



Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul

Escola De Engenharia

Departamento De Engenharia Química

Trabalho De Diplomação Em Engenharia
Química



Adsorção de corantes Rodamina B e Safranina por sílica híbrida

Autor: Luíza Zimmer Morosino

Orientador: Prof^a. Dr^a. Mariliz Gutteres Soares

Coorientador: MSc. Jaqueline Benvenuti

Porto Alegre, janeiro de 2018

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
RESUMO	6
LISTA DE FIGURAS	7
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	10
1 INTRODUÇÃO	12
2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Corantes nos efluentes	14
2.2 Tratamento de efluentes	15
2.3 Sorção	16
2.3.1 Materiais adsorventes.....	16
2.3.2 Parâmetros do processo de adsorção	17
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
3.1 Material adsorvente.....	22
3.2 Corantes	22
3.3 Equipamentos	23
3.4 Materiais	23
3.5 Ensaio de adsorção.....	24
3.5.1 Análise da influência da dosagem de adsorvente	24
3.5.2 Análise da influência do pH	25
3.5.3 Curvas de calibração das soluções de Rodamina B e de Safranina no pH ótimo	25
3.5.4 Análise da influência do tempo	26
3.5.5 Análise da influência da concentração de soluto	27
3.6 Determinação das concentrações finais de corante	27

3.7	Validação estatística dos parâmetros de isoterma e cinética	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	29
4.1	Determinação da dosagem ótima de adsorvente	29
4.2	Determinação do pH ótimo de adsorção	30
4.3	Estudo da cinética de adsorção	31
4.4	Estudo das isotermas de adsorção	34
5	CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	38
6	REFERÊNCIAS	39
	Apêndice A	44
	Apêndice B	49

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pelo amor incondicional e pelo apoio em todas as minhas decisões.

Às minhas orientadoras Jaqueline e Mariliz, pela ajuda e paciência em todas as etapas do trabalho.

Ao LACOURO pela estrutura disponibilizada para realização do trabalho.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS pelo permanente compromisso com a excelência na formação de seus alunos.

A todos os meus amigos que estavam do meu lado nas horas boas e ruins.

RESUMO

Corantes sintéticos são amplamente utilizados em diferentes setores da indústria. Porém, eles podem causar sérios danos ambientais se descartados diretamente em corpos d'água. Deste modo, existe a crescente necessidade do estudo de novos compostos adsorventes para remoção de corantes presentes em efluentes industriais. Para esse estudo, foi analisada a remoção dos corantes catiônicos Rodamina B (RB) e Safranina (SA) de solução aquosa a partir de adsorção por sílica híbrida. O material adsorvente utilizado foi uma sílica híbrida produzida pelo método sol-gel com área superficial de $450 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e carga da superfície aniônica. A quantidade de adsorvente necessária foi de $5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. O pH ótimo inicial para a remoção de RB foi o pH 6,3 e para a SA foi o de 10,0. A percentagem de remoção da solução de RB no pH de 6 na dosagem de $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de adsorvente foi 67 %. A percentagem de remoção da solução de SA no pH 10 na dosagem de $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de adsorvente foi 94 %. No estudo da cinética de adsorção, a capacidade de adsorção máxima da solução de RB com concentração de $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ foi de $47,5 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Já para a análise com SA, a capacidade de adsorção máxima para a solução de $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ foi $48,6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. As soluções de RB atingiram a capacidade de adsorção de equilíbrio em 120 minutos, enquanto que as soluções com SA apresentaram capacidade de adsorção no equilíbrio a partir de 60 minutos. A isoterma de RB a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentou capacidade de adsorção máxima de $230,0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. O estudo isoterma da SA a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ obteve capacidade de adsorção máxima no valor de $67,0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$. Dessa maneira, pode-se afirmar que, a partir dos parâmetros estudados, a sílica híbrida apresentou boa capacidade de adsorção dos corantes Rodamina B e Safranina.

Palavras-chave: adsorção, Rodamina B, Safranina, sílica híbrida.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Relação entre capacidade de adsorção (q_e) e a porcentagem de remoção de corante versus a concentração inicial. Fonte: Adaptado de (GOPINATHAN; BHOWAL; GARLAPATI, 2017).	20
Figura 2 - Estrutura molecular da Rodamina B.	23
Figura 3 - Estrutura molecular da Safranina	23
Figura 4 - Curva de calibração da RB em pH 6,3 e da SA em pH 10,0.	26
Figura 5 - Percentual de Remoção de RB e SA em função da concentração de sílica híbrida.	29
Figura 6 - Percentual de Remoção de RB e SA em função do pH para 1 g.L^{-1} de adsorvente.	30
Figura 7 - Determinação do tempo ótimo de adsorção da RB a 150 e 300 mg.L^{-1}	32
Figura 8 - Determinação do tempo ótimo de adsorção da SA a 150 e 300 mg.L^{-1}	33
Figura 9 - Capacidade de adsorção versus a concentração de equilíbrio da RB a 30 e $45 \text{ }^\circ\text{C}$	35
Figura 10 - Capacidade de adsorção versus a concentração de equilíbrio da SA a 30 e $45 \text{ }^\circ\text{C}$	36
Figura A.1 - Cinética da solução RB 150 mg.L^{-1} comparada aos modelos cinéticos de pseudo-primeira, pseudo-segunda e ordem geral.	45
Figura A.2 - Cinética da solução RB 300 mg.L^{-1} comparada aos modelos cinéticos de pseudo-primeira, pseudo-segunda e ordem geral.	46
Figura A.3 - Cinética da solução SA 150 mg.L^{-1} comparada aos modelos cinéticos de pseudo-primeira, pseudo-segunda e ordem geral.	47
Figura A.4 - Cinética da solução SA 300 mg.L^{-1} comparada aos modelos cinéticos de pseudo-primeira, pseudo-segunda e ordem geral.	47

Figura B.1 - Resultados da isoterma da solução de RB a 30 °C comparada aos modelos de Langmuir, Freundlich e Liu.....	50
Figura B.2 - Resultados da isoterma da solução de RB a 45 °C comparada aos modelos de Langmuir, Freundlich e Liu.....	51
Figura B.3 - Resultados da isoterma da solução de SA a 30 °C comparada aos modelos de Langmuir, Freundlich e Liu.....	51
Figura B.4 - Resultados da isoterma da solução de SA a 45 °C comparada aos modelos de Langmuir, Freundlich e Liu.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados dos modelos cinéticos.	34
Tabela 2 – Resultados dos modelos de isoterma estudados.	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ETE	Estação de tratamento de efluentes
LACOURO	Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente
RB	Rodamina B
UV-Vis	Espectroscopia molecular no ultravioleta-visível
SA	Safranina

1 INTRODUÇÃO

Corantes são utilizados em diferentes tipos de indústria, como nos setores têxtil, coureiro, papelero, plástico, alimentício, de borracha e de cosméticos. Em geral, esses compostos são estáveis, resistentes à luz e ao calor. Além disso, a grande maioria desses componentes possui característica não biodegradável (WANG et al., 2006).

O descarte de efluente industrial contendo corantes não naturais pode ser danosa não apenas para a vida aquática, mas pode também, em alguns casos, ser mutagênica (ALHAMEDI; RAUF; ASHRAF, 2009). Os corantes possuem a capacidade de colorir corpos d'água e têm o efeito de bloquear a entrada de luz solar (ANIRUDHAN; RAMACHANDRAN, 2015). Esse fenômeno resulta no impedimento da realização da fotossíntese, o que pode afetar a vida de todos os seres vivos presentes nesse ecossistema.

São utilizadas diferentes técnicas para remoção de corantes de efluentes líquidos industriais, as quais incluem adsorção, coagulação/floculação, oxidação catalítica e separação por membrana (GOLOB; VINDER; SIMONIČ, 2005; KIM et al., 2004; NATARAJAN et al., 2011). Entre os diferentes métodos citados, a adsorção é um mecanismo típico pelo qual se pode remover substâncias solúveis como corantes e metais tóxicos de efluentes industriais (PICCIN et al., 2016). Além disso, a adsorção é considerada um método eficiente, de alto custo-benefício, fácil operação e baixo custo para a remoção de corantes e outras impurezas orgânicas ou inorgânicas de soluções aquosas (PICCIN et al., 2013). Os corantes Rodamina B e Safranina são de alta versatilidade e, por isso, utilizados em diferentes setores da indústria.

Desta maneira, o objetivo desse trabalho é estudar o fenômeno da adsorção de dois corantes catiônicos, Rodamina B e Safranina, exemplos de corantes largamente utilizados em diferentes setores da indústria. O material adsorvente utilizado foi uma sílica híbrida, sintetizada pelo método sol-gel onde o precursor da sílica passa por reações de hidrólise e de condensação para a formação de uma rede tridimensional (BRINKER, 1990). Foram realizados ensaios para teste

de dosagem de adsorvente e pH ótimos, assim como de tempo e concentração de equilíbrio, a fim de se encontrar as condições ótimas para adsorção.

2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esse capítulo tem como objetivo a contextualização do tema abordado, o qual envolve adsorção e remoção dos corantes sintéticos Rodamina B e Safranina em solução aquosa por uma sílica híbrida adsorvente, de acordo com a literatura.

2.1 Corantes nos efluentes

A presença de corantes em corpos d'água causa mudança de cor dos mesmos e afeta a diversidade aquática ao bloquear a luz do sol (ANIRUDHAN; RAMACHANDRAN, 2015). Além disso, a liberação desses compostos no meio ambiente pode também ser mutagênica para humanos (SHEYDAEI; KHATAEE, 2015). Rodamina B e Safranina são corantes amplamente utilizados na indústria.

A Rodamina B é um corante sintético catiônico e hidrofílico, o qual tem sido largamente utilizado nos setores de tecido, couro, papel e impressão. Esse corante possui uma propriedade fluorescente e por isso é também utilizado como sonda molecular (GONG et al., 2016) e sensor eletroquímico de luminescência (LI et al., 2012). Além disso, a RB é utilizada como marcador patológico em testes de laboratório (CHENG; TSAI, 2016) e como localizador fluorescente em corpos hídricos (RICHARDSON; WILLSON; RUSCH, 2004). A alta efetividade e baixo custo desse corante também contribuem para a ampla utilização da RB.

Recentemente comprovou-se a partir de experimentos a toxicidade e a propriedade cancerígena da RB para humanos e animais (JAIN et al., 2007). Desta maneira, antes que o efluente industrial contendo RB seja liberado para o meio ambiente, ele deve passar por um tratamento que remova esse corante da sua composição.

Há estudos da remoção da RB a partir de perlita (VIJAYAKUMAR; TAMILARASAN; DHARMENDIRAKUMAR, 2012), nano compostos (MADY et al., 2017), pó de ramos de juta (PANDA; DAS; GUHA, 2009), pó de café (SHEN; GONDAL, 2017), óxidos de grafeno (CHENG; LI; LIU, 2017a), entre outros.

A Safranina (SA) é um corante catiônico solúvel em água que é utilizado na forma de um pó vermelho amarronzado. A SA foi um dos primeiros corantes

sintetizados a ser utilizado pelo homem e continua sendo amplamente requerido; esse composto é utilizado como corante de alimentos, algodão, lã, seda, couro e papel (KAUR et al., 2015a).

Porém, o contato humano com o SA pode causar efeitos adversos à saúde, como irritação da boca e garganta, além de enjoo e vômitos (KHAN; KHAN; SHAHJAHAN, 2015). Além disso, assim como ocorre com a disposição incorreta da RB, o corante SA pode causar mudança na coloração de corpos hídricos, o que afeta a saúde dos organismos presentes no mesmo. Sendo assim, a remoção desse corante das soluções aquosas é necessária para que se possa evitar a sua liberação no meio ambiente.

