

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Gabriel Vinicius Buzato

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE TENSOATIVOS EM REDES DE SÍLICA PARA
ADSORÇÃO DE CORANTES**

ORIENTADOR: Prof. Dr. Adriano Lopes de Souza

Sorocaba

2022

Gabriel Vinicius Buzato

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE TENSOATIVOS EM REDES DE SÍLICA PARA
ADSORÇÃO DE CORANTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
Graduação em Ciência dos Materiais para
obtenção do título de Mestre em Ciência dos
Materiais

Orientação: Prof. Dr. Adriano Lopes de Souza

Financiamento: CAPES

Sorocaba

2022

Buzato, Gabriel Vinicius

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE TENSOATIVOS EM
REDES DE SÍLICA PARA ADSORÇÃO DE CORANTES /
Gabriel Vinicius Buzato -- 2022.
69f.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São
Carlos, campus Sorocaba, Sorocaba
Orientador (a): Adriano Lopes de Souza
Banca Examinadora: Adriano Lopes de Souza, Lucinéia
Ferreira Ceridório, Marystela Ferreira
Bibliografia

1. Ciência dos materiais. 2. Adsorção de corantes. 3.
Xerogéis de sílica. I. Buzato, Gabriel Vinicius. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática
(SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano -
CRB/8 6979

GABRIEL VINICIUS BUZATO

**INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE TENSOATIVOS EM REDES DE SÍLICA PARA
ADSORÇÃO DE CORANTES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais. Sorocaba, 10 de Junho de 2022.

Orientador

Dr. Adriano Lopes de Souza

UFSCar

Examinadora

Dr.(a) Lucinéia Ferreira Ceridório

Unifesp

Examinadora

Dr.(a) Marystela Ferreira

UFSCar

AGRADECIMENTOS

Ao meu pai Renato, à minha mãe Célia e à minha irmã Janayna por todo o amor, incentivo e apoio.

Ao Prof. Dr. Adriano Lopes de Souza por toda a orientação, dedicação, ensinamentos e pela amizade.

Aos meus amigos Felipe, Henrique e Murilo por toda a amizade e apoio desde o Ensino Fundamental.

Ao meu amigo Leonardo pelo apoio e amizade desde a graduação.

Aos meus amigos e colegas de laboratório Pedro e Giovanni pela convivência e por toda a ajuda no laboratório.

Aos meus colegas de turma da pós-graduação, por toda a convivência, apoio e trabalho em equipe.

Ao técnico de laboratório da UFSCar Yves por toda a ajuda com os experimentos no laboratório e pelas análises de infravermelho.

Aos professores da pós-graduação Andrea, Airton, Bruno, Eliana, Jane, Karen, Kelly, Marystela, Paulo, Roselena e Vagner por todos os ensinamentos durante as disciplinas do curso.

À CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

BUZATO, Gabriel Vinicius. Influência da adição de tensoativos em redes de sílica para adsorção de corantes. 2022. Dissertação Mestrado em Ciência dos Materiais – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2022.

Corantes sintéticos, normalmente utilizados industrialmente, quando descartados de forma incorreta podem causar danos ao meio ambiente e à vida humana, inibindo a passagem da luz em corpos d'água e dificultando a fotossíntese das plantas e algas no ambiente aquático. Há vários estudos com materiais capazes de adsorver esses compostos nocivos, como nanotubos de carbono por exemplo, mas poucos com xerogéis de sílica modificados com tensoativos. Avaliou-se aqui, a capacidade de adsorção de xerogéis de sílica frente aos corantes alaranjado de metila e violeta cristal e o efeito dos tensoativos brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e dodecil sulfato de sódio (SDS) incorporados aos xerogéis no processo de adsorção.

Para a identificação das ligações presentes nos materiais, utilizou-se espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier. Para a análise de distribuição de diâmetro de poro, utilizou-se o método Barret-Joyner-Halenda (BJH) através de isotermas de adsorção e dessorção de Nitrogênio. Utilizou-se espectroscopia ultravioleta-visível para o monitoramento da adsorção dos corantes. As adsorções dos corantes indicaram melhor ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem com coeficiente de determinação superior a 0,90. Os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo não linear de Langmuir com valor de q_{\max} de 25,8 mg g⁻¹ para a adsorção do violeta cristal pelo xerogel de sílica modificada com SDS e 25,54 mg g⁻¹ para a adsorção do alaranjado de metila pelo xerogel de sílica modificada com CTAB. Foi importante avaliar a eficiência de adsorção dos xerogéis de sílica, pois estes são materiais de baixo custo e poderiam ser empregados na remoção de compostos tóxicos de efluentes industriais.

Palavras-chave: Adsorção, corantes, xerogéis de sílica, tensoativos.

ABSTRACT

BUZATO, Gabriel Vinicius. Influence of the addition of surfactants in silica lattice for dye adsorption. 2022. Dissertation (Master's degree in Material Science) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2022.

Synthetic dyes, normally used industrially, when discarded incorrectly can cause damage to the environment and human life, inhibiting the passage of light in water bodies and hindering the photosynthesis of plants and algae in the aquatic environment. There are several studies with materials capable of adsorbing these harmful compounds, such as carbon nanotubes, but few with silica xerogels modified with surfactants. The adsorption capacity of silica xerogels against methyl orange and crystal violet dyes and the effect of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and sodium dodecyl sulfate (SDS) surfactants incorporated into the xerogels in the adsorption process were evaluated here.

To identify the bonds present in the materials, absorption spectroscopy was used in the infrared region with Fourier transform. For analysis of the pore diameter distribution, the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) method was used through Nitrogen adsorption and desorption isotherms. Ultraviolet-visible spectroscopy was used to monitor dye adsorption. The adsorptions of the dyes indicated a better fit to the pseudo-second order kinetic model with a determination coefficient greater than 0.90. The experimental data fit better to the nonlinear model of Langmuir with a q_{\max} value of 25.8 mg g⁻¹ for the adsorption of crystal violet by the SDS-modified silica xerogel and 25.54 mg g⁻¹ for the adsorption of methyl orange by the CTAB-modified silica xerogel. It was important to evaluate the adsorption efficiency of silica xerogels, as these are low-cost materials and could be used to remove toxic compounds from industrial effluents.

Keywords: Adsorption, dyes, silica xerogels, surfactants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Fórmula estrutural do alaranjado de metila.....	16
Figura 2 Fórmula estrutural do violeta cristal.....	16
Figura 3 Representação dos processos de adsorção e dessorção na superfície de um sólido adsorvente.....	18
Figura 4 Exemplo de isoterma de adsorção.....	21
Figura 5 Formas possíveis para a isoterma de adsorção.....	21
Figura 6 Mecanismo de catálise ácida para a síntese de redes de sílica.....	24
Figura 7 (A) Fórmula estrutural do brometo de cetiltrimetilamônio, (B) fórmula estrutural do tensoativo dodecil sulfato de sódio, (C) exemplo de uma estrutura micelar.....	26
Figura 8 Curva de calibração do corante alaranjado de metila obtida experimentalmente.....	31
Figura 9 Quantidade adsorvida de alaranjado de metila em miligramas por grama de SiO ₂ -NM nas concentrações 2, 4, 6, 8 e 10 mg L ⁻¹	32
Figura 10 Quantidade adsorvida de alaranjado de metila em miligramas por grama do SiO ₂ -CTAB nas concentrações 2, 4, 6, 8 e 10 mg. L ⁻¹	32
Figura 11 Ajustes de pseudo-segunda ordem para o SiO ₂ -NM (A) e o SiO ₂ -CTAB (B) na adsorção de alaranjado de metila na concentração de 2 mg L ⁻¹	34
Figura 12 Ajustes de pseudo-segunda ordem para o SiO ₂ -NM (A) e o SiO ₂ -CTAB (B) na adsorção de alaranjado de metila na concentração de 4 mg L ⁻¹	34
Figura 13 Ajustes de pseudo-segunda ordem para o SiO ₂ -NM (A) e o SiO ₂ -CTAB (B) na adsorção de alaranjado de metila na concentração de 6 mg L ⁻¹	34
Figura 14 Ajustes de pseudo-segunda ordem o SiO ₂ -NM (A) e o SiO ₂ -CTAB (B) na adsorção de alaranjado de metila na concentração de 8 mg L ⁻¹	35
Figura 15 Ajustes de pseudo-segunda ordem o SiO ₂ -NM (A) e o SiO ₂ -CTAB (B) na adsorção de alaranjado de metila na concentração de 10 mg L ⁻¹	35
Figura 16 Curva de calibração do corante violeta cristal obtida experimentalmente.....	38

Figura 17 Ajustes de pseudo-segunda ordem para o SiO ₂ -NM (A) e para o SiO ₂ -SDS (B) na adsorção de violeta cristal na concentração de 2 mg L ⁻¹	39
Figura 18 Ajustes de pseudo-segunda ordem para o SiO ₂ -NM (A) e para o SiO ₂ -SDS (B) na adsorção de violeta cristal na concentração de 4 mg L ⁻¹	39
Figura 19 Ajustes de pseudo-segunda ordem para o SiO ₂ -NM (A) e para o SiO ₂ -SDS (B) na adsorção de violeta cristal na concentração de 5 mg L ⁻¹	39
Figura 20 Ajustes de pseudo-segunda ordem o SiO ₂ -NM (A) e para o SiO ₂ -SDS (B) na adsorção de violeta cristal na concentração de 6 mg L ⁻¹	40
Figura 21 Ajustes de pseudo-segunda ordem o SiO ₂ -NM (A) e para o SiO ₂ -SDS (B) na adsorção de violeta cristal na concentração de 8 mg L ⁻¹	40
Figura 22 Isoterma de Langmuir não-linear para a adsorção de alaranjado de metila pelo SiO ₂ -NM. Q _e : quantidade de corante adsorvida por unidade de massa do xerogel (mg g ⁻¹) no equilíbrio. C _e : concentração da solução do corante no equilíbrio (mg L ⁻¹).....	43
Figura 23 Isoterma de Langmuir não-linear para a adsorção de alaranjado de metila pelo SiO ₂ -CTAB. Q _e : quantidade de corante adsorvida por unidade de massa do xerogel (mg g ⁻¹) no equilíbrio. C _e : concentração da solução do corante no equilíbrio (mg L ⁻¹).....	43
Figura 24 Isoterma de Langmuir não-linear para a adsorção de violeta cristal SiO ₂ -NM. Q _e : quantidade de corante adsorvida por unidade de massa do xerogel (mg g ⁻¹) no equilíbrio. C _e : concentração da solução do corante no equilíbrio (mg L ⁻¹).....	46
Figura 25 Isoterma de Langmuir não-linear para a adsorção de violeta cristal pela SiO ₂ -SDS. Q _e : quantidade de corante adsorvida por unidade de massa do xerogel (mg.g ⁻¹) no equilíbrio. C _e : concentração da solução do corante no equilíbrio (mg.L ⁻¹).....	46
Figura 26 Espectro de absorção na região do infravermelho para os xerogéis SiO ₂ -NM, SiO ₂ -CTAB e SiO ₂ -SDS.....	49
Figura 27 Imagens de MEV para o SiO ₂ -NM nas ampliações A – 500x e B – 1000x.....	50
Figura 28 Imagens de MEV para o SiO ₂ -CTAB nas ampliações C – 500x e D – 1000x.....	50
Figura 29 Imagens de MEV para o SiO ₂ -SDS nas ampliações E – 500x e F – 1000x.....	51

Figura 30 Microanálise elementar por espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS) para o SiO ₂ -CTAB.....	51
Figura 31 Microanálise elementar por espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS) para o SiO ₂ -CTAB indicando a presença dos elementos C, N, O e Si.....	52
Figura 32 Microanálise elementar por espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS) para o SiO ₂ -SDS.....	52
Figura 33 Microanálise elementar por espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS) para o SiO ₂ -SDS indicando a presença dos elementos Na, O, S e Si.....	53
Figura 34 Diferentes tipos de isoterma de adsorção de nitrogênio segundo classificação da IUPAC.....	54
Figura 35 Tipos de histerese nas isotermas de adsorção e dessorção.....	56
Figura 36 Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para SiO ₂ -NM.....	58
Figura 37 Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para SiO ₂ -CTAB.....	58
Figura 38 Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para SiO ₂ -SDS.....	59
Figura 39 Distribuição de diâmetro de poros para o SiO ₂ -NM.....	59
Figura 40 Distribuição de diâmetro de poros para o SiO ₂ -CTAB.....	60
Figura 41 Distribuição de diâmetro de poros para o SiO ₂ -SDS.....	60
Figura 42 Ponto de carga zero para o SiO ₂ -NM.....	63
Figura 43 Ponto de carga zero para o SiO ₂ -CTAB.....	63
Figura 44 Ponto de carga zero para o SiO ₂ -SDS.....	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Comparação entre a adsorção física e a adsorção química.....	18
Tabela 2 Valores da constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (k_2), quantidade adsorvida calculada e experimental para o SiO ₂ -NM e o SiO ₂ -CTAB.....	36
Tabela 3 Dados de concentração mais alta das soluções de alaranjado de metila utilizadas, coeficiente de determinação R^2 , quantidade de massa de analito adsorvida por massa de material no equilíbrio (q_e), constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (k_2).....	37
Tabela 4 Valores da constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (k_2), quantidade adsorvida calculada e experimental para o SiO ₂ -NM e para o SiO ₂ -SDS.....	41
Tabela 5 Dados de concentração mais alta das soluções de violeta cristal utilizadas, coeficiente de determinação R^2 , quantidade de massa de analito adsorvida por massa de material no equilíbrio (q_e) e constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (k_2).....	42
Tabela 6 Valores de K_L , q_{max} e R^2 para a adsorção de alaranjado de metila pelo SiO ₂ -NM e pelo SiO ₂ -CTAB no modelo isotérmico não linear de Langmuir.....	44
Tabela 7 Comparação dos valores de q_m dos materiais SiO ₂ -NM e SiO ₂ -CTAB com outros trabalhos da literatura.....	45
Tabela 8 Valores de K_L , q_{max} e R^2 para a adsorção de violeta cristal pelo SiO ₂ -NM e SiO ₂ -SDS no modelo isotérmico não linear de Langmuir.....	47
Tabela 9 Comparação de valores de q_m para os xerogéis SiO ₂ -NM e SiO ₂ -SDS na adsorção de violeta cristal com outros materiais.....	47
Tabela 10 Tipos de isoterma, histerese, área superficial e diâmetro médio de poro para os xerogéis de sílica.....	61

LISTA DE ABREVIACÕES OU SIGLAS

BJH – Barret-Joyner-Halenda

CTAB – Brometo de cetiltrimetilamônio

EDS - Espectrometria de energia dispersiva de raios-X

FT-IR – Espectrofotometria na região no infravermelho por transformada de Fourier

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

SDS – Dodecil sulfato de sódio

TEOS – Tetraetil ortossilicato

UV-Vis – Espectrofotometria na região do ultravioleta e luz visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 CORANTES	15
1.2 ADSORÇÃO	17
1.2.1 Cinética de adsorção	19
1.2.2 Termodinâmica de adsorção	20
1.3 REDES DE SÍLICA	23
1.4 TENSOATIVOS.....	25
2 OBJETIVOS	27
3 PARTE EXPERIMENTAL	27
3.1 MATERIAIS.....	27
3.2 SÍNTESE DO XEROGEL DE SÍLICA NÃO MODIFICADA.....	27
3.3 SÍNTESE DOS XEROGÉIS DE SÍLICA MODIFICADOS COM TENSOATIVOS.....	28
3.4 ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA NA REGIÃO DO ULTRA-VIOLETA-VISÍVEL.....	28
3.5 EXPERIMENTOS DE PONTO DE CARGA ZERO (PCZ).....	29
3.6 EXPERIMENTOS PARA MONTAGEM DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	29
3.7 DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETRO DE PORO E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N ₂	29
3.8 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).....	30
3.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS).....	30
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
4.1 PERFORMANCE ADSORTIVA DOS XEROGÉIS.....	30
4.1.1 Adsorção do corante alaranjado de metila pelos xerogéis SiO₂-NM e SiO₂-CTAB	30
4.1.2 Adsorção do corante violeta cristal pelos xerogéis SiO₂-NM e SiO₂-SDS	37
4.2 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO.....	42
4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER – FTIR.....	48
4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS).....	50
4.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N ₂ E DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETRO DE PORO.....	54
4.5.1 Modelo BJH	56

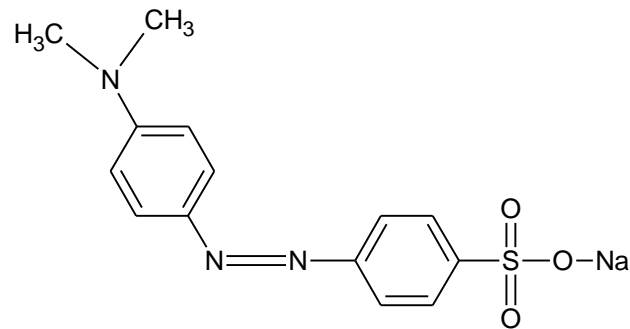
4.6 PONTO DE CARGA ZERO.....	62
5 CONCLUSÕES.....	64
REFERÊNCIAS.....	65

1. INTRODUÇÃO

1.1 CORANTES

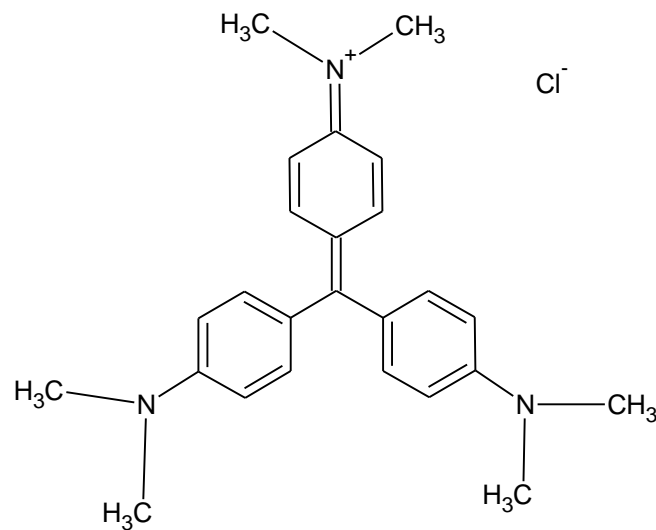
A crescente demanda comercial após a Terceira Revolução Industrial resultou em um aumento da produção e, conseqüentemente, descarte de vários compostos como os corantes (FÖRSTNER, 2012). Os corantes sintéticos geram problemas ambientais por serem altamente tóxicos para a vida aquática, pouco biodegradáveis, poderem ser degradados em compostos carcinogênicos e neuro-tóxicos e inibirem a passagem de luz prejudicando a fotossíntese de plantas aquáticas (BA MOHAMMED, B. et al., 2021). O corante alaranjado de metila, além de causar problemas ambientais e ser tóxico para a vida aquática, a exposição aguda deste corante ao organismo humano pode causar necrose de tecido na epiderme, náuseas e arritmia cardíaca (BA MOHAMMED, B. et al., 2021). O violeta cristal pode ser degradado em compostos carcinogênicos se ingerido e pode causar irritação na pele e nos olhos, além de ser não-biodegradável por ser dificilmente metabolizado por microorganismos presentes no meio ambiente (DABAGH et. al., 2020). Estes corantes geralmente são utilizados nas indústrias têxtil, de alimentos e de cosméticos, entre outras (AZAM, K. et. al., 2020) e o descarte incorreto dessas substâncias em corpos d'água pode ocasionar impactos no meio ambiente e até afetar a saúde de pessoas que porventura entrem em contato com essas águas poluídas. A fórmula estrutural destes corantes pode ser observada nas figuras 1 e 2.

Figura 22 Fórmula estrutural do alaranjado de metila.



Fonte: Autores.

Figura 23 Fórmula estrutural do violeta cristal.



Fonte: Autores.

