

Efeito da modificação de um xerogel de sílica por dodecilsulfato de sódio para a adsorção do corante violeta cristal em meio aquoso

Effect of the modification of a silica xerogel by sodium dodecyl sulfate for the adsorption of crystal violet dye in aqueous medium

Efecto de la modificación de un xerogel de sílice por dodecil sulfato de sodio para la adsorción del colorante violeta cristal en medios acuosos

Recebido: 07/12/2021 | Revisado: 12/12/2021 | Aceito: 13/12/2021 | Publicado: 21/12/2021

Gabriel Vinicius Buzato

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4890-6007>
Universidade Federal de São Carlos, Brasil
E-mail: buzatogabriel@estudante.ufscar.br

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

Adriano Lopes de Souza

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6593-8399>
Universidade Federal de São Carlos, Brasil
E-mail: adrianosouza@ufscar.br

Resumo

O descarte incorreto de corantes tem sido uma das causas para a poluição de águas. Ações para reduzir estes impactos têm sido feitas, e uma alternativa é a adsorção de corantes em materiais à base de sílica como os xerogéis. Poucos relatos na literatura, entretanto, mostram a modificação de xerogéis à base de sílica usando tensoativos para adsorção de corantes. Neste trabalho, nós preparamos xerogéis à base de sílica (SiO_2) para explorar a influência da modificação da superfície com dodecilsulfato de sódio (SDS) na adsorção de um corante, violeta cristal (VC), em água usando espectroscopia na região do ultra-violeta visível. As propriedades texturais dos xerogéis, SiO_2 não modificado (SiO_2 -NM) e SiO_2 modificado com SDS (SiO_2 -SDS) mostraram que as amostras são mesoporosas. As cargas superficiais para SiO_2 -NM e SiO_2 -SDS foram negativas nas condições experimentais usadas como mostrado pelos dados de pH no ponto de carga zero pH (PCZ). A capacidade de adsorção de SiO_2 -SDS para VC foi superior àquela para SiO_2 -NM, com maior constante de velocidade para SiO_2 -SDS. Este comportamento foi atribuído às micelas de SDS formadas nos poros da sílica seca, sugerindo interações eletrostáticas entre as cabeças polares aniônicas das micelas e o VC catiônico. As cinéticas de adsorção foram melhores ajustadas pelo modelo de pseudo segunda-ordem. Os dados de equilíbrio foram melhores descritos pelo modelo de isoterma de Langmuir. Os valores de q_m de VC para SiO_2 -SDS foram de $25,8 \text{ mg g}^{-1}$ e $1,59 \text{ mg g}^{-1}$ on SiO_2 -NM. Estes resultados são importantes para auxiliar no tratamento de efluentes industriais.

Palavras-chave: Violeta cristal; Corante; Adsorção; Xerogéis de sílica.

Abstract

The incorrect discharge of dyes has been one of the main causes of water pollution. Actions to reduce these impacts have been performed, and an alternative is through the adsorption of dyes on silica-based materials such as xerogels. Very few experiments, however, show the modification of silica-based xerogels using surfactants for dye adsorption applications. In this paper, we report the preparation of silica-based xerogels (SiO_2) to explore the influence of the surface modification with sodium dodecyl sulfate (SDS) in the adsorption behavior of an organic dye, crystal violet (CV), from water using Ultra-Violet visible spectroscopy. The textural properties of the xerogels, SiO_2 unmodified (SiO_2 -UN) and SiO_2 -SDS modified (SiO_2 -SDS) showed that the samples are mesoporous. The surface charges for SiO_2 -UN and SiO_2 -SDS were negative at experimental conditions as shown by pH point of zero charge (PZC) data. The adsorption capacity of SiO_2 -SDS for VC was superior to that of SiO_2 -UN and, in addition, SiO_2 -SDS had a higher rate constant. This behavior is probably ascribed to the presence of SDS micelles formed into the pores of wet silica xerogels, suggesting electrostatic interaction between anionic head groups from the micelles and cationic VC. The adsorption kinetics were best fitted by the pseudo-second order model. The equilibrium data were best described to

the Langmuir isotherm model. The q_m values of CV on SiO₂-SDS reached 25,8 mg g⁻¹ and 1,59 mg g⁻¹ on SiO₂-UN. These findings are important to help in the treatment of industrial wastewater.