Estudos atuais de remoção de SA de efluentes industriais utilizam diferentes adsorventes, como argilas (FAYAZI et al., 2015), compostos de grafeno (DEBNATH; PARASHAR; PILLAY, 2017), concha de mexilhão calcinada (EL HADDAD et al., 2014), entre outros.

2.2 Tratamento de efluentes

Dependendo do tipo de efluente, a sua liberação no meio ambiente sem o devido tratamento pode gerar severa poluição ambiental (CHENG; LI; LIU, 2017). A quantidade de efluentes industriais produzidos tem a tendência de aumentar devido ao crescimento da população e ao aumento do número de indústrias.

Os principais tipos de substâncias que devem ser retiradas de efluentes líquidos antes de seu descarte são: metais tóxicos, óleos e graxas, corantes sintéticos, componentes nitrogenados e produtos químicos. O tratamento de efluentes envolve processos primários (processos físico-químicos), secundários (processos biológicos) e terciários (tratamentos avançados).

A utilização de processos físico-químicos para o tratamento de efluentes é interessante como tratamento para extração de compostos de difícil remoção. Esse tipo de tratamento pode envolver coagulação química, separação por membranas, floculação e sedimentação/flotação, oxidação e precipitação química e adsorção (POZZETTI et al., 2013). A escolha da técnica a ser utilizada

depende das características do efluente e da qualidade da solução já tratada requerida. Um exemplo de composto de difícil remoção são os corantes sintéticos.

2.3 Sorção

A sorção é um fenômeno físico-químico que ocorre devido à interação de substâncias no interior ou na superfície de outras. A substância que é sorvida é chamada de sorbato e a substância que recebe o sorbato no seu interior ou superfície é chamada de sorvente. Quando a interação ocorre apenas no nível superficial do material receptor, esse processo é chamado de adsorção. Já a absorção ocorre quando o processo envolve a entrada do material a ser sorvido no interior do adsorvente (JEWELL; DAVIS, 2006).

A adsorção é o processo em que um fluido é atraído pela superfície de um sólido adsorvente; ligações de hidrogênio e de Van der Waals são as forças que mantêm a adsorção. Esse é o princípio mais utilizado para processos de tratamento de efluentes (FOO; HAMEED, 2009). Os principais motivos para esse amplo uso são a alta viabilidade econômica e a simplicidade do processo (NOURI et al., 2007).

2.3.1 Materiais adsorventes

Diferentes materiais adsorventes podem ser utilizados para a remoção de corantes de efluentes industriais líquidos. Os fatores que viabilizam o uso de um adsorvente, além da sua eficiência de remoção, são a disponibilidade e o baixo custo do mesmo.

Carvão ativado é o material adsorvente mais comumente utilizado devido à sua grande área superficial disponível para adsorção, seu baixo custo e alta versatilidade. Porém, o estudo de novos tipos de adsorventes é importante para o desenvolvimento das novas tecnologias de remoção de impurezas (PICCIN et al., 2016).

Estudos de remoção de corantes por adsorção têm utilizado como adsorventes argila (KHATAEE et al., 2015), nano partículas magnéticas (SHARIATI et al., 2011), resinas (GRELUK; HUBICKI, 2011), cascas de frutas

(MALLAMPATI et al., 2015), resíduos de couro (PICCIN et al., 2016), carvão obtido de lodo de ETE (PUCHANA-ROSETO et al.; MELLA et al.; GOMES et al., 2016), entre outros materiais.

2.3.2 Sílicas Híbridas

Outra classe de materiais adsorventes são as sílicas híbridas produzidas por processo sol-gel que têm a sua síntese envolvendo a transição de uma suspensão coloidal de partículas sólidas (sol) para uma rede sólida e porosa formada pela agregação de partículas sólidas (gel). Nesse processo, a formação da rede de sílica ocorre a partir de reações de hidrólise e de condensação, gerando um material com alta área superficial específica e, portanto, com aplicação promissora na adsorção de compostos como os corantes, entre outros (BENVENUTI, 2015).

A técnica sol-gel é vantajosa devido a sua fácil operação e utilização de sistema em temperatura moderada (BOROVIN et al., 2014). A partir desse método é possível obter óxidos inorgânicos personalizados, com volume de poro e área superficial específicos (C. BRINKER; SCHERER, 1990). Esse método pode ser utilizado para obtenção de materiais especializados na adsorção de corantes (CHAHKANDI, 2017).

2.3.2 Parâmetros do processo de adsorção

Diversos são os parâmetros que influenciam no fenômeno de adsorção, entre eles o pH da solução, a dosagem de adsorvente, o tempo de contato do adsorvente com o adsorvato (cinética de adsorção) e a concentração inicial de adsorvato (isotermas de adsorção).

O estudo da cinética de adsorção é realizado a partir de uma concentração inicial fixa de adsorvato, onde se analisa a capacidade de adsorção em diferentes tempos de contato do adsorvente com o adsorvato. Este ensaio pode ser realizado em diferentes concentrações. Desta maneira, a verificação da cinética de adsorção é feita a partir de modelos de leis empíricas. A concentração inicial do adsorvato atua como força propulsora para que a resistência à transferência de massa seja vencida. Por consequência, há a tendência do

aumento da adsorção com o aumento da concentração inicial presente em solução (KONICKI et al., 2017).

Os principais modelos experimentais cinéticos utilizados para verificação de estudos de adsorção são os modelos empíricos de primeira ordem, segunda ordem e ordem geral.

Esses modelos seguem a Equação 1, com expoentes n de valor 1 e 2,. A partir da integração da equação 1 nos limites $t=0$ a $t=t$ e de $q_t=0$ a $q_t=q_t$, com fatores de ordem cinética de primeira e segunda ordem, tem-se as equações 2 e 3. O modelo cinético de ordem geral é uma interpolação empírica entre os modelos de primeira e segunda ordem e é representado pela equação 4.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_n \cdot (q_e - q_t)^n \quad (1)$$

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (3)$$

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{[K_n \cdot (q_e)^{n-1} \cdot t \cdot (n - 1) + 1]^{\frac{1}{1-n}}} \quad (4)$$

Nas equações 1 a 4, q_t (em $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) representa a capacidade de adsorção no tempo de contato t , e q_e (em $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é a capacidade de adsorção no tempo de contato suficiente para que o sistema atinja o equilíbrio. O fator K_n é a constante de ordem cinética (em min^{-1}) para primeira, segunda ordem e ordem geral. E t é o termo de tempo de interação do adsorvente com o adsorvato.

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem tem como premissa que a taxa de ocupação dos sítios de adsorção é proporcional ao número de locais de adsorção ocupados. O modelo de pseudo-segunda ordem da cinética baseia-se no conceito de que os mecanismos de adsorção dependem do adsorvente e do material a ser adsorvido. Além disso, para esse modelo, a etapa limitante pode ser dada pela troca ou compartilhamento de elétrons entre a solução e o material durante a adsorção química envolvendo forças de valência (KONICKI et al., 2017). A equação 4 (modelo de ordem geral) foi estabelecida a partir do princípio

de que a etapa de adsorção na superfície do adsorvente é a etapa lenta, e assim, ela é determinante no processo de adsorção.

Para o presente estudo, os dados cinéticos serão analisados de acordo com os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e de ordem geral.

As isotermas de adsorção mostram a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e , em mg.g^{-1}) versus a concentração de adsorvato na solução em temperatura e pH constantes. Elas representam a relação de equilíbrio existente entre um material adsorvente e a substância adsorvida a ele (FOO; HAMEED, 2010). Por essa razão, o estudo das isotermas é uma ferramenta fundamental para a possível otimização de um processo de adsorção (EL-KHAIARY, 2008; POKHREL; VIRARAGHAVAN, 2004).

O estado de equilíbrio de um sistema de adsorção é alcançado quando o material adsorvido passou tempo suficiente em solução com o adsorvente para que a concentração do poluente no interior da solução esteja em equilíbrio dinâmico com a concentração da interface dos dois materiais (GHIACI et al., 2004; VASANTH KUMAR; SIVANESAN, 2007). Durante o equilíbrio dinâmico tem-se taxas iguais de adsorção e dessorção.

A determinação experimental de dados isotérmicos em várias temperaturas exige tempo. Sendo assim, a modelagem e a previsão de isotermas de adsorção se faz conveniente (FOO; HAMEED, 2010). Os principais modelos utilizados para esse tipo de estudo são os de Langmuir, Freundlich e Liu.

Na Figura 1 é possível verificar a relação entre a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) e a percentagem de remoção de um corante. Enquanto que a q_e aumenta com o aumento da concentração inicial da solução, o percentual de corante removido diminui com o aumento da concentração inicial de material adsorvido. À medida que o material é adsorvido, ocorre a diminuição da capacidade de adsorção, isso acontece devido à redução da força motriz entre a solução e a fase sólida (PICCIN et al., 2016).

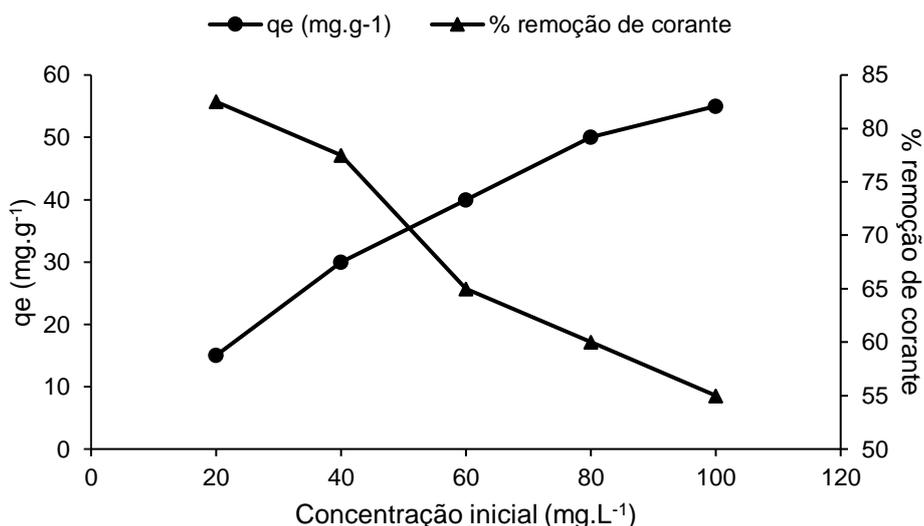


Figura 1 - Relação entre capacidade de adsorção (q_e) e a porcentagem de remoção de corante versus a concentração inicial. Fonte: Adaptado de (GOPINATHAN; BHOWAL; GARLAPATI, 2017).

As isotermas de Langmuir compreendem um modelo empírico no qual se assume que a adsorção ocorre em uma única camada e em um número finito de sítios no adsorvente. De acordo com esse modelo, todos os sítios de adsorção são idênticos e podem adsorver apenas uma molécula por vez (LANGMUIR, 1916). O gráfico desse tipo de modelo possui uma região de equilíbrio de saturação caracterizada por um platô que ocorre devido à estagnação do processo de adsorção após a utilização de todos os sítios disponíveis do adsorvente (ALLEN; MCKAY; PORTER, 2004; DEMIRBAS; KOBAYASHI; KONUKMAN, 2008). A equação 5 representa a isoterma de Langmuir.

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (5)$$

Na equação 5, q_e (em mg.g⁻¹) é a quantidade de soluto adsorvido (em mg) dividido pela quantidade de adsorvente (em g); q_{max} (em mg.g⁻¹) é a quantidade máxima de material adsorvido; K_L (em L.mg⁻¹) é a constante de equilíbrio de adsorção e, por fim, C_{eq} (mg.L⁻¹) representa a concentração de soluto no estado de equilíbrio.

