

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

OBTENÇÃO DE MATERIAL MESOPOROSO $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, PELO
MÉTODO SOL-GEL, APLICADO COMO ADSORVENTE PARA
REMOÇÃO DO CORANTE VIOLETA CRISTAL

Cibele Sant'Anna Umpierres

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Janeiro de 2017.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

OBTENÇÃO DE MATERIAL MESOPOROSO Nb₂O₅/SiO₂, PELO
MÉTODO SOL-GEL, APLICADO COMO ADSORVENTE PARA
REMOÇÃO DO CORANTE VIOLETA CRISTAL

Cibele Sant'Anna Umpierres

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Éder Cláudio Lima, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Janeiro de 2017.

Dedico este trabalho a minha mãe Maria Luiza por todo suporte, apoio e amor dado a mim em todos os momentos de minha vida. A minha irmã Carolina por sempre dizer que eu sou capaz, e ao meu namorado e companheiro Ronaldo por todo carinho, paciência e incentivo.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a minha família Maria Luiza, Carolina, Maria Aparecida e João Carlos, por todo suporte, carinho, apoio e paciência que todos tiveram comigo durante este processo de aprendizado. Gostaria de agradecer também ao meu namorado Ronaldo que sempre esteve ao meu lado me incentivando a continuar, que teve paciência em ouvir todas as minhas preocupações e que me ajudou a chutar as pedras que estavam no meu caminho.

Ao meu orientador, Éder Cláudio Lima, que acreditou no meu trabalho, confiou em mim e enriqueceu minha formação profissional. Aos meus colegas do LATAMA que foram essenciais durante toda esta jornada, em especial Liziê, Caroline, Pascal e Wagner que fizeram toda diferença nos dias do laboratório, muito obrigada pelas risadas, compreensão e amizade. Aos professores da Pós-Graduação em Ciência dos Materiais por todos os ensinamentos divididos.

A Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pela infraestrutura.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado.

.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

1. ACAYANKA, ELIE; LIMA, EDER C.; **UMPIERRES, CIBELE S.**; VAGHETTI, JÚLIO C.P. ; SANTOS, WMEKSON OLIVEIRA ; LAMINSI, SAMUEL ; DJIFON, PETER T. . Comparison of Jatropha curcas shells in natural form and treated by non-thermal plasma as biosorbents for removal of Reactive Red 120 textile dye from aqueous solution. *Industrial Crops and Products*, v. 46, p. 328, 2013.
2. ADEBAYO, M. A.; PROLA, LIZIE D.T.; LIMA, EDER C.; M.J. Puchana-Rosero; Renato Cataluna; Caroline Saucier; **UMPIERRES, CIBELE S.**. Adsorption of Procion Blue MX-R dye from aqueous solutions by lignin chemically modified with aluminium and manganese. *Journal of Hazardous Materials*, v. 268, p. 43-50, 2014.
3. SAUCIER, CAROLINE; ADEBAYO, MATTHEW A.; LIMA, EDER C.; PROLA, LIZIE D. T.; THUE, PASCAL S.; **UMPIERRES, CIBELE S.**; PUCHANA-ROSERO, MAYERLY J. ; MACHADO, FERNANDO M.. Comparison of a Homemade Bacuri Shell Activated Carbon With Carbon Nanotubes for Food Dye Removal. *Clean*, v. 43, p. 1389-1400, 2015.
4. PUCHANA-ROSERO, M.J. ; ADEBAYO, MATTHEW A.; LIMA, EDER C.; MACHADO, FERNANDO M. ; THUE, PASCAL S. ; VAGHETTI, JULIO C.P.; **UMPIERRES, CIBELE S.** ; GUTTERRES, MARILIZ . Microwave-assisted activated carbon obtained from the sludge of tannery-treatment effluent plant for removal of leather dyes. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 504, p. 105-115, 2016.
5. **UMPIERRES, CIBELE S.**; PROLA, LIZIE D. T.; ADEBAYO, MATTHEW A.; LIMA, EDER C.. Mesoporous Nb₂O₅/SiO₂ material obtained by sol-gel method and applied as adsorbent of Crystal Violet dye. *Environmental Technology JCR*, v. 8, p. 1-13, 2016.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 CORANTES	16
2.2 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS	18
2.2.1) Filtração	18
2.2.2) Coagulação/Floculação	20
2.2.3) Tratamento Biológico	21
2.2.4) Processos Oxidativos Avançados.....	21
2.2.5) Ozônio (O ₃).....	22
2.2.6) Fotocatálise	22
2.2.7) Fenton	24
2.2.8) Adsorção.....	25
2.3 SÍLICA.....	26
2.4 MÉTODO SOL-GEL.....	26
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	28
3.1 SOLUÇÕES E REAGENTES.....	28
3.2 SÍNTESE DO MATERIAL SiO ₂ /Nb ₂ O ₅	28
3.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DE SiNb	29
3.4 ESTUDO DE ADSORÇÃO.....	30
3.5 CONTROLE DE QUALIDADE E AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS PARÂMETROS CINÉTICOS E ISOTÉRMICOS	31
3.5.1 Modelo Cinético	32
3.5.2 Modelo de Isotermas	33
3.5.3 Simulação de Efluente Industrial Têxtil	34
4 RESULTADOS	36
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE SiNb	36
4.1.1 Análise Textural	36
4.1.2 Análises de SEM e EDS	37
4.1.3 Análise de FTIR	38
4.1.4 Propriedades Ácidas do material SiNb	39
4.2 PONTO DE CARGA ZERO (pH _{PZC})	41

4.3 REMOÇÃO DO CORANTE VIOLETA CRISTAL PELO MATERIAL SiNb	42
4.4 ESTUDOS CINÉTICOS	43
4.5 ESTUDOS DE EQUILÍBRIO	46
4.6 ESTUDOS TERMODINÂMICOS E MECANISMOS DE ADSORÇÃO	49
4.7 SIMULAÇÃO DE EFLUENTE	52
5 CONCLUSÃO.....	54
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura do corante Mauve.....	16
Figura 2 – Estrutura corante Violeta Cristal.....	18
Figura 3 – Isoterma de adsorção/dessorção de N ₂ e distribuição BJH de tamanho do poro.....	37
Figura 4 – Imagens SEM de SiNb e mapa de EDS de distribuição elementar. A) SEM de SiNb; B) EDS da sílica pura; e C) EDS de Nb no material SiNb.....	38
Figura 5 – Espectro de transmissão no infravermelho: a) SiNb; b) corante VC, e c) amostra de SiNb/VC.....	39
Figura 6 – Espectro de transmissão no infravermelho do material SiNb: a) antes e b) depois da exposição à piridina.....	40
Figura 7 – Efeito do pH inicial na capacidade de sorção dos adsorventes SiNb e sílica gel.....	43
Figura 8 – Curvas de cinética de adsorção do corante VC.....	44
Figura 9 – Mecanismo de adsorção.....	51
Figura 10 – Espectro UV-Vis de simulação de efluentes com corante antes e depois do tratamento com o adsorvente SiNb.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição química da simulação de efluentes.....	35
Tabela 2. Modos da Piridina no Infravermelho.....	40
Tabela 3 – Parâmetros cinéticos de VC com o adsorvente SiNb.....	45
Tabela 4 – Parâmetros de isotermas de adsorção do corante Violeta Cristal utilizando SiNb.....	47
Tabela 5. Comparação de diferentes adsorventes para adsorção do corante VC.....	48
Tabela 6. Parâmetros Termodinâmicos da adsorção do corante VC com SiNb.....	50

ABREVIATURAS

VC – Violeta Cristal

BET - Brunauer, Emmett e Teller

BJH - Barrett, Joyner e Halenda

SEM - Scanning electron microscopy

EDS - Espectroscopia por dispersão de raios X

UV-VIS - Ultravioleta-Visível

POA - Processos oxidativos avançados

OR - Osmose reversa

NF - Nanofiltração

MF - Microfiltração

MCF - Filtração por membrana de cartucho

UF - Ultrafiltração

UV – Ultravioleta

BV - Banda de valência

BC - banda de condução

SiNb-VC – material com corante adsorvido

TEOS – tetraetilortosilicato

Q_{max} – quantidade máxima de adsorvato adsorvido pelo material

ΔG – variação da energia livre de Gibbs

ΔH – variação de entalpia

ΔS – variação de entropia

RESUMO

O material $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (SiNb) foi preparado pelo método sol-gel e empregado como adsorvente para remoção do corante Violeta Cristal. O material foi caracterizado utilizando isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, espectroscopia FTIR, pH_{pzc}, e SEM-EDS. A análise isotérmica de N_2 revelou a presença de micro e mesoporos na amostra de SiNb com área superficial específica de $747 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. No processo de adsorção do corante foram avaliados parâmetros como pH, temperatura, tempo de contato, e concentração do corante no processo. O valor de pH inicial da solução do corante que levou a uma máxima adsorção foi 7. A cinética de adsorção e equilíbrio para a adsorção do corante foram representadas por ordem-geral e Liu, respectivamente. A capacidade máxima de adsorção do corante com o adsorvente SiNb, na temperatura de 303K, foi de 116 mg g^{-1} . Dois efluentes de corantes foram simulados e usados para verificar a aplicabilidade do material SiNb para tratamento de efluentes, sendo que o adsorvente se mostrou muito eficiente na descoloração desses efluentes.

Palavras-chave: $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ mesoporoso; método sol-gel; corante violeta cristal; processo de adsorção; simulação de efluentes.

ABSTRACT

In this dissertation, $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (SiNb) material was prepared using sol–gel method and employed as adsorbent for removal of crystal violet dye (CV). The material was characterized using nitrogen adsorption–desorption isotherms, FTIR spectroscopy, pHpzc, and SEM-EDS. The analysis of N_2 isotherms revealed the presence of micro- and mesopores in the SiNb sample with specific surface area $747 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. For the dye adsorption process, variations of parameters such as of pH, temperature, contact time, and concentration of dye of the process were evaluated. The optimum initial pH of the CV dye solution was 7.0. The adsorption kinetic and equilibrium data for CV adsorption were suitably represented by the general-order and Liu models, respectively. The maximum adsorption capacity of the CV dye by SiNb was achieved at 303 K, which attained 116 mg g^{-1} at this temperature. Dye effluents were simulated and used to check the applicability of the SiNb material for treatment of effluents – the material showed very good efficiency for decolorization of dye effluents.

Keywords: Mesoporous $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$; sol–gel method; crystal violet dye; adsorption process; simulated effluents

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a poluição da água tem se tornado uma preocupação cada vez mais séria e tem atraído muita atenção por parte da população mundial. [1] A água é utilizada extensivamente em diversas aplicações industriais, produzindo grandes quantidades de contaminantes. [1] No caso das indústrias têxteis, há um grande descarte de corantes em recursos hídricos, e os efluentes destas indústrias podem causar sérios problemas de poluição se estes efluentes não receberam o tratamento adequado antes de serem lançados ao meio ambiente. [2] Muitos destes corantes contidos nos efluentes de indústrias têxteis permanecem no meio ambiente por um longo período, inibindo a fotossíntese da flora aquosa, causando a toxicidade no ecossistema aquático. [2,3] Os corantes não são facilmente biodegradáveis, e, geralmente, podem se degradar em moléculas intermediárias mais tóxicas que o corante inicial, sendo ainda mais prejudicial ao ambiente. [3]

Para melhorar a qualidade de águas residuais, muitos métodos têm sido propostos para o tratamento destas poluídas por corantes. Dentre estas métodos podemos citar tratamento biológico, [4] coagulação e eletrocoagulação, [5] filtração por membrana, [6] processo oxidativo avançado, [7-9] oxidação eletroquímica [10] e adsorção. [11-13]

Entre todos estes métodos de tratamento de efluentes, a adsorção tem se provado um dos mais efetivos para a remoção de uma grande variedade de poluentes em águas residuais, que combina alta eficiência e processo de operação simples. [14-15]

São muitos os adsorventes conhecidos, porém, o carbono ativado é o mais popular que contém boa estrutura de poros e grande área superficial específica [15-16] que corrobora para eficientes características de adsorção. No entanto, a recuperação de carvão ativado é difícil devido à difusão do adsorvato nos poros do carvão ativado. Esta difusão torna difícil a lixiviação de corantes do carvão ativado, o que ocorre somente com solventes e soluções, e assim, a utilização de carvão ativado se torna mais cara no tratamento de efluentes. [15-16]

Outro tipo de adsorvente conhecido para a remoção de corantes é a sílica, ou adsorventes feitos à base de sílica. [17-18] Materiais a base de sílica tem sido extensivamente estudados para aplicações no meio ambiente, especialmente como potenciais materiais adsorventes para tratamento de águas residuais devido a sua grande área superficial, estrutura de poros e grande volume de poros. [17-18] A sílica apresenta uma matriz inerte, entretanto, ela perde gradualmente sua capacidade de adsorção, e devido a este defeito, é necessário a incorporação de grupos orgânicos ou óxidos na estrutura da sílica, como Al_2O_3 [17] e NiO . [19] A incorporação de grupos orgânicos e óxidos na estrutura da sílica promove uma grande versatilidade na adsorção de corantes orgânicos.

A dispersão de Nb_2O_5 na superfície da matriz da sílica ou a incorporação mesoporosa da sílica tem sido amplamente aplicada em alguns sistemas como sensores eletroquímicos [20] e catálise heterogênea [21] devido à alta estabilidade térmica e química, propriedades ácidas e capacidade de troca iônica. Outra aplicação da sílica, que vem sendo muito estudada, é a utilização destes materiais como adsorventes. [22] O método sol-gel é uma técnica alternativa interessante para preparar a mistura da sílica com óxidos $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$. Através do controle das condições da síntese, este método permite um sistema com controle textural e propriedades morfológicas. [23]

Neste trabalho, o material de sílica $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (SiNb) foi preparado utilizando o método sol-gel, e o material obtido foi utilizado como adsorvente para remoção do corante Violeta Cristal (VC). Esse é um corante catiônico utilizado como anti-congelante, fertilizante, detergente e para tingir couro. [24] Para a caracterização da SiNb foram utilizadas as técnicas de espectroscopia FTIR, isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, ponto de carga zero, microscopia eletrônica de varredura (EDS e SEM). Os efeitos de alguns parâmetros no processo de adsorção como a dependência do pH, concentração de corante, tempo de contato e temperatura foram sistematicamente estudados neste trabalho.

O objetivo geral desta dissertação foi Preparar e utilizar o material de Sílica modificado com Nióbio para adsorção do Corante Violeta Cristal em efluentes têxteis.

Já os objetivos específicos foram preparar e caracterizar o adsorvente; investigar os fatores que influenciam o processo de adsorção, como pH, tempo e temperatura; e aplicar o adsorvente no tratamento de efluentes têxteis simulados contendo corantes, compostos orgânicos e inorgânicos em altas concentrações.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CORANTES

Os corantes estão presentes na vida do homem há milhares de anos, e o primeiro corante natural a ser descoberto foi o Negro-de-fumo (Carbon-black), com o qual, no Período Glacial, caçadores pintavam o interior de suas cavernas, criando desenhos em forma de verdadeiras obras de arte. [25]

Por volta de 1850, o primeiro corante foi sintetizado, o chamado Mauve, obtido por William H. Perkin, com o qual estaria fazendo uma reação de oxidação da anilina com dicromato de potássio para achar uma molécula com ação anti-malária, e ao lavar os resíduos do frasco, Perkin se deparou com uma coloração avermelhada. [25]

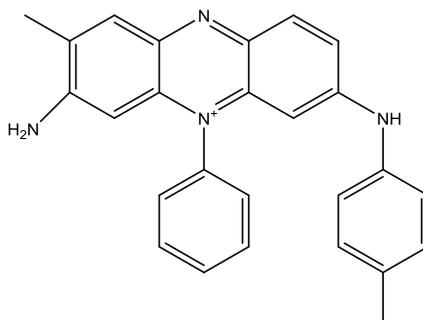


Figura 1 – Estrutura química do corante Mauve.