Keywords: Crystal violet; Dye; Adsorption; Silica xerogels.

Resumen

La eliminación incorrecta de los tintes ha sido una de las causas de la contaminación del agua. Sin embargo, hay pocos informes que muestren la modificación de los xerogeles basados en sílice utilizando tensioactivos para la adsorción de colorantes. En este trabajo, preparamos xerogeles a base de sílice (SiO₂) para explorar la influencia de la modificación con dodecil sulfato de sodio (SDS) en la adsorción de un colorante, el violeta de cristal (VC), en el agua utilizando la espectroscopia en la región ultravioleta visible. Las propiedades texturales de los xerogeles, del SiO₂ no modificado (SiO₂-NM) y del SiO₂ modificado con SDS (SiO₂-SDS) mostraron que las muestras son mesoporosas. Las cargas superficiales de SiO₂-NM y SiO₂-SDS fueron negativas en las condiciones experimentales utilizadas, como muestran los datos de pH en el punto de carga cero (PCZ). La capacidad de adsorción del SiO₂-SDS para el CV fue mayor que la del SiO₂-NM, con una constante de velocidad más alta para el SiO₂-SDS. Este comportamiento se atribuyó a las micelas de SDS formadas en los poros de sílice seca, lo que sugiere interacciones electrostáticas entre las cabezas polares aniónicas de las micelas y el CV catiónico. La cinética de adsorción se ajustó mejor al modelo de pseudo segundo orden. Los datos de equilibrio se describieron mejor mediante el modelo de isoterma de Langmuir. Los valores de VC q_m para SiO₂-SDS fueron 25,8 mg g⁻¹ y 1,59 mg g⁻¹ en SiO₂-NM. Estos resultados son importantes para ayudar al tratamiento de los efluentes industriales.

Palabras clave: Violeta de cristal; Adsorción; Xerogeles de sílice.

1. Introdução

No mundo todo, as indústrias têxteis acumulam rotineiramente uma enorme quantidade de águas residuais (efluentes) que contêm corantes e outras substâncias utilizadas no tingimento (Yaseen & Scholz, 2019), podendo implicar num forte impacto ambiental quando não remediada adequadamente. No caso do Brasil, pesquisas como a de (Dallago et al., 2005) indicam que 2,0x10⁴ kg de corantes são anualmente consumidos por essas indústrias, mas com perdas de até 4,0x10³ kg de corantes como efluentes.

Mesmo com usos específicos no ramo industrial, principalmente para colorir de alimentos, couro, papéis, plásticos, tecidos e tintas (Khurana et al., 2017), os corantes são contaminantes em potencial por apresentarem boa solubilidade em água, o que lhes confere efeitos visuais negativos mesmo em baixas concentrações. Alguns azocorantes podem ser perceptíveis em concentrações inferiores a 1 mg L⁻¹ (Banat et al., 1996), além de apresentarem atividades carcinogênicas e mutagênicas se não forem biodegradáveis (Akpotu & Moodley, 2018).

Nas indústrias têxteis, um corante de grande interesse é o violeta cristal, conhecido comercialmente como violeta genciana, o qual pertence à classe dos corantes triarilmetanos (Mittal et al., 2010). Como descrito na literatura, o violeta cristal é usado como indicador de pH (Mittal et al., 2010), na identificação de bactérias por coloração de Gram, no tingimento de tecidos, na coloração de papéis e como agentes dermatológico, antifúngico e antiparasitário (Kaur et al., 2015). Em contrapartida, por serem recalcitrantes, suas moléculas apresentam elevada estabilidade química que dificulta o seu metabolismo por microrganismos preexistentes na natureza (Kaur et al., 2015). Como consequência, essas moléculas persistem por mais tempo no meio ambiente, prejudicando-o de modo prolongado. Além disso, o violeta cristal é prejudicial à saúde humana, pois ele pode levar à formação de câncer, bem como causar severas irritações através da ingestão, inalação e contato com a pele (Ahmad, 2009) o que justifica a busca incessante por tecnologias que possam retirar esse corante sintético de ecossistemas aquáticos, a fim de minimizar seus efeitos deletérios para assegurar o bem-estar populacional (Dąbrowski, 2001).