Isoterma de Freundlich (FREUNDLICH, 1906) é o primeiro modelo que se baseia na concepção de que a adsorção pode ser reversível e que esse

fenômeno não está restrito à formação da camada única, como tratado no modelo de Langmuir. Desta maneira, esse é um modelo empírico que considera a adsorção em várias camadas e sem uniformidade na distribuição da energia de adsorção. Além disso, o modelo de Isoterma de Freundlich reconhece a ocorrência de preferência de certos sítios pelas moléculas de sorbato na superfície heterogênea (ADAMSON; GAST, 1997). Nesse modelo, os locais com maior energia de adsorção são ocupados antes e, à medida que o processo evolui, essa energia decai exponencialmente. Sendo assim, a isoterma de Freundlich é dada pela equação 6.

$$q_e = K_F \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (6)$$

Na equação 6, q_e (em mg.g^{-1}) representa a quantidade de soluto por quantidade de adsorvente; C_{eq} (mg.L^{-1}) é a concentração de soluto no estado de equilíbrio; K_F é a capacidade de sorção em $(\text{mg.g}^{-1}).(\text{L.mg}^{-1}).1/n$. Sendo que $1/n$ é um fator que indica se a isoterma é favorável ou não. Para um ambiente favorável, esse fator tem valor entre 0,1 e 1, quanto mais próximo de 1, maior a facilidade de adsorção. Os parâmetros K_f e $1/n$ são empíricos e estão diretamente ligados à capacidade de adsorção do adsorvente.

O modelo de isotermas de Liu tem como princípio que os sítios ativos do adsorvente não possuem a mesma energia. Assim, alguns sítios são preferidos pelas moléculas do material adsorvido em relação a outros (VAGHETTI et al., 2009). A isoterma de Liu possui o seu modelo baseado na equação 7:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot (K_L \cdot C_e)^{n_L}}{1 + (K_L \cdot C_e)^{n_L}} \quad (7)$$

na qual q_e representa a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg.g^{-1}), K_L é a constante de equilíbrio de Liu (L.mg^{-1}), q_{max} expressa a capacidade máxima de adsorção (mg.g^{-1}), C_e representa a concentração no equilíbrio (mg.L^{-1}) e n_L é o expoente adimensional do modelo de Liu.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As metodologias e materiais utilizados na parte experimental são apresentados neste capítulo. Todos os ensaios experimentais foram realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

3.1 Material adsorvente

O material adsorvente utilizado foi uma sílica híbrida produzida pelo método sol-gel no trabalho de Benvenuti (2015). Na síntese deste material, o precursor da sílica, tetraetoxisilano (TEOS), através de uma rota sol-gel de catálise ácida, foi colocado em contato com um tanino sintético a fim de desenvolver domínios orgânicos no material e aumentar a capacidade de interação do adsorvente com diversas moléculas a serem adsorvidas.

Ao fim da síntese sol-gel, o material foi seco à temperatura ambiente e macerado, resultando em um pó. Quando submetido a esse método de secagem, o material é denominado xerogel. Dessa maneira, o material adsorvente sintetizado obteve uma área superficial de $450 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, diâmetro de poro BJH de 26 \AA , e carga da superfície aniônica (BENVENUTI, 2015).

3.2 Corantes

Os corantes utilizados nesse trabalho foram a Rodamina B (RB, peso molecular: $479,0 \text{ g/mol}$, número CAS 81-88-9) e a Safranina (SA, peso molecular: $350,85 \text{ g/mol}$, número CAS: 477-73-6). As estruturas moleculares de ambos corantes encontram-se nas Figuras 2 e 3.

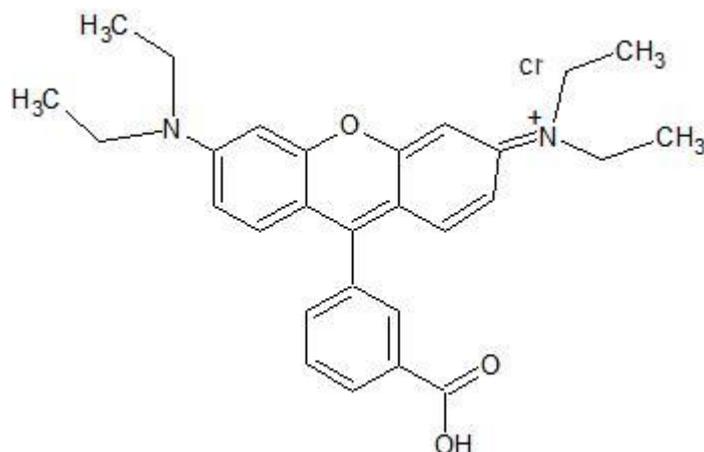


Figura 2 - Estrutura molecular da Rodamina B.

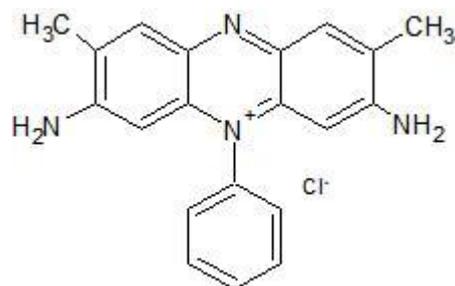


Figura 3 - Estrutura molecular da Safranina

3.3 Equipamentos

Para a realização deste trabalho, foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Balança analítica (EduTec N.S.A00 1145, Astral Científica);
- Balança analítica (AUY 220 Unibloc, Shimadzu);
- Incubadora refrigerada com agitação (SL-223, Solab);
- Espectrofotômetro (UV/Visível T80, PG Instruments Ltd);
- Centrífuga (SL 700, Solab Científica);
- Medidor de pH (DM-22, Digimed).

3.4 Materiais

Rodamina B PA (Próton Química) e Safranina (Sigma Aldrich) foram os corantes utilizados para o estudo de adsorção. As soluções iniciais utilizadas de

ambos os corantes foram de 500 ppm, obtidas a partir da dissolução de 500 mg de suas formas em pó em 1 L de água destilada.

3.5 Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção para os dois corantes estudados foram realizados em frascos de vidro de 10 mL com tampa.

Em todos os experimentos, solução de corante foi adicionada ao material adsorvente (a sílica híbrida), mantida sob agitação em incubadora shaker por tempo e temperatura estipulados. Após cada ensaio, as soluções foram centrifugadas por 10 minutos a 200 rpm e o sobrenadante foi analisado no espectrofotômetro. O espectrofotômetro foi utilizado para leitura da absorbância na faixa de 200 a 800 nm. A RB possui comprimento de onda máximo característico em 556 nm e o ponto máximo característico da SA encontra-se em 520 nm.

Curvas de calibração foram preparadas para ambos os corantes em seus valores ótimos de pH. As concentrações presentes nas curvas de calibração encontravam-se dentro da faixa de linearidade da Lei de Beer (entre 10^{-3} e 10^{-6} M). Com o auxílio dessas curvas foi possível relacionar diretamente a absorbância da solução com a sua concentração.

A influência dos seguintes parâmetros de interesse sobre a adsorção dos corantes foi analisada:

- Dosagem de adsorvente;
- pH da solução;
- Temperatura do meio;
- Tempo de contato do adsorvente com o adsorvato.

3.5.1 Análise da influência da dosagem de adsorvente

O parâmetro da capacidade de adsorção varia de acordo com a massa de adsorvente utilizada para o mesmo meio. Desta maneira, foram avaliadas cinco soluções que continham diferentes quantidades de sílica híbrida para o mesmo volume de corante com concentração de 50 mg.L^{-1} e pH natural da solução. As

dosagens utilizadas foram de 1 a 5 mg de sílica híbrida para cada mL de solução de corante RB e SA. As soluções permaneceram a 200 rpm e 30°C por 4 horas.

3.5.2 Análise da influência do pH

Uma vez que a eficiência do processo de adsorção depende do pH do meio, ensaios de pH para ambos os corantes foram realizados. Nesses experimentos a concentração inicial das soluções de corante foi mantida constante em 50 mg.L⁻¹.

As soluções de corantes foram estudadas nos seguintes valores de pH:

Corante RB: em pH 2,4; 3,6; 4,0; 6,3; 7,0; 8,0; 10,3; 11,7.

Corante SA: em pH 2,3; 3,3; 4,2; 5,6; 6,3; 9,0; 10; 11.

O ajuste do pH das soluções dos corantes foi realizado com soluções de HCl 0,1 mol.L⁻¹ e NaOH 0,1 mol.L⁻¹. A medição de pH foi realizada com um medidor de pH de bancada.

Após a confecção das soluções ácidas e básicas, foram adicionadas 8 mg de sílica híbrida à 8 mL de solução de corante para cada valor de pH estudado. As soluções permaneceram sob agitação em shaker a 200 rpm e 30°C por 24 horas.

3.5.3 Curvas de calibração das soluções de Rodamina B e de Safranina no pH ótimo

As curvas de calibração são gráficos da absorbância lida no comprimento de onda máximo de cada composto em espectrofotômetro versus a concentração da solução de corante. As concentrações de equilíbrio das soluções de todos os experimentos realizados foram calculadas a partir das curvas de calibração de cada corante no pH ótimo escolhido. A Figura 4 mostra as curvas de calibração da RB e do VS em pH 6,0 e 10,0, respectivamente.

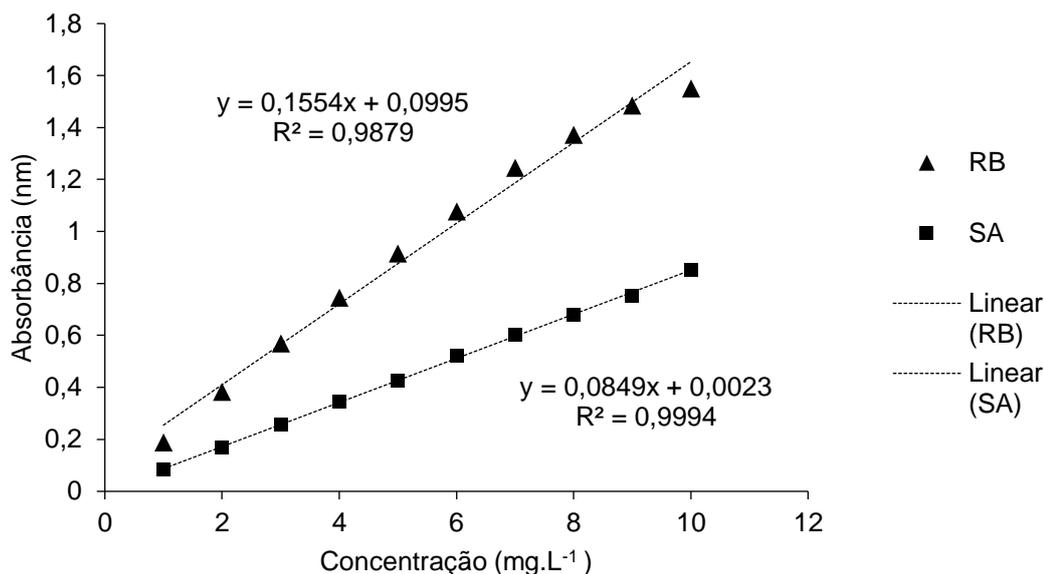


Figura 4 - Curva de calibração da RB em pH 6,0 e da SA em pH 10,0.

A partir das curvas de calibração foi possível o cálculo das concentrações das soluções e, conseqüentemente, o cálculo das capacidades de adsorção (q_e). Esse parâmetro representa a adsorção de uma maneira mais acurada que o percentual de remoção, uma vez que ele leva em consideração a massa e o volume exatos de adsorvente e solução de adsorvato utilizados. Desta forma, os experimentos realizados após a definição do pH ótimo tiveram seus resultados analisados de acordo com os valores de q_e aferidos.

