

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

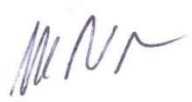
CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

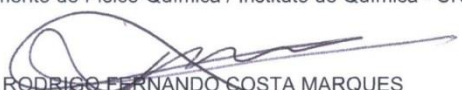
TÍTULO DA TESE: "Materiais híbridos siloxano-poliéter para adsorção de azul de metileno"

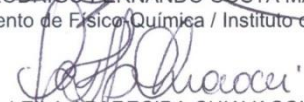
AUTORA: YANISLEIDYS HERNÁNDEZ BERMÚDEZ

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 - Difratogramas 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 2

CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Introdução do capítulo

Neste capítulo serão abordados tópicos essenciais para fundamentar os conceitos e o estado da arte relacionados ao tema da tese. Primeiramente, é apresentada uma breve introdução sobre os corantes, sua classificação e problemas ambientais que estes ocasionam. Em seguida serão descritos alguns métodos mais utilizados no tratamento de águas residuais, dando ênfase no processo de adsorção e os materiais adsorventes mais estudados na literatura. Por fim, são descritos os princípios básicos do método sol-gel de preparação do material híbrido empregado neste trabalho.

2.2 Contaminação de efluentes

O desenvolvimento da ciência e da tecnologia possibilitou à sociedade muitos benefícios e, ao mesmo tempo tem ocasionado diversos problemas ambientais como a contaminação de efluentes, a poluição do ar, as mudanças climáticas, entre outros. Além disso, a disponibilidade de água doce no planeta está diminuindo devido ao elevado consumo na agricultura (70%), nas indústrias (22%) e no uso doméstico (8%). (BHATNAGAR; SILLANPÄÄ, 2010) Essas águas retornam para a natureza após o uso com diferentes contaminantes como: metais pesados e corantes, os quais são tóxicos e a maioria não biodegradáveis. (GUPTA; SUHAS, 2009)

Os corantes são muito utilizados em várias indústrias, como têxteis, couro, plástico, papel e cosméticos, para colorir seus produtos finais. Na atualidade são conhecidos ao menos 100.000 tipos de corantes, (SOUZA; FORGIARINI; SOUZA; 2007) estima-se que são produzidos 1,6 milhões de toneladas por ano, entre os quais 10-15% vão para as águas residuais (TAN et al., 2015) causando mudanças visíveis na cor a partir de 1 mg L^{-1} . A indústria têxtil é uma das que mais gera efluentes de corantes nas águas residuais ($10\text{-}200 \text{ mg L}^{-1}$), pois entre um 2-50% da quantidade de corante pode permanecer no banho de tingimento. (CARDOSO, 2012; SAHA et al., 2011) Segundo a ETAD (Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry) mais de 90% dos 4000 corantes analisados, os que apresentam maior toxicidade são os corantes do tipo diazo e os básicos. (MATEOS et al., 2012)

O delta do Rio das Pérolas é um exemplo de contaminação de poluentes orgânicos entre eles os corantes (Figura 1), localizado no sul da China, cobrindo uma área de 8000 km², tornou-se uma das maiores regiões em desenvolvimento do país nas últimas décadas. O Delta do Rio das Pérolas é o centro de grande parte da indústria manufatureira e a capital mundial do *jeans*. Estas indústrias geram um lodo de tingimento têxtil que causam sérios problemas de poluição, afetando a qualidade do ar e da água. (FU et al., 2003; NING et al., 2014) Os corantes impedem a penetração da luz solar reduzindo a fotossíntese da flora aquática, diminuindo a quantidade de oxigênio dissolvido nas águas dos rios, causando a destruição da fauna aquática (CARNEIRO et al., 2010; CRINI, 2006) (DOTTO; PINTO, 2011; MALLAMPATI et al., 2015; MUTHURAMAN; TENG, 2009)

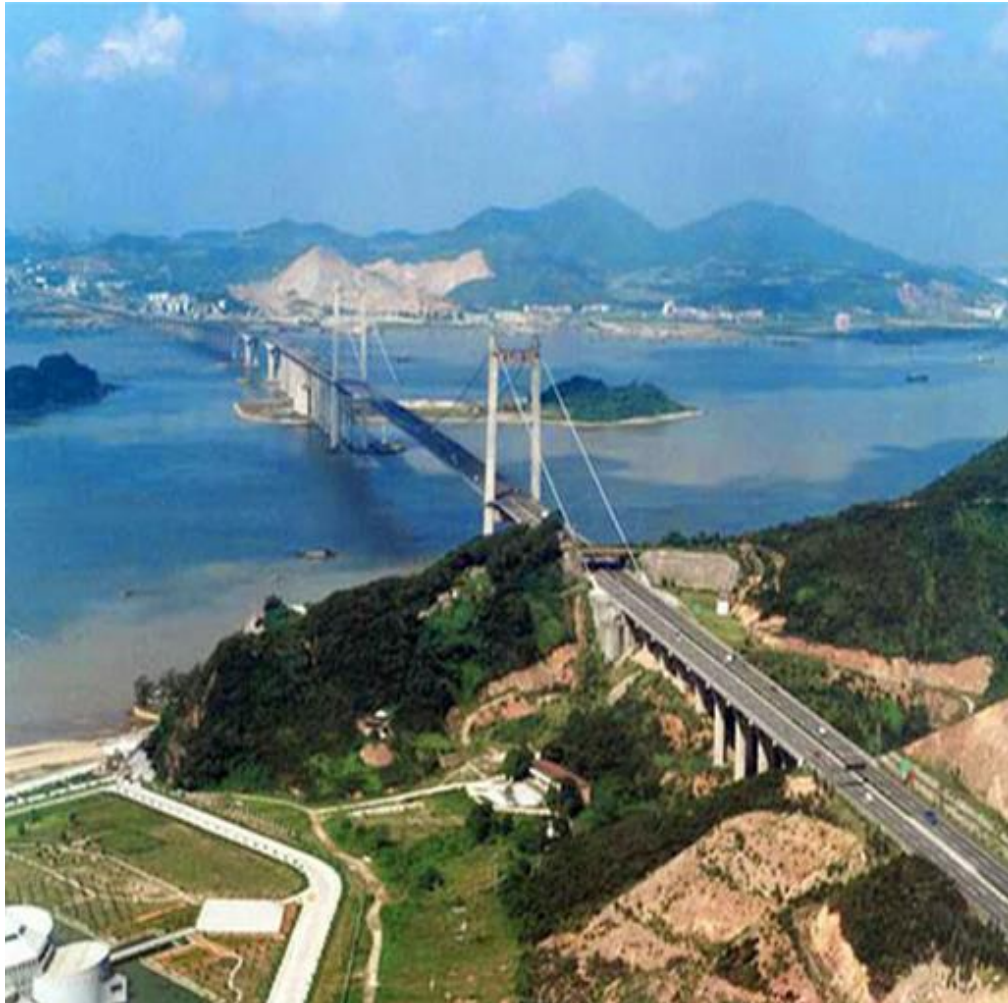


Figura 1 - Foto da contaminação por corantes do rio das Perólas.
Fonte: Guangdong (2017)

2.3 Corantes

Corantes são utilizados pelo homem desde a antiguidade. Há mais de milhares anos, ou até mesmo muito antes disso, desenhos rupestres em cavernas, pinturas em cerâmicas e o tingimento de tecidos já eram feitos a partir de substâncias, extraídas de plantas e animais, capazes de conferir cor aos objetos. (GUPTA; SUHAS, 2009) Existem fundamentalmente dois tipos de classificação de corantes segundo o modo de fixação nas fibras dos tecidos: iônicos (catiônico, ácido, direto e reativo) e não iônicos (cuba e disperso). Alguns deles são descritos na Tabela 1. (GUPTA; SUHAS, 2009; TAN et al., 2015) Na indústria são manipulados pelo homem grandes volumes de corantes gerando uma nuvem de pó, que por excessiva exposição pode causar vários riscos como: irritação da pele, problemas respiratórios e até câncer. (TAN et al., 2015)

Tabela 1 - Classificação dos corantes segundo sua fixação no tecido.

Corantes	Propriedades	Aplicações	Toxicidade
Catiônico	Apresenta grupos aminas. Libera cátions coloridos em solução.	Papel, nilon, poliéster, antissépticos.	Cancerígeno
Ácido	Portador de um a três grupos sulfônicos. O principal grupo é o azo.	Nilon, lã, seda, papel, couro.	Cancerígeno
Reativo	Contem um grupo eletrofílico. Ligação covalente. Tingimento mais brilhante.	Algodão, matérias celulósicas, lã, nilon.	Asma, conjuntivite
Direto	Compostos poli-azo. Solúveis em água.	Algodão, celulose, couro, nilon.	Câncer de bexiga
Cuba	Classe de corantes baseada nos índigos, tioindigóides e antraquinóides Reduzidos com ditionito, em solução alcalina formando um composto solúvel.	Fibras celulósicas.	-
Disperso	São insolúveis em água. Aplicados nas fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas entre 1 a 4 µm).	Poliéster, nilon, celulosa, fibras acrílicas.	Cancerígeno

Fonte: Gupta e Suhas (2009) e Tan et al. (2015)

O corante catiônico (Figura 2) heterocíclico azul de metileno (AM) (REDDY; VERMA; SUBRAHMANYAM, 2016) com uma estrutura de tiazina (VINUTH et al., 2017) foi estudado neste trabalho. A molécula planar tem uma forma retangular com aproximadamente $1,7 \text{ nm} \times 0,76 \text{ nm}$, uma espessura de $0,325 \text{ nm}$ e uma área de $1,30 \text{ nm}^2$. (HEGYESI; VAD; PUKÁNSZKY, 2017) Tem sido utilizado para tratamento da malária, em células solares, no tingimento celular, para tingir algodão, madeira, lã, seda e couro, entre outras aplicações. (ELSHERBINY; EL-HEFNAWY; GEMEAY, 2017; VINUTH et al., 2017) O AM é um exemplo típico de corante tóxico industrialmente relevante com conhecidos efeitos nocivos aos seres humanos. (GHORAI et al., 2014) Provoca sensação de queimação nos olhos e eventualmente resulta em danos permanentes. A ingestão também produz uma sensação de queimação e pode causar náuseas, vômitos, transpiração profunda, confusão mental e níveis elevados de meta hemoglobina no sangue, enquanto a inalação causa uma respiração irregular e rápida após um curto período de tempo. (GUSMÃO et al., 2013; HE et al., 2013) Seus produtos de degradação como toluidina, benzidina e outros compostos aromáticos induzem várias alterações químicas e biológicas no corpo; podendo causar câncer e mutações. Portanto, é importante remover o AM das águas residuais. (REDDY; VERMA; SUBRAHMANYAM, 2016)

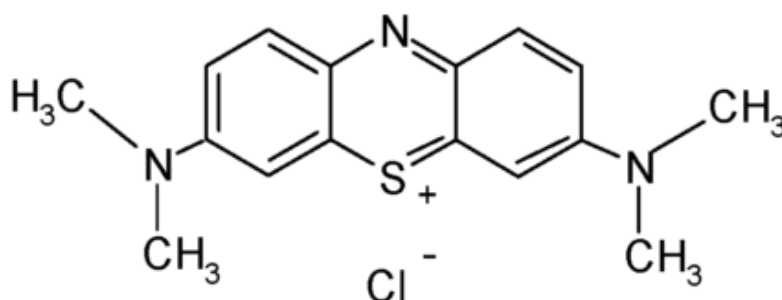


Figura 2 - Fórmula estrutural do corante AM.

Fonte: Rodríguez et al. (2010)

2.4 Alguns processos de purificação de águas residuais

Existem diferentes métodos de tratamento de águas residuais como: físico, eletroquímico, físico-químico e biológico. (CRINI, 2006; MOHAMMED; SHITU; IBRAHIM, 2014; MUTHURAMAN; TENG, 2009; VAKILI et al., 2014) Alguns destes processos são revisados a seguir.

2.4.1 Processos físicos

2.4.1.1 Sedimentação

Sedimentação é um processo de separação de uma mistura contendo diferentes fases como é o caso de emulsões formadas por dois líquidos imiscíveis ou de partículas sólidas suspensas num líquido que é deixada em repouso para decantação da fase de maior densidade ou adicionada continuamente em uma unidade de sedimentação. A fase mais densa, por ação da gravidade deposita-se no fundo do recipiente. Constitui um tratamento básico primário usado em águas municipais e residuais industriais. (GUPTA; SUHAS, 2009)

2.4.1.2 Filtração

Filtração é quando um líquido ou fluido passa através de um meio semi-permeável capaz de reter as partículas sólidas utilizando uma diferença de pressão. Existem vários tipos de processos de filtração que são classificados em função do tamanho de partícula retida, por exemplo: microfiltração (0,1 a 1 μm), ultrafiltração (0,01-0,1 μm), nanofiltração (0,001-0,1 μm) e osmose reversa (inferior a 0,01 μm). A ultrafiltração e nanofiltração são muito usadas para remover toda classe de corantes volumosos, contudo as moléculas de corantes acabam entupindo em os poros da membrana (ou filtro), o que limita seu uso no tratamento de águas residuais da indústria têxteis. (GUPTA; SUHAS, 2009) A osmose reversa permite a remoção de sais minerais e pequenas moléculas de corantes reativos. (ALLÈGRE et al., 2006) Os principais inconvenientes são as altas pressões de operação, que implicam em grande consumo de energia, alto custo e curto tempo de vida útil das membranas. (ALLÈGRE et al., 2006; GUPTA; SUHAS, 2009)

2.4.2 Tratamentos biológicos

Os processos biológicos têm sido amplamente estudados para tratar efluentes utilizando bactérias e fungos capazes de degradar vários tipos de corantes através de mecanismos enzimáticos, como por exemplo, aqueles associados com a

oxidação pela lacase e lignina peroxidase, entre outros. (SARATALE et al., 2011) A combinação de tratamentos aeróbicos e anaeróbios é recomendada para melhorar a remediação de compostos coloridos nos efluentes têxteis. Uma vantagem de tal sistema é a mineralização completa que é frequentemente alcançada devido à sinérgica ação de organismos diferentes. (GUPTA; SUHAS, 2009) Além disso, a redução da ligação azo pode ser conseguida sob as condições de trabalho em biorreatores anaeróbios e sob condições aeróbicas onde as aminas aromáticas tornam-se incolores. Assim, uma descoloração anaeróbia seguida por tratamento aeróbio é geralmente recomendada para o tratamento de águas residuais de corante. Geralmente os fatores como a concentração de corantes, pH inicial e temperatura do efluente, podem afetar o processo de descoloração. (GUPTA; SUHAS, 2009) As principais desvantagens do tratamento biológico são a baixa biodegradabilidade dos corantes, (ALLÈGRE et al., 2006; CRINI, 2006; REDDY; VERMA; SUBRAHMANYAM, 2016) pouca flexibilidade na concepção e funcionamento, maior área de terra e tempos mais longos para a descoloração através de processos fermentativos. Além disso, os altos custos envolvidos tornam inviável o uso de processo contínuo de remoção de corantes efluentes baseados em fermentação em fase líquida. (GUPTA; SUHAS, 2009; MOHAMMED; SHITU; IBRAHIM, 2014)

2.4.3 Tratamentos físico- químico

2.4.3.1 Coagulação – floculação

A coagulação é um processo de desestabilização mediante adição de substâncias coagulantes que reduzem o potencial repulsivo originado pela dupla camada elétrica da superfície das partículas coloidais. Desta maneira partículas colidem umas com as outras mediante agitação mecânica e formam agregados maiores (flocos) no processo de floculação. (GHAFARI et al., 2009; MATILAINEN; VEPSÄLÄINEN; SILLANPÄÄ, 2010). Neste processo são utilizados geralmente íons alumínio (Al^{3+}), cálcio (Ca^{2+}) ou ferro (Fe^{3+}) no efluente de corante induzindo à floculação. Às vezes a combinação de dois agentes adicionados pode melhorar a eficiência do processo de remoção de corantes dispersos. A principal desvantagem

deste processo é a produção de grandes quantidades de uma lama concentrada. Este processo não é bom para corantes azos e solúveis, como é o caso dos reativos, ácidos e diretos. (ALLÈGRE et al., 2006; CRINI, 2006; GUPTA; SUHAS, 2009; MOHAMMED; SHITU; IBRAHIM, 2014; SARATALE et al., 2011)

2.4.3.2 Métodos eletroquímicos

A técnica eletroquímica é eficaz na descoloração tanto de corantes solúveis (soluções) como insolúveis (dispersões). As principais desvantagens são o alto consumo da eletricidade, a produção de lodo e também a poluição por organoclorados e metais pesados devido à oxidação indireta. (ALLÈGRE et al., 2006; GUPTA; SUHAS, 2009)

Os métodos eletroquímicos mais usados para a remoção de corantes em águas residuais são a eletro-floculação-coagulação e a eletro-oxidação. (KÖRBAHTI, 2007; MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009) A eletro-floculação usa uma corrente elétrica para dissolver o ânodo de sacrifício de Fe (ou de aço) ou de Al imersos nas águas residuais, dando origem aos íons metálicos que produzem diferentes espécies de Fe (II) ou Fe (III) ou Al (III). Essas espécies atuam como agentes coagulantes ou desestabilizantes que provocam a neutralização de carga para a separação dos corantes nas águas residuais.

A eletro-oxidação consiste na oxidação anódica direta dos poluentes em uma célula eletrolítica. A eletro-oxidação pode ser ainda indireta, a qual ocorre através de uma reação homogênea de poluentes orgânicos com oxidantes fortes, como por exemplo o cloro ativo. A formação de espécies livres de cloro ou de cloro-oxigênio pode oxidar os poluentes orgânicos eliminando a cor e/ou degradando a estrutura dos mesmos. (MARTÍNEZ-HUITLE; BRILLAS, 2009)

2.4.3.3 Adsorção

A adsorção é um processo de transferência de massa que envolve o contato de uma fase líquida ou gasosa livre, com uma fase sólida, que tem a propensão de acumular na superfície um ou mais solutos presentes na solução. O material onde ocorre a cumulação de espécies na superfície é chamado de adsorvente e a espécie acumulada é o adsorvato. (JAIN; SIKARWAR, 2010; WONG et al., 2004)

Os processos baseados na adsorção têm sido muito estudados nas últimas décadas devido à rapidez, baixa toxicidade, custo relativamente baixo e eficiência na remoção de poluentes e no tratamento de grandes volumes de líquido. (ALLÈGRE et al., 2006; CHOY; PORTER; McKAY, 2004; SAHA et al., 2011; VAKILI et al., 2014; ZHOU et al., 2013)

A adsorção pode ser classificada em química e física. Na adsorção química se estabelecem ligações químicas entre as espécies de adsorvato e a superfície do material adsorvente, resultado em um processo irreversível. Este fenômeno não ocorre em toda a superfície do material adsorvente sendo observado somente nos sítios ativos específicos e os calores de adsorção estão acima de 84 KJ mol^{-1} . No caso da adsorção física as moléculas do adsorvato interagem de maneira não específica com toda a superfície do sólido adsorvente através de interações de natureza física, fundamentalmente forças de Van der Waals. É um processo reversível, com calores de adsorção que estão abaixo de 42 KJ mol^{-1} . (GREGG; SING, 1982)

2.4.3.3.1 *Modelos cinético de adsorção*

O mecanismo cinético do processo de adsorção se fundamenta nas diferentes velocidades de difusão dos compostos (adsorvato) na solução e no interior dos poros do adsorvente. Basicamente a cinética de adsorção pode ser descrita pelos três eventos consecutivos ilustrados na Figura 3. O primeiro é o transporte de soluto (adsorvato) através de filme líquido até chegar na superfície externa do adsorvente; seguido de difusão de soluto no interior dos poros do adsorvente; e finalmente ocorre a adsorção de soluto nas superfícies interiores dos poros (AHMARUZZAMAN,

2010). A cinética das duas etapas difusionais podem ser descritas pela Equação 1 (WEBER; MORRIS, 1963):

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad (1)$$

Onde q_t é a quantidade adsorvidas (mg g^{-1}) de corante por unidade em massa de adsorvente no tempo t (min), k_i é a constante relacionada a taxa de difusão na solução ou intrapartícula e C é uma constante que fornece informações sobre a espessura da camada limite.

A temperatura pode afetar a constante de velocidade de adsorção, causando um aumento da energia cinética e a movimentação das moléculas do adsorvato. Além disso, o aumento da temperatura pode diminuir a viscosidade da solução, aumentando a difusão das partículas do adsorvato através da camada limite externa e interna da superfície do adsorvente. Também com um aumento da temperatura é possível que aconteça a desobstrução dos poros do adsorvente permitindo a passagem das moléculas volumosas do adsorvato através destes. (JIMENEZ; DAL BOSCO; CARVALHO, 2004)

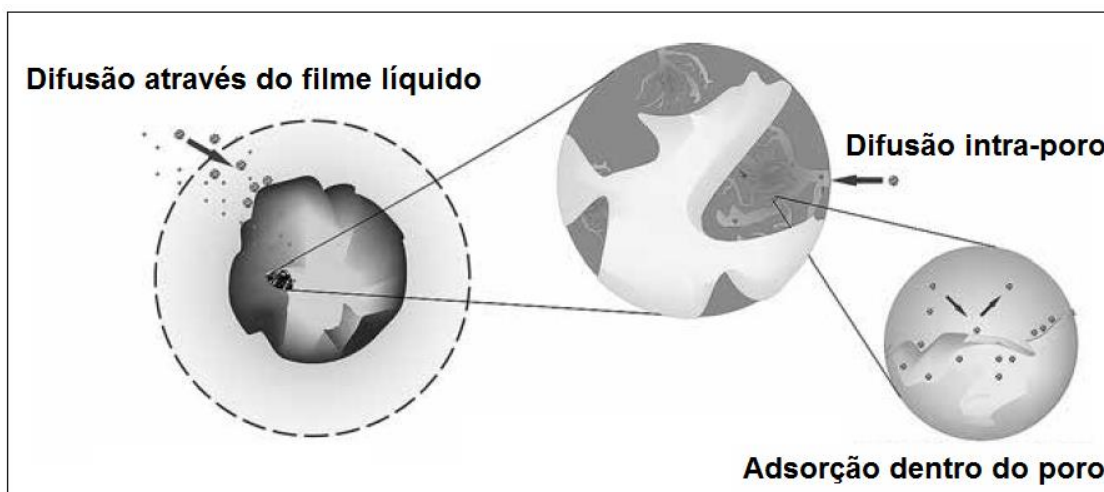


Figura 3 - Esquema das etapas da cinética de adsorção.

Fonte: NASCIMENTO et al., (2014)

Para avaliar o mecanismo do processo de adsorção, como a transferência de massa na solução e reação química, vários modelos cinéticos devem ser testados no ajuste do conjunto dos dados experimentais. Uma boa correlação dos dados

experimentais com o modelo cinético mais adequado pode revelar o mecanismo de adsorção. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (Equação 2) e pseudo-segunda ordem (Equação 3) foram testados neste estudo. (GÜNAY; ARSLANKAYA; TOSUN, 2007)

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (2)$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{(1 + k_2 q_e t)} \quad (3)$$

Onde q_e (mg g^{-1}), é a quantidade adsorvida de corante no equilíbrio por grama de adsorvente, k_1 e k_2 são as constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem, respectivamente. (MOURA et al., 2015; ZHOU, Q et al., 2014b)

2.4.3.3.2 Modelos de equilíbrio

O equilíbrio entre adsorção e dessorção ocorre quando as velocidades desses processos concorrentes são iguais. A adsorção limitada à formação de monocamada pode ser descrita pelo modelo de Langmuir, que supõe a existência de um número definido de sítios de adsorção na superfície do adsorvente, cada um desses sítios pode interagir com apenas uma molécula de adsorvato, todos os sítios são energeticamente equivalentes e as moléculas adsorvidas não interagem entre elas. (LANGMUIR, 1916)

O processo de adsorção química em uma superfície homogênea do ponto de vista de energia de interação adsorvente–adsorvato pode ser descrito pela Equação de Langmuir (4):

$$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{(1 + k_L C_e)} \quad (4)$$

Onde C_e é a concentração no equilíbrio do adsorvato (mg L^{-1}), q_m é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}) e k_L é uma constante relacionada com o calor de adsorção (L mg^{-1}). (BULUT; KARAER, 2015; FIL; ÖZMETIN; KORKMAZ, 2012; SAHA et al., 2011)

Com os valores de q_e e C_e é possível obter informação sobre os mecanismos de adsorção a partir da forma da isoterma (Figura 4). As isotermas apresentam a variação do q_e para uma concentração de adsorvato no equilíbrio C_e na fase líquida, em uma temperatura fixa. A forma da isoterma informa se o processo de adsorção em uma certa temperatura é favorável ou não podendo ser classificada em:

- Isotermas irreversíveis- quando a quantidade adsorvida não muda com C_e ;
- Isotermas lineares- quando a quantidade adsorvida aumenta linearmente com C_e ;
- Isotermas côncavas- indicam uma adsorção favorável pelo fato do valor de q_e aumentar acentuadamente para baixos valores de C_e .
- Isotermas convexas- a adsorção é desfavorável quando o valor de q_e aumenta muito pouco para baixos valores de C_e . (McCABE; SMITH; HARRIOT, 1993)

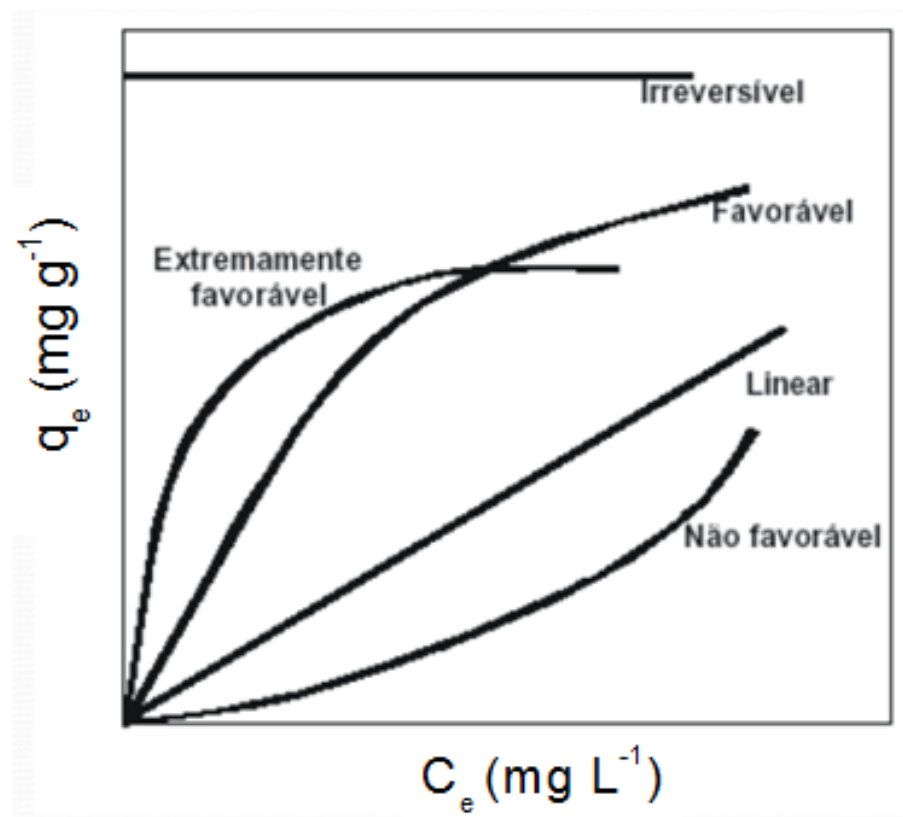


Figura 4 - Diferentes formas de isotermas de adsorção.

