

Influência da catálise ácida e básica na síntese de xerogéis de sílica para a adsorção de azul de metileno em meio aquoso

Influence of acidic and basic catalysis on the synthesis of silica xerogels for the adsorption of methylene blue in aqueous medium

Influencia de la catálisis ácida y básica en la síntesis de xerogeles de sílice para la adsorción de azul de metileno en medio acuoso

Recebido: 29/10/2021 | Revisado: 10/11/2021 | Aceito: 11/11/2021 | Publicado: 21/11/2021

Pedro Henrique de Paulo Olívio

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9284-9199>

Universidade Federal de São Carlos, Brasil

E-mail: pedro_hpo09@hotmail.com

Gabriel Vinicius Buzato

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4890-6007>

Universidade Federal de São Carlos, Brasil

E-mail: buzatogabriel@estudante.ufscar.br

Adriano Lopes de Souza

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6593-8399>

Universidade Federal de São Carlos, Brasil

E-mail: adrianosouza@ufscar.br

Resumo

Neste trabalho, dois xerogéis de sílica foram preparados pelo processo sol-gel usando uma solução aquosa ácida e uma solução aquosa básica como catalisadores para cada material, nomeados como SiO₂-A e SiO₂-B, respectivamente. Corantes, como o azul de metileno (AM), são contaminantes comuns presentes em águas residuais de indústrias têxteis e a busca ou aperfeiçoamento de processos capazes de reduzir esses danos via retenção destes poluentes, é de extrema importância. Esses xerogéis foram usados como adsorventes para a remoção de AM de soluções aquosas. Espectroscopia de absorção nas regiões do Ultra-Violeta e do visível foi usada para monitorar o processo de adsorção. A porosidade e a morfologia destes xerogéis foram estudadas usando isotermas de adsorção e de dessorção de N₂ e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), respectivamente. Os dados experimentais mostraram que a adsorção de AM é maior em pH 9,0, para ambos os xerogéis, com uma alta performance para o xerogel SiO₂-B. Estes resultados foram melhor ajustados ao modelo da isoterma de Langmuir, atingindo valores de massa máxima de adsorção de 50,6 mg g⁻¹ e 8,24 mg g⁻¹ de AM para SiO₂-B e SiO₂-A, respectivamente. As imagens de MEV mostraram que o xerogel SiO₂-A possui uma superfície lisa, enquanto que SiO₂-B tem uma morfologia rugosa e com aglomerados. Os dados de porosidade mostraram que esses xerogéis são mesoporosos. Nossos experimentos demonstraram que os xerogéis SiO₂-A e SiO₂-B poderiam ser usados em aplicações ambientais para a remoção de poluentes da água tais como corantes.

Palavras-chave: Azul de metileno; Adsorção; Xerogéis de sílica; Processo sol-gel.

Abstract

In this study, two silica xerogels were synthesized by sol-gel method using an acidic aqueous solution and a basic aqueous solution as catalysts for each material, named as SiO₂-A and SiO₂-B, respectively. Dyes, such as methylene blue (MB), are common contaminants present in wastewater from textile industries and the search for or improvement of processes capable of reducing these damages by retention these pollutants is extremely important. These xerogels were used as adsorbent for removing methylene blue (MB) from aqueous solutions. Ultra-Violet visible spectroscopy was used to monitor the adsorption process. The porosity and morphology of these xerogels were studied by using N₂ adsorption and desorption isotherms and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The experimental data showed that the MB adsorption is higher at pH 9,0 for both xerogels, with a high performance for the SiO₂-B xerogel. These results best fitted to Langmuir isotherm model, attaining values of maximum adsorption mass of 50,6 mg g⁻¹ and 8,24 mg g⁻¹ of MB for the SiO₂-B and SiO₂-A, respectively. The SEM images show that the SiO₂-A has a smooth surface, while the SiO₂ B has a rough morphology with agglomerates. The porosity data show these xerogels are mesoporous. Our experiments demonstrated that the SiO₂-A and SiO₂-B xerogels could be used in environmental applications to removal of water pollutants such as dyes.

Keywords: Methylene blue; Adsorption; Silica xerogels; Sol-gel process.

Resumen

En este trabajo, se prepararon dos xerogeles de sílice mediante un proceso sol-gel utilizando una solución acuosa ácida y una solución acuosa básica como catalizadores para cada material, denominados SiO₂-A y SiO₂-B, respectivamente. Los colorantes, como el azul de metileno (AM), son contaminantes comunes presentes en las aguas residuales de las industrias textiles y la búsqueda o mejora de procesos capaces de reducir este daño mediante la retención de estos contaminantes, es de suma importancia. Estos xerogeles se utilizaron como adsorbentes para la eliminación de AM de soluciones acuosas. Se utilizó la espectroscopia de absorción ultravioleta y visible para controlar el proceso de adsorción. La porosidad y la morfología de estos xerogeles se estudiaron mediante isotermas de adsorción y desorción de N₂ y microscopía electrónica de barrido (SEM), respectivamente. Los datos experimentales mostraron que la adsorción de AM es mayor a pH 9,0, para ambos xerogeles, con un alto rendimiento para el xerogel SiO₂-B. Estos resultados se ajustaron mejor al modelo de isoterma de Langmuir, alcanzando valores máximos de masa de adsorción de 50,6 mg g⁻¹ y 8,24 mg g⁻¹ de AM para SiO₂-B y SiO₂-A, respectivamente. Las imágenes de SEM mostraron que el xerogel SiO₂-A tiene una superficie lisa, mientras que el SiO₂-B tiene una morfología áspera y aglomerada. Los datos de porosidad mostraron que estos xerogeles son mesoporosos. Nuestros experimentos demostraron que los xerogeles SiO₂-A y SiO₂-B podrían utilizarse en aplicaciones medio ambientales para la eliminación de contaminantes del agua, como los colorantes.

Palabras clave: Azul de metileno; Adsorción; Xerogeles de sílice; Proceso sol-gel.

1. Introdução

Atualmente, a poluição das águas por corantes é considerada um dos maiores problemas ambientais devido a sua agressividade para o meio ambiente. Apesar de serem usados na coloração e/ou intensificação de cores em diversos ramos industriais (Khurana et al., 2017), esses compostos causam desequilíbrios em ecossistemas aquáticos quando lançados em corpos hídricos sem que haja um tratamento prévio e apropriado. O principal problema está associado à composição dos efluentes têxteis, pois, além de alguns efluentes apresentarem metais pesados, os corantes acarretam alta quantidade de sólidos suspensos e elevadas demanda bioquímica de oxigênio e demanda química de oxigênio (Yaseen & Scholz, 2019). Visando à remediação de águas contaminadas por corantes, a adsorção tem ganhado espaço por consistir em uma tecnologia simples e eficiente para sua remoção (Katheresan et al., 2018).

Dentre os materiais adsorventes que cumprem com essa finalidade está a sílica, um polímero inorgânico que tem como composição básica grupos siloxano (Si-O-Si) e silanóis (Si-OH), os quais são os responsáveis não apenas pela reatividade (Airoldi & De Farias, 2000), bem como pelas propriedades adsorptivas desse material. Aliado a isso, a sílica tem uma série de propriedades que lhe confere promissoras aplicações como adsorvente, como altas estabilidades química e térmica, elevada área superficial específica e diâmetro de poros que varia de microporos a mesoporos (Price et al., 2008), o que explica a vasta gama de materiais à base de sílica desenvolvidos para adsorção de corantes reportada na literatura (Bongur et al., 2016; de Farias et al., 2018; Han et al., 2016; Huang et al., 2011; Li et al., 2020; J. Liu et al., 2013; Roghanizad et al., 2020; Sun et al., 2015; Tsamo et al., 2020).