3.5.4 Análise da influência do tempo

Para a verificação do comportamento da adsorção ao longo do tempo, foram realizados testes com soluções de concentrações constantes de 150 e de 300 mg.L⁻¹ e quantidade de sílica híbrida constante de 20 mg em 4 mL de solução de corante, variando o tempo de interação de 1 a 360 minutos. Nesta análise foi utilizado o pH ótimo obtido de acordo com os resultados dos ensaios anteriores.

O objetivo da realização do ensaio de cinética de adsorção é a verificação da influência do tempo de interação entre corante e sílica híbrida para que se atinja a máxima capacidade de adsorção possível para aquele sistema.

A capacidade de adsorção (q_e) é a quantidade de corante adsorvido pela sílica híbrida, em mg.g^{-1} . O cálculo da q_e é realizado de acordo com a equação 8:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \cdot V \quad (8)$$

Onde q_e (mg.g^{-1}) é a capacidade de adsorção, C_i é a concentração inicial de corante (mg.L^{-1}), C_e é a concentração de equilíbrio de corante (mg.L^{-1}); V (L) é o volume da solução e m (g) é a massa de material adsorvente utilizado.

3.5.5 Análise da influência da concentração de soluto

A influência da concentração inicial dos corantes foi estudada a partir da variação da concentração entre 10 e 2000 mg.L^{-1} . Desta maneira, manteve-se constante o pH, a massa de adsorvente e o tempo de ensaio. As soluções permaneceram sob agitação de 200 rpm por 24 horas nas temperaturas de 30 e 45°C.

Foi realizado o ajuste dos dados obtidos pelos modelos de Langmuir, Freundlich e Liu.

3.6 Determinação das concentrações finais de corante

A partir das curvas de calibração das soluções dos corantes foi possível o cálculo da concentração final de RB e de SA após a adsorção. Desta maneira, de acordo com o valor final da absorbância no comprimento de onda característico de cada solução, calculou-se a sua concentração final.

O percentual de remoção (R) de RB e SA de acordo com a diferença entre a concentração da solução inicial e da solução final, é calculado conforme a equação 9:

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100\% \quad (9)$$

Onde C_i é a concentração inicial de corante e C_f é a concentração final do mesmo, calculadas a partir da curva de calibração de cada corante.

3.7 Validação estatística dos parâmetros de isoterma e cinética

Foram ajustados os modelos cinéticos e de equilíbrio com a utilização do programa Microcal Origin 9.0. Foi utilizado um método não linear a partir de mínimos quadrados. A avaliação da validade do modelo experimental foi verificada a partir da determinação do coeficiente R^2_{adj} e da Função Erro (F_{erro}).

A F_{erro} é a diferença entre a quantidade de corante teórica e experimental que foi adsorvida. A determinação do R^2_{adj} e do F_{erro} foi feita a partir das Equações 10, 11 e 12.

$$R^2 = \frac{\sum_i^n (q_{i,exp} - \overline{q_{i,exp}})^2 - \sum_i^n (q_{i,exp} - \overline{q_{i,model}})^2}{\sum_i^n (q_{i,exp} - \overline{q_{i,exp}})^2} \quad (10)$$

$$F_{erro} = \sqrt{\frac{1}{n-p} \sum_i^n (q_{i,exp} - \overline{q_{i,model}})^2} \quad (11)$$

$$R^2_{adj} = 1 - (1 - R^2) \cdot \left(\frac{n-1}{n-p-1} \right) \quad (12)$$

Nas equações 10 a 12, R^2 é um coeficiente de determinação; $q_{i,exp}$ é a capacidade de adsorção aferida experimentalmente; $q_{i,model}$ é o valor de capacidade de adsorção predito pelo modelo; F_{erro} representa o fator função erro; n é o número de experimentos realizados; p é o número de parâmetros do modelo escolhido.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esse capítulo trata dos resultados obtidos a partir dos experimentos realizados de acordo com os métodos citados no capítulo 3.

No início do presente capítulo, são apresentados os resultados da adsorção dos corantes RB e SA na sílica híbrida nos ensaios com variação da massa de adsorvente empregado. Após, são apresentados os resultados da influência do pH das soluções dos corantes na adsorção dos solutos. Em seguida, analisa-se a influência da concentração inicial de corante com as isotermas de adsorção e realiza-se o estudo do tempo de equilíbrio de adsorção com a análise da cinética de adsorção, a fim de se obter os parâmetros ótimos para a adsorção de RB e SA pela sílica híbrida.

4.1 Determinação da dosagem ótima de adsorvente

Para a determinação da dosagem de sílica mais adequada para o presente estudo variou-se a concentração de adsorvente e foi verificado o maior percentual de remoção de corante de cada solução. A Figura 5 apresenta os resultados do estudo da dosagem de sílica.

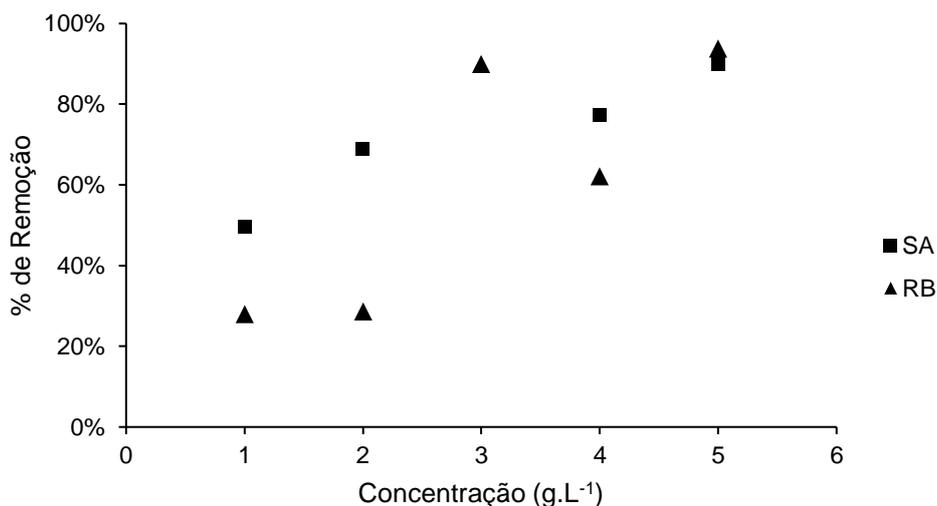


Figura 5 - Percentual de Remoção de RB e SA em função da dosagem de sílica híbrida.

De acordo com a Figura 5, verifica-se a tendência geral de aumento do percentual de remoção com o aumento da dosagem de sílica. É possível perceber que os pontos de maior remoção da RB e da SA foram os ensaios com

dosagem de 5 g.L^{-1} de adsorvente, que atingiram 94 e 90% de remoção, respectivamente. Desta maneira, escolheu-se a dosagem ótima de 5 g.L^{-1} de sílica híbrida para o estudo de adsorção tanto para a RB quanto para a SA.

4.2 Determinação do pH ótimo de adsorção

Em um meio de adsorção, o pH pode afetar o grau de ionização das impurezas, assim como a carga superficial do adsorvente. Além disso, a carga superficial do adsorvente influencia na cinética da adsorção e na concentração de equilíbrio da solução (SANTHI; PRASAD; MANONMANI, 2014).

A Figura 6 mostra os resultados dos estudos de determinação do pH ótimo para os corantes RB e SA.

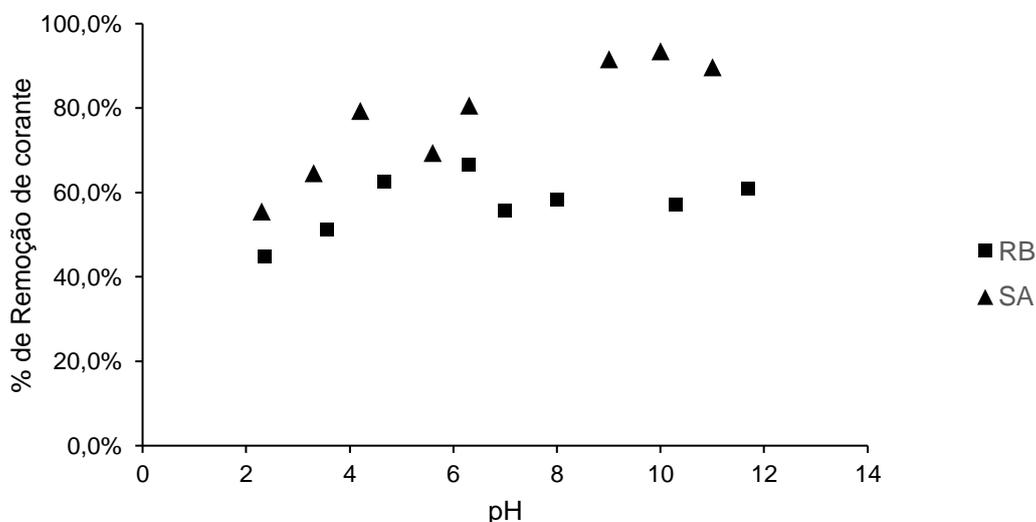


Figura 6 - Percentual de Remoção de RB e SA em função do pH para 1 g.L^{-1} de adsorvente.

De acordo com a Figura 6, os sistemas de adsorção com RB testados obtiveram, em geral, percentagem de remoção superior a 40%, sendo o menor valor no pH 2. Além disso, as soluções com ambos corantes apresentaram aumento da remoção com o aumento do pH na faixa de 2 a 6. Na figura 6 também se verifica que o ponto de maior percentual de remoção de RB foi o de pH 6,3, o qual apresentou 67% de remoção. Desta maneira, a partir da verificação realizada, escolheu-se o pH 6,3 como ponto ótimo para adsorção de RB em sílica híbrida.

Para a verificação do pH ótimo de cada sistema de adsorção, utilizou-se uma dosagem de adsorvente baixa (1 mg.mL^{-1}) para que a quantidade de sílica híbrida no meio não tivesse influência sobre o pH do meio.

Trabalhos que também analisaram a influência do pH na adsorção de RB (SANTHI; PRASAD; MANONMANI, 2014) mostraram que a capacidade de adsorção aumentou com o aumento do pH. No artigo citado, o pH ótimo da solução utilizada foi de 7.

O estudo do pH ótimo para a adsorção da SA por sílica híbrida também é apresentado na Figura 6. Verificou-se que quanto mais básico é o meio, maior é a remoção desse corante. O ponto de maior percentual de remoção foi em pH 10,0 com 94%. Além disso, obtiveram-se percentuais de remoção superiores a 55% para a maioria dos pH estudados neste experimento.

Em estudos recentes (KAUR et al., 2015b) que envolveram a adsorção de SA, os resultados mostraram a diminuição do percentual de remoção com o aumento da acidez da solução (de 94% em pH 10,0 para 22% em pH 4,0). Esse fenômeno é atribuído ao fato de que o SA é um corante catiônico, e em presença de alta concentração de hidrogênio livre, há competição entre o corante e os H^+ pelos sítios de adsorção. Assim, escolheu-se o pH 10,0 como o pH ótimo para estudo da adsorção do corante SA por sílica híbrida.

4.3 Estudo da cinética de adsorção

A análise cinética de um sistema no estado de equilíbrio é uma ferramenta importante para a verificação dos mecanismos da adsorção (LIMA et al., 2008). O estudo de adsorção é crucial para que o adsorvente seja aplicado da maneira mais eficiente possível. Nessa análise, variou-se o tempo em que o corante e a sílica híbrida permaneceram em contato. Os parâmetros fixados foram concentração de corante, quantidade de sílica utilizada, temperatura e pH.

A Figura 7 apresenta a análise da capacidade de adsorção do corante RB nas duas concentrações utilizadas versus o tempo de contato.