Fonte: McCABE; SMITH; HARRIOT (1993)

O fator adimensional de equilíbrio, R_L definido na Equação 5, é um parâmetro característico da isoterma de Langmuir:

$$R_L = \frac{1}{(1+k_L C_0)} \quad (5)$$

Onde C_0 é a concentração inicial do corante (mg L^{-1}). O valor de R_L indica o tipo de isoterma, sendo característico de adsorção favorável quando $0 < R_L < 1$, desfavorável para $R_L > 1$, linear se $R_L = 1$ e irreversível se $R_L = 0$. (BULUT; KARAER, 2015; FIL; SAHA et al., 2011)

O processo de adsorção química em uma superfície não homogênea do ponto de vista do calor de adsorção pode ser descrito pela Equação de Freundlich (Equação 6) que admite uma distribuição de energia logarítmica de sítios ativos:

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad (6)$$

Onde k_F é a constante relacionada com a capacidade de adsorção e n é a constante relacionada com a intensidade das interações adsorvente-adsorvato. (ALADAĞ et al., 2014). Valores de n na faixa $1 < n < 10$ indicam que a adsorção é favorável.

O modelo de Freundlich é empírico, corresponde a sistemas onde a adsorção ocorre em multicamada. A superfície é heterogênea podem existir vários tipos de sítios de adsorção e os calores de adsorção mudam em função do grau de recobrimento da superfície. (FREUNDLICH, 1906)

2.4.3.3.3 Influência da temperatura no processo de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos da adsorção como a variação da entalpia (ΔH), a entropia (ΔS) e a energia livre de Gibbs (ΔG) fornecem informações sobre a espontaneidade de processo. Os valores de ΔH° e ΔS° podem ser determinados a partir da inclinação e da intercepção do gráfico correspondente à Equação Van't Hoff (Equação 7) enquanto ΔG° pode ser determinado a partir da Equação 8. (COTTET et al., 2014; GREGG; SING, 1982)

$$\ln k_L = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (7)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k_L \quad (8)$$

Onde R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), ΔH é a entropia, ΔS é a entropia e k_{ads} é a constante de equilíbrio adsorção $\leftrightarrow$ desorção e pode ser assimilada à constante de Langmuir K_L ou de Freundlich K_F , determinada a partir das isotermas de adsorção para diferentes temperaturas.

2.5 Materiais adsorventes

Nas últimas décadas houve um crescente interesse no estudo de materiais sintéticos e naturais para uso como adsorvente (Figura 5), que abrangem os carvões ativados, as argilas, as resinas sintéticas poliméricas, as fibras e os polímeros naturais, os óxidos metálicos, etc. Geralmente, para um material adsorvente ser considerado adequado para uso em processos de adsorção de poluentes deve cumprir vários requisitos como por exemplo: ser eficiente para a remoção de uma grande variedade de poluentes, ter alta capacidade de adsorção e de regeneração, ser de baixo custo, entre outros. (SUDHA et al., 2014).

O carvão ativado tem sido o material mais utilizado na remoção de corantes por sua alta capacidade de adsorção (Tabela 2). Entretanto o alto custo do carvão ativado (20 \$/kg) (Figura 6) tem motivado a busca de adsorventes alternativos mais econômicos e eficientes para a remoção de corantes, (REDDY; VERMA; SUBRAHMANYAM, 2016) como argilas, quitosana, resíduos de processo produtivos como cinza de bagaço, escoria de alto-forno, entre outros. Conforme mostrado na Figura 6, estes materiais adsorventes tem custo inferior a 2 \$/kg, o que facilita seu uso para a remoção de corantes, mas apresentam menores capacidades de adsorção. (GUPTA; SUHAS, 2009)

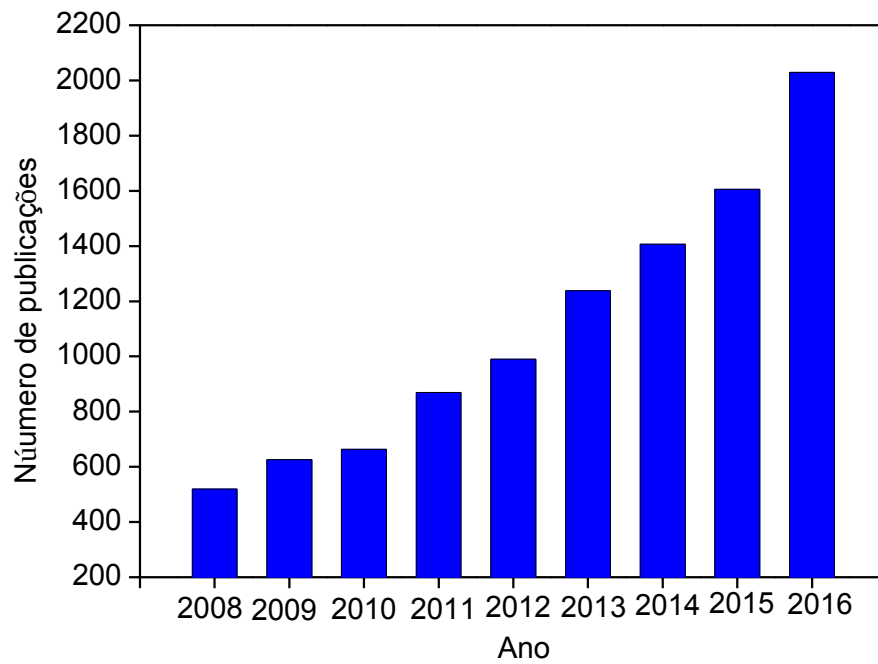


Figura 5 - Número de publicações contendo as palavras “adsorbent materials”.
Fonte: Sciencefinder, (11/8/17)

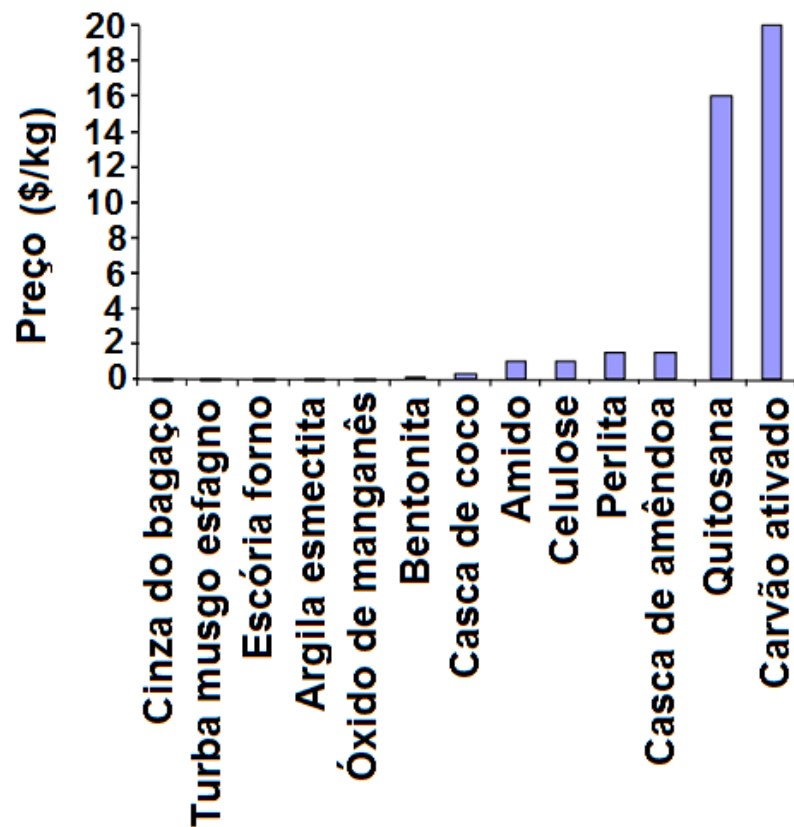


Figura 6 - Custo de alguns materiais adsorventes utilizados na indústria.
Fonte: Gupta; Susha (2009)

Tabela 2 - Alguns materiais adsorventes e suas capacidades de adsorção de corantes.

Adsorventes	q_e (mg g⁻¹)	Corantes	Referências
Lamina de quitosana	1100	Reativo preto 5	(GUIBAL; TOURAUD; ROUSSY, 2005)
Lamina de quitosana	9,9	Alaranjado de metila	(SAHA et al., 2010)
Carvão ativado	1179	Amarelo ácido	(CHERN; WU, 2001)
Carvão ativado	7,7	Marrom direto I	((VENKATA MOHAN; CHANDRASEKHAR RAO; KARTHIKEYAN, 2002) MOHAN; RAO; KARTHIKEYAN, 2002)
Bentonita	740,5	Luganil azul escuro 193	(ÖZCAN; ERDEM; ÖZCAN, 2004)
Montmorilonita	6,3	AM	(GÜRSES et al., 2004)
Zeólita	14,9	Maxilon básico	(MESHKO et al., 2001)
Zeólita modificada	111,1	Vermelho reativo 239	(OZDEMIR et al., 2004)
Bagaço de cinzas	5,7	Vermelho congo	(MALL et al., 2005 b)
Bagaço de cinzas	42.18	Verde malaquita	(MALL et al., 2005 a)
Turba modificada	400	Violeta básico 14	(SUN; YANG, 2003)
Turba	12,7	Luganil azul escuro 25	(HO; MCKAY, 1998)
U-POE 500	3	Laranja II	(MOLINA et al., 2014 a)
U-POE 500	3,5	Ponceau S	(MOLINA et al., 2014 a)
POE500-GPMS	415	Rosa bengala	(MOURA et al., 2015)
PPO 400-GPMS	58	Rosa bengala	MOURA et al., 2015)
U-PPO	344	Laranja 7	(BEKIARI; LIANOS, 2006)
U-PPO	61	Cristal violeta	(BEKIARI; LIANOS, 2006)

Fonte: Autor

2.5.1 Carvão ativado

O carvão ativado é um dos adsorventes mais antigos e mais comumente usados. Normalmente é feito a partir da decomposição térmica de materiais carbonáceos (madeira, turfa, carvão de pedra, casca de coco e palha de arroz) seguido da ativação utilizando vapor de água ou dióxido de carbono a altas temperaturas (entre 600°C e 900°C). (ZHANG et al., 2013) A ativação é muito

importante pois esta etapa determina o tamanho dos poros e a área específica, que pode ultrapassar valores de $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Este adsorvente é hidrofóbico e altamente organofílico e por causa disto é muito utilizado para purificação de águas, recuperação de vapores de gasolina em automóveis e descoloração de açúcar. Contudo, o carvão ativado comercial é relativamente caro devido aos custos de produção. (ZHANG et al., 2013) Além disso, a regeneração do carbono ativado requer altas pressões, o que contribui no custo de operação deste sistema de tratamento. (HE et al., 2013; ZHANG et al., 2013)

2.5.2 Biopolímeros

A quitosana (CS) é um biopolímero catiônico sendo o segundo mais abundante na natureza após a celulose. Obtido a partir da desacetilação da quitina, (RAHMI; LELIFAJRI; SHABRINA, 2017; TAN et al., 2015) a CS tem atraído grande atenção devido ao seu baixo custo e pelo fato de ser considerado ambientalmente amigável, pois não é tóxico e é biodegradável. (RAHMI; LELIFAJRI; SHABRINA, 2017) Estudos recentes indicaram que a quitosana possui alta capacidade de adsorção de corantes aniônicos em meios ácidos. (SASSI; BUREAU; BAKKALI, 2002) No entanto, a quitosana na forma de pó é de difícil separação do meio líquido após o processo de adsorção. Desta forma, é interessante modificar as características físicas da quitosana para facilitar a separação. (RÊGO et al., 2013)

A celulose é o biopolímero mais abundante na natureza, podendo ser encontrado em madeira, algodão, entre outras fontes vegetais. As fibras de celulose podem ser extraídas em um processo controlado de hidrólise ácida (RAHMI; LELIFAJRI; SHABRINA, 2017). Possui propriedades biológicas e químicas peculiares como hidrofiliabilidade, biodegradabilidade, alta reatividade química e capacidade de adsorção. Alguns materiais que contem celulose podem ser usados como adsorventes de corantes aniônicos e catiônicos, como exemplo, a turfa devido ao seu caráter polar. Porém, esta apresenta também algumas limitações, como pouca resistência mecânica, alta afinidade pela água, baixa estabilidade química, tendência a encolher e/ou a inchar e lixiviar ácido fúlvico. (CRINI, 2006)

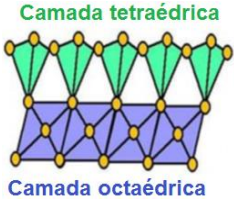
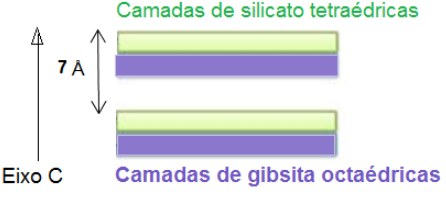
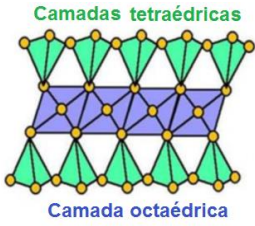
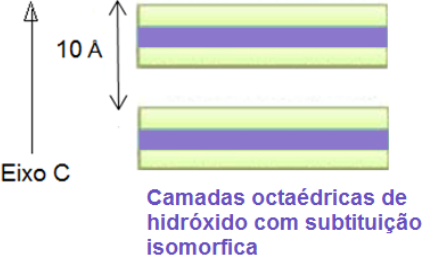
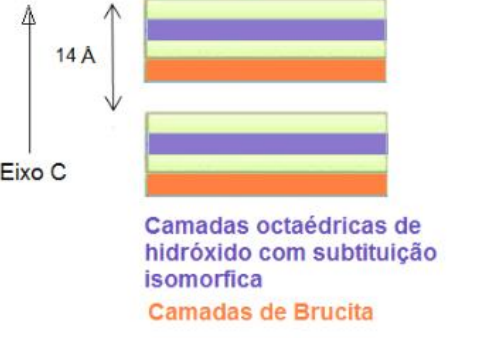
2.5.3 Argilas

As argilas naturais são conhecidas na humanidade desde os primeiros dias da civilização devido a sua abundância na maioria das regiões da superfície da Terra. Estes minerais possuem uma estrutura em camadas e são classificados internacionalmente em função das diferenças em suas estruturas. Existem duas classes gerais para os argilominerais as quais são: silicatos lamelares formados por camadas empilhadas (esmectitas, mica e vermiculita) e com estrutura fibrosa (sepiolita e paligorskita). Os silicatos de estrutura lamelar podem ser divididos em dois grupos de famílias: de camada 1:1 (difórmicos) ou de camadas 2:1 (trifórmicos e trefórmicos). Existem vários argilominerais dentro de cada grupo como as esmectitas (montmorilonita (MMT), saponita), mica (ilite), caulinita, serpentina, pirofilita (talco), vermiculita entre outras. Um sumário das classes e estruturas dos argilo-minerais é apresentado na tabela 3. As argilas têm sido extensivamente utilizadas no tratamento de águas residuais, na produção de materiais de construção, cerâmica, assim como na composição de plásticos, tintas, borrachas e até cosméticos devido a suas propriedades únicas. (ARAB; ARAÚJO; PEJON, 2015) As argilas têm muitas aplicações na indústria devido à sua alta área de superfície, alta porosidade, estabilidade térmica, sítios ativos específicos e as suas propriedades de adsorção e capacidade de troca iônica. (ŞAHIN; KAYA; SAKA, 2015; CRINI, 2006; GUPTA; SUHAS, 2009)

A MMT apresenta estrutura lamelar constituída de duas camadas tetraédricas de sílica com uma camada central octaédrica de alumina. (CHEN et al., 2017; ZHU et al., 2014) Essas camadas são unidas entre si por átomos de oxigênio comuns a ambas. As lamelas da MMT apresentam perfil irregular: são finas, com tendência a se agregarem no processo de secagem e com boa capacidade de delaminação ao entrar em contato com a água. Entre essas lamelas existem espaços denominadas galerias onde residem cerca de 80% dos cátions trocáveis. Esses cátions (por exemplo, Na^+ , Ca^{2+}) têm a função de compensar as cargas negativas geradas por substituições isomórficas, que ocorrem no reticulado e em aproximadamente 20% nas superfícies laterais. (JESUS, 2014) (Figura 7) Estes cátions intercambiáveis, tornam à MMT eficiente adsorvente para vários contaminantes catiônicos, como metais, corantes e tensoativos, os quais se incorporam nas galerias entre as lamelas de alumino-silicato. (GUPTA; SUHAS, 2009, MATEOS et al., 2012; SANTOS, 2010)

O preço atual da MMT no mercado é entorno de 0,04-0,12 \$/kg sendo aproximadamente 20 vezes mais barato que o carvão ativado.(CRINI, 2006)

Tabela 3 - Classe e estrutura dos principais argilo-minerais.

Família	Camada octaédrica para os grupos	Esquema da distância interplanar basal de alguns dos argilo-minerais
1:1 (difórmicos) 	Septecolorita (Triotaédrica) Caulinita (Diotaédrica)	Caulinita 
2:1 (trifórmicos) 	Esmeclitas, Sepiolita e Vermiculita (Triotaédrica) Micas e Paligorsquita (Diotaédrica e triotaédrica)	Micas 
2:1 (tetrafórmicos)	Cloritas (Triotaédrica)	Cloritas 

Fonte: Modificado de Santos (1975)

Na literatura existem vários estudos que demonstram a boa eficiência da MMT na adsorção corantes catiônicos como AM, (ALMEIDA et al., 2009; FIL; ÖZMETIN; KORKMAZ, 2012) cristal violeta, (ZHU et al., 2014) violeta de metila (ALADAĞ et al., 2014), azul básico (GUNAY et al., 2013) entre outros. O AM pode interagir com a superfície de silicatos, por forças iônicas ou secundárias do tipo van der Waals. Isto se deve ao seu caráter iônico que em meio aquoso, se dissocia no cátion AM^+ e no ânion Cl^- (Figura 7). Em materiais com pequena capacidade de troca iônica, as moléculas de AM orientam-se paralelamente à superfície e número de moléculas adsorvidas é proporcional a área superficial. Se a capacidade de troca iônica é grande as moléculas adsorvidas pelas camadas de silicatos terão uma orientação inclinada à superfície. (HEGYESI; VAD; PUKÁNSZKY, 2017)

Os materiais sob a forma de pós, tais como argilas, óxido de manganês, sílica, alumina e quitosana são difíceis de serem removidos depois da adsorção de corantes, tornando necessário o uso de outros processos de separação como centrifugação, ou decantação.

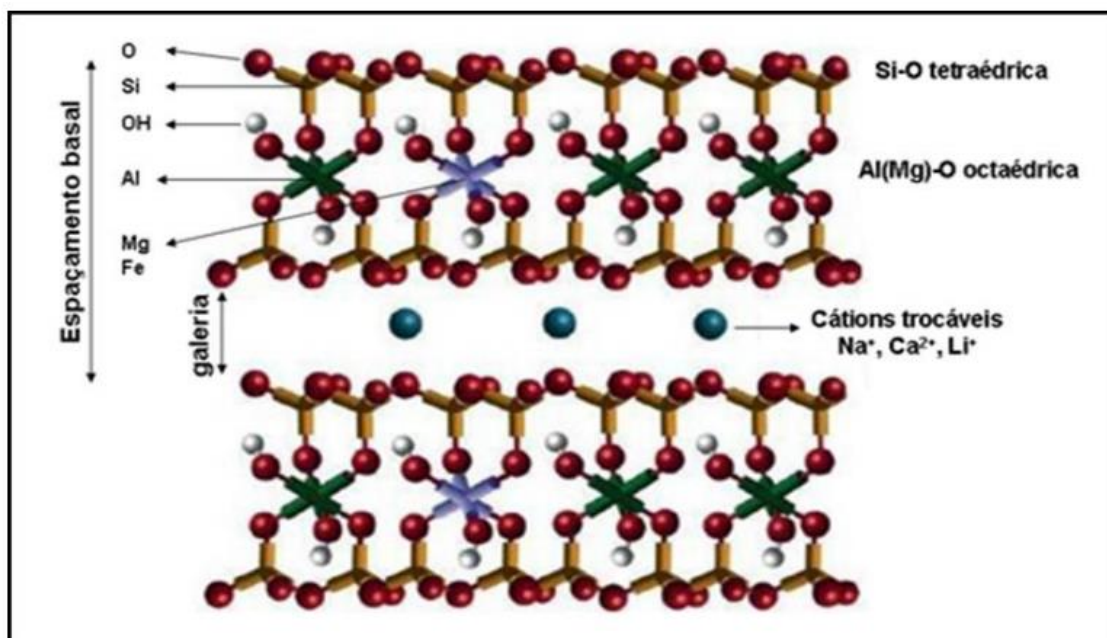


Figura 7- Estrutura idealizada da argila montmorilonita.
Fonte: PAIVA; MORALES; DÍAZ (2008)

2.5.4 Híbridos ureasil-polióxido de etileno

Os materiais híbridos orgânicos-inorgânicos (HOI) da família ureasil-polióxido de etileno são constituídos por domínios de siloxano ligados covalentemente com cadeias de poliéter, através de pontes de ureia. Um esquema da estrutura molecular dos híbridos ureasil-polióxido de etileno é apresentado na Figura 8, onde se observa a cadeia orgânica (parte polimérica) e a cadeia inorgânica, proveniente dos grupos de silício.

De maneira geral a natureza das interações entre as partes orgânica e inorgânica pode ser usada para classificar os híbridos orgânicos-inorgânicos em três classes (Figura 9): (JUDEINSTEIN; SANCHEZ, 1996)

- **Classe 1:** As partes orgânicas e inorgânicas apresentam interações secundárias entre elas, como interações eletrostáticas, forças de Van der Waals ou ligação de hidrogênio;
- **Classe 2:** As partes orgânicas e inorgânicas estão unidas por ligações primária do tipo covalente ou iôno-covalentes;
- **Classe 3:** É uma combinação das classes 1 e 2, com marcada influência das ligações químicas primárias nas propriedades finais.