No interior da molécula de corante, podemos observar duas principais partes os grupos cromóforos (que possuem ligações duplas com elétrons deslocalizados onde irá ocorrer a maior absorção de luz no UV-Visível) e os grupos auxocrômicos (responsáveis pela solubilidade do corante em água e pela interação deste com a fibra). Dentre estes grupos cromóforos, os mais importantes são os grupos azo (N=N), grupo carbonila (C=O), grupo azometina (C=N), e o grupo alqueno (C=C). Já para os grupos auxocrômicos podemos destacar os grupos amino (NH₂), hidroxil (OH), carboxil (COOH), e sulfonil (SO₃H). Sendo assim, os corantes podem ser classificados como ácido, básico, direto, disperso, reativo, enxofre e a cuba, de acordo com o tipo de fixação

deste a um tecido. Os corantes também podem ser classificados como catiônicos, aniônicos, e não iônicos. [26]

Os corantes catiônicos, também chamados de corantes básicos, apresentam um grupo funcional com carga formal positiva em sua estrutura e normalmente demonstram grande intensidade quanto ao seu brilho e cor. O grupo catiônico pode ser encontrado em conjunto com corantes azo e antraquinona. Os corantes aniônicos possuem grupos funcionais com carga formal negativa em sua estrutura (SO^{3-}), conferindo alta solubilidade em água, embora possam apresentar características químicas diferentes. Estas estruturas de corantes podem estar compreendidas dentro das classes químicas azo, antraquinonas, trifenilmetano e nitro. Os corantes não iônicos, também chamados de dispersos, são praticamente insolúveis em água e geralmente contêm grupamentos azo, antraquinona, nitro e benzodifuranos. [27]

A forma de fixação da molécula do corante com as fibras geralmente é feita em solução aquosa e pode envolver basicamente interações iônicas, que são responsáveis pela interação entre os grupos amino da fibra carregados positivamente com grupos iônicos da molécula de corante; forças de van der Waals, que são baseados na interação entre orbitais π do corante e da molécula da fibra, de tal modo que as moléculas do corante fiquem unidas firmemente sobre a fibra; ligações de hidrogênio, que ocorrem com átomos de hidrogênio covalentemente ligados ao corante e pares de elétrons livres de átomos doadores presentes na fibra. [26]

O corante Violeta Cristal é utilizado em outras áreas além do tingimento de tecidos. Ele apresenta atividade antisséptica e antimicótica, sendo usado em desinfetantes, além de ser aplicado para o tratamento de queimaduras e outras lesões da pele e gengivas. Também pode ser manuseado para carimbar cortes de carne em matadouros. [28] Em sua estrutura, ver Figura 2, podemos identificar os grupos cromóforos carbono (C=C), carbono-nitrogênio (C=N), e o grupo auxocromos amino. A carga positiva caracteriza este corante como catiônico, ou corante básico, que compreendem diferentes estruturas químicas baseadas em grupos aromáticos substituídos considerados tóxicos e prejudiciais a saúde humana. [29]

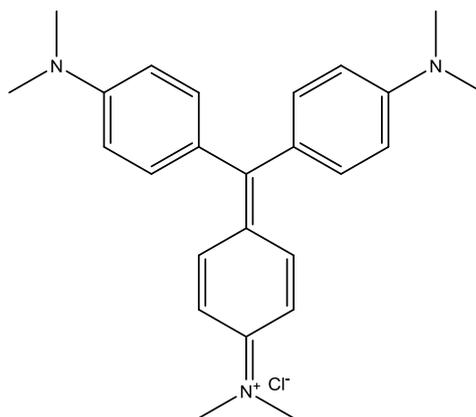


Figura 2 – Estrutura química do corante Violeta Cristal.

O descarte de corantes em efluentes após o processo de tingimento gera cerca de 300.000 toneladas por ano de poluentes, sendo que destes cerca de 3% provém do processo de fabricação e 10% são descartes de indústrias têxteis.

O descarte inapropriado de altas concentrações de corantes em efluentes pode alterar toda a atividade biológica da vida aquática além de resultar em efeitos tóxicos devido à sua presença de longa data no ambiente, como alergia, dermatite, câncer e mutações em humanos. [30]

2.2 MÉTODOS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS

Os corantes que são utilizados na coloração de produtos industrializados apresentam em sua estrutura molecular grupos aromáticos muito complexos que são de difícil degradação [31], o que dificulta o descarte dos efluentes produzidos gerando a contaminação de águas residuais. [32] Frente a crescente preocupação quanto ao impacto ambiental que estes resíduos podem causar, muitas técnicas são empregadas na remoção de corantes de efluentes aquáticos. [33]

2.2.1) Filtração

Processos de filtração por membranas que envolvem osmose reversa (OR), nanofiltração (NF), microfiltração (MF), filtração por membrana de cartucho (MCF) e ultrafiltração (UF), são utilizadas na recuperação e

reutilização de água. Estes métodos também são utilizados na separação de líquido-sólido no tratamento biológico (aeróbio e anaeróbio). Seu processo baseia-se na presença de membranas semipermeáveis que atuam como um filtro específico por onde passa o fluxo de água e ao mesmo tempo retém sólidos suspensos e outras substâncias. [34] Estas são forçadas a passar através [35] da membrana por alta pressão, onde o gradiente de concentração e de potencial elétrico são mantidos de ambos os lados da membrana. O uso e o tipo de membrana dependem de sua aplicação, sendo necessário considerar o conteúdo e a temperatura das águas residuais na escolha do filtro e de sua permeabilidade. [36] O tamanho do poro de cada membrana é considerado com base na escolha do tipo de substância a ser removida. [37]

A UF possui poros de 0,2 a 0,001 μm e é utilizada para concentrar ou fracionar macromoléculas. Seu uso limitado em tratamentos de efluentes é devido ao entupimento da membrana por moléculas de corante. A microfiltração e a nanofiltração são caracterizadas por membranas com tamanho de poros entre 0,1 a 0,2 μm e 0,01 a 0,05 μm , respectivamente. [36] MF possui custos operacionais mais baixos que NF, no entanto, além de ser ineficiente na remoção de algumas classes de poluentes é necessário combiná-la com outro tipo de tecnologia para atingir seu melhor desempenho. [35, 38] A nanofiltração por possuir poros menores é usada principalmente na remoção de substâncias orgânicas e íons, no entanto quando usada para efluentes têxteis, este método pode gerar resíduos secundários como lodo. [39]

A osmose reversa também conhecida como hiperfiltração, utiliza uma membrana semipermeável feita de diferentes materiais (celulose, naylon, ureia, polímeros) com o objetivo de purificar ou concentrar soluções em diferentes tipos de sólido. [36] O fenômeno é contrário da osmose pela aplicação de uma pressão superior a osmótica onde ocorre a separação do soluto e do solvente. Este método pode remover uma grande variedade de sais, proporcionando uma água de alta pureza. Entretanto, o alto custo de operação e os níveis elevados de contaminantes orgânicos e salinidade no permeado, torna difícil o tratamento e dificulta a reutilização da membrana. [35]

2.2.2) Coagulação/Floculação

Este é o pré-tratamento químico convencional frequentemente utilizado para águas residuais, no qual a adição de partículas coloidais no efluente têxtil reduz a repulsão eletrostática de partículas dispersas e induzem sua coagulação. [39, 40] Esses produtos químicos são rapidamente dispersos nas águas residuais e pela adição de polímero de cadeias longas (floculantes) alteram as características das partículas em suspensão de modo que eles formam flocos que se aglomeram rapidamente pelo processo de floculação. Os coagulantes mais comuns usados são cátions metálicos hidrolisáveis como cal, sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato ferroso e alguns polímeros. [41] A aglomeração de suspensões coloidais por floculantes poliméricos é um processo irreversível.

Para uma floculação eficaz é necessário que os agentes contaminantes presentes nas águas residuais devam estar na forma de suspensão coloidal insolúvel estabilizada. Estas partículas devem possuir um tamanho de 0,1 a 0,05 μm , o que contribui para a turbidez da água. Já a estabilidade das suspensões coloidais depende do balanço das forças eletrostáticas de repulsão e das forças atrativas de van der Waals. [42] Muitos são os fatores que influenciam na coagulação como o tipo de coagulante e de dosagem, pH da solução, intensidade de mistura e concentração de partículas. Já o tamanho do floco formado e sua taxa de crescimento são controlados por muitos parâmetros que ainda são objeto de estudos. Estes incluem a qualidade da água (pH, dureza, força iônica, concentração de cátions e ânions presente), temperatura da água e condições de coagulação (dosagem do coagulante e agitação). [43]

Porém, este método apresenta muitas limitações pelo fato da baixa descoloração dos efluentes, produção de grande quantidade tóxica de lodo e a dependência do pH do meio, sendo um fator essencial na solubilidade de corantes. Assim é necessário aliar-se com outras técnicas para melhorar a coagulação de corantes e a reutilização de lodo, que podem encarecer o processo e complicar o uso desta técnica. [41, 44]

2.2.3) Tratamento Biológico

Geralmente, o tratamento biológico pode ser dividido em aeróbio (envolvendo oxigênio) e anaeróbio (sem oxigênio). No método aeróbio, [40] bactérias e fungos são os dois grupos de micro-organismos mais estudados quanto a sua capacidade para tratar efluentes têxteis. [40] No tratamento biológico, os microorganismos, mediante processos oxidativos, degradam as substâncias orgânicas em biomassa e CO_2 que são assimiladas como "alimento" e fonte de energia. A eficiência de métodos biológicos de degradação depende da adaptabilidade dos microorganismos, da atividade da enzima, da concentração de oxigênio no sistema, das variações da acidez do meio e da temperatura. [42, 45]

Esta metodologia oferece vantagens consideráveis como baixo custo, processamento de um grande volume de efluente com altas concentrações de substâncias orgânicas e baixo consumo energético. Apesar de alguns microorganismos serem capazes de reduzir certos tipos de corantes azo, alguns corantes não são degradados eficientemente por esse método, pelo fato de alguns compostos quando parcialmente degradados, geram moléculas menores com maior toxicidade quando comparadas ao composto inicial. [46]

2.2.4) Processos Oxidativos Avançados

Processos oxidativos avançados (POA) são métodos eficientes para o tratamento de água que permite a total ou parcial eliminação de compostos resistentes de tratamentos convencionais. São baseados em processos físico-químicos na geração de radicais, tais como radical hidroxila ($\bullet\text{OH}$), radical hidroperóxido ($\text{HO}_2\bullet$), e radical superóxido ou outra espécie de reatividade semelhante como ânion radical sulfato ($\text{SO}_4^{\bullet-}$). [47] O potencial de oxi-redução desses radicais é muito elevado, $E^0 \sim 2,80\text{V}$, o que pode degradar micropoluentes com constantes de velocidade de reação de cerca de $10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ formando CO_2 , H_2O e, eventualmente, íons inorgânicos. [48] Os radicais hidroxilas formados em POA's reagem em sistemas alifáticos, adição eletrofílica em sistemas π , ou por reações de transferência de elétron. [49]

As tecnologias de oxidação mais utilizadas para a poluentes orgânicos são Processo Fenton, Foto-Fenton, Ozonização, Irradiação ultravioleta (UV), Oxidação Fotocatalítica, Oxidação [41] Eletroquímica ou a combinação dessas técnicas. [51, 50] Embora alguns processos oxidativos avançados sejam eficientes, pode-se também degradar parcialmente moléculas orgânicas maiores em menores, e estas últimas podem apresentar toxicidade inclusive maior que a molécula original.

2.2.5) Ozônio (O₃)

O ozônio é um agente oxidante poderoso com potencial de redução 2,70V que pode ser produzido artificialmente por descarga de alta voltagem no ar ou em oxigênio. [52] Seu mecanismo de degradação pode ocorrer de duas maneiras chamadas de ozonização direta e indireta. No método de oxidação direta, o ozônio pode reagir com átomos eletronegativos (N, O, P ou carbonos nucleofílicos) ou em ligações duplas e triplas entre carbono-carbono e nitrogênio-nitrogênio da molécula alvo via adição eletrofílica. Já na oxidação indireta há a formação de espécies radicalares, principalmente HO• pela decomposição do ozônio. [53] A escolha dos caminhos dependerá da natureza química do composto, do pH do meio e da concentração do ozônio dissolvido na água. O processo só é caracterizado como um POA quando o ozônio se decompõe para gerar radical hidroxila catalisada por íons metálicos ou meio alcalino. Porém a eficiência de degradação do ozônio pode ser aumentada quando combinado com radiação UV, H₂O₂ ou ultrassom. [54, 55]

Embora muitos estudos mostrem alta eficiência na remoção de cor em efluentes, o uso dessa técnica necessita do tratamento do ozônio, alto consumo de energia e reagentes e, em alguns casos, são necessários alguns pós-tratamentos para a remoção de subprodutos, tornando-a desfavorável ao ponto de vista econômico. [56]

2.2.6) Fotocatálise

A fotocatálise (fotoquímica + catálise) pode ser definida com uma foto reação na presença de um catalisador. Caso o catalisador esteja na fase

sólida, o sistema constitui-se então em duas fases e o processo passa a ser chamado de fotocatalise heterogênea, e caso contrário, quando o catalisador [42] está dissolvido na fase líquida o processo é chamado de fotocatalise homogênea.

2.2.6.1) Fotocatalise heterogênea

O processo fotocatalítico envolve a formação de um par elétron-lacuna (e^-/h^+) pela ativação de materiais semicondutores por irradiação de UV. [57] O mecanismo envolvido é devido à excitação dos elétrons da banda de valência (BV) dos semicondutores para banda de condução (BC) onde a energia incidente é igual ou superior ao valor da sua energia de *bandgap*. [58] A promoção de um elétron da BV para a BC gera um par elétron-lacuna (e^-/h^+) que se difunde para a superfície do fotocatalisador. As lacunas da banda de valência são agentes oxidantes, com potencial positivo de 2,0 a 3,5 eV, que reagem com moléculas de água ou oxigênio para produzir grupos hidroxilas (HO^\bullet) ou radicais superóxidos ($O_2^{\bullet-}$) adsorvidos na superfície do semicondutor (equações 1 a 3). Os fotocatalisadores mais utilizados são óxidos metálicos (ZnO, TiO_2), sulfetos metálicos (CdS, ZnS) e metais (Ag, Pt). [59]



A fotocatalise utilizando semicondutores para a decomposição de compostos orgânicos em água é uma técnica muito eficiente, pois pode-se operar a temperatura ambiente com fótons de baixa energia e tem a possibilidade de utilização da luz solar como forma de ativação. [60] Entretanto, são muitas as desvantagens na utilização deste método como: i) a necessidade de utilizar semicondutores suportados nos processos de fotodegradação, para evitar o processo de recombinação elétron/lacuna na superfície do semicondutor, ii) a dificuldade de penetração da luz incidente no meio aquoso pela suspensão das partículas, iii) perda da atividade fotocatalítica do [43]

catalisador a longo prazo e iv) a possibilidade de geração de compostos mais tóxicos que os iniciais. [61]

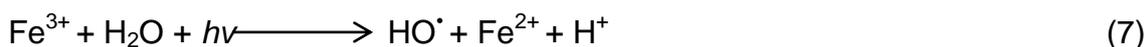
2.2.7) Fenton

O processo conhecido por Fenton envolve a formação de complexos Fe(III)-H₂O₂ seguida pela decomposição do complexo para produzir íons Fe²⁺ e radicais hidroperóxido/superóxido (H₂O[•]/O₂[•]) [62]. A próxima etapa da reação é a formação de radical hidroxila (HO[•]) a partir da decomposição de H₂O₂ catalisada por íons Fe²⁺ (equações 4 a 6). Os radicais hidroxilas desencadeiam uma série de reações que são capazes de oxidar a matéria orgânica presente em solução aquosa até que completa mineralização. [63]



O carbocátion formado pode ser oxidado em CO₂ e água ou ácidos carboxílicos. Apesar da grande eficiência deste método na remoção de corantes, a sua utilização possui muitas limitações como baixa eficiência em grandes volumes de efluente com altas concentrações de poluente. Também, após o processo de degradação faz-se a necessidade de ajuste de pH do meio para a regeneração do catalisador e a separação dos sais de ferro com consequente formação de lodo. [64] Desta forma é necessária a combinação de Fenton com outros tratamentos físico-químicos e biológicos para aumentar sua eficiência nos processos de degradação. [65] O sistema Fenton pode ser combinado com processos UV, ultrassom, eletroquímico ou a combinação destes. [66]

O processo Foto-fenton é o mais aplicado dentre os citados. Este combina peróxido de hidrogênio e radiação UV com Fe²⁺ ou íons oxalato de Ferro(III) para a produção de mais radicais hidroxilas (equação 7). A metodologia utiliza irradiação [44] ultravioleta/luz visível como fonte de energia para melhorar a capacidade catalítica do catalisador, na regeneração de Fe²⁺ a Fe³⁺. [62]



Apesar de sua eficiência comprovada, este método produz lodos com elevada quantidade de hidróxido de ferro precipitado e tem necessidade de etapas adicionais de recuperação e separação do catalisador após o tratamento, que tornam o processo desfavorável. [67]

2.2.8 Adsorção

Absorção e adsorção são dois métodos diferentes de separação, sendo a absorção a incorporação de uma substância de um estado para outro, e a adsorção um fenômeno de superfície, onde ocorre a adesão física ou uma ligação química de uma molécula ou íon na superfície de um material. [68, 69] O termo sorção compreende a absorção e a adsorção e deveria ser usado, quando fica difícil distinguir se ocorre apenas absorção ou adsorção.