Para obtenção de materiais poliméricos inorgânicos e híbridos orgânico-inorgânicos à base de sílica, o método sol-gel, que normalmente utiliza alcóxidos de silício como precursores inorgânicos em reações de hidrólise e condensação, é bastante difundido (Airoldi & De Farias, 2004; Brinker & Scherer, 1990). Os materiais obtidos por esse método podem ter diferentes nomenclaturas dependendo da etapa de secagem do gel, chamado de hidrogel ou alcogel quando a fase líquida consiste em água ou álcoois, respectivamente. Quando a evaporação do solvente ocorre em condições ambientes, o gel é denominado de xerogel, mas quando esse procedimento é realizado em condições supercríticas, obtém-se o aerogel (Brinker & Scherer, 1990).

No que diz respeito à rota de sol-gel, uma de suas principais vantagens é a possibilidade de controlar as características texturais desses materiais a partir do controle de parâmetros que influenciam a cinética das reações de hidrólise e condensação, tais como razão molar água:silano, tamanho do grupo alcóxi do precursor molecular e tipo de catalisador (Alfaya & Kubota, 2002). Em relação a esse último, ele é, de longe, a variável mais influente nesse processo (Casagrande & Repette, 2018).

Na preparação de sílicas, (Mota et al., 2019) investigam a influência da adição de diferentes dosagens de HCl na fase sol e submetem-nas à adsorção de azul de metileno (AM) para avaliação da porosidade desses materiais. Em outro estudo, (G. Liu et al., 2010) sintetizam três aerogéis de sílica sob diferentes condições de secagem, usando-se tetraetilortossilicato (TEOS) como tetraalcóxissilano e soluções de HCl e NH₄OH como catalisadores. Nesse mesmo estudo, o comportamento de adsorção de AM também foi verificado para avaliar a porosidade desses aerogéis.

Embora trabalhos que investiguem o catalisador e suas naturezas ácida e básica e no que implicam em propriedades adsorptivas de xerogéis de sílica frente ao AM ainda são escassos, essa investigação é de grande relevância ambiental, tecnológica e social. Isso porque ela promove o desenvolvimento de adsorventes eficazes para remoção de AM que não só contribuem para o controle e mitigação de impactos que esse corante possa ocasionar para o meio ambiente, mas também para garantia da qualidade de vida daqueles que consomem essa água (Dąbrowski, 2001). Além do mais, o controle de características relacionadas à textura a partir do controle do tipo de catalisador é mais simples do ponto de vista prático, pois a necessidade de modificar superficialmente a sílica e/ou etapas de preparação mais sofisticadas, como a de secagem supercrítica, são dispensáveis, levando à economia de energia e reagentes.

Recorrido como modelo de contaminante nesse estudo devido a sua alta afinidade por estruturas sólidas (Hameed et al., 2007), o AM é um corante básico/catiônico que pertence à classe das tiazinas e é frequentemente usado no tingimento de produtos têxteis que contenham algodão, lã e seda (Senthilkumaar et al., 2005). Por outro lado, a ingestão de águas contaminadas por esse corante pode trazer sérios riscos à saúde, sobretudo, ao trato gastrointestinal (Ghosh & Bhattacharyya, 2002), e, por isso, é desejável que ele seja removido de matrizes aquosas.

Neste trabalho, xerogéis de sílica foram preparados pelo processo sol-gel, usando-se TEOS como precursor e soluções aquosas de H₂SO₄ e NaOH como catalisadores. A potencialidade do uso desses materiais como adsorventes de AM em meio aquoso foi avaliada a partir do monitoramento da adsorção por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível. Os xerogéis de sílica foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura e fisissorção de nitrogênio para determinação de características estruturais, morfológicas e texturais, respectivamente.

2. Material e Métodos

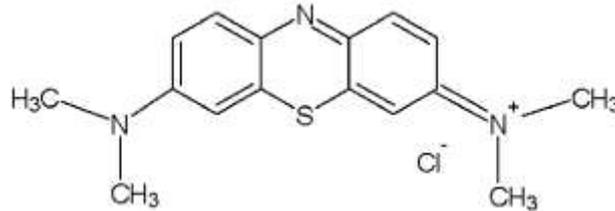
2.1 Preparação dos xerogéis de sílica

Dois tipos de xerogéis de sílica foram sintetizados, variando-se o tipo de catalisador empregado em cada processo. Para o xerogel de sílica catalisado por uma solução aquosa básica (SiO₂-B), o procedimento de preparo foi o mesmo descrito por (Rocha et al., 2012). Em um béquer de vidro borossilicato, adicionou-se 100 mL de etanol (99,5%), 26,8 mL (0,12 mol) de Tetraetilortossilicato (98%) (TEOS), 1,5 mL de água deionizada (resistividade elétrica 18,2 MΩ cm) e 1,0 mL de uma solução aquosa de NaOH 0,10 mol L⁻¹. Esta solução foi mantida em agitação magnética constante e numa temperatura de 60°C por 30 minutos. Após esse tempo, a mistura foi transferida para um béquer de polipropileno e mantida em repouso à temperatura ambiente até a secagem completa para a obtenção do xerogel SiO₂-B, que posteriormente foi armazenado a vácuo em um dessecador. O procedimento para a síntese do xerogel de sílica catalisado por uma solução aquosa ácida (SiO₂-A) foi similar ao da SiO₂-B, apenas substituindo a solução aquosa de NaOH 0,10 mol L⁻¹ por uma solução aquosa de H₂SO₄ 0,10 mol L⁻¹. Os mesmos procedimentos de secagem e armazenamento utilizados para SiO₂-B foram feitos para SiO₂-A.

2.2 Experimentos de adsorção de AM nos xerogéis de sílica

Todos os experimentos de adsorção foram realizados utilizando um espectrofotômetro Ultra-Violeta Visível (UV-vis) da Global Trade Technology, com o monitoramento da absorvância no comprimento de onda de 663 nm, que corresponde à banda de absorção mais intensa do AM. A estrutura do AM está na Figura 1.

Figura 1: Fórmula Estrutural do Azul de Metileno.



Fonte: Autores.

A etapa prévia consistiu em um experimento para a determinação do pH no qual AM adsorvesse em maior quantidade no adsorvente. Para fazer isso, 20 mg do xerogel de sílica (SiO₂-A ou SiO₂-B) foram adicionados em um erlenmeyer de vidro borossilicato contendo 10 mL uma solução aquosa de AM trihidratado na concentração de 20 mg L⁻¹ no respectivo pH de estudo. Três valores de pH foram testados: 3,0, 6,0 e 9,0. Estes valores foram escolhidos, pois valores de pH superiores a 9,0 provocam a instabilidade do AM (Adamčíková et al., 2000; Mills et al., 2011) e, além disso, valores intermediários àqueles testados não trariam melhores resultados, pois o ponto isoelétrico de materiais de sílica varia entre 2,0 e 4,6 (Cloarec et al., 2016; Dorigon et al., 2017; Hannachi & Hafidh, 2020; Wu et al., 2004). O erlenmeyer permaneceu em agitação por 1 hora em uma mesa agitadora orbital da Tecnal a 120 rotações por minuto (rpm).

Para o estudo das isotermas de adsorção, cada experimento consistiu na adição de 20 mg do xerogel de sílica (SiO₂-A ou SiO₂-B) em um erlenmeyer contendo uma solução aquosa de AM. As concentrações das soluções de AM foram de 5, 15, 30, 60 e 90 mg L⁻¹ no pH estipulado pela etapa prévia. Em seguida, o erlenmeyer foi mantido sob agitação em uma mesa agitadora orbital a 120 rpm durante 2 horas.