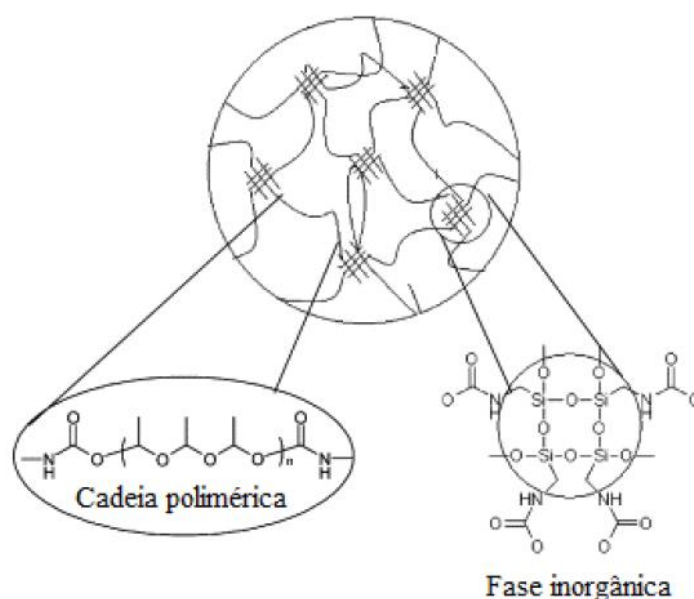


Figura 8 - Representação da estrutura para um híbrido da família ureasil-polióxido de etileno.

Fonte: REKONDO; FERNÁNDEZ-BERRIDI; IRUSTA (2007)

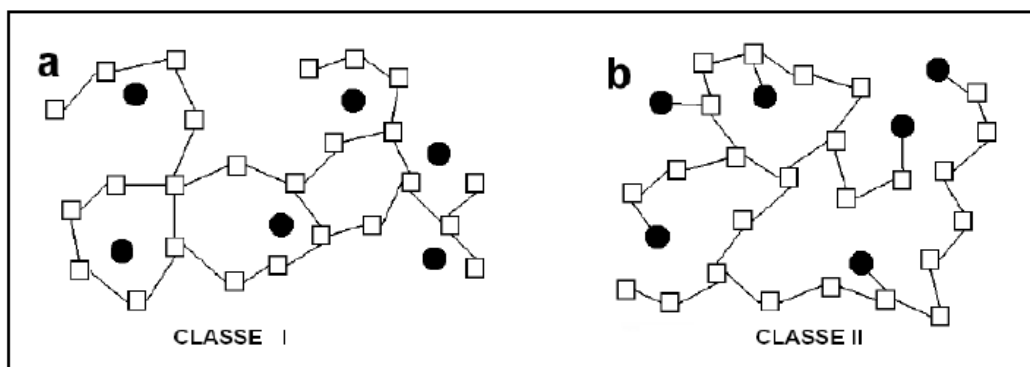


Figura 9 - Esquema representativo das classes: I (a) e II (b) dos materiais híbridos.
Fonte: BENVENUTTI; MORO; COSTA (2009)

O crescente interesse em materiais híbridos é fruto das propriedades inovadoras observadas nestes sistemas. A introdução de polímeros orgânicos em uma rede inorgânica contribui para melhorar as propriedades da matriz, como por exemplo, propriedades mecânicas, térmicas, elétricas, ópticas e magnéticas, além do controle da porosidade. (JOSÉ; PRADO, 2005; Molina et al., 2014 b) Além disso, os HOI apresentam algumas vantagens em relação aos materiais adsorventes tradicionais, sendo a principal delas, a capacidade de incorporar diferentes cargas que permitem responder a diferentes necessidades em tratamentos de água. Com avanço de novas tecnologias e a procura por diferentes produtos, que atendam os mais diversos segmentos de mercado, os híbridos orgânicos–inorgânicos são uma alternativa à crescente demanda por materiais adsorventes multifuncionais.

Trabalhos recentes mostraram que híbridos ureasil-polióxido de etileno são eficientes adsorventes na remoção de corantes. (MOLINA et al., 2014; MOURA et al., 2015) Contrariamente aos materiais sob a forma de pó, tais como: argilas, quitosana, óxido metálicos e óxido de silício, os materiais híbridos são de fácil recuperação, devido a seu estado físico semelhante a uma borracha, flexibilidade e a insolubilidade em água. (MOLINA et al., 2013; SANTILLI et al., 2009) A idéia é baseada na rede formada pelo híbrido, a qual permite a penetração da água entre os espaços originados pelas cadeias poliméricas, resultando em um comportamento, típico de hidrogéis. Grupos hidrofílicos e hidrofóbicos presentes na estrutura desses híbridos, ao entrarem em contato com água, não se dissolvem, apenas intumescem, tornando-se assim eficientes agentes na remoção de corantes, resíduos agrícolas, metais entre outros. Dessa forma, podem ser adequados para o sequestro de

diferentes espécies estar presentes em meio aquoso, como em efluentes industriais. (BEKIARI; LIANOS, 2006)

Bekiari et al (BEKIARI; LIANOS, 2006) sintetizaram híbridos ureasil-polióxido de propileno (PPO) com massa molecular de 4000, 2000 e 230 g mol⁻¹ e ureasil-polióxido de etileno (POE) com massa molecular de 1900, 800 e 500 g mol⁻¹ e avaliaram a potencialidade de aplicação na adsorção de corantes. Eles mostraram que ureasil-PPO com massa molecular de 230 g mol⁻¹ foi o mais eficientemente na remoção do corante Laranja 7. (BEKIARI; LIANOS, 2006) Mais recentemente, Molina et al. (MOLINA et al., 2014a) demonstraram que o híbrido U-POE com uma massa molecular de 500 g mol⁻¹ adsorve seletivamente e eficientemente corantes aniônicos: laranja II e Panceau S mas não consegue adsorver os catiônicos, como AM. Além disso, outras matrizes híbridas 3-glicidoxipropil-trimetoxi-silano (GPMS) ligada a um grupo funcionalizado de polieteraminas (POE e PPO) foram estudados. Foi analisado a adsorção do corante aniônico rosa bengala durante 7 dias pelo híbrido POE500-GPMS e PPO400-GPMS. A natureza hidrofóbica/hidrofílica do poliéter (PEO ou PPO) presente nas matrizes híbridas resultou em capacidades diferentes de adsorção do rosa bengala, sendo o POE500-GPMS o adsorvente mais eficiente para o corante estudado (Tabela 2). (MOURA et al., 2015)

2.5.4.1 Nanocompósitos HOI/argilas

É importante lembrar que nanocompósitos são materiais nos quais ao menos um componente apresenta dimensão nanométrica. Uma família muito estudada de nanocompósitos são os formados pela conjugação entre polímeros e argilas que apresentam propriedades interessantes, tais como: aumento da estabilidade térmica e mecânica, incremento do efeito de barreira contra a corrosão, diminuição da permeabilidade a gases, e aumento da biodegradabilidade, entre outras. (ALEXANDRE; DUBIOS, 2000; JESUS, 2014; SINHA RAY; OKAMOTO, 2003; WEN et al., 2016)

Dependendo da natureza dos componentes utilizados e do método de preparação, três tipos principais de compósitos argilas-poliméros podem ser obtidos:

- Microcompósitos - o polímero não é intercalado entre as folhas da argila, forma uma fase separada e suas propriedades permanecem essencialmente inalteradas (Figura 10a).
- Estruturas intercaladas - são obtidas quando cadeias de polímero são incorporadas entre as lamelas do alumino-silicato resultando numa morfologia de multicamadas bem ordenada e aumentando a distância interplanar basal sem destruir seu empilhamento natural (Figura 10b).
- Estrutura delaminada ou esfoliada - quando as lamelas de silicato são completa e uniformemente dispersas numa matriz de polímero (Figura 10c). (ALEXANDRE; DUBIOS, 2000)

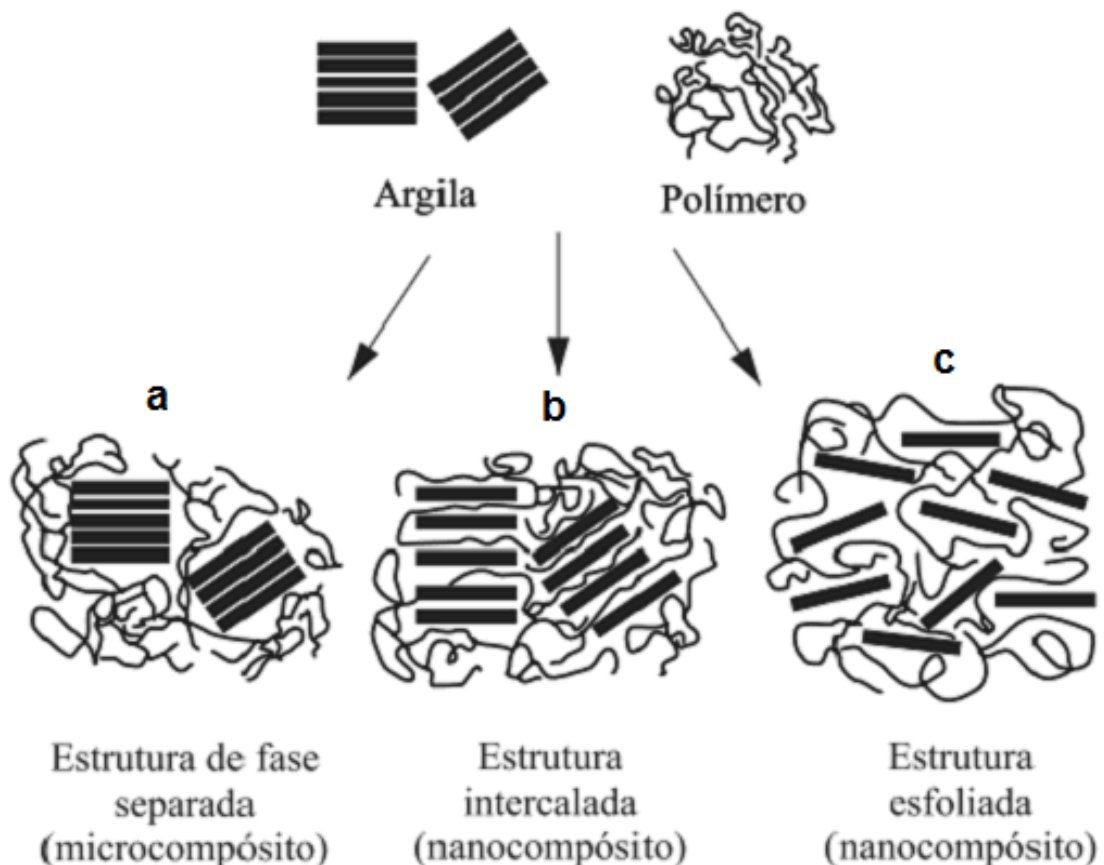


Figura 10 - Esquema de estruturas dos nanocompósitos polímero-argila.

Fonte: ALEXANDRE; DUBIOS, 2000; RAY; OKAMOTO (2003)

A fim de reduzir o custo dos materiais adsorventes e aumentar a capacidade de adsorção, muitos tipos de argila tem sido incorporadas em matrizes poliméricas. (JING et al., 2013) Novos nanocompósitos adsorventes e de baixo custo foram descobertos para a remoção do corante violeta cristal em águas residuais como kappa-carragenina/álcoolpolivinílico/MMT e (poliacrilamida/caulim). (HOSSEINZADEH; ZOROUFI; MAHDAVINIA, 2015; SHIRSATH et al., 2015) Também tem sido usado nanocompósitos de argilas com outros materiais como, por exemplo, MMT e óxido de zinco (ZnO) e de grafeno (GO) utilizados na remoção de corantes como a: rodamina 6G e AM respectivamente. (LIU et al., 2015; LUTIC et al., 2012) Nanocompósitos de argila com quitosana têm sido muito estudados recentemente, por exemplo, as resinas quitosana/MMT, as quais são eficientes na remoção de alaranjado de metila. (SAHA et al., 2010) Também se encontra relatos do uso de nanocompósitos quitosana-atapulgita carbonizada e a quitosana-bentonita na adsorção do AM. (BULUT; KARAER, 2015; JING et al., 2013; ZHOU et al., 2015) Poliéter-aminas como polioxido de propileno - aminas/MMT e polioxido de etileno - amina/MMT tem demonstrando boa capacidade de absorver óleos brutos de petróleo em água com uma eficácia de 15 vezes que outras argilas. (LIAO; CHIOU; LIN, 2015) É evidente a partir da revisão de literatura que estes materiais apresentem boas propriedades para a remoção de poluentes.

Dessa forma, foi avaliada a modificação da matriz híbrida U-POE utilizando o processo sol-gel com a adição de MMT, para estudar o desempenho de adsorção de espécies catiônicas. Resultando em um novo material eficiente para o tratamento de águas residuais no setor industrial.

2.6 Processo sol-gel

A possibilidade de novas formas, composições, funcionalidades de materiais híbridos faz desses sistemas o objeto de pesquisas tanto do meio científico como tecnológico. A obtenção de novos materiais com propriedades únicas baseados na conjugação de polímeros e cerâmicas podem ser facilmente obtidos através de rotas de síntese e de processamento de materiais híbridos orgânico-inorgânicos capazes de combinar componentes completamente diferentes. (BRINKER; SCHERER, 1990; JOSÉ; PRADO, 2005; MOLINA et al., 2010; ZHOU et al., 2013)

O processo sol-gel se destaca pelo fato de permitir a síntese de materiais cerâmicos vidros e híbridos orgânico-inorgânicos em temperaturas de 25 °C. Além disso, é possível controlar com facilidade a composição da mistura dos componentes, ter boa dispersão da fase inorgânica e explorar a flexibilidade de processamento no estado coloidal. (BRINKER; SCHERER, 1990; JING et al., 2013; JOSÉ; PRADO, 2005; MOLINA et al., 2010) A partir deste método pode-se conjugar dentro da matriz sólida componentes inorgânicos, biomoléculas, fármacos entre outros.

A transição sol-gel acontece quando uma solução ou uma suspensão coloidal se transforma em um gel levando à formação de uma rede sólida tridimensional formada a partir das ligação entre as espécies moleculares em solução ou entre as partículas coloidais. O processo é baseado em reações de hidrólise e policondensação. Na reação de hidrólise, um hidróxido metálico é gerado a partir de um alcóxido M-OR, via adição nucleofílica, da molécula de água ao átomo do metal (Equação 9). Na segunda etapa ocorrem as reações de condensação das espécies hidrolisadas, que levam a formação de óxido M-O-M e a liberação de moléculas de água, culminando em uma rede tridimensional (Equação 10 e 11) (Figura 11). (NAKANISHI, 1997) Nesse ponto o sistema passa de sol (partículas dispersas), para gel: sistema composto por redes poliméricas. (REISFELD, 2002; SARMENTO, 2005)

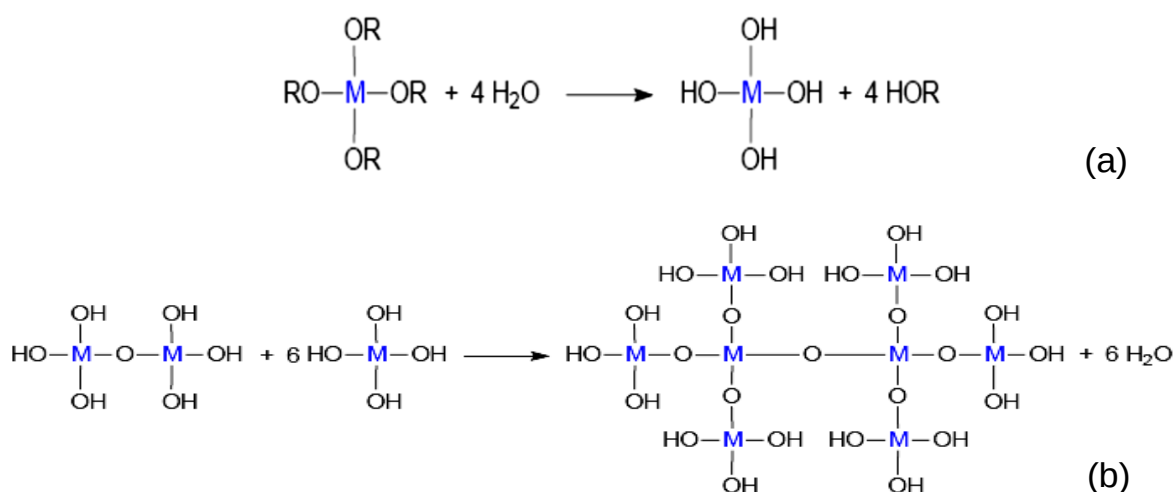


Figura 11 - Representação esquemática de rede formada via reação de policondensação.
Fonte: (SARMENTO, 2005)

CAPÍTULO 3

EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

- O,O'-bis-(2-aminopropil) polipropileno glicol-bloco-poliétileno glicol-bloco-polipropileno glicol (Jeffamina-ED, POE, Polióxido de etileno Fluka)
- Argila montmorilonita (MMT, Southern Clay Products)
- 3-(isocianatopropil)-triétoxissilano (IsoTrEOS) (Sigma-Aldrich)
- Tetrahidrofurano P.A. (THF) (Synth)
- Ácido clorídrico (HCl) (Mallinckrodt)
- Etanol anidro (Aldrich)
- Azul de metileno (AM, Aldrich)

3.2 Síntese do precursor híbrido U-POE

Misturou-se 10,4 mL de IsoTrEOS com 40 g de POE modificado ($\text{NH}_2\text{-POE-NH}_2$) e 150 mL de THF (solvente) e a solução foi mantida sob refluxo por 24 h a 78°C . Ao final da reação o solvente foi extraído em um evaporador rotativo a 60°C . Deste processo resultaram 50 g do precursor híbrido U-POE (Figura 12). (DAHMOUCHE et al., 1998)

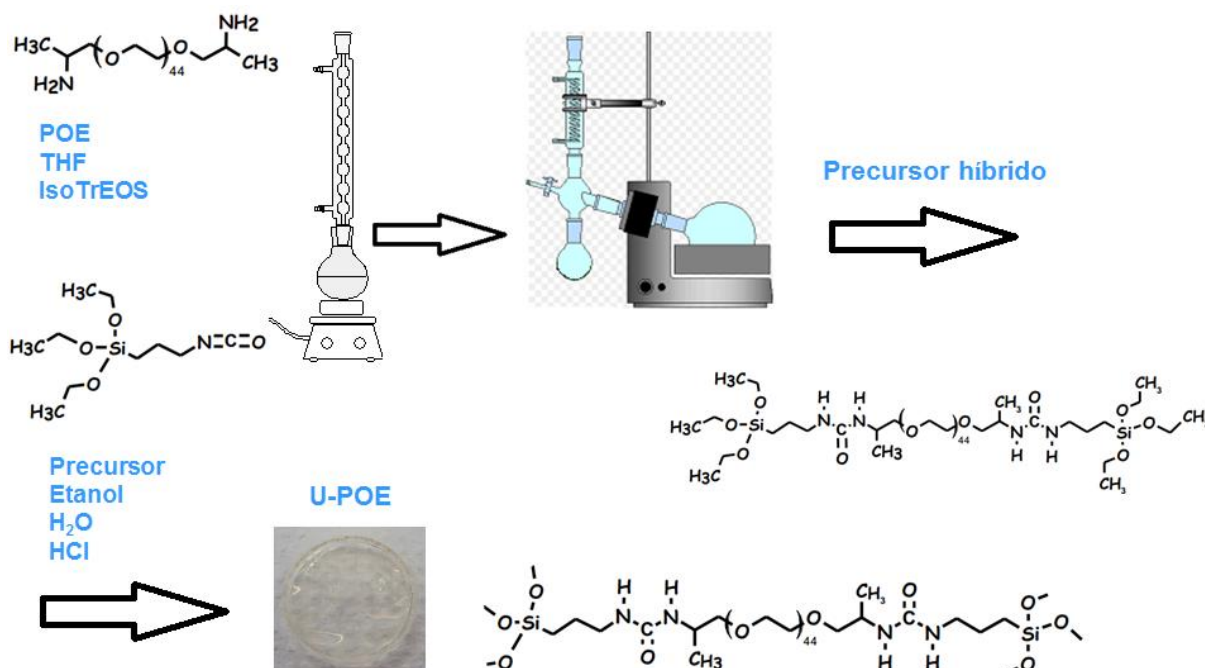


Figura 12 Representação esquemática da síntese do precursor híbrido e a reação de policondensação para a formação do híbrido U-POE.

Fonte: Autor

3.3 Síntese dos nanocompósitos híbridos U-POE/MMT

Colocou-se em um béquer 3,0 mL de etanol e (0,015 g, 0,15 g, 0,3 g) da argila MMT, massa equivalente a (1%, 10% e 20%) em massa do híbrido. Para uma melhor dispersão das partículas de argila em etanol foi mantida em ultrassom por 2 min em um banho sonicator (vibracel VC 501). Após a dispersão da argila, a suspensão foi transferida para um béquer contendo 1,5 g do precursor híbrido e 100 μL de H_2O destilada. A mistura permaneceu sob agitação mecânica (agitador magnético) durante 4 h e após esse tempo, foram adicionados 36 μL do catalisador $\text{HCl}(\text{aq})$ (2M). Colocou-se então a mistura resultante em moldes cilíndricos e as amostras foram secas em dessecador sob vácuo, utilizando-se pentóxido de fósforo como dessecante, em temperatura de 25 °C, obtendo-se finalmente os nanocompósitos com argila (Figura 13). As quantidades de precursor híbrido, solução aquosa e catalisador adicionados, foram baseadas em sínteses feitas anteriormente no Grupo de Físico-Química. (HIKOSAKA et al., 2006; JESUS, 2014)



Figura 13 - Representação esquemática das principais reações de policondensação para a obtenção do nanocompósito U-POE/MMT.

Fonte: Autor

3.4 Caracterização dos híbridos

3.4.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR)

As medidas de FTIR foram realizadas no modo de reflexão total atenuada, usando o instrumento Vertex 70 Brunker OPUS 7.0 no intervalo de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ após 64 varreduras, com uma resolução de 4 cm^{-1} . A presença de bandas características permitiu a identificação de grupos funcionais presentes na estrutura molecular da amostra híbrida. Todas as amostras, exceto o híbrido e os nanocompósitos foram usados na forma de pós secos.

3.4.2 Difração de raios-X (DRX)

As medidas de DRX foram realizadas num equipamento Siemens - modelo D5000, Diffrac Plus XRD Commander, que opera com radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) gerada a 40 KV e 30 mA. Os dados foram coletados num intervalo angular de 2θ entre 2° e 70° com passo de $0,02^\circ$ a cada 3s. Com os difratogramas foi possível investigar a intercalação ou esfoliação das lamelas das argilas.

3.4.3 Espalhamento de raios X a baixos ângulos (SAXS)

A técnica de SAXS permite obter informações sobre a forma, tamanho, distribuição espacial, interações, e orientações das partículas dispersas em materiais com diferente densidade eletrônica como polímeros, moléculas biológicas, entre outros em meios homogêneos. As medidas resultam em sinais de intensidade dos raios X espalhados ($I(q)$) pela amostra em função do ângulo do espalhamento módulo do vetor de espalhamento $q = (4\pi/\lambda)/\sin(\theta/2)$, onde θ é o ângulo de espalhamento e λ é o comprimento de onda do feixe de raio X incidente. (PETOUKHOV; SVERGUN, 2013)

As medidas de SAXS foram realizadas na Linha de SAXS1 (Figura 14) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Esta técnica foi usada para estudar a estrutura dos nanocompósitos (U-POE/MMT 1%, U-POE/MMT 10% e U-POE/MMT 20%) durante o efeito de entumescimento das amostras imersas na solução aquosa de corante e na água para os materiais: U-POE e U-POE/MMT 20%. Além disso, foi

estudada a evolução da nanoestrutura para a amostra U-POE durante a secagem pela passagem de fluxo constante de N_2 . As amostras foram colocadas em um porta-amostra fechado (Figura 15) com duas janelas de mica. Essas medidas in situ foram realizadas fazendo circular 0,01 g da amostra adsorvente, mantida à temperatura de 25 °C e 30 mL da solução do corante com auxílio de uma bomba peristáltica. O tempo de exposição por medida foi de 4 s e o tempo entre duas medidas foi de 26 s. As medidas de amostras secas foram feitas utilizando um porta-amostra em temperatura de 25 °C. O espalhamento do porta-amostra vazio foi subtraído da intensidade do espalhamento total. Foi empregado um feixe de raios X monocromático com um comprimento de onda de 1.5405 Å e um detector bidimensional (Pilatus 300 k) localizado a uma distância de 900,55 mm da amostra que registra a intensidade do espalhamento $I(q)$ em função do módulo do vetor de espalhamento q .



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.

Fonte: Autor



Figura 15 - Porta amostra utilizado nas medidas de SAXS.