Para remover esses compostos tóxicos de corpos d'água, há uma vasta gama de materiais e processos citados na literatura. Nanotubos de carbono são um tipo de material comumente empregado na adsorção de corantes, como demonstrado por Zhang e colaboradores (2020). No trabalho desenvolvido por Mohammed e colaboradores (2021), foi utilizada uma estrutura de imidazolato zeolítico-cádmio para adsorção de alaranjado de metila, com resultados promissores. Wang e colaboradores (2021) utilizaram um compósito de ferrita de manganês-quitosana para adsorção deste corante. Em relação ao violeta cristal, Dabagh e colaboradores (2020) utilizaram a planta da espécie *Carpobrotus edulis* para o processo de adsorção. Ghosh e colaboradores (2021) utilizaram folhas de eucalipto modificadas pela alteração do pH durante o procedimento experimental para adsorção de violeta cristal. Diversos materiais podem ser empregados para a remoção de corantes de corpos d'água, porém foram encontrados, durante a revisão bibliográfica do presente trabalho,

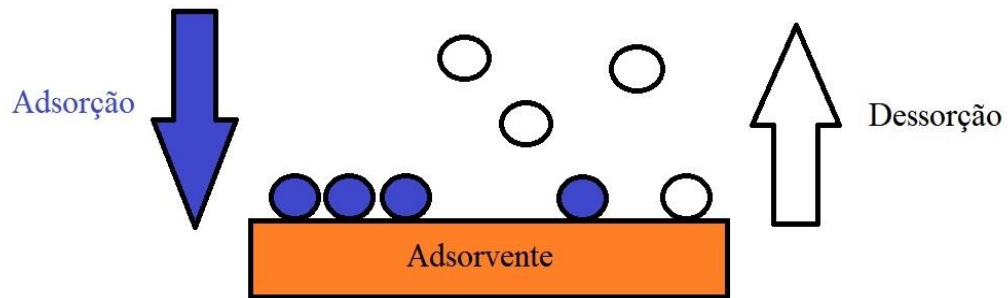
menos de 35 produções na literatura explorando o potencial adsorptivo dos xerogéis de sílica. Não foram encontrados trabalhos explorando a modificação desses materiais com tensoativos e seus efeitos na adsorção.

1.2 ADSORÇÃO

A contaminação de água por poluentes que são resistentes contra degradação biológica ou outros métodos físico-químicos levou ao desenvolvimento de tecnologias que pudessem ser econômica e tecnologicamente viáveis para a eliminação desses poluentes. Uma delas é a adsorção, que possui grande importância tecnológica e aplicações na área industrial e ambiental (DABROWSKI, 2001). A adsorção consiste em uma operação de transferência de massa onde um sólido se concentra em certas partes de substâncias presentes em fluidos. Visto que essa concentração ocorre na superfície externa dos sólidos, quanto maior for essa superfície por unidade de massa sólida, mais favorável será a adsorção (NASCIMENTO, R. F. et al., 2014). Isso significa que os materiais em que será adsorvida a substância de interesse são geralmente sólidos porosos. A espécie química a ser adsorvida é chamada de *adsorvato* ou *adsorbato*, enquanto que a superfície sólida em que ocorrerá o processo de transferência de massa é chamada de *adsorvente* ou *adsorbente*.

Quando o adsorvente é adicionado no meio contendo o adsorvato, este fluirá para a superfície sólida do adsorvente até que o equilíbrio seja estabelecido, ou seja, até que a concentração da fase líquida permaneça constante. Enquanto ocorre o fenômeno da adsorção, também ocorre simultaneamente o processo de dessorção, onde algumas partículas do adsorvato se desprendem da superfície sólida do adsorvente e retornam à solução. Assim que as velocidades de adsorção e dessorção se igualarem e a partir daí permanecerem constantes, dizemos que o sistema chegou ao equilíbrio (NASCIMENTO *et al.*, 2014). A figura 3 representa os processos de adsorção e dessorção e o sistema alcançando o equilíbrio.

Figura 24 Representação dos processos de adsorção e dessorção na superfície de um sólido adsorvente.



Fonte: Autores.

Dependendo do tipo de interações entre o adsorvente e o adsorvato, a natureza da adsorção pode ser física ou química. As características que permitem diferenciar os dois tipos de adsorção estão na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1 Comparação entre a adsorção física e a adsorção química.

Adsorção física (fisissorção)	Adsorção química (quimissorção)
Interações hidrofóbicas e/ou eletrostáticas	Ligações covalentes
Rápida	Lenta
Reversível	Irreversível
Multicamadas são formadas	Monocamadas são formadas
Não requer energia de ativação	Requer energia de ativação
Não localizada	Localizada
Ocorre em baixas temperaturas	Ocorre em altas temperaturas

Fonte: Adaptada de Kecili & Hussain (2018).

O processo adsorvativo pode ser uma alternativa interessante para o tratamento de corpos d'água contaminados por corantes, considerando que outros processos como a nanofiltração, eletrólise, oxidação, osmose reversa, entre outros; podem ser complexos, custosos ou até menos eficientes (PAVITHRA e JAIKUMAR, 2019). Em contrapartida, a adsorção é um processo simples e de baixo custo que pode ser eficaz na remoção desses poluentes.

1.2.1 Cinética de adsorção

Para que seja possível obter as informações sobre concentração no equilíbrio (C_e) e quantidade de massa do analito adsorvida por massa de material no equilíbrio (q_e) a partir dos dados de absorvância, pode-se utilizar a Lei de Lambert-Beer para se obter o coeficiente de absorvidade molar do analito. O valor é obtido experimentalmente através da plotagem dos dados de absorvância de soluções de diferentes concentrações contendo o corante.

Os valores de quantidade de massa do analito adsorvida por massa de material (mg/g) podem ser obtidos através da equação (1) (DABROWSKI, 2001; NASCIMENTO *et al.*, 2014):

$$q_t = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot v \quad (1)$$

Onde:

- q_t é a quantidade de massa do analito adsorvida por massa de material (mg g⁻¹)
- C_0 é a concentração inicial da solução do corante
- C_e é a concentração da solução do corante no equilíbrio
- m é a massa do material adsorvente
- v é o volume de solução

Os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem e permitem avaliar se a cinética de adsorção observada se ajusta a um modelo cinético. O modelo de pseudo-primeira ordem foi proposto inicialmente por Lagergren em 1898 (LAGERGREN, 1898 *apud* MOURA *et al.*, 2015) e está representado pela equação (2).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2)$$

• Onde:

q_t é a quantidade adsorvida no tempo t em mg g⁻¹

q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio em mg g⁻¹

k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (s⁻¹);

Após integrar a equação de Lagergren, obtemos a equação (3):

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é dado pela equação (4):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

• Onde:

q_t é a quantidade adsorvida no tempo t em mg g^{-1}

q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio em mg g^{-1}

k_2 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{s}^{-1}$).

A integração da equação (4) resulta em:

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (5)$$

Após realizar um processo de linearização, obtemos a equação 6:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

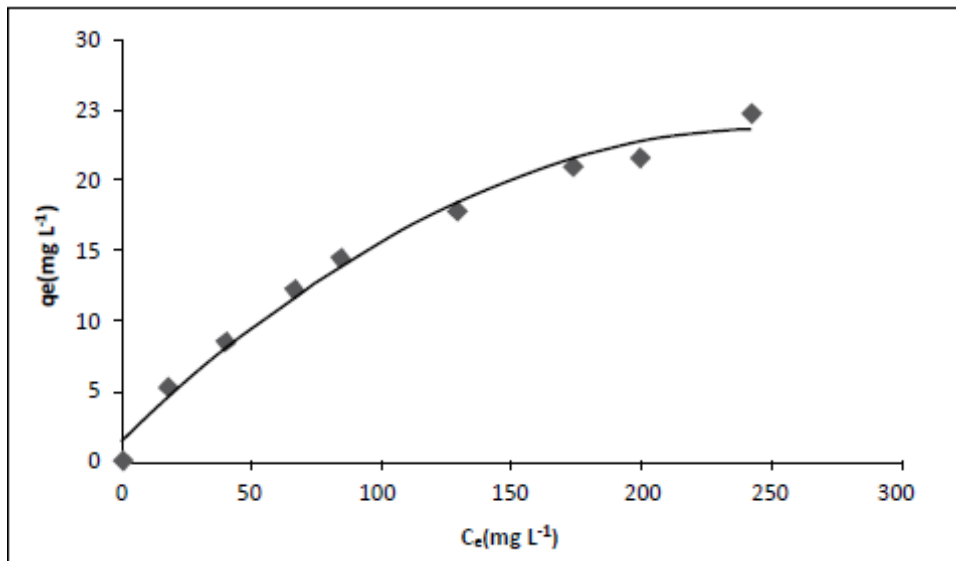
Ao utilizar os valores dos coeficientes angular e linear obtidos pela plotagem dos dados experimentais, podemos substituí-los na equação 6 e obter os valores de k_2 e de q_e calculado. O valor de k_2 indica a velocidade da reação enquanto que os valores de q_e calculado podem ser comparados com os valores de q_e experimental e, juntamente com os valores de R^2 , podem ser utilizados para avaliar se o ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem foi favorável.

1.2.2 Termodinâmica de adsorção

Para haver um estudo preciso do processo de adsorção, é importante que o sistema alcance o chamado equilíbrio de adsorção, onde a concentração da fase líquida permanece constante e as velocidades de adsorção e dessorção se igualem (NASCIMENTO, et.al.; 2014). Quando o sistema chega ao equilíbrio, podemos obter o valor de q_e , ou seja, a quantidade de adsorvato por quantidade de material adsorvente, geralmente dado em mg g^{-1} como demonstrado pela equação 4 na seção 1.2.1. Ao obtermos os valores da concentração da fase líquida no equilíbrio, chamado de C_e e os valores de q_e , podemos traçar um gráfico com esses valores representados nos eixos x e y respectivamente.

Esse gráfico é considerado uma generalização de uma isoterma, exemplificado na figura 4.

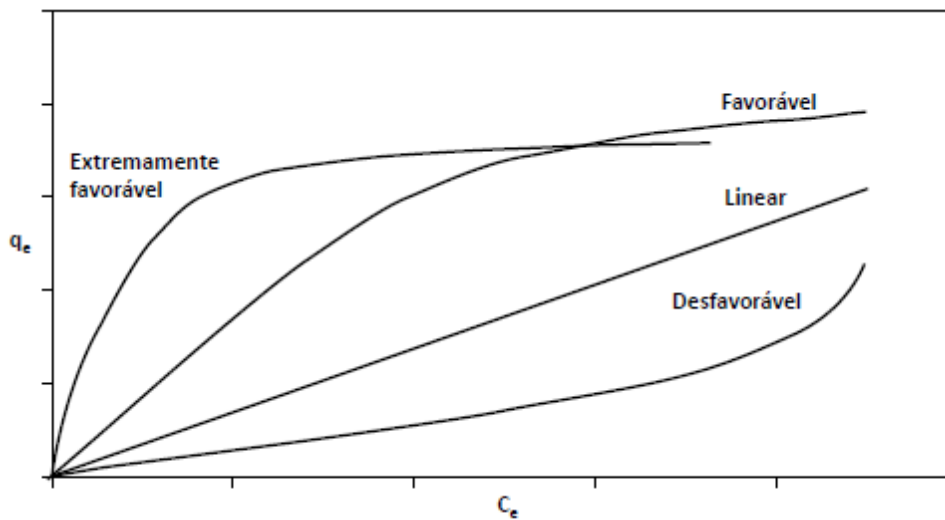
Figura 25 Exemplo de isoterma de adsorção.



Fonte: Nascimento, et al., 2014.

Dependendo do formato da isoterma, podemos classificar o processo de adsorção como sendo favorável, linear ou desfavorável, como visto na figura 5.

Figura 26 Formas possíveis para a isoterma de adsorção.



Fonte: Nascimento, et al., 2014.

A isoterma favorável indica que o sistema alcança o equilíbrio de adsorção em concentrações baixas da solução contendo o adsorvato, enquanto que a desfavorável indica que o sistema alcança o equilíbrio em concentrações mais elevadas. A isoterma linear indica proporcionalidade entre a quantidade adsorvida e o aumento da concentração.

A palavra isoterma está relacionada com o fato de que os ensaios experimentais neste estudo foram feitos na mesma temperatura para todas as concentrações da solução que contém

o adsorvato. Foram propostas diversas equações para ajuste dos dados experimentais e obtenção de dois ou mais parâmetros que auxiliam na interpretação do processo adsorptivo, porém para o presente trabalho optou-se por utilizar o modelo não-linear da isoterma de Langmuir, pois os dados experimentais se ajustaram melhor a esse modelo em comparação a outros, como o de Freundlich, por exemplo.

O modelo termodinâmico proposto por Irving Langmuir em 1918 é muito utilizado até hoje e apresenta alguns pressupostos:

- Há um número definido de sítios.
- A adsorção ocorre em monocamada.
- Cada sítio comporta apenas uma molécula adsorvida.
- Os sítios tem energia equivalente.
- As moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras.

A equação 7 representa a equação de Langmuir, a partir da qual podemos ajustar os dados experimentais.

$$q = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (7)$$

Onde:

- q é a quantidade do soluto adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1}).
- q_{max} é a capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}).
- K_L é a constante de Langmuir (L mg^{-1}).
- C_e é a concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

Utilizando os valores de q no eixo das ordenadas e os valores de C_e no eixo das abcissas, podemos traçar as isotermas de adsorção para cada material. A equação 7 pode ser linearizada após algumas conversões matemáticas, mas os dados experimentais apresentaram melhor ajuste ao modelo não-linear, portanto optou-se por utilizá-lo.

No trabalho de Ho de 2006, analisou-se ambos os métodos de regressão linear e não-linear de Langmuir para descrever a adsorção de chumbo em turfa. Observou-se um melhor ajuste dos dados ao modelo não-linear e os parâmetros isotérmicos obtidos foram, em consequência, mais precisos.

Outro fator muito utilizado no modelo de Langmuir é o fator de separação (R_L), que auxilia na classificação do processo de adsorção. A adsorção é dita favorável quando $0 < R_L < 1$. Quando $R > 1$, isso indica que o soluto tem maior interação com a fase líquida do que a fase sólida. $R=1$ indica uma isoterma linear. Pode-se calcular o fator de separação após se obter os valores de q_{\max} e K_L através da equação 8 (ERDOGAN et al., 2005).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Onde:

- R_L é o fator de separação (adimensional).
- K_L é a constante de Langmuir ($L \text{ mg}^{-1}$).
- C_0 é a concentração inicial do adsorbato (mg L^{-1}).

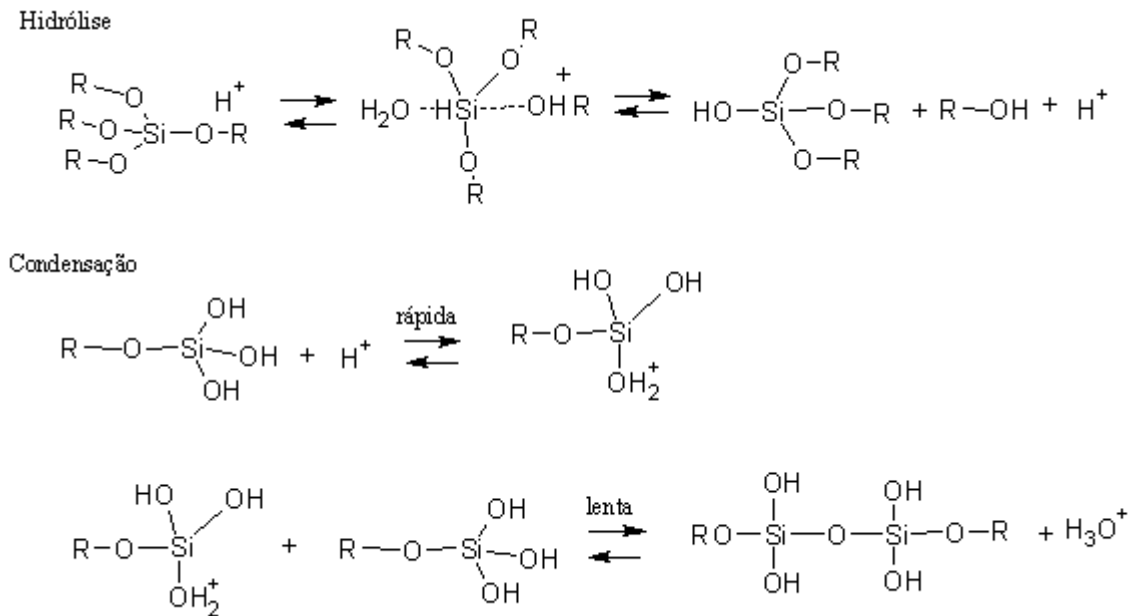
1.3 REDES DE SÍLICA

O avanço da tecnologia permitiu que pudéssemos obter técnicas para combinar propriedades de materiais orgânicos e inorgânicos, desde que possuam compatibilidade, para formar materiais aperfeiçoados ou até mesmo inéditos chamados de “híbridos” (JOSÉ; PRADO; 2005). Uma classe de materiais híbridos são as redes de sílica porosas, que possuem aplicações na área da adsorção. As sílicas são sintetizadas a partir do processo mais empregado na área chamado de sol-gel, sendo a fase sol constituída de uma suspensão coloidal, onde as partículas suspensas possuem dimensão entre 1 e 100 nm e estão dispersas em um líquido, e sendo a fase gel formada por estruturas rígidas de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas imobilizando a fase líquida nos seus interstícios (JOSÉ; PRADO; 2005).

As espécies químicas precursoras do processo são chamadas de alcóxidos, que através de reações de hidrólise e condensação formam os materiais híbridos.

Os materiais explorados no presente trabalho são constituídos de redes de sílica que tem como precursor em sua síntese no processo sol-gel os alcóxidos de silício, que possuem a seguinte estrutura molecular genérica: Si-OR onde o símbolo Si representa os átomos de silício e o OR representa o grupo alcóxido. As reações são ilustradas pela figura 6.

Figura 27 Mecanismo de catálise ácida para a síntese de redes de sílica.



Fonte: JOSÉ; YOUNÉS; SIDNEY; 2002, adaptada.

Essas reações requerem o uso de catalisadores e são empregadas substâncias ácidas e básicas durante a síntese. É estabelecido que catalisadores ácidos produzem estruturas de mais fácil dispersão e mais lineares que catalisadores básicos (SCHUBERT, 2001).

A continuação das reações de condensação leva à polimerização de grupos silanóis onde ocorre a fase sol, enquanto que a fase gel surge após a progressão destas reações. Ocorrerá a formação de uma rede de silicatos porosa e a secagem da fase gel em condições ambiente irá dar origem à sílica xerogel (ALFAYA; KUBOTA, 2002). A superfície do material é composta por grupos silanóis que conferem um caráter aniônico ao material e o interior é composto por grupos siloxano (ILER, 1979).

O material obtido possui diferentes nomenclaturas que dependem do processo de secagem da fase gel, sendo utilizados os nomes hidrogel e alcogel quando a fase líquida é constituída de água ou álcoois, respectivamente (OLÍVIO et al., 2021). Se a secagem for realizada em condições supercríticas, obtém-se o chamado aerogel (BRINKER & SCHERER, 1990). O material chamado de xerogel é obtido através da secagem da fase gel em condições ambientes, onde será formada a rede de silicatos conforme o solvente é evaporado (JOSÉ; PRADO; 2005). Os xerogéis de sílica são importantes para a adsorção, visto que o processo de síntese é simples e o material possui viabilidade econômica e tecnológica. A adsorção ocorrerá de forma que o material de interesse será aprisionado nos poros da matriz, neste caso, dos xerogéis de sílica.