2.3) Teoria e análise dos resultados de adsorção

O modelo de adsorção de Langmuir considera a superfície do adsorvente como sendo homogênea e que a espécie adsorvida forma uma monocamada na superfície do adsorvente, enquanto o modelo de adsorção de Freundlich considera a superfície do adsorvente como sendo heterogênea, ou seja, nem todos os sítios de adsorção possuem a mesma capacidade para realizá-la (Greluk & Hubicki, 2010; Langmuir, 1918).

A equação (1) está na forma não linear para o modelo de Langmuir e a equação (2) representa uma das formas lineares da equação (1). Nas equações, C_e é a concentração de AM no equilíbrio (em mg L⁻¹), q_e é a quantidade de AM adsorvido por unidade de massa de xerogel no equilíbrio (mg g⁻¹), q_m é a capacidade máxima de AM adsorvido por massa de xerogel para formar uma monocamada completa (mg g⁻¹). A constante de adsorção de Langmuir denominada de K_L é dada em L mg⁻¹.

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

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2)$$

As equações 3 e 4 são, respectivamente, as equações não-linear e linear para o modelo de Freundlich. K_F é a constante de adsorção de Freundlich ($L \text{ mg}^{-1}$) e n é um fator de heterogeneidade que tem um valor menor quanto mais heterogênea for a superfície.

$$q_e = K_F C_e^{(1/n)} \quad (3)$$

$$\log(q_e) = \log(K_F) + (1/n)\log(C_e) \quad (4)$$

Os modelos de Langmuir e de Freundlich são os mais comumente usados para o ajuste dos dados experimentais e a escolha do melhor modelo foi feita pelo ajuste que exibir maior coeficiente de determinação (R^2) (Ho, 2006).

Para a análise dos dados, a equação (5) mostra como valores de q_e foram obtidos:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (5)$$

Onde C_0 é a concentração inicial do corante na solução (em mg L^{-1}), C_e é a concentração no equilíbrio do corante na solução (em mg L^{-1}), m é a massa em gramas do xerogel (adsorvente) usado e V é o volume da solução (em L).

A Eficiência da Remoção (E) foi obtida pela equação (6):

$$E = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} (100\%) \quad (6)$$

2.4) Caracterização dos xerogéis de sílica SiO_2 -A e a SiO_2 -B

Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 e distribuição do tamanho dos poros dos materiais foram realizadas. Para isso, os mesmos foram previamente mantidos a vácuo na temperatura de 90°C por 24h. A distribuição dos tamanhos dos poros foi feita pelo método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) (Barrett et al., 1951) via isotermas de adsorção e dessorção de N_2 realizadas na temperatura de 77,3 K no equipamento Quantachrome Instruments NOVA 4200e do Instituto de Química da UNICAMP.

Os xerogéis foram caracterizados também por Espectroscopia de absorção na região do Infra-Vermelho (FTIR, do inglês Fourier Transform Infra Red spectroscopy), onde pastilhas de KBr dos mesmos foram preparadas e analisadas no espectrofotômetro FTIR da Bruker Tensor II, no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} .

Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura dos materiais foram realizadas no microscópio eletrônico de varredura com emissão de campo modelo FEI Quanta FEG 250, com voltagem de 10 kV e detector de imagem de elétrons secundários. As amostras foram previamente recobertas com carbono para a obtenção das imagens.

3. Resultados e Discussão

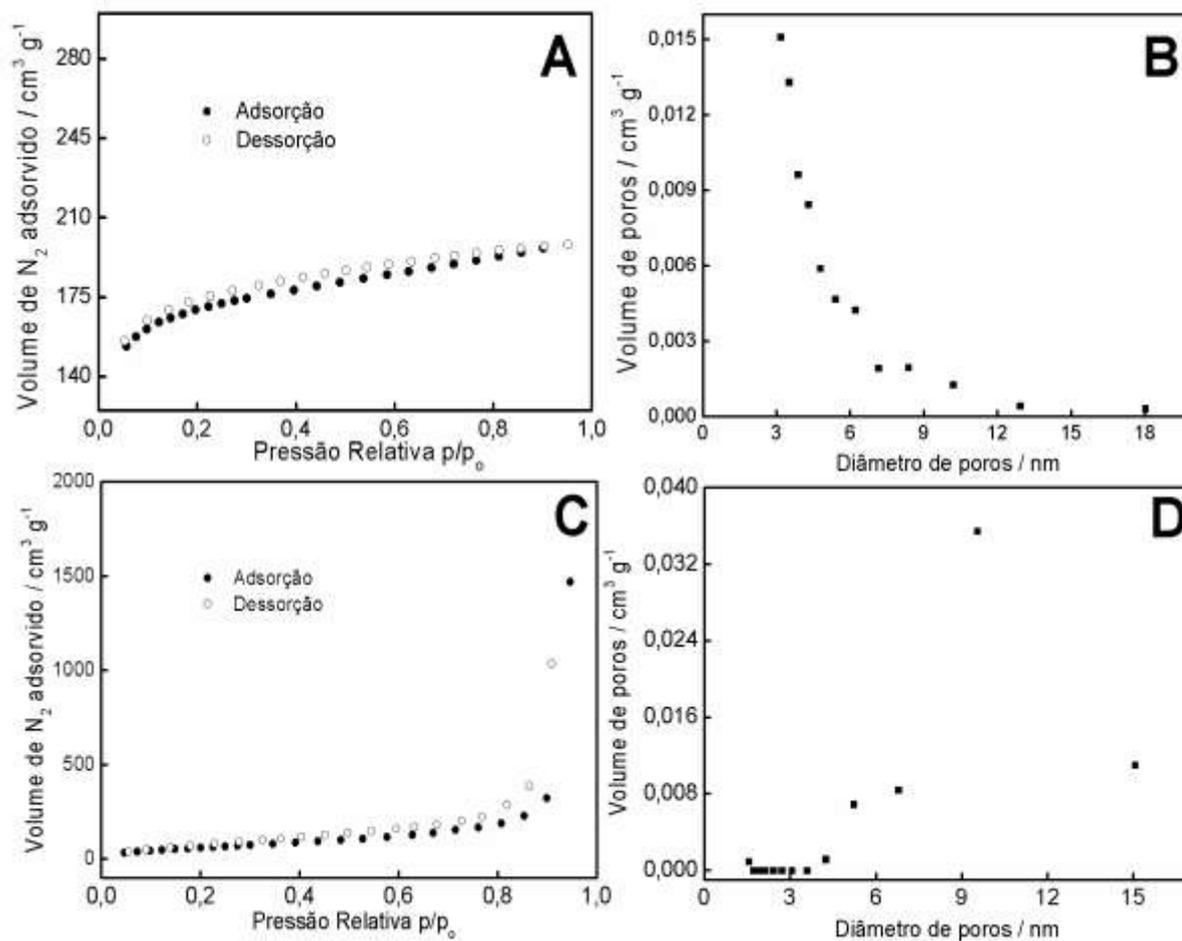
As figuras 2A e 2B mostram, respectivamente, as isotermas de adsorção e de dessorção de N_2 e a distribuição de diâmetro de poros para o xerogel SiO_2 -A. Já as figuras 2C e 2D mostram, respectivamente, as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 e a distribuição do tamanho dos poros para o xerogel SiO_2 -B. É possível afirmar que a isoterma de adsorção da figura 2A corresponde à isoterma do tipo I (b), de acordo com a classificação da IUPAC (Thommes et al., 2015). O perfil desta isoterma é o comumente exibido por sólidos contendo microporos mais largos e mesoporos estreitos (Thommes et al., 2015). De fato, a figura 2B indicou que os poros deste material tiveram tamanho próximo de 3,2 nm, o que o caracteriza como mesoporoso. Com relação à isoterma de dessorção de N_2 na figura 2A, não foi possível associá-la a nenhum perfil de histerese proposto pela IUPAC (SING et al., 1985). Outros xerogéis de sílica com perfis de isotermas de adsorção iguais ao do tipo I (b) podem ser encontrados na literatura (Bryans et al., 2000; Pavan et al., 2008). A isoterma de adsorção da figura 2C é