Nessa perspectiva, houve um crescente desenvolvimento de tratamentos baseados em processos físicos, químicos e biológicos para remoção e/ou degradação de moléculas complexas de corantes de efluentes (Yagub et al., 2014). Todavia, os tratamentos físicos têm demonstrado mais relevância que os demais (Forgacs et al., 2004; Gupta & Suhas, 2009; Khan et al., 2018), tornando-os alternativas para a descontaminação de águas, destacando-se em especial a adsorção, por ser um método

simples, eficiente, (Katheresan et al., 2018), de fácil operação, insensível a substâncias tóxicas e aplicável em efluentes cujas concentrações de corantes sejam altas (Kaur et al., 2015).

De acordo com a literatura, alguns materiais já foram desenvolvidos para serem usados como adsorventes de violeta cristal em matrizes aquosas, como biochar suportado com nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4 NPs) (L. Sun et al., 2015), cascas de café (Cheruiyot et al., 2019) compósitos de bentonita-alginato (Fabryanty et al., 2017), hidroxiapatita- Fe_3O_4 NPs-bentonita (Ain et al., 2020) e biochar-grafeno- Fe_3O_4 NPs (Du et al., 2020) e bagaço de cana-de-açúcar funcionalizado com grupos carboxilatos (Ferreira et al., 2015). Além destes, materiais à base de sílica também demonstram promissoras capacidades de adsorção, em decorrência de suas características texturais, tais como elevada área superficial específica e poros com tamanhos variando entre 20–500 Å (Price et al., 2008). Esses materiais têm sido destinados à adsorção de corantes, herbicidas e metais pesados, como exemplificados por (Bruzzoniti et al., 2016; Nagappan et al., 2019; Rabie et al., 2019).

Uma possibilidade associada a esses materiais é a modificação da superfície por surfactantes (detergentes), os quais lhes conferem hidrofobicidade e incorporam grupamentos funcionais característicos do agente modificador de superfície que acentuam a performance adsorptiva (Li et al., 2020). Exemplos recentes de modificação foram a de sílicas microporosas por tensoativos diméricos (Li et al., 2020) e a do material mesoporoso MCM-41 por um surfactante aniônico, o dodecilsulfato de sódio (SDS, do inglês *sodium dodecyl sulfate*) (Kaewprachum et al., 2020). No entanto, a investigação cinética e isotérmica da adsorção do corante violeta cristal por xerogel de sílica modificado por SDS é ainda inexplorada. Desse modo, o objetivo deste trabalho é sintetizar dois xerogéis de sílica, um modificado por SDS (SiO_2 -SDS) e outro sem modificação, denominado de SiO_2 -não modificado (SiO_2 -NM), a partir do método sol-gel, que consiste na produção de materiais à base de sílica por meio de reações de hidrólise e policondensação de precursores inorgânicos como alcóxidos de silício (Brinker & Scherer, 1990), e empregá-los na remoção do corante violeta cristal do meio aquoso.

2. Metodologia

Este trabalho foi uma pesquisa experimental, laboratorial e de natureza quantitativa.