O processo de adsorção é muito utilizado em tratamento de águas contaminadas [33] devido sua simplicidade e alta eficiência, bem como a disponibilidade de uma vasta gama de adsorventes. [70, 71] Este método ocorre na interface de duas fases (sólido-líquido ou sólido-gás) [71] através de forças de interação repulsiva ou atrativas entre o adsorvente e o adsorvato, que podem ser de natureza química (quimissorção) ou física (fisissorção). A adsorção química ou quimissorção envolve a formação de [45] ligações fortes entre as moléculas e íons dos adsorvatos na superfície do adsorvente, geralmente devido a interações eletrostáticas (troca iônica). [72] Por outro lado, a adsorção física (fisissorção) ocorre como resultado de forças fracas do tipo van der Waals, interações π - π , dipolo-dipolo e também por forças eletrostáticas, onde a substância adsorvida não penetra no sólido, mas permanece em sua superfície. [73]

A capacidade de adsorção do material adsorvente envolve fatores como a área superficial deste, o tamanho de seus poros, a energia de interação entre adsorvente-adsorvato e a natureza destes componentes. Contudo, fatores [46] como o pH da solução, temperatura, concentração inicial do adsorvato e quantidade de adsorvente são parâmetros que afetam a

capacidade de adsorção sendo necessário a otimização destas condições no estudo de adsorção. [74]

Para o processo de adsorção, temos um mecanismo que ocorre em quatro etapas: a primeira é o transporte do contaminante a partir do interior do líquido para a superfície do adsorvente; a segunda é a difusão do adsorvato através de um filme na interface sólido-líquido para a superfície do adsorvente; a terceira envolve difusão intrapartícula do adsorvato no interior dos poros das partículas de adsorvente; e a quarta a adsorção do adsorvato no sítio ativo. [38]

2.3 SÍLICA

A sílica é um polímero inorgânico, consistindo de grupos siloxanos (Si-O-Si) em seu interior, e de grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície. [75] A sílica forma uma das classes de substâncias inorgânicas mais utilizadas como suporte de uma variedade de sistemas com diferentes ramos de aplicação. A principal propriedade estudada na sílica está relacionada à sua superfície, a qual possui um considerável interesse quanto aos estudos das suas propriedades de adsorção de moléculas ou íons. A possibilidade de modificação da superfície do material proporciona uma variedade muito grande de propriedades abrangendo um campo vasto de aplicações como em catálise, cromatografia e preparação de materiais luminescentes. [76, 77, 78]

2.4 MÉTODO SOL-GEL

Um dos principais métodos de síntese para preparar os materiais de sílica organofuncionalizados é o método sol-gel, no qual a base do material de sílica híbrido é obtida a partir de reações de hidrólise e condensação, começando a partir de soluções de precursores orgânicos e inorgânicos moleculares que se transformam em um sólido onde a dispersão molecular é mantida. [79, 80] Neste método, é possível interferir no sistema, alterando as condições de síntese visando à concepção de materiais com propriedades texturais desejadas como distribuição de tamanho de poros e área superficial. [81] Além disso, a síntese pode ser efetuada à temperatura ambiente, sendo

possível incorporar biomoléculas [82], ampliando as possibilidades de aplicação dos materiais híbridos.

O método sol-gel envolve a formação de uma rede polimérica inorgânica por reações de gelificação a baixas temperaturas. As reações resultam na transição de um líquido para o um sólido, sendo que os reagentes precursores dos componentes, orgânicos e inorgânicos, que são geralmente alcóxidos de silício ou de metais como alumínio, titânio e zircônia, se encontram inicialmente dissolvidos nesse líquido. No decorrer do processo, as reações de gelificação levam a formação de um estado sol, que se caracteriza por apresentar oligômeros que formarão cadeias de dimensões coloidais e partículas primárias dispersas. Na continuidade do processo, forma um estado gel que apresenta conectividade entre as unidades de dimensões coloidais, formando uma rede tridimensional, entrelaçada macroscopicamente observável. [83] Além da possibilidade de obter os componentes orgânicos e inorgânicos, altamente dispersos, a síntese do método sol-gel [84] apresenta outras características interessantes como: as reações de gelificação são processadas a baixas temperaturas, o que permite inserir na matriz sólida biomoléculas como enzimas, proteínas e anticorpos, de difícil incorporação por outros métodos que utilizem temperaturas mais elevadas; possibilidade de obter materiais sob diferentes configurações como fibras, corpos cerâmicos, monólitos, filmes, membranas e pós. Como desvantagens do método sol-gel pode-se destacar o alto custo de alguns precursores; o número limitado de precursores disponíveis comercialmente; longos tempos de processamentos; a reprodutibilidade nas propriedades finais dos materiais só é alcançada com um controle minucioso das condições experimentais. [85]

3 PARTE EXPERIMENTAL

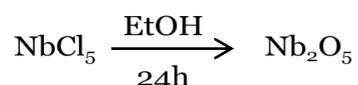
3.1 SOLUÇÕES E REAGENTES

Para a preparação de todas as soluções foi utilizada água deionizada. O corante Violeta Cristal (VC) foi fornecido pela Vetec e foi utilizado sem purificação prévia. Uma solução estoque de concentração de 5 gL^{-1} de VC foi preparada, e várias soluções com concentrações que variaram de 30 a 230 mgL^{-1} foram preparadas por diluição da solução estoque. O pHmetro utilizado no trabalho foi do modelo Schott Lab 850, e soluções de concentrações de $0,1 \text{ molL}^{-1}$ de NaOH e HCl foram utilizadas para fazer o ajuste do pH das soluções de adsorvato.

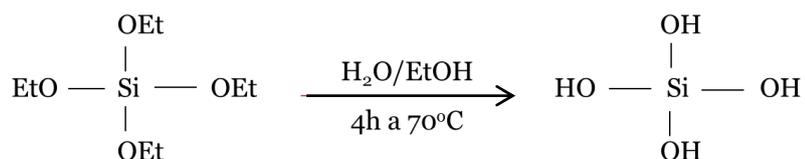
Etanol, piridina e cloreto de nióbio foram adquiridos da Merck, enquanto tetraetilortosilicato (TEOS, 98%) e ácido fluorídrico foram obtidos da Aldrich.

3.2 SÍNTESE DO MATERIAL $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$

Para a síntese do material de SiNb, primeiramente 6 g de NbCl_5 foram dissolvidos em 50 mL de etanol sob argônio e depois suavemente agitado por 24h para eliminação de gases de HCl - esta solução foi designada solução A, de acordo com a reação abaixo.

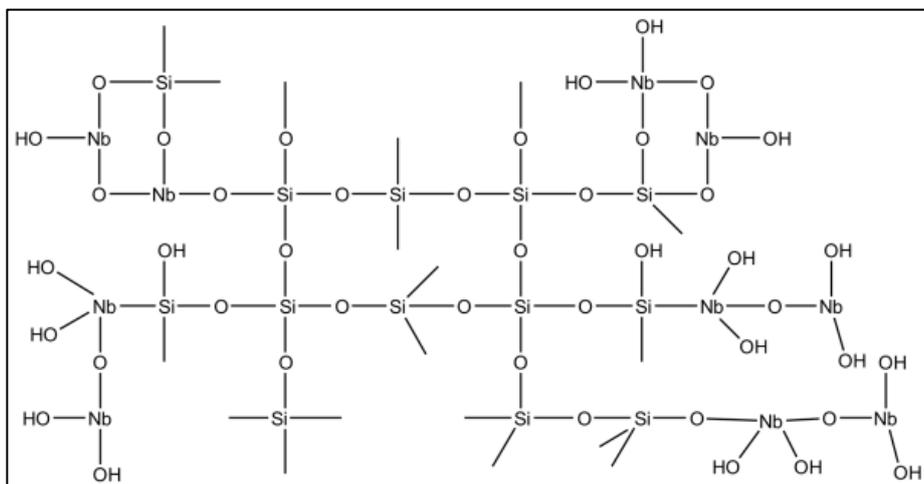


Após, 25mL de tetraetilortosilicato foi dissolvido em uma solução de etanol (25mL) e água (4mL), sob agitação por 4h a 70°C , e, lentamente, foram adicionados à *solução A* sob agitação magnética.



Na sequência, 4mL de água e 0,6mL de HF foram adicionados. A mistura então foi agitada por 10min e deixada em repouso por 30 dias a

45°C±1°C para gelificação e evaporação de solvente. O xerogel obtido foi macerado em um graal, lavado com etanol e água e depois seco à vácuo a 90°C durante 2h, formando a molécula abaixo.



3.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL DE SiNb

Para a caracterização textural foi utilizada isoterma de adsorção/dessorção de N₂ com nitrogênio líquido na temperatura de ebulição (-196°C) no equipamento Micromeritics Tristar Kr 3020. As amostras foram previamente secas por 12h a 120°C sob vácuo. As técnicas de BET (Brunauer, Emmett, and Teller) e BJH (Barret, Joyner, and Halenda) foram utilizadas para determinar a área superficial específica e o tamanho do poro, respectivamente.[86]

As imagens de SEM das amostras foram realizadas utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM 5800, ligado a um Detector de Elétrons Secundário (EDS) e a um Espectroscópio de Energia Dispersiva de Raio-X (EDX) para mapeamento elementar. As micrografias foram obtidas com uma ampliação de 1200x operando a uma tensão de aceleração de 20 kV. As amostras foram dispersas sobre uma fita dupla-face condutora com um suporte de alumínio e revestido com uma película fina de ouro.

O espectro vibracional na região do infravermelho do material de SiNb e do SiNb com o corante adsorvido em seus poros, foi realizado no modo ATR e FTIR com Seleneto de Zinco (ZnSe). Já para o corante Violeta Cristal foi realizado utilizando a técnica com disco prensado de Brometo de

Potássio (KBr), no qual estes foram secos por 8h em um forno a uma temperatura de 120°C, e colocados em frascos tampados e mantidos em dessecador. Todos os espectros foram obtidos com uma resolução de 4 cm⁻¹ com 100 leituras cumulativas.

Os sítios de ácido de Lewis e Bronsted do material de SiNb foram investigados por espectroscopia de infravermelho utilizando piridina como padrão. Ao material de SiNb foi adicionado vapor de piridina e posteriormente aquecido a 120°C sob vácuo utilizando célula de infravermelho. [87]

O ponto de carga zero (pH_{pzc}) do adsorvente foi determinado adicionando 20mL de uma solução de NaCl 0,05molL⁻¹ com prévio ajuste de valor de pH inicial, as soluções tiveram seus valores de pH entre 2 e 10 (soluções de 0,10molL⁻¹ de NaOH e HCl foram utilizadas para ajuste) colocados 50mL das soluções em tubos Falcon com 50mg de adsorvente e imediatamente fechados. As suspensões foram agitadas em um agitador climatizado a 25°C por 48h. Após, as suspensões foram centrifugadas a 3600rpm por 10min para separar o biossorvente da solução aquosa. O pH inicial (pH_i) das soluções foram medidas usando as soluções que não tiveram nenhum contato com o sólido adsorvente, já os valores de pH final (pH_f) do sobrenadante foram registrados após o contato com o sólido. O valor de pH_{pzc} é o ponto onde a curva de ΔpH (pH_f - pH_i) versus pH_i cruza uma linha igual a zero. [88]

3.4 ESTUDO DE ADSORÇÃO

Todos os estudos de adsorção foram realizados em tubos Falcon de fundo chato de 50mL contendo uma massa fixa de adsorvente de 30mg e 20mL de solução de corante com pHs que variaram de 2 a 8. As misturas foram agitadas até o equilíbrio em tempos que variaram de 5 a 480min, a uma temperatura regulada no agitador (Oxylab, São Leopoldo, Brasil) que variaram de 25 a 50°C. Para realizar a separação entre o adsorvente e o VC após o equilíbrio, os frascos foram centrifugados por 5min a 3600rpm (Unicen M. Herolab Centrifuga, Stuttgart, Alemanha). Quando necessário, a concentração da porção residual foi diluída com solução aquosa (pH 2-8) antes das medidas espectroscópicas.

Já com o Espectrofotômetro UV-Vis (T90+UV–VIS Espectrofotômetro, PG Instruments, London, UK) foram realizadas medidas da concentração residual do corante na solução após o processo de adsorção no comprimento de onda de 583 nm. A quantidade de corante adsorvida (q_e , mg g^{-1}) e a porcentagem de corante removida pelo adsorvente, foi obtida utilizando as equações (8) e (9) respectivamente:

$$q = \frac{(C_o - C_f)}{m} \cdot V \quad (8)$$

$$\% \text{Removal} = 100 \cdot \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \quad (9)$$

A quantidade de VC removida pelo adsorvente é q_e (mg g^{-1}), C_o e C_f são as concentrações inicial e final das soluções do corante (mg L^{-1}) respectivamente, V é o volume da solução do corante (L), e m é a massa de adsorvente (g).

3.5 CONTROLE DE QUALIDADE E AVALIAÇÃO ESTATÍSTICA DOS

PARÂMETROS CINÉTICOS E ISOTÉRMICOS

Para obter precisão, confiabilidade e reprodutibilidade dos dados, foi assegurado que todas as soluções de corantes VC foram mantidas em garrafas de vidro com tampa. Todas as garrafas foram adequadamente limpas, imersas em solução de $1,4 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 , [89] enxaguadas com água deionizada, secas e estocadas em local apropriado. [90]

As soluções padrão de VC ($2.00\text{-}20.0 \text{ mg L}^{-1}$) foram utilizadas para calibração analítica em paralelo com o branco (solução de pH 7). Para calibração linear analítica foi utilizado o Software UV Win (T90+ PG Instruments spectrophotometer) para obtenção da curva. As medidas analíticas foram realizadas em triplicata e a precisão do padrão foi $<3\%$. [91] O limite de detecção da solução do corante foi $0,220 \text{ mg L}^{-1}$ com uma razão de sinal/ruído 3. [92] Para a precisão nas medidas, uma solução padrão de corante (80 mg L^{-1}) foi usada como controle de qualidade a cada cinco medidas. [91]

O ajuste não linear dos dados de cinética e equilíbrio foi avaliado utilizando o método Simplex e as sucessivas interações foram calculadas utilizando o algoritmo Levenberg–Marquardt baseados nas facilidades de ajuste não linear do software Microcal Origin 2015. Os modelos não lineares foram avaliados utilizando a determinação do coeficiente (R^2_{adj}), e do desvio padrão (SD), [93] que medem as diferenças entre as quantidades de corante adsorvidas previstas pelos modelos e as quantidades experimentais de corante adsorvidas. [93] As equações 10, 11 e 12 mostram, respectivamente, as expressões matemáticas para R^2 , R^2_{adj} and SD . [93]

$$R^2 = \left(\frac{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{exp})^2 - \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,model})^2}{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{exp})^2} \right) \quad (10)$$

$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \cdot \left(\frac{n-1}{n-p-1} \right) \quad (11)$$

$$SD = \sqrt{\left(\frac{1}{n-p} \right) \cdot \sum_i^n (q_{i,exp} - q_{i,model})^2} \quad (12)$$

Nas equações acima, $q_{i,model}$ é o modelo teórico individual de q valores previsto pelo modelo; $q_{i,exp}$ é o valor experimental individual; \bar{q}_{exp} é a média dos q valores experimentais; n é o número de experimentos; p é o número de parâmetros de ajuste do modelo.