identificada como sendo do tipo III de acordo com a classificação da IUPAC (Thommes et al., 2015). Tal característica já foi observada para nanopartículas de sílica recobertas com 3-aminopropiltrietóxisilano (Usgodaarachchi et al., 2021). Os poros desta amostra de SiO₂-B tiveram tamanhos variando entre 4,0 e 15 nm, conforme mostra a figura 2D, o que a caracteriza como sendo um sólido mesoporoso. A isoterma de dessorção de N₂ da figura 2C mostra que a histerese para esta amostra de xerogel tem o perfil do tipo H3 de acordo com a classificação da IUPAC, o que pode ser um indício de que os poros encontrados tenham formato de fendas (SING et al., 1985).

Desta maneira, os resultados texturais indicaram que, apesar de ambas as amostras serem mesoporosas, o xerogel SiO₂-B apresentou poros mais largos e volumosos que o xerogel SiO₂-A. Dados referentes às áreas superficiais não foram inseridos aqui pois nas faixas de pressão relativa em que foram obtidos, estariam adequados a sólidos com perfis de isotermas de adsorção dos tipos II e IV, conforme classificação da IUPAC (Thommes et al., 2015), e os resultados apresentados aqui para os xerogéis SiO₂-A e a SiO₂-B foram dos tipos I e III, respectivamente.

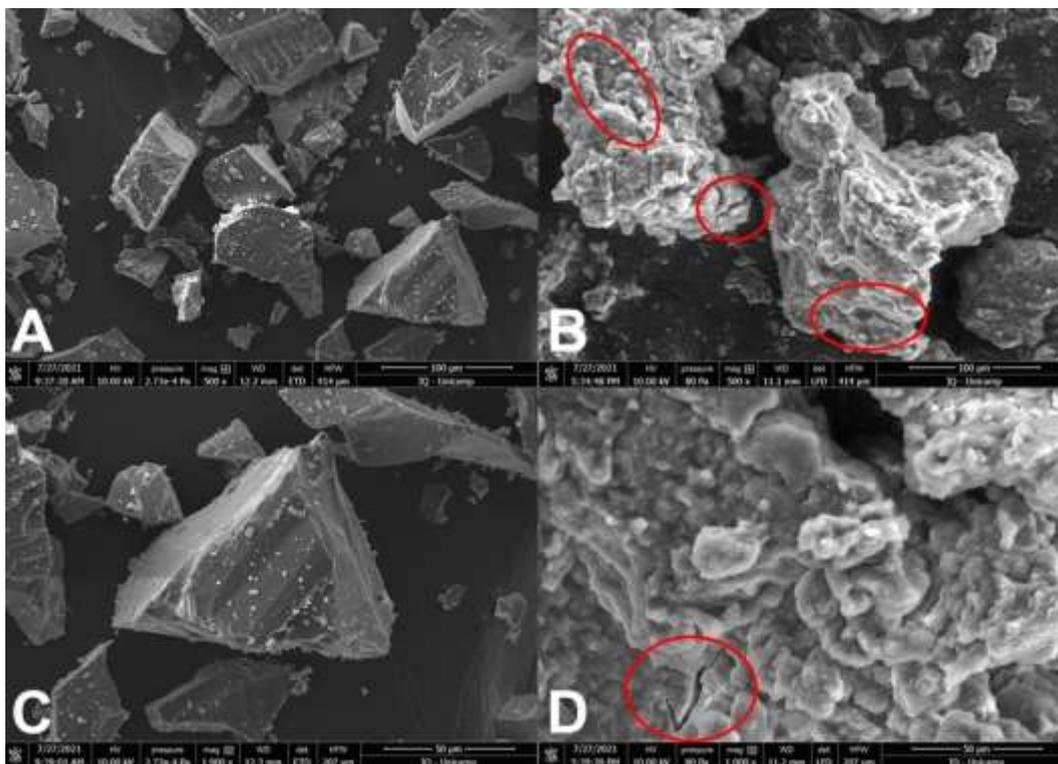
As figuras 3A e 3C mostram as imagens de MEV para a amostra SiO₂-A nas ampliações de 500 e de 1000 vezes, respectivamente. As figuras 3B e 3D mostram as imagens de MEV da amostra SiO₂-B nas ampliações de 500 e de 1000 vezes, respectivamente. É possível observar diferenças nas morfologias dos xerogéis de sílica. As figuras 3A e 3C amostram que a amostra SiO₂-A possui superfície lisa juntamente com regiões contendo aspectos semelhantes a ranhuras, morfologia esta similar àquela reportada na literatura para um xerogel de sílica sintetizado com o emprego de um catalisador ácido e dopado com TiO₂ (Rasalingam et al., 2013). As figuras 3B e 3D mostram que a amostra SiO₂-B possui morfologia rugosa e porosa, com aspecto similar a agregados. Tal característica também foi exibida pela superfície de um xerogel de sílica sintetizado com um catalisador básico e tetrametilortosilicato reportada na literatura (Bryans et al., 2000). Tais agregados na superfície podem ter sua origem atribuída à formação de ligações de hidrogênio entre grupos silanóis (DeOliveira et al., 2007). Outra peculiaridade que surgiu na superfície desta amostra foram fendas (marcadas por círculos vermelhos) com tamanhos irregulares.

Figura 2: A) Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para SiO₂-A, B) Distribuição de diâmetro de poros para SiO₂-A, C) Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para SiO₂-B e D) Distribuição de diâmetro de poros para SiO₂-B.



Fonte: Autores.

Figura 3: Imagens de MEV para SiO₂-A nas ampliações de A) 500 x e C) 1000x, e para SiO₂-B nas ampliações de B) 500 x e D) 1000 x.

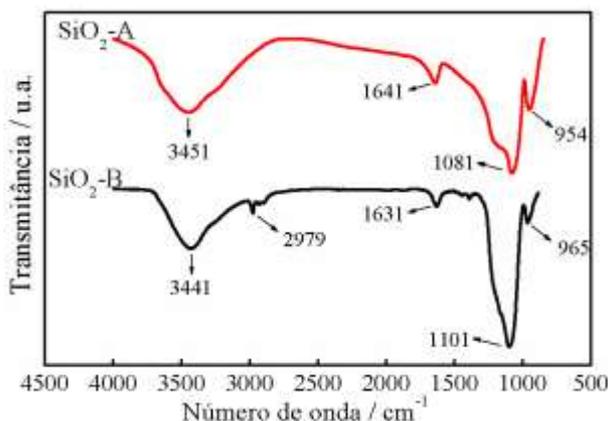


Fonte: Autores.

A diferença nas morfologias dos materiais mostrada pelas imagens de MEV auxilia na interpretação dos resultados de caracterização textural. Como o xerogel SiO₂-B possui morfologia rugosa e com agregados, isto estaria relacionado a uma maior distribuição de tamanho de poros quando este material é comparado ao xerogel SiO₂-A.