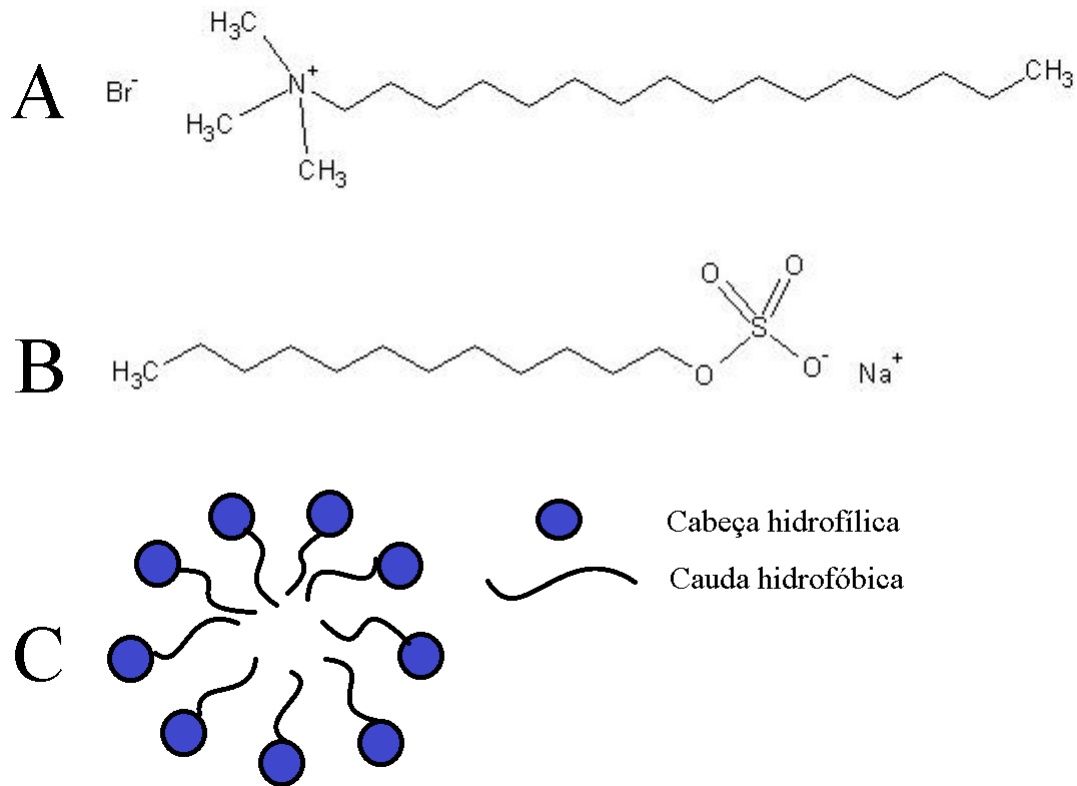
1.4 TENSOATIVOS

Surfactantes, também chamados de substâncias tensoativas ou anfifílicas são espécies químicas que possuem caráter hidrofílico (polar) e hidrofóbico (apolar). São compostos geralmente constituídos por uma longa cadeia orgânica lipofílica chamada de “cauda” apolar e um grupo orgânico hidrofílico chamado de “cabeça” polar (ATKINS e JONES, 2006).

Quando dispersos em um solvente polar, como a água, as partes hidrofílicas da substância tensoativa irão interagir com as moléculas do solvente formando interações intermoleculares do tipo dipolo permanente ou ligação de hidrogênio, dependendo do grupo funcional presente no surfactante, enquanto que a parte hidrofóbica não terá interação com o solvente e irá migrar para a interface de forma que a cabeça polar do tensoativo esteja voltado na direção da solução e a cauda apolar esteja voltada para a interface. Isso ocasionará uma diminuição na tensão superficial e se a interface ficar preenchida por moléculas do surfactante, ocorrerá a formação de agregados na solução. Esses agregados são chamados de micelas (INDELICATO, et.al., 2017).

Exemplos de substâncias tensoativas e de uma estrutura micelar estão ilustrados na figura 7.

Figura 28 (A) Fórmula estrutural do brometo de cetiltrimetilamônio, (B) fórmula estrutural do tensoativo dodecil sulfato de sódio, (C) exemplo de uma estrutura micelar.



Fonte: Autores.

Esses compostos tensoativos podem ser utilizados para modificar as redes de sílica e através de seu caráter catiônico ou aniônico podem favorecer a adsorção de corantes. Isso se deve à mudança das cargas na superfície do material de sílica devido à modificação, visto que um tensoativo catiônico favorecerá a adsorção de um corante aniônico e vice-versa, como reportado por Parida e colaboradores em trabalho publicado em 2006. No presente trabalho, buscou-se avaliar a adsorção dos corantes alaranjado de metila e violeta cristal para a sílica não modificada e para as sílicas modificadas com os tensoativos brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e dodecil sulfato de sódio (SDS) e comparar as capacidades adsorptivas dos diferentes materiais para cada corante. Há diversos trabalhos na literatura explorando a capacidade adsorptiva de materiais de sílica gel frente à corantes, mas há poucos estudos sobre a sílica xerogel, ou seja, materiais formados pelo processo sol-gel onde a evaporação do solvente é feita a condições ambientes. A modificação com tensoativos nesses xerogéis também é pouco explorada. No presente trabalho, pretende-se avaliar se os xerogéis

modificados e não modificados são eficientes na adsorção dos corantes alaranjado de metila e violeta cristal em comparação com os materiais reportados na literatura. As abreviações SiO₂-NM, SiO₂-CTAB e SiO₂-SDS serão utilizadas, respectivamente, para o xerogel de sílica não modificada, o xerogel de sílica modificada com CTAB e o xerogel de sílica modificada com SDS.

2. OBJETIVOS

- Determinar a capacidade adsortiva dos xerogéis de sílica modificada e não modificada em soluções dos corantes alaranjado de metila e violeta cristal.
- Avaliar a morfologia dos xerogéis de sílica por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo.
- Explorar as propriedades texturais dos xerogéis de sílica através de análise por isotermas de adsorção de gás Nitrogênio e caracterizá-los por espectrofotometria de absorção na região do infravermelho.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS

Tetraetilortossilicato foi obtido da *SIGMA-Aldrich*. Ácido sulfúrico e o solvente etanol foram adquiridos da empresa *Qhemise* usados sem purificação prévia. O detergente EXTRAN fabricado pela Merck foi utilizado para a limpeza de vidrarias. Foi utilizada água deionizada (resistividade $\geq 18,0 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). O brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) foi obtido da empresa *Neon Comercial Ltda.* O Dodecil sulfato de sódio (SDS) foi obtido da *Synth*. Os corantes alaranjado de metila e violeta cristal foram obtidos da empresa *Neon Comercial Ltda.* O Hidróxido de sódio foi obtido da empresa *Êxodo Científica*. A acetona de teor mínimo 99,5% foi obtida da *Synth*.

3.2 SÍNTESE DO XEROGEL DE SÍLICA NÃO MODIFICADA

As vidrarias utilizadas na síntese das sílicas foram limpas previamente com solução 3:1 (v/v) de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio (solução-piranha). O procedimento realizado seguiu a rota sintética descrita por Rocha et al. (2012) com modificação. A síntese foi feita em béquer de vidro borossilicato de 300 mL, onde foram adicionados 100 mL de etanol absoluto; 26,8 mL (120,9 mmols) de tetraetilortossilicato, 1 mL de água deionizada e

2,5 mL de solução de ácido sulfúrico pH = 1,0. A mistura permaneceu em agitação magnética e aquecimento em torno de 50 ° C durante 30 minutos e foi transferida para um béquer de polipropileno e permaneceu coberta por um filme de poli (cloreto de vinila) (PVC) até a secagem. Após esse período, o material de sílica foi triturado com bastão de vidro e armazenado a vácuo dentro de um dessecador.

3.3 SÍNTESE DOS XEROGÉIS DE SÍLICA MODIFICADOS COM TENSOATIVOS

As sílicas modificadas foram preparadas pela mesma rota anterior seguida da adição de 1,1 g (60 mmols) de CTAB na forma sólida no meio reacional para a SiO₂-CTAB e 288 miligramas (1,0 mmol) de SDS para a SiO₂-SDS. As misturas permaneceram em aquecimento a 50 ° C durante 30 minutos e foram então transferidas para béqueres de polipropileno cobertos com filme de PVC até a secagem. Após esse período, os materiais foram triturados com bastão de vidro e armazenados sob vácuo em um dessecador.

3.4 ANÁLISE ESPECTROFOTOMÉTRICA NA REGIÃO DO ULTRA-VIOLETA-VISÍVEL

As análises foram feitas pelo equipamento espectrofotômetro da empresa *Global Trade Technology*. A cubeta de vidro de comprimento igual a 1 cm contendo solução de alaranjado de metila em uma das concentrações de 2, 4, 6, 8 e 10 mg L⁻¹ foi colocada no espectrofotômetro e espectros de absorção foram obtidos no intervalo de 800-400 nm. O comprimento de onda de absorção é de 463 nanômetros para o alaranjado de metila. Foram feitos estudos de cinética da adsorção de alaranjado de metila nas concentrações citadas na presença dos materiais de sílica durante 1200 segundos com intervalo de 10 segundos entre as varreduras.

Para isso, pesou-se, em uma cubeta de vidro, 7 mg do material de sílica triturado e adicionou-se 4 mL da solução de alaranjado de metila em uma das concentrações citadas com auxílio de uma pipeta de Pasteur. O processo foi feito de maneira análoga para o corante violeta cristal nas concentrações de 2,4,5,6 e 8 mg L⁻¹. O comprimento de onda onde há o pico de absorção para o corante violeta cristal é de 583 nanômetros e os ensaios foram feitos durante 900 segundos, visto que a cinética de adsorção do violeta cristal é mais rápida, com intervalo de 1 segundo entre as varreduras. Todos os ensaios foram feitos em triplicata para que no tratamento dos dados pudessem ser obtidos a média e o desvio padrão. Após a coleta das informações da absorbância das soluções dos corantes através do software MetaSpecPro,

esses dados foram organizados para que se pudesse analisar a adsorção pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem (MOURA et al., 2015).

3.5 EXPERIMENTOS DE PONTO DE CARGA ZERO (PCZ)

Valores de ponto de Carga Zero foram determinados para os materiais de sílica. Mediu-se os valores de pH das soluções de KCl 0,1 mol L⁻¹. Foram utilizadas soluções de KCl 0,10 mol L⁻¹ nos valores inteiros de pH de 2 a 11. 500 mg de cada um dos xerogéis de sílica foram deixados em agitação constante durante 1 hora em cada solução de KCl 0,10 mol L⁻¹ contendo os valores de pH testados. Após esse período, o pH das soluções foram medidos para a obtenção dos pontos de carga zero (CARVALHO, et al., 2020). Os experimentos foram feitos em triplicata.

3.6 EXPERIMENTOS PARA MONTAGEM DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Foram feitos alguns experimentos com concentrações mais elevadas dos corantes para que pudesse obter mais dados para a montagem das isotermas de adsorção. Quatro soluções com as seguintes concentrações foram empregadas neste estudo: 90, 60, 30 e 15 mg L⁻¹. Cada solução contendo o xerogel de sílica ficou em agitação durante uma hora com o auxílio de uma mesa agitadora. Após esse tempo, foi retirada uma alíquota de 1 mL de cada mistura que foi transferida para um balão volumétrico de 10 mL cujo volume foi completado com água deionizada. Essas soluções diluídas foram centrifugadas a 4000 rotações por minuto durante 5 minutos e, após esse tempo, a absorbância da solução foi medida. Para o corante alaranjado de metila, foram utilizadas a sílica não modificada e a sílica modificada com CTAB. Para o violeta cristal, o processo foi análogo, porém as concentrações utilizadas foram de 140, 90, 60, 30 e 15 mg L⁻¹ e os materiais utilizados foram a sílica não modificada e a sílica modificada com SDS.

3.7 DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETRO DE PORO E ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N₂

As análises foram feitas no Instituto de Química da Universidade de Campinas (UNICAMP). Foi utilizado o analisador de área superficial da Quantachrome Instruments NOVA 4200e. Os materiais de sílica foram mantidos a vácuo durante 24 horas a uma temperatura de 363 K. Isotermas de adsorção e de dessorção de N₂ foram realizadas na temperatura de 77,3 K. O diâmetro de poro foi avaliado pelo método BJH (BARRET, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P. 1951).

3.8 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

A análise FT-IR foi feita na Universidade Federal de São Carlos. A análise foi feita a temperatura ambiente e as amostras foram investigadas sob a forma de pastilhas de brometo de potássio. Foi utilizado um espectrofotômetro Bruker Tensor II entre os números de onda de 400 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} e foram feitas 64 varreduras cumulativas.

3.9 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X (EDS)

As micrografias foram realizadas no Instituto de Química da Universidade de Campinas (UNICAMP). As imagens de MEV foram obtidas com detectores de elétrons secundários com o equipamento FEI Quanta 250 operando na voltagem de aceleração de 10 kV. A microanálise elementar foi realizada utilizando espectrômetro de energia dispersiva de raios-X modelo EDS-Oxford acoplado ao microscópio. As amostras foram recobertas com filme de carbono para melhorar a condutividade dos materiais.

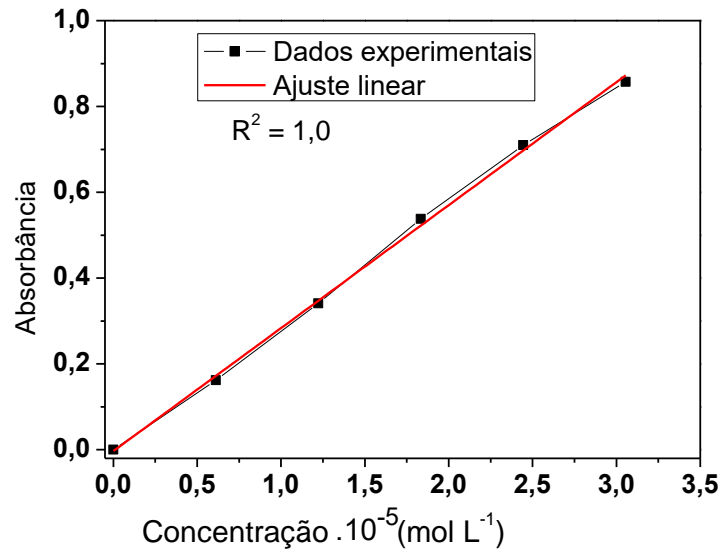
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PERFORMANCE ADSORTIVA DOS XEROGÉIS

4.1.1 Adsorção do corante alaranjado de metila pelos xerogéis $\text{SiO}_2\text{-NM}$ e $\text{SiO}_2\text{-CTAB}$

As concentrações das soluções dos corantes foram medidas através dos valores de absorvância obtidos experimentalmente. Para isso, utilizou-se a Lei de Lambert-Beer que relaciona a absorvância da substância de interesse em solução com o caminho óptico, o coeficiente de absorvância molar específico para cada analito e a concentração da substância em solução (ATKINS e JONES, 2006). Ao obter-se as medidas de absorvância de soluções do alaranjado de metila de concentrações conhecidas, pode-se organizar esses dados em forma de um gráfico que é aproximado a um ajuste linear. Esse gráfico é chamado de curva de calibração e obtém-se através dele o coeficiente de absorvância molar. A curva de calibração do alaranjado de metila obtida pode ser observada na figura 8:

Figura 29 Curva de calibração do corante alaranjado de metila obtida experimentalmente.

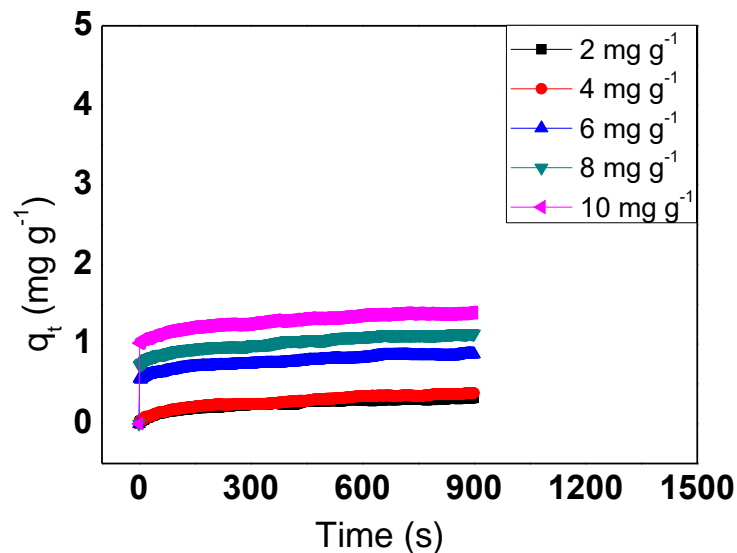


Fonte: Autores.

As concentrações das soluções de alaranjado de metila utilizadas foram de 2, 4, 6, 8 e 10 mg.g⁻¹. O valor do coeficiente obtido foi de 28651 L mol⁻¹ cm⁻¹. Com o valor do coeficiente, pode-se monitorar a variação de concentração das soluções dos corantes em contato com os xerogéis de sílica através das medidas de absorbância. Com os valores de concentrações inicial e no equilíbrio e a massa do material e o volume da solução, foram obtidos os valores de q_t , ou seja, a quantidade de corante adsorvida por unidade de massa do material.

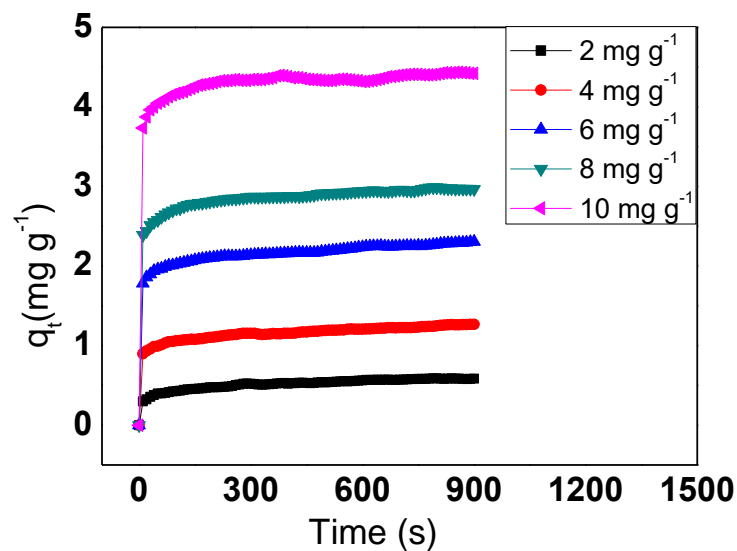
Com os valores de q_t , traçou-se um gráfico da quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g⁻¹) versus tempo (segundos) nas diferentes concentrações para se ter uma visualização do processo adsorptivo. As figuras 9 e 10 mostram a adsorção de alaranjado de metila para o xerogel de sílica não modificada e para o xerogel de sílica modificada com CTAB, respectivamente, para as concentrações de 2,4,6,8 e 10 mg L⁻¹ do corante.

Figura 30 Quantidade adsorvida de alaranjado de metila em miligramas por grama de $\text{SiO}_2\text{-NM}$ nas concentrações 2, 4, 6, 8 e 10 mg L^{-1} .



Fonte: Autores.

Figura 31 Quantidade adsorvida de alaranjado de metila em miligramas por grama do $\text{SiO}_2\text{-CTAB}$ nas concentrações 2, 4, 6, 8 e 10 mg L^{-1} .



Fonte: Autores.

Os dois gráficos foram colocados na mesma escala para fins comparativos e de visualização. Para o $\text{SiO}_2\text{-NM}$, a quantidade adsorvida apresenta pouco aumento proporcional ao aumento da concentração das soluções de alaranjado de metila. O maior valor de q_t concentração do corante de 10 mg L^{-1} foi de apenas 1,39 mg g^{-1} . Para o $\text{SiO}_2\text{-CTAB}$, a

adsorção de alaranjado de metila é mais favorável em comparação com o SiO₂-NM e há um aumento considerável conforme a concentração da solução de corante aumenta. O maior valor de q_t para este material com a concentração do corante de 10 mg L⁻¹ foi de 4,42 mg g⁻¹.