3.5.1 Modelo Cinético

Para explicar o mecanismo de adsorção, três modelos foram utilizados: Pseudo-primeira-ordem, Pseudo-segunda-ordem, e ordem geral. A forma não linear dos modelos são apresentadas nas equações (13), (14) e (15) respectivamente: [93]

$$q_t = q_e \cdot [1 - \exp(-k_1 \cdot t)] \quad (13)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{[k_2 (q_e) \cdot t + 1]} \quad (14)$$

$$q_t = q_e \cdot \frac{q_e}{[k_N (q_e)^{n-1} \cdot t \cdot (n-1) + 1]^{1/(1-n)}} \quad (15)$$

Na equação 13, q_e é quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa (mg.g^{-1}) no equilíbrio, q_t é a quantidade de soluto adsorvido no instante t (mg.g^{-1}), k_1 é a constante de Pseudo-primeira ordem ou constante de Lagergren (h^{-1}) e t é tempo (h) de contato entre o adsorvente e o adsorvato.

Já na equação 14, q_e é quantidade de adsorvato adsorvida por unidade de massa (mg.g^{-1}) no equilíbrio, q_t é a quantidade de soluto adsorvido no instante t (mg.g^{-1}), k_2 é a constante de taxa de adsorção de Pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}\text{h}^{-1}$).

Para equação 15, k_N é a constante de velocidade, n é a ordem da cinética de adsorção em relação à concentração efetiva dos sítios de adsorção disponíveis na superfície do adsorvente, q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio, q_t é a quantidade adsorvida em qualquer momento e t é o tempo. Esta equação é válida para $n \neq 1$.

3.5.2 Modelo de Isotermas

Três isotermas de equilíbrio (Langmuir, Freundlich, e Liu) foram utilizadas para explicar como a interação entre adsorvente e adsorvato ocorre na superfície do adsorvente à temperatura constante. As isotermas dos modelos de Langmuir, Freundlich, e Liu são dadas pelas equações (16), (17) e (18) respectivamente [93]:

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (16)$$

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F} \quad (17)$$

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot (K_g \cdot C_e)^{n_L}}{1 + (K_g \cdot C_e)^{n_L}} \quad (18)$$

Na equação 16 q_e é a quantidade de soluto adsorvido por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}); C_e é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg.L^{-1}); Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção do material (mg.g^{-1}) em monocamada e K_L é a constante de equilíbrio de Langmuir (L.mg^{-1}) relacionada com a energia livre de adsorção que corresponde a afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto.

De acordo com a equação 17, q_e é a quantidade de soluto adsorvido por massa de adsorvente no equilíbrio (mg.g^{-1}); C_e é a concentração do adsorvato na solução após o sistema atingir o equilíbrio (mg.L^{-1}); K_F é a constante de Freundlich ou coeficiente de adsorção relacionado com a capacidade do adsorvente determinada empiricamente ($\text{mg.g}^{-1})(\text{mg.g}^{-1})^{-1/n_F}$) e n_F é o expoente de Freundlich (adimensional).

Já na equação 18 K_g é a constante de equilíbrio de Liu (L mg^{-1}); n_L é o expoente de Liu (adimensional) e Q_{max} é a capacidade máxima de adsorção do adsorvente (mg g^{-1}).

3.5.3 Simulação de Efluente Industrial Têxtil

Em pH 7, duas simulações de efluentes industriais foram preparadas de acordo com efluentes industriais na fase de tingimento. [94, 95] A composição e as características das duas simulações de efluentes estão na tabela 1.

Tabela 1. Composição química da simulação de efluentes.

Corantes Catiônicos	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Concentração (mg L ⁻¹)	
		Efluente A	Efluente B
Violeta Cristal	583	20,00	40,00
Azul de Metileno	664	5,00	10,00
Oxalato Verde de Mataquita	615	5,00	10,00
Azure B	632	5,00	10,00
<i>Outros</i>			
NaCl		150,00	300,00
Na ₂ CO ₃		100,00	200,00
CH ₃ COONa		100,00	200,00
CH ₃ COOH		500,00	1000,00
Ácido Húmico		25,00	50,00
Dodecil Sulfato de Sódio		25,00	50,00
pH		7,0 ^a	7,0 ^a

^a soluções de pH foram ajustadas com NaOH 0,1 mol L⁻¹ e/ou HCl 0,1 mol L⁻¹.

4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE SiNb

4.1.1 Análise Textural

Entre os muitos fatores que podem influenciar o desempenho de um material adsorvente, a propriedade textural é uma das mais importantes. A propriedade de adsorção de um adsorvente pode também ser atribuída a grande área superficial, grande volume de poro, alto grau de reatividade da superfície e uma distribuição favorável de tamanho de poro. [18, 96] As características texturais de um sólido adsorvente (área superficial e volume total do poro) podem ser determinadas por isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, juntamente com dados BJH (distribuição do tamanho do poro).

O material sintetizado exibe características, de acordo com a nomenclatura da IUPAC, de curva do tipo IV. Esta curva é típica de material mesoporoso. [96] Entretanto, o material sintetizado também apresentou seções micro porosas, fáceis de ver na Figura 3. Ela mostra um rápido aumento do volume adsorvido a baixas pressões relativas ($p/p_0 < 0,03$). Após $p/p_0 = 0,03$ um aumento linear do volume adsorvido é evidente a altas pressões relativas ($p/p_0 = 0,77$), que pode ser devido à adsorção em monocamadas. Quando a adsorção de uma monocamada chega a saturação, um patamar aparece em $p/p_0 = 0,78$. É possível observar que a isoterma apresenta um ciclo de histerese, devido à condensação capilar dentro dos mesoporos.

A distribuição do tamanho dos poros foi estimada utilizando a equação BHJ, não qual os gráficos mostram a presença de micro poros e mesoporos nas amostras (ver Figura 3). Eles apresentam uma distribuição estreita do tamanho dos poros com no máximo de 3,5nm. O material SiNb apresenta área superficial S_{BET} e volume de poro BJH $747 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $0.61 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ respectivamente. Estes resultados fazem deste material SiNb um adsorvente promissor.

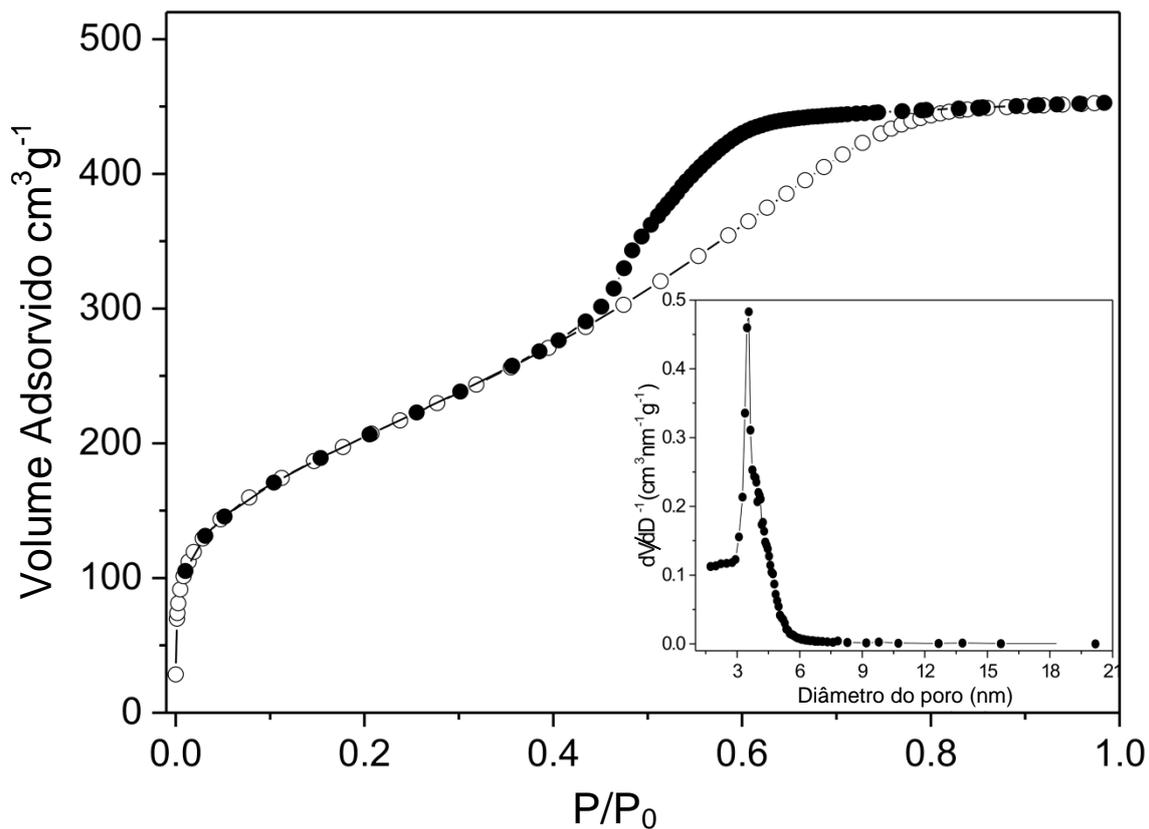


Figura 3 – Isotherma de adsorção/dessorção de N₂ e distribuição BJH de tamanho do poro. Temperatura -196°C.

4.1.2 Análises de SEM e EDS

A imagem SEM da morfologia da superfície da amostra, preparada com sílica e nióbio, é apresentada na Figura 4. O material sintetizado apresenta superfície homogênea e distribuição uniforme de nióbio e silício em toda amostra, em nível micrométrico. A Figura 4b e 4c mostram, respectivamente, as imagens de EDS da sílica pura e do material SiNb. Não foi verificada diferença entre essas figuras, porém, na superfície da amostra de SiNb é possível verificar o nióbio recoberto que foi detectado na amostra. A análise elementar de EDS mostrou 17,3% (mol) de nióbio, que está de acordo com a quantidade de nióbio adicionada na síntese 17% (mol).

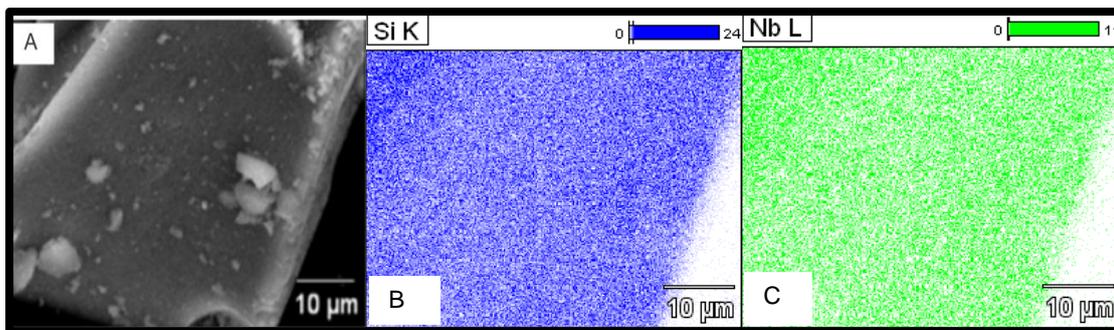


Figura 4 – Imagens SEM de SiNb e mapa de EDS de distribuição elementar. A) SEM de SiNb; B) EDS da sílica pura; e C) EDS de Nb no material SiNb. Voltagem de aceleração de 15kV.

4.1.3 Análise de FTIR

As análises de FTIR foram feitas com a finalidade de avaliar a natureza da interação entre o adsorvato e os grupos funcionais presentes na superfície do material SiNb. O espectro das amostras do SiNb (a), do corante Violeta Cristal (b), e do SiNb-VC (c) são apresentados na Figura 5. O espectro infravermelho de SiNb (Figura 5a) mostra apenas três picos largos nas regiões 1060, 950, e 790 cm^{-1} , que correspondem às ligações vibracionais de Si-O, estiramento Si-OH, e a estrutura do anel SiO_4 , respectivamente. [97, 98]

Embora o espectro do material SiNb (Figura 5a) seja típico da sílica, a banda de estiramento Si-OH aparece entre 790 e 950 cm^{-1} , para sílica pura, [97, 98] observando-se um ombro em baixas frequências neste trabalho. Esta característica pode ser interpretada considerando a banda de formação Si-O-Ni, como proposta previamente. [99-101] As bandas do corante VC estão de acordo com as bandas observadas no SiNb-VC (Figura 5c), indicando que o corante é adsorvido na superfície do SiNb.

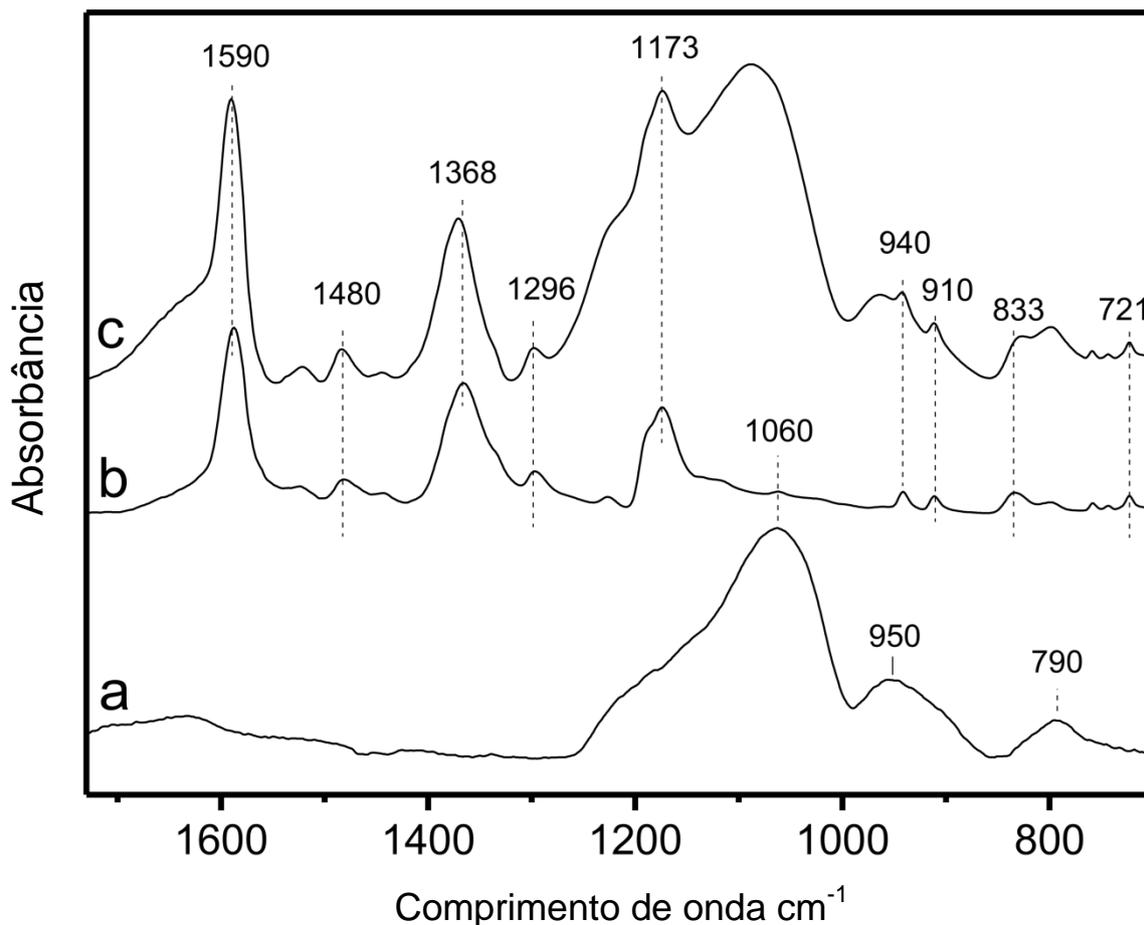


Figura 5 – Espectro de transmissão no infravermelho: a) SiNb; b) corante VC, e c) amostra de SiNb/VC.