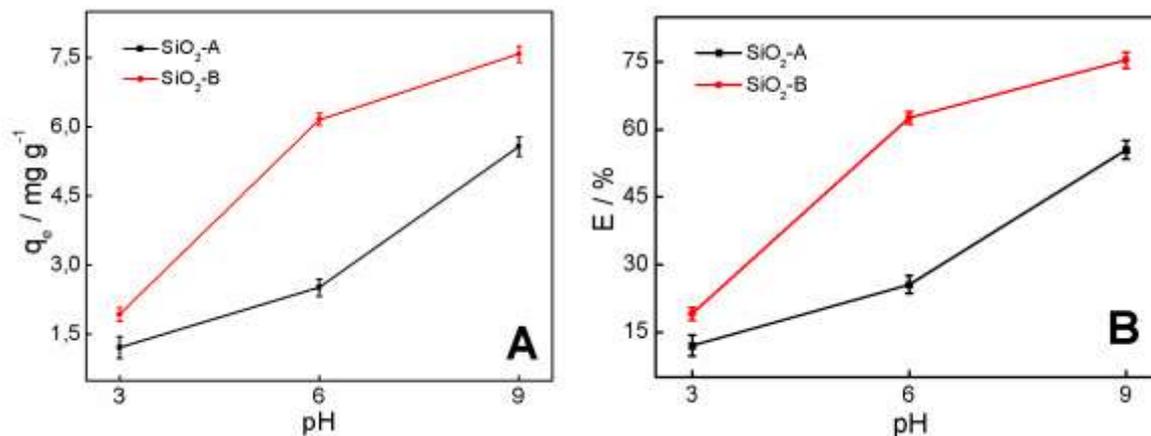
A Figura 4 mostra os espectros de FTIR para os xerogéis SiO₂-A e SiO₂-B. As bandas largas e intensas com máximos em 1081 e 1101 cm⁻¹ são atribuídas aos estiramentos assimétricos dos grupos Si–O–Si e Si–O–C, que comumente surgem na região entre 1000 e 1190 cm⁻¹ (B.Colthup et al., 1990). As bandas largas que apareceram entre 3441 e 3451 cm⁻¹ são oriundas do estiramento O–H de moléculas de água fisisorvidas bem como de grupos Si-OH interagindo com as mesmas. As bandas que surgiram em 1631 e 1641 cm⁻¹ são atribuídas à deformação de grupos O–H (O–H “bending”) das moléculas de água (Parida et al., 2006). Já as bandas presentes em 954 e 965 cm⁻¹ podem ser atribuídas aos estiramentos da ligação Si–OH que surgem na região entre 935-980 cm⁻¹ (Parida et al., 2006). Além disso, estas bandas também podem ser identificadas como estiramentos dos grupos Si–O–C₂H₅ (B.Colthup et al., 1990), oriundos da hidrólise parcial do TEOS (M. Buckley & Greenblatt, 1994; Singh et al., 2014). Uma banda pouco intensa surgindo em 2979 cm⁻¹ pode ser referente ao estiramento assimétrico do CH₃ presente nos grupos Si–O–C₂H₅ (B.Colthup et al., 1990). Recentemente, xerogéis de sílica preparados com TEOS e metiltrietóxisilano apresentaram os mesmos modos vibracionais descritos aqui (Dudás et al., 2020). As figuras 5A e 5B mostram os resultados da influência do pH na adsorção de AM para os xerogéis de sílica SiO₂-A e SiO₂-B, respectivamente.

Figura 4: Espectros de FTIR para SiO₂-A e SiO₂-B.



Fonte: Autores.

Figura 5: A) Valores de q_e em função do pH para SiO₂-A e SiO₂-B e B) Valores de Porcentagem de Remoção em função do pH para SiO₂-A e SiO₂-B.



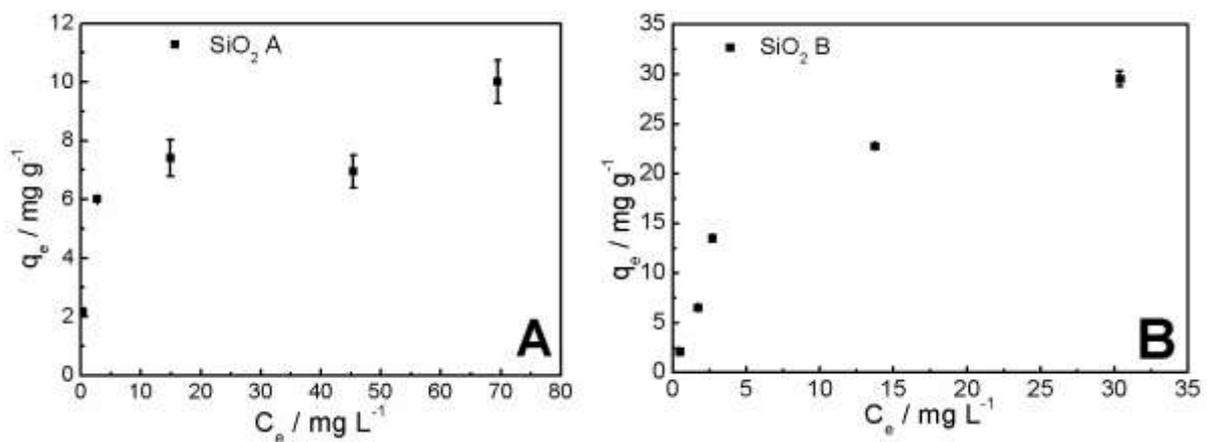
Fonte: Autores.

Os valores de q_e e de porcentagem da Eficiência de Remoção (%E) em pH 9,0 foram mais elevados nas duas amostras, sendo que para SiO₂-B, os valores foram maiores. Uma explicação para os resultados da figura 5 pode ser feita através das cargas do adsorvente e do adsorvato. Em meio ácido, ocorre a protonação tanto da superfície de sílica quanto do corante catiônico AM, o que dificulta a adsorção devido à repulsão eletrostática, fato que também ocorreu com outros corantes catiônicos quando adsorvidos em xerogéis de sílica (Ahmed & Ram, 1992; Hannachi & Hafidh, 2020; Wu et al., 2004). Valores de pontos de carga zero encontrados na literatura para xerogéis de sílica variaram entre 2,0 e 4,6 (Cloarec et al., 2016; Dorigon et al., 2017; Hannachi & Hafidh, 2020; Wu et al., 2004), o que significa que para qualquer pH abaixo disto, as cargas na superfície da mesma serão positivas. Em contrapartida, em meio básico as cargas superficiais dos xerogéis de sílica estão negativas e o corante AM totalmente deprotonado, o que favoreceu, portanto, a maior adsorção do mesmo nos sítios ativos. Outras interações moleculares como ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas e interações π envolvendo anéis aromáticos também influenciam no processo de adsorção (Hannachi & Hafidh, 2020; Wu et al., 2004). Apesar de valores de pontos de carga zero não terem sido obtidos neste trabalho, estes não devem ficar distantes da faixa citada pela literatura, uma vez que eles estão relacionados aos grupos silanóis presentes na superfície. Na literatura, não foi observada diferença na proporção de grupos silanóis quando xerogéis de sílica foram sintetizados usando TEOS e metiltrimetóxisilano e HCl e NH₄OH como catalisadores ácido e básico, respectivamente (Nassar et al., 2002). Desta forma, o pH 9,0 foi empregado para os

estudos de adsorção posteriores aqui neste trabalho. Além disso, conforme verificado nas figuras 2 e 3, o melhor desempenho de adsorção exibido pelo xerogel de sílica SiO₂-B está relacionado tanto à sua maior distribuição de tamanho de poros quanto à sua morfologia rugosa quando comparadas àquelas exibidas para o xerogel SiO₂-A.

