engenharia UPADI 2012, Havana, Cuba.
- Bermúdez, Y. H. Metodologia empresarial para incrementar inovação ambiental do setor biotecnológico mediante ferramentas de produção mais limpas. XIV Congresso Latino. Ibero-americano de Gestão Tecnológica (Altec), 2011.
- Alvarado, R. V. Bermúdez, Y. H. . Franco, M. R. Sanchez, L. B. Estudo de sustentabilidade do ambiente de risco laboral. XIX Fórum de ciência técnica do Centro de Imunologia Molecular, 2010, Havana.
- Bermúdez, Y. H.. Zedeno, L. F. C. Tratamento de resíduos sólidos do processo de produção de hr₃ no CIM. Simposio Universitario Iberoamericano sobre Medio Ambiente (SUIMA), 2010.
- Bermúdez, Y. H.. Ruiz, Y. R. Mantilla, L. L. Validação da qualificação do desempenho da água para injeção e água purificada. XVI Fórum de Ciência e técnica do Centro de Imunologia Molecular, 2007, Havana.

Orientações:

- F Sánchez L. Lodrá. Trabalho de conclusão de curso. “Aplicação das regulações vigentes ao processo de liberação de reagentes químicos”. Instituto Politécnico de Química “Mártires de Girón”. 2008. Havana, Cuba.
- J. Miranda Izquierdo. Trabalho de conclusão de curso “Caracterização dos resíduos líquidos na produção da vacina hr₃”. Instituto Superior Politécnico “José Antonio Echeverría”. Faculdade de Engenharia Química. 2009. Havana, Cuba.

Artigo completo publicado em periódico:

- Bermúdez, Y. H. Produção ambientalmente amigável na indústria. Journal of Technology Management & Innovation, v. 8, p. 298-309, 2013.

Artigo submetido em periódico:

- Bermúdez, Y. H. Truffault L. Pucinelli, S. SANTILLI, C. Ureasilpoly(oxyethylene)/montmorillonite nanocomposite as potential adsorbent of cationic dye for water treatment. Applied Clay Science. (julho, 2017)

“Ser culto es el único modo de
ser libre”

José Martí

Dedico este trabalho a minha mãe
Mayra, e aos meus avos, Raúl,
Candida Rosa e Ortelio

AGRADECIMENTOS

A Deus por permitir-me fazer este trabalho durante estes 4 anos.

A minha mãe e aos meus avós (Ortelio, Candida Rosa e Raúl) por sempre me apoiar e ajudar nos caminhos que eu escolhi.

A meu namorado Haroldo por todo o apoio e paciência oferecido.

Ao meu orientador Prof. Dr. Celso Valentim Santilli e à Profa. Dr. Sandra Helena Pulcinelli por oferecer-me a possibilidade de poder fazer o doutorado na UNESP-Araraquara, além disso, ter a oportunidade de aprender com eles durante todo este tempo.

Agradeço a todos meus colegas e amigos do Grupo de Físico-Química de Materiais que me ajudaram tanto profissionalmente como pessoalmente; em especial a Bianca, Laurianne, Rodrigo, Rodolfo, Álvaro, Gustavo, Marina, Danubia, Rosembergue, Favio, Mayte e Marinalva.

Aos meus amigos em especial a Michael e Daylin.

A todos da comunidade do IQ pela colaboração, em especial ao Rafael por ajudar-me a usar a câmara incubadora para os estudos cinéticos.

AAUIP pelo apoio financeiro.

RESUMO

Os materiais híbridos da família ureasil-polióxido de etileno (U-POE) são eficientes adsorventes de corantes aniônicos e praticamente não adsorvem corantes catiônicos tais como o azul de metileno (AM), enquanto a argila montmorilonita (MMT) é um eficiente adsorvente de corantes catiônicos. Esta tese tem como objetivo demonstrar a viabilidade de ampliar a capacidade adsorvente desses materiais a partir da incorporação da argila (MMT) no híbrido U-POE de massa molecular 1900 g mol^{-1} . Como resultado das reações de hidrólise e policondensação envolvidas no processo sol-gel, foi obtido o nanocompósito ureasil-polióxido de etileno/montmorilonita (U-POE/MMT). Os materiais antes e depois da adsorção foram caracterizados por Espectroscopia vibracional no Infravermelho (FTIR), Difração de Raios X (DRX), Espectrofotometria Ultravioleta-Visível (UV-vis), Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Análise Termogravimétrica (TG) e Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo (SAXS). A intercalação do U-POE entre as plaquetas da argila do nanocompósito foi evidenciada a partir das mudanças da posição do pico (001) nos difratogramas de raios X e confirmada pelas técnicas de SAXS e MEV. Os espectros de FTIR indicaram a existência de interações entre as moléculas do corante e as camadas da argila. As medidas de SAXS durante a adsorção de AM pelo U-POE/MMT mostraram uma diminuição da área e um aumento da largura a meia altura do pico 001 da MMT, indicando que a absorção de água causou uma redução do tamanho dos cristalitos da MMT. Além disso, foi evidenciado por SAXS o comportamento reversível da nanoestrutura do híbrido U-POE, expansão durante o intumescimento em água e retração durante a secagem sob fluxo de N_2 . A partir das análises quantitativas dos espectros no UV-vis foi possível acompanhar a cinética da adsorção de AM. As curvas cinéticas seguiram o modelo de pseudo-primeira ordem e a capacidade de adsorção no equilíbrio seguiu o modelo de Langmuir. Os parâmetros termodinâmicos mostraram que o processo de adsorção é espontâneo e endotérmico. Portanto, os nanocompósitos apresentaram várias propriedades que demonstram o seu potencial como adsorvente de corantes em águas residuais.

Palavras-chave: Ureasil-polióxido de etileno. Montmorilonita. Nanocompósito. Corante. Adsorção. Descontaminação das águas.