4.1.4 Propriedades Ácidas do material SiNb

Sabemos que ácidos de Lewis e de Bronsted apresentam sítios que podem ser facilmente identificados por infravermelho tanto de piridina adsorvida, [102-104] como piridina fisicamente adsorvida na superfície. [100] A adsorção de piridina na superfície do material SiNb foi realizada para se entender as propriedades ácidas. A transmissão do espectro de infravermelho do material, obtida antes e depois da exposição à piridina está representada na Figura 6. As atribuições de banda obtidos a partir de vários relatórios anteriores [97-100] são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Modos da Piridina no Infravermelho.

Estados Ácidos	Posição no IV dos modos da Piridina (cm^{-1})		
	8a	19a	19b
Lewis	1595–1630 (s)	~1490 (v)	1445–1460 (vs)
Bronsted	1620–1640 (s)	~1490 (vs)	~1540 (s)
Adsorção Física	1580–1600 (s)	~1490 (w)	1440–1445 (vs)

Intensidade da ligação: w = fraca; s = forte; vs = muito forte; v = variável.

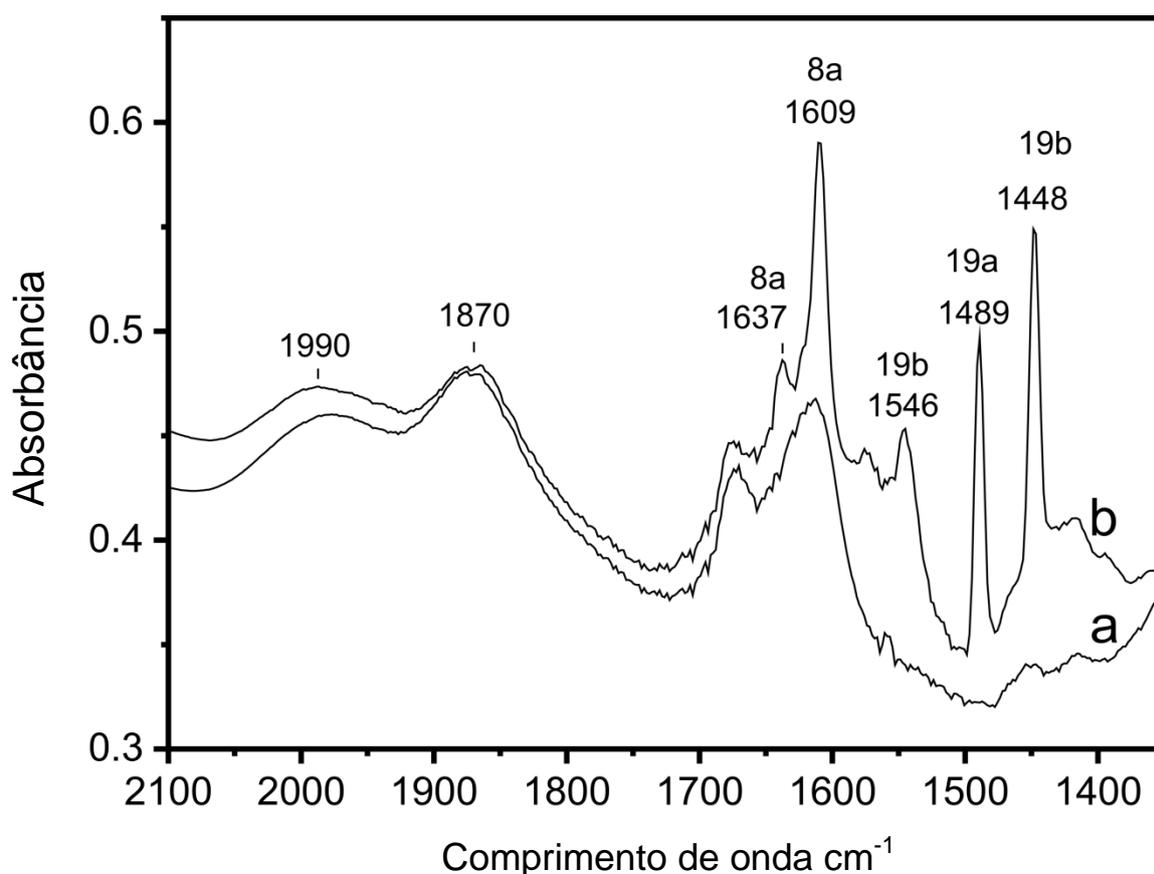


Figura 6 – Espectro de transmissão no infravermelho do material SiNb: a) antes e b) depois da exposição à piridina.

É possível identificar os dois estados Lewis e Bronsted na superfície do material SiNb. Os picos 1609 e 1448 cm^{-1} estão ligados com os modos da piridina 8a e 19b coordenados com os estados ácidos de Lewis, [103,104] provavelmente nos íons insaturados do nióbio. Entretanto as bandas em 1637 , 1546 e 1489 cm^{-1} são inequivocamente atribuídas aos estados ácidos de Bronsted. [103, 105] A presença de estados ácidos de Bronsted foram

previamente reportados no óxido de nióbio disperso na sílica, e estes estados foram interpretados como consequência da dissociação do próton do NbO-H ou da ligação dos grupos SiOH-Nb na superfície, [105] representada pela equação 19:



Este resultado está de acordo com os dados de ponto de carga zero e com os efeitos de pH observados durante a adsorção do corante, que também será discutido na seção seguinte. Uma vez que a dissociação de prótons do adsorvente produz carga negativa na sua superfície, conclui-se que o adsorvente deva ser capaz de adsorver corantes catiônicos.

4.2 PONTO DE CARGA ZERO (pH_{pzc})

Este pH é um dos mais importantes parâmetros no processo de adsorção, e o ponto de carga zero apresenta uma função significativa na caracterização da superfície dos adsorventes. O pH_{pzc} determina a carga da superfície do adsorvente e que tipo de adsorvatos será mais fácil ele adsorver. Quando o pH_{pzc} é maior que o pH da solução, a superfície do adsorvente é positiva, tornando-se apta a adsorver espécies com cargas negativas. [88, 106] Por outro lado, quando o pH_{pzc} é menor que o pH da solução, a superfície do material é negativa, tornando o adsorvente apto a adsorver espécies com cargas positivas. [88, 106]

Neste trabalho, a adsorção de um corante catiônico, é favorecida, pois, pH_{pzc} < pH de acordo com a presença de grupos funcionais como NbO⁻; sendo assim, sua superfície é negativa. O valor obtido do pH_{pzc} para SiNb foi de 3.0. Neste caso, em pH acima de 3.0 o material de sílica mesoporoso apresenta uma superfície com carga negativa como resultado da presença do grupo NbO⁻ na superfície do material, sendo mais propícia a adsorção de cargas positivas.

Além disso, o óxido de nióbio pode apresentar estados ácidos de Lewis e/ou Bronsted, neste caso o material SiNb pode apresentar propriedades ácidas interessantes. Ele poderia interagir eletrostaticamente com corante VC através de reação entre o ácido Brønsted, grupos Nb-O⁻ sobre a superfície do

material, com grupos catiônicos, N^+ presentes no corante VC. Além disso, há uma reação de ácido de Lewis entre os átomos de Nióbio insaturados coordenados com os pares de elétrons do anel aromático presentes no corante. [107]

4.3 REMOÇÃO DO CORANTE VIOLETA CRISTAL PELO MATERIAL SiNb

Neste trabalho, 30.00mg de material SiNb foi utilizado. A sílica gel foi utilizada para comparar a eficiência de remoção com SiNb (ver Figura 7). Foi utilizada uma solução aquosa do corante Violeta Cristal (150 mgL^{-1}) em diferentes valores de pH que variaram de 2 a 8. Foi observado que em pH 10 o corante VC precipitou. Para o adsorvente SiNb, foi observado um aumento na captação de 21% para 77% com o aumento do pH (de 2 para 7); entretanto em pH 8 o valor de adsorção diminuiu para 55%. A mesma tendência foi observada para a sílica gel em pH 2, a remoção do corante foi de apenas 5%, aumentando para 50% em pH 7; entretanto em pH 8 remoção diminuiu para 32%. Os resultados mostram que o material SiNb é melhor adsorvente que a sílica gel para a remoção de VC em pH 7. De acordo com os resultados do pH_{pzc} , para este menor que o pH da solução, a superfície do adsorvente, provavelmente apresenta carga negativa ocorrendo interações eletrostáticas com o corante, que apresenta cargas positivas em solução aquosa. O pH inicial das soluções de corante foi fixado em 7 para todos os outros estudos de adsorção. Sob estas condições experimentais, o pH final da solução de corante não se modificou significativamente após os estudos de adsorção (o valor de pH final após os experimentos ficou em 6.5). Baseados nestes resultados, somente o material SiNb foi utilizado para os experimentos de adsorção com o corante VC.

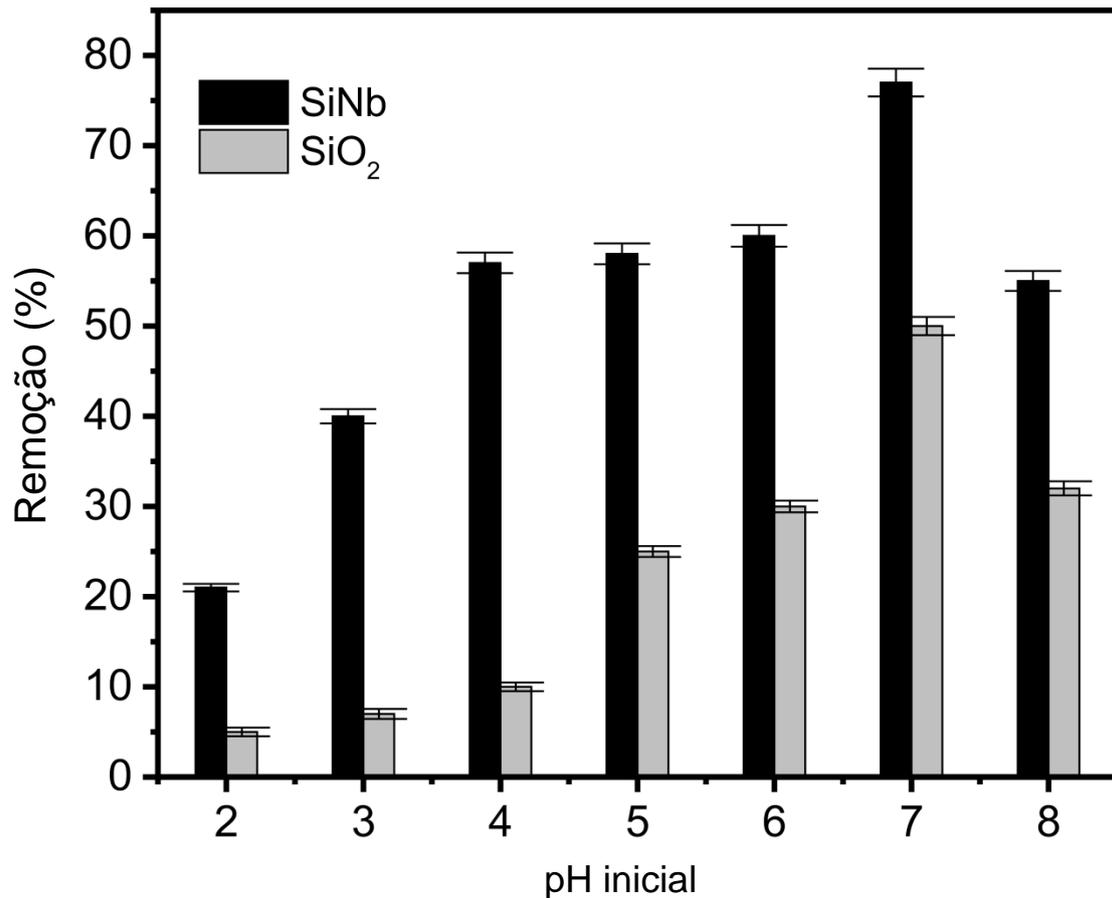


Figura 7 – Efeito do pH inicial na capacidade de sorção dos adsorventes SiNb e sílica gel. Concentração inicial do corante 150mg L^{-1} , a 298K com tempo de contato de 240 min e massa de adsorvente de 30mg .

4.4 ESTUDOS CINÉTICOS

Para entender a taxa de adsorção, é crucial estimar a eficácia operacional dos adsorventes. [93] A fim de descrever a taxa de adsorção da interface sólido-líquido foram escolhidos três modelos cinéticos: pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e ordem geral. A Figura 8 mostra as curvas cinéticas do VC com o adsorvente SiNb, enquanto a Tabela 3 mostra os parâmetros cinéticos. Os valores de desvio padrão (SD) foram considerados para determinar a adequação dos modelos cinéticos não lineares, assim, baixos valores de SD quer dizer o valor calculado de q_{model} é próximo ao valor experimental q_{exp} . [93] Para os estudos de cinética foi utilizada uma solução de VC com concentração inicial de 100mgL^{-1} . Para comparação, a taxa de desvio

padrão foi calculada baseada na divisão de todos os valores de SD experimental pelo SD do modelo com menor valor.

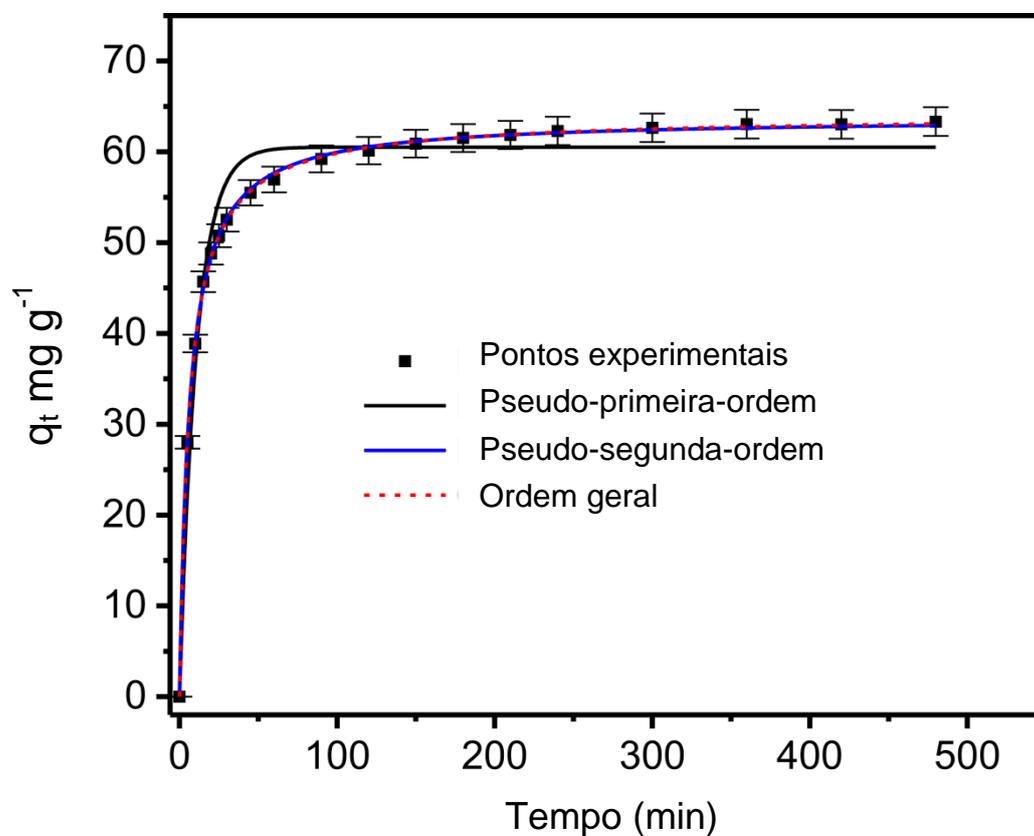


Figura 8 – Curvas de cinética de adsorção do corante VC. Condições: Concentração inicial 100 mg L⁻¹, pH 7.0; massa de adsorvente 30 mg; e temperatura 298K.