As figuras 6A e 6B mostram curvas que relacionam q_e em função de C_e , e são denominadas de isotermas de adsorção de AM para os xerogéis de sílica SiO₂-A e SiO₂-B, respectivamente. A partir das isotermas de adsorção, é possível obter informações a respeito do mecanismo e das propriedades da superfície do adsorvente em estudo (Wang & Guo, 2020). A isoterma da figura 6A indica que o processo de adsorção para AM foi extremamente favorável e o processo de adsorção representado pela isoterma na figura 6B foi favorável (Nascimento et al., 2014). Tais constatações indicam que a quantidade de AM adsorvido por massa de adsorvente foi alta, mesmo numa baixa concentração de sílica no equilíbrio.

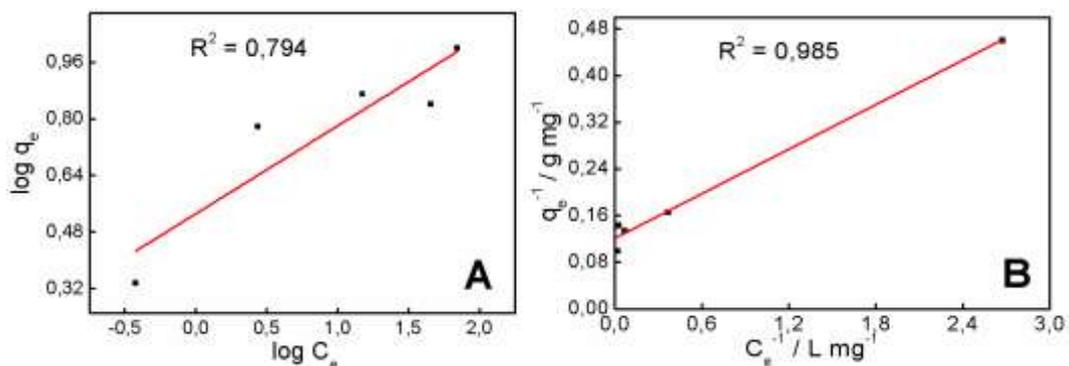
Figura 6: Isotermas de adsorção de AM em pH 9,0 para A) SiO₂-A e B) SiO₂-B.



Fonte: Autores.

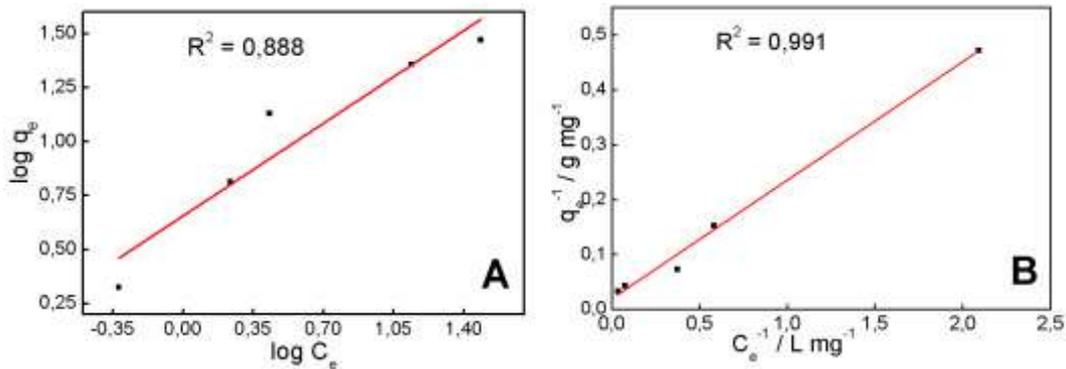
As figuras 7A e 7B mostram, respectivamente, os ajustes dos dados experimentais segundo os modelos de Freundlich e de Langmuir para o xerogel SiO₂-A e as figuras 8A e 8B trazem os ajustes dos dados experimentais de acordo com os modelos de Freundlich e de Langmuir, respectivamente, para o xerogel SiO₂-B.

Figura 7: Modelos de A) Freundlich e B) Langmuir para os dados experimentais de adsorção de AM em SiO₂-A.



Fonte: Autores.

Figura 8: Modelos de A) Freundlich e B) Langmuir para os dados experimentais da adsorção de AM em SiO₂-B.



Fonte: Autores.

Os parâmetros extraídos destas análises estão exibidos na tabela 1. Nota-se que, a partir dos maiores valores dos coeficientes de determinação, que o modelo de Langmuir é o que melhor descreve o mecanismo de adsorção para ambos os xerogéis de sílica estudados neste trabalho. Analisando os valores de K_L , este é maior para o xerogel SiO₂-A. Tal constatação significa que a energia de adsorção foi maior para esta amostra (Saadi et al., 2015), o que deveria acarretar numa maior eficiência de remoção (E) do corante.

Tabela 1: Parâmetros obtidos pelos ajustes dos modelos de Freundlich e de Langmuir aos dados experimentais da adsorção de AM em SiO₂-A e SiO₂-B.

Ajuste	SiO ₂ -A	SiO ₂ -B
Freundlich		
$K_F / \text{L mg}^{-1}$	3,49	4,52
$1/n$	0,249	0,614
n	4,02	1,63
R^2	0,794	0,888
Langmuir		
$K_L / \text{L mg}^{-1}$	0,953	0,0916
$q_m / \text{mg g}^{-1}$	8,24	50,6
R^2	0,985	0,991

Fonte: Autores.

No entanto, conforme já identificado na figura 5B, a Eficiência de Remoção é maior para a amostra SiO₂-B. Assim, esta menor eficiência para a amostra SiO₂-A pode estar relacionada à uma superfície externa com poros relativamente pequenos, conforme resultados mostrados na figura 2B, fazendo com que a maioria dos seus sítios ativos esteja no interior dos poros e seja inacessível ao AM. Além disso, alguns fatores como impedimento estérico e exclusão por tamanhos também podem contribuir para este resultado conforme já relatado na literatura (Heister, 2016; Nascimento et al., 2014).

Para ambos os xerogéis estudados aqui, o processo de adsorção para o modelo de Langmuir foi considerado favorável, de acordo com o parâmetro R_L , denominado de fator de separação e obtido pela expressão $1/(1+K_L C_0)$ (Hall et al., 1966). Os valores de R_L ficaram entre 0,182–0,0116 para SiO₂-A e 0,698–0,109 para SiO₂-B, respectivamente. Apesar do modelo de Freundlich (Greluk & Hubicki, 2010; Karim et al., 2012) não ter se ajustado aos dados experimentais obtidos aqui, a adsorção também se mostrou favorável para ambos os xerogéis utilizados. A comparação dos valores de q_m reflete como o xerogel SiO₂-B foi mais eficaz na remoção de AM do meio aquoso comparado ao xerogel SiO₂-A, já que os valores obtidos foram,

respectivamente, de 50,6 mg g⁻¹ e 8,24 mg g⁻¹. A Tabela 2 compara a performance dos materiais produzidos aqui, em termos de q_m, com as de outros materiais reportados na literatura.

Tabela 2: Comparação de valores de q_m para AM em SiO₂-A e SiO₂-B com outros materiais à base de sílica.