Fonte: Autor

3.4.4 Ressonância magnética nuclear de silício (^{29}Si RMN/MAS)

As medidas de ^{29}Si RMN/MAS foram realizadas usando um instrumento Inova 300, da Varian, que trabalha em uma frequência de 300MHz e usa um campo magnético de 7,05T. O pulso de excitação foi de 90 graus e o tempo de relaxação de 300 s, sob rotação de 10kHz. RMN pode dar informações sobre o ambiente químico dos átomos de silício presentes nos híbridos com argilas, através da ressonância em determinados valores de deslocamento químico. Desta forma, é possível avaliar as espécies trifuncionais T^0 , T^1 , T^2 e T^3 e tetrafuncionais Q^0 , Q^1 , Q^2 , Q^3 e Q^4 , as quais foram identificadas segundo a notação convencional T^s e Q^s ilustradas esquematicamente na Figura 16. O expoente s tem a ver com o número de átomos de silício vizinhos interligados por átomos de oxigênio Si-O-Si da primeira esfera de coordenação do ^{29}Si . Espécies, T^1 , T^2 , Q^1 , Q^2 e Q^3 indicam uma condensação incompleta das espécies de silício. As espécies T^3 e Q^4 são indicativas de uma condensação completa. (BRINKER; SCHERER, 1990) A área sob as bandas fornecem informações quantitativas das espécies químicas presentes na amostra. O grau de policondensação pode ser determinado pela Equação 9.

$$C_d = \left(\frac{T^1 + 2T^2 + 3T^3}{3} + \frac{Q^1 + 2Q^2 + 3Q^3 + 4Q^4}{4} \right) 100\% \quad (9)$$

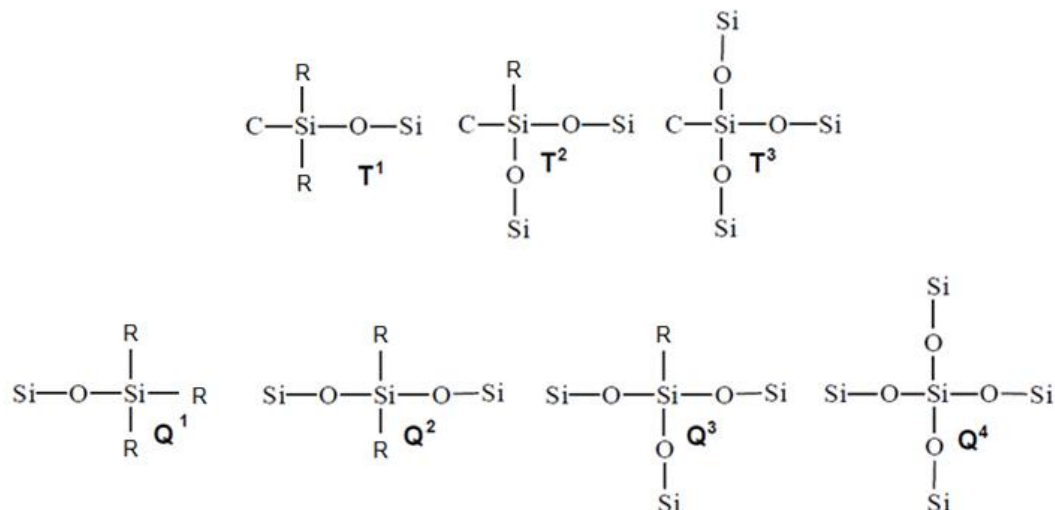


Figura 16 - Espécies de grupos siloxano segundo a notação convencional (R=OH ou R=OCH₂CH₃).

Fonte: BRINKER; SCHERER (1990)

3.4.5 Termogravimetria e análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA)

Foi utilizado o equipamento SDT Simultaneous DTA-TG da TA instruments para realizar as medidas de TG-DTA. As amostras foram colocadas em um cadinho de alumina de 90 µL e aquecidas com uma taxa de 10°C min⁻¹ sob fluxo de nitrogênio de 100 mL min⁻¹. As variações de massa foram monitoradas entre 25°C e 1000°C. Com medidas de TG é possível avaliar reações onde ocorrem variações de massa em um determinado material e estabelecer a faixa de temperatura para reações de decomposição, desidratação e/ou oxidação, entre outras. Curvas termogravimétricas fornecem informações quanto à composição, umidade presente na amostra e estabilidade térmicas dos compostos intermediários formados e do produto final. (IONASHIRO, 2004)

3.4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de MEV foi utilizada para analisar a microestrutura dos materiais estudados. As imagens foram obtidas no equipamento JEOL 7500F, utilizando um detector secundário de elétrons com uma energia de 2.0 kV. As amostras foram

fixadas ao porta amostra de alumínio com uma fita adesiva duplaface de carbono (10 nm), e recobertas com um filme fino condutor de carbono usando o equipamento Sputter Coater BAL-TEC SCD 0500. As amostras de argila com e sem corante primeiramente foram dispersas em isopropanol. No caso das amostras de híbridos com argila com e sem corante foi feita uma fratura para expor a secção transversal e observar a parte interna da amostra.

3.4.7 Potencial Zeta

As medidas de potencial zeta foram realizadas no equipamento Zeta sizer Nano Zs (Malvern). A argila foi dispersa à concentração de 10 mg mL^{-1} em uma concentração do eletrólito de NaCl de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e ficou em agitação por 24 horas. As medições do potencial zeta (ζ) foram realizadas em triplicata para pH ajustado de 2 até 11 a 25°C . Para ajustar o pH foram utilizadas as soluções de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com auxílio de um titulador MPT-2 Multi Purpose Titrator (Malvern).

3.4.8 Análise quantitativa do corante por espectroscopia de UV-Vis

3.4.8.1 Estudo de adsorção

A técnica UV-Vis foi usada para monitorar *in situ*, a mudança da concentração do corante AM na solução devido ao processo de adsorção. Os espectros de absorção foram medidos na região da luz ultravioleta-visível em equipamento SHIMADZU, UV-2401pc. As medidas em UV-vis foram feitas seguindo a evolução do comprimento de onda do corante (665 nm) durante o tempo. O caminho óptico da cubeta utilizada foi de 10 mm e o comprimento de onda estabelecido no intervalo de 300-800 nm. A figura 17 mostra o espectro do corante para a maior concentração medida pelo equipamento de 5 mg/L.

Nos estudos de adsorção com o híbrido U-POE e o nanocompósito U-POE/MMT 20% foi utilizado o corante catiônico AM como recebido, sem purificação prévia. Foram realizadas medidas de absorbâncias para soluções padrão preparadas com diferentes concentrações de corante. Com os resultados foi feita a curva de calibração do corante, obtendo-se uma boa linearidade na dependência dos pontos

de absorvância (665 nm) em função da concentração nominal, sendo o coeficiente de correlação linear de 0,9995 (Figura 18). A dependência da absorvância em função da concentração é dada pela Equação 10:

$$\text{Absorvância} = 0,184 C_t + 0,0106 \quad (10)$$

Onde C_t é a concentração no tempo t (mg L^{-1})

Para as medidas da isotérmicas de adsorção foi preparada uma solução estoque de 10 mg L^{-1} a partir da dissolução do corante em *água deionizada* que foi purificada em um sistema *Milli-Q* fabricado pela Millipore Corporation. A partir desta, solução foram feitas as diluições sucessivas para 10, 9, 8, 7, 6, 5 e 4 mg L^{-1} . A massa do nanocompósito (U-POE/MMT) imerso na solução do corante foi 0,01 g em todos os experimentos e o volume da solução de corante usado foi de 30 mL. Os estudos cinéticos foram feitos em diferentes temperaturas de 25, 40 e 50°C mantendo o sistema sob agitação em uma incubadora com agitação orbital durante 72 h. No caso dos estudos de equilíbrio a temperatura foi de 25 e 50°C . Foram coletadas alíquotas periodicamente das soluções em contato com o U-POE/MMT para realizar as medidas em UV-vis.

A quantidade do corante adsorvido (q_t , mg g^{-1}) no material híbrido foi quantificada utilizando a Equação 11:

$$q_t = V \frac{(C_0 - C_t)}{m} \quad (11)$$

Onde V é o volume da solução do corante (L) e m é a massa de nanocompósito híbrido (g).

A eficiência de remoção de corante (R) foi quantificada utilizando a Equação 12:

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} 100 \quad (12)$$

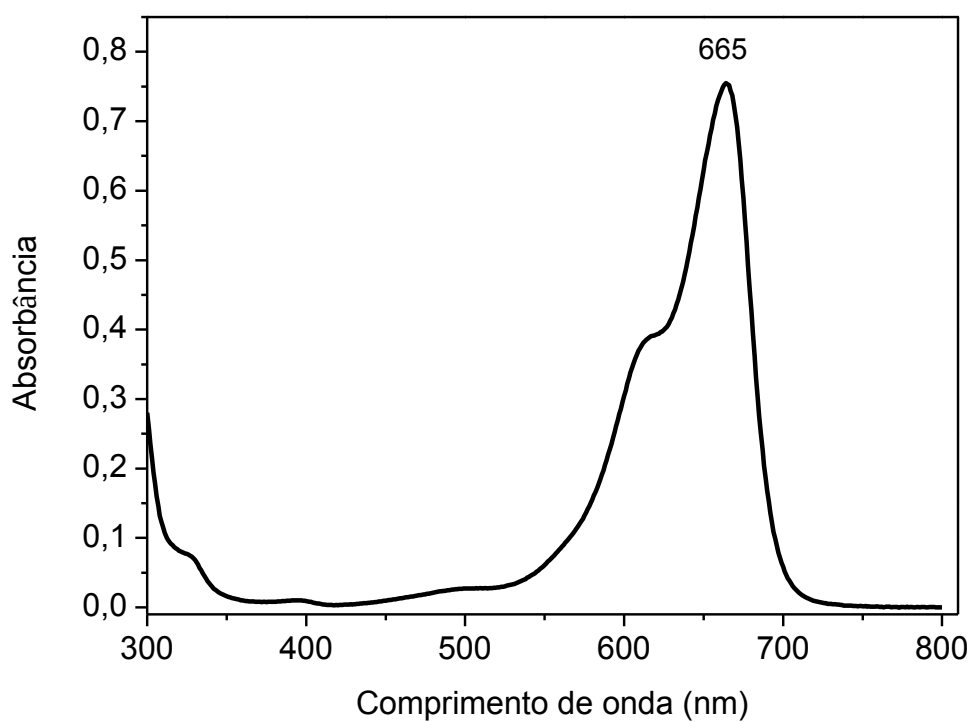


Figura 17 - Espectro na região UV-vis para corante AM em água deionizada (5 mg L^{-1}).

Fonte: Autor

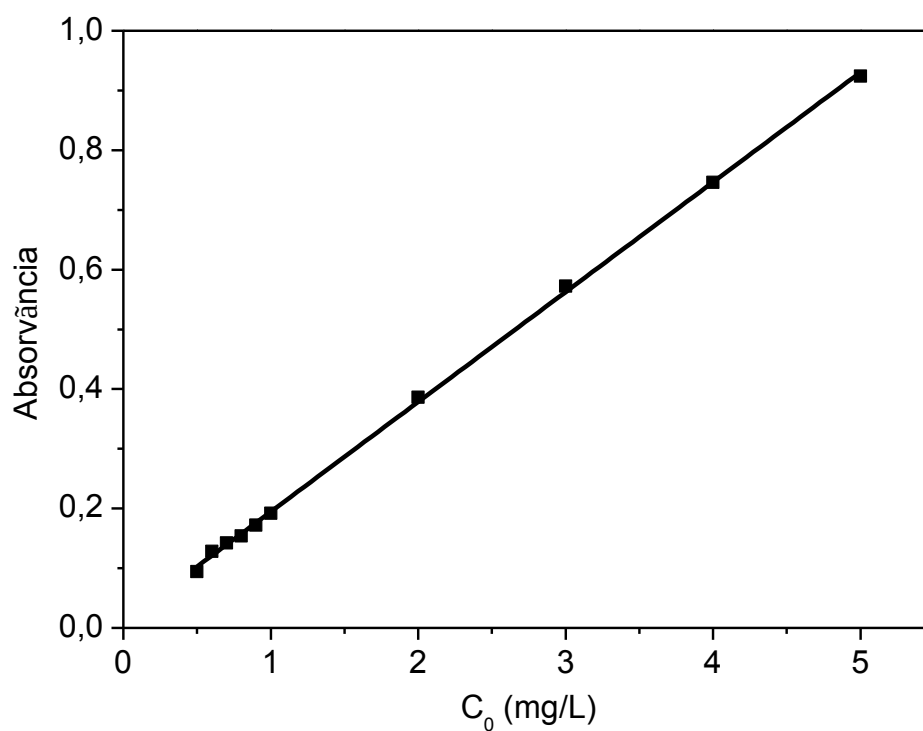


Figura 18 - Curva de calibração da dependência da absorbância medida em 665 nm em função da concentração nominal do corante AM em água deionizada.

Fonte: Autor

3.4.8.2 Estudo de dessorção

0,01 g de U-POE/MMT pré-adsorvido com 10 mg L⁻¹ de AM foi colocado para secar no dessecador em temperatura de 25 °C. Posteriormente, o U-POE/MMT:AM foi colocado em um frasco contendo 2 mL água deionizada para eliminar o corante não adsorvido na superfície do nanocómposito. Os frascos foram colocados em um banho-maria variando a temperatura de 30 a 90 °C. A eficiência de dessorção (%_d) foi determinada a partir da Equação 13:

$$(\%_d) = \frac{C_d V_d}{W q_e} 100 \quad (13)$$

Onde C_d (mg L⁻¹) é a concentração de AM dessorvida no U-POE/MMT:AM, V_d (mL) é o volume da solução utilizada para a dessorção, W (g) é a massa do adsorvente pré-adsorvido, q_e (mg g⁻¹) é a quantidade de adsorvente pré-adsorvido pelo nanocompósito. (AUTA; HAMEED, 2013)

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Introdução do capítulo

O presente capítulo apresenta os resultados referentes à síntese e caracterização dos materiais desenvolvidos, além das análises de sua capacidade de adsorção. Primeiramente, serão apresentados às análises dos aspectos macroscópicos e microscópicos (MEV) dos materiais. Em seguida, serão descritas as características estruturais do nanocompósito U-POE/MMT e do híbrido U-POE antes e depois da adsorção do corante, utilizando-se as técnicas de DRX, FTIR, RMN, TG, DTG e SAXS. Posteriormente, será abordado a análise da evolução nanoestrutural durante a sorção da água pelo híbrido U-POE e o nanocompósito U-POE/MMT, além do estudo de sorção do corante no caso dos nanocompósitos. Finalmente, serão discutidos os resultados da cinética de adsorção e o equilíbrio do AM pelo nanocompósito (UV-vis).

4.2 Características dos híbridos e dos nanocompósitos

4.2.1 Aspectos macroscópicos e microscópicos

Foram obtidas as amostras cilíndricas de U-POE e U-POE/MMT depois da hidrólise, policondensação e secagem dos géis, com dimensões médias de 20 mm de diâmetro e 1 mm de altura. Nas fotografias apresentadas na Figura 19 observa-se que a amostra do híbrido U-POE é transparente enquanto o nanocompósito U-POE/MMT com 20 % de argila é opaca e possui uma cor amarelada.

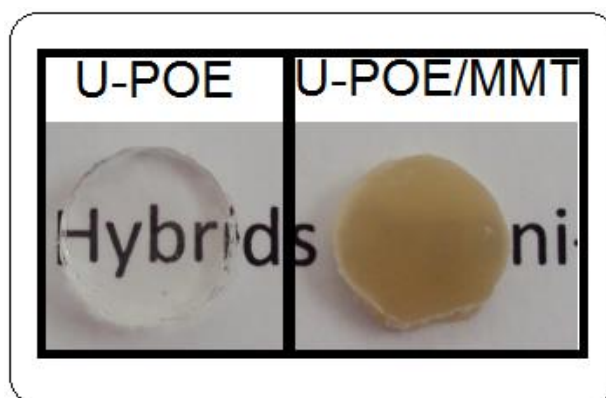
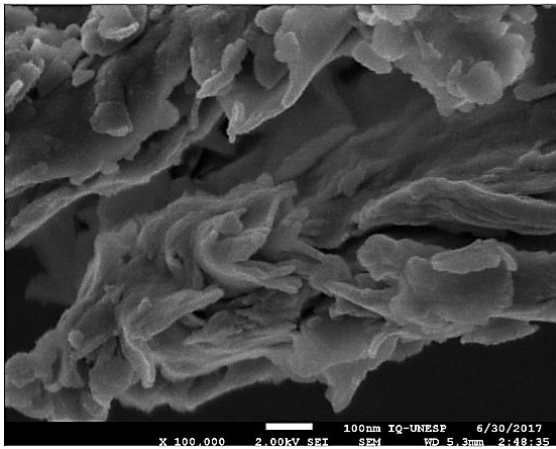


Figura 19 - Aspecto físico do híbrido U-POE e do nanocômposito U-POE/MMT.

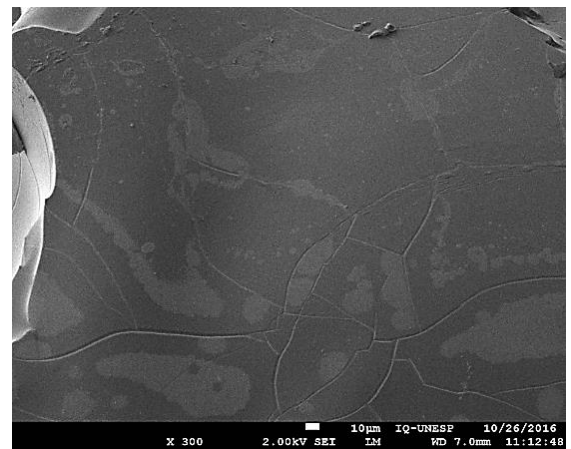
Fonte: Autor

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das argilas dos híbridos e dos nanocompósitos antes e após a adsorção do corante e AM estão apresentada na Figura 20. Foram realizadas análises de morfologia para as amostras de: MMT, U-POE, U-POE/MMT e U-POE/MMT:AM. Observou-se (Figura 20) que as partículas de MMT são formadas pelo empilhamento de plaquetas onduladas, gerando uma estrutura estratificada, consistente com o hábito dos cristais com estrutura lamelar. (COTTET et al., 2014). No caso do híbrido U-POE inicial observa-se uma superfície lisa e homogênea, típica de materiais poliméricos. Nas imagens dos nanocompósitos híbridos com e sem corante pode ser visto uma zona lisa típica da matriz híbrida e outras com estruturas lamelares devido à presença da argila, revelando uma microestrutura não homogênea. No entanto, nas amostras MMT, U-POE/MMT e U-POE/MMT:AM notam-se uma diminuição da ondulação de plaquetas observadas na argila inicial, sugerindo uma diminuição do estado de tensões o que pode ser o resultado do processo de intercalação do material híbrido. Esta hipótese foi averiguada por outras técnicas experimentais como DRX, SAXS e FTIR, cujos resultados estão descritos a seguir.

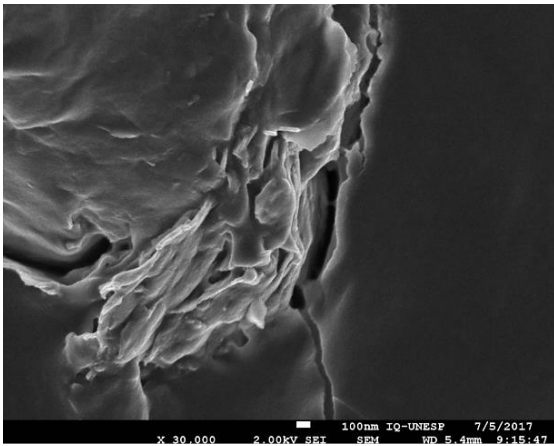
MMT



U-POE



U-POE/MMT



U-POE/MMT:AM

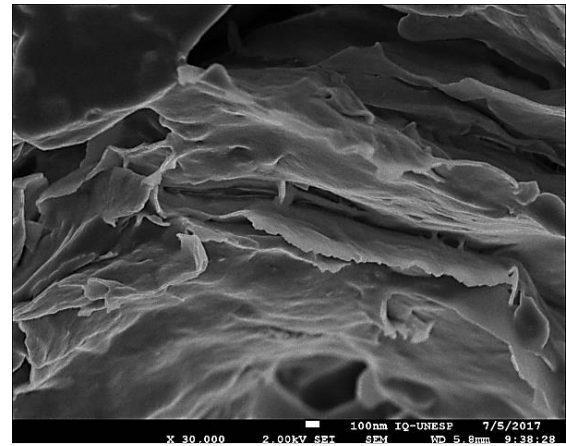


Figura 20 - Imagens de MEV da MMT e do material híbrido U-POE.
Fonte: Autor

4.2.2 Caraterísticas estruturais

A Figura 21 mostra os difratogramas de raios X da argila MMT, do híbrido U-POE, e dos nanocompósitos U-POE/MMT e do U-POE/MMT:AM após o ensaio de adsorção com solução contendo 10 mg L^{-1} de corante. O difratograma do híbrido U-POE mostra dois picos pouco intensos localizados em 19° e 23° é uma característica da natureza semi-cristalina do POE. (HIKOSAKA et al., 2006) A indexação dos picos de difração da MMT foi baseada tanto no livro de Brindley e Brown (BRINDLEY; BROWN, 1980) como nos dados do International Centre for Diffraction Data (ICDD) padrão: “00-012-0232”. Nota-se que os difratogramas dos nanocompósitos apresentam mais picos característicos da argila com relação aos observados na MMT pura. Este efeito se deve a orientações de tactóides aciculares que mudam de preferencial para randômico quando o mineral de argila é disperso na matriz do híbrido U-POE. Além dos picos característicos da MMT, os padrões dos nanocompósitos exibiram reflexões características do POE semi-cristalino.

A Tabela 4 apresenta a posição 2θ dos picos e a distância interplanar calculada a partir da reflexão (001). Observa-se que houve deslocamento para a região de valores menores de ângulo (2θ), ou seja, de $7,342^\circ$ (MMT) a $4,950^\circ$ para o nanocompósito U-POE/MMT. Consequentemente, foi evidenciado um aumento do espaçamento basal de $d(001) = 12,04 \text{ \AA}$ da argila comercial para um valor de $17,84 \text{ \AA}$ no nanocompósito U-POE/MMT. Isso é indicativo da intercalação do polímero entre as lamelas de argila.

A partir da diferença entre as espessuras da camada de alumino-silicato $\approx 9,5 \text{ \AA}$ e o espaçamento basal da MMT incorporada, foi estimado o espaço interlamelar com as moléculas de POE intercaladas de aproximadamente $\Delta d_{001} \approx 8,34 \text{ \AA}$. Este valor de distância entre camadas é previsto tanto para intercalação de duas monocamadas de moléculas de POE em conformação zig-zag planar, quanto para intercalação de uma monocamada de POE em conformação helicoidal (STRAWHECKER; MANIAS, 2003). Além disso, observou-se um aumento do espaçamento basal de $18,63 \text{ \AA}$ no nanocompósito em solução aquosa com 10 mg L^{-1} de AM, após atingir o estado de equilíbrio de adsorção.

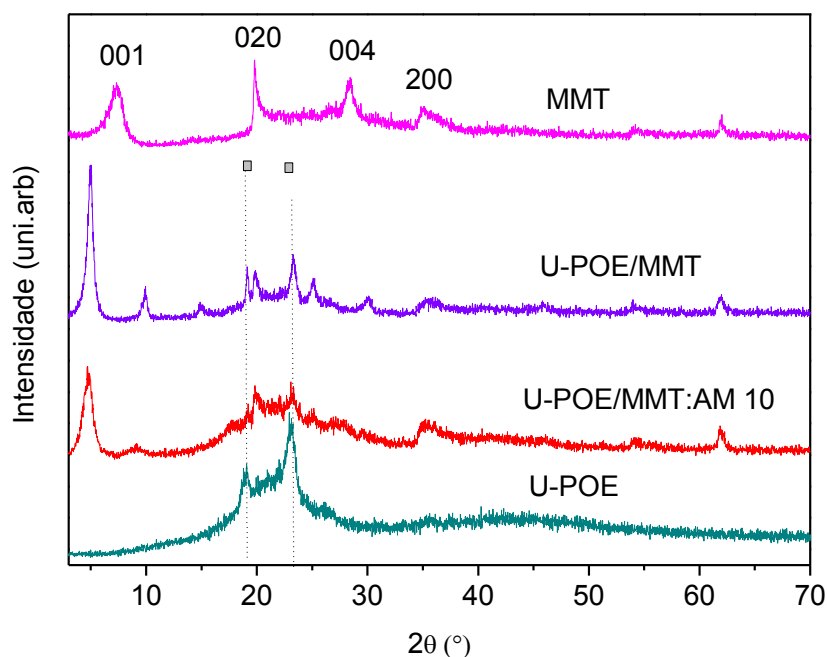


Figura 21 - Difratomogramas de raios X da argila MMT, do híbrido e U-POE, e dos nanocompósitos U-POE/MMT e U-POE/MMT:AM após adsorção em soluções com 4 e 10 mg L⁻¹ de corante.

Fonte: Autor

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).

Sample	2θ (°)	$d_{(001)}$ (Å)
MMT	7,342	12,04
U-POE/MMT	4,953	17,84
U-POE/MMT:AM	4,742	18,63

Fonte: Autor

A Figura 22 mostra os espectros de FTIR do corante AM, da argila MMT, do híbrido U-POE, do AM adsorvido na MMT (MMT:AM) e no nanocompósito U-POE/MMT:AM após atingir o equilíbrio com a solução de 10 mg L⁻¹ de AM. Foram identificadas no nanocompósito U-POE/MMT:AM algumas bandas características do U-POE em 3355, 2866, 1642, 1560, 1092 and 1037 cm⁻¹. A banda localizada na região 3355 cm⁻¹ é atribuída à vibração de deformação axial de Si-OH, (Pavia et al.,

2010) indicando a policondensação incompleta resultante da síntese pelo método sol-gel. A vibração assimétrica da cadeia Si-O-Si se manifesta entre 1000 a 1100 cm^{-1} , intervalo onde se nota duas bandas em 1092 e 1037 cm^{-1} e um ombro em 1120 cm^{-1} , indicando a existência de diferentes espécies de Si-O-Si no híbrido U-POE. A banda em 1037 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações de Si-O-Si em cadeias lineares com comprimento limitado, enquanto o ombro a 1120 cm^{-1} e a banda larga intensa a 1092 cm^{-1} aos modos de deformação angular das ligações de Si-O-Si parcialmente condensadas, em um anel planar de siloxano (SASSI; BUREAU; BAKKALI, 2002).