ABSTRACT

Polyethylene oxide (PEO)-siloxane hybrid materials are efficient to adsorb anionic dyes from water solution, but it does not have the capacity to remove cationic dyes. By contrast, montmorillonite (MMT) clay is efficient to adsorb cationic dyes as methylene blue (MB). With the objective to extend the POE-siloxane hybrid adsorption properties, MMT was incorporated into the hybrid matrix to design a novel hybrid-MMT nanocomposite. The hybrid-MMT nanocomposite was obtained by the sol-gel process. The structural characteristic of the nanocomposite was studied by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (XRD), Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR), UV-vis Spectroscopy, Thermogravimetric Analysis (TG) and Small Angle X-ray Scattering (SAXS). XRD results evidenced the intercalation of the U-POE in the galleries of the silicate layers. FTIR results indicated strong interactions between MB dye and the layers of clay silicates. The time resolved SAXS during the MB adsorption showed a decrease of the MMT peak area and an increase of its half-width, indicating that the water uptake during dye adsorption caused a reduction of the MMT crystallite size. The reversible behavior of the U-POE hybrid nanostructure during the swellings -shrinkage in water and N₂ flow was observed. UV-vis adsorption experiments showed that the kinetics of AM adsorption follows a pseudo-first-order reaction rate and steady state equilibrium adsorption capacity follows the Langmuir model. The thermodynamic parameters showed that the adsorption process is spontaneous and endothermic. The results obtained attested that the nanocomposites are potentially applicable as adsorbents of dyes from contaminated waters.

Keywords: Polyethylene oxide-siloxane. Montmorillonite. Nanocomposite. Dye. Adsorption. Water decontamination.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Foto da contaminação por corantes do rio das Perólas.....	21
Figura 2 - Fórmula estrutural do corante AM.	23
Figura 3 - Esquema das etapas da cinética de adsorção.....	28
Figura 4 - Diferentes formas de isotermas de adsorção.	30
Figura 5 - Número de publicações contendo as palavras “adsorbent materials”.....	33
Figura 6 - Custo de alguns materiais adsorventes utilizados na indústria.	33
Figura 7- Estrutura idealizada da argila montmorilonita.....	38
Figura 8 - Representação da estrutura para um híbrido da família ureasil-polióxido de etileno.....	39
Figura 9 - Esquema representativo das classes: I (a) e II (b) dos materiais híbridos.	40
Figura 10 - Esquema de estruturas dos nanocompósitos polímero-argila.....	42
Figura 11 - Representação esquemática de rede formada via reação de policondensação.	44
Figura 12 Representação esquemática da síntese do precursor híbrido e a reação de policondensação para a formação do híbrido U-POE.	46
Figura 13 - Representação esquemática das principais reações de policondensação para a obtenção do nanocompósito U-POE/MMT.....	47
Figura 14 - Foto do sistema de monitoramento em tempo real para avaliar a nanoestrutura das matrizes estudadas durante os ensaios de intumescimento feitos in situ com a técnica de SAXS.....	49
Figura 15 - Porta amostra utilizado nas medidas de SAXS.	50
Figura 16 - Espécies de grupos siloxano segundo a notação convencional (R=OH ou R=OCH ₂ CH ₃).....	51
Figura 17 - Espectro na região UV-vis para corante AM em água deionizada (5 mg L ⁻¹).	54
Figura 18 - Curva de calibração da dependência da absorbância medida em 665 nm em função da concentração nominal do corante AM em água deionizada.	54
Figura 19 - Aspecto físico do híbrido U-POE e do nanocompósito U-POE/MMT.....	57
Figura 20 - Imagens de MEV da MMT e do material híbrido U-POE.....	59
Figura 21 - Difractogramas de raios X da argila MMT, do híbrido e U-POE, e dos nanocompósitos U-POE/MMT e U-POE/MMT:AM após adsorção em soluções com 4 e 10 mg L ⁻¹ de corante.	61
Figura 22 -. Espectros de FTIR do corante AM, da argila MMT, do híbrido U-POE, e das amostras MMT:AM e U-POE/MMT:AM após a adsorção na solução com 10 mg L ⁻¹ de corante.....	63
Figura 23 - Espectros de FTIR do corante AM, da argila MMT, do híbrido U-POE, e as amostras MMT: AM e U-POE/MMT:AM após a adsorção em solução 10 mg L ⁻¹ de corante.	64
Figura 24 - Espectro de RMN-Si para o nanocompósito U-POE/MMT.	65
Figura 25 - Curvas de TG (a) e DTG (b) para MMT, AM, U-POE e o nanocompósito U-POE/MMT antes e depois da adsorção.	67
Figura 26 - Gráfico log-log com as curvas de espalhamento de raios X a baixos ângulos....	70
Figura 27 - Esquema da nanoestrutura do híbrido U-POE.....	70