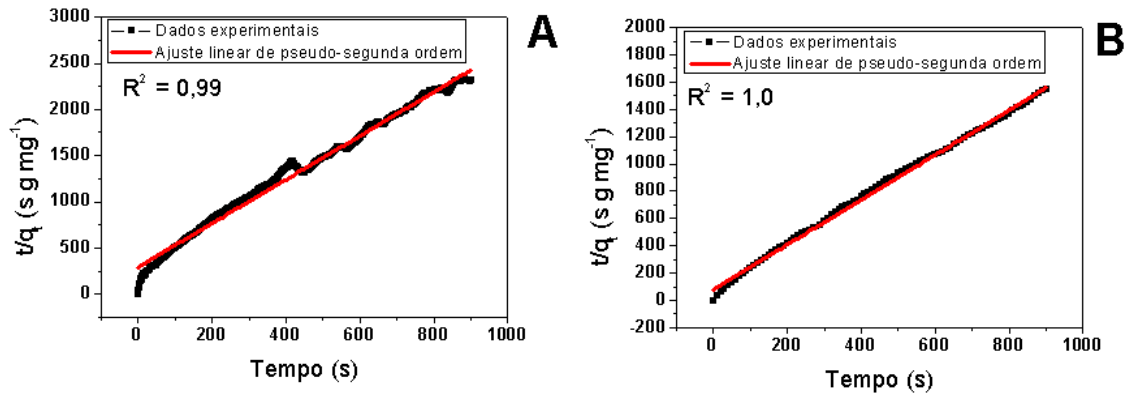
Os experimentos de cinética de adsorção do corante alaranjado de metila foram realizados com os seguintes xerogéis de sílica: SiO₂-NM, SiO₂-CTAB, SiO₂-SDS.

Os dados de cinética da adsorção do alaranjado de metila para o SiO₂-SDS indicaram que houve pouca adsorção. Os valores de q_e foram muito baixos e os dados experimentais não se ajustaram aos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Optou-se por comparar os dados cinéticos de adsorção do alaranjado de metila para o SiO₂-NM e o SiO₂-CTAB, para comparar a diferença da capacidade adsortiva.

A adsorção do alaranjado de metila para os dois xerogéis de sílica analisados não se ajustou ao modelo de pseudo-primeira ordem visto que o coeficiente de determinação em todos os casos tem valores relativamente baixos se comparados com os modelos de pseudo-segunda ordem. Optou-se por comparar apenas os dados dos modelos cinéticos de adsorção de pseudo-segunda ordem.

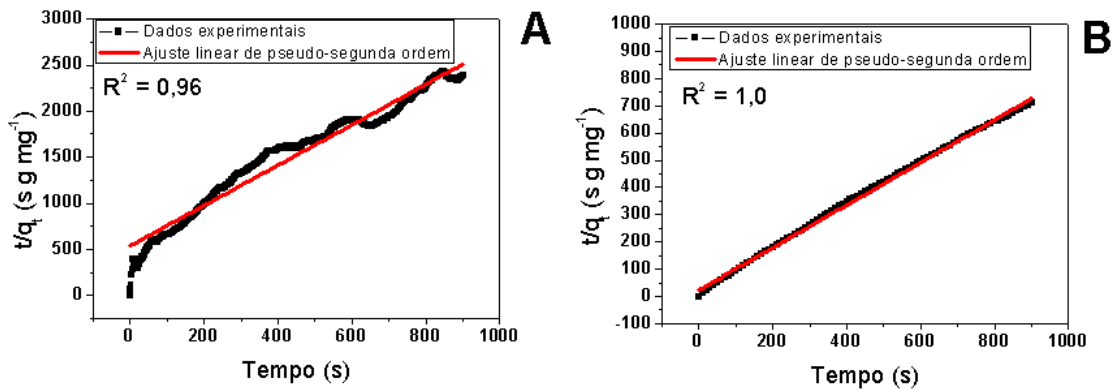
Os modelos de pseudo-segunda ordem para o SiO₂-NM e o SiO₂-CTAB na adsorção de alaranjado de metila nas concentrações de 2,4,6,8 e 10 mg L⁻¹ estão representados nas figuras de 11 a 15.

Figura 32 Ajustes de pseudo-segunda ordem para o SiO₂-NM (A) e o SiO₂-CTAB (B) na adsorção de alaranjado de metila na concentração de 2 mg L⁻¹.



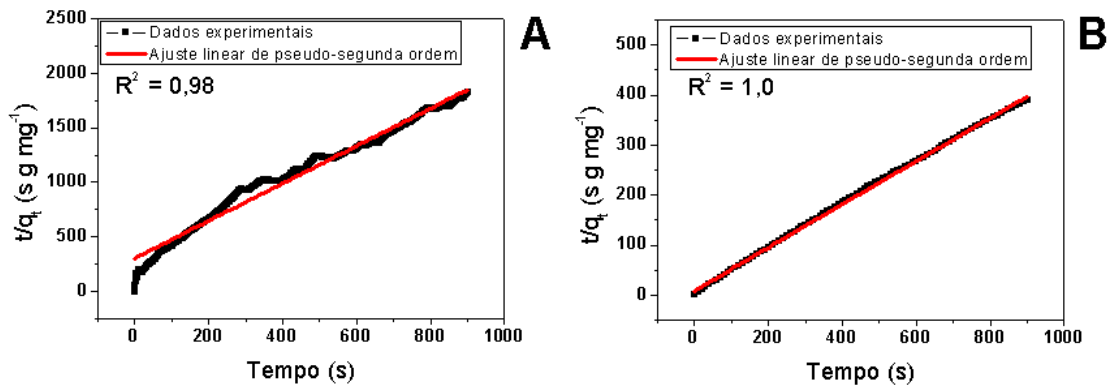
Fonte: Autores.

Figura 33 Ajustes de pseudo-segunda ordem para o SiO₂-NM (A) e o SiO₂-CTAB (B) na adsorção de alaranjado de metila na concentração de 4 mg L⁻¹.



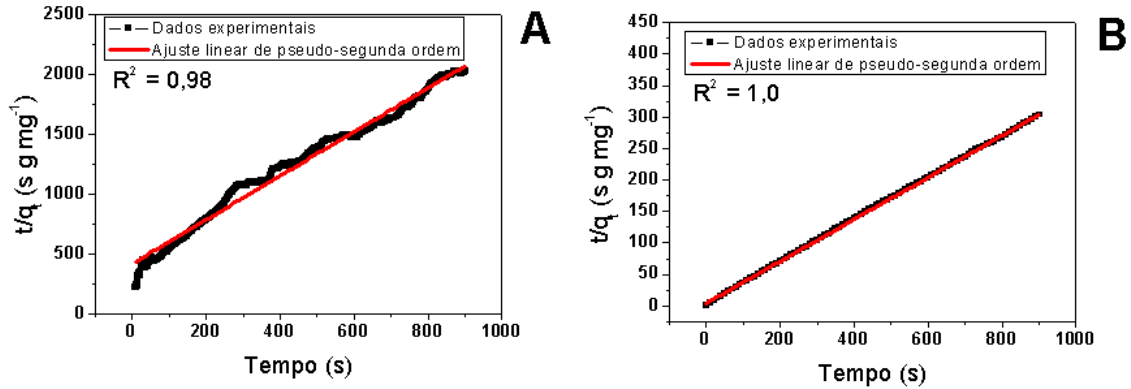
Fonte: Autores.

Figura 34 Ajustes de pseudo-segunda ordem para o SiO₂-NM (A) e o SiO₂-CTAB (B) na adsorção de alaranjado de metila na concentração de 6 mg L⁻¹.



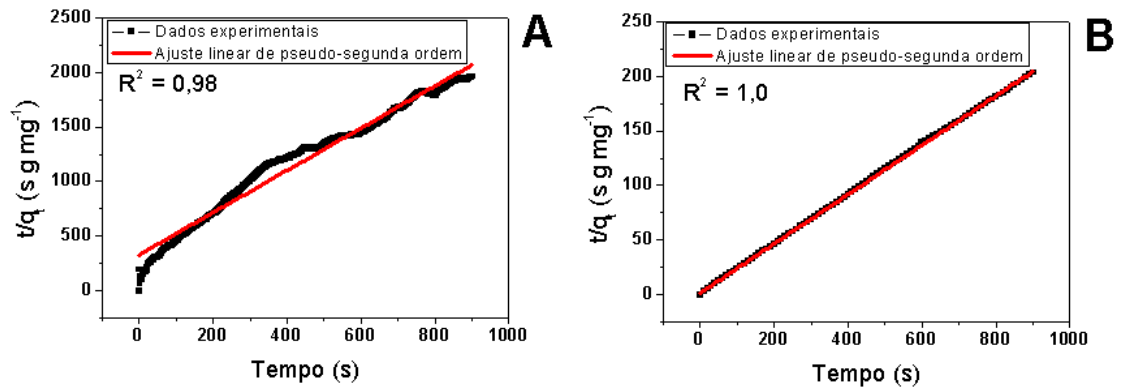
Fonte: Autores.

Figura 35 Ajustes de pseudo-segunda ordem o SiO₂-NM (A) e o SiO₂-CTAB (B) na adsorção de alaranjado de metila na concentração de 8 mg L⁻¹.



Fonte: Autores.

Figura 36 Ajustes de pseudo-segunda ordem o SiO₂-NM (A) e o SiO₂-CTAB (B) na adsorção de alaranjado de metila na concentração de 10 mg L⁻¹.



Fonte: Autores.

Observando-se os ajustes de pseudo-segunda ordem na adsorção de alaranjado de metila para o SiO₂-NM e o SiO₂-CTAB, pode-se constatar que os dados experimentais se ajustaram a este modelo, visto que os coeficientes de determinação em todos os casos foram próximos de 1,0. Os valores das constantes de velocidade de pseudo-segunda ordem e os valores da quantidade de corante adsorvido por quantidade de material no equilíbrio utilizando os coeficientes angular e linear em cada um dos casos foram obtidos e estão na tabela 2.

Tabela 2 Valores da constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (k_2), quantidade adsorvida calculada e experimental para o SiO₂-NM e o SiO₂-CTAB

ALARANJA DO DE METILA	SiO ₂ -NM	SiO ₂ -CTAB	SiO ₂ -NM	SiO ₂ - CTAB	SiO ₂ -NM	SiO ₂ - CTAB
Concentração (mg L ⁻¹)	q _e experimental (mg g ⁻¹)	q _e experimental (mg g ⁻¹)	q _e calculado (mg g ⁻¹)	q _e calculado (mg g ⁻¹)	k ₂ (s g mg ⁻¹)	k ₂ (s g mg ⁻¹)
2	0,392 ± 0,0610	0,599 ± 0,0410	0,453	0,622	1,43.10 ⁻²	2,83.10 ⁻²
4	0,413 ± 0,101	1,27 ± 0,0630	0,482	1,31	7,81.10 ⁻²	1,98.10 ⁻²
6	0,491 ± 0,0520	2,33 ± 0,0710	0,575	2,37	8,36.10 ⁻²	1,53.10 ⁻²
8	0,494 ± 0,0610	2,99 ± 0,102	0,591	3,03	5,99.10 ⁻²	2,11.10 ⁻²
10	0,534 ± 0,0801	4,43 ± 0,121	0,602	4,46	7,87.10 ⁻³	2,49.10 ⁻²

Fonte: Autores.

A constante de velocidade k_2 foi maior para o SiO₂-NM nas concentrações 4,6,8 e 10 mg L⁻¹ e maior para a sílica modificada na concentração 2 mg L⁻¹. A diferença é, no entanto, muito pequena e é dificilmente percebida experimentalmente, visto que os ensaios cinéticos foram feitos durante um período de 20 minutos e a adsorção atingiu o equilíbrio em torno de 13 a 15 minutos para os dois xerogéis. Os valores de q_e calculados são relativamente próximos dos valores de q_e experimentais, reforçando a hipótese de que a cinética de adsorção para os xerogéis se ajusta ao modelo de pseudo-segunda ordem. A diferença entre os valores de q_e experimental para o SiO₂-NM e o SiO₂-CTAB mostraram que o alaranjado de metila foi melhor adsorvido pelo SiO₂-CTAB.

A comparação dos dados de adsorção do corante obtidos neste trabalho com resultados da literatura está na tabela 3.

Tabela 3 Dados de concentração mais alta das soluções de alaranjado de metila utilizadas, coeficiente de determinação R^2 , quantidade de massa de analito adsorvida por massa de material no equilíbrio (q_e), constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (k_2).

Material	Concentração (mg L ⁻¹)	R ²	q _e (mg g ⁻¹)	k ₂ (s g mg ⁻¹)	Referência
SiO ₂ -CTAB	10	1,0	4,43	2,50.10 ⁻²	Este trabalho
Nanotubos de carbono	40	0,99	64,7	3,85.10 ⁻⁵	YAO et al. (2011)
Estrutura de imidazolatozeolítico - cádmio	200	0,99	39,4	1,33.10 ⁻⁴	BA MOHAMMED et al. (2021)
Compósito MnFe ₂ O ₄ - quitosana	100	1,000	24,4	5,23.10 ⁻⁴	WANG et al. (2021)

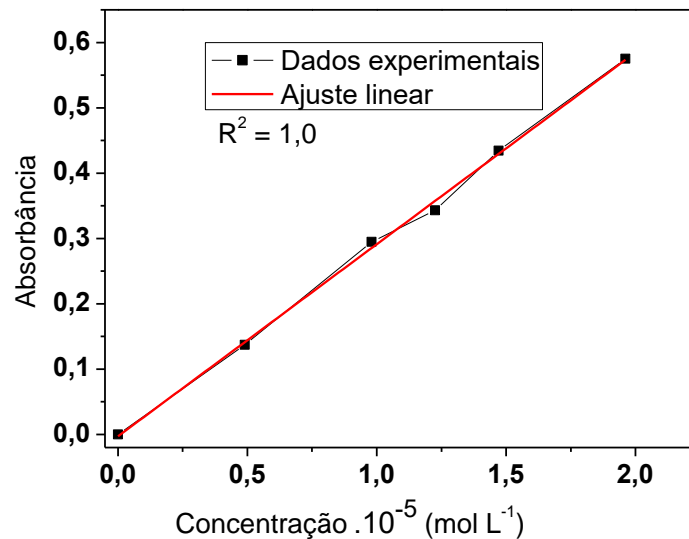
Fonte: Autores.

Em todos os trabalhos da literatura citados, os dados experimentais de adsorção se ajustaram à cinética de pseudo-segunda ordem o que pode ser observado pelos valores de R^2 próximos a 1,0. A quantidade de corante adsorvida por massa de material (q_e) foi maior nos xerogéis citados, porém a concentração das soluções de corante utilizadas foi maior também. Nota-se que os valores da constante de velocidade de pseudo-segunda ordem k_2 são menores nos materiais citados em comparação aos valores de k_2 do SiO₂-CTAB obtido aqui. Isso significa que o processo de adsorção ocorre com maior velocidade para este xerogel.

4.1.2 Adsorção do corante violeta cristal pelos xerogéis SiO₂-NM e SiO₂-SDS

Para obtenção da curva de calibração do violeta cristal, foram realizados os mesmos procedimentos experimentais feitos para a curva do alaranjado de metila. Foram utilizadas soluções do corante com as concentrações de 2,4,5,6 e 8 mg L⁻¹ e a curva está representada pela figura 16.

Figura 37 Curva de calibração do corante violeta cristal obtida experimentalmente.



Fonte: Autores.

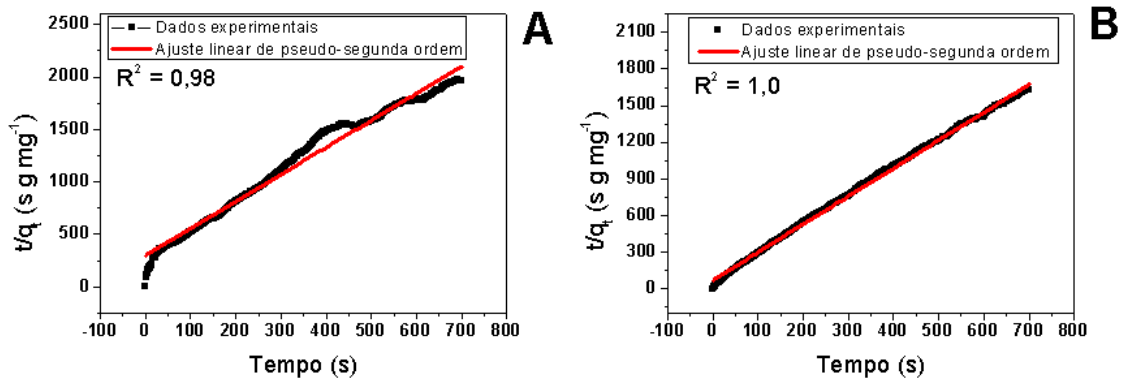
O valor do coeficiente obtido foi de $29380 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Com o valor do coeficiente, obteve-se os valores de variação da concentração das soluções de violeta cristal em contato com os xerogéis de sílica e, posteriormente, os valores de q_t .

O ajuste dos dados experimentais de adsorção do violeta cristal foram feitos de forma análoga ao ajuste para o alaranjado de metila utilizando-se os mesmos parâmetros. Os experimentos de cinética foram feitos com: $\text{SiO}_2\text{-NM}$, $\text{SiO}_2\text{-CTAB}$ e $\text{SiO}_2\text{-SDS}$. Os dados de cinética de adsorção para o $\text{SiO}_2\text{-CTAB}$ indicaram que não ocorreu adsorção, visto que os valores de q_t foram muito baixos e não houve ajuste aos modelos cinéticos. Optou-se por comparar apenas os dados cinéticos dos xerogéis $\text{SiO}_2\text{-NM}$ e $\text{SiO}_2\text{-SDS}$.

Os ajustes de pseudo-primeira ordem na adsorção de violeta cristal para os dois xerogéis de sílica não se adequam bem ao modelo, pois os valores do coeficiente de determinação são baixos se comparados com os valores do modelo de pseudo-segunda ordem. Optou-se por comparar os dados apenas deste modelo cinético de adsorção.

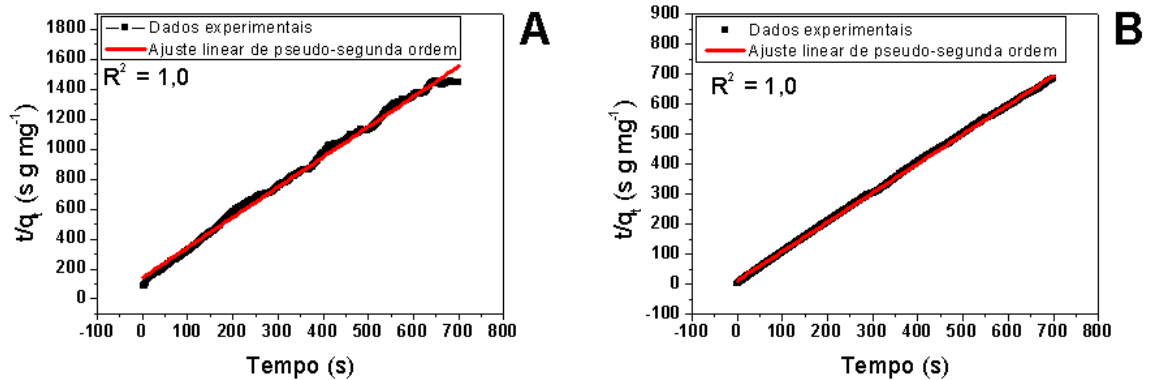
Os modelos de pseudo-segunda ordem para o $\text{SiO}_2\text{-NM}$ e o $\text{SiO}_2\text{-SDS}$ na adsorção de violeta cristal nas concentrações de 2,4,5,6 e 8 mg L^{-1} estão representados nas figuras de 17 a 21.