2.1 Preparação dos xerogéis de sílica

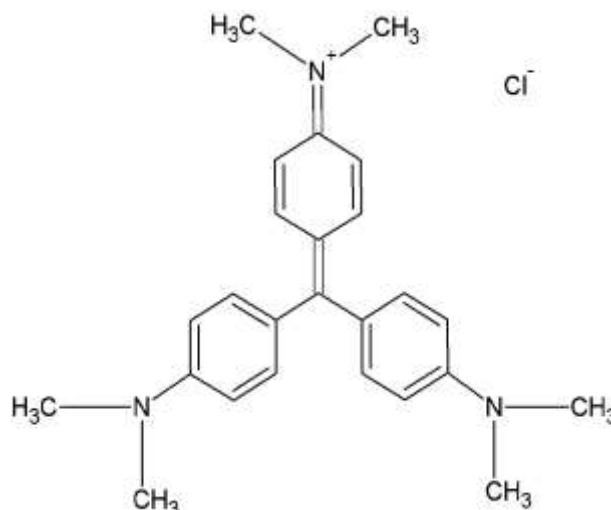
Os xerogéis de sílica foram sintetizados conforme procedimento descrito em (Olívio et al., 2021; Rocha et al., 2012), empregando a catálise ácida nos processos. Em cada caso, um volume de 100 mL de etanol (99,5%) foi adicionado em um béquer de vidro borossilicato juntamente com 26,8 mL (0,12 mol) de Tetraetilortosilicato (98%) (TEOS), 1,5 mL de água deionizada (com resistividade elétrica 18,2 $\text{M}\Omega$ cm) e 1,0 mL de uma solução aquosa de H_2SO_4 0,10 mol L^{-1} . A mistura foi aquecida até 60°C sob agitação magnética constante e permaneceu nestas condições por 30 minutos.

Para o xerogel de sílica não modificado (SiO_2 -NM), a síntese terminou no estágio descrito anteriormente e a solução foi colocada em um béquer de polipropileno onde permaneceu à temperatura ambiente para a secagem total do material, que em seguida foi acondicionado a vácuo em um dessecador. O xerogel de sílica modificado com dodecilsulfato de sódio (SDS)-(SiO_2 -SDS) foi preparado pela mesma rota anterior, seguida da adição de 288 mg de SDS (1,0 mmol) à mistura, conforme procedimento modificado de (Lee et al., 2015). Esta permaneceu em aquecimento a 60°C por mais 30 minutos e posteriormente, a solução final foi transferida para um béquer de polipropileno até a evaporação total do solvente. O xerogel SiO_2 -SDS obtido também foi armazenado em um dessecador sob vácuo.

2.2 Experimentos de adsorção do corante VC

Os experimentos foram realizados em um espectrofotômetro Ultra-Violeta Visível (UV-vis) da Global Trade Technology com o monitoramento da banda de absorção do corante VC em 583 nm. A Figura 1 mostra a estrutura do corante VC.

Figura 1: Fórmula Estrutural do Violeta Cristal (VC).



Fonte: Autores.

Os estudos sobre a cinética de adsorção do corante VC foram realizados utilizando uma massa de 7,0 mg de cada um dos xerogéis sintetizados (SiO₂-NM e SiO₂-SDS), sobre as quais eram adicionados 4,0 mL de soluções aquosas de VC nas concentrações de 2,0; 4,0; 5,0; 6,0 e 8,0 mg L⁻¹ em pH 6,8 e temperatura de 24,0±1 °C. A absorbância de cada solução foi monitorada até que permanecesse constante. Cada experimento foi realizado em triplicata.

Para as análises de isotermas de adsorção, foram realizados experimentos de adsorção utilizando soluções aquosas de VC nas concentrações de 15, 30, 60, 90 e 140 mg L⁻¹. Uma massa de 7,0 mg de cada um dos xerogéis (SiO₂-NM e SiO₂-SDS) foi colocada em um erlenmeyer juntamente com 4,0 mL de uma solução aquosa de VC e o mesmo permaneceu 1 hora sob agitação a 120 rotações por minuto (rpm) em uma mesa agitadora orbital da Tecnal. Após esse tempo, uma alíquota de 1,0 mL do volume do erlenmeyer era retirada, diluída e centrifugada a 4000 rpm durante 5 min e a absorbância da solução era medida pelo espectrofotômetro.

A quantidade de VC adsorvida no equilíbrio é denominada de q_e (mg g⁻¹), e é obtida pela equação 1 a seguir. Tanto a análise dos dados experimentais sobre a cinética de adsorção quanto sobre a termodinâmica de adsorção (isotermas de adsorção) fazem uso de q_e .