A banda centrada em 2866 cm^{-1} é atribuída a vibrações de estiramento de CH_2 , enquanto as bandas localizadas em 1642 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} foram atribuídas à amida I e II, respectivamente (Pavia et al., 2010). Pode-se notar também bandas originárias da MMT na amostra MMT:AM e no nanocompósito U-POE/MMT:AM localizadas em 3625 cm^{-1} , 914 cm^{-1} , 516 cm^{-1} and 448 cm^{-1} . (MADEJOVÁ, 2003; VALIDI et al., 2012) As bandas em 3625 e 914 cm^{-1} foram atribuídas à deformação axial OH de grupos hidroxila estruturais (CHAKRABORTY et al., 2017) ligados a átomos de Al. Enquanto as bandas em 516 cm^{-1} e 448 cm^{-1} foram atribuídas à deformação angular de Al-O-Si e Si-O-Si, respectivamente. (CHIENG; IBRAHIM; WAN YUNUS, 2010; VALIDI et al., 2012)

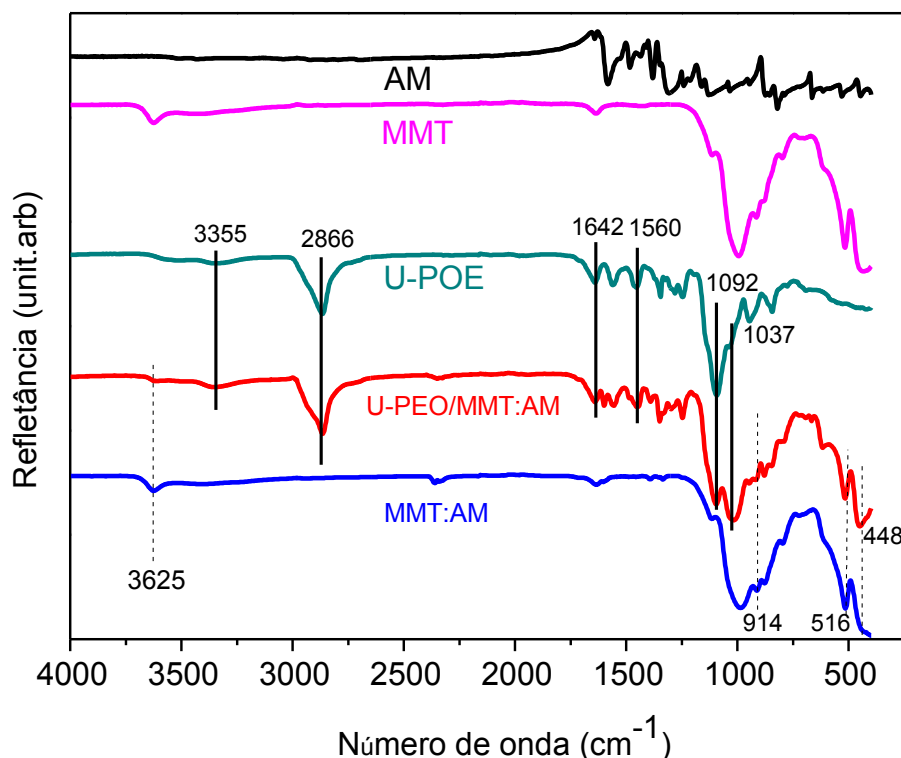


Figura 22 -. Espectros de FTIR do corante AM, da argila MMT, do híbrido U-POE, e das amostras MMT:AM e U-POE/MMT:AM após a adsorção na solução com 10 mg L⁻¹ de corante.

Fonte: Autor

Comparando os espectros do nanocompósito U-POE/MMT:AM e U-POE/MMT com o AM, observam-se algumas modificações importantes mostradas na Figura 23 para a região ampliada de 900-1700 cm⁻¹. A banda centrada em 1383 cm⁻¹ no espectro de AM é atribuída à ligação C=S a qual aparece em 1391 cm⁻¹ e 1385 cm⁻¹ nos espectros de U-POE/MMT:AM e MMT:AM, respectivamente. (KARIMINEZHAD; HABIBI; MIRZABABAYI, 2015) Da mesma forma, a banda localizada a 1590 cm⁻¹ no espectro de corante é atribuída à vibração dos anéis aromáticos C=C que foi deslocada para energias superiores (1600 cm⁻¹ e 1605 cm⁻¹) nos espectros de U-POE/MMT:AM e MMT:AM, respectivamente. (ÀNGELS OLIVELLA et al., 2012; VALIDI et al., 2012) Além disso, a banda centrada em 1484 cm⁻¹ no espectro de corante é atribuída à vibração axial simétrica C=N do AM, (FENG et al., 2013) se desloca para 1487 cm⁻¹ e 1498 cm⁻¹ nos espectros U-POE/MMT:AM e MMT:AM, respectivamente. Esses deslocamentos foram atribuídos a uma interação forte entre AM e as camadas de silicatos da argila. (VALIDI et al., 2012)

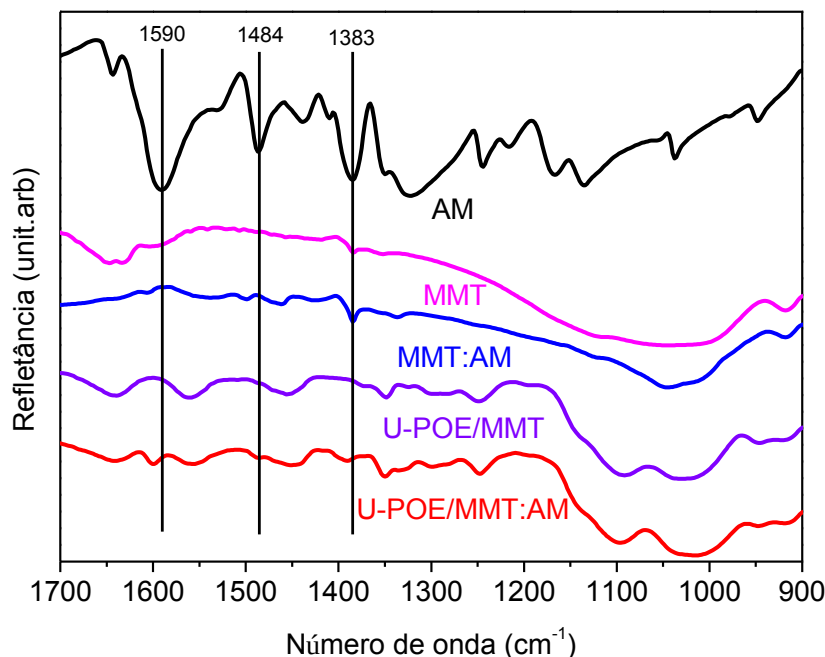


Figura 23 - Espectros de FTIR do corante AM, da argila MMT, do híbrido U-POE, e as amostras MMT: AM e U-POE/MMT:AM após a adsorção em solução 10 mg L^{-1} de corante.

Fonte: Autor

A estrutura da parte inorgânica do nanocompósito U-POE/MMT foi analisada a partir da técnica de RMN ^{29}Si (Figura 24). O espectro da argila mostrou dois sinais, um em $-94,4 \text{ ppm}$ e o outro em $-110,1 \text{ ppm}$ correspondente às espécies Q^3 e Q^4 respectivamente. A espécie Q^3 é característica dos átomos de Si nas camadas estratificadas, observada na imagem MEV da argila (Figura 16). (HE et al., 2005; HUSKIĆ; ŽIGON; IVANKOVIĆ, 2013).

Observa-se na Figura 24 o espectro de RMN ^{29}Si para o híbrido U-POE/MMT. A porcentagem dos grupos T para U-POE/MMT referentes às espécies T^2 e T^3 é de $24,3 \%$ e $75,7 \%$, respectivamente. Esses valores de áreas indicam que ocorreu uma elevada condensação dos IsoTrEOS. O pH durante o processo sol-gel do nanocompósito U-POE/MMT foi de $5,4$, a literatura mostra que para pH entre 3 e 8 as reações de condensação ocorrem mais rapidamente que as de hidrólise, favorecendo a formação de espécies de silício mais ramificadas. (CURRAN; STIEGMAN, 1999)

As áreas Q^3 e Q^4 para a MMT são de 83% e 17% respectivamente. No nanocompósito U-POE/MMT analisando somente as áreas relativas à argila, Q^3 e

Q^4 , obteve-se valores de 20% e 80% respectivamente, portanto houve uma diminuição das espécies Q^3 e um aumento das Q^4 da argila no nanocompósito. Com o aumento de T^3 e Q^4 no nanocompósito em relação as suas espécies separadas, podemos afirmar que ocorreu uma condensação entre os grupos silanois do IsoTrEOS e da argila. Também foi calculado o grau de policondensação do U-POE/MMT a partir das áreas sob a curva (Tabela 5) do espectro de RMN²⁹Si. O grau de policondensação foi de 92%, isso significa que de cada 100 átomos de silício, 92 estão ligados por uma ponte de oxigênio a outro Si, indicando uma elevada conectividade da fase inorgânica.

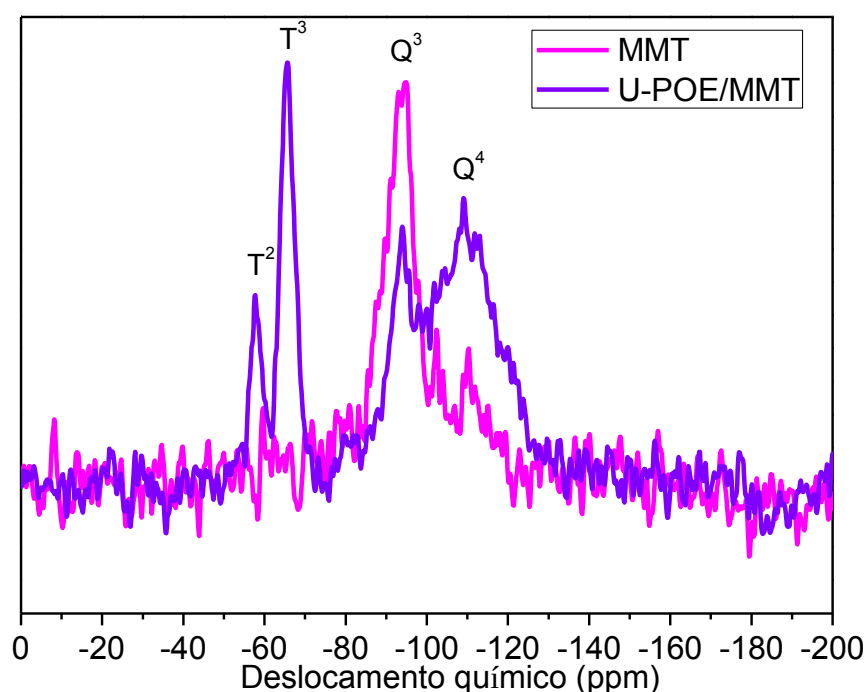


Figura 24 - Espectro de RMN-Si para o nanocompósito U-POE/MMT.

Fonte: Autor

Tabela 5 - Áreas dos picos para o nanocompósito U-POE/MMT.

Espécies U-POE/MMT	% Áreas
T^2	9,5
T^3	19,2
Q^3	11,8
Q^4	59,4

Fonte: Autor

4.2.3 Propriedades térmicas dos materiais

As curvas de TG e DTG para as amostras de MMT, MMT:AM, U-POE e o nanocompósito U-POE/MMT antes e depois da adsorção são apresentadas na Figura 25. Todos os termogramas das amostras apresentaram uma perda de água adsorvida para temperaturas menores de 100 °C. Nas curvas de TG da MMT tem evento com máximo na DTG de temperatura de 260 °C que esta relacionado com uma perda de 2 % da água no interior das galerias da argila. Observou-se uma outra perda de massa de 7 % para uma temperatura máxima de 610 °C devido à desidroxilação da camadas de alumino-silicato. (HE et al., 2005; SHEN et al., 2007; VALIDI et al., 2012). A decomposição do U-POE acontece em duas etapas (presença de um ombro na parte esquerda do pico de DTG e degradação do material inicia-se a partir de 357 °C. Nos materiais U-POE/MMT e U-POE/MMT:AM o ombro é menos pronunciado e a degradação acontece em uma única etapa com taxa máxima de decomposição em 388 °C e 385 °C respectivamente, indicando que os nanocompósitos com argila apresentam um pequeno aumento na estabilidade em relação ao U-POE. (JESUS, 2014) Nas curvas de MMT:AM foi observada uma perda de massa de 39 % entre 200 e 499°C . Este evento de decomposição resulta em três máximos na curva DTG 212, 262 e 321 °C.(VALIDI et al., 2012) Nota-se que não foi observada esta etapa de decomposição do AM no nanocompósito U-POE/MMT:AM. Segundo os resultados de DRX, FTIR, SAXS existe evidências de intercalação das moléculas do corante no espaço interlamelar da argila, causando um aumento da estabilidade térmica. Na literatura foi observado um aumento da estabilidade térmica no caso da adsorção da MMT com o AM (VALIDI et al., 2012).

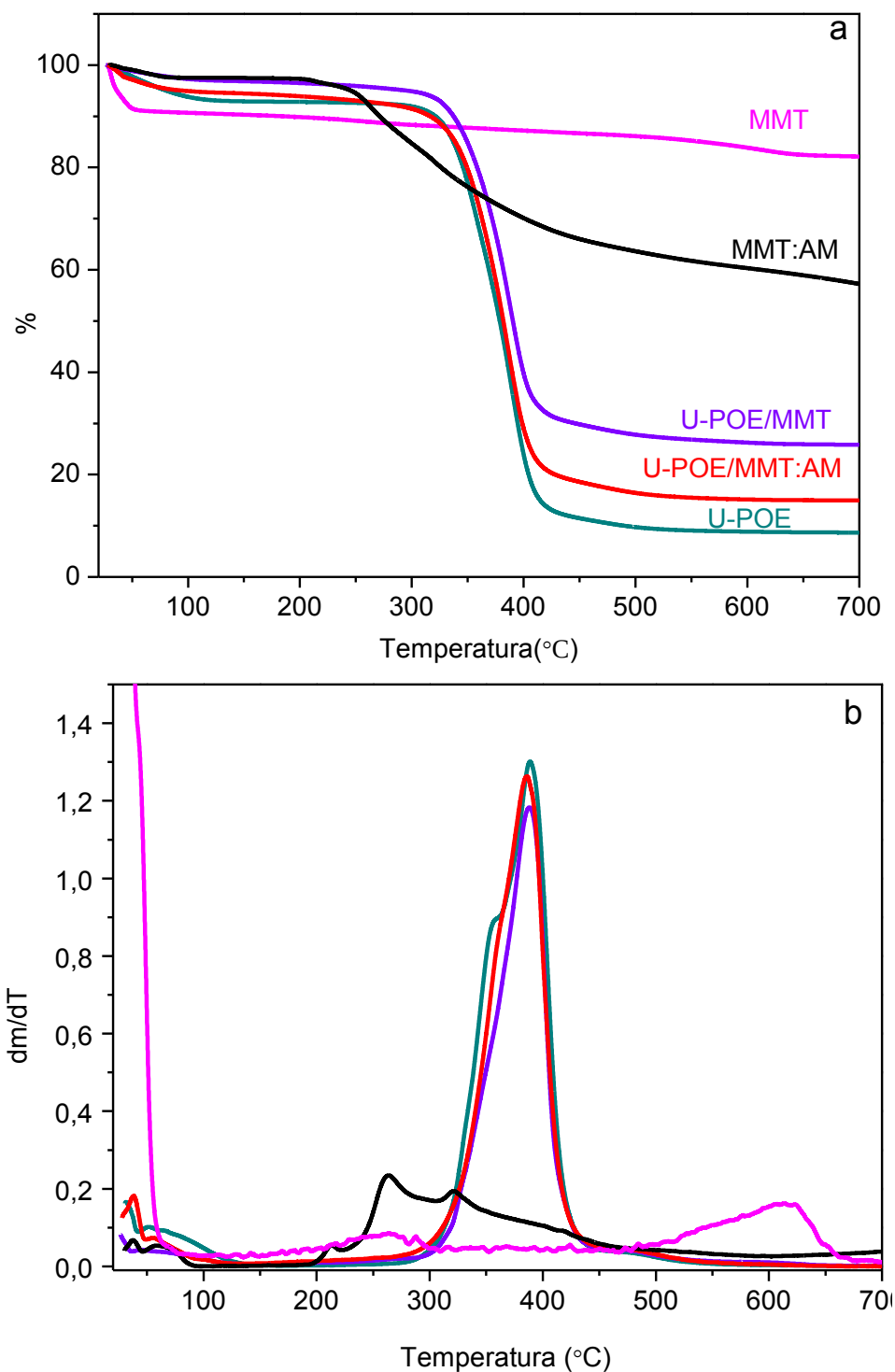


Figura 25 - Curvas de TG (a) e DTG (b) para MMT, AM, U-POE e o nanocompósito U-POE/MMT antes e depois da adsorção.

Fonte: Autor

4.2.4 Características nanoestruturais

A evolução da nanoestrutura do nanocompósito U-POE/MMT foi monitorada por medidas de SAXS durante a absorção da água e adsorção do corante (vide parte 3.4.3). As medidas *ex situ* foram feitas para materiais secos antes e depois da adsorção do corante, e também foi realizada *in situ* do nanocompósito imerso em solução aquosa de corante e em água deionizada.

O gráfico log-log da intensidade, $I(q)$ em função do vetor de espalhamento, (q) da Figura 26 apresenta as curvas de SAXS da argila MMT e das amostras U-POE e U-POE/MMT, antes e após a adsorção do corante AM. A curva de SAXS do híbrido U-POE apresenta dois picos característicos deste material. O pico largo com um máximo localizado em $q = 1,47 \text{ nm}^{-1}$ se deve aos efeitos de interferência de raios-X espalhado pelos de nós de ureasil, espacialmente correlacionados nas extremidades das cadeias de POE (Figura 27). (CHAKER et al., 2006) A distância média entre os nós de ureasil (d_s) de 4,3 nm foi calculada a partir da posição do pico ($d_s = 2\pi/q_{\text{max}}$). Um segundo pico foi observado em menores valores de q , cujo máximo está localizado em $q_{\text{max}} \approx 0,38 \text{ nm}^{-1}$, correspondendo à distância de Bragg de 16,5 nm. Este valor é típico da distância interlamelar na superestrutura dos cristaltos do homo-polímero de POE semi-cristalino. (HIKOSAKA et al., 2006)

O pico de difração (001) correspondente à distância entre lamelas da MMT não aparece na curva SAXS de MMT porque ele se encontra em $q = 5,3 \text{ nm}^{-1}$ e desta maneira está acima do valor máximo de q avaliado neste experimento. As amostras do U-POE/MMT antes e após a adsorção de AM apresentaram padrões semelhantes, com um pico de difração centrado em $3,5 \text{ nm}^{-1}$. De acordo com os resultados de XRD, esta mudança do pico MMT (001) para ângulos inferiores evidencia a intercalação de POE entre as camadas de alumino-silicato da MMT. Além disso, pode-se notar que o pico de correlação U-POE esta ausente nas curvas de SAXS dos nanocompósitos. Este fato está provavelmente associado ao maior poder de espalhamento nos raios-X de forma da MMT em comparação os de ureasils da matriz híbrida U-POE e, conseqüentemente, contribuição do espalhamento da argila dominou as curvas SAXS dos nanocompósitos.

Na região de baixos valores de q as curvas de SAXS de U-POE/MMT exibem um decaimento linear no gráfico log-log, caracterizando uma dependência da intensidade espalhada do tipo lei de potência ($I(q) \propto q^{-\alpha}$). As inclinações dessas regiões lineares corresponderam à valores do expoente $\alpha \approx 2.9-3.1$, indicando a presença de agregados densos. (CRAIEVICH, 2005) Como as curvas de espalhamento seguem a lei de potência até os menores valores de q medidos nos experimentos de SAXS, não foi possível alcançar a região de validade da lei de Guinier (CRAIEVICH, 2005). Esse comportamento indica que os agregados espalhadores têm tamanho superior ao valor máximo (~30 nm) possível de ser observado no experimento. Isso também implica que esta região de q é sensível à estrutura interna das partículas de MMT. O expoente $\alpha \approx 2.9-3.1$ é inferior ao valor 4 esperado pela lei de Porod (BRINKER; SCHERER, 1990) para um sistema de duas densidades eletrônicas (bifásico) com interfaces lisa e bem definida e sem a presença de nanoheterogeneidade no interior das fases (BRINKER; SCHERER, 1990). O comportamento observado indica que a MMT forma pilhas de lamelas separadas por galerias (tactóides) não satisfazendo o modelo de contraste de duas densidades eletrônicas. Isto se deve, provavelmente, à grande diferença de densidade eletrônica entre a camada de alumino-silicato e o espaço interlamelar.

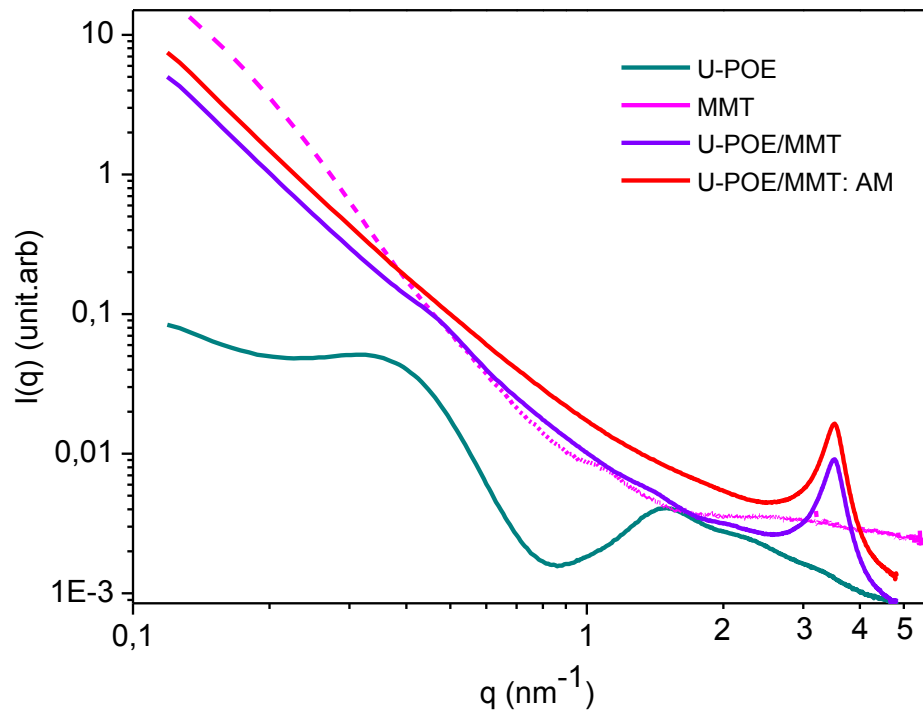


Figura 26 - Gráfico log-log com as curvas de espalhamento de raios X a baixos ângulos.

Fonte: Autor

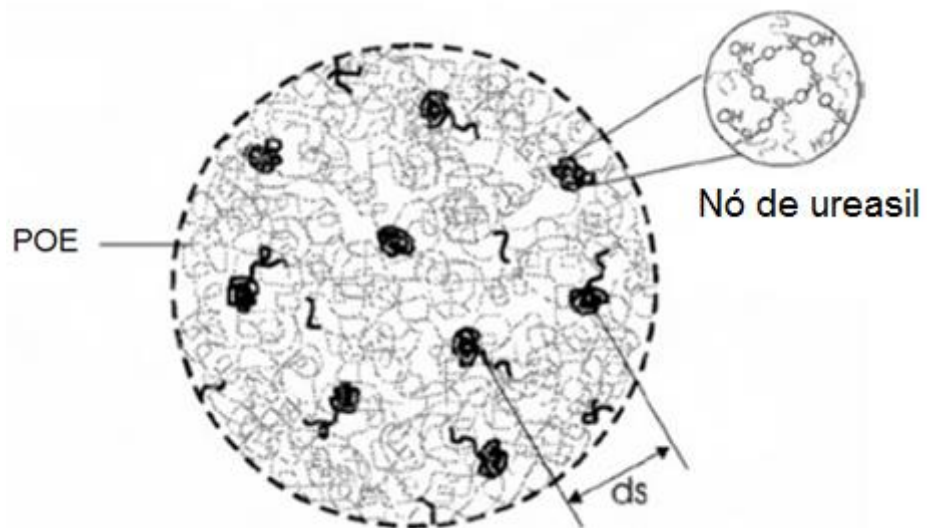


Figura 27 - Esquema da nanoestrutura do híbrido U-POE.