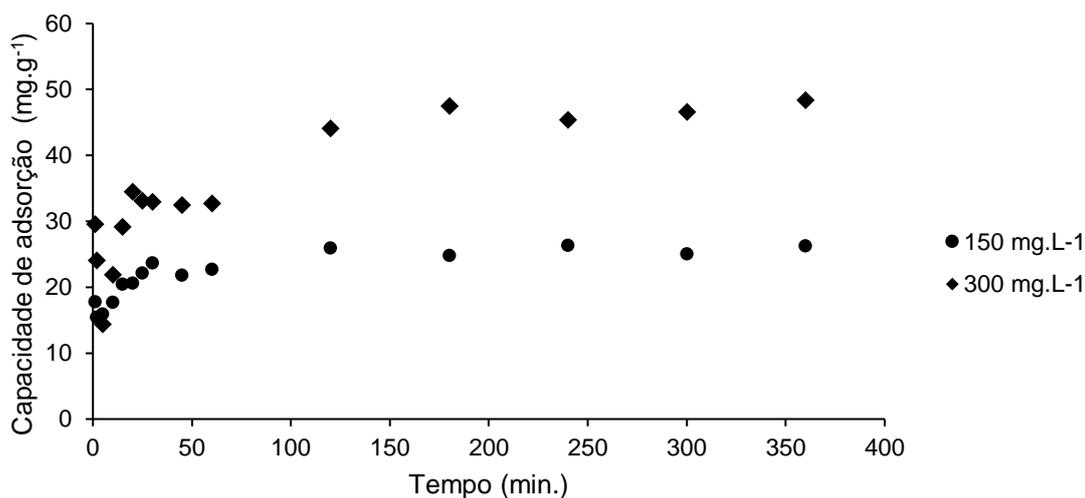


Figura 7 - Determinação do tempo ótimo de adsorção da RB a 150 e 300 mg.L⁻¹.

A partir da Figura 7, é possível perceber que ambas as concentrações apresentaram o mesmo comportamento, com um rápido aumento da q_e nas concentrações mais baixas seguida pela formação de platô a partir de 120 minutos, onde se observou o equilíbrio do processo de adsorção. Para a concentração de 150 mg.L⁻¹, a capacidade de adsorção atingida após a estabilização foi de aproximadamente 25 mg.g⁻¹. Para a solução de RB com concentração de 300 mg.L⁻¹, a capacidade de adsorção de equilíbrio foi de aproximadamente 46 mg.g⁻¹.

A solução de 300 mg.L⁻¹ apresentou valores de q_e maiores do que os apresentados pela solução de menor concentração. Isso se deve ao fato de que foi empregada a mesma quantidade de sílica híbrida (20 mg) para ambas as concentrações de corante; e em concentrações menores de corante há uma maior disponibilidade dos sítios ativos para as moléculas serem adsorvidas.

A Figura 8 apresenta a análise do tempo de contato entre adsorvente e o corante SA para as soluções com concentração 150 mg.L⁻¹ e 300 mg.L⁻¹. Assim como no estudo com a RB, fixou-se a quantidade de sílica utilizada (5 mg.mL⁻¹), o pH ótimo da solução (pH 10), a temperatura (30°C) e a concentração de corante (150 mg.L⁻¹ e 300 mg.L⁻¹).

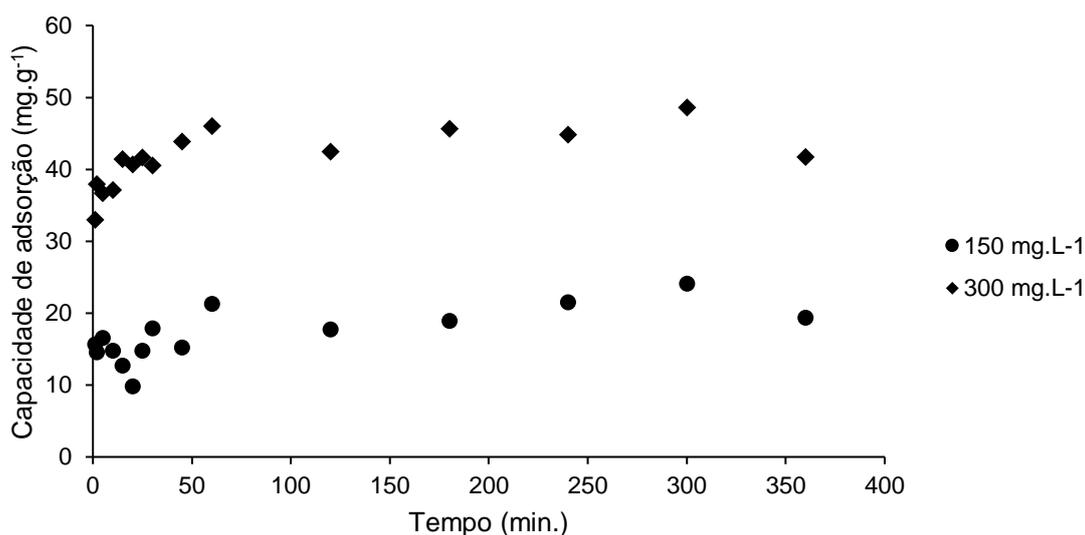


Figura 8 - Determinação do tempo ótimo de adsorção da SA a 150 e 300 mg.L⁻¹.

A partir da análise da Figura 8, é possível perceber comportamento semelhante para ambas concentrações de corante, o qual inicia com o aumento gradual da capacidade de adsorção. Para as duas curvas há o início da formação de um platô em 60 minutos. Assim como para o corante RB, a capacidade de adsorção de SA é maior quando a concentração da solução inicial é maior, 300 mg.L⁻¹ nesse caso.

Em outro estudo de adsorção de SA (KAUR et al., 2015b) foram necessários 90 minutos para que o equilíbrio de adsorção fosse alcançado. Além disso, a quantidade de corante adsorvida aumentou com o tempo de contato, o que representa interação elevada entre adsorvente e adsorvato.

Para a solução com concentração de 150 mg.L⁻¹, a capacidade de adsorção no equilíbrio foi de aproximadamente 21 mg.g⁻¹. Já para a solução de 300 mg.L⁻¹, o valor da capacidade de adsorção após a estabilização foi em torno de 45 mg.g⁻¹. É possível perceber que, em relação às mesmas concentrações iniciais de corante, as medidas da capacidade de adsorção para RB e para SA foram aproximadamente semelhantes, 25 mg.g⁻¹ e 21 mg.g⁻¹ para as soluções de 150 mg.L⁻¹ e 46 mg.g⁻¹ e 45 mg.g⁻¹ para as soluções com concentração 300 mg.L⁻¹. Esses resultados refletem a possibilidade de que a sílica híbrida possui o mesmo tipo de interação com ambos corantes estudados, porém em tempos de equilíbrio diferentes.

Os estudos da adequação dos resultados obtidos com os modelos cinéticos de pseudo-primeira, pseudo-segunda e ordem geral foram realizados no software Microcal Origin 9.0. Os parâmetros utilizados para verificação do melhor modelo para os dados obtidos são o F_{erro} e o R^2_{adj} .

Os gráficos obtidos nos estudos dos modelos cinéticos para RB e SA encontram-se no Apêndice A e os resultados encontram-se na Tabela 1. O modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou os dados da RB. O mesmo ocorreu para a solução 300 mg.L^{-1} de SA, já para a solução de 150 mg.L^{-1} , o modelo de pseudo-primeira ordem foi o mais adequado.

Tabela 1 – Resultados dos modelos cinéticos.

Modelo Cinético	Parâmetros	RB	RB	SA	SA
		(150 mg.L^{-1})	(300 mg.L^{-1})	(150 mg.L^{-1})	(300 mg.L^{-1})
Pseudo-primeira ordem	F_{erro}	3,1748	1,9447	2,0821	3,2999
	R^2_{adj}	0,12254	0,97323	0,7216	0,38415
	Convergência	Sim	Sim	Sim	Sim
Pseudo-segunda ordem	F_{erro}	2,9328	1,5252	2,3600	2,6023
	R^2_{adj}	0,4629	0,98353	0,64234	0,617
	Convergência	Sim	Sim	Sim	Sim
Ordem geral	F_{erro}	1,6446	1,5562	2,9745	1,7070
	R^2_{adj}	0,83111	0,98286	0,43186	0,83521
	Convergência	Não	Sim	Não	Não

4.4 Estudo das isotermas de adsorção

A concentração inicial tem influência direta sobre a capacidade de adsorção de um adsorvente. Concentrações entre 10 e 2000 mg.L^{-1} no pH ótimo de cada corante foram testadas nas temperaturas de 30 e 45°C

A Figura 9 mostra os resultados da capacidade de adsorção para cada concentração de equilíbrio atingida.

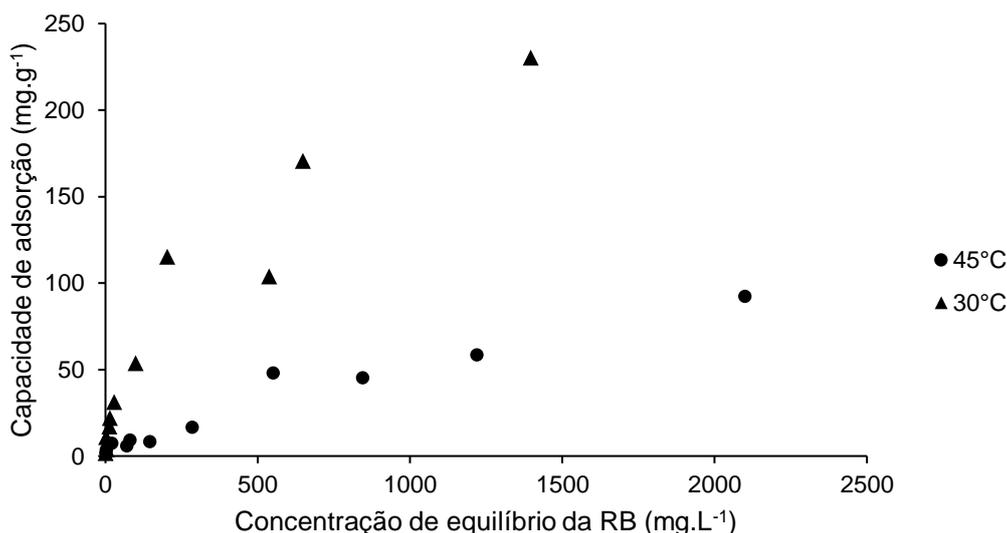


Figura 9 - Capacidade de adsorção versus a concentração de equilíbrio da RB a 30 e 45 °C.

A análise da Figura 9 mostra que a RB apresentou capacidade de adsorção maior que 40 mg.g^{-1} mesmo em concentrações mais baixas. Para ambas temperaturas houve, em geral, um aumento da capacidade de adsorção com o aumento da concentração. Para a temperatura de 45°C , há uma tendência de formação de platô para os três últimos pontos.

O ponto de máxima capacidade de adsorção para a curva de 30°C foi o ponto de concentração de equilíbrio 1395 mg.L^{-1} com q_e de $230,1 \text{ mg.g}^{-1}$. Para a curva de 45°C , o maior q_e foi de $92,23 \text{ mg.g}^{-1}$ na concentração de 2100 mg.L^{-1} .

De acordo com a Figura 9, há diferença entre os valores de capacidade de adsorção da curva de 30°C para a de 45°C . Os valores menores de q_e observados no gráfico de 45°C mostram que esse sistema provavelmente possui propriedade exotérmica (CHENG; LI; LIU, 2017b). Sendo assim, a utilização da temperatura acima de 30°C não é vantajosa.