Figura 38 Ajustes de pseudo-segunda ordem para o SiO₂-NM (A) e para o SiO₂-SDS (B) na adsorção de violeta cristal na concentração de 2 mg L⁻¹.



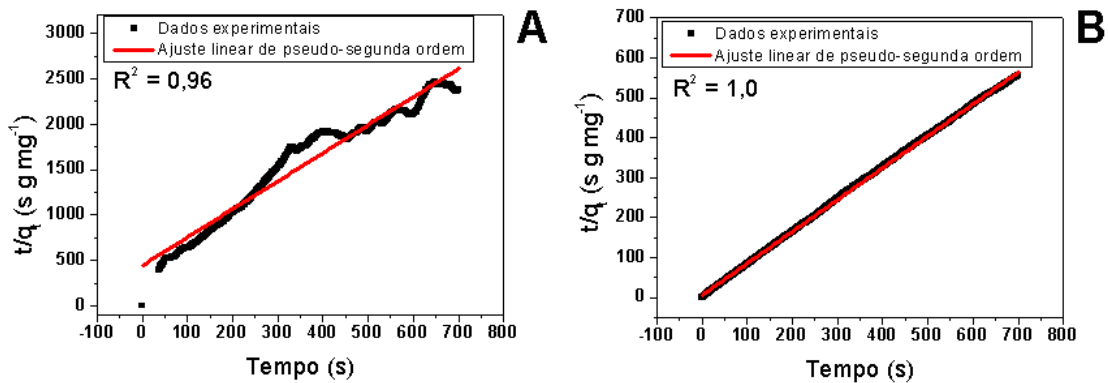
Fonte: Autores.

Figura 39 Ajustes de pseudo-segunda ordem para o SiO₂-NM (A) e para o SiO₂-SDS (B) na adsorção de violeta cristal na concentração de 4 mg L⁻¹.



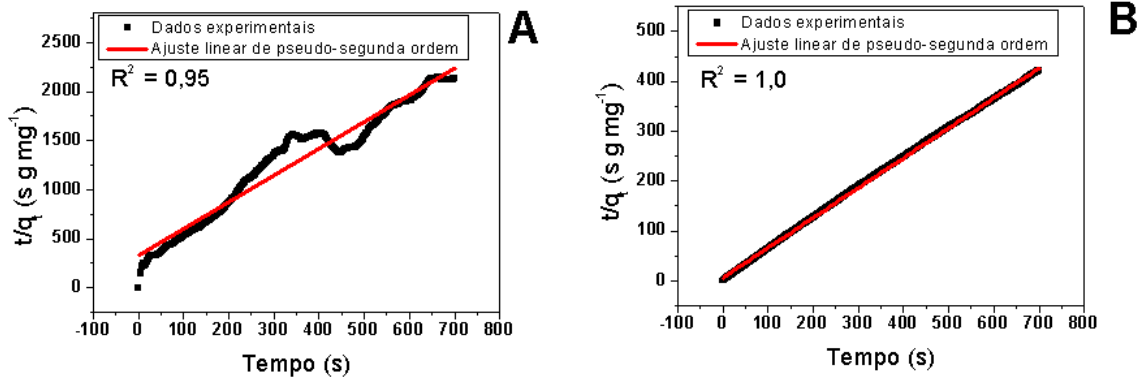
Fonte: Autores.

Figura 40 Ajustes de pseudo-segunda ordem para o SiO₂-NM (A) e para o SiO₂-SDS (B) na adsorção de violeta cristal na concentração de 5 mg L⁻¹.



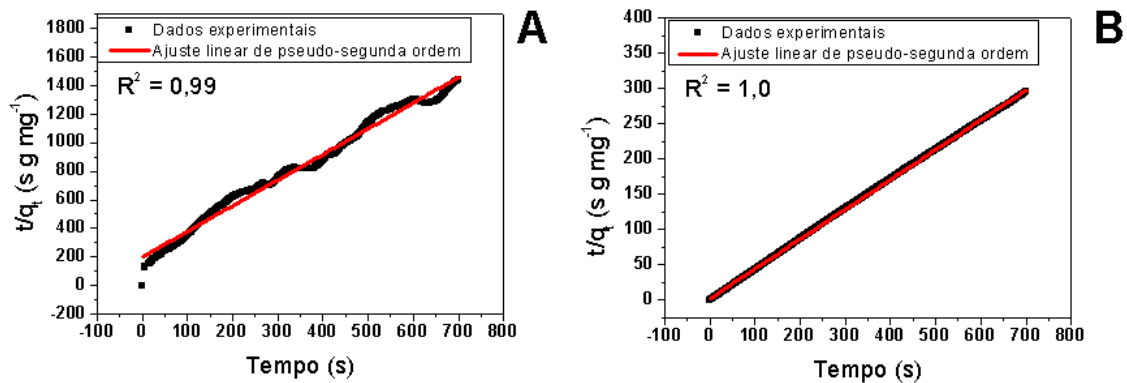
Fonte: Autores.

Figura 41 Ajustes de pseudo-segunda ordem o SiO₂-NM (A) e para o SiO₂-SDS (B) na adsorção de violeta cristal na concentração de 6 mg L⁻¹.



Fonte: Autores.

Figura 42 Ajustes de pseudo-segunda ordem o SiO₂-NM (A) e para o SiO₂-SDS (B) na adsorção de violeta cristal na concentração de 8 mg L⁻¹.



Fonte: Autores.

Os dados experimentais de adsorção do violeta cristal para a o SiO₂-NM e para o SiO₂-SDS indicam ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem, visto que os coeficientes de determinação R² foram próximos do valor de 1,0.

Os valores das constantes de velocidade de pseudo-segunda ordem e os valores da quantidade de corante adsorvido por quantidade de material no equilíbrio foram calculados e estão na tabela 4.

Tabela 4 Valores da constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (k_2), quantidade adsorvida calculada e experimental para o SiO₂-NM e para o SiO₂-SDS.

VIOLETA CRISTAL	SiO ₂ -NM	SiO ₂ -SDS	SiO ₂ -NM	SiO ₂ - SDS	SiO ₂ -NM	SiO ₂ -SDS.
Concentração (mg L ⁻¹)	q _e experimental (mg g ⁻¹)	q _e experimental (mg g ⁻¹)	q _e calculado (mg g ⁻¹)	q _e calculado (mg g ⁻¹)	k ₂ (s g mg ⁻¹)	k ₂ (s g mg ⁻¹)
2	0,361 ± 0,0501	0,453 ± 0,0508	0,403	0,463	1,45.10 ⁻²	4,72.10 ⁻²
4	0,362 ± 0,0403	1,03 ± 0,0491	0,418	1,04	1,89.10 ⁻²	6,34.10 ⁻²
5	0,391 ± 0,0612	1,28 ± 0,0373	0,436	1,28	9,81.10 ⁻³	6,53.10 ⁻²
6	0,512 ± 0,0740	1,68 ± 0,0452	0,545	1,69	1,49.10 ⁻²	4,31.10 ⁻²
8	0,554 ± 0,0723	2,40 ± 0,0340	0,619	2,40	1,12.10 ⁻²	4,58.10 ⁻²

Fonte: Autores.

Observou-se que a constante de velocidade k_2 foi menor para o SiO₂-NM em todos os valores de concentração. Assim como nos experimentos da adsorção do alaranjado de metila, a diferença é, porém, muito pequena e difícil de perceber. Os estudos cinéticos foram feitos durante 15 minutos e o sistema atingiu o equilíbrio de adsorção em torno de 10 minutos para os dois materiais. Os valores de q_e calculado são relativamente próximos dos valores de q_e experimental, reforçando a hipótese de que a cinética de adsorção para os xerogéis se ajusta ao modelo de pseudo-segunda ordem para os dois materiais. A diferença entre os valores de q_e experimental para o SiO₂-NM e o SiO₂-SDS mostra que o violeta cristal foi melhor adsorvido pela SiO₂-SDS.

A comparação dos dados de adsorção do corante obtidos neste trabalho com resultados da literatura está mostrada na tabela 5:

Tabela 5 Dados de concentração mais alta das soluções de violeta cristal utilizadas, coeficiente de determinação R^2 , quantidade de massa de analito adsorvida por massa de material no equilíbrio (q_e) e constante de velocidade de pseudo-segunda ordem (k_2).

Material	Concentração (mg L ⁻¹)	R ²	q _e (mg g ⁻¹)	k ₂ (s g mg ⁻¹)	Referência
SiO ₂ -SDS	8	1,0	2,39	4,51 x 10 ⁻²	Este trabalho
Planta <i>Carpobrotusedulis</i>	100	1,0	17,9	7,56 x 10 ⁻⁴	Dabagh A. et. al. (2020)
Nanocompósito MoS ₂	175	1,0	326,0	2,23 x 10 ⁻⁶	Uddin M. et. al. (2021)
Espuma de poliuretano	50	1,0	14,7	1,22 x 10 ⁻³	Sulyman M. et. al. (2021)
Folhas de eucalipto – H ₃ PO ₄	100	1,0	47,1	1,37 x 10 ⁻⁴	Ghosh K. et. al. (2021)

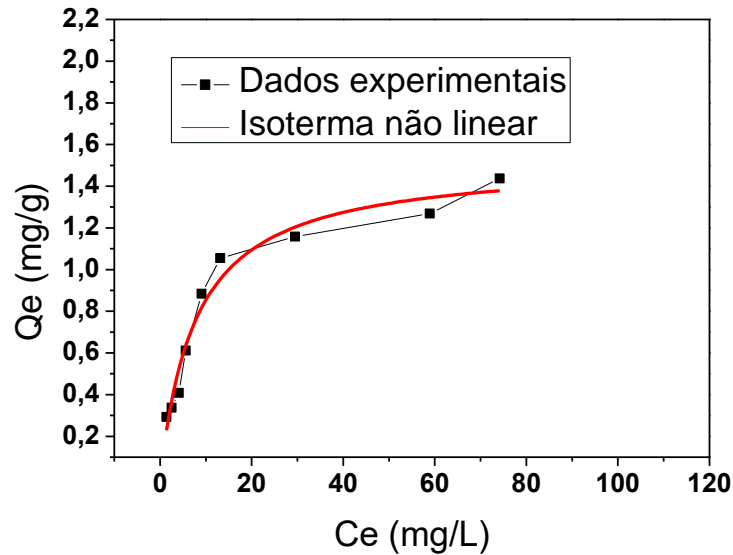
Fonte: Autores.

Em todos os trabalhos da literatura citados, a adsorção se ajustou melhor à cinética de pseudo-segunda ordem o que pode ser observado pelos valores de R^2 próximos a 1,0. A quantidade de corante adsorvida por massa de material (q_e) foi maior nos materiais citados, porém a concentração das soluções de corante utilizadas foi maior também. Assim como ocorreu na adsorção do alaranjado de metila pelo SiO₂-CTAB, a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem foi mais elevada na adsorção do violeta cristal para o SiO₂-SDS em comparação com os materiais da literatura. Isso significa que o processo de adsorção ocorre com maior velocidade para o SiO₂-SDS.

4.2 TERMODINÂMICA DE ADSORÇÃO

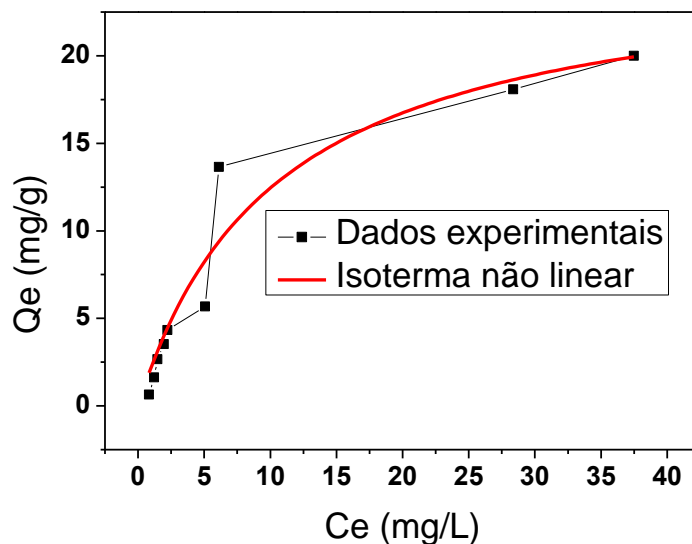
As isotermas de Langmuir não lineares para o alaranjado de metila para o SiO₂-NM e o SiO₂-CTAB estão mostradas nas figuras 22 e 23, respectivamente:

Figura 22 Isoterma de Langmuir não-linear para a adsorção de alaranjado de metila pelo SiO₂-NM. Q_e: quantidade de corante adsorvida por unidade de massa do xerogel (mg g⁻¹) no equilíbrio. C_e: concentração da solução do corante no equilíbrio (mg L⁻¹).



Fonte: Autores.

Figura 23 Isoterma de Langmuir não-linear para a adsorção de alaranjado de metila pelo SiO₂-CTAB. Q_e: quantidade de corante adsorvida por unidade de massa do xerogel (mg g⁻¹) no equilíbrio. C_e: concentração da solução do corante no equilíbrio (mg L⁻¹).



Fonte: Autores.

Os valores de K_L , q_{max} , R_L e do coeficiente de determinação R^2 estão representados na tabela 6.

Tabela 6 Valores de K_L , q_{max} e R^2 para a adsorção de alaranjado de metila pelo SiO_2 -NM e pelo SiO_2 -CTAB no modelo isotérmico não linear de Langmuir.

Material	K_L (L mg ⁻¹)	q_{max} (mg g ⁻¹)	R^2	R_L
SiO_2 -NM	0,132	1,52	0,96	0,79 → 0,06
SiO_2 -CTAB	0,0910	25,5	0,93	0,84 → 0,08

Fonte: Autores.

Foi constatado um ajuste dos dados experimentais ao modelo para os dois materiais pelos valores de R^2 próximos de 1,0. Observou-se que o valor de K_L é ligeiramente maior para o SiO_2 -NM. Essa constante está relacionada à energia livre de adsorção e é correspondente à afinidade entre o adsorvente e o adsorvato na superfície (DABROWSKI, 2001). A diferença entre os valores de K_L para os dois xerogéis é, no entanto, ínfima; e tem pouca influência sobre a adsorção. O valor de q_{max} , porém, indica que a adsorção foi muito mais favorável à SiO_2 -CTAB em comparação com o SiO_2 -NM. Isso provavelmente se deve à interação das cadeias hidrofóbicas do CTAB na superfície do xerogel de sílica com a parte hidrofóbica do corante, bem como a interação eletrostática entre o tensoativo que é catiônico e o alaranjado de metila que é aniônico (PARIDA, et al., 2006). A faixa do fator de separação se mantém entre 0 e 1 para as concentrações utilizadas, o que indica que o processo de adsorção do alaranjado de metila para os dois materiais é favorável.

A comparação dos valores de q_m obtidos neste trabalho para os xerogéis SiO_2 -NM e SiO_2 -CTAB com outros trabalhos da literatura pode ser vista na tabela 7.

Tabela 7 Comparação dos valores de q_m dos materiais SiO₂-NM e SiO₂-CTAB com outros trabalhos da literatura.

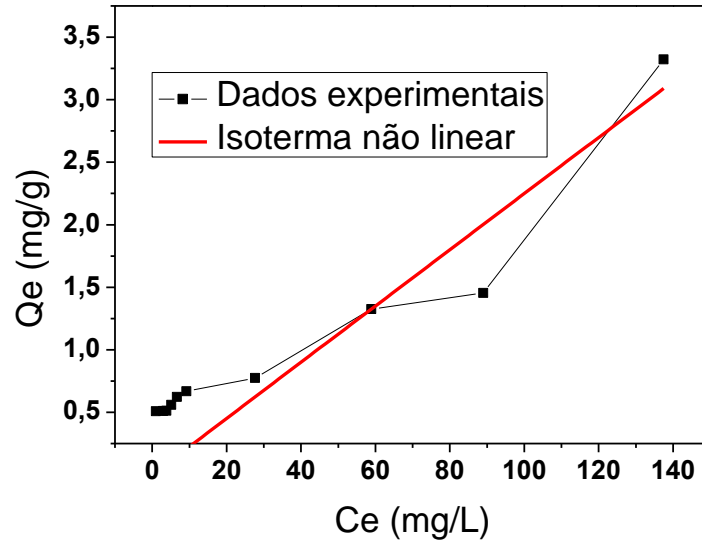
Adsorvente	$q_m/ \text{mg g}^{-1}$	Referência
Carvão em pó ultrafino	18,52	(Liu et al., 2009)
N-TiO ₂	14,1	(Fan et al., 2016)
γ -Fe ₂ O ₃ /SiO ₂ /Quitosana	34,29	(Zhu et al., 2011)
SiO ₂ -NM	1,52	Este trabalho
SiO ₂ -CTAB	25,5	Este trabalho

Fonte: Autores.

As isotermas de Langmuir não lineares para a adsorção de violeta cristal para o SiO₂-NM e o SiO₂-SDS estão mostradas nas figuras 24 e 25, respectivamente.

Figura 24 Isoterma de Langmuir não-linear para a adsorção de violeta cristal $\text{SiO}_2\text{-NM}$.

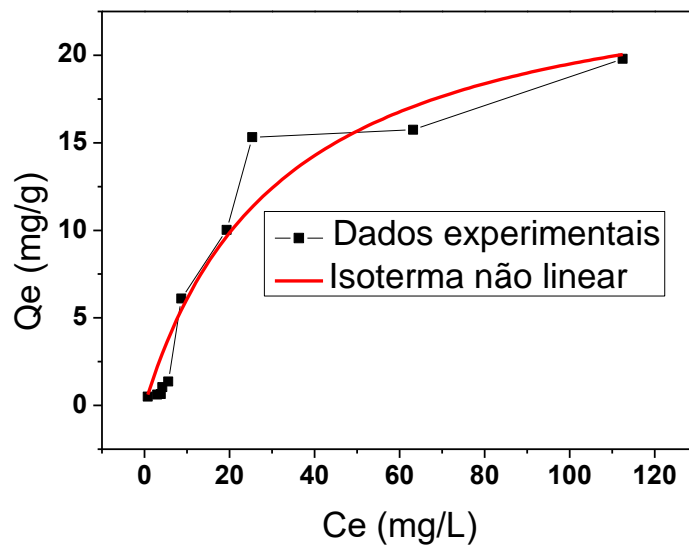
Q_e : quantidade de corante adsorvida por unidade de massa do xerogel (mg g^{-1}) no equilíbrio. C_e : concentração da solução do corante no equilíbrio (mg L^{-1}).



Fonte: Autores.

Figura 25 Isoterma de Langmuir não-linear para a adsorção de violeta cristal pela $\text{SiO}_2\text{-SDS}$.

Q_e : quantidade de corante adsorvida por unidade de massa do xerogel (mg.g^{-1}) no equilíbrio. C_e : concentração da solução do corante no equilíbrio (mg.L^{-1}).



Fonte: Autores.

Os valores de K_L , q_{max} e R^2 estão na tabela 8.

Tabela 8 Valores de K_L , q_{max} e R^2 para a adsorção de violeta cristal pelo SiO₂-NM e SiO₂-SDS no modelo isotérmico não linear de Langmuir.

Xerogel	K_L (L mg ⁻¹)	q_{max} (mg g ⁻¹)	R^2	R_L
SiO ₂ -NM	0,0103	1,59	0,73	0,98 → 0,41
SiO ₂ -SDS	0,0305	25,8	0,92	0,94 → 0,19

Fonte: Autores.