Tabela 3 – Parâmetros cinéticos de VC com o adsorvente SiNb. Condições: Co 100 mg L⁻¹; pH 7.0; massa de adsorvente 30mg; e temperatura de 298K. Todos os valores foram expressos com três algarismos significativos.

Modelo	SiNb
<i>Pseudo-primeira ordem</i>	
k ₁ (h ⁻¹)	9,27 × 10 ⁻²
q _e (mg g ⁻¹)	60,5
t _{1/2} (min)	7,48
R ² _{adj}	0,968
SD (mg g ⁻¹)	2,81
<i>Pseudo-segunda ordem</i>	
k ₂ (g mg ⁻¹ h ⁻¹)	2,49 × 10 ⁻³
q _e (mg g ⁻¹)	63,7
t _{1/2} (min)	6,32
R ² _{adj}	0,999
SD (mg g ⁻¹)	0,378
<i>Ordem Geral</i>	
k _n [h ⁻¹ (g mg ⁻¹) ⁿ⁻¹]	1,81 × 10 ⁻³
q _e (mg g ⁻¹)	64,1
N	2,08
t _{1/2} (min)	6,29
R ² _{adj}	0,999
SD (mg g ⁻¹)	0,360

Os resultados mostraram uma boa correlação com os dados experimentais do modelo cinético de ordem geral, com valor de SD de 0,360, comparados com 2,81 e 0,378 para os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente. Portanto, o modelo cinético de ordem geral, obteve o menor valor de SD e explicou melhor o processo de adsorção do VC com o adsorvente SiNb (ver figura 8). O modelo assume que a etapa principal é a adsorção na superfície do adsorvente, e que o processo deve seguir a mesma tendência de uma reação química em que a ordem da

reação é determinada experimentalmente, não sendo apenas um número inteiro. [94] A ordem da reação obtida neste modelo foi de 2.08.

Considerando que as unidades das constantes dos modelos cinéticos são diferentes, é difícil comparar este parâmetro para os diferentes modelos cinéticos. Entretanto, neste trabalho, os valores de $t_{1/2}$ são apresentados na Tabela 3. Este parâmetro é o tempo necessário para atingir 50% do valor de q_e . Considerando que o modelo cinético de ordem geral foi o melhor modelo que se ajustou aos dados experimentais, o tempo para atingir a saturação foi de 6.29min. Do mesmo modo, para o modelo cinético de ordem geral, o tempo necessário para atingir 95% do valor de q_e foi de 139min. Portanto, o tempo necessário para atingir o equilíbrio foi fixado em 180min, assim garantiu-se que o equilíbrio fosse alcançado quando moléculas de corante, mesmo em altas concentrações, interagissem com o adsorvente. [13,18]

4.5 ESTUDOS DE EQUILÍBRIO

As isotermas de adsorção apresentam importante função para entender o mecanismo de adsorção. Elas indicam como as moléculas se distribuem entre as fases líquidas e sólidas quando a adsorção alcança o estado de equilíbrio. Os parâmetros obtidos dos modelos de isotermas mostram informações importantes para propor a análise e o design do sistema de adsorção. Os três modelos de isotermas Langmuir, Freundlich e Liu foram utilizados para descrever a adsorção do VC em pH 7. O estudo de isoterma foi conduzido com temperaturas que variaram de 298 a 323K utilizando as condições otimizadas já discutidas anteriormente. Para comparar os modelos de isotermas, todos os parâmetros e os valores das constantes correspondentes estão listadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros de isotermas de adsorção do corante Violeta Cristal utilizando SiNb como adsorvente. Condições: pH 7; massa de adsorvente 30mg; tempo de contato 180min. Todos os valores são expressos com três algarismos significativos.

Temperatura (K)	298	303	308	313	318	323
<i>Langmiur</i>						
$Q_{m\acute{a}x} (mg\ g^{-1})$	114	113	114	125	123	137
$K_L (L\ mg^{-1})$	0,229	0,188	0,130	0,0766	0,0591	0,0380
R^2_{adj}	0,999	1,00	1,00	0,982	0,977	0,960
$SD (mg\ g^{-1})$	0,858	0,618	0,598	4,37	4,45	5,98
<i>Freudlich</i>						
$K_F (mg\ g^{-1} (mgL^{-1})^{-1/n_F})$	44,6	35,0	29,4	22,0	20,3	14,6
n_F	4,40	3,49	3,19	2,59	2,63	2,18
R^2_{adj}	0,952	0,957	0,950	0,919	0,922	0,912
$SD (mg\ g^{-1})$	6,42	7,00	6,90	9,37	8,23	8,81
<i>Liu</i>						
$Q_{m\acute{a}x} (mg\ g^{-1})$	111	116	112	104	99,6	97,4
$K_g (L\ mg^{-1})$	0,236	0,180	0,136	0,105	0,0823	0,0647
n_L	1,11	0,946	1,06	1,63	1,79	2,27
R^2_{adj}	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
$SD (mg\ g^{-1})$	0,347	0,367	0,345	0,335	0,309	0,313

O modelo de isoterma de Liu foi o que melhor se ajustou aos dados nas temperaturas entre 298 e 323K, se comparados com os outros modelos de acordo com seus valores de SD. O modelo de Liu é a combinação dos modelos de Freundlich e Langmuir. [93] Este modelo pressupõe que os sítios ativos de adsorvente não podem possuir valores iguais de energia e que as moléculas do adsorvato podem ocupar sítios ativos preferenciais na superfície do adsorvente. A relação entre os valores de SD do modelo de Langmuir varia de 2,47 até 19,1, enquanto os valores de SD do modelo de Freundlich variam de 18,5 até 28,1. A quantidade máxima (Q_{max}) de VC adsorvido foi de 116mg g⁻¹ a 303K. Este valor significa que SiNb é um adsorvente promissor para a remoção de VC em soluções aquosas. Este valor de Q_{max} considera o adsorvente como bom se comparado com outros adsorventes reportados na literatura. [24, 108-120] A lista de adsorventes já vistos na literatura [24, 108-120] para a remoção

do corante VC de soluções aquosas está apresentada na Tabela 5. Entre um conjunto de 19 adsorventes, SiNb apresenta a maior capacidade entre os 15 adsorventes de sorção que estão listados na Tabela 5.

Tabela 5. Comparação de diferentes adsorventes para adsorção do corante VC.

Adsorvente	$Q_{\text{máx}}$ (mg g ⁻¹)	Referência
Semente de mamão papaya formosa em pó	85,99	[24]
Semente de abacate em pó	95,98	[108]
Casca de romã em pó	50,21	[109]
Composição mineral e carbono ativado	133,33	[110]
Nanopartículas magnéticas (MNPs) modificadas com dodecil sulfato de sódio (DSS)	166,67	[111]
Nanopartículas de Ferrita de cobalto modificadas com dodecil sulfato de sódio (DSS)	105	[112]
Ácido tratado com montmorillonite	370,4–400,0	[113]
Fibra de Carbono Juta	27,99	[114]
Carbono ativado com casca de arroz	11,18	[115]
Carbono ativado com casca de arroz	3,77	[115]
Casca de ovo	70,03	[116]
Casca de arroz modificada com NaOH	44,88	[117]
Fibra de coco	65,53	[118]
Serragem	37,83	[118]
Fibra de cana-de-açúcar	10,44	[118]
Coníferas de casca de pinus em pó	32,78	[119]
Cascas da fruta Cucumis sativa	34,24	[120]
Sol-gel SiO ₂ /Nb ₂ O ₅ (SiNb)	116	Este trabalho

4.6 ESTUDOS TERMODINÂMICOS E MECANISMOS DE ADSORÇÃO

Os estudos termodinâmicos avaliam o processo de adsorção com variação de temperatura. A variação da energia livre de Gibbs (ΔG , kJmol^{-1}) é um critério fundamental para determinar a espontaneidade do sistema, a medida da variação de entalpia (ΔH) do processo, e para saber se o processo de adsorção é endotérmico ou exotérmico durante a variação de entropia (ΔS), ou seja, o quanto o estado de organização aumenta ou diminui com a adsorção. Geralmente, ΔH° para a fisissorção é menor que para a quimissorção. Os valores de ΔH° de fisissorção são abaixo de 20kJ mol^{-1} ; a atração eletrostática apresenta valores de ΔH° que variam de 20 a 80kJ mol^{-1} , e valores acima de 80kJ mol^{-1} descreve a quimissorção. [121] Estes parâmetros termodinâmicos são determinados pelas equações (20) e (21):

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (20)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K) \quad (21)$$

A combinação das equações (20) e (21) produzem a Equação (22):

$$\ln(K) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} \quad (22)$$

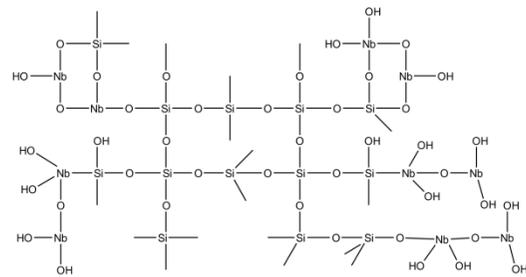
Nas Equações (11) até (13), R é a constante universal dos gases ($8,314\text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$), T é a temperatura absoluta em Kelvin, enquanto k representa a constante de isoterma de adsorção que se ajusta aos dados (k_g é a constante de equilíbrio de Liu, que deve ter suas unidades modificadas para o SI utilizando a massa molar do corante VC) obtidos através de estudos de isotermas. [93] A entalpia (ΔH°) e entropia (ΔS°) foram avaliados a partir da reta que intercepta o gráfico de $\ln(K)$ vs $1/T$. [32] A Tabela 6 contém os dados termodinâmicos.

Tabela 6. Parâmetros Termodinâmicos da adsorção do corante VC com SiNb. Condições: massa de adsorvente, 30.0 mg; pH 7.0; tempo de contato, 180 min. Todos os valores são expressos com três algarismos significativos.

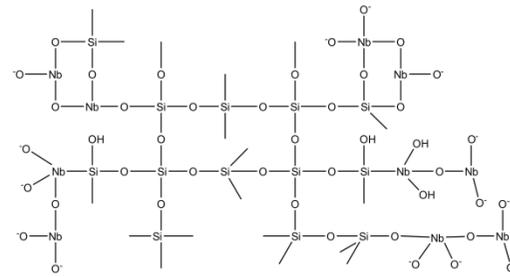
	Temperatura (K)					
	298	303	308	313	318	323
k_g (L mol ⁻¹)	9,63×10 ⁴	7,30×10 ⁴	5,55×10 ⁴	4,28×10 ⁴	3,35×10 ⁴	2,61×10 ⁴
ΔG° (kJmol ⁻¹)	-28,4	-28,2	-28,0	-27,8	-27,5	-27,3
ΔH° (kJmol ⁻¹)	-41,7	-	-	-	-	-
ΔS° (JK ⁻¹ mol ⁻¹)	-44,7	-	-	-	-	-
R ²	1,00	-	-	-	-	-

Nesta tabela podemos observar que a altas temperaturas a quantidade de VC removida por unidade de massa do adsorvente SiNb é baixa. O valor de ΔH° é negativo, indica que o processo é exotérmico (-41,7 kJ mol⁻¹). Como a temperatura do sistema de adsorção é aumentada, a solubilidade do corante na fase aquosa é susceptível de aumentar com uma diminuição na concentração de corante na fase sólida, então o processo de dessorção é favorável. [122] A diminuição da entropia no durante a adsorção (-44,7 kJ mol⁻¹) sugere uma redução de aleatoriedade na interface da solução sólida, levando à estabilização do sistema ordenado. Os valores negativos de ΔG indicam que o processo é espontâneo e favorável.

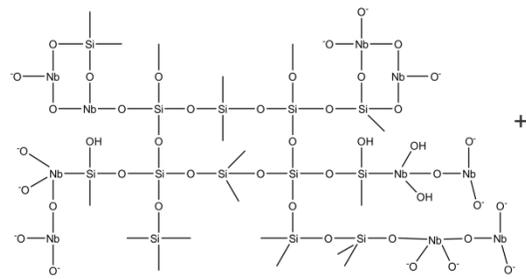
Baseado nos grupos ácidos de SiNb Bronsted-Lowry, pH_{pzc} , estudos de pH, cinética e equilíbrio de adsorção descritos acima, bem como a termodinâmica da adsorção, é possível chegar ao mecanismo de adsorção (ver figura 7). Primeiramente, o adsorvente SiNb é desprotonado em pH 7 (este deve ser um processo rápido). Em seguida, o adsorvente SiNb desprotonado (carga negativa) é atraído eletrostaticamente pela carga positiva do corante VC, sendo esta a etapa determinante. Considerando que processo é exotérmico, e que o corante é disposto na superfície do adsorvente, podemos explicar a diminuição da entropia do sistema (valor negativo de entropia – Tabela 6).



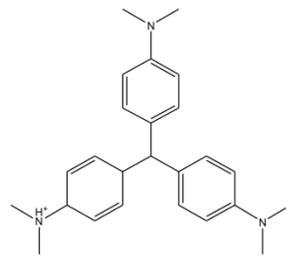
pH 7.0



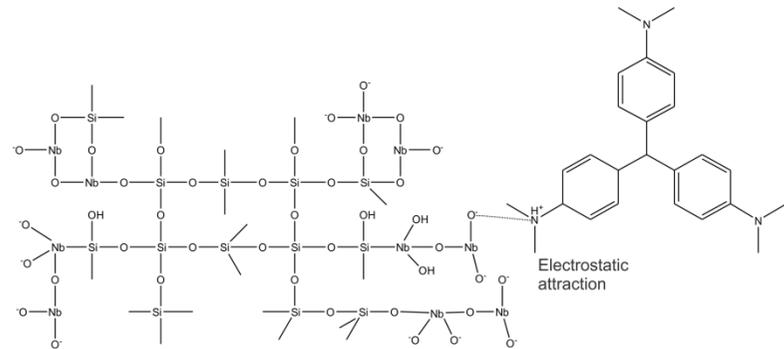
1)



+



pH 7.0



2)

Figura 9 – Mecanismo de adsorção.