Adsorvente	q _m / mg g ⁻¹	Referência
Nanopartículas de sílica mesoporosas	2,899	(Chueachot et al., 2018)
Compósito à base de nanotubos de anilina/sílica	10,31	(Ayad et al., 2012)
Compósito mesoporoso de magnetita/sílica	33,12	(Tan et al., 2015)
Nanopartículas de sílica mesoporosas amino-funcionalizadas	1,736	(Chueachot et al., 2018)
Nanofolhas de sílica derivadas da vermiculita	12,66	(Zhao et al., 2008)
Nanopartículas de sílica mesoporosas derivadas da casca de arroz	19,27	(Usgodaarachchi et al., 2021)
SiO ₂ -A	8,24	Este trabalho
SiO ₂ -B	50,6	Este trabalho

Fonte: Autores.

4. Conclusão

Neste trabalho, xerogéis de sílica obtidos pelo processo sol-gel utilizando-se soluções aquosas de H₂SO₄ e NaOH como catalisadores foram preparados. A caracterização textural indicou que tanto SiO₂-A quanto SiO₂-B são mesoporosas, sendo que esta última apresentou poros mais largos e volumosos que a primeira. Análises de MEV mostraram que a superfície da sílica SiO₂-A é lisa e apresenta ranhuras em algumas regiões, já a morfologia da sílica SiO₂-B é rugosa e possui fendas aleatoriamente distribuídas, o que ficou relacionado à sua maior distribuição de tamanho de poros. Ambos os xerogéis tiveram suas capacidades de adsorção para o corante AM em meio aquoso exploradas, sendo que SiO₂-B exibiu melhores resultados que foram atribuídos à sua morfologia bem como aos seus volumes de poros maiores. O modelo de adsorção de Langmuir foi o modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais em ambos os casos, pois apresentou maiores coeficientes de determinação. Além disso, o valor de q_m para SiO₂-B foi de 50,6 mg g⁻¹ enquanto que para SiO₂-A, q_m foi de 8,24 mg g⁻¹. Os resultados aqui apresentados mostraram que os xerogéis de sílica são adsorventes eficazes de AM em meio aquoso e poderão contribuir para o desenvolvimento desta área, bem como auxiliar em ações de despoluição e remoção de contaminantes no meio ambiente.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro-Processo n° 2015/24136-4. GVB agrade à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela sua bolsa de Mestrado.

Referências

- Adamčíková, L., Pavlíková, K., & Ševčík, P. (2000). The decay of methylene blue in alkaline solution. In *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* (Vol. 69, Issue 1, pp. 91–94). <https://doi.org/10.1023/A:1005696926749>
- Ahmed, M. N., & Ram, R. N. (1992). Removal of basic dye from waste-water using silica as adsorbent. *Environmental Pollution*, 77(1), 79–86. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(92\)90161-3](https://doi.org/10.1016/0269-7491(92)90161-3)

- Airoldi, C., & De Farias, R. F. (2000). O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. *Química Nova*, 23(4), 496–503. <https://doi.org/10.1590/S0100-4042200000400012>
- Airoldi, C., & De Farias, R. F. (2004). Alcóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. *Química Nova*, 27(1), 84–88. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422004000100018>
- Alfaya, A. A. S., & Kubota, L. T. (2002). A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. *Química Nova*, 25(5), 835–841. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422002000500020>
- Ayad, M. M., Abu El-Nasr, A., & Stejskal, J. (2012). Kinetics and isotherm studies of methylene blue adsorption onto polyaniline nanotubes base/silica composite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(6), 1964–1969. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.05.012>
- B.Colthup, N., H. Daly, L., & E. Wiberley, S. (1990). *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* (Third Edit). Academic Press.
- Barrett, E. P., Joyner, L. G., & Halenda, P. P. (1951). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, 73(1), 373–380. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>
- Bongur, R., Le Nouen, D., Gaslain, F., Marichal, C., Lebeau, B., & Guariloff, P. (2016). Red 33 dye co-encapsulated with cetyltrimethylammonium in mesoporous silica materials. *Dyes and Pigments*, 127, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.12.006>
- Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (First). Academic Press.
- Bryans, T. R., Brawner, V. L., & Quitevis, E. L. (2000). Microstructure and porosity of silica xerogel monoliths prepared by the fast sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 17(3), 211–217. <https://doi.org/10.1023/A:1008711921746>
- Casagrande, C. A., & Repette, W. L. (2018). Monitoramento da hidrólise/condensação do tetraetoxissilano em solução com baixo teor alcoólico por análises de espectroscopia de infravermelho. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 23(4). <https://doi.org/10.1590/s1517-707620180004.0571>
- Chueachot, R., Wongkhueang, S., Khankam, K., Lakrathok, A., Kaewnon, T., Naowanon, W. T., Amnuaypanich, S., & Nakhongwong, R. (2018). Adsorption efficiency of methylene blue from aqueous solution with amine-functionalized mesoporous silica nanospheres by co-condensation biphasic synthesis: Adsorption condition and equilibrium studie. *Materials Today: Proceedings*, 5(6), 14079–14085. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.02.066>
- Cloarec, J. P., Chevalier, C., Genest, J., Beauvais, J., Chamas, H., Chevolot, Y., Baron, T., & Souifi, A. (2016). PH driven addressing of silicon nanowires onto Si3N4/SiO2 micro-patterned surfaces. *Nanotechnology*, 27(29). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/29/295602>
- Dąbrowski, A. (2001). Adsorption - From theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93(1–3), 135–224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8)
- de Farias, R. S., Buarque, H. L. de B., da Cruz, M. R., Cardoso, L. M. F., Gondim, T. de A., & de Paulo, V. R. (2018). Adsorption of congo red dye from aqueous solution onto amino-functionalized silica gel. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, 23(6), 1053–1060. <https://doi.org/10.1590/s1413-41522018172982>
- DeOliveira, E., Neri, C. R., Serra, O. A., & Prado, A. G. S. (2007). Antenna effect in highly luminescent Eu3+ anchored in hexagonal mesoporous silica. *Chemistry of Materials*, 19(22), 5437–5442. <https://doi.org/10.1021/cm701997y>
- Dorigon, L., Ruiz de Almeida da Frota, J. P., Kreutz, J. C., Mello Giona, R., Pereira Moisés, M., & Bail, A. (2017). Synthesis and characterization of mesoporous silica-coated magnetite containing cetyltrimethylammonium bromide and evaluation on the adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate. *Applied Surface Science*, 420, 954–962. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.249>
- Dudás, Z., Len, A., Ianăși, C., & Paladini, G. (2020). Structural modifications caused by the increasing MTES amount in hybrid MTES/TEOS-based silica xerogels. *Materials Characterization*, 167(April), 33–36. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110519>
- Ghosh, D., & Bhattacharyya, K. G. (2002). Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*, 20(6), 295–300. <https://doi.org/10.1080/01932699908943843>
- Grelluk, M., & Hubicki, Z. (2010). Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of Reactive Black 5 removal by acid acrylic resins. *Chemical Engineering Journal*, 162(3), 919–926. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.06.043>
- Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A., & Vermeulen, T. (1966). Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(2), 212–223. <https://doi.org/10.1021/i160018a011>
- Hameed, B. H., Din, A. T. M., & Ahmad, A. L. (2007). Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 819–825. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.049>
- Han, H., Wei, W., Jiang, Z., Lu, J., Zhu, J., & Xie, J. (2016). Removal of cationic dyes from aqueous solution by adsorption onto hydrophobic/hydrophilic silica aerogel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 509, 539–549. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.056>
- Hannachi, Y., & Hafidh, A. (2020). Preparation and characterization of novel bi-functionalized xerogel for removal of methylene blue and lead ions from aqueous solution in batch and fixed-bed modes: RSM optimization, kinetic and equilibrium studies. *Journal of Saudi Chemical Society*, 24(7), 505–519. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2020.05.002>
- Heister, K. (2016). How accessible is the specific surface area of minerals? A comparative study with Al-containing minerals as model substances. *Geoderma*, 263, 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.09.001>
- Ho, Y. S. (2006). Isotherms for the sorption of lead onto peat: Comparison of linear and non-linear methods. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(1), 81–86.