O valor de R^2 indica que a isoterma referente SiO₂-SDS se ajustou ao modelo termodinâmico de Langmuir. O valor de K_L foi maior para SiO₂-SDS em comparação com o SiO₂-NM, o que indicaria maior afinidade entre o adsorvato e o material adsorvente, porém a diferença é mínima e provavelmente influencia pouco na adsorção. O valor de q_{max} , porém, indica adsorção muito mais favorável para o SiO₂-SDS em comparação com o SiO₂-NM. A adsorção ocorre de maneira mais favorável para o SiO₂-SDS em comparação com o SiO₂-NM provavelmente porque, no processo de secagem do material, conforme o etanol evapora, o número de agregação do SDS aumenta, o que possibilita o encapsulamento das micelas do tensoativo nos poros dos xerogéis de sílica (MATSUI, K.; NAKAZAWA, T.; MORISAKI, H., 1991). As interações eletrostáticas entre o SDS que é aniônico e o violeta cristal que é catiônico contribuem para um processo adsorptivo mais favorável. O fator de separação para os dois materiais se mantém na faixa entre 0 e 1, o que indica que o processo de adsorção do violeta cristal é favorável.

A Tabela 9 mostra uma comparação dos valores de q_m obtidos neste trabalho para os xerogéis SiO₂-NM e SiO₂-SDS na adsorção de VC e alguns trabalhos reportados na literatura.

Tabela 9: Comparação de valores de q_m para os xerogéis SiO₂-NM e SiO₂-SDS na adsorção de violeta cristal com outros materiais.

Adsorvente	q_m / mg g ⁻¹	Referência
Compósito de poliuretano e grânulos de borracha	20,92	(Sulyman et al., 2021)
Caulinita modificada	20,64	(P. Sun et al., 2015)
Folhas de carvalho – carbono ativado	41,15	(Sulyman et al., 2014)
SiO ₂ -NM	1,59	Este trabalho
SiO ₂ -SDS	25,80	Este trabalho

Fonte: Autores.

No trabalho de Azam e colaboradores (2020), foi utilizado material de carbono ativado magnético mesoporoso para adsorção de azul de metileno e alaranjado de metila. Foi reportado pelos autores que os dados experimentais se ajustaram melhor ao modelo isotérmico de Langmuir se comparado com o modelo de Freundlich. O coeficiente de determinação para a isoterma de adsorção de alaranjado de metila de Langmuir foi de 0,93; enquanto que a isoterma de Freundlich apresentou coeficiente de determinação igual a 0,85. O valor de K_L obtido foi de 0,19; relativamente próximo ao valor obtido no presente trabalho.

Mohammadi et.al. (2011) também utilizou material de carbono mesoporoso denominado de CMK-3 para adsorção de alaranjado de metila e observaram melhor ajuste ao modelo isotérmico de Langmuir. O valor do coeficiente de determinação foi de 0,99 e o valor de K_L foi de 0,10; próximo aos valores obtidos no presente trabalho.

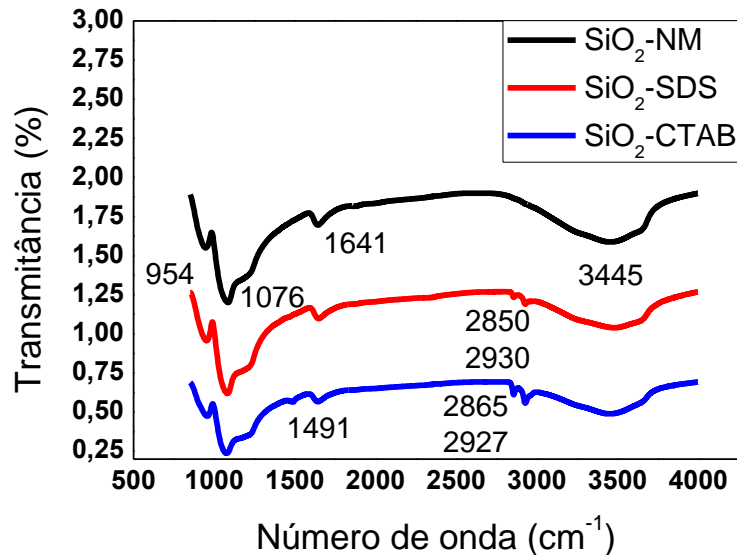
Com relação ao violeta cristal, em trabalho recente de Uddin et.al. (2021), foi utilizado um nanocompósito de MoS_2 @betonita para a adsorção do corante. Houve melhor ajuste ao modelo de Langmuir com valor de R^2 igual a 0,98 e K_L igual a 0,32.

No trabalho de Mori e Cassella (2009), porém, foi observado que a adsorção de violeta cristal por espuma de poliuretano se ajustou melhor ao modelo isotérmico de Freundlich, visto que a reta gerada pelo modelo de Langmuir apresentou inclinação negativa, o que indica que os dados experimentais não se ajustam bem a esse modelo. Isso provavelmente se deve pelo fato de que na adsorção do corante neste material, não se observa adequação aos pressupostos feitos pela teoria de Langmuir de adsorção em monocamadas.

4.3 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER - FTIR

Os espectros de absorção na região do infravermelho para os xerogéis SiO_2 -NM, SiO_2 -CTAB e SiO_2 -SDS estão mostrados na figura 26.

Figura 26 Espectro de absorção na região do infravermelho para os xerogéis SiO₂-NM, SiO₂-CTAB e SiO₂-SDS.



Fonte: Autores.

Ao analisar o espectro do SiO₂-NM, pode-se perceber a maior banda de absorção no número de onda 1076 cm⁻¹ que pode ser atribuída aos estiramentos assimétricos de ligações Si-O-Si e Si-O-C que comumente surgem na região entre 1000 e 1190 cm⁻¹ (COLTHUP; DALY; WIBERLEY, 1990). Há uma banda larga em 3445 cm⁻¹ que pode ser atribuída ao estiramento de grupos O-H das moléculas de água fisisorvidas e grupos silanóis vicinais interagindo com as mesmas. A banda em 954 cm⁻¹ corresponde ao estiramento de ligações Si-OH enquanto que a banda em 1641 cm⁻¹ pode ser atribuída à deformação de grupos O-H presentes na água (PARIDA, et al., 2006).

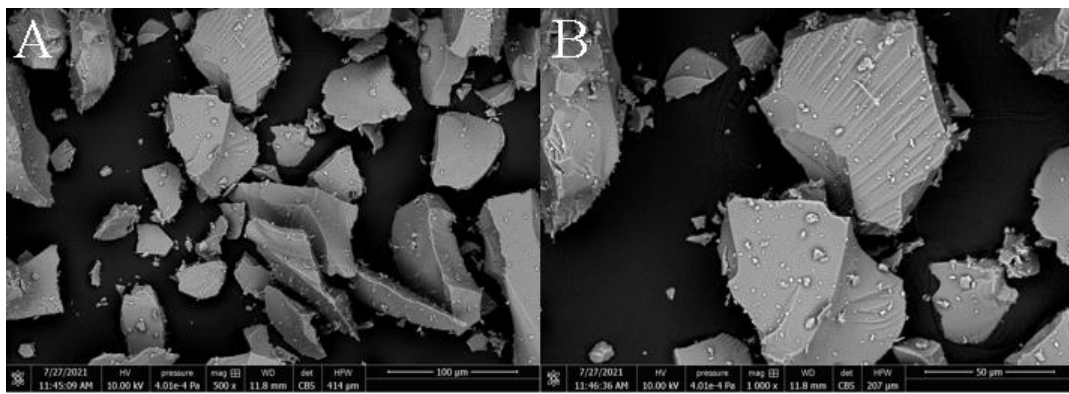
Ao comparar o espectro de absorção SiO₂-CTAB com o espectro da sílica não modificada, podemos perceber a presença das mesmas bandas já relatadas, porém há também o surgimento de uma banda no número de onda de 1491 cm⁻¹ que pode ser atribuída ao estiramento de ligações C-N. As bandas em 2865 cm⁻¹ e 2927 cm⁻¹ referem-se ao estiramento de ligações C-H simétrico e assimétrico, respectivamente (KUMAR, 2018). O aparecimento dessas bandas é coerente, pois como a rede de sílica foi modificada pelo tensoativo CTAB, haverá ligações C-N por conta do grupo amônio e ligações C-H pela longa cadeia orgânica presente no tensoativo. O SiO₂-SDS apresenta espectro similar, com bandas muito próximas às observadas no SiO₂-NM, havendo surgimento de apenas duas novas bandas, em 2856 cm⁻¹ e 2928 cm⁻¹. Visto que os números de onda são muito próximos dos observados no espectro

SiO₂-CTAB, eles podem ser relacionados à presença de ligações C-H e as vibrações simétrica e assimétrica, o que também é coerente visto à presença da cadeia orgânica presente no SDS.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS X (EDS)

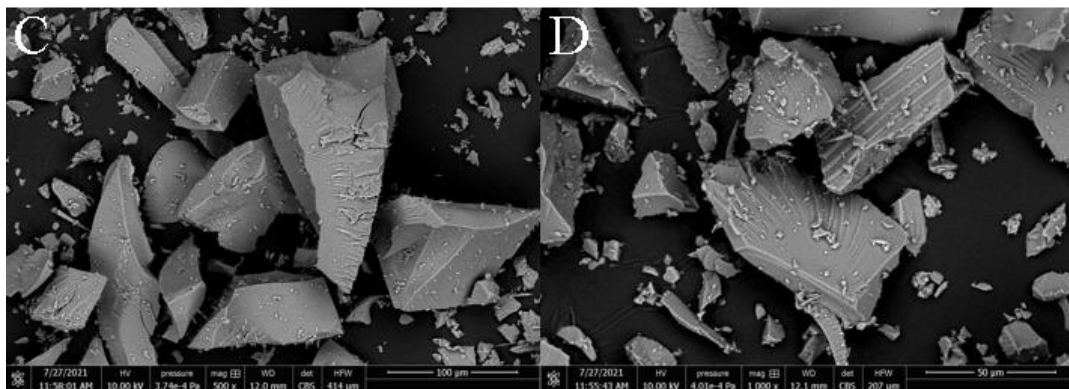
As imagens obtidas por MEV para os xerogéis SiO₂-NM, SiO₂-CTAB e SiO₂-SDS podem ser observadas, respectivamente, nas figuras 27 a 29.

Figura 27 Imagens de MEV para o SiO₂-NM nas ampliações A – 500x e B – 1000x.



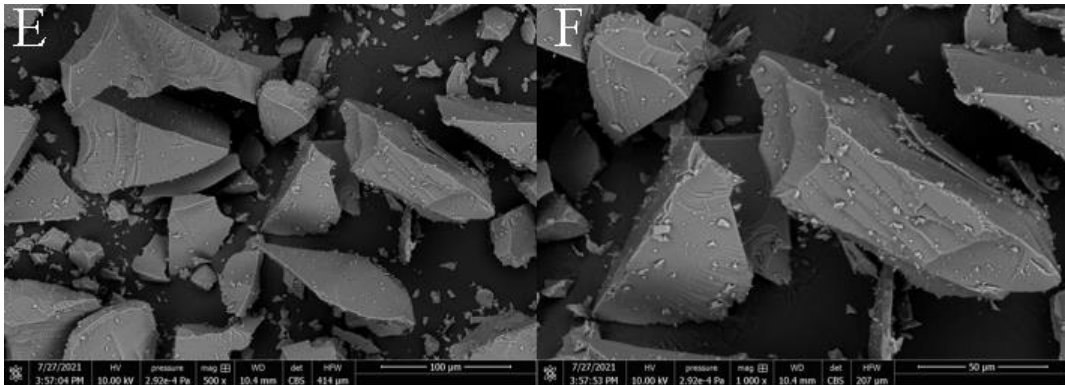
Fonte: Autores.

Figura 28 Imagens de MEV para o SiO₂-CTAB nas ampliações C – 500x e D – 1000x.



Fonte: Autores.

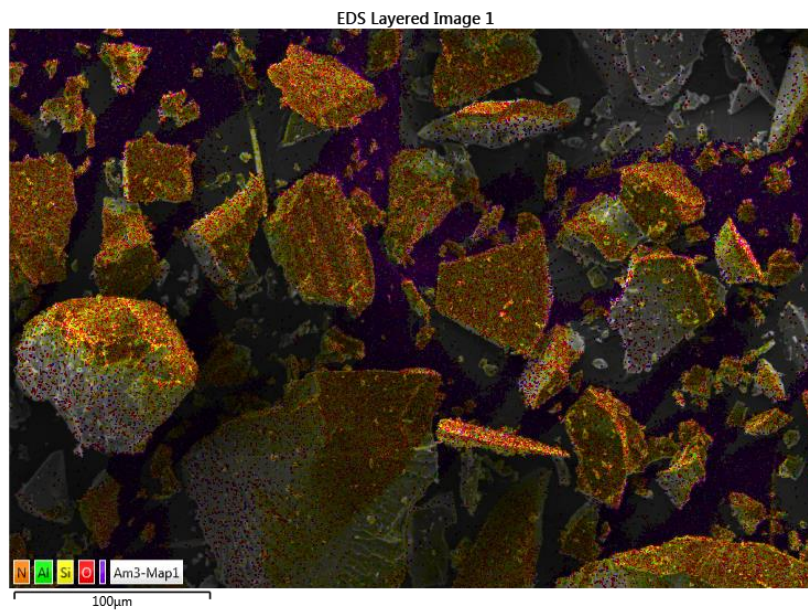
Figura 29 Imagens de MEV para o SiO₂-SDS nas ampliações E – 500x e F – 1000x.



Fonte: Autores.

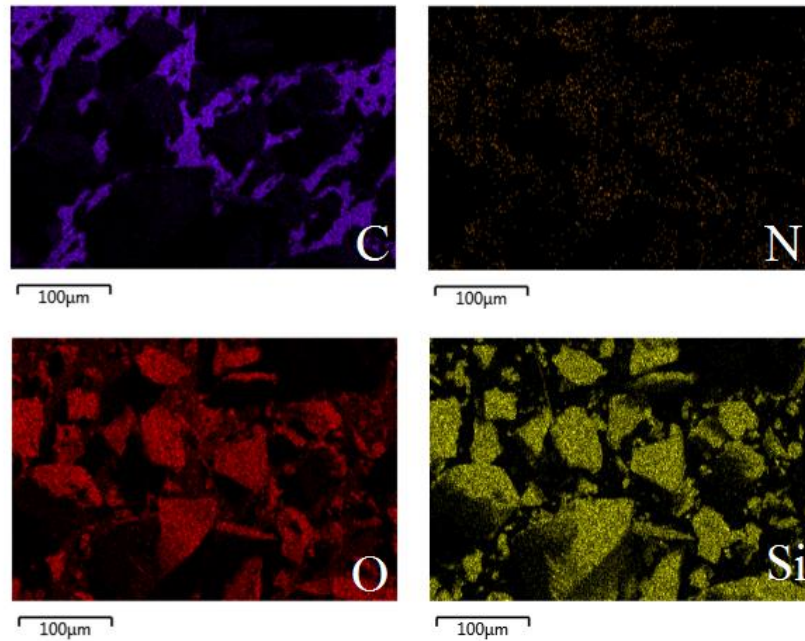
As imagens de EDS para o SiO₂-CTAB podem ser observadas nas figuras 30 e 31.

Figura 30 Microanálise elementar por espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS) para o SiO₂-CTAB.



Fonte: Autores.

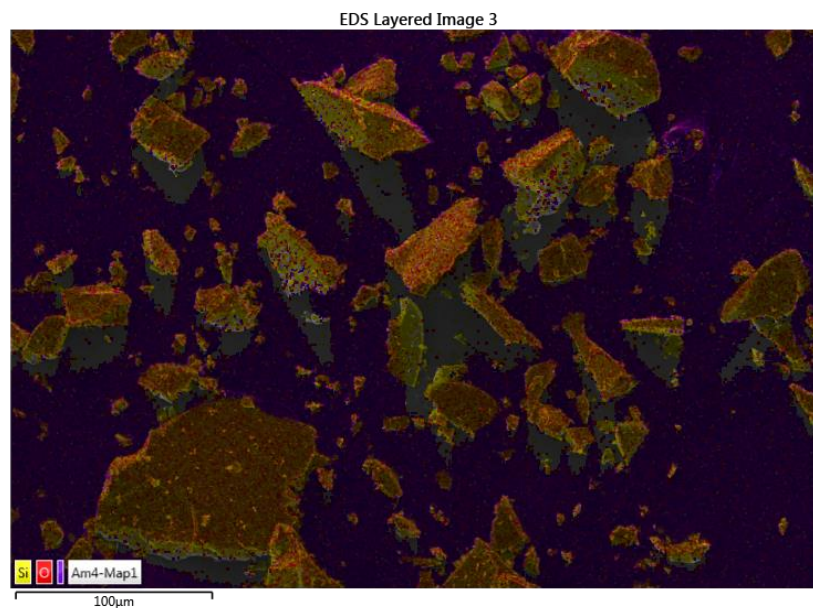
Figura 31 Microanálise elemental por espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS) para o SiO₂-CTAB indicando a presença dos elementos C, N, O e Si.



Fonte: Autores.

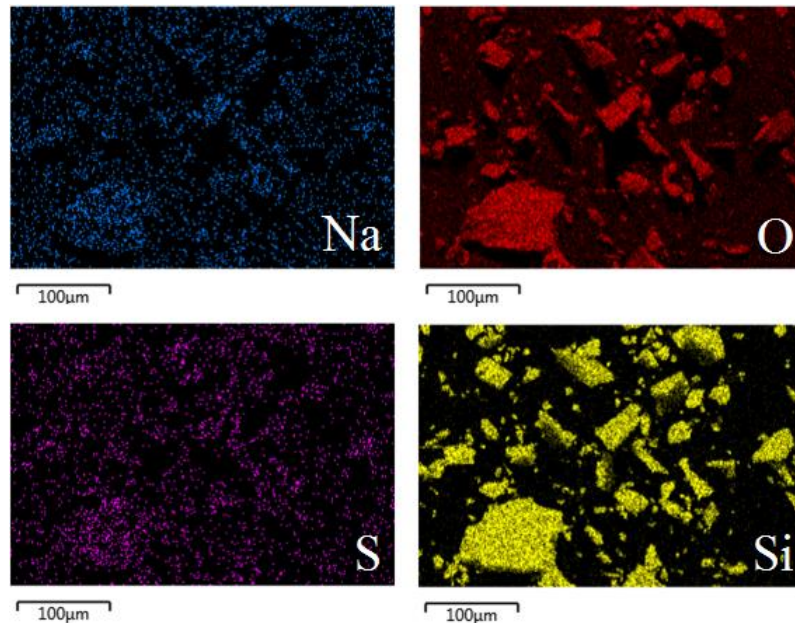
As imagens de EDS para o SiO₂-SDS podem ser observadas nas figuras 32 e 33.

Figura 32 Microanálise elemental por espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS) para o SiO₂-SDS.



Fonte: Autores.

Figura 33 Microanálise elemental por espectrometria de energia dispersiva de raios X (EDS) para o SiO₂-SDS indicando a presença dos elementos Na, O, S e Si.



Fonte: Autores.

Percebe-se pelas imagens que as morfologias dos xerogéis de sílica, aparentemente não sofrem alterações significativas pela modificação com os tensoativos. Em todas os xerogéis, podemos observar partículas de diferentes tamanhos e formatos e a superfície possui aparência lisa, apresentando espécies de ranhuras para todos os materiais.

A análise de EDS indica que para o SiO₂-CTAB e o SiO₂-SDS, há predominância dos elementos silício (Si) e oxigênio (O), oriundos dos grupos siloxanos e silanóis do material. É indicada também a presença do elemento carbono (C) para ambos os materiais modificados, oriundo das longas cadeias carbônicas características dos tensoativos. Pode-se perceber a presença do elemento nitrogênio (N) na microanálise elemental do SiO₂-CTAB devido ao grupo amônio presente na estrutura do tensoativo. De forma análoga, na microanálise elemental do SiO₂-SDS, percebe-se a presença dos elementos sódio (Na) e enxofre (S) oriundos do tensoativo.

Roghanizad et.al. (2020) relataram que materiais formados por nano esferas de sílica fibrosa mesoporosa apresentam micrografias indicando aglomerados das nanoesferas com formas irregulares.