Fonte: DAHMOUCHE et al., (1999)

4.2.5 Evolução nanoestrutural durante a sorção

A Figura 28 mostra o gráfico tridimensional das curvas de SAXS em função do tempo de imersão do nanocompósito U-POE/MMT (1%, 10%, 20% argila) na solução de corante (Figura 28 a, b e c) e em água deionizada para a amostra U-POE/MMT 20% (Figura 28 d). Durante a primeira hora de imersão a posição do pico (001) da MMT apresenta um pequeno deslocamento para a região de q menores, enquanto a intensidade diminuiu de maneira acentuada.

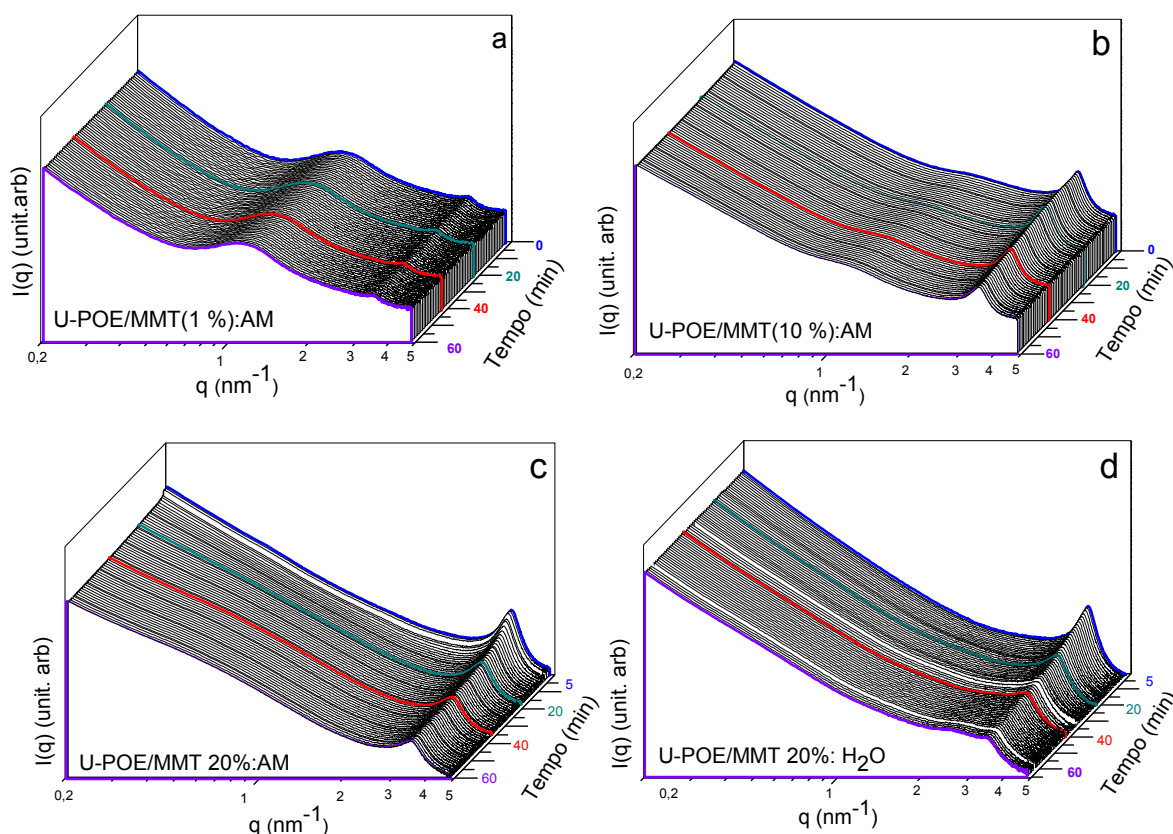


Figura 28 - Evolução das curvas de SAXS para o híbrido U-POE/MMT para diferentes porcentagens da argila 1% (a), 10% (b), 20% (c) durante 1 h de imersão do corante, assim como em água deionizada (d) para a amostra U-POE/MMT 20%.

Fonte: Autor

Para quantificar essas mudanças nanoestruturais causadas pela sorção de água e de corante, foi determinada a posição, a área e da largura à meia altura (FWHM) dos picos de difração da argila, assim como as inclinações da parte linear da curva (região de Porod). Como a contribuição do espalhamento da região de Porod se superpõe ao pico de difração da argila, a equação 14 foi utilizada para isolar as duas contribuições. Conforme ilustra a Figura 29 e 30, o perfil do pico de

difração da MMT e do U-POE em todas as amostras foi determinado a partir da subtração de todo o espectro da intensidade relacionada lei de potencia de Porod:

$$\log I = \log k - \alpha \log q + b \quad (14)$$

Onde k e α são os coeficientes lineares e angulares da reta na região de Porod e b é uma contaste correspondente aos valores do ruído da intensidade espalhada na região de altos ângulos.

A Figura 29 mostra o perfil resultante da subtração para os nanocompósitos U-POE/MMT 1%, 10% e 20%. No caso da Figura 29 a, a principal contribuição corresponde ao pico de correlação dos ureasils da matriz híbrida (U-POE) o qual tem duas componentes, e ao lado destes aparece um pico pequeno pertencentes à reflexão (001) da MMT. No caso da Figura 29 b, a principal componente pertence ao pico de reflexão (001) da MMT o qual esta convoluido com as duas componentes do pico de correlação dos ureasils. As componentes foram ajustadas considerando perfis definidos pela junção de funções Gaussiana. A Figura 29 c mostra que o perfil resultante da subtração é composto por duas contribuições, a principal corresponde a reflexão (001) da MMT e o ombro a esquerda resulta em um pico muito largo com características (posição e largura) semelhantes ao pico de correlação dos ureasils da matriz híbrida U-POE. As duas componentes foram ajustadas considerando perfis definidos pela junção de funções Gaussiana e Lorenziana.

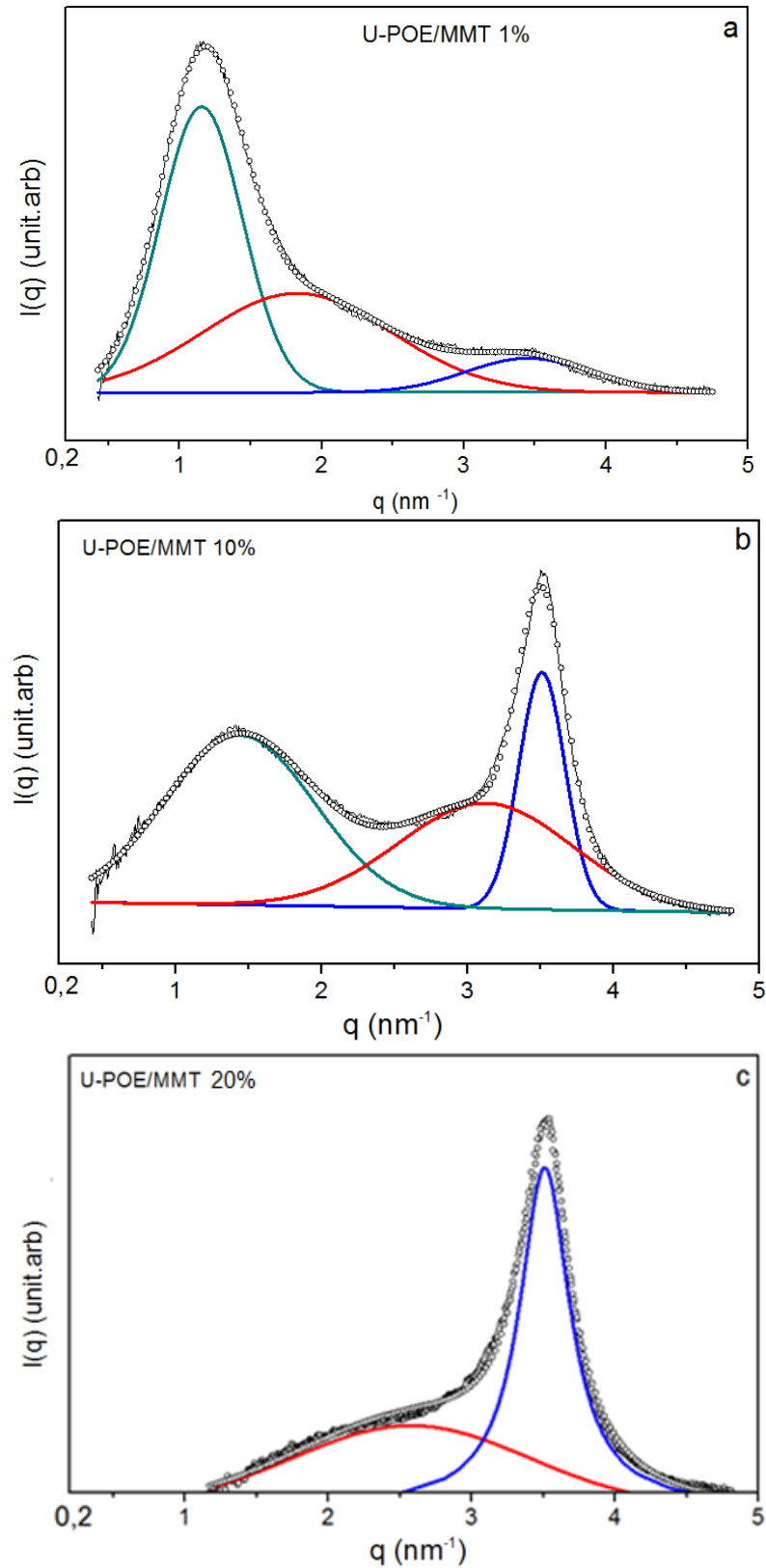


Figura 29 -. Ilustração da subtração da contribuição de Porod na correção do perfil do pico de difração da argila e do híbrido para as amostras U-POE/MMT 1% (a), 10% (b) e 20% (c).

Fonte: Autor

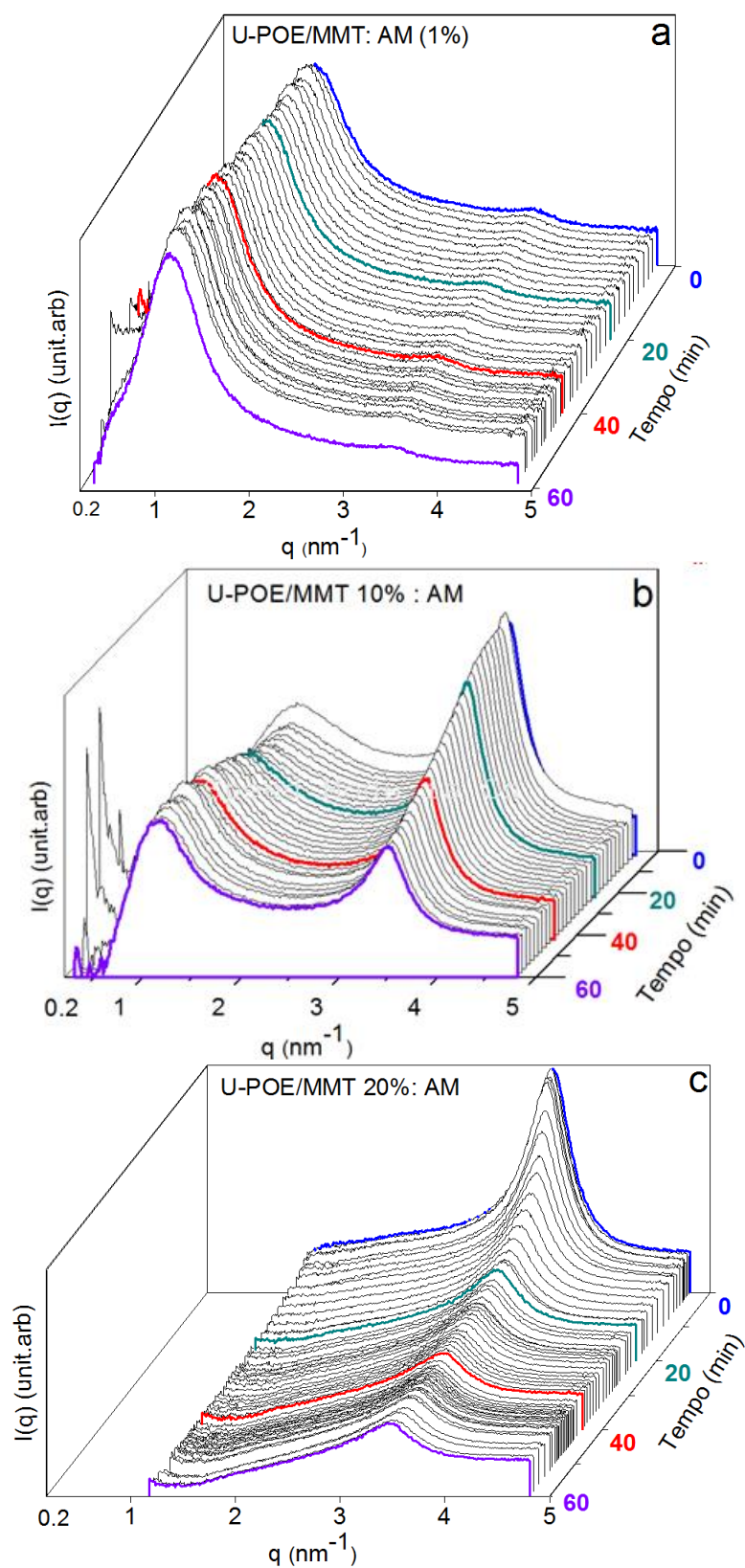


Figura 30 - Evolução das curvas de SAXS, após a subtração da contribuição de Porod, em função do tempo de imersão do U-POE/MMT em corante (a) e água (b).

Fonte: Autor

A evolução dos parâmetros do perfil do pico (001) da MMT para todas as amostras durante a imersão em solução do corante e água deionizada (U-POE/MMT 1%, 10% e 20%) é mostrado nas Figuras 31-34. A área de pico diminuiu continuamente durante os primeiros 30 min e em seguida tende assintoticamente a um valor constante (Figura 31). Observou-se uma diminuição similar da área de pico no U-POE/MMT imerso em água e na solução de corante, indicando que esse fenômeno não se deve à adsorção de corantes, mas principalmente à absorção de água. No entanto, o período de indução inicial e o decréscimo sigmoidal mais contínuo da área são observados durante a imersão na solução de corante. O primeiro efeito pode ser uma manifestação de tensões osmóticas e o segundo pode estar relacionado ao processo de troca iônica entre os cátions Na^+ e AM^+ .

Conforme observa-se na Figura 32 este processo foi acompanhado do aumento da largura a meia altura, exceto na amostra U-POE/MMT1%: AM, indicando uma redução do tamanho dos cristalitos de MMT. Isto indica que a absorção da água causa a diminuição do número de lamelas de alumino-silicato que participam o empilhamento periódico ao longo do eixo c dos tactoides de MMT. Além disso, o valor do expoente α da lei de Porod diminuiu continuamente durante os primeiros 30 min de imersão e evoluiu assintoticamente para um patamar após 60 min (Figura 33). O valor do expoente α encontrado no tempo inicial de imersão do U-POE/MMT na água deionizada e na solução de corante indica a existência de agregados fractais de massa com dimensionalidade $D_m = 2,7$. (BRINKER; SCHERER, 1990). É importante lembrar que dimensão fractal D_m é definida como o expoente α que relaciona a massa M de um objeto com uma dimensão característica R ($M \propto R^\alpha$), (CRAIEVICH, 2005) sendo utilizada para caracterizar a estrutura do volume e da superfície dos sólidos. (HIRATSUKA; SANTILLI; PULCINELLI, 1995) Após a rápida diminuição inicial o expoente α atingiu um valor constante para todas as amostras ($D_m = 2,4$ para nanocompósito U-POE/MMT20% imerso em água e na solução de corante). Este comportamento evidenciou a evolução das tactóides de (MMT) de estrutura agregada densa para uma estrutura mais aberta, o que se deve à esfoliação parcial dos cristalitos. Observou-se na Figura 34 que a posição do pico durante o intumescimento na água e no corante é quase constante, indicando uma invariância da distância entre as lamelas da argila durante a sorção da água e o corante.

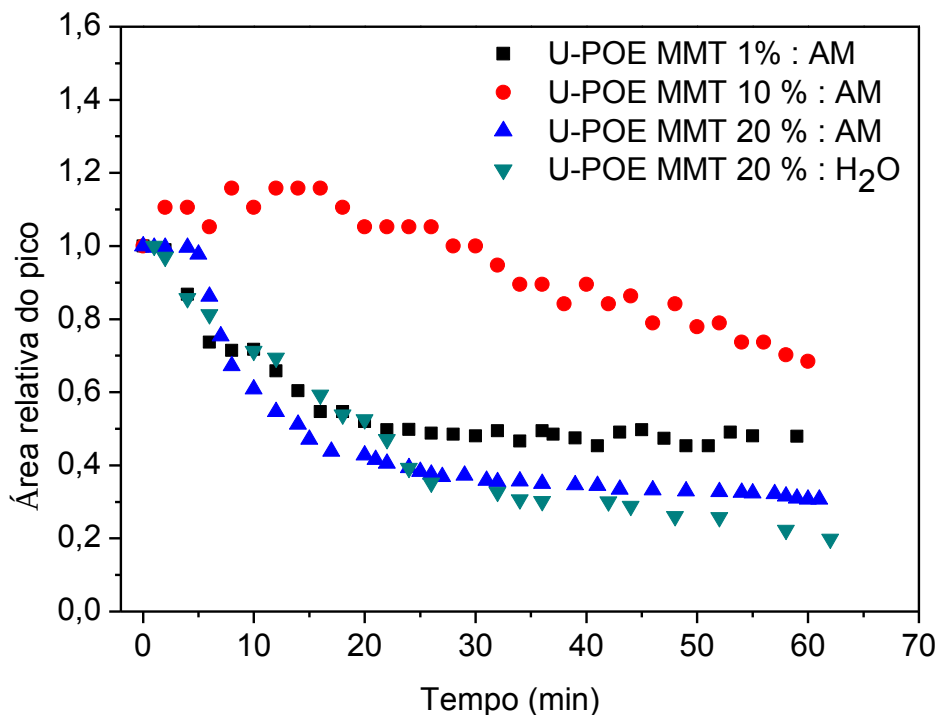


Figura 31 - Evolução da área do pico da argila para as amostras U-POE/MMT1%: AM (preto), U-POE/MMT10%: AM (vermelho), U-POE/MMT 20%: AM (azul) e U-POE/MMT 20%:H₂O (verde).

Fonte: Autor

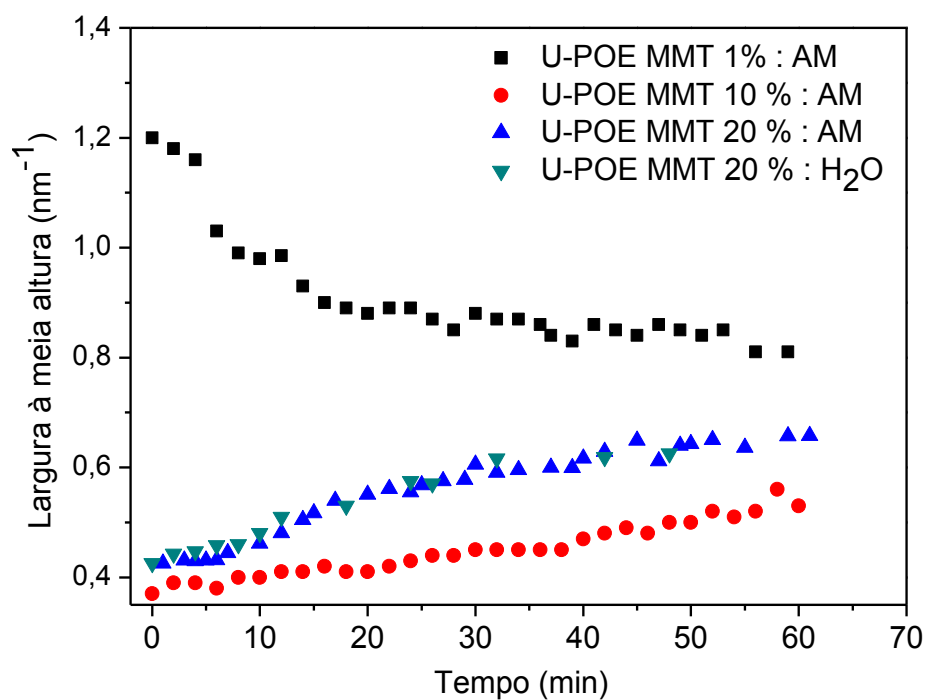


Figura 32 - Largura à meia altura do pico da argila para as amostras U-POE/MMT1%: AM (preto), U-POE/MMT10%:AM (vermelho) U-POE/MMT 20%:AM (azul) e U-POE/MMT 20%:H₂O (verde).

Fonte: Autor

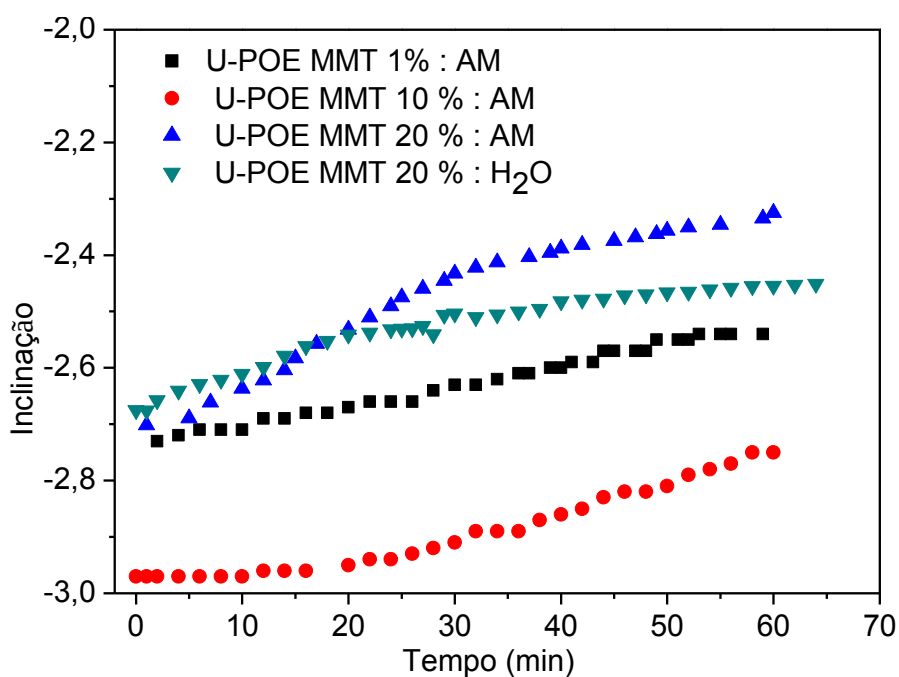


Figura 33 - Evolução da inclinação da reta de Porod em função do tempo para as amostras U-POE/MMT1%:AM (preto), U-POE/MMT10%:AM (vermelho), U-POE/MMT 20%:AM (azul) e POE/MMT 20%:AM (água).

Fonte: Autor

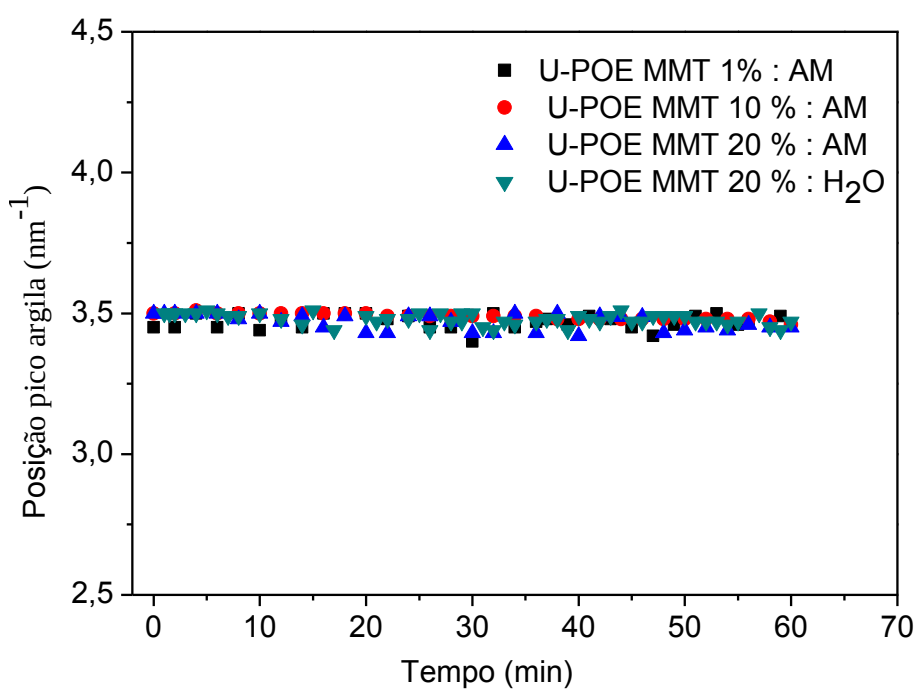


Figura 34 - Posição do pico da argila para as amostras U-POE/MMT1%:AM (preto), U-POE/MMT10%:AM (vermelho), U-POE/MMT 20%:AM (azul) e U-POE/MMT 20%:H₂O (verde).