Figura 28 - Evolução das curvas de SAXS para o híbrido U-POE/MMT para diferentes porcentagens da argila 1% (a), 10% (b), 20% (c) durante 1 h de imersão do corante, assim como em água deionizada (d) para a amostra U-POE/MMT 20%.	71
Figura 29 - Ilustração da subtração da contribuição de Porod na correção do perfil do pico de difração da argila e do híbrido para as amostras U-POE/MMT 1% (a), 10% (b) e 20% (c).	73
Figura 30 - Evolução das curvas de SAXS, após a subtração da contribuição de Porod, em função do tempo de imersão do U-POE/MMT em corante (a) e água (b).	74
Figura 31 - Evolução da área do pico da argila para as amostras U-POE/MMT1%: AM (preto), U-POE/MMT10%: AM (vermelho), U-POE/MMT 20%: AM (azul) e U-POE/MMT 20%:H ₂ O (verde).	76
Figura 32 - Largura à meia altura do pico da argila para as amostras U-POE/MMT1%: AM (preto), U-POE/MMT10%:AM (vermelho) U-POE/MMT 20%:AM (azul) e U-POE/MMT 20%:H ₂ O (verde).	76
Figura 33 - Evolução da inclinação da reta de Porod em função do tempo para as amostras U-POE/MMT1%:AM (preto), U-POE/MMT10%:AM (vermelho), U-POE/MMT 20%:AM (azul) e POE/MMT 20%:AM (água).	77
Figura 34 - Posição do pico da argila para as amostras U-POE/MMT1%:AM (preto)	77
Figura 35 - Tempo de evolução das curvas de SAXS para o híbrido U-POE durante 30 min de imersão em água (a) e N ₂ (b).	79
Figura 36 - Ilustração da deconvolução do pico do U-POE.	80
Figura 37 - Evolução da área relativa (a), largura à meia altura (b) e distância dos nós de siloxano (c) em função do tempo para o pico de difração do pico de correlação em função do tempo para a amostra U-POE com água.	81
Figura 38 - Evolução da área (a) e a distância de correlação (b) em função do tempo para o pico de correlação do U-POE em água e N ₂ .	82
Figura 39 - Evolução das concentrações de AM na solução a 25 °C em função do tempo durante a imersão do U-POE/MMT (a) e do híbrido U-POE (b). As imagens mostram o U-POE/MMT (a) e o U-POE (b) antes e após a imersão (direita) na solução de corante.	84
Figura 40 - Evolução do potencial Zeta da MMT em função do pH.	85
Figura 41 - Quantidades adsorvidas de corante AM pelo U-POE/MMT em função do tempo para 25 °C (a, b) e 50 °C (c, d). As linhas contínuas representam o melhor ajuste dos dados experimentais pelos modelos de (a, c) pseudo-primeira ordem e (b, d) pseudo-segundo ordem.	87
Figura 42 - Ajuste das equações das isotermas de Langmuir e Freundlich ao dados experimentais de adsorção do corante AM pelo U-POE/MMT em diferentes temperaturas.	92
Figura 43 - Variação do fator de separação (R_L) em função da concentração inicial da solução de AM para diferentes temperaturas.	93
Figura 44 - Quantidade máxima adsorvida de AM pelo U-POE/MMT em função da temperatura.	94
Figura 45 - Gráfico de Arrhenius para o processo de adsorção do corante AM pelo nanocomposito U-POE/MMT.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos corantes segundo sua fixação no tecido.....	22
Tabela 2 - Alguns materiais adsorventes e suas capacidades de adsorção de corantes. ..	34
Tabela 3 - Classe e estrutura dos principais argilo-minerais.	37
Tabela 4 - Valores da posição do pico de difração (001) e da distancia interplanar obtidos de difratogramas de raios X referentes à argila nas amostras: MMT, U-POE/MMT e U-POE/MMT:AM (4 e 10 mg L ⁻¹).	61
Tabela 5 - Áreas dos picos para o nanocompósito U-POE/MMT.	65
Tabela 6 - Valor da capacidade de adsorção de AM por diferentes argilas.....	86
Tabela 7- Parâmetros cinéticos da adsorção do AM pelo U-POE/MMT a 25 °C.	90
Tabela 8 - Parâmetros cinéticos da adsorção do AM pelo U-POE/MMT a 50 °C.....	90
Tabela 9 - Parâmetros das equações das isotermas de Langmuir e Freundlich determinados a partir dos resultados experimentais obtidos para as diferentes temperaturas estudadas.	92
Tabela 10 - Propriedades termodinâmica extensivas do equilíbrio de adsorção do corante AM pelo nanocompósito U-POE/MMT.	95

LISTA DE ABREVIATURAS

AM	Azul de metileno
MMT	Montmorilonita
U-POE	Híbrido ureasil-polióxido de etileno
POE	O,O'-bis-(2-aminopropil) polipropileno glicol-bloco-polietileno glicol-bloco-polipropileno glicol
DRX	Difração de raios X
FTIR	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier
RMN	Espectrometria de ressonância magnética nuclear
SAXS	Espalhamento de raios X a baixo ângulo
UV-vis	Espectrofotometria ultravioleta–visível
IsoTrEOS	3-(isocianatopropil)-triethoxissilano
C _d	Grau de policondensação
I(q)	Intensidade do espalhamento em função do módulo do vetor de espalhamento
LNLS	Laboratório nacional de luz síncrotron
TG	Análise termogravimétrica
THF	Tetrahidrofurano
U-POE/MMT	Nanocompósito ureasil- polióxido de etileno/montmorilonita
CS	Quitosana
HOI	Materiais híbridos orgânicos-inorgânicos
GPMS	3-glicidoxipropil-trimetoxi-silano
U-POE 500	Híbrido ureasil-polióxido de etileno (massa molecular 500 g mol ⁻¹)
POE500-GPMS	Híbrido 3-glicidoxipropil-trimetoxi-silano e polióxido de etileno (massa molecular 500 g mol ⁻¹)
PPO 400-GPMS	Híbrido 3-glicidoxipropil-trimetoxi-silano e polióxido de propileno (massa molecular 400 g mol ⁻¹)

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	16
INTRODUÇÃO GERAL E OBJETIVOS	16
CAPÍTULO 2	19
CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 Introdução do capítulo	20
2.2 Contaminação de efluentes	20
2.3 Corantes	22
2.4 Alguns processos de purificação de águas residuais	23
2.4.1 Processos físicos	24
2.4.1.1 <u>Sedimentação</u>	24
2.4.1.1 <u>Filtração</u>	24
2.4.2 Tratamentos biológicos	24
2.4.3 Tratamentos físico- químico	25
2.4.3.1 <u>Coagulação -floculação</u>	25
2.4.3.2 <u>Metodos Eletroquímicos</u>	26
2.4.3.3 <u>Adsorção</u>	27
2.4.3.3.1 <i>Modelos cinético de adsorção</i>	27
2.4.3.3.2 <i>Modelos de equilíbrio</i>	29
2.4.3.3.3 <i>Influência da temperatura no processo de adsorção</i>	31
2.5 Materiais adsorventes	32
2.5.1 Carvão ativado	34
2.5.2 Biopolímeros	35
2.5.3 Argilas	36
2.5.4 Híbridos siloxano poliéter	39
2.5.4.1 <u>Nanocompósitos HOI/argilas</u>	41
2.6 Processo sol-gel	43
CAPÍTULO 3	45
EXPERIMENTAL	45
3.1 Materiais	46
3.2 Síntese do precursor híbrido U-POE	46
3.3 Síntese dos nanocompósitos híbridos U-POE/MMT	47