4.7 SIMULAÇÃO DE EFLUENTE

Dois efluentes foram simulados a fim de testar a eficiência do adsorvente com efluentes industriais (Tabela 1). Os espectros de efluentes tratados e não tratados são mostrados na Figura 10. Estes espectros foram registrados em um espectrofotômetro UV-Vis de 300 a 800nm. A remoção da mistura de corantes, em termos de porcentagens, foi calculada a partir dos experimentos de simulação usando as áreas sob as bandas de adsorção com o auxílio do Software Origen 2015 [94, 95]. Estas porcentagens são de 91,7% para o Efluente A e de 83,6% para de Efluentes B. Baseado nas literaturas disponíveis sobre o tratamento de simulação de efluentes industriais, pode-se concluir que o adsorvente SiNb obteve um resultado satisfatório para o tratamento de efluentes, e que diminui o corante simulado do montante total de corantes nos efluentes. [94,95]

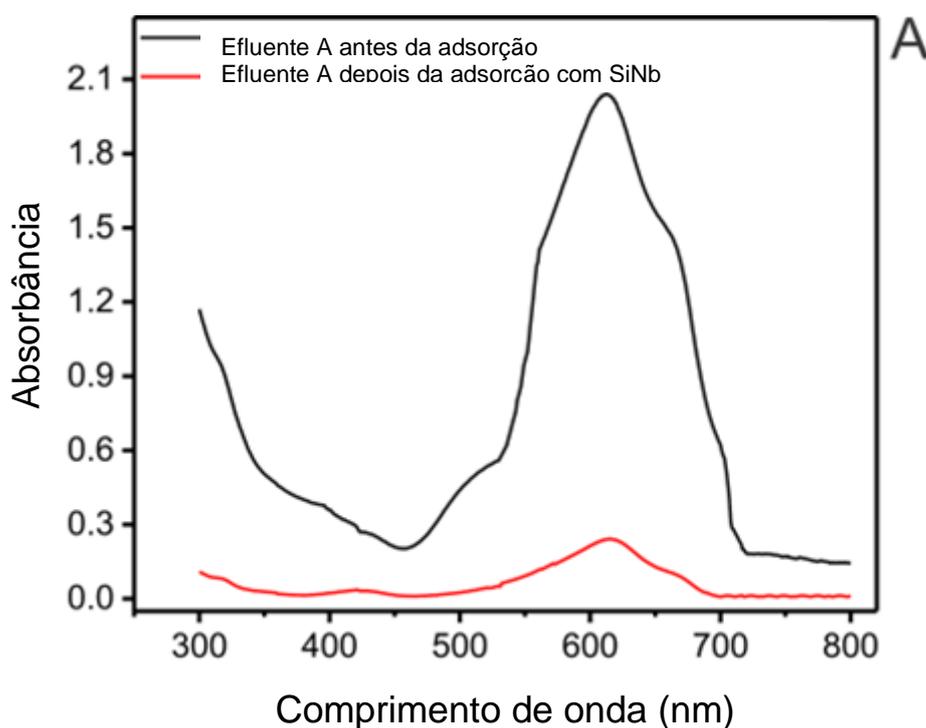


Figura 10 – Espectro UV-Vis de simulação de efluentes com corante antes e depois do tratamento com o adsorvente SiNb. A temperatura foi fixada em 298 K, o tempo de contato foi de 240 min e a massa de adsorvente foi de 30mg. A) Efluente A; B) Efluente B. A composição dos efluentes está descrito na tabela 1.

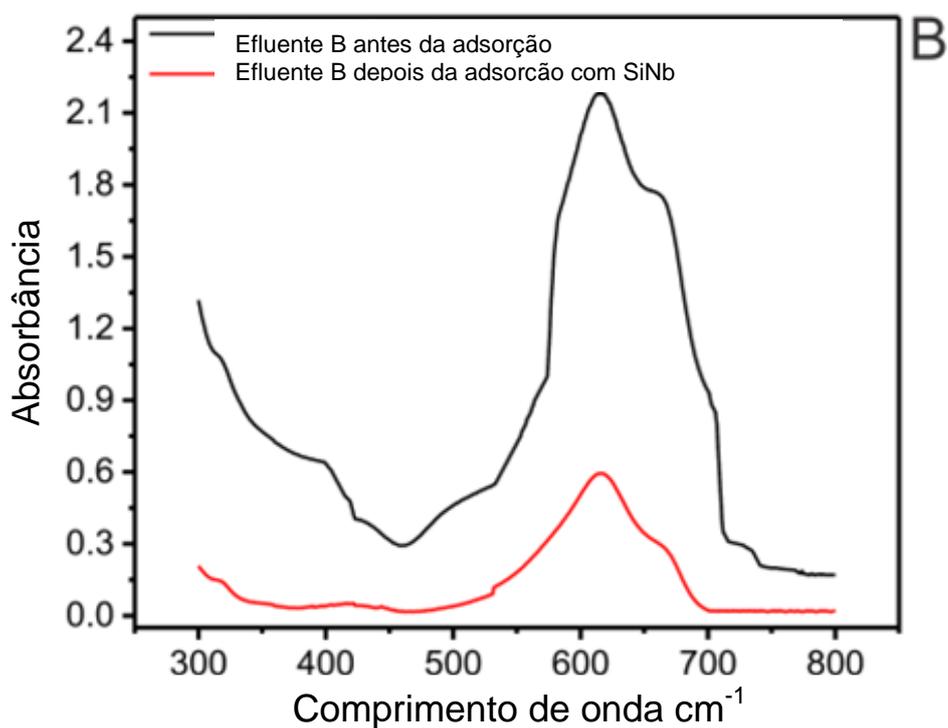


Figura 10 – Espectro UV-Vis de simulação de efluentes com corante antes e depois do tratamento com o adsorvente SiNb. A temperatura foi fixada em 298 K, o tempo de contato foi de 240 min e a massa de adsorvente foi de 30mg. A) Efluente A; B) Efluente B. A composição dos efluentes está descrito na tabela 1.

5 CONCLUSÃO

Em resumo, o material mesoporoso $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ foi preparado com sucesso utilizando o método sol-gel e o material foi empregado como adsorvente para a remoção do corante Violeta Cristal. O adsorvente $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ apresentou elevada área superficial específica ($747\text{m}^2\text{ g}^{-1}$).

Os resultados de pH_{pzc} mostraram que as interações eletrostáticas podem ocorrer com o corante VC na superfície SiNb. As análises de FTIR antes e após a adsorção mostraram que a interação do corante violeta cristal com o material SiNb ocorreu por meio dos grupos Si-S e Si-OH na superfície do adsorvente.

De acordo com o processo de adsorção, o máximo de extração de VC no material SiNb ocorreu em pH neutro (7.0). O modelo de ordem geral de cinética e o modelo de isoterma de Liu foram os parâmetros que melhor descreveram o processo de adsorção. O tempo mínimo de contato para atingir o equilíbrio entre o VC e o SiNb foi de 125 min. A quantidade máxima ($Q_{\text{máx}}$) de corante VC corante adsorvida na temperatura de 303 K foi de 116 mg g^{-1} . O material SiNb apresentou excelente desempenho no tratamento de efluentes de corante simulado. A eficiência do material SiNb foi de 91,7% de adsorção dos efluentes, que continham uma mistura de diversos compostos orgânicos com alta carga orgânica e teor de sal.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Yu MH. *Environmental toxicology: biological and health effects of pollutants*. 2nd ed. Boca Raton: CRC Press; **2005**, p. 86.
- [2] Yang C, Li L, Shi J, Long C, Li A. Advanced treatment of textile dyeing secondary effluent using magnetic anion exchange resin and its effect on organic fouling in subsequent RO membrane. *Journal of Hazardous Materials* **2015**, 284, 50–57.
- [3] Machado FM, Bergmann CP, Lima EC, et al. Adsorption of reactive blue 4 dye from water solutions by carbon nanotubes: experiment and theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*. **2012**, 14, 11139–11153.
- [4] Esteves BM, Rodrigues CSD, Boaventura RAR, Maldonado-Hódar FJ, Madeira LM. Coupling of acrylic dyeing wastewater treatment by heterogeneous fenton oxidation in a continuous stirred tank reactor with biological degradation in a sequential batch reactor. *Journal of Environmental Management*. **2016**, 166, 193–203.
- [5] Jung KW, Ahn KH. Dual purpose recovered coagulant from drinking water treatment residuals for adjustment of initial pH and coagulation aid in electrocoagulation process. *Environmental Technology*. **2016**, 37, 1605–1617.
- [6] Thamaraiselvan C, Noel M. Membrane processes for dye wastewater treatment: recent progress in fouling control. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. **2015**, 45, 1007–1040.
- [7] Ribeiro K, de Andrade TM, Fujiwara ST. Preparation and application of cellulose acetate/Fe films in the degradation of reactive black 5 dye through photofenton reaction. *Environmental Technology*. **2016**, 37, 1664–1675.
- [8] Zhu H-Y, Jiang R, Fu Y-Q, Li R-R, Yao J, Jiang S-T. Novel multifunctional NiFe₂O₄/ZnO hybrids for dye removal by adsorption, photocatalysis and magnetic separation. *Applied Surface Science*. **2016**, 369, 1–10.
- [9] Torrades F, Hortal JAG, García-Montaña J. Mineralization of hetero bi-functional reactive dye in aqueous solution by fenton and photo-fenton reactions. *Environmental Technologic*. **2015**, 36, 2035–2042.

- [10] Abdessamad NEH, Akrouit H, Bousselmi L. Anodic oxidation of textile wastewaters on boron-doped Diamond electrodes. *Environmental Technology*. **2015**, 36, 3201–3209.
- [11] Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review. *Bioresource Technology*. **2006**, 97, 1061–1085.
- [12] Dotto GL, Lima EC, Pinto LAA. Biosorption of food dyes onto *Spirulina platensis* nanoparticles: equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. *Bioresource Technology*. **2012**, 103, 123–130.
- [13] da Silva LG, Ruggiero R, Gontijo PM, et al. Adsorption of brilliant Red 2BE dye from water solutions by a chemically modified sugarcane bagasse lignin. *Chemical Engineering Journal*. **2011**, 168, 620–628.
- [14] Chaudhuri H, Dash S, Ghorai S, Pal S, Sarkar A. SBA-16: application for the removal of neutral, cationic, and anionic dyes from aqueous medium. *J Environmental Chemical Engineering*. **2016**, 4, 157–166.
- [15] Calvete T, Lima EC, Cardoso NF, Dias SLP, Ribeiro ES. Removal of brilliant green dye from aqueous solutions using home made activated carbons. *Clean: Air, Soil, Water*. **2010**, 38, 521–532.
- [16] Calvete T, Lima EC, Cardoso NF, Vaggetti JCP, Dias SLP, Pavan FA. Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive Orange 16 from aqueous solution: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Management*. **2010**, 91, 1695–1706.
- [17] Wawrzkievicz M, Wiśniewska M, Gunko VM, Zarko VI. Adsorptive removal of acid, reactive and direct dyes from aqueous solutions and wastewater using mixed silica–alumina oxide. *Powder Technology*. **2015**, 278, 306–315.
- [18] de Menezes EW, Lima EC, Royer B, et al. Ionic silica based hybrid material containing the pyridinium group used as an adsorbent for textile dye. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2012**, 378, 10–20.
- [19] Lei C, Zhu X, Zhu B, Yu J, Ho W. Hierarchical NiO–SiO₂ composite hollow microspheres with enhanced adsorption affinity towards Congo red in water. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2016**, 466, 238–246.
- [20] Skeika T, Marcovicz C, Nakagaki S, et al. Electrochemical studies of an iron porphyrin immobilized on Nb₂O₅/SiO₂ and its application for simultaneous

determination of dopamine and ascorbic acid using multivariate calibration methodology. *Electroanalysis*. **2007**, 19, 2543–2550.

[21] Mohd Ekhsan J, Lee SL, Nur H. Niobium oxide and phosphoric acid impregnated silica–titania as oxidative-acidic bifunctional catalyst. *Applied Catalysis A: General*. **2014**, 471, 142–148.

[22] Diniz KM, Gorla FA, Ribeiro ES, et al. Preparation of SiO₂/ Nb₂O₅/ZnO mixed oxide by sol–gel method and its application for adsorption studies and on-line preconcentration of cobalt ions from aqueous medium. *Chemical Engineering Journal*. **2014**, 239, 233–241.

[23] Francisco MSP, Cardoso WS, Gushikem Y, Landers R, Kholin YV. Surface modification with phosphoric acid of SiO₂/Nb₂O₅ prepared by the Sol–Gel method: structural–textural and acid sites studies and an ion Exchange model. *Langmuir*. **2004**, 20, 8707–8714.

[24] Pavan FA, Camacho ES, Lima EC, Dotto GL, Branco VTA, Dias SLP. Formosa papaya seed powder (FPSP): preparation, characterization and application as an alternative adsorbent for the removal of crystal violet from aqueous phase. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2014**, 2, 230–238.

[25] Associação Brasileira de Produtos Químicos, disponível em http://www.abiquim.or.br/corantes/cor_historia.asp (acesso em 11/12/2016).

[26] Armin F. Isenmann, *Corantes*, **2014**.

[27] Puzyn, T.; Mostrag-Szlichtyng, A.; *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*. Polônia, **2012**.

[28] Mariana M.; Ricardo J. C.. Estudo da sorção do corante catiônico violeta cristal por espuma de poliuretano em meio aquoso contendo dodecilsulfato de sódio. *Quimica Nova*. **2009**, 32(8), 2039-2045.

[29] Geraldino S. S., Edmar P. M., Hildo A. S. S., Cícero W. B. B. e Aldaléa B. M.. Identificação e Quantificação do Cristal Violeta em Aguardentes de Mandioca (Tiquira). *Quimica Nova*. **2005**, 28(4), 583-586.

[30] Pratt, M.; Taraska, V.; Disperse blue dyes 106 and 124 are common causes of textile dermatitis and should serve as screening allergens for this condition. *American Journal Contact Dermatitis*. **2000**, 11(1), 30-41.

[31] Prola, LDT.; Acayanka, E., Lima, EC; Bestetti, C.; Santos, WO Pavan, F A.; Dias, SLP.; Tarley, CRT.; Application of aqai stalks as biosorbent for the

removal of Evans Blue and Vilmafix Red RR-2B dyes from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*. **2013**, 51, 4582-4592.

[32] Cardoso, NF.; Lima, EC.; Royer, B.; Bach, MV.; Dotto, GL.; Pinto, LAA.; Calvete, T.; Comparison of *Spirulina platensis* microalgae and commercial activated carbon as adsorbents for the removal of Reactive Red 120 dye from aqueous effluents. *Journal of Hazardous Materials*. **2012**, 146, 241– 242.

[33] Royer, B.; Cardoso, NF.; Lima, EC.; Macedo, TR.; Airoidi, C.; A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal. *Journal of Hazardous Materials*. **2010**, 181(3), 366-374.

[34] Holkar, CR.; Jadhav, AJ.; Pinjari, DV.; Mahamuni, NM.; Pandit, AB.; A critical review on textile wastewater treatments: Possible Approaches. *Journal Environmental Management*. **2016**, 182, 351-366.

[35] Joo, SH.; Tansel, B.; Novel technologies for reverse osmosis concentrate treatment: A review. *Journal Environmental Management*. **2015**, 150, 322-335.

[36] Gupta, VK.; Ali, I. *Environmental Water Advances in Treatment, Remediation and Recycling*; Elsevier: Oxford, **2013**.

[37] Gupta, VK.; Suhas; Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal Environmental Management*. **2009**, 90(8), 2313-2342.

[38] Mezohegyi, G.; van der Zee, FP.; Font, J.; Fortuny, A.; Fabregat, A.; Towards advanced aqueous dye removal processes: A short review on the versatile role of activated carbon. *Journal Environmental Management*. **2012**, 102, 148-164.

[39] Ganiyu, SO.; van Hullebusch, ED.; Cretin, M.; Esposito, G.; Oturan, MA.; Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. *Separation and Purification Technology*. **2015**, 156, 891-914.

[40] Nguyen, TA.; Juang, RS.; Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review. *Chemical Engineering Journal*. **2013**, 219, 109-117.

[41] Han, G.; Liang, CZ.; Chung, TS.; Martin Weber, M.; Staudt, C.; Maletzko, C. Combination of forward osmosis (FO) process with coagulation/flocculation (CF) for potential treatment of textile wastewater. *Water Research*. **2016**, 91,361-370.

[42] Sharma, SK.; Sanghi, R.; *Advances in water treatment and pollution prevention*; Springer: Nova Iorque, **2012**.