A partir da análise da Figura 10 é possível perceber que para a SA, o estudo da concentração de equilíbrio foi relativamente semelhante para as duas temperaturas analisadas. A curva de 45°C apresentou, em geral, capacidades de adsorção menores do que a de 30°C . Ambas tiveram a tendência de aumento do q_e com o aumento da concentração. Os três pontos de maior concentração de equilíbrio do gráfico a 45°C apresentaram o início de um platô, com a

diminuição brusca da diferença de q_e entre eles. A maior q_e apresentada no gráfico da temperatura de 30 °C foi de 67,04 mg.g⁻¹ com concentração de equilíbrio de 2150 mg.L⁻¹. Já para o estudo da SA a 45°C, a q_e de 52,14 mg.g⁻¹ foi a maior, com uma concentração de equilíbrio de 2223 mg.L⁻¹.

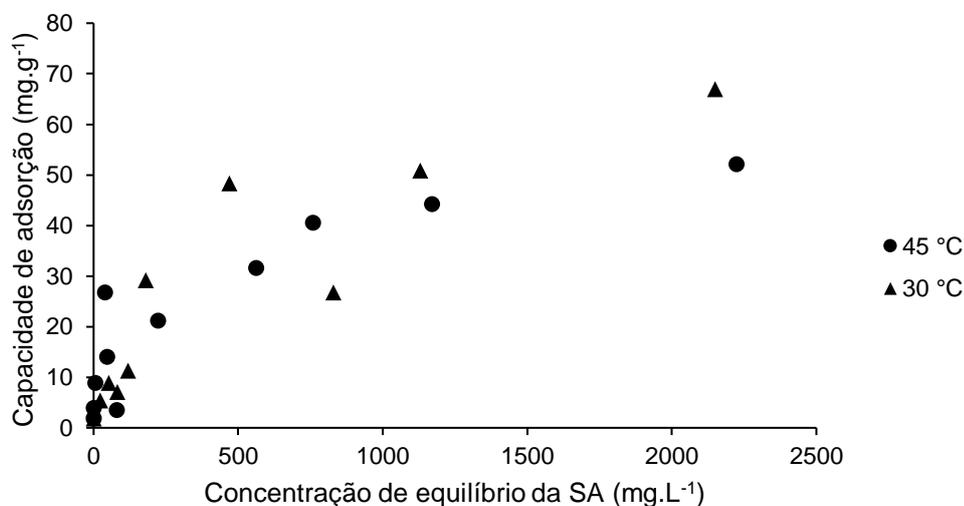


Figura 10 - Capacidade de adsorção versus a concentração de equilíbrio da SA a 30 e 45 °C.

De acordo com os estudos realizados, a capacidade de adsorção aumentou com o aumento da concentração, em todas as isotermas de RB e SA.

Segundo (KAUR et al., 2015b), que estudou a adsorção da SA por sílica, a intensificação da capacidade de adsorção com o aumento da concentração ocorre pois o adsorvente tem um número limitado de sítios ativos e que, à medida que a concentração aumenta, há menos locais de adsorção disponíveis para que o processo ocorra.

Os gráficos obtidos nos estudos dos modelos isotérmicos para a RB e a SA encontram-se no Apêndice B e os resultados dos mesmos estão na Tabela 2. Ambos corantes tiveram o modelo de Liu como mais adequado para representar a adsorção para a isoterma de 30 °C. Enquanto que o modelo isotérmico que mais se encaixa para as soluções estudadas de RB e SA a 45 °C foi o de Freundlich.

Tabela 2 – Resultados dos modelos de isoterma estudados.

Modelo Isoterma	Parâmetros	RB	RB	SA	SA
		(30 °C)	(45 °C)	((30 °C)	(45 °C)
Langmuir	F _{ferro}	9,8839	3,1240	4,8259	4,9455
	R ² _{adj}	0,98461	0,98944	0,96132	0,93015
	Convergência	Sim	Sim	Não	Sim
Freundlich	F _{ferro}	10,626	2,6368	6,6099	4,7171
	R ² _{adj}	0,98222	0,99248	0,92743	0,93645
	Convergência	Sim	Sim	Não	Sim
Liu	F _{ferro}	8,3325	2,8191	5,1071	4,9265
	R ² _{adj}	0,98905	0,9914	0,95668	0,93069
	Convergência	Sim	Sim	Sim	Sim

5 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Nesse trabalho foram determinadas as melhores condições para otimização do processo de adsorção dos corantes Rodamina B e Safranina por uma sílica híbrida ácida.

A dosagem ótima de adsorvente, tanto para as soluções de RB quanto para as de SA, foi de 5 g.L^{-1} . Na determinação do pH ótimo para adsorção do corante RB, a solução que apresentou maior percentual de remoção (66%) foi a de pH 6,3. Já para a SA, a solução que apresentou maior eficiência na remoção (94%) de corante foi a de pH 10,0.

O estudo da cinética de adsorção indicou que para a RB o tempo de adsorção ótimo obtido foi de 120 minutos, momento em que o sistema atingiu o equilíbrio. Para a solução com SA, o tempo foi de 60 minutos.

Na análise das isotermas de adsorção, a maior capacidade de adsorção para a RB a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ foi de 230 mg.g^{-1} e para $45 \text{ }^\circ\text{C}$, 93 mg.g^{-1} . Para a SA, a maior capacidade de adsorção obtida a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ foi 67 mg.g^{-1} e para a temperatura de $45 \text{ }^\circ\text{C}$, 52 mg.g^{-1} .

Desta maneira, foi possível concluir que a metodologia empregada para a adsorção de Rodamina B e Safranina por sílica híbrida possibilitou a verificação dos parâmetros ideais para sua utilização, indicando que a sílica híbrida é capaz de adsorver eficientemente os dois corantes estudados.

Como sugestões de trabalhos futuros que poderiam complementar o presente estudo propõe-se:

- Analisar a modificação química e estrutural da sílica após a adsorção;
- Testar outros corantes catiônicos e efluentes contendo corantes;
- Realizar estudo da regeneração da sílica híbrida para utilização em ciclos de adsorção.

6 REFERÊNCIAS

ADAMSON, A W.; GAST, A P. **Physical Chemistry of Surfaces Sixth Edition**. [s.l: s.n.]. v. 124

ALHAMEDI, Fatima H.; RAUF, M. A.; ASHRAF, S.Salman. Degradation studies of Rhodamine B in the presence of UV/H₂O₂. **Desalination**, [s. l.], v. 238, n. 1–3, p. 159–166, 2009.

ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 280, n. 2, p. 322–333, 2004.

ANIRUDHAN, T. S.; RAMACHANDRAN, M. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. **Process Safety and Environmental Protection**, [s. l.], v. 95, p. 215–225, 2015.

BENVENUTI, Jaqueline. Sílicas híbridas com impressão molecular para adsorção de compostos de taninos. Dissertação (Mestrado). [s. l.], p. 71, 2015.

BOROVIN, Evgeny et al. Adsorptive properties of sol-gel derived hybrid organic/inorganic coatings. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 147, n. 3, p. 954–962, 2014.

BRINKER, C.Jeffrey Scherer George W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Boston: Academic Press, 1990.

C. BRINKER; SCHERER, George. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel ProcessingAdvanced Materials**, 1990.

CHAHKANDI, Mohammad. Mechanism of Congo red adsorption on new sol-gel-derived hydroxyapatite nano-particle. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 202, p. 340–351, 2017.

CHENG, Yung Yi; TSAI, Tung Hu. A validated LC-MS/MS determination method for the illegal food additive rhodamine B: Applications of a pharmacokinetic study in rats. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, [s. l.], v. 125, p. 394–399, 2016.

CHENG, Zhi-lin; LI, Yan-xiang; LIU, Zan. Novel adsorption materials based on graphene oxide / Beta zeolite composite materials and their adsorption performance for rhodamine B. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 708, p. 255–263, 2017. a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.004>>

CHENG, Zhi-Lin; LI, Yan-xiang; LIU, Zan. Fabrication of graphene oxide/silicalite-1 composites with hierarchical porous structure and investigation on their adsorption performance for rhodamine B. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 55, p. 234–243, 2017. b. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X1730343X>>. Acesso em: 8 out. 2017.

DAMARIS CAMPOS POZZETTI, Jandiara et al. Adsorção por carvão ativado pulverizado como pós-tratamento de lixiviado de aterros sanitários. **Periódico Eletrônico Fórum Ambiental da Alta Paulista**, [s. l.], v. 9, n. 11, 2013. Disponível em: <http://amigosdanatureza.org.br/publicacoes/index.php/forum_ambiental/article/view/695>

DEBNATH, Sushanta; PARASHAR, Kamyaa; PILLAY, Kriveshini. Ultrasound assisted adsorptive removal of hazardous dye Safranin O from aqueous solution using crosslinked graphene oxide-chitosan (GO[*s*bdn]CH) composite and optimization by response surface methodology (RSM) approach. **Carbohydrate Polymers**, [s. l.], v. 175, p. 509–517, 2017.

DEMIRBAS, E.; KOBAYASHI, M.; KONUKMAN, A. E. S. Error analysis of equilibrium studies for the almond shell activated carbon adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 154, n. 1–3, p. 787–794, 2008.

EL-KHAIARY, Mohammad I. Least-squares regression of adsorption equilibrium data: Comparing the options. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 158, n. 1, p. 73–87, 2008.

EL HADDAD, Mohammadine et al. Calcined mussel shells as a new and eco-friendly biosorbent to remove textile dyes from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s. l.], v. 45, n. 2, p. 533–540, 2014.

FAYAZI, M. et al. Removal of Safranin dye from aqueous solution using magnetic mesoporous clay: Optimization study. **Journal of Molecular Liquids**, [s. l.], v. 212, p. 675–685, 2015.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. **An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process** *Journal of Hazardous Materials*, 2009.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. **Insights into the modeling of adsorption isotherm systems** *Chemical Engineering Journal*, 2010.

FREUNDLICH, H. M. .. Over the adsorption in solution. **J. Phys. Chem**, [s. l.], v. 57, p. 385–470, 1906.

GHIACI, M. et al. Equilibrium isotherm studies for the sorption of benzene, toluene, and phenol onto organo-zeolites and as-synthesized MCM-41. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 40, n. 3, p. 217–229, 2004.

GOLOB, Vera; VINDER, Aleksandra; SIMONIČ, Marjana. Efficiency of the coagulation/flocculation method for the treatment of dyebath effluents. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 67, n. 2, p. 93–97, 2005.

GONG, Yi-Jun et al. A unique approach toward near-infrared fluorescent probes for bioimaging with remarkably enhanced contrast. **Chem. Sci.**, [s. l.], v. 7, n. 3, p. 2275–2285, 2016. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C5SC04014K>>

GOPINATHAN, R.; BHOWAL, Avijit; GARLAPATI, Chandrasekhar. Thermodynamic study of some basic dyes adsorption from aqueous solutions on activated carbon and new correlations. **The Journal of Chemical**

Thermodynamics, [s. l.], v. 107, n. 2437, p. 182–188, 2017. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021961416304359>>

GRELUK, Magdalena; HUBICKI, Zbigniew. Efficient removal of Acid Orange 7 dye from water using the strongly basic anion exchange resin Amberlite IRA-958.

Desalination, [s. l.], v. 278, n. 1–3, p. 219–226, 2011.

JAIN, Rajeev et al. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 85, n. 4, p. 956–964, 2007.

JEWELL, Linda L.; DAVIS, Burtron H. **Review of absorption and adsorption in the hydrogen-palladium system** *Applied Catalysis A: General*, 2006.

KAUR, Sumanjit et al. Synthesis and adsorption properties of mesoporous material for the removal of dye safranin: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 22, p. 19–27, 2015. a. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.06.019>>

KAUR, Sumanjit et al. Synthesis and adsorption properties of mesoporous material for the removal of dye safranin: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, [s. l.], v. 22, p. 19–27, 2015. b.