Fonte: Autor

A Figura 35 ilustra a evolução com o tempo das curvas de SAXS para o U-POE durante o intumescimento (a) e encolhimento (b) do híbrido em água e secagem sob fluxo de N_2 durante 30 min a 25 °C. Os resultados demonstram que a natureza hidrofílica das cadeias U-POE promoveram a hidratação da matriz híbrida durante o experimento de intumescimento em água deslocando a posição do pico para baixos valores de q e aumentando o contraste de densidade eletrônica, evidenciado pelo aumento da intensidade do pico de correlação (Figura 35 a). Após o intumescimento foi passado um fluxo constante de N_2 para avaliar a reversibilidade do processo durante o encolhimento da amostra induzido pela secagem (Figura 35 b). Nesse caso, a posição do pico de correlação se deslocou para baixos valores de q e intensidade do pico diminuiu com o tempo.

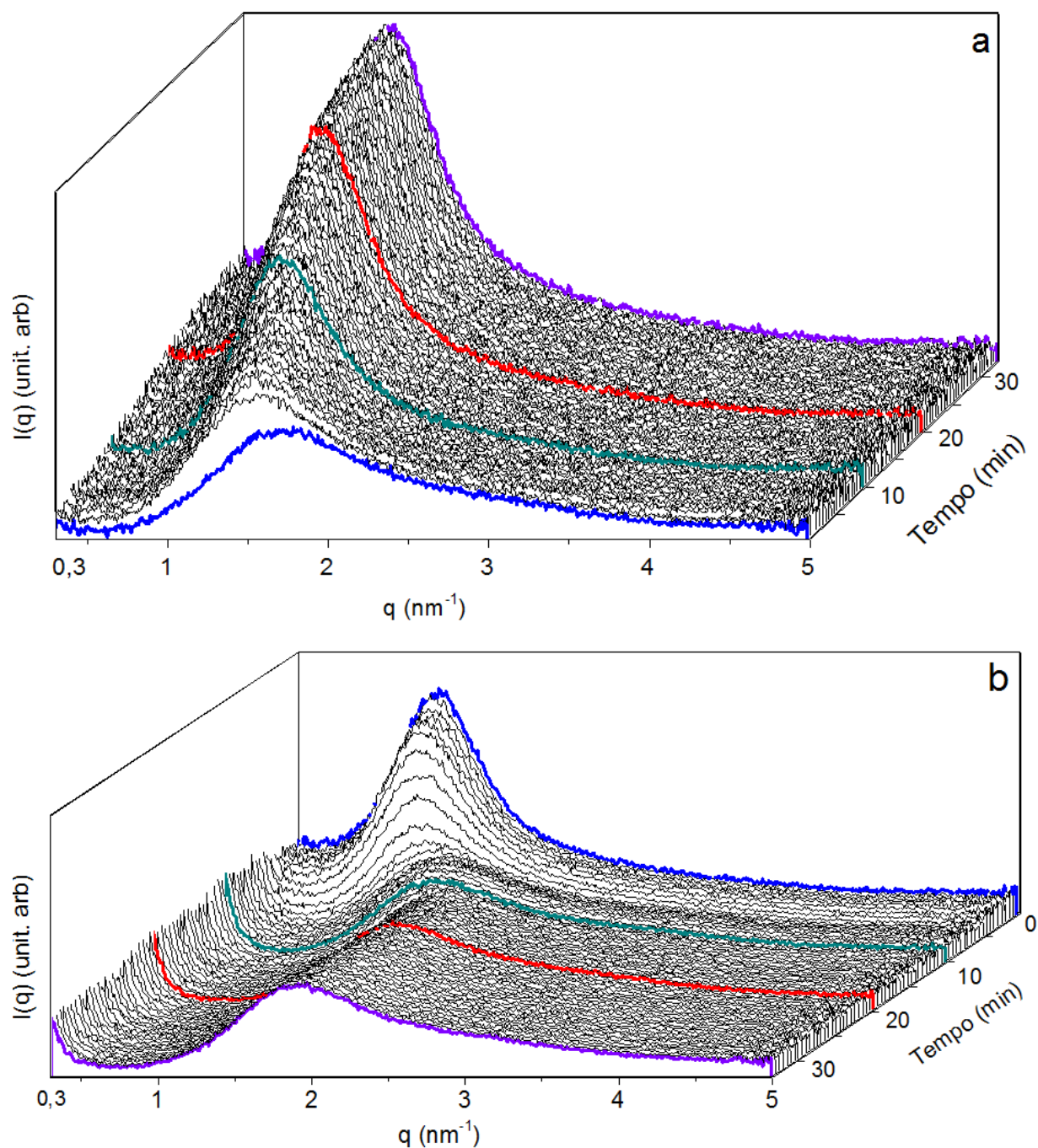


Figura 35 - Tempo de evolução das curvas de SAXS para o híbrido U-POE durante 30 min de imersão em água (a) e N_2 (b).

Fonte: Autor

Para quantificar as mudanças nanoestruturais durante a imersão e absorção de água, foi determinada a área, a largura à meia altura (FWHM) e distância entre os nós ureasils do U-POE. O pico foi decomposto em duas contribuições (Gaussiana)

(Figura 36). Conforme mostrado na Figura 37a, a área do pico de correlação do U-POE aumentou continuamente durante 30 min. Este processo foi acompanhado por uma diminuição de largura a meia altura, Figura 37b. A distância entre os nós de ureasils aumentou de 3,76 nm para 5,19 nm (Figura 37c) devido à absorção das moléculas de água nos vazios da estrutura do U-POE. Foi analisada a reversibilidade da variação da área em função do tempo de imersão em água e durante secagem em N_2 . A comparação das curvas apresentadas na Figura 38, revela que a estrutura do híbrido U-POE é recuperada rapidamente, voltando ao seu estado nanoscópico inicial após 10 min de aplicação do fluxo de N_2 . Esta reversibilidade também se manifesta pela diminuição da distância entre os nós de ureasil do U-POE entumecido de 5,27 nm para o valor original de 3,65 nm, Figura 38b.

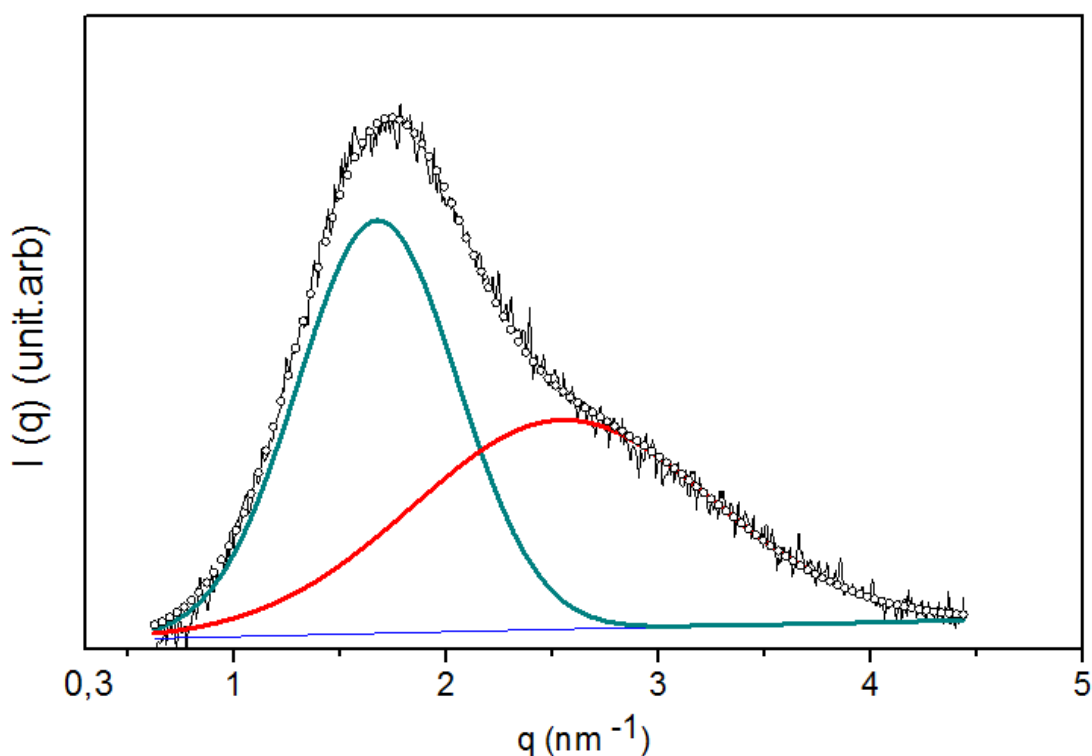


Figura 36 - Ilustração da deconvolução do pico do U-POE.

Fonte: Autor

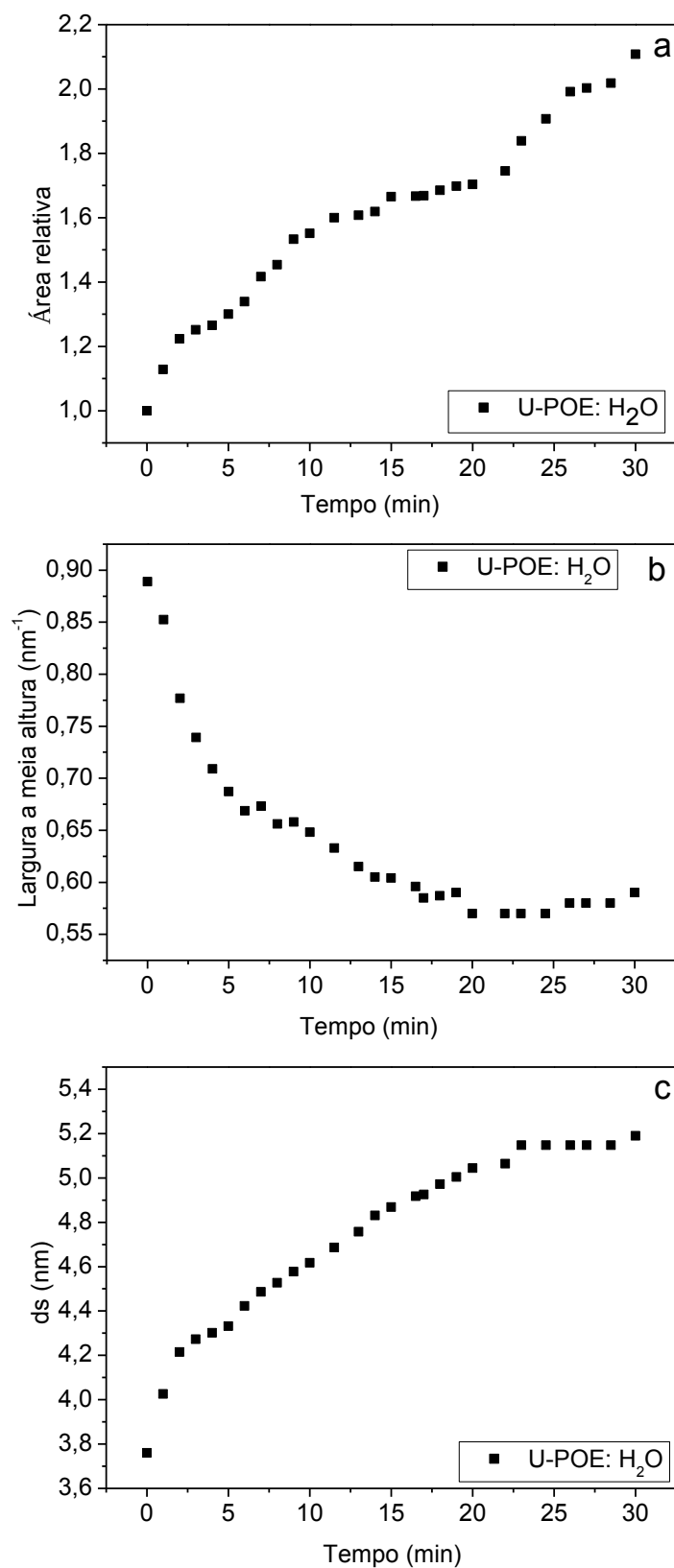


Figura 37 - Evolução da área relativa (a), largura à meia altura (b) e distância dos nós de siloxano (c) em função do tempo para o pico de difração do pico de correlação em função do tempo para a amostra U-POE com água.

Fonte: Autor

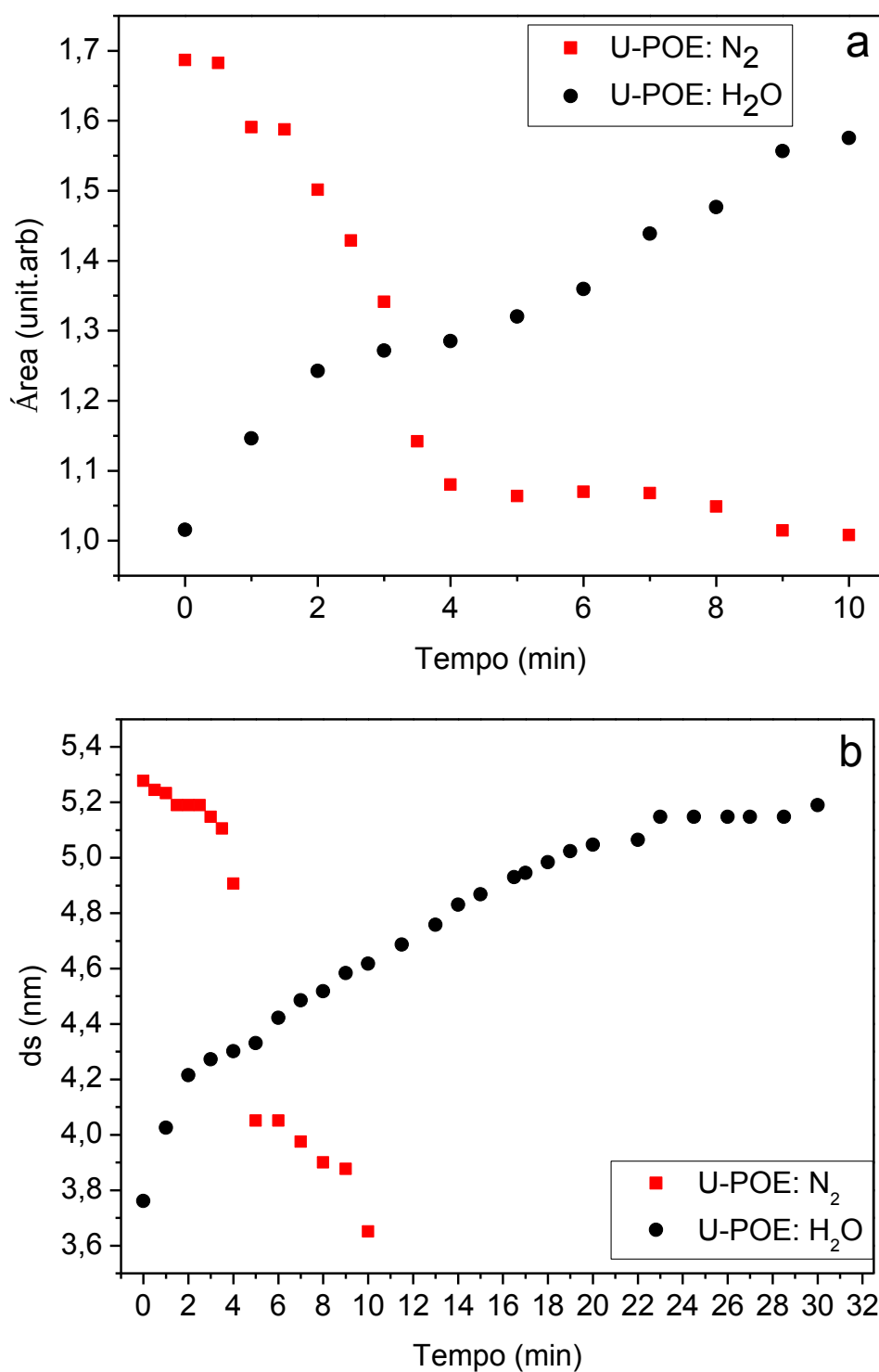


Figura 38 - Evolução da área (a) e a distância de correlação (b) em função do tempo para o pico de correlação do U-POE em água e N_2 .

Fonte: Autor

4.2.6 Isotermas de adsorção do corante no U-POE e U-POE/MMT

A adsorção do AM em solução aquosa de diferentes concentrações ($\sim 4, 5, 6, 7, 8, 9$ and 10 mg L^{-1}) pelo nanocompósito U-POE/MMT 20% e pelo híbrido U-PEO foi acompanhada em função do tempo para uma temperatura de 25°C . As curvas de redução da concentração de corante em função do tempo para as soluções iniciais com diferentes concentrações são apresentadas na Figura 39. Os ensaios revelam que os nanocompósitos removem de ≈ 45 à 74% do corante (correspondendo à 10 e 4 mg L^{-1}) na solução em 24 h de imersão, mostrando uma capacidade moderada de adsorção (Tabela 2). Depois de 58 h , o sistema atinge o equilíbrio com porcentagens maiores que 69 à 95% , observando-se maiores porcentagens de adsorção para soluções iniciais com menores valores de concentração do corante. Ao contrario as concentrações iniciais de todas as soluções de AM ($\sim 4, 6$ e 9 mg L^{-1}) permaneceram inalteradas durante o contato com U-POE (Figura 39b), confirmando que o corante catiônico não foi adsorvido pela matriz híbrida. A foto inserida na Figura 39a mostra que a cor do U-POE/MMT mudou de amarelo (antes da adsorção) para azul intenso após 72 h de imersão na solução de AM. Por outro lado, no caso do U-POE, a cor e o aspecto transparente da matriz permaneceram quase inalteradas após vários dias ($\approx 1-3$) de imersão em solução, mostrando que o híbrido não adsorveu AM (Figura 39b). A cor azul claro observada foi devido à presença de molécula de corante na superfície externa do U-POE. Possivelmente após a imersão em água, os grupos amina de U-POE devem ter adquirido uma carga positiva, o que dificultou sua interação com a molécula de corante carregada positivamente. Esta característica confirmou que a adsorção de corante catiônico ocorreu na superfície carregada negativamente da argila dispersa na matriz do nanocompósito. (ZHA et al., 2014)

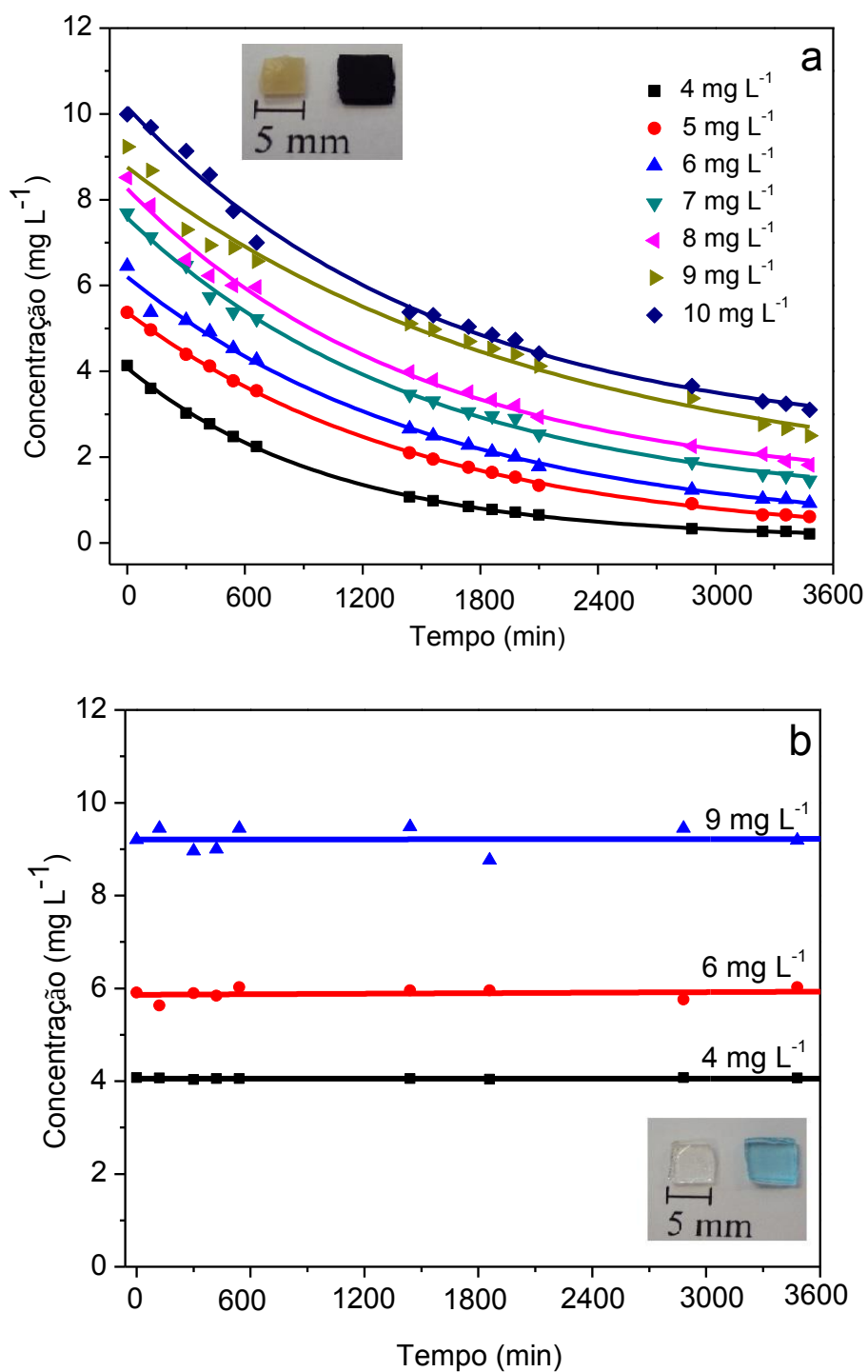


Figura 39 - Evolução das concentrações de AM na solução a 25 °C em função do tempo durante a imersão do U-POE/MMT (a) e do híbrido U-POE (b). As imagens mostram o U-POE/MMT (a) e o U-POE (b) antes e após a imersão (direita) na solução de corante.

Fonte: Autor

O processo de adsorção governado por interações eletrostáticas está relacionado com o valor do potencial zeta (ζ) que é função do pH do meio. A Figura 40 mostra que o potencial zeta da argila manteve um valor negativo para todos os valores de pH estudados. O valor negativo de ζ da MMT é atribuído a substituições isomórficas de cátions tetravalente (Si^{4+}) por íons metálicos trivalentes (Al^{3+}) e devido ao caráter anfótero dos grupos silanol e alumínol presentes na superfície das partículas da argila. Quando o ζ é negativo, íons positivos serão atraídos pela superfície do adsorvente, favorecendo-se assim a atração eletrostática entre o AM e o U-POE/MMT. (AÇIŞLI; KARACA; GÜRSES, 2017; COTTET, L. et al., 2014) Além disso, conforme discutido anteriormente para ambos os materiais (U-POE/MMT e U-POE) observou-se um intumescimento macroscópico de aproximadamente $\approx 44\%$ devido à adsorção de água pela matriz híbrida, indicando que o comportamento do hidrogel (rede hidrofílica U-POE) não foi afetado pela conjugação com a MMT.

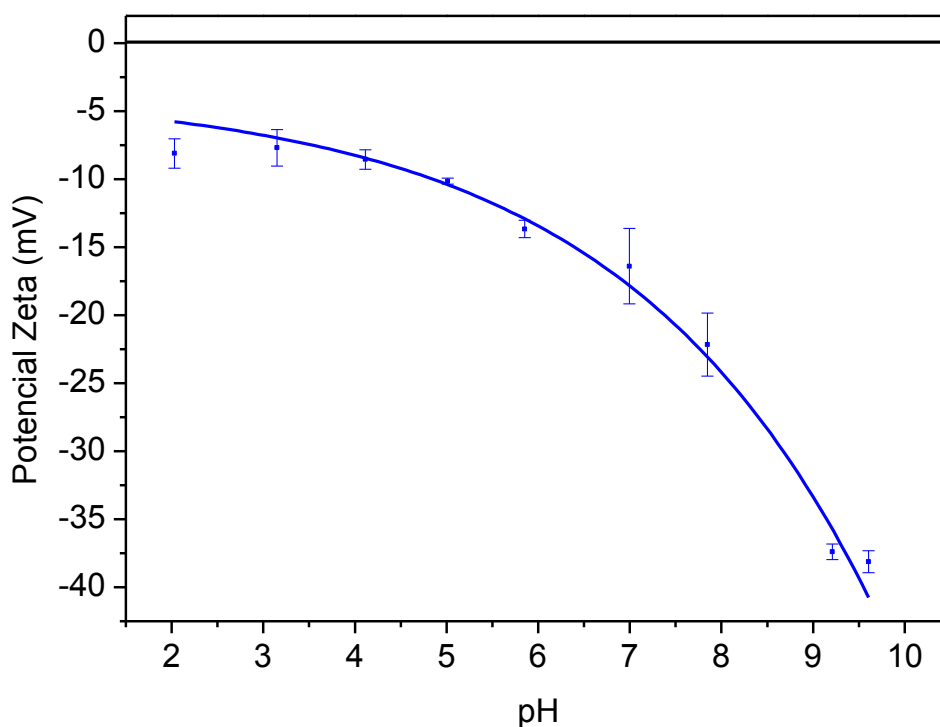


Figura 40 - Evolução do potencial Zeta da MMT em função do pH.