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Onde C_0 e C_e são respectivamente a concentração inicial de VC na solução e a concentração de VC no equilíbrio. Ambas são dadas em mg L⁻¹. V é o volume de solução empregado (em mL) e m é a massa de xerogel utilizada (em g). Para a análise da cinética de adsorção, os dados experimentais foram ajustados conforme as equações (2) e (3) a seguir que representam, respectivamente, os modelos de pseudo-primeira-ordem e de pseudo-segunda ordem (Y.S. Ho & McKay, 1999; Yuh Shan Ho, 2004; Karim et al., 2012).

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

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

Onde q_t é a quantidade de corante adsorvido no tempo “t”, é dado por mg g^{-1} e obtido pela equação (1). As constantes de velocidade k_1 e k_2 são, respectivamente, as constantes para os modelos de pseudo-primeira-ordem (dada em s^{-1}) e de pseudo-segunda ordem (dada em $\text{g mg}^{-1} \text{s}^{-1}$). O melhor ajuste aos dados experimentais foi aquele que obteve maior valor de coeficiente de determinação (R^2).

Dois modelos foram utilizados neste trabalho para ajustar os dados experimentais das isotermas de adsorção. O modelo de adsorção de Langmuir (Febrianto et al., 2009; Langmuir, 1917), que considera a superfície do sólido adsorvente como sendo homogênea e a adsorção do material ocorrendo na forma de uma monocamada e o modelo de adsorção de Freundlich (Febrianto et al., 2009; Greluk & Hubicki, 2010), que considera a superfície do adsorvente heterogênea, fazendo com que multicamadas do adsorvato possam ser formadas no processo de adsorção. Também nestes casos, foi considerado o melhor modelo aquele que apresentou maior coeficiente de determinação (R^2) para os dados experimentais (Yuh Shan Ho, 2004).

As equações 4 e 5 são, respectivamente, a equação não-linear e a equação linear para o modelo de adsorção de Langmuir.

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

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{K_L q_m} \right) \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (5)$$

Onde q_m é a capacidade máxima de adsorção de VC por massa de adsorvente para a formação de uma monocamada, e cuja unidade é mg g^{-1} . K_L (L mg^{-1}) é a constante de adsorção de Langmuir.

As equações 6 e 7 a seguir mostram a forma não linear e a forma linear, respectivamente, do modelo de adsorção de Freundlich. Nas equações, “n” expressa o grau de heterogeneidade da superfície de estudo e K_F é a constante de adsorção de Freundlich.

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

$$\log(q_e) = \log(K_F) + (1/n) \log(C_e) \quad (7)$$

2.3 Caracterizações dos xerogéis de sílica SiO_2 -NM e SiO_2 -SDS

Os pontos de carga zero (PCZ) dos xerogéis de sílica SiO_2 -NM e SiO_2 -SDS foram determinados, adicionando 500 mg de cada material em 25 mL de uma solução de KCl 0,10 mol L^{-1} ajustada em valores de pH entre 2-11. Cada uma destas misturas foi agitada durante 1 hora em uma mesa agitadora a 120 rpm. Após esse período, os valores de pH de cada solução foram medidos e os valores de PCZ estimados. Para a realização das análises de isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, as amostras foram secas a 90°C sob vácuo por 24h. Os experimentos foram realizados na temperatura de 77,3 K no equipamento Quantachrome Instruments NOVA 4200e do Instituto de Química da UNICAMP. O método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) foi o empregado para a determinação da distribuição do tamanho dos poros (Barrett et al., 1951).