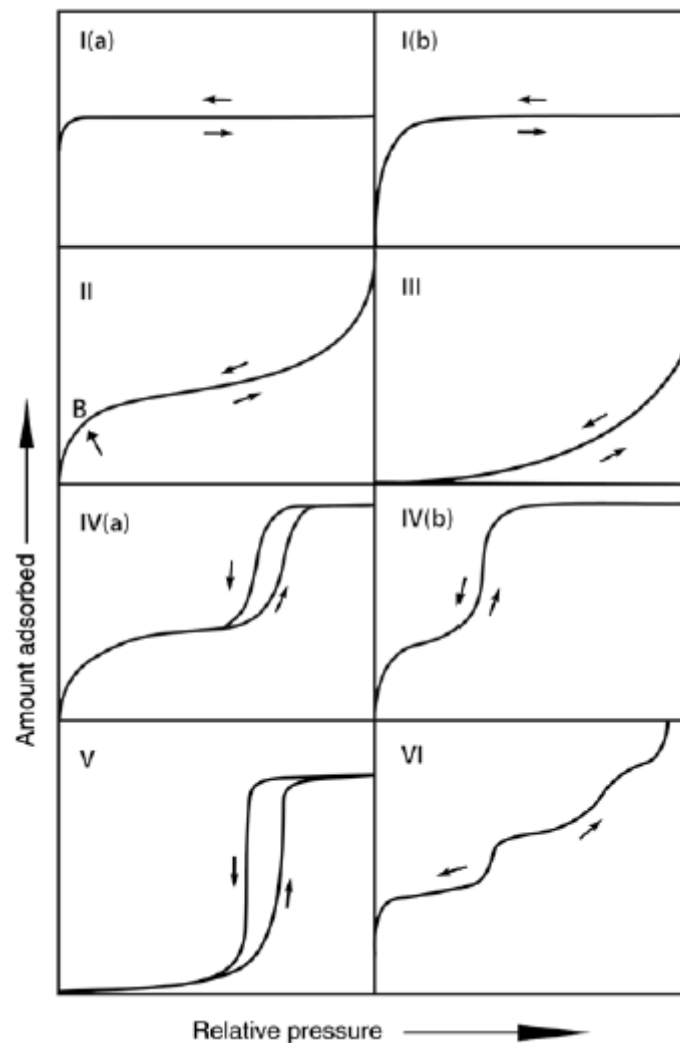
No trabalho de Rasalingam, Peng e Koodali (2013) foi observado resultado similar ao obtido aqui para xerogéis híbridos de $\text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$, visto que a micrografia indica que os materiais são montados por partículas menores aleatoriamente distribuídas na superfície.

4.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE N_2 E DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETRO DE PORO

As análises de distribuição de diâmetro de poro foram realizadas utilizando isotermas de adsorção de gás nitrogênio e foi utilizado o modelo BJH.

Dependendo das características do material, podem ser observadas diferentes tipos de isoterma como ilustrado na figura 34 e podemos interpretar as isotermas de adsorção obtidas experimentalmente com a recente classificação proposta pela IUPAC (da sigla inglesa, *International Union of Pure and Applied Chemistry*) (Thommes *et al.*, 2015).

Figura 34 Diferentes tipos de isoterma de adsorção de nitrogênio segundo classificação da IUPAC.



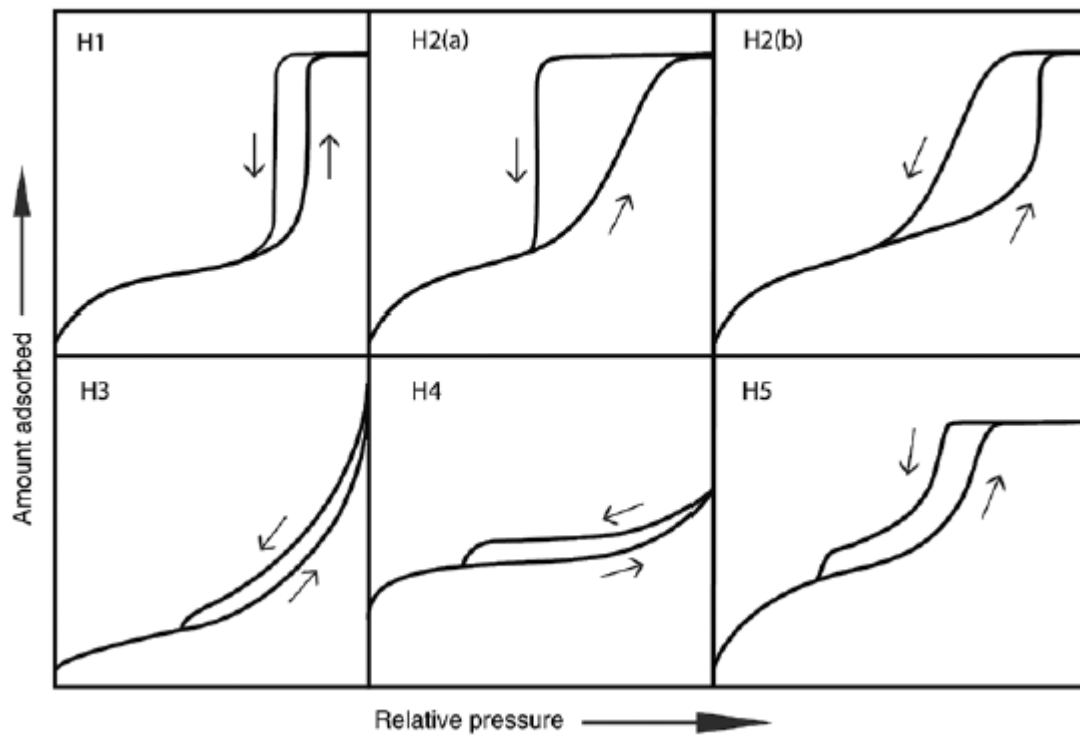
Fonte: THOMMES, *et al.*, 2015.

A interpretação dessas isotermas permite identificar características dos materiais porosos. O tipo de poro será determinado por seu diâmetro médio. Poros que possuem diâmetro acima de 50 nm são chamados de macroporos, enquanto que aqueles que possuem diâmetro entre 50 nm e 2 nm são chamados de mesoporos. Caso o diâmetro apresente valores abaixo de 2 nm, teremos os chamados microporos.

As isotermas de tipo I(a) são usuais para sólidos com microporosidade onde os poros são em sua maioria estreitos. O tipo I(b) é comum para materiais que possuem microporos mais largos ou até mesoporos (>2,5 nm) Ocorre a adsorção de uma ou de poucas camadas e esses materiais são adequados para estocagem de gases. Isotermas do tipo II referem-se a sistemas não porosos ou macroporosos e o segmento côncavo representa a formação da monocamada adsorvida enquanto que o segmento convexo representa a adsorção de múltiplas camadas. Nas isotermas do tipo III, a interação adsorvato-adsorvente é mais fraca que a interação adsorvato-adsorvato e não há identificação de formação de monocamadas. As moléculas do adsorvato geralmente formam agregados ao redor dos sítios mais favoráveis do material não porosos ou macroporoso (>50 nm). Isotermas do tipo IV indicam presença de mesoporos e condensação capilar, onde o gás adsorvido é condensado a uma fase similar à líquida no poro a uma pressão menor do que a pressão de saturação da fase líquida. No tipo IV(a), a condensação capilar é acompanhada pela histerese que ocorre quando o poro excede um certo diâmetro crítico. Isso dependerá do sistema de adsorção e da temperatura. A isoterma de tipo IV(b) é comum para materiais contendo mesoporos de diâmetro menor, de formato cônico ou cilíndrico. O tipo V é similar ao tipo III e não é possível identificar a formação da primeira camada, visto que a interação adsorvato-adsorvente é fraca. O tipo VI indica adsorção camada-por-camada em um material sólido não poroso de superfície uniforme (THOMMES, *et.al.*, 2015).

Um fenômeno que ocorre nas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio é a formação da chamada histerese, área formada pelas curvas das isotermas. A identificação do tipo de histerese está principalmente relacionada com o formato do poro e os diferentes tipos podem ser observados na figura 35.

Figura 35 Tipos de histerese nas isotermas de adsorção e dessorção.



Fonte: THOMMES, et al., 2015.

O tipo de histerese H1 é característico de materiais que apresentam mesoporos uniformes esféricos ou cilíndricos. Já o tipo H2 é usual para materiais com poros com formato semelhante à de um tinteiro, onde uma das partes do poro é mais estreita e a outra parte é mais larga e possui maior volume. É comum o tipo de histerese H2(a) para materiais de sílica gel, vidros porosos e materiais mesoporosos. O tipo H2(b) está relacionado com o bloqueio de poros, mas a distribuição de poros mais largos, chamados de “neck”, é maior. O tipo H3 é comum em sólidos que consistem em agregados de partículas não rígidas, como as argilas, e que apresentam poros compridos e com diâmetro pequeno, similares a fendas. Também pode ocorrer se o material for constituído de redes de macroporos que não estão completamente cheios com o gás condensado. O tipo H4 é comum para substâncias microporosas que apresentam isotermas do tipo I e II e poros estreitos. O tipo H5 não é muito comum, mas sua forma está relacionada com a presença de mesoporos abertos e/ou parcialmente bloqueados.

4.5.1 Modelo BJH

O modelo BJH é recebe esse nome em homenagem a Elliot P. Barrett, Leslie G. Joyner e Paul P. Halenda, autores do artigo “The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms” publicado no

Journal of the American Chemical Society em 1951. A técnica é utilizada para estimar a área e o volume de adsorventes porosos e foi criada para avaliar materiais com poros de tamanho variado.

O método BJH é uma combinação da teoria de Wheeler, da fisissorção e da condensação de capilares e permite calcular a distribuição do diâmetro de poro a partir da isoterma de dessorção na isoterma adsorção/dessorção (BARRET, JOYNER, HALENDA, 1951). São feitas três suposições sobre os poros presentes nos materiais avaliados:

- Os poros são cilíndricos
- Não há microporos
- Na pressão relativa mais alta, todos os poros estão preenchidos.

A isoterma de adsorção BJH se baseia na equação de Kelvin representada pela equação 8:

$$\ln \frac{p}{p_0} = - \frac{2\gamma V_m}{r RT} \quad (8)$$

Onde:

p/p_0 é a pressão no equilíbrio sobre a pressão de vapor do gás adsorvido

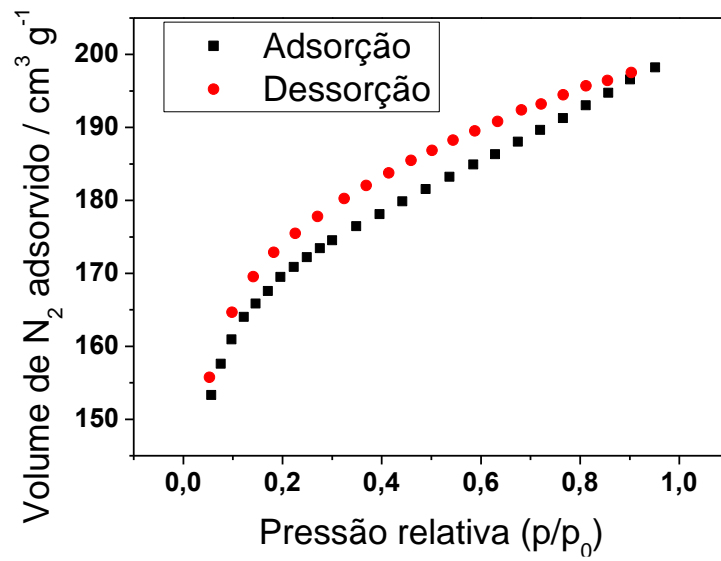
V_m é o volume molar do nitrogênio líquido

γ é a tensão superficial do nitrogênio líquido

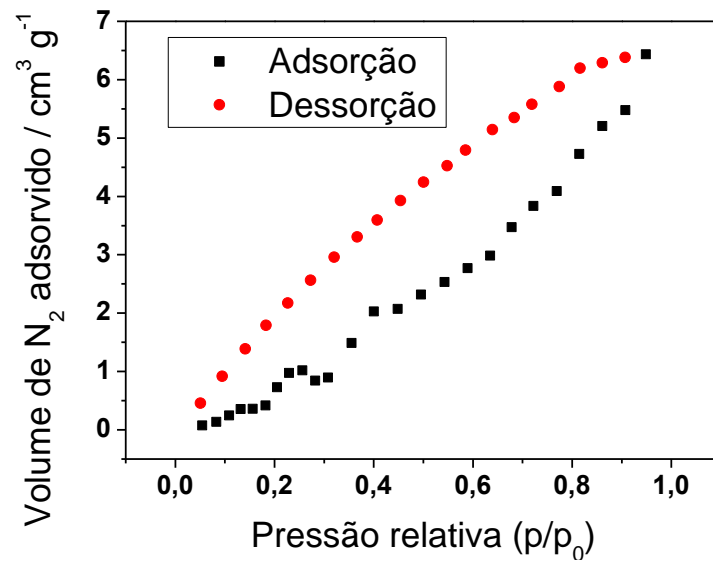
r é o raio capilar

É traçada uma curva do volume de nitrogênio líquido pelo raio capilar e é obtida uma curva de distribuição do volume de poro cumulativo, que se assemelha a um histograma. Isso significa que a curva irá indicar o volume de poros que o material contém com determinados diâmetros de poro. A técnica possui algumas limitações: se o material possui microporos e eles não apresentam formato cilíndrico, isso vai contra as suposições feitas pela teoria e diminuem a precisão da técnica. O modelo BJH é ideal para isotermas do tipo IV.

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e a distribuição de diâmetro obtidas para as amostras SiO₂-NM, SiO₂-CTAB e SiO₂-SDS estão nas figuras 36, 37 e 38, respectivamente.

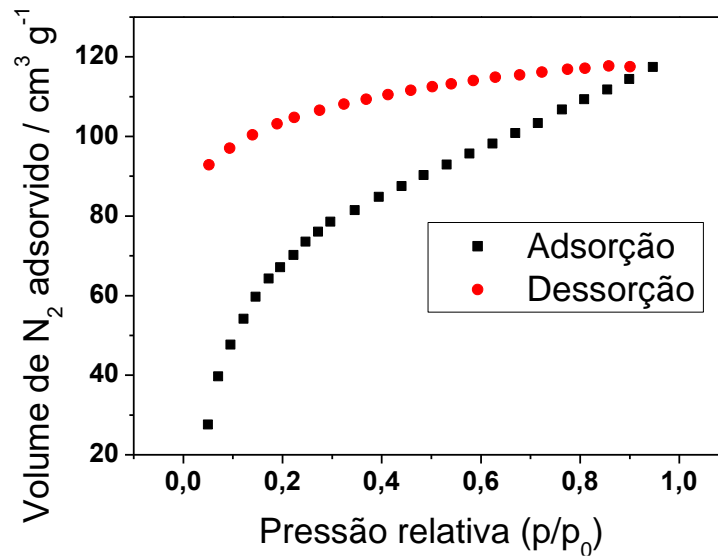
Figura 36 Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para SiO₂-NM.

Fonte: Autores.

Figura 37 Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para SiO₂-CTAB.

Fonte: Autores.

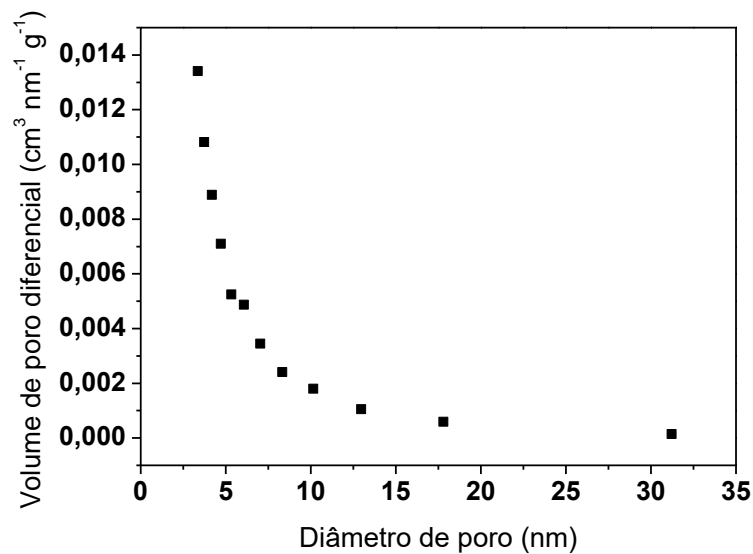
Figura 38 Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para SiO₂-SDS.



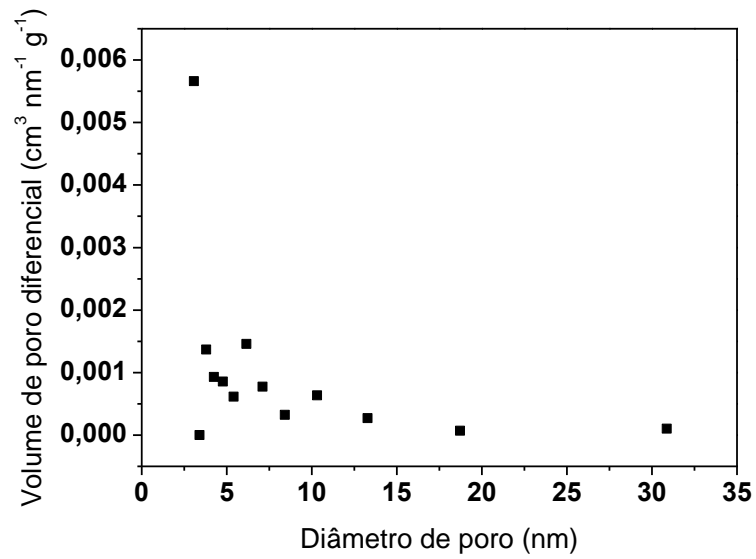
Fonte: Autores.

Juntamente com os dados das isotermas de adsorção, pode-se organizar os dados do volume de poros diferencial pelo diâmetro de poro para que se obtenha um histograma. Dessa forma, podemos observar a distribuição da frequência dos poros em diferentes diâmetros. As distribuições de poro para os três materiais estão representadas nas figuras 39, 40 e 41 respectivamente para o SiO₂-NM, SiO₂-CTAB e o SiO₂-SDS.

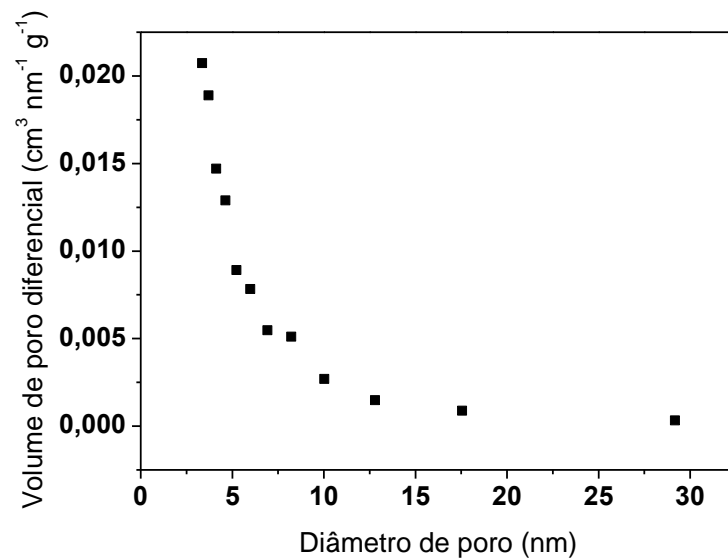
Figura 39 Distribuição de diâmetro de poros para o SiO₂-NM.



Fonte: Autores.

Figura 40 Distribuição de diâmetro de poros para o SiO₂-CTAB.

Fonte: Autores.

Figura 41 Distribuição de diâmetro de poros para o SiO₂-SDS.

Fonte: Autores.

Os resultados obtidos na análise de adsorção de nitrogênio pelos xerogéis de sílica estão mostrados na tabela 10.