3.4 Caracterização dos híbridos	48
3.4.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)	48
3.4.2 Difração de raios-X (DRX)	48
3.4.3 Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS)	48
3.4.4 Ressonância magnética nuclear de silício (^{29}Si RMN/MAS)	50
3.4.5 Termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA)	51
3.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	51
3.4.7 Potencial Zeta	52
3.4.8 Análise quantitativa do corante por espectroscopia de UV-Vis	52
2.4.8.1 <u>Estudo de adsorção</u>	52
2.4.8.2 <u>Estudo de dessorção</u>	55
CAPÍTULO 4	56
RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
4.1 Introdução do capítulo	57
4.2 Características dos híbridos e dos nanocompósitos	57
4.2.1 Aspectos macroscópicos e microscópicos	57
4.2.2 Características estruturais	60
4.2.3 Propriedades térmicas dos materiais	66
4.2.4 Características nanoestruturais	68
4.2.5 Evolução nanoestrutural durante a sorção	71
4.2.6 Isotermas de adsorção do corante no U-POE e U-POE/MMT	83
4.2.7 Cinética de adsorção de AM pelo nanocompósito	86
4.2.8 Modelos de equilíbrio	91
4.2.9 Efeito da temperatura na adsorção do AM pelo nanocompósito	93
4.2.10 Estudos de dessorção do material	96
CAPÍTULO 5	97
CONCLUSÕES	97
REFERÊNCIAS	99

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL E OBJETIVOS

O desenvolvimento dos corantes sintéticos resultou em muitos benefícios à sociedade, permitindo o desenvolvimento de muitas indústrias como a têxtil, gráfica, automotiva, alimentícia, tintas, mas ao mesmo tempo ocasionou diversos problemas ambientais como a contaminação de efluentes e a poluição do ar. Após o uso os corantes retornam para a natureza como contaminantes que, em sua maioria, são tóxicos e não são biodegradáveis. Nas últimas décadas, tem-se aumentado o uso de diferentes métodos de tratamento em águas residuais baseados em processos físicos, químicos, eletroquímicos, físico-químicos, biológicos, entre outros. O processo de adsorção é um dos mais estudados, usando vários materiais adsorventes como carbono ativado, celulose, argilas, quitosana, resíduos de processo produtivos como cinzas de bagaço, escória de alto-forno, entre outros. (GUPTA; SUHAS, 2009)

O híbrido ureasil-polióxido de etileno (U-POE) é um eficiente adsorvente de corantes aniônicos, como laranja II e panseu S, em solução aquosa. (MOLINA et al., 2014 a) Além disso, ao contrário dos adsorventes na forma de pó, tais como argilas, quitosana e óxidos metálicos, o U-POE é um material de fácil recuperação devido ao seu estado físico semelhante a uma borracha, flexível e insolúvel em água. Entretanto, este material não apresenta a capacidade de remover corantes catiônicos como o azul de metileno (AM). Por outro lado, a argila montmorilonita (MMT) é eficiente na adsorção corantes catiônicos como: AM, cristal violeta, violeta de metila, azul básico, entre outros. Desta forma, as propriedades combinadas do híbrido U-POE e a argila no nanocompósito U-POE/MMT podem dar origem a um material muito interessante para o tratamento de efluentes. Esta é hipótese que se pretende demonstrar nesta tese.

Assim sendo, o objetivo geral desta tese foi sintetizar e caracterizar os híbridos U-POE e os nanocompósitos U-POE/MMT, visando a aplicação como adsorventes de corantes catiônicos. Os objetivos específicos foram:

- Sintetizar o híbrido U-POE e o nanocompósito U-POE/MMT via processo sol-gel e proceder a sua caracterização físico-química e estrutural.
- Identificar o tipo de estrutura (intercalada ou esfoliada) da argila MMT incorporada na matriz híbrida U-POE/MMT.

- Avaliar a eficiência dos híbridos e dos nanocompósitos U-POE, U-POE/MMT na adsorção do corante catiônico AM em função do tempo, temperatura e concentração do corante.
- Analisar o mecanismo de adsorção do corante AM pelos híbridos e nanocompósitos U-POE, U-POE/MMT.
- Estudar a evolução da nanoestrutura do nanocompósito U-POE/MMT durante a adsorção da água e do corante.
- Analisar a evolução da nanoestrutura do híbrido U-POE durante o intumescimento em água e encolhimento durante a secagem.

Neste trabalho a argila foi misturada em uma solução de etanol com o precursor híbrido usando agitação magnética durante 4 horas. O precursor híbrido foi então hidrolisado por adição de água acidificada. Os materiais foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), potencial zeta (ζ), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), análise termogravimétrica (TG), difração de raios X (DRX). Além disso, estudos *in situ* foram realizados utilizando o espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) e espectroscopia ultravioleta-visível (UV-vis) para avaliar o comportamento dos materiais durante a adsorção de água e corante. O capítulo 3 descreve detalhadamente toda metodologia realizada neste trabalho. Posteriormente, o capítulo 4 apresenta os resultados da estrutura do U-PEO, MMT e do nanocompósito U-POE/MMT antes e depois da adsorção do corante AM bem como o desempenho deste material como adsorvente.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Os resultados demonstram a viabilidade de sintetizar facilmente o nanocompósito U-POE/MMT pelo método sol-gel. Foi evidenciado por SAXS e DRX que o nanocompósito tem uma estrutura característica da intercalação do híbrido nas galerias da argila MMT.