- [43] Wu, C.; Wang, L.; Hu, B.; Ye, J.; Influential factors of formation kinetics of flocs produced by water treatment coagulants. *Journal Environmental Science*. **2013**, 25(5), 1015-1022.
- [44] Lau, YY.; Wong, YS.; Teng, TT.; Morad, N.; Rafatullah, M.; Ong, SA. Coagulation-flocculation of azo dye Acid Orange 7 with green refined laterite soil. *Chemical Engineering Journal*. **2014**, 246, 383-390.
- [45] Helmer, R.; Hespanhol, I.; *Water Pollution Control - A Guide to the Use of Water Quality Management Principles*; WHO/UNEP: Londres, **1997**.
- [46] Singh, RL.; Singh, PK.; Singh, RP.; Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes: A review. *International Biodeterioration & Biodegradation*. **2015**, 104, 21-31.
- [47] Wols, BA.; Hofman-Caris, CHM. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water Research*. **2012**, 46, 2815-2827.
- [48] Ribeiro, AR.; Nunes, OC.; Pereira, MFR.; Silva, AMT. An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive. *Environment International*. **2015**, 75, 33-51.
- [49] Litter, MI.; Quici, N.; Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. *Recent Patents on Engineering*. **2010**, 4, 217-241.
- [50] Kalra, SS.; Mohan, S.; Sinha A.; Singh, G.; Advanced Oxidation Processes for Treatment of Textile and Dye Wastewater: A Review. *Artigo em 2011 2nd International Conference on Environmental Science and Development Singapura, Malásia*, **2011**.
- [51] Buthiyappan, A.; Aziz, ARA.; Daud, WMAW. Degradation performance and cost implication of UV-integrated advanced oxidation processes for wastewater treatments. *Reviews in Chemical Engineering*. **2015**, 31, 263-302.
- [52] Stasiulaitiene, I.; Martuzevicius, D.; Abromaitis, V.; Tichonovas, M.; Baltrusaitis, J.; Brandenburg, R.; Pawelec, A.; Schwock, A.; Comparative life cycle assessment of plasma-based and traditional exhaust gas treatment Technologies. *Journal of Cleaner Production*. **2016**, 112, 1804-1812.

- [53] Al-Kdas, D.; Idris, A.; Saed, K.; Guan, CT.; Treatment of Textile Wastewater by Advanced Oxidation Process – A Review. *Global Nest: the International Journal*. **2004**, 6(3), 222-230.
- [54] Parsa, JB.; Negahdar, SH.; Treatment of wastewater containing Acid Blue 92 dye by advanced ozone-based oxidation methods. *Separation and Purification Technology*. **2012**, 98, 315-320.
- [55] Chowdhury, P.; Viraraghavan, T.; Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes – A review. *Science of The Total Environment*. **2009**, 407, 2474-2492.
- [56] Sharma, S.; Jimit Buddhdev, J.; Manish Patel, M. Jayesh P Ruparelia; Studies on Degradation of Reactive Red 135 Dye in Wastewater using Ozone. *Procedia Engineering*. **2013**, 51, 451-455.
- [57] Ghahfarokhi, ZS.; Ejhieh, AN.; As-synthesized ZSM-5 zeolite as a suitable support for increasing the photoactivity of semiconductors in a typical photodegradation process. *Materials Science in Semiconductor Processing*. **2015**, 39, 265-275.
- [58] Jean-Marie Herrmann, JM.; Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*. **1999**, 53, 115-129.
- [59] Saravanan, R.; Khan, MM.; Gupta, VK.; Mosquera, E.; Gracia, F.; Narayanan, V.; Stephen, A.; ZnO/Ag/CdO nanocomposite for visible light-induced photocatalytic degradation of industrial textile effluents. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2015**, 452, 126-133.
- [60] Nagarjuna, R.; Roy, S.; Ganesan, R.; Polymerizable sol-gel precursor mediated synthesis of TiO₂ supported zeolite-4A and its photodegradation of methylene blue. *Microporous and Mesoporous Materials*. **2015**, 211, 1-8.
- [61] Malato, S.; Fernández-Ibáñez, P.; MI Maldonado, MI.; Blanco, J.; Gernjak, W.; Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*. **2009**, 147, 1-59.
- [62] Arjunan Babuponnusami, A.; Muthukumar, K.; A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2014**, 2(1), 557-572.

- [63] Nidheesh, PV.; Gandhimathi, V.; Ramesh, S. T.; Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review. *Environmental Science and Pollution Research*. **2013**, 20(4), 2099-2132.
- [64] Su, CXH.; Low, LW.; Teng, TT.; Wong, YS.; Combination and hybridisation of treatments in dye wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2016**, 4(3), 3618-3631.
- [65] Lahkimi, A.; Oturan, MA.; Nihal Oturan, N.; Chaouch, M.; Removal of textile dyes from water by the electro-Fenton process. *Environmental Chemistry Letters*. **2007**, 5(1), 35-39.
- [66] Wang, N.; Zheng, T.; Zhang, G.; Wang, P.; A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2016**, 4(1), 762-787.
- [67] Soon, A. N.; Hameed, B. H.; Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process. *Desalination*. **2011**, 269(1-3), 1-16.
- [68] Fomina, M.; Michael, G.; Gadd Biosorption: current perspectives on concept, definition and application. *Bioresource Technology*. **2014**, 160, 3-14.
- [69] Safa, Y.; Bhatti, H. N.; Factors Affecting Biosorption of Direct Dyes from Aqueous Solution. *Asian Journal of Chemistry*. **2010**, 22(9), 6625-6639.
- [70] Ribas, MC.; Adebayo, MA.; Prola, LDT.; Lima, EC; Cataluña, R.; Feris, LA; Puchana-Rosero, MJ.; Machado, FM.; Pavan, FA.; Calvete, T.; Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. **2014**, 248, 315-326.
- [71] Heller, R.; Zoback, M.; Adsorption of methane and carbon dioxide on gas shale and pure mineral samples. *Journal of Unconventional Oil and Gas Resources*. **2014**, 8, 14-24.
- [72] Ruthven, DM., *Principles of adsorption and adsorption process*, John Wiley e Sons: Nova Iorque, **1984**.
- [73] Lima, EC.; Adebayo, MA.; Machado, FM. *Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption in Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*, Bergmann CP, Machado FM; Springer: Brasil, **2015**, p.33.

- [74] Yagub, MT.; Sen, TK.; Afroze, S.; Ang, HM.; Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*. **2014**, 209, 172-184.
- [75] Farias, RF de; Airoidi, C.; Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. *Química Nova*. **2004**, 27(1), 84-88.
- [76] Armistead, CG.; Tyler, AJ.; Hambleton, FH.; Mitchell, SA.; Hockey, JA; Surface hydroxylation of sílica. *Journal of Physical Chemistry*. **1969**, 73(11), 3947-3953.
- [77] Gushikem, Y.; Moreira, JC.; Adsorption of MX_2 (M = Mn, Ni, Cu, Zn, and Cd; X = Cl, Br, and I) and FeCl_3 by modified silica surface with imidazolylpropyl group. *Journal of Colloid and Interface Science*. **1984**, 107(1), 70-74.
- [78] Yamamoto, Y.; Prado, CMC. ; Sacco, HC.; Ciuffi, KJ.; Assis, MD.; Maestrin, APJ.; Melo, AJB.; Baffa, O.; Nascimento, OR.; Study of the catalytical intermediates of metalloporphyrins supported on imidazole propyl gel. *Journal of Molecular Catalysis*. **1997**, 117, 259-271.
- [79] Kichelbick, G.; The search of a homogeneously dispersed material—the art of handling the organic polymer/metal oxide interface. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. **2008**, 46(3), 281-290.
- [80] Green, WH.; Le, KP.; Grey, J; Au, TT; Sailor, MJ; Carlos, LD; Sá Ferreira, RA; Zéa Bermudez, V; Ribeiro, SJL.; Full-color phosphors from amine-functionalized crosslinked hybrids lacking metal activator ions. *Advanced Functional Materials*. **2001**, 11(2), 111-115.
- [81] Deichateau, R.; Incompletely Condensed Silsesquioxanes: Versatile Tools in Developing Silica-Supported Olefin Polymerization Catalysts. *Chemical Reviews*. **2002**, 102(10), 3525-3542.
- [82] Burleigh, MC; Dai, S; Hagaman, EW; Lin, JS; Imprinted polysilsesquioxanes for the enhanced recognition of metal ions. *Chemistry of Materials*. **2001**, 13, 2537-2546.
- [83] Brinker, CJ; Scherer, GW; Sol-gel Science: *The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press: San Diego, **1990**.
- [84] Edilson V. Benvenutti, Celso C. Moro, Tania MHC. Silica based hybrid materials obtained by the sol-gel method. *Química Nova*. **2009**, 7, 1926-1933.

- [85] Collinson, MM.; Sol-gel strategics for the preparation of selective materials for chemical analysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. **1999**, 29, 289-311.
- [86] Gregg SJ, Sing KSW. *Adsorption, surface area and porosity*. Academic: London, **1982**.
- [87] Pavan FA, Gobbi SA, Costa TMH, Benvenuti EV. FTIR thermal analysis on anilinepropylsilica xerogel. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **2002**, 68, 199–206.
- [88] Prola LDT, Acayanka E, Lima EC, et al. Comparison of Jatropha curcas shells in natural form and treated by non-thermal plasma as biosorbents for removal of reactive Red 120 textile dye from aqueous solution. *Industrial Crops and Products*. **2013**, 46, 328–340.
- [89] Lima EC, Barbosa RV, Brasil JL, Santos AHDP. Evaluation of different permanent modifiers for the determination of arsenic, cadmium and lead in environmental samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **2002**, 17, 1523–1529.
- [90] Lima EC, Barbosa Jr F, Krug FJ, Guaita U. Tungsten-Rhodium permanent chemical modifier for lead determination in digests of biological materials and sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **1999**, 14, 1601–1605.
- [91] Lima EC, Krug FJ, Nóbrega JA, et al. Determination of ytterbium in animal faeces by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*. **1998**, 47, 613–623.
- [92] Lima EC, Fenga PG, Romero JR, De Giovanni WF. Electrochemical behaviour of $[\text{Ru}(4,4'\text{-Me}_2\text{bpy})_2(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ in homogeneous solution and incorporated into carbon paste electrodes. application to oxidation of benzylic compounds. *Polyhedron*. **1998**, 17, 313–318.
- [93] Lima EC, Adebayo MA, Machado FM. *Kinetic and equilibrium models of adsorption*. In: Bergmann CP, Machado FM, editors. Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications. Springer, Brazil, **2015**. p. 33–69.
- [94] Alencar WS, Lima EC, Royer B, et al. Application of aqai stalks as biosorbents for the removal of the dye procion blue MX-R from aqueous solution. *Separation Science and Technology*. **2012**, 47, 513–526.

- [95] Ribas MC, Adebayo MA, Prola LDT, et al. Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. **2014**, 248, 315–326.
- [96] Balbuenat PB, Gubbins KE. Theoretical interpretation of adsorption behavior of simple fluids in slit pores. *Langmuir*. **1993**, 9, 1801–1814.
- [97] Costa TMH, Gallas MR, Benvenuti EV, da Jornada JAH. Infrared and thermogravimetric study of high pressure consolidation in alkoxide silica gel powders. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **1997**, 220, 195–201.
- [98] Fidalgo A, Ilharco LM. The defect structure of sol–gel-derived silica/polytetrahydrofuran hybrid films by FTIR. *Journal of Non-Crystalline Solids*. **2001**, 283, 144–154.
- [99] Anilkumar M, Hoelderich WF. New non-zeolitic Nb-based catalysts for the gas-phase beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to caprolactam. *Journal of Catalysis*. **2012**, 293, 76–84.
- [100] Braga VS, Dias JA, Dias SCL, de Macedo JL. Catalyst materials based on Nb₂O₅ supported on SiO₂–Al₂O₃: preparation and structural characterization. *Chemistry of Materials*. **2005**, 17, 690–695.
- [101] Francisco MSP, Gushikem Y. Synthesis and characterization of SiO₂–Nb₂O₅ systems prepared by the sol–gel method: structural stability studies. *Journal of Materials Chemistry*. **2002**, 12, 2552–2558.
- [102] Parry EP. An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. characterization of surface acidity. *Journal of Catalysis*. **1963**, 2, 371–379.
- [103] Davanzo CU, Gushikem Y, de Castro SC, Benvenuti EV, Vasquez A. FeSBo₄ phase formed at the surface of antimony(V) oxide grafted on silica gel. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. **1996**, 92, 1569–1572.
- [104] Morterra C, Cerrato G. On the use of pyridine adsorption as an analytical tool in surface chemistry. *Langmuir*. **1990**, 6, 1810–1812.
- [105] Benvenuti EV, Gushikem Y, Davanzo CU, de Castro SC, Torriani IL. Antimony(V) oxide grafted onto a silica gel surface: acidic properties and thermal stability. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. **1992**, 88, 3193–3196.

- [106] Mezohegyi G, van der Zee FP, Font J, Fortuny A, Fabregat A. Towards advanced aqueous dye removal processes: a short review on the versatile role of activated carbon. *Journal Environmental Management*. **2012**, 102, 148–164.
- [107] Francisco MSP, Landers R, Gushikem Y. Local order structure and surface acidity properties of a Nb₂O₅/SiO₂ mixed oxide prepared by the sol–gel processing method. *Journal of Solid State Chemistry*. **2004**, 177, 2432–2439.
- [108] Bazzo A, Adebayo MA, Dias SLP, et al. Avocado seed powder: characterization and its application for Crystal violet dye removal from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*. **2016**, 57(34), 15873–15888.
- [109] Silveira MB, Pavan FA, Gelos NF, Lima EC, Dias SLP. Punica granatum shell preparation, characterization, and use for crystal violet removal from aqueous solution. *Clean-Soil Air Water*. **2014**, 42, 939–946.
- [110] Azad FN, Ghaedi M, Dashtian K, Hajati S, Pezeshkpour V. Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of activated carbon – HKUST-1-MOF hybrid for efficient simultaneous ultrasound-assisted removal of ternary organic dyes and antibacterial investigation: taguchi optimization. *Ultrasonics Sonochemistry*. **2016**, 31, 383–393.
- [111] Muthukumaran C, Sivakumar VM, Thirumarimurugan M. Adsorption isotherms and kinetic studies of crystal violet dye removal from aqueous solution using surfactante modified magnetic nanoadsorbent. *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineer*. **2016**, 63, 354–362.
- [112] Singh M, Dosanjh HS, Singh H. Surface modified spinel cobalt ferrite nanoparticles for cationic dye removal: kinetics and thermodynamics studies. *Journal of Water Process Engineering*. **2016**, 11, 152–161.
- [113] Sarma GK, Sen Gupta S, Bhattacharyya KG. Adsorption of crystal violet on raw and acid-treated montmorillonite, K10, in aqueous suspension. *Journal Environmental Management*. **2016**, 171, 1–10.
- [114] Porkodi K, Vasanth Kumar K. Equilibrium, kinetics and mechanism modeling and simulation of basic and acid dyes sorption onto jute fiber carbon: eosin yellow, malachite green and crystal violet single componente systems. *Journal Hazardous Materials*. **2007**, 143, 311–327.
- [115] Mohanty K, Naidu JT, Meikap BC, Biswas MN. Removal of crystal violet from wastewater by activated carbons prepared from rice husk. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2006**, 45, 5165–5171.

- [116] Chowdhury S, Chakraborty S, Saha PD. Removal of Crystal violet from aqueous solution by adsorption onto eggshells: equilibrium, kinetics, thermodynamics and artificial neural network modeling. *Waste and Biomass Valorization*. **2013**, 4, 655–664.
- [117] Chakraborty S, Chowdhury S, Das Saha P. Adsorption of crystal violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. *Carbohydrate Polymers*. **2011**, 86, 1533–1541.
- [118] Parab H, Sudersanan M, Shenoy N, Pathare T, Vaze B. Use of agro-industrial wastes for removal of basic dyes from aqueous solutions. *Clean-Soil Air Water*. **2009**, 37, 963–969.
- [119] Ahmad R. Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). *Journal Hazardous Materials*. **2009**, 171, 767–773.
- [120] Smitha T, Thirumalisamy S, Manonmani S. Equilibrium and kinetics study of adsorption of crystal violet onto the peel of Cucumis sativa fruit from aqueous solution. *European Journal of Chemistry*. **2012**, 9, 1091–1101.
- [121] Zarrouk A, Hammouti B, Zarrok H, et al. Temperature effect, activation energies and thermodynamic adsorption studies of L-cysteine methyl ester hydrochloride as copper corrosion inhibitor in nitric acid 2M. *International Journal of Electrochemical Science*. **2011**, 6, 6261–6274.
- [122] Ahmed MJ. Application of agricultural based activated carbons by microwave and conventional activations for basic dye adsorption: review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2016**, 4, 89–99.