Fonte: Autor

4.2.7 Cinética de adsorção de AM pelo nanocompósito

Figura 41 apresenta a evolução da quantidade adsorvida (q_t) do corante para diferentes concentrações em função do tempo das isotermas a 25 °C e 50 °C. Com o aumento do tempo de contato do corante com o U-POE/MMT, da concentração do AM na solução inicial e da temperatura, a capacidade de adsorção aumentou. Com base nos princípios de equilíbrio químico de Le Chatelier (Le Chatelier; Boudouard, 1898) o aumento da capacidade de adsorção com o aumento da temperatura indica que o processo absorve calor, ou seja, a adsorção é endotérmica. Os valores de q_t mais altos de 42-44 mg g⁻¹ (em função da massa total) ou 210-220 mg g⁻¹ (em função da massa da argila) foram obtidos para concentrações de soluções de corantes de 8-10 mg L⁻¹ e 50 °C, o que é dezessete vezes superior à capacidade de adsorção do corante aniônico (laranja II e ponceau) por um material híbrido semelhante ao U-POE. (MOLINA et al., 2014 a) A Tabela 6 permite comparar com dados da literatura alguns valores de q_{max} para diversos tipos de argilas na adsorção do AM. Observa-se que a amostra U-POE/MMT apresentar boa capacidade de adsorção, destacando-se entre os maiores valores de q_{max} encontrado na literatura.

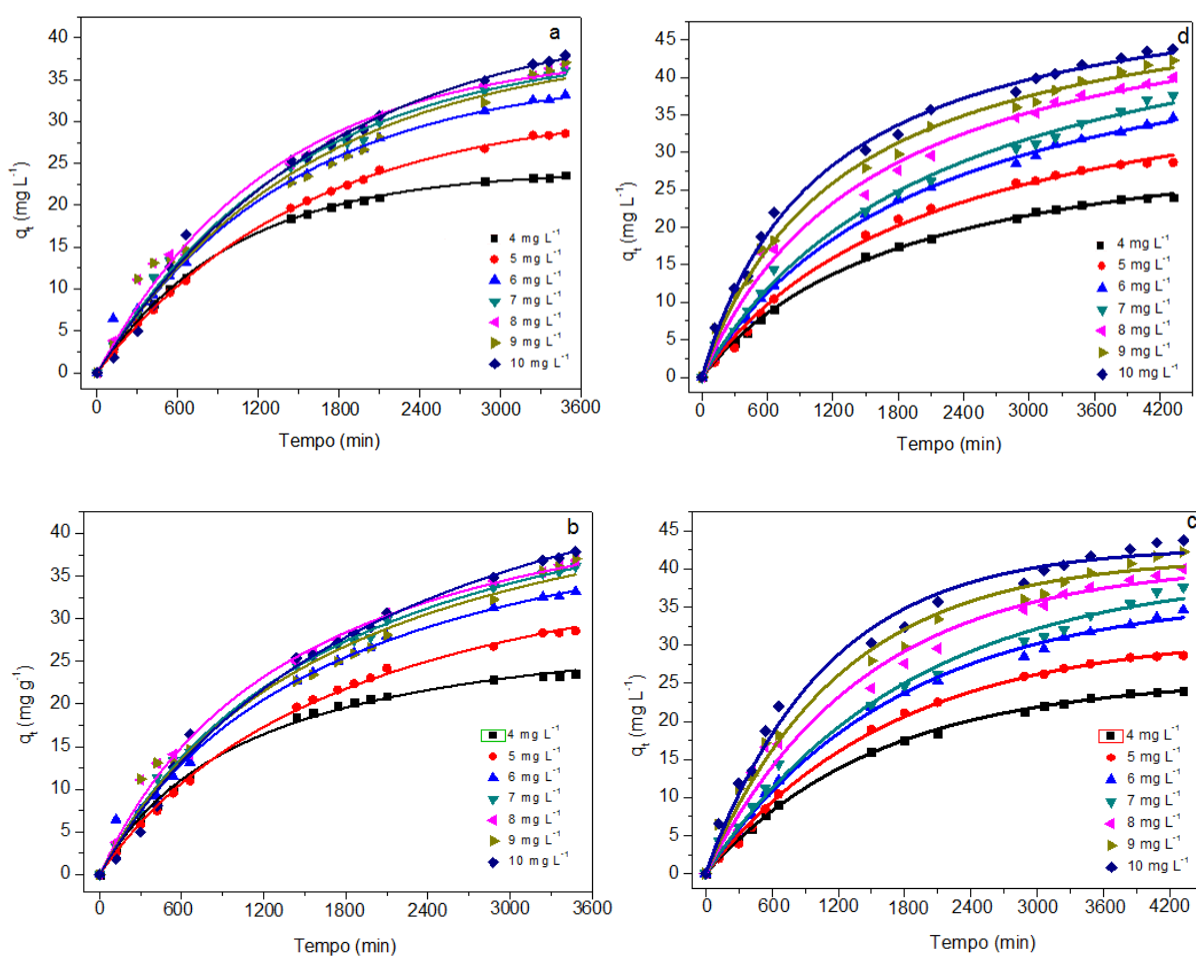


Figura 41 - Quantidades adsorvidas de corante AM pelo U-POE/MMT em função do tempo para 25 °C (a, b) e 50 °C (c, d). As linhas contínuas representam o melhor ajuste dos dados experimentais pelos modelos de (a, c) pseudo-primeira ordem e (b, d) pseudo-segundo ordem.

Fonte: Autor

Tabela 6 - Valor da capacidade de adsorção de AM por diferentes argilas.

Materiais	q_m (mg g ⁻¹)	Referências
Caulim	34,7	(AUTA; HAMEED, 2012)
Caulim modificado	100	(AUTA; HAMEED, 2012)
Montmorilonita modificada	322,6	(WIBULSWAS, 2004)
Esmectita	58,2	(GURSES et al., 2006)
Bentonita	175	(HONG et al., 2009)
Argilas minerais fibrosas	85	(HAJJAJI; ALAMI; BOUADILI, 2006)
Montmorilonita	74	(ZHOU, K et al., 2014 a)
Montmorilonita	223,2	(AUTA; HAMEED, 2013)
Montmorilonita	64,4	(CHANG et al., 2016)
Fe ₃ O ₄ /Montmorilonita	106,4	(CHANG et al., 2016)
Chitosana/bentonita	95,2	(BULUT; KARAER, 2015)
U-POE/MMT	220	Neste trabalho

Fonte: Autor

Foram aplicados os modelos de reação de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para avaliar a cinética de adsorção do corante AM na matriz híbrida U-POE/MMT. Os dados experimentais foram ajustados pelas equações (2) e (3) apresentadas no capítulo 2. Os parâmetros cinéticos calculados pelo método de regressão não linear para 25 °C e 50 °C são mostrados na Tabela 7 e 8, respectivamente. Os coeficientes de correlação (R^2) foram superiores a 0,99 para todas as concentrações nos modelos de pseudo-primeira ordem e de pseudo-segunda ordem. Os valores experimentais q_{exp} , foram mais próximos dos valores calculados q_{cal} usando o modelo de pseudo-primeira ordem. Isto é indicativo de que esse modelo é mais apropriado para descrever os dados experimentais (Figura 41). Além disso, foi observado para todas as concentrações de corante de AM (exceto para 4 mg L⁻¹ a 25 °C) pouca variação da constante de velocidade, $k_1 = 0,001 \pm 0,0005 \text{ min}^{-1}$. O maior valor da constante de velocidade ($k_1 = 0,001 \text{ min}^{-1}$) encontrado para a solução com menor concentração de corante ($C_0 = 4 \text{ mg L}^{-1}$, 25 °C) é uma evidência da contribuição difusional associada ao fluxo de entrada de solução aquosa de AM na matriz U-POE/MMT. É importante enfatizar que um resultado similar para a adsorção do corante laranja II pelo híbrido U-POE foi relatado na literatura. (MOLINA et al., 2014 a)

Tabela 7- Parâmetros cinéticos da adsorção do AM pelo U-POE/MMT a 25 °C.

C_0 (mg L ⁻¹)	$q_{e \text{ exp}}$ (mg g ⁻¹)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
		$k_1 10^{-4}$ (min ⁻¹)	$q_{e \text{ calc}}$ (mg g ⁻¹)	R^2	$k_2 10^{-4}$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	$q_{e \text{ calc}}$ (mg g ⁻¹)	R^2
4	23,58	10,10	24,15	0,9992	0,29	31,54	0,9976
5	28,57	6,57	31,89	0,9997	0,12	45,15	0,9985
6	33,17	7,74	35,92	0,9917	0,12	49,51	0,9929
7	36,12	7,01	39,11	0,9964	0,10	54,23	0,9983
8	36,83	8,14	38,49	0,9879	0,13	51,68	0,9931
9	37,04	7,11	39,30	0,9692	0,11	52,99	0,9792
10	37,88	5,69	43,01	0,9932	0,07	62,21	0,9927

Fonte: Autor

Tabela 8 - Parâmetros cinéticos da adsorção do AM pelo U-POE/MMT a 50 °C.

C_0 (mg L ⁻¹)	$q_{e \text{ exp}}$ (mg g ⁻¹)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
		$k_1 10^{-2}$ (min ⁻¹)	$q_{e \text{ calc}}$ (mg g ⁻¹)	R^2	$k_2 10^{-4}$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	$q_{e \text{ calc}}$ (mg g ⁻¹)	R^2
4	23,58	3,86	25,57	0,9983	9,19	35,03	0,9981
5	28,57	3,55	31,06	0,9982	6,28	44,39	0,9956
6	33,17	3,49	35,48	0,9967	5,55	50,96	0,9978
7	36,12	3,29	38,68	0,9914	4,89	55,34	0,9953
8	36,83	4,20	40,45	0,9832	6,95	54,09	0,9887
9	37,04	4,93	41,32	0,9863	8,77	53,48	0,9949
10	37,88	5,56	42,84	0,9881	9,98	54,34	0,9958

Fonte: Autor

4.2.8 Modelos de equilíbrio

As quantidades adsorvidas em função das concentrações da solução de corante AM no equilíbrio foram utilizadas para analisar os dados experimentais pelas equações das isotermas de Langmuir e Freundlich para 25, 40 e 50 °C. Como pode ser observado na Figura 42, o modelo da isoterma de adsorção de Langmuir forneceu os melhores ajustes para todos os dados experimentais, pois o coeficiente de correlação linear foi maior que 0,989 (Tabela 9). Desta forma, este ajuste indica que o processo de adsorção está limitado a uma monocamada de AM e que a superfície do material tem calores de adsorção semelhantes. Este comportamento é observado apesar da heterogeneidade intrínseca do nanocompósito híbrido U-POE/MMT, confirmando que os sítios de adsorção pertencem exclusivamente à MMT. O modelo de Langmuir é frequentemente usado para descrever a adsorção do AM em MMT (ALMEIDA et al., 2009; CHANG et al., 2016).

A capacidade máxima de adsorção para a formação da monocamada (q_m) foi observada para a temperatura de 50 °C e o valor obtido a partir do ajuste do modelo Langmuir para as isotermas experimentais de adsorção do corante foi de 45,84 mg g⁻¹ e o valor de constante de equilíbrio k_L de 7,30 L mg⁻¹. O valor k_L permitiu calcular o fator de separação definido pela constante adimensional, R_L , dada pela Equação 5 no capítulo 2. A Figura 43 mostra a variação de R_L em função da concentração inicial da solução de corante AM. Os valores de R_L estão na faixa de 0-1, indicando que a adsorção do AM no U-POE/MMT é favorável. Além disso, o valor de R_L aproximou-se de zero à medida que C_o aumenta o que significa que a adsorção do corante AM foi menos favorável com o aumento da concentração e com a redução da temperatura.

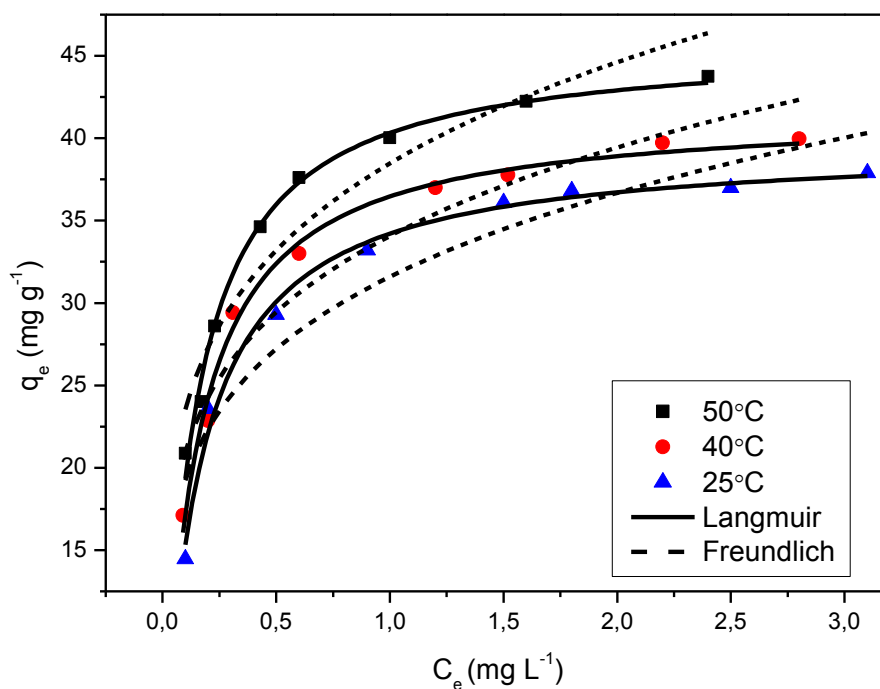


Figura 42 - Ajuste das equações das isothermas de Langmuir e Freundlich ao dados experimentais de adsorção do corante AM pelo U-POE/MMT em diferentes temperaturas.

Fonte: Autor

Tabela 9 - Parâmetros das equações das isothermas de Langmuir e Freundlich determinados a partir dos resultados experimentais obtidos para as diferentes temperaturas estudadas.

Langmuir				Freundlich		
T (°C)	q_m (mg g ⁻¹)	k_L (L mg ⁻¹)	R^2	k_F (mg g ⁻¹) (mg L ⁻¹) ^{1/n}	1/n	R^2
25	39,63	6,30	0,9900	31,59	0,215	0,8891
40	41,70	6,96	0,9885	34,07	0,211	0,9154
50	45,84	7,30	0,9895	38,47	0,213	0,9137

Fonte: Autor

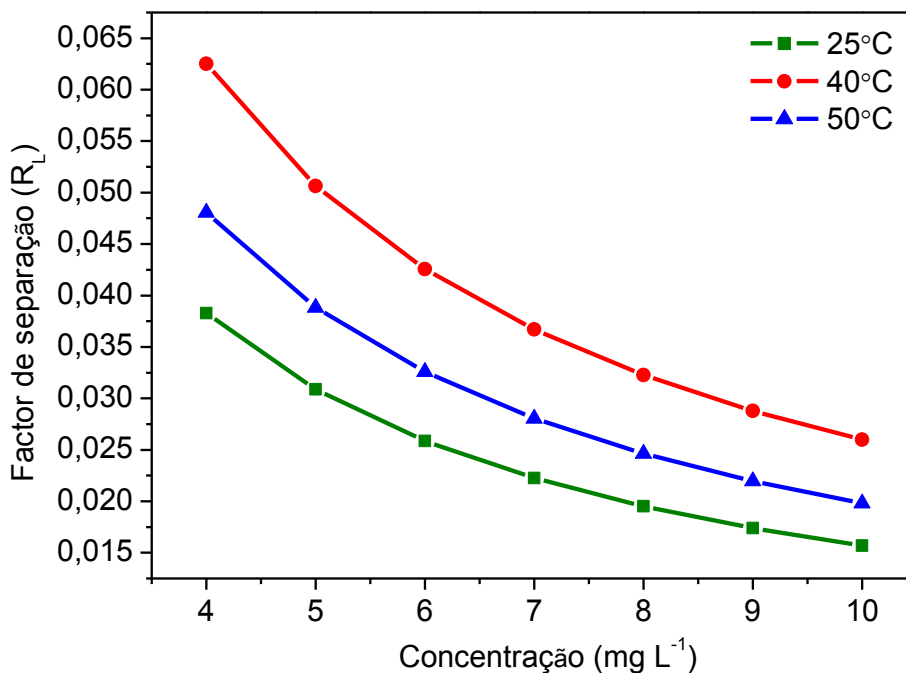


Figura 43 - Variação do fator de separação (R_L) em função da concentração inicial da solução de AM para diferentes temperaturas.

Fonte: Autor

4.2.9 Efeito da temperatura na adsorção do AM pelo nanocompósito

A Figura 44 mostra o efeito da temperatura na quantidade máxima (q_m) de AM adsorvida pelo nanocompósito U-POE/MMT. Observar-se um aumento linear de q_m com a temperatura. Para uma melhor compreensão do efeito da temperatura na adsorção foram determinadas as propriedades termodinâmicas extensivas do equilíbrio de adsorção a partir do gráfico tipo Arrhenius mostrado na Figura 45. Nota-se que o gráfico de $\ln k_L$ em função do recíproco da temperatura ($1/T$) (Equação 7), apresenta um bom ajuste linear com um coeficiente de correlação linear de 0,9986. O valor positivo de $\Delta H_{\text{ads}} = 4,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ confirma a natureza endotérmica do processo de adsorção, como foi encontrado em muitos casos (Tabela 10) (ALMEIDA et al., 2009; FEDDAL et al., 2013; GHOSH; BHATTACHARYYA, 2002; TAHIR; RAUF, 2006). Contudo o valor de ΔH_{ads} (Tabela 10) é muito inferior ao esperado para uma adsorção química o que pode ser consequência das interações de natureza eletrostáticas e do processo de troca iônica. (ALMEIDA et al., 2009; GHOSH; BHATTACHARYYA, 2002). O valor positivo do $\Delta S_{\text{ads}} = 146,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

(Tabela 10) corresponde a um aumento do grau de liberdade no sistema devido à adsorção das moléculas de AM pela argila. Isto pode ter várias explicações: uma delas é a liberação de cátions metálicos hidratados de MMT causando um aumento geral da desordem da interface sólido-solução. Mais também pode ser associado às mudanças estruturais que ocorrem como resultado das interações de moléculas AM com grupos ativos da superfície da MMT. (ALMEIDA et al., 2009) Para todas as hipóteses, um aumento da entropia contribui para a mudança global de energia de Gibbs para um valor negativo (Tabela 10), indicando a natureza espontânea da interação entre a argila e o corante. (GHOSH; BHATTACHARYYA, 2002) Ghosh e colaboradores encontraram resultados semelhantes para a adsorção de AM em caulinita, sendo $\Delta H = 6,03 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta S = 69,69 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. (GHOSH; BHATTACHARYYA, 2002)

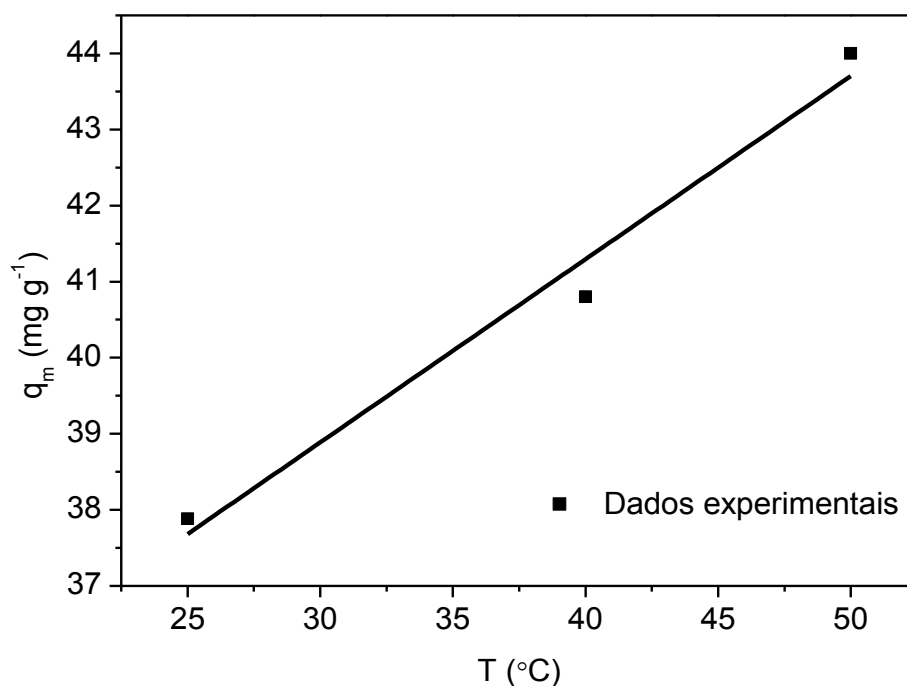


Figura 44 - Quantidade máxima adsorvida de AM pelo U-POE/MMT em função da temperatura.

Fonte: Autor

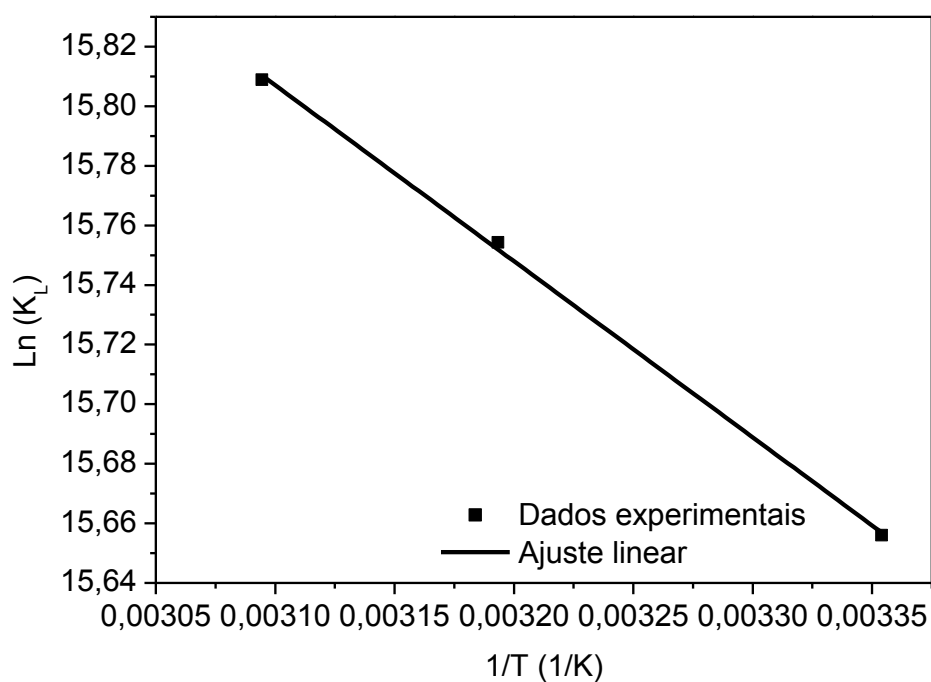


Figura 45 - Gráfico de Arrhenius para o processo de adsorção do corante AM pelo nanocomposito U-POE/MMT.

Fonte: Autor

Tabela 10 - Propriedades termodinâmica extensivas do equilíbrio de adsorção do corante AM pelo nanocompósito U-POE/MMT.

T (°C)	ΔG (kJ mol ⁻¹)	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
25	-38,80	4,9	146,3
40	-41,02		
50	-42,46		

Fonte: Autor

4.2.10 Estudos de dessorção do material

Foram feitos estudos de dessorção do corante AM (10 mg L^{-1}) pelo U-POE/MMT em 2 mL água Mili-Q a 25°C após 24 h de imersão em água, o nanocompósito manteve a cor azul intensa. Com o aumento da temperatura da água de 30°C até 90°C , obteve-se a dessorção de 17% do corante no meio aquoso. Isto pode ser indicativo de uma adsorção química. (HE et al., 2013) No caso de esmectitas, a quantidade de AM necessária para atingir o ponto de floculação ideal é considerada como sua capacidade de troca catiônica e, abaixo desse ponto, o azul de metileno é irreversivelmente ligado à superfície. (HEGYESI; VAD; PUKÁNSZKY, 2017) Estes sistemas poderiam ajudar a monitorar o dióxido de carbono gasoso e o oxigênio. Por exemplo, a exposição das moléculas de corante contido no xerogel a um gás oxidante (oxigênio) desloca a banda UV-vis característica da molécula de corante presente na matriz híbrida. Como pesquisa futura pode-se realizar uma nova abordagem para monitorar o gás usando materiais ureasil-poliéter contendo moléculas de corante. (MOLINA et al., 2014 a)

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.