O estudo de comportamento térmico para os nanocompósitos antes de depois da adsorção do corante, evidenciou que o AM esta dentro das galerias da argila.

As análises nanoestruturais demonstraram que o processo de intumescimento do híbrido U-POE em água é reversível.

O híbrido U-POE/MMT mostrou-se eficiente na remoção do corante catiônico AM, permitindo remover mais de 95%. A isoterma de adsorção obedece o modelo de Langmuir, demonstrando que o corante sofre uma adsorção química em monocamadas.

De acordo com os parâmetros termodinâmicos obtidos, notou-se pouca variação da quantidade de corante adsorvida em função da temperatura, constatando que o processo de adsorção pode ser realizado a temperatura de 25°C.

Foi demonstrado que a inclusão da argila melhorou as propriedades de adsorção do novo material híbrido compósito, permitindo que este seja capaz de adsorver corantes catiônicos. Desta forma, este material pode ser de interesse para o tratamento de águas residuais em diversas indústrias como: têxtil, gráfica, automotiva, alimentícia, tintas etc.

REFERÊNCIAS

AÇIŞLI, Ö.; KARACA, S.; GÜRSES, A. Investigation of the alkyl chain lengths of surfactants on their adsorption by montmorillonite (Mt) from aqueous solutions. **Applied Clay Science**, v. 142, p. 90-99, 2017.

AHMARUZZAMAN, M. A review on the utilization of fly ash. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 3, p. 327-363, 2010.

ALADAĞ, E. et al. Adsorption of methyl violet dye, a textile industry effluent onto montmorillonite—batch study. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 35, n. 12, p. 1737-1744, 2014.

ALEXANDRE, M.; DUBIOS, P. Polymer-layered silicate-nanocomposites: preparation, properties, and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering**, v. 28, p. 1-36, 2000.

ALLÈGRE, C. et al. Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. **Journal of Membrane Science**, v. 269, p. 15-34, 2006.

ALMEIDA, C. A. P. et al. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 332, n. 1, p. 46-53, 2009.

ARAB, P. B.; ARAÚJO, T. P.; PEJON, O. J. Identification of clay minerals in mixtures subjected to differential thermal and thermogravimetry analyses and methylene blue adsorption tests. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 133-140, 2015.

AUTA, M.; HAMEED, B. H. Acid modified local clay beads as effective low-cost adsorbent for dynamic adsorption of methylene blue. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 4, p. 1153-1161, 2013.

AUTA, M.; HAMEED, B. H. Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue. **Chemical Engineering Journal**, v. 198/199, p. 219-227, 2012.

BEKIARI, V.; LIANOS, P. Ureasil gels as a highly efficient adsorbent for water purification. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 17, p. 4142-4146, 2006.

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

BHATNAGAR, A.; SILLANPÄÄ, M. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment-a review. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, p. 277-296, 2010.

BRINDLEY, G. W.; BROWN, G. **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification**. London: Mineralogical Society, 1980. 495 p.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. San Diego: Academic Press, 1990. 924 p.

BULUT, Y.; KARAER, H. Adsorption of methylene blue from aqueous solution by crosslinked chitosan/bentonite composite. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 36, p. 61-67, 2015.

CARDOSO, N. F. **Adsorção de corantes têxteis utilizando biossorventes alternativos**. 2012. 120 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

CARNEIRO, P. A. et al. Assessment of water contamination caused by a mutagenic textile effluent/dyehouse effluent bearing disperse dyes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1/3, p. 694-699, 2010.

CHAKER, J. A. et al. Local and nanoscopic structure of potassium triflate-doped siloxane-polyoxyethylene ormolytes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 3457-3462, 2006.

CHAKRABORTY, U. et al. Organic-inorganic hybrid layer-by-layer electrostatic self-assembled film of cationic dye methylene blue and a clay mineral: spectroscopic and atomic force microscopic investigations. **Journal of Luminescence**, v. 187, p. 322-332, 2017.

CHANG, J. et al. Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄/activated montmorillonite nanocomposite. **Applied Clay Science**, v. 119, p. 132-140, 2016.

CHEN, Q. et al. Influence of interlayer species on the thermal characteristics of montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 135, p. 129-135, 2017.

CHERN, J. M.; WU, C. Y. Desorption of dye from activated carbon beds: effects of temperature, ph, and alcohol. **Water Research**, v. 35, n. 17, p. 4159-4165, 2001.

CHIENG, B. W.; IBRAHIM, N. A.; WAN YUNUS, W. M. Z. Effect of organo-modified montmorillonite on poly(butylene succinate)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposites. **Express Polymer Letters**, v. 4, n. 7, p. 404-414, 2010.

CHOY, K. K. H.; PORTER, J. F.; McKAY, G. Single and multicomponent equilibrium studies for the adsorption of acidic dyes on carbon from effluents. **Langmuir**, v. 20, n. 22, p. 9646-9656, 2004.

COTTET, L. et al. Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media. **Applied Clay Science**, v. 95, p. 25-31, 2014.

CRAIEVICH, A. F. Small-angle X-ray scattering by nanostructured materials. In: SAKKA, S. (Ed.). **Handbook of sol-gel science and technology**: processing, characterization and applications. Boston: Kluwer Academic, c2005. Chap. 8, p. 161-189. Characterization of sol-gel materials and products, v. 2.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1061-1085, 2006.

CURRAN, M. D.; STIEGMAN, A. E. Morphology and pore structure of silica xerogels made at low pH. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 249, p. 62-68, 1999.

DAHMOUCHE, K. et al. Investigation of new ion conducting ormolytes silica-polypropyleneglycol. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 13, p. 909-913, 1998.

DAHMOUCHE, K. et al. Small-angle X-ray scattering study of sol-gel-derived siloxane-PEG and siloxane-PPG hybrid materials. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 4937-4942, 1999.