Tabela 10 Tipos de isoterma, histerese, área superficial e diâmetro médio de poro para os xerogéis de sílica.

Xerogel	Isoterma	Histerese	Diâmetro médio de poro (nm)
SiO ₂ -NM	I(b)	Não é possível classificar	3,17
SiO ₂ -CTAB	IV(a)	H4	3,13
SiO ₂ -SDS	IV(a)	H4	3,16

Fonte: Autores.

É possível afirmar que a isoterma de adsorção para o SiO₂-NM se assemelha ao perfil I(b) de isoterma proposto pela IUPAC. Este perfil de isoterma é comumente exibido em materiais sólidos que contém microporos mais largos e mesoporos estreitos (THOMMES *et al.*, 2015). Ambos os xerogéis SiO₂-CTAB e SiO₂-SDS apresentaram isotermas do tipo IV(a), indicando que os materiais são formados principalmente por mesoporos e pode ocorrer condensação capilar. Não foi possível associar a histerese apresentada pela sílica não modificada com nenhum perfil de histerese proposto pela IUPAC. A histerese de ambos os xerogéis SiO₂-CTAB e SiO₂-SDS se assemelham ao tipo H4, podendo ser atribuído ao perfil de mesoporosidade.

O diâmetro de poro médio não sofreu alterações significativas ao comparar o SiO₂-NM com o SiO₂-CTAB e o SiO₂-SDS.

Bongur e colaboradores (2016) utilizaram materiais de sílica mesoporosa com CTAB para a adsorção do corante Vermelho 33 e reportaram que o material apresenta isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do tipo IV, o que indicou a presença de mesoporos. A distribuição de diâmetro de poro indicou valores de diâmetro de 2 a 3 nanômetros.

Roghanizad *et al.* (2020) realizaram análise das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para nano esferas fibrosas de sílica. Foi reportado que este material possui microporos (<2 nm) e mesoporos. Os mesoporos foram predominantes com distribuição de diâmetro de poro no intervalo de 2 a 30 nanômetros.

No trabalho de Rasalingam, Peng e Koodali (2013), foram utilizados xerogéis de sílica com óxido de titânio para adsorção do corante rodamina B (RhB). A análise das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio indicou isotermas do tipo IV e histerese do tipo H2,

características de materiais mesoporosos. A distribuição de diâmetro de poro indicou predominância de poros com diâmetro próximo a 8 nanômetros. Os dados observados na literatura corroboram com os dados experimentais apresentados no presente trabalho.

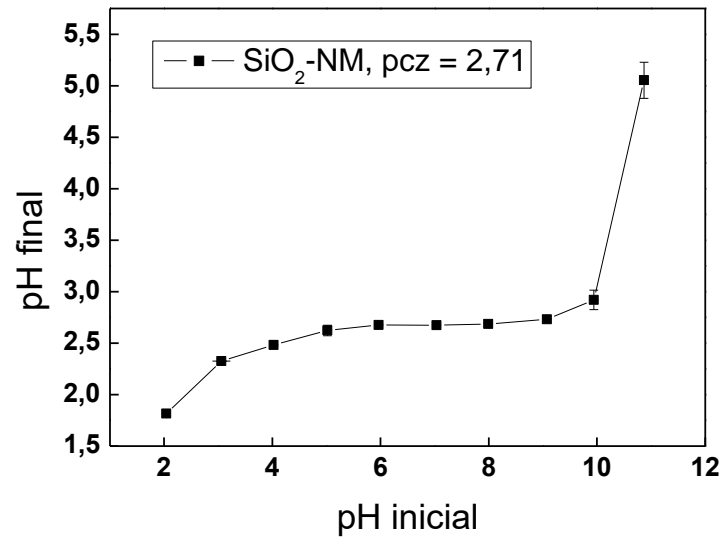
Ao reunir todos os dados, podemos atribuir a maior adsorção dos corantes para os materiais modificados à mudança de carga que ocorre na superfície da sílica durante o processo sol-gel com a adição dos tensoativos. O alaranjado de metila possui caráter aniônico, ou seja, as cargas são negativas, enquanto que o CTAB possui caráter catiônico, apresentando cargas positivas. Isso favorece a adsorção do alaranjado de metila por interação eletrostática.

De forma análoga, o violeta cristal possui caráter catiônico e o SDS possui caráter aniônico, o que explica a maior adsorção da sílica modificada com este tensoativo para este corante.

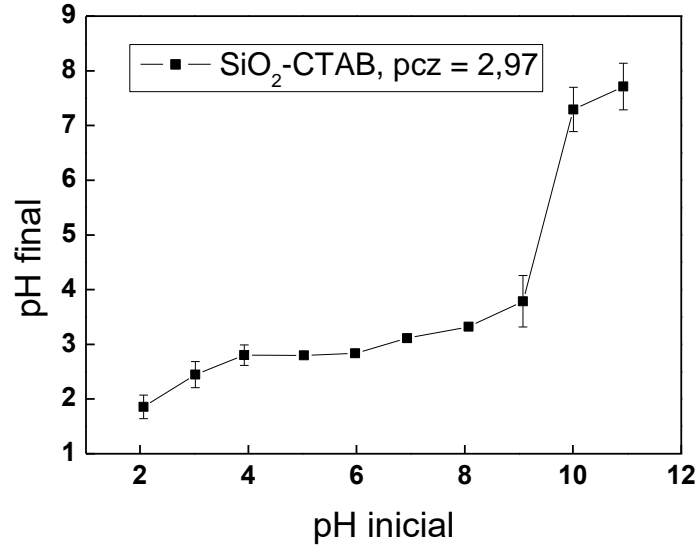
4.6 PONTO DE CARGA ZERO

O ponto de carga zero (PCZ) é definido como o valor de pH em que as cargas presentes na superfície do material adsorvente irão mudar de aniônicas para catiônicas. Acima do valor de PCZ, as cargas serão predominantemente aniônicas e abaixo desse valor, elas serão predominantemente catiônicas (CARVALHO, et al.; 2020). É essencial a determinação deste valor para a adsorção, pois podemos identificar a melhor faixa de pH para se utilizar na adsorção dependendo do corante que se pretende adsorver.

Os dados do ponto de carga zero para o SiO₂-NM, o SiO₂-CTAB e o SiO₂-SDS estão representados, respectivamente, nas figuras 42, 43 e 44.

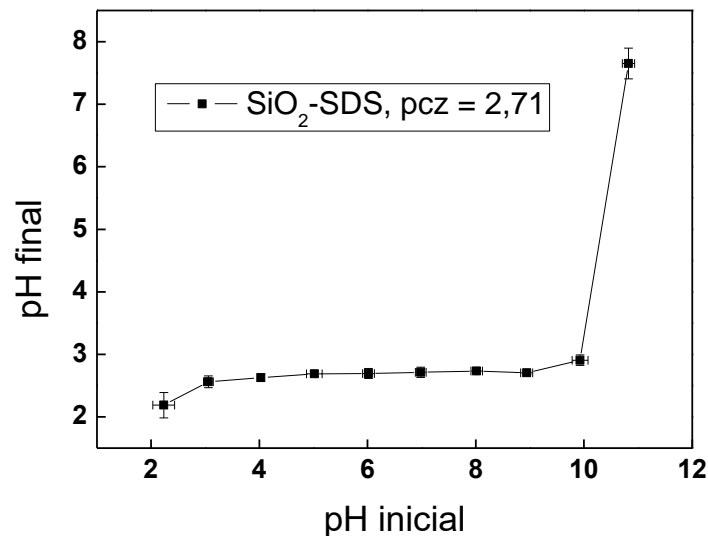
Figura 42 Ponto de carga zero para o SiO₂-NM.

Fonte: Autores.

Figura 43 Ponto de carga zero para o SiO₂-CTAB.

Fonte: Autores.

Figura 44 Ponto de carga zero para o SiO₂-SDS.



Fonte: Autores.

Ao traçar um gráfico dos valores de pH final no eixo y e pelos valores de pH inicial no eixo x, obtém-se uma curva que mostra a variação dos valores de pH em contato com cada um dos xerogéis de sílica. Calculando a média aritmética dos valores de pH finais que se mantiveram próximos, obtém-se o ponto de carga zero. Para o SiO₂-NM, o valor obtido experimentalmente foi de 2,7. Isso indica que abaixo desse valor de pH, as cargas na superfície do material serão predominantemente catiônicas, favorecendo a adsorção de substâncias aniônicas como o alaranjado de metila. Em faixas de pH acima deste valor, as cargas serão predominantemente aniônicas, favorecendo a adsorção de corante catiônicos como o violeta cristal e o azul de metileno. Os PCZs do SiO₂-CTAB e o SiO₂-SDS diferem pouco do valor obtido para a sílica não modificada, sendo que o PCZ experimental para a o SiO₂-CTAB obtido foi de 2,97 enquanto que o valor obtido para o SiO₂-SDS foi de 2,71.

Cloarec e colaboradores (2016) relataram valor de ponto de carga zero para substratos de dióxido de silício (SiO₂) de 2,8. Dorigon e colaboradores (2017) identificaram que o PCZ para a magnetita revestida por sílica estava na faixa de 2 a 3, o que corrobora com os valores obtidos experimentalmente no presente trabalho.

5 CONCLUSÃO

A modificação das superfícies dos xerogéis de sílica com tensoativos aumentaram a eficiência do processo adsortivo para os corantes alaranjado de metila e violeta cristal. Os

resultados mostraram que o SiO₂-CTAB adsorveu melhor o corante alaranjado de metila enquanto que o SiO₂-SDS adsorveu melhor o corante violeta cristal. Os dados experimentais indicaram que a adsorção se ajustou melhor ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem e ao modelo termodinâmico não linear de Langmuir. A caracterização por FT-IR indicou a presença de bandas em 1080 cm⁻¹ referentes às ligações Si-O-Si e 3450 cm⁻¹ referentes aos grupos -SiOH e grupos OH de moléculas de água adsorvidas para todos os materiais de sílica. Para o SiO₂-CTAB e o SiO₂-SDS, também há bandas nos números de onda de 2850 cm⁻¹ e 2930 cm⁻¹ referentes aos estiramentos de grupos CH₂, ou seja, essas bandas ocorrem pela presença do tensoativo. Ainda para o SiO₂-CTAB, há a presença de uma pequena banda de absorção no número de onda 1490 cm⁻¹ referente à ligação C-N presente no grupo amônio do tensoativo.

A análise das isotermas de adsorção de nitrogênio pelo método BJH indicaram que os materiais possuem mesoporos de diâmetro médio entre 3,13 e 3,17 nanômetros, e mostraram que a modificação com tensoativos teve pouca influência no tamanho dos poros. A análise dos dados obtidos sobre o ponto de carga zero para os materiais de sílica indicaram que a modificação com tensoativos não teve influência nas cargas na superfície dos xerogéis.

Ficou constatado a partir das análises de MEV e EDS que a modificação não possuiu influência nas morfologias dos xerogéis de sílica e nem nos valores de diâmetro de poro médios, porém as capacidades adsorptivas do SiO₂-CTAB e SiO₂-SDS foram superiores em comparação ao SiO₂-NM para os respectivos corantes utilizados nos experimentos. Os xerogéis de sílica podem, portanto, ser promissores como removedores de poluentes em função de suas capacidades adsorptivas mostradas aqui.

REFERÊNCIAS

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. de. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 496–503, 2000.

ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 835–841, 2002.

ATKINS, P. W.; JONES, Loretta. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

AZAM, K. et al. Development of recoverable magnetic mesoporous carbon adsorbent for removal of methyl blue and methyl orange from wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 5, p. 104220, 2020.

BA MOHAMMED, B. et al. Insights into methyl orange adsorption behavior on a cadmium zeolitic-imidazolate framework Cd-ZIF-8: A joint experimental and theoretical study. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 1, p. 102897, 2021.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, 1951.

BONGUR, R. et al. Red 33 dye co-encapsulated with cetyltrimethylammonium in mesoporous silica materials. **Dyes and Pigments**, v. 127, p. 1–8, 2016.

Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing** (First). Academic Press.

CARVALHO, J. T. T. et al. Nanomodified sugarcane bagasse biosorbent: synthesis, characterization, and application for Cu(II) removal from aqueous medium. **Environmental Science and Pollution Research**, n. 11, 2020.

CLOAREC, J. P. et al. PH driven addressing of silicon nanowires onto Si₃N₄/SiO₂ micro-patterned surfaces. **Nanotechnology**, v. 27, n. 29, 2016.

COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to infrared and Raman spectroscopy**. 3. ed. San Diego: Academic Press, 1990. 547 p.

DABAGH, A. et al. Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto eco-friendly native *Carpobrotus edulis* plant. **Materials Today: Proceedings**, v. 37, p. 3980–3986, 2020.

DABROWSKI, A. Adsorption — from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1–3, p. 135–224, 2001.

DORIGON, L. et al. Synthesis and characterization of mesoporous silica-coated magnetite containing cetyltrimethylammonium bromide and evaluation on the adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate. **Applied Surface Science**, v. 420, p. 954–962, 2017.

EDUARDO JOSÉ, N.; YOUNÉS, M.; SIDNEY JOSÉ, L. R. Influência da Catálise Ácida e Básica na Preparação da Sílica Funcionalizada Pelo Método Sol-Gel. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 27–31, 2002.

ERDOGAN, S. Y. et al. Optimization of nickel adsorption from aqueous solution by using activated carbon prepared from waste apricot by chemical activation. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 1324–1331, 15 dez. 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433205003971>. Acesso em: 16 nov. 2013.

FAN, J. et al. Solvothermal synthesis of different phase N-TiO₂ and their kinetics, isotherm and thermodynamic studies on the adsorption of methyl orange. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 470, p. 229–236, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.02.045>.

FÖRSTNER, U., 2012. Integrated Pollution Control. **Springer Science & Business Media**.

- GHOSH, K. et al. Elimination of crystal violet from synthetic medium by adsorption using unmodified and acid-modified eucalyptus leaves with MPR and GA application. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 19, n. December 2020, p. 100370, 2021.
- HO, Y. S. Isotherms for the sorption of lead onto peat: Comparison of linear and non-linear methods. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 15, n. 1, p. 81–86, 2006.
- ILER, R. K., *The Chemistry of Silica*, **John Wiley & Sons**, New York, 1979.
- INDELICATO, S. et al. Micelles, Rods, Liposomes, and Other Supramolecular Surfactant Aggregates: Computational Approaches. **Interdisciplinary Sciences: Computational Life Sciences**, v. 9, n. 3, p. 392–405, 2017.
- JOSÉ, N. M.; SANCHEZ DE ALMEIDA PRADO, L. A. Hybrid organic-inorganic materials: Preparation and some applications. **Quimica Nova**, v. 28, n. 2, p. 281–288, 2005.
- JUNIOR, S. V. C. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004.
- KEÇILI, R.; HUSSAIN, C. M. Mechanism of Adsorption on Nanomaterials. **Nanomaterials in Chromatography**, 89-115, 2018.
- KUMAR, H.; KATAL, A.; RAWAT, P. FT-IR spectroscopic and micellization studies of cetyltrimethylammonium bromide in aqueous and aqueous solution of ionic liquid (1-butyl-3-methylimidazolium bromide) at different temperatures. **Journal of Molecular Liquids**, v. 249, p. 227–232, 2018.
- LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Journal of the American Chemical Society**. v. 40, n. 9, p. 1361–1403, 1918.
- LIU, Z. et al. Adsorption Behavior of Methyl Orange onto Modified Ultrafine Coal Powder. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 17, n. 6, p. 942–948, 2009.
[http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60300-6](http://dx.doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60300-6).
- LOMBARDO, D. et al. Amphiphiles self-assembly: Basic concepts and future perspectives of supramolecular approaches. **Advances in Condensed Matter Physics**, v. 2015, 2015.
- MATSUI, Kazunori; NAKAZAWA, Takumi; MORISAKI, Hitoshi. Micellar Formation of Sodium Dodecyl Sulfate in Sol-Gel Glasses Probed by pyrene Fluorescence. **J. Phys. Chem.**, Yokohama, v. 95, p. 976-979, jun. 1991.
- MOHAMMADI, N. et al. Adsorption process of methyl orange dye onto mesoporous carbon material-kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 362, n. 2, p. 457–462, 2011.
- MORI, M.; CASSELLA, R. J. ESTUDO DA SORÇÃO DO CORANTE CATIONICO VIOLETA CRISTAL POR ESPUMA DE POLIURETANO EM MEIO AQUOSO CONTENDO DODECILSULFATO DE SÓDIO. **Quim. Nova**, v. 32, n. 8, p. 2039–2045, 2009.

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, n. 31, p. 16020–16032, 2015.

NASCIMENTO, R. F. do *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. (Estudos da Pós-Graduação).

OLÍVIO, P. H. de P., BUZATO, G. V., & SOUZA, A. L. de. (2021). Influência da catálise ácida e básica na síntese de xerogéis de sílica para a adsorção de azul de metileno em meio aquoso In. **Research, Society and Development**, 10(15), e132101522524. DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i15.22524>.

PARIDA, S. K. et al. Adsorption of organic molecules on silica surface. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 121, n. 1–3, p. 77–110, 2006.

PAVITHRA, K.G., JAIKUMAR, V., 2019. Removal of colorants from wastewater: a review on sources and treatment strategies. *J. Ind. Eng. Chem.* 75, 1–19.

RASALINGAM, S.; PENG, R.; KOODALI, R. T. An investigation into the effect of porosities on the adsorption of rhodamine B using titania-silica mixed oxide xerogels. **Journal of Environmental Management**, v. 128, p. 530–539, 2013.

ROGHANIZAD, A. et al. One-pot synthesis of functionalized mesoporous fibrous silica nanospheres for dye adsorption: Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 300, p. 112367, 2020.

SCHUBERT, U.; HÜSING, N.; *Synthesis of Inorganic Materials*, **Wiley-VCH: Weinheim**, Alemanha, 1ª ed., 2001, cap. 4.

SUN, P., HUI, C., KHAN, R. A., DU, J., ZHANG, Q., & ZHAO, Y. H. (2015). Efficient removal of crystal violet using Fe₃O₄-coated biochar: The role of the Fe₃O₄ nanoparticles and modeling study their adsorption behavior. **Scientific Reports**, 5(March), 1–12. <https://doi.org/10.1038/srep12638>.

SULYMAN, M. et al. Development, characterization and evaluation of composite adsorbent for the adsorption of crystal violet from aqueous solution: Isotherm, kinetics, and thermodynamic studies. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 14, n. 5, p. 103115, 2021.

SULYMAN, M., NAMIESNIK, J., & GIERAK, A. (2014). Utilization of new activated carbon derived from oak leaves for removal of crystal violet from aqueous solution. **Polish Journal of Environmental Studies**, 23(6), 2223–2232. <https://doi.org/10.15244/pjoes/26764>.

UDDIN, M. K. et al. Simple one-step synthesis process of novel MoS₂@bentonite magnetic nanocomposite for efficient adsorption of crystal violet from aqueous solution. **Materials Research Bulletin**, v. 139, n. November 2020, p. 111279, 2021.

WANG, Z. et al. Bifunctional MnFe₂O₄/chitosan modified biochar composite for enhanced methyl orange removal based on adsorption and photo-Fenton process. **Colloids and**

Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 613, n. October 2020, p. 126104, 2021.

YAO, Y. et al. Equilibrium and kinetic studies of methyl orange adsorption on multiwalled carbon nanotubes. **Chemical Engineering Journal**, v. 170, n. 1, p. 82–89, 2011.

W, ZHANG; Q, YANG; Q, LUO; L, SHI; S, MENG. Laccase-Carbon nanotube nanocomposites for enhancing dyes removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 242, 2020, ISSN 0959-6526. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118425>.

ZHU, H. Y. et al. Preparation, characterization and dye adsorption properties of γ -Fe₂O₃ /SiO₂ /chitosan composite. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 4, p. 1337–1344, 2011. 10.1016/j.apsusc.2011.09.045.