KHAN, Tabrez A.; DAHIYA, Sarita; ALI, Imran. Use of kaolinite as adsorbent: Equilibrium, dynamics and thermodynamic studies on the adsorption of Rhodamine B from aqueous solution. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 69, p. 58–66, 2012.

KHAN, Tabrez A.; KHAN, Equbal A.; SHAHJAHAN. Removal of basic dyes from aqueous solution by adsorption onto binary iron-manganese oxide coated kaolinite: Non-linear isotherm and kinetics modeling. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 107, p. 70–77, 2015.

KHATAEE, Alireza et al. Sonocatalytic removal of an organic dye using TiO₂/Montmorillonite nanocomposite. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s. l.], v. 22, p. 404–411, 2015. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1350417714002296>>

KIM, Tak Hyun et al. Decolorization of disperse and reactive dye solutions using ferric chloride. **Desalination**, [s. l.], v. 161, n. 1, p. 49–58, 2004.

KONICKI, Wojciech et al. Removal of anionic dyes using magnetic Fe@graphite core-shell nanocomposite as an adsorbent from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 497, p. 155–164, 2017.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. **J. Am. Chem. Soc.**, [s. l.], v. 38, p. 2221–2295, 1916.

LI, Jianping et al. Molecularly imprinted electrochemical luminescence sensor based on signal amplification for selective determination of trace Gibberellin A3. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 84, n. 22, p. 9951–9955, 2012.

LIMA, Eder C. et al. Application of Brazilian pine-fruit shell as a biosorbent to removal of reactive red 194 textile dye from aqueous solution. Kinetics and equilibrium study. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 155, n. 3, p. 536–550, 2008.

MADY, Amr Hussein et al. Facile microwave-assisted green synthesis of Ag-ZnFe₂O₄@rGO nanocomposites for efficient removal of organic dyes under UV- and visible-light irradiation. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s. l.], v. 203, p. 416–427, 2017.

MALLAMPATI, Ramakrishna et al. Fruit peels as efficient renewable adsorbents for removal of dissolved heavy metals and dyes from water. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, [s. l.], v. 3, n. 6, p. 1117–1124, 2015.

NATARAJAN, T. S. et al. Study on UV-LED/TiO₂ process for degradation of Rhodamine B dye. **Chemical Engineering Journal**, [s. l.], v. 169, n. 1–3, 2011.

NOURI, Loubna et al. Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat bran. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 149, n. 1, p. 115–125, 2007.

PANDA, Gopal C.; DAS, Sujoy K.; GUHA, Arun K. Jute stick powder as a potential biomass for the removal of congo red and rhodamine B from their aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 164, n. 1, p. 374–379, 2009.

PICCIN, Jeferson S. et al. Dye adsorption by leather waste: Mechanism diffusion, nature studies, and thermodynamic data. **Journal of Chemical and Engineering Data**, [s. l.], v. 58, n. 4, p. 873–882, 2013.

PICCIN, Jeferson S. et al. Color removal from real leather dyeing effluent using tannery waste as an adsorbent. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 1061–1067, 2016.

POKHREL, D.; VIRARAGHAVAN, T. **Treatment of pulp and paper mill wastewater - A review** *Science of the Total Environment*, 2004.

PUCHANA-ROSETO, M. J. et al. 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**, [s. l.], v. 504, p. 105–115, 2016.

RICHARDSON, Stephen D.; WILLSON, Clint S.; RUSCH, Kelly A. Use of Rhodamine water tracer in the marshland upwelling system. **Ground water**, [s. l.], v. 42, n. 5, p. 678–688, 2004.

RODRIGUES MOTA, Thays Lorraine et al. Simple process for preparing mesoporous sol-gel silica adsorbents with high water adsorption capacities. **Microporous and Mesoporous Materials**, [s. l.], v. 253, p. 177–182, 2017.

SANTHI, T.; PRASAD, Ashly Leena; MANONMANI, S. A comparative study of microwave and chemically treated *Acacia nilotica* leaf as an eco friendly adsorbent for the removal of rhodamine B dye from aqueous solution. **Arabian Journal of Chemistry**, [s. l.], v. 7, n. 4, p. 494–503, 2014.

SHARIATI, Shahab et al. Fe₃O₄ magnetic nanoparticles modified with sodium dodecyl sulfate for removal of safranin O dye from aqueous solutions. **Desalination**, [s. l.], v. 270, n. 1–3, p. 160–165, 2011.

SHEN, Kai; GONDAL, M. A. Removal of hazardous Rhodamine dye from water by adsorption onto exhausted coffee ground. **Journal of Saudi Chemical Society**, [s. l.], v. 21, p. S120–S127, 2017.

SHEYDAEI, Mohsen; KHATAEE, Alireza. Sonocatalytic decolorization of textile wastewater using synthesized γ -FeOOH nanoparticles. **Ultrasonics Sonochemistry**, [s. l.], v. 27, p. 616–622, 2015.

VAGHETTI, J. C. P. et al. Pecan nutshell as biosorbent to remove Cu(II), Mn(II) and Pb(II) from aqueous solutions. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 162, n. 1, p. 270–280, 2009.

VASANTH KUMAR, K.; SIVANESAN, S. Sorption isotherm for safranin onto rice husk: Comparison of linear and non-linear methods. **Dyes and Pigments**, [s. l.], v. 72, n. 1, p. 130–133, 2007.

VIJAYAKUMAR, G.; TAMILARASAN, R.; DHARMENDIRAKUMAR, M. Adsorption, kinetic, equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic dye Rhodamine-B from aqueous solution by the use of natural adsorbent perlite. **Journal of Materials and Environmental Science**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 157–170, 2012.

WANG, Yi et al. Isotherms, kinetics and thermodynamics of dye biosorption by anaerobic sludge. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 50, n. 1, p. 1–7, 2006.

ZHANG, Liyuan et al. Preparation of H₂TiO₃-lithium adsorbent by the sol-gel process and its adsorption performance. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 368, p. 82–87, 2016.

APÊNDICE A

A Figura A.1 representa o estudo da cinética dos dados obtidos experimentalmente para adsorção da solução de RB a 150 mg.L^{-1} com modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e ordem geral.

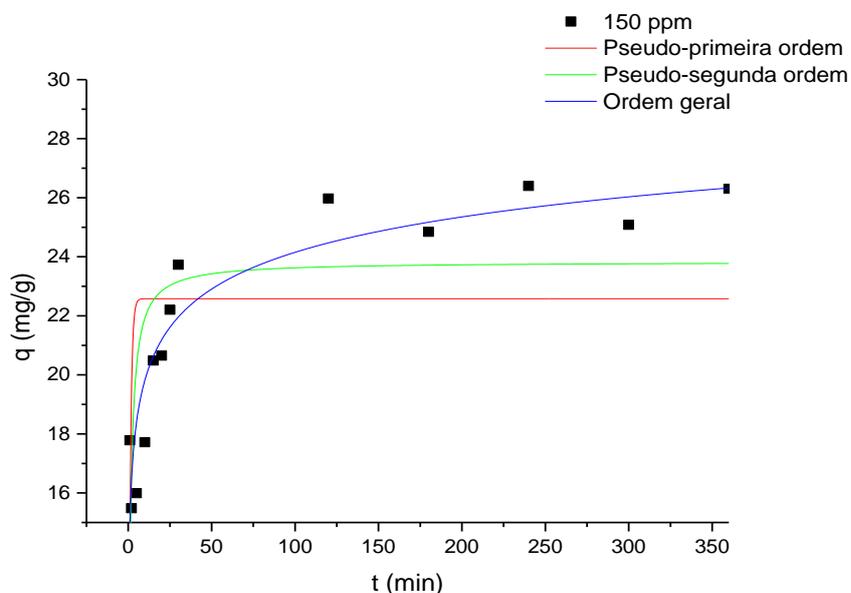


Figura A.1 - Cinética da solução RB 150 mg.L^{-1} comparada aos modelos cinéticos de pseudo-primeira, pseudo-segunda e ordem geral.

O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou a melhor correlação, com F_{erro} de $2,933 \text{ mg.g}^{-1}$, R^2_{adj} no valor de $0,4629$. Além disso, o modelo de pseudo-primeira ordem também apresentou resultados satisfatórios enquanto que o de ordem geral não pode ser ajustado aos pontos do experimento. Sendo assim, modelo de pseudo-segunda ordem é um bom modelo teórico para os dados de adsorção do sistema estudado.

A partir da Figura A.2, tem-se a relação da curva cinética da adsorção de RB 300 mg.L^{-1} com os modelos cinéticos estudados. Neste caso, os três modelos obtiveram resultados aceitáveis para a adequação com os dados experimentais. A cinética de pseudo-segunda ordem apontou os melhores resultados de correlação para o sistema de adsorção estudado. Os parâmetros apresentados para esse modelo foram de $1,525 \text{ mg.g}^{-1}$ para o F_{erro} e $0,9835$ para o R^2_{adj} .

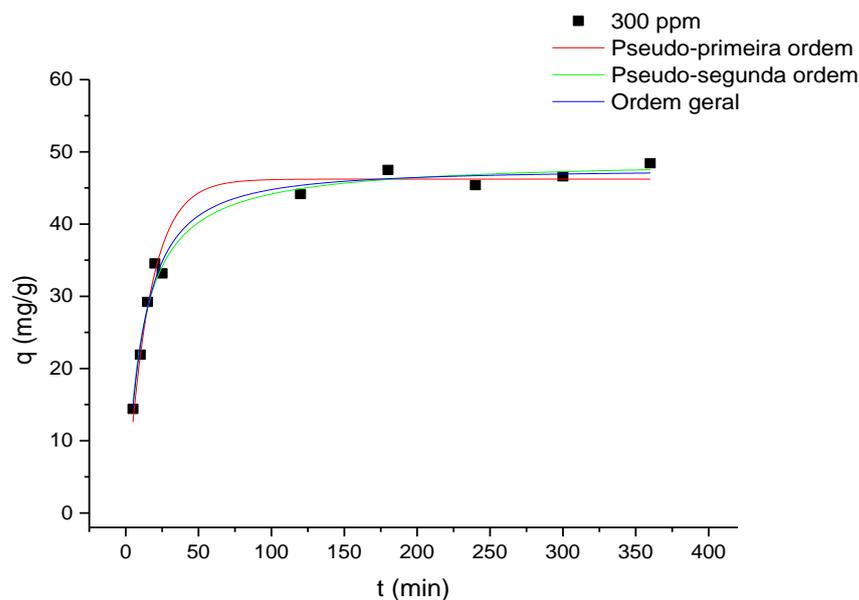


Figura A.2 - Cinética da solução RB 300 mg.L⁻¹ comparada aos modelos cinéticos de pseudo-primeira, pseudo-segunda e ordem geral.

Outro trabalho realizado com adsorção de RB (KHAN; DAHIYA; ALI, 2012), por caulinita, em uma concentração inicial de 90 mg.L⁻¹ de RB também apresentou o modelo cinético de pseudo-segunda ordem com as melhores correlações em relação às outras teorias.

A Figura A.3 retrata o estudo da cinética de adsorção de uma solução de SA 150 mg.L⁻¹ por sílica híbrida. A partir dos resultados obtidos no software Origin é possível afirmar que houve adequação aos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. O modelo cinético que apresentou os resultados mais adequados para esse estudo foi o de pseudo-primeira ordem, com F_{erro} de 2,082 mg.g⁻¹ e R^2_{adj} de 0,7216. Para esse modelo o q_e foi de 19,9 mg.g⁻¹.