DOTTO, G. L.; PINTO, L. A. A. Adsorption of food dyes onto chitosan: optimization process and kinetic. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 231-238, 2011.

ELSHARBINY, A. S.; EL-HEFNAWY, M. E.; GEMEAY, A. H. Linker impact on the adsorption capacity of polyaspartate/montmorillonite composites towards methyl blue removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 315, p. 142-151, 2017.

FEDDAL, I. et al. Adsorption capacity of methylene blue, an organic pollutant, by montmorillonite clay. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, p. 2654-2661, 2013.

FENG, M. et al. Mildly alkaline preparation and methylene blue adsorption capacity of hierarchical flower-like sodium titanate. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, n. 23, p. 12654-12662, 2013.

FIL, B. A.; ÖZMETIN, C.; KORKMAZ, M. Cationic dye (methylene blue) removal from aqueous solution by montmorillonite. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 33, n. 10, p. 3184-3190, 2012.

FREUNDLICH, H. M. F. Over the adsorption in solution. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 57, p. 385-471, 1906.

FU, J. et al. Persistent organic pollutants in environment of the Pearl River Delta, China: an overview. **Chemosphere**, v. 52, p. 1411-1422, 2003.

GHAFAARI, S. et al. Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation–flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, n. 2/3, p. 650-656, 2009.

GHORAI, S. et al. Enhanced removal of methylene blue and methyl violet dyes from aqueous solution using a nanocomposite of hydrolyzed polyacrylamide grafted xanthan gum and incorporated nanosilica. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, p. 4766-4777, 2014.

GHOSH, D.; BHATTACHARYYA, K. G. Adsorption of methylene blue on kaolinite. **Applied Clay Science**, v. 20, n. 6, p. 295-300, 2002.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, surface area and porosity**. London: Academic Press, 1982. 303 p.

GUANGDONG. **China Colletion**. Disponível em: <<http://www.china-art-collection.com/en/discover-asia/geography/guangdong.htm>>. Acesso em: 4 aug. 2017.

GUIBAL, E.; TOURAUD, E.; ROUSSY, J. Chitosan interactions with metal ions and dyes: dissolved-state vs. solid-state application. **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, v. 21, p. 913-920, 2005.

GÜNAY, A.; ARSLANKAYA, E.; TOSUN, I. Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 362-371, 2007.

GUNAY, A. et al. Investigation of equilibrium, kinetic, thermodynamic and mechanism of Basic Blue 16 adsorption by montmorillonitic clay. **Adsorption**, v. 19, p. 757-768, 2013.

GUPTA, V. K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - a review. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 2313-2342, 2009.

GURSES, A. et al. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. **Journal of Hazardous Materials**, v. 131, n. 1/3, p. 217-228, 2006.

GUSMÃO, K. A. G. et al. Adsorption studies of methylene blue and gentian violet on sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD) in aqueous solutions: kinetic and equilibrium aspects. **Journal of Environmental Management**, v. 118, p. 135-143, 2013.

HAJJAJI, M.; ALAMI, A.; EL BOUADILI, A. Removal of methylene blue from aqueous solution by fibrous clay minerals. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 135, p. 188-192, 2006.

HE, H. et al. Grafting of swelling clay materials with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 288, p. 171-176, 2005.

HE, X. et al. Adsorption and desorption of methylene blue on porous carbon monoliths and nanocrystalline cellulose. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 5, p. 8796-8804, 2013.

HEGYESI, N.; VAD, R. T.; PUKÁNSZKY, B. Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: the role of structure, pH and layer charge. **Applied Clay Science**, v. 146, p. 50-55, 2017.

HIKOSAKA, M. Y. et al. Montmorillonite (MMT) effect on the structure of poly(oxyethylene) (PEO)-MMT nanocomposites and silica-PEO-MMT hybrid materials. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 3705-3710, 2006.

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

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, v. 70, n. 2, p. 115-124, 1998.

HONG, S. et al. Adsorption thermodynamics of methylene blue onto bentonite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 167, n. 1/3, p. 630-633, 2009.

HOSSEINZADEH, H.; ZOROUFI, S.; MAHDAVINIA, G. R. Study on adsorption of cationic dye on novel kappa-carrageenan/poly(vinyl alcohol)/montmorillonite nanocomposite hydrogels. **Polymer Bulletin**, v. 72, n. 6, p. 1339-1363, 2015.

HUSKIĆ, M.; ŽIGON, M.; IVANKOVIĆ, M. Comparison of the properties of clay polymer nanocomposites prepared by montmorillonite modified by silane and by quaternary ammonium salts. **Applied Clay Science**, v. 85, p. 109-115, 2013.

IONASHIRO, M.; CAIRES, F. J.; GOMES, D. J. C. **Giolito**: fundamentos da termogravimetria e análise térmica diferencial/calorimetria exploratória diferencial. 2. ed. São Paulo: Giz, 2004. 192 p.

JAIN, R.; SIKARWAR, S. Adsorptive and desorption studies on toxic dye erioglaucine over deoiled mustard. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 31, p. 883-893, 2010.

JESUS, C. R. N. **Matrizes híbridas siloxano-poliéter incorporadas com argila montmorilonita para liberação controlada de fármaco**. 2014. 143 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2014.

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

JING, G. et al. Recent progress on study of hybrid hydrogels for water treatment. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 416, p. 86-94, 2013.

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

JUDEINSTEIN, P.; SANCHEZ, C. Hybrid organic/inorganic materials: a land of multidisciplinary. **Journal of Materials Chemistry**, v. 6, n. 4, p. 511-525, 1996.

KARIMINEZHAD, H.; HABIBI, M.; MIRZABABAYI, N. Nanosized ZSM-5 will improve photodynamic therapy using methylene blue. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 148, p. 107-112, 2015.

KÖRBAHTI, B. K. Response surface optimization of electrochemical treatment of textile dye wastewater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 145, n.1/2, p. 277-286, 2007.

LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. **American Chemical Society**, n. 6, p. 1145-1156, 1916.

LE CHATELIER, H.; BOUDOUARD, O. Limits of flammability of gaseous mixtures, **Bulletin de la Société Chimique de France**, v. 19, p. 483-488, 1898.

LIAO, C. Y.; CHIOU, J. Y.; LIN, J. J. Temperature-dependent oil absorption of poly(oxypropylene)amine-intercalated clays for environmental remediation. **RSC Advances**, v. 5, p. 100702-100708, 2015.

LIU, L. et al. Simultaneous removal of cationic and anionic dyes from environmental water using montmorillonite-pillared graphene oxide. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 60, p. 1270-1278, 2015.

LUTIC, D. et al. Photocatalytic treatment of rhodamine 6G in wastewater using photoactive ZnO. **International Journal of Photoenergy**, 2012. doi:10.1155/2012/475131.

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. **Vibrational Spectroscopy**, v. 31, n. 1, p. 1-10, 2003.

MALL, I. D. et al. Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 264, n. 1/3, p. 17-28, 2005.

MALL, I. D. et al. Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses. **Chemosphere**, v. 61, n. 4, p. 492-501, 2005.

MALLAMPATI, R. et al. Fruit peels as efficient renewable adsorbents for removal of dissolved heavy metals and dyes from water. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 3, p. 1117-1124, 2015.

MARTÍNEZ-HUITLE, C. A.; BRILLAS, E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 87, n. 3/4, p. 105-145, 2009.

MATEOS, M. M. **Estudio de materiales adsorbentes para el tratamiento de aguas contaminadas con colorantes 2012**. 312 f. Tesis (Doctoral en Ingeniería Química) - Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid, Madrid, 2012.

MATILAINEN, A.; VEPSÄLÄINEN, M.; SILLANPÄÄ, M. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 159, n. 2, p. 189-197, 2010.

MCCABE, W.L.; SMITH, J. C.; HARRIOT, P. **Unit operations of chemical engineering**. 5th ed. New York: McGraw-Hill, c1993. 1130 p.

MESHKO, V. et al. Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite. **Water Research**, v. 35, n. 14, p. 3357-3366, 2001.

MOHAMMED, M. A.; SHITU, A.; IBRAHIM, A. Removal of methylene blue using low cost adsorbent: a review. **Research Journal of Chemical Sciences**, v. 4, n. 1, p. 91-102, 2014.

MOHAN, S. V.; RAO, N. C.; KARTHIKEYAN, J. Adsorptive removal of direct azo dye from aqueous phase onto coal based sorbents: a kinetic and mechanistic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 90, n. 2, p. 189-204, 2002.

MOLINA, E. F. et al. Controlled cisplatin delivery from ureasil-PEO1900 hybrid matrix. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, p. 3461-3466, 2010.

MOLINA, E. F. et al. Tri-ureasil gel as a multifunctional organic–inorganic hybrid matrix. **Polymer Chemistry**, v. 4, p. 1575-1582, 2013.

MOLINA, E. F. et al. Ureasil-poly(ethylene oxide) hybrid matrix for selective adsorption and separation of dyes from water. **Langmuir**, v. 30, p. 3857-3868, 2014.

MOLINA, E. F. et al. Ureasil-polyether hybrid blend with tuneable hydrophilic/hydrophobic features based on U-PEO1900 and U-PPO400 mixtures. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 70, p. 317-328, 2014.

MOURA, A. L. A. et al. Influence of the hydrophilic/hydrophobic nature of polyetheramines on the interaction between amine–alcohol–silicate hybrids and anionic dyes for effective water cleaning. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 16020-16032, 2015.

MUTHURAMAN, G.; TENG, T. T. Extraction of methyl red from industrial wastewater using xylene as an extractant. **Progress in Natural Science**, v. 19, n. 10, p. 1215-1220, 2009.

NAKANISHI, K. Pore structure control of silica gels based on phase separation. **Journal of Porous Materials**, v. 4, p. 67-112, 1997.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 255 p.

NING, X. A. et al. Levels, composition profiles and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sludge from ten textile dyeing plants. **Environmental Research**, v. 132, p. 112-118, 2014.

OLIVELLA, M. A. et al. A mechanistic approach to methylene blue sorption on two vegetable wastes: cork bark and grape stalks. **BioResources**, v. 7, n. 3, p. 3340-3354, 2012.

ÖZCAN, A. S.; ERDEM, B.; ÖZCAN, A. Adsorption of acid blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 280, n. 1, p. 44-54, 2004.

OZDEMIR, O. et al. Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mezoporous minerals. **Dyes and Pigments**, v. 62, n. 1, p. 49-60, 2004.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, v. 54, p. 213-226, 2008.

PAVIA, D. L. et al. **Introdução á espectroscopia**. 4. ed. São Paulo, 2010. 700 p.

PETOUKHOV, M. V.; SVERGUN, D. I. Applications of small-angle X-ray scattering to biomacromolecular solutions. **The International Journal of Biochemistry & Cell Biology**, v. 45, n. 2, p. 429-437, 2013.

RAHMI et al. Preparation of chitosan composite film reinforced with cellulose isolated from oil palm empty fruit bunch and application in cadmium ions removal from aqueous solutions. **Carbohydrate Polymers**, v. 170, p. 226-233, 2017.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1539-1641, 2003.

REDDY, P. M. K.; VERMA, P.; SUBRAHMANYAM, C. Bio-waste derived adsorbent material for methylene blue adsorption. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 500-508, 2016.

RÊGO, T. V. et al. Statistical optimization, interaction analysis and desorption studies for the azo dyes adsorption onto chitosan films. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 411, p. 27-33, 2013.

REISFELD, R. Fluorescent dyes in sol-gel glasses. **Journal of Fluorescence**, v. 12, p. 317-325, 2002.