- Huang, C. H., Chang, K. P., Ou, H. De, Chiang, Y. C., & Wang, C. F. (2011). Adsorption of cationic dyes onto mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, 141(1–3), 102–109. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.11.002>
- Karim, A. H., Jalil, A. A., Triwahyono, S., Sidik, S. M., Kamarudin, N. H. N., Jusoh, R., Jusoh, N. W. C., & Hameed, B. H. (2012). Amino modified mesostructured silica nanoparticles for efficient adsorption of methylene blue. *Journal of Colloid and Interface Science*, 386(1), 307–314. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.043>
- Katheresan, V., Kansedo, J., & Lau, S. Y. (2018). Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 4676–4697. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>
- Khurana, I., Saxena, A., Bharti, Khurana, J. M., & Rai, P. K. (2017). Removal of Dyes Using Graphene-Based Composites: a Review. *Water, Air, and Soil Pollution*, 228(5). <https://doi.org/10.1007/s11270-017-3361-1>
- Langmuir, I. (1918). The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Mica. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9), 1361–1403. <https://doi.org/10.1021/ja01269a066>
- Li, Y., Wang, S., Shen, Z., Li, X., Zhou, Q., Sun, Y., Wang, T., Liu, Y., & Gao, Q. (2020). Gradient Adsorption of Methylene Blue and Crystal Violet onto Compound Microporous Silica from Aqueous Medium. *ACS Omega*, 5(43), 28382–28392. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04437>
- Liu, G., Yang, R., & Li, M. (2010). Liquid adsorption of basic dye using silica aerogels with different textural properties. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(4–5), 250–257. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.11.019>
- Liu, J., Ma, S., & Zang, L. (2013). Preparation and characterization of ammonium-functionalized silica nanoparticle as a new adsorbent to remove methyl orange from aqueous solution. *Applied Surface Science*, 265, 393–398. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.019>
- M. Buckley, A., & Greenblatt, M. (1994). The Sol-Gel Preparation of Silica Gels. *Journal of Chemical Education*, 71(7), 599–602.
- Mills, A., Hazafy, D., Parkinson, J., Tuttle, T., & Hutchings, M. G. (2011). Effect of alkali on methylene blue (C.I. Basic Blue 9) and other thiazine dyes. *Dyes and Pigments*, 88(2), 149–155. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2010.05.015>
- Mota, T. L. R., Gomes, A. L. M., Palhares, H. G., Nunes, E. H. M., & Houmard, M. (2019). Influence of the synthesis parameters on the mesoporous structure and adsorption behavior of silica xerogels fabricated by sol-gel technique. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 92(3), 681–694. <https://doi.org/10.1007/s10971-019-05131-y>
- Nascimento, R. F. do, Lima, A. C. A. de, Vidal, C. B., Melo, D. de Q., & Raulino, G. S. C. (2014). Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais. In *Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC)*.
- Nassar, E. J., Messaddeq, Y., & Ribeiro, S. J. L. (2002). INFLUÊNCIA DA CATALISE ÁCIDA E BÁSICA NA PREPARAÇÃO DA SÍLICA FUNCIONALIZADA PELO MÉTODO SOL-GEL. *Química Nova*, 25(1), 27–31.
- Parida, S. K., Dash, S., Patel, S., & Mishra, B. K. (2006). Adsorption of organic molecules on silica surface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 121(1–3), 77–110. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.05.028>
- Pavan, F. A., Dias, S. L. P., Lima, E. C., & Benvenuto, E. V. (2008). Removal of Congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel. *Dyes and Pigments*, 76(1), 64–69. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.08.027>
- Price, P. M., Clark, J. H., & Macquarrie, D. J. (2008). Modi fi ed silicas for clean technology. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 2, 101–110.
- Rasalingam, S., Peng, R., & Koodali, R. T. (2013). An investigation into the effect of porosities on the adsorption of rhodamine B using titania-silica mixed oxide xerogels. *Journal of Environmental Management*, 128, 530–539. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.06.014>
- Rocha, L. C., De Souza, A. L., Rodrigues Filho, U. P., Campana Filho, S. P., Sette, L. D., & Porto, A. L. M. (2012). Immobilization of marine fungi on silica gel, silica xerogel and chitosan for biocatalytic reduction of ketones. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2012.05.025>
- Roghani, A., Karimi Abdolmaleki, M., Ghoreishi, S. M., & Dinari, M. (2020). One-pot synthesis of functionalized mesoporous fibrous silica nanospheres for dye adsorption: Isotherm, kinetic, and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Liquids*, 300, 112367. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.112367>
- Saadi, R., Saadi, Z., Fazaeli, R., & Fard, N. E. (2015). Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32(5), 787–799. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0053-7>
- Senthilkumar, S., Varadarajan, P. R., Porkodi, K., & Subbhuraam, C. V. (2005). Adsorption of methylene blue onto jute fiber carbon: Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284(1), 78–82. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.09.027>
- SING, K. S. W., EVERETT, D. H., HAUL, R. A. W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R. A., ROUQUEROL, J., & SIEMIENIEWSKA, T. (1985). REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure and Applied Chemistry*, 57(4), 603–619.
- Singh, L. P., Bhattacharyya, S. K., Kumar, R., Mishra, G., Sharma, U., Singh, G., & Ahalawat, S. (2014). Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 214, 17–37. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.10.007>
- Sun, L., Hu, S., Sun, H., Guo, H., Zhu, H., Liu, M., & Sun, H. (2015). Malachite green adsorption onto Fe₃O₄@SiO₂-NH₂: Isotherms, kinetic and process optimization. *RSC Advances*, 5(16), 11837–11844. <https://doi.org/10.1039/c4ra13402h>
- Tan, X., Lu, L., Wang, L., & Zhang, J. (2015). Facile Synthesis of Bimodal Mesoporous Fe₃O₄@SiO₂ Composite for Efficient Removal of Methylene Blue. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015(18), 2928–2933. <https://doi.org/10.1002/ejic.201500267>

Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

Tsamo, C., Kidwang, G. D., & Dahaina, D. C. (2020). Removal of Rhodamine B from aqueous solution using silica extracted from rice husk. *SN Applied Sciences*, 2(2), 1–13. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2057-0>

Usgodaarachchi, L., Thambiliyagodage, C., Wijesekera, R., & Bakker, M. G. (2021). Synthesis of mesoporous silica nanoparticles derived from rice husk and surface-controlled amine functionalization for efficient adsorption of methylene blue from aqueous solution. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4(March), 100116. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100116>

Wang, J., & Guo, X. (2020). Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere*, 258, 127279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279>

Wu, Z., Ahn, I. S., Lee, C. H., Kim, J. H., Shul, Y. G., & Lee, K. (2004). Enhancing the organic dye adsorption on porous xerogels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 240(1–3), 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.04.045>

Yaseen, D. A., & Scholz, M. (2019). Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. In *International Journal of Environmental Science and Technology* (Vol. 16, Issue 2). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2130-z>

Zhao, M., Tang, Z., & Liu, P. (2008). Removal of methylene blue from aqueous solution with silica nano-sheets derived from vermiculite. *Journal of Hazardous Materials*, 158(1), 43–51. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.031>