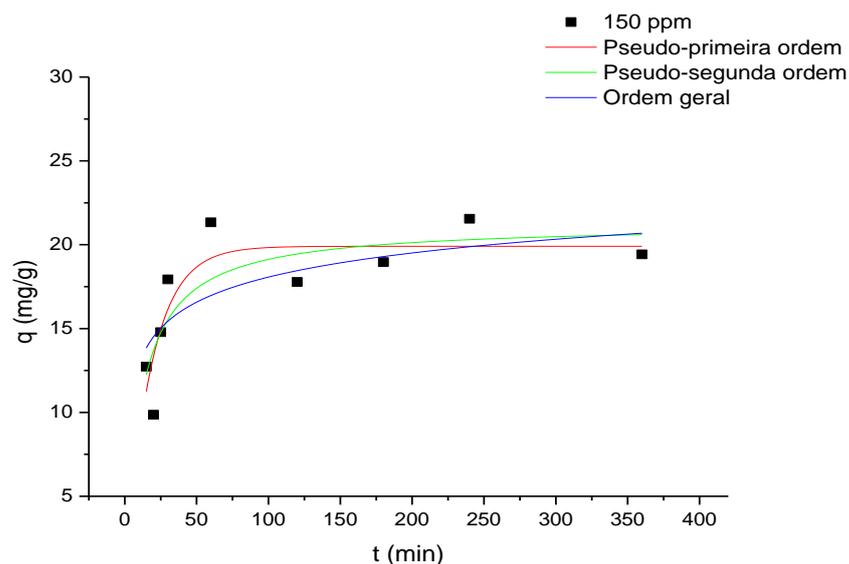


Figura A.3 - Cinética da solução SA 150 mg.L⁻¹ comparada aos modelos cinéticos de pseudo-primeira, pseudo-segunda e ordem geral.

A Figura A.4 apresenta a cinética da adsorção da solução de 300 mg.L⁻¹ com os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e ordem geral. O modelo de pseudo-segunda ordem apresentou os parâmetros de verificação mais adequados aos dados experimentais obtidos, com F_{erro} de 2,602 mg.g⁻¹ e R^2_{adj} de 0,6170. Além disso, o q_e obtido no modelo de pseudo-segunda ordem foi de 43,1 mg.g⁻¹.

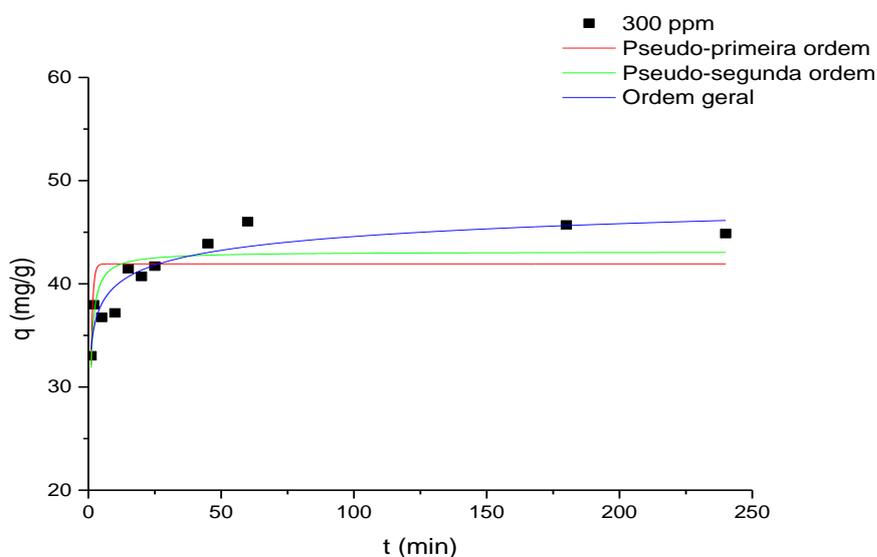


Figura A.4 - Cinética da solução SA 300 mg.L⁻¹ comparada aos modelos cinéticos de pseudo-primeira, pseudo-segunda e ordem geral.

Em outro trabalho no qual foi realizado o estudo da adsorção de SA (KAUR et al., 2015b) por sílica mesoporosa na temperatura de 30 °C, os dados obtidos também se adequaram melhor para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

APÊNDICE B

Os resultados obtidos das isotermas de adsorção foram avaliados no software Microcal Origin 9.0 em relação a sua adequação aos modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Liu. Os parâmetros utilizados para verificação dos dados obtidos nos modelos foram F^{erro} , R^2 e R^2_{adj} . A função erro representa a diferença entre a quantidade de corante adsorvido na teoria e na prática.

Os estudos realizados das soluções com RB para os três modelos encontram-se nas Figuras B.1 e B.2. E os gráficos das soluções com corante SA contendo a comparação com os modelos isotérmicos estudados estão nas Figuras B.3 e B.4.

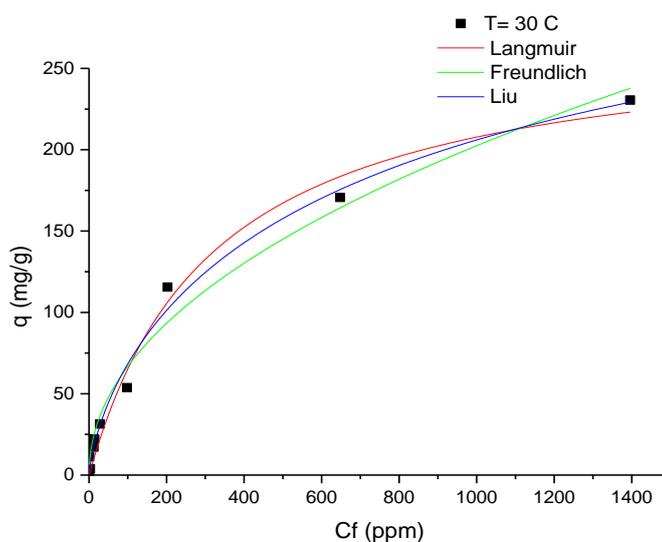


Figura B.1 - Resultados da isoterma da solução de RB a 30 °C comparada aos modelos de Langmuir, Freundlich e Liu.

De acordo com a Figura B.1 e a análise dos resultados obtidos, é possível afirmar que a isoterma de 30 °C pode ser ajustada com sucesso aos modelos de Langmuir, Freundlich e Liu. Além disso, a verificação com o modelo de Liu apresentou os melhores parâmetros de adequação, com F^{erro} de 8,332 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e R^2_{adj} de 0,9890. Desta maneira, o modelo isotérmico de Liu pode ser escolhido como o melhor para representação da adsorção da RB por sílica híbrida a 30 °C.

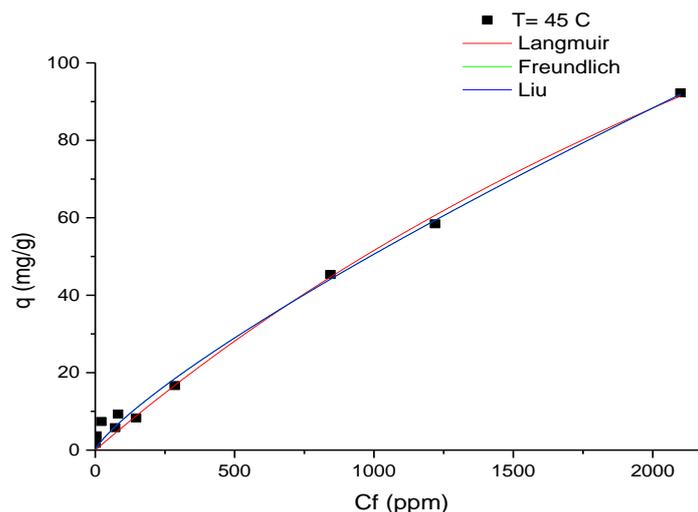


Figura B.2 - Resultados da isoterma da solução de RB a 45 °C comparada aos modelos de Langmuir, Freundlich e Liu.

A Figura B.2 representa a comparação dos resultados experimentais para a adsorção de RB a 45 °C com os modelos de isoterma estudados. O modelo de Freundlich apresentou os valores preferíveis para os resultados experimentais, com F^{erro} de 2,636 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e R^2_{adj} no valor de 0,9925. Sendo este, portanto, o modelo que melhor representa os dados obtidos.

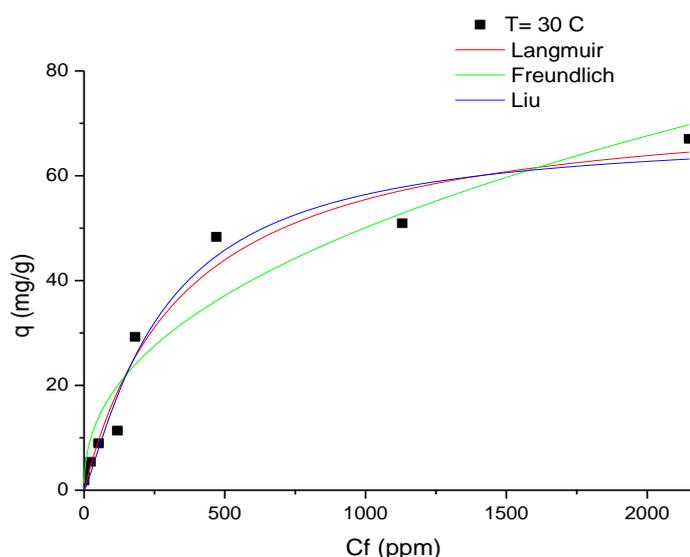


Figura B.3 - Resultados da isoterma da solução de SA a 30 °C comparada aos modelos de Langmuir, Freundlich e Liu.

A Figura B.3 mostra a comparação dos modelos isotérmicos empíricos de Langmuir, Freundlich e Liu com os resultados práticos obtidos para as soluções

de SA a 30 °C. O modelo que apresentou resultados satisfatórios para esse caso foi o de Liu. Os valores obtidos de F^{erro} e R^2_{adj} para essa comparação foram de 5,107 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e 0,9567, respectivamente.

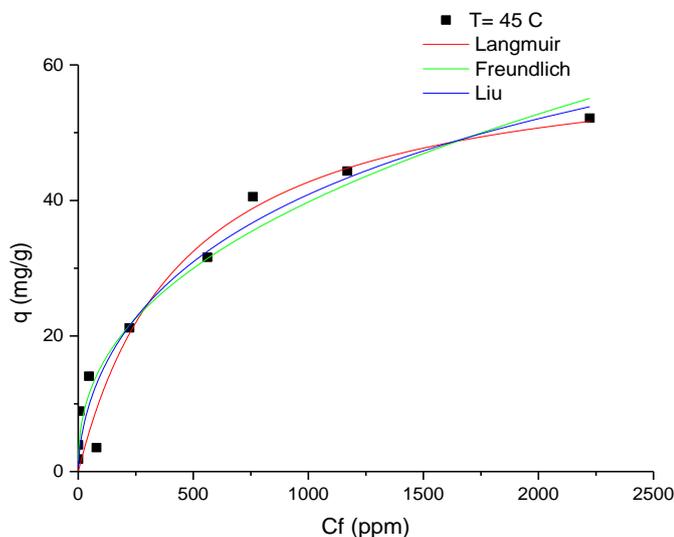


Figura B.4 - Resultados da isoterma da solução de SA a 45 °C comparada aos modelos de Langmuir, Freundlich e Liu.

A partir da Figura B.4, é possível verificar que o modelo de Freundlich apresentou os melhores parâmetros para esse sistema de adsorção, com de F^{erro} no valor de 4,717 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e R^2_{adj} de 0,9364.

É possível perceber que ambos corantes obtiveram o modelo de Liu como mais adequado para representar a adsorção na isoterma de 30 °C. Enquanto que o modelo isotérmico que mais se encaixa para as soluções estudadas de RB e SA a 45 °C foi o de Freundlich.