REKONDO, A.; FERNANDEZ-BERRIDI, M. J.; IRUSTA, L. Photooxidation and stabilization of silanised poly (ether-urethane) hybrid systems. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 12, p. 2173-2180, 2007.

RODRÍGUEZ, A. et al. Removal of dyes from wastewaters by adsorption on sepiolite and pansil. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 7, p. 3207-3216, 2010.

SAHA, B. et al. Preferential and enhanced adsorption of different dyes on iron oxide nanoparticles: a comparative study. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 8024-8033, 2011.

SAHA, T. K. et al. Adsorption of methyl orange onto chitosan from aqueous solution. **Journal Water Resource and Protection**, v. 2, p. 898-906, 2010.

ŞAHİN, Ö.; KAYA, M.; SAKA, C. Plasma-surface modification on bentonite clay to improve the performance of adsorption of methylene blue. **Applied Clay Science**, v. 116/117, p. 46-53, 2015.

SANTILLI, C. V et al. Controlled drug release from ureasil - polyether hybrid materials. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 463-467, 2009.

SANTOS, A. dos. **Argilas montmorilonitas naturais e modificadas com surfactante aplicadas na adsorção do azul de metileno e p-nitrofenol em solução aquosa**. 2010. 179 f. Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) - Instituto de Química, Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2010.

SANTOS, P. de S. **Tecnologia de argila**. São Paulo: Edgard Blücher, 1975. 340 p.

SARATALE, R. G. et al. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 42, n. 1, p. 138-157, 2011.

SARMENTO, V. H. V. **Estrutura e propriedades de materiais híbridos siloxano-PMMA preparados pelo processo sol-gel**. 2005. 168 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.

SASSI, Z.; BUREAU, J. C.; BAKKALI, A. Structural characterization of the organic/inorganic networks in the hybrid material (TMOS-TMSM- MMA). **Vibrational Spectroscopy**, v. 28, p. 251-262, 2002.

SHEN, W. et al. Grafting of montmorillonite with different functional silanes via two different reaction systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 313, p. 268-273, 2007.

SHIRSATH, S. R. et al. Ultrasonically prepared poly(acrylamide)-kaolin composite hydrogel for removal of crystal violet dye from wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 1152-1162, 2015.

SOUZA, S. M. A. G. U. de; FORGIARINI, E.; SOUZA, A. A. U. de. Toxicity of textile dyes and their degradation by the enzyme horseradish peroxidase (HRP). **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, n. 3, p. 1073-1078, 2007.

STRAWHECKER, K. E.; MANIAS, E. Crystallization behavior of poly(ethylene oxide) in the presence of Na⁺ montmorillonite fillers. **Chemistry of Materials**, v. 15, n. 4, p. 844-849, 2003.

SUDHA, P. N. et al. Marine carbohydrates of wastewater treatment. **Advances in Food and Nutrition Research**, v. 73, p. 103-143, 2014.

SUN, Q.; YANG, L. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. **Water Research**, v. 37, n. 7, p. 1535-1544, 2003.

TAHIR, S. S.; RAUF, N. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. **Chemosphere**, v. 63, n. 11, p. 1842-1848, 2006.

TAN, K. B. et al. Adsorption of dyes by nanomaterials: recent developments and adsorption mechanisms. **Separation and Purification Technology**, v. 150, p. 229-242, 2015.

VAKILI, M. et al. Application of chitosan and its derivatives as adsorbents for dye removal from water and wastewater: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 113, p. 115-130, 2014.

VALIDI, M. et al. Intercalation of methylene blue into montmorillonite at different conditions: an approach for preparing clay-based nanopigments. **Ceramics - Silikaty**, v. 56, n. 2, p. 152-158, 2012.

VINUTH, M. et al. Enhanced removal of methylene blue dye in aqueous solution using eco-friendly Fe(III)–montmorillonite. **Materials Today: Proceedings**, v. 4, n. 2, p. 424-433, 2017.

WEBER, W. J.; MORRIS, J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. **Journal of Sanitary Engineering Division Proceedings**, v. 89, p. 31-60, 1963.

WEN, P. et al. Organically modified montmorillonite as a synergist for intumescent flame retardant against the flammable polypropylene. **Polymers Advanced Technologies**, v. 28, p. 679-685, 2017.

WIBULSWAS, R. Batch and fixed bed sorption of methylene blue on precursor and QACs modified montmorillonite. **Separation and Purification Technology**, v. 39, p. 3-12, 2004.

WONG, Y. C. et al. Adsorption of acid dyes on chitosan—equilibrium isotherm analyses. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 6, p. 695-704, 2004.

ZHA, C. et al. Constructing covalent interface in rubber/clay nanocomposite by combining structural modification and interlamellar silylation of montmorillonite. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 6, p. 18769-18779, 2014.

ZHANG, H. et al. Preparation of magnetic composite hollow microsphere and its adsorption capacity for basic dyes. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 16902-16910, 2013.

ZHOU, K. et al. The integrated utilization of typical clays in removal of organic dyes and polymer nanocomposites. **Journal of Cleaner Production**, v. 81, p. 281-289, 2014.

ZHOU, Q. et al. Fluoride adsorption from aqueous solution by aluminum alginate particles prepared via electrostatic spinning device. **Chemical Engineering Journal**, v. 256, p. 306-315, 2014.

ZHOU, Q. et al. One-step synthesis of amino-functionalized attapulgite clay nanoparticles adsorbent by hydrothermal carbonization of chitosan for removal of methylene blue from wastewater. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 470, p. 248-257, 2015.

ZHOU, Y. et al. Adsorption of cationic dyes on a cellulose-based multicarboxyl adsorbent. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 58, p. 413-421, 2013.

ZHU, R. et al. Montmorillonite as a multifunctional adsorbent can simultaneously remove crystal violet, cetyltrimethylammonium, and 2-naphthol from water. **Applied Clay Science**, v. 88/89, p. 33-38, 2014.