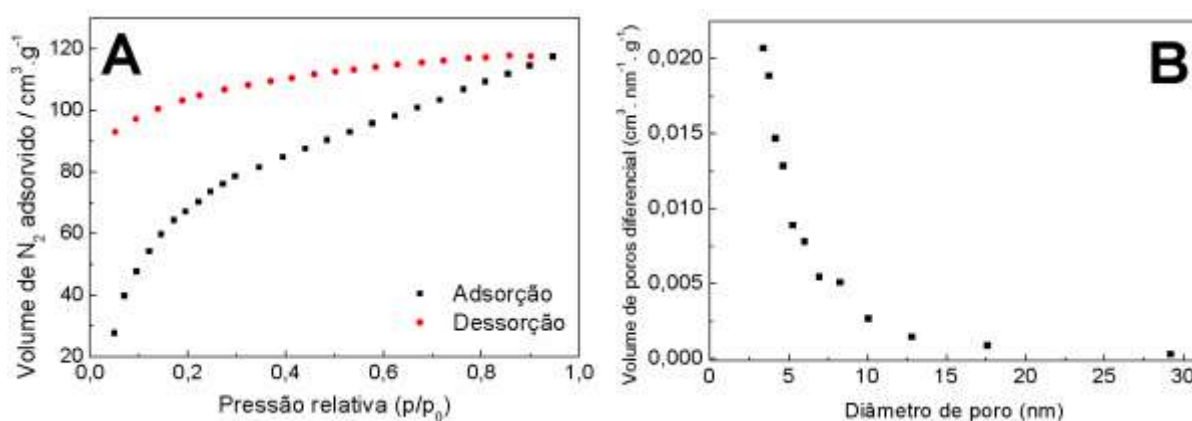
Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura com emissão de campo para os xerogéis foram realizadas em um equipamento modelo FEI Quanta FEG 250 com voltagem de 10 kV e detector de imagem de elétrons secundários. Os modos vibracionais das amostras foram estudados através da análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (do

inglês FTIR, Fourier Transform Infra Red spectroscopy) no equipamento da Bruker Tensor II, via preparo de pastilhas de KBr.

3. Resultados e Discussão

As Figuras 2A e 2B mostram respectivamente as isotermas de adsorção e de dessorção de N_2 e a distribuição do diâmetro de poros para o xerogel SiO_2 -SDS. De acordo com a classificação da IUPAC, a isoterma de adsorção que mais se assemelha àquela obtida na figura 2A, é a isoterma do tipo IV (a), apesar dela não apresentar o “plateau” final. Tal comportamento significa que a isoterma é típica de materiais mesoporosos (Thommes et al., 2015). Assim, quando a distribuição do diâmetro de poros é analisada na figura 2B, nota-se que o diâmetro médio de poros foi de 3,16 nm, identificando esta amostra como mesoporosa (Thommes et al., 2015). O perfil de histerese exibido pelo xerogel SiO_2 -SDS também é atribuído ao de mesoporosidade, já que se assemelha ao denominado de H4 de acordo com a classificação da IUPAC. Estes resultados estão em concordância com a literatura, pois perfis semelhantes de isotermas de adsorção àquela obtido pelo xerogel SiO_2 -SDS podem ser encontrados para materiais mesoporosos, nanotubos ou nanopartículas de sílica modificadas por 3-aminopropiltrióxissilano (APTS) (Karim et al., 2012), brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (Akpotu & Moodley, 2018), APTS, azocorantes e CTAB (Roik et al., 2020) bem como para SDS (Lee et al., 2015). O xerogel SiO_2 -NM teve suas propriedades texturais estudadas recentemente (Olívio et al., 2021) e também mostrou caráter mesoporoso. Os diâmetros dos poros apresentados pelas duas amostras praticamente não se alteraram, pois para o xerogel SiO_2 -NM, ele foi próximo de 3,17 nm. Não há uma tendência geral reportada na literatura a respeito da alteração do tamanho dos poros quando tensoativos, polímeros ou organossilanos são empregados na modificação da superfície da sílica. Nanopartículas de sílica quando modificadas com APTS, por exemplo, tiveram o diâmetro médio de poros passando de 3,56 para 3,64 nm (Karim et al., 2012). No trabalho de (Nordin et al., 2016), os autores atribuíram um aumento na adsorção do corante roxo de bromocresol pelo aumento do tamanho dos poros quando poli(etilenoglicol) e SDS foram inseridos na rede de sílica organicamente modificada. Sharma e colaboradores (Sharma et al., 2017) atribuíram o aumento do tamanho dos poros na rede de sílica ao uso do CTAB e a diminuição dos mesmos ao uso de SDS e explicaram os resultados obtidos com base em interações eletrostáticas. A partir dos resultados obtidos aqui, a modificação da superfície do xerogel de sílica por SDS não promoveu mudanças significativas no tamanho dos poros e os resultados de MEV puderam auxiliar na compreensão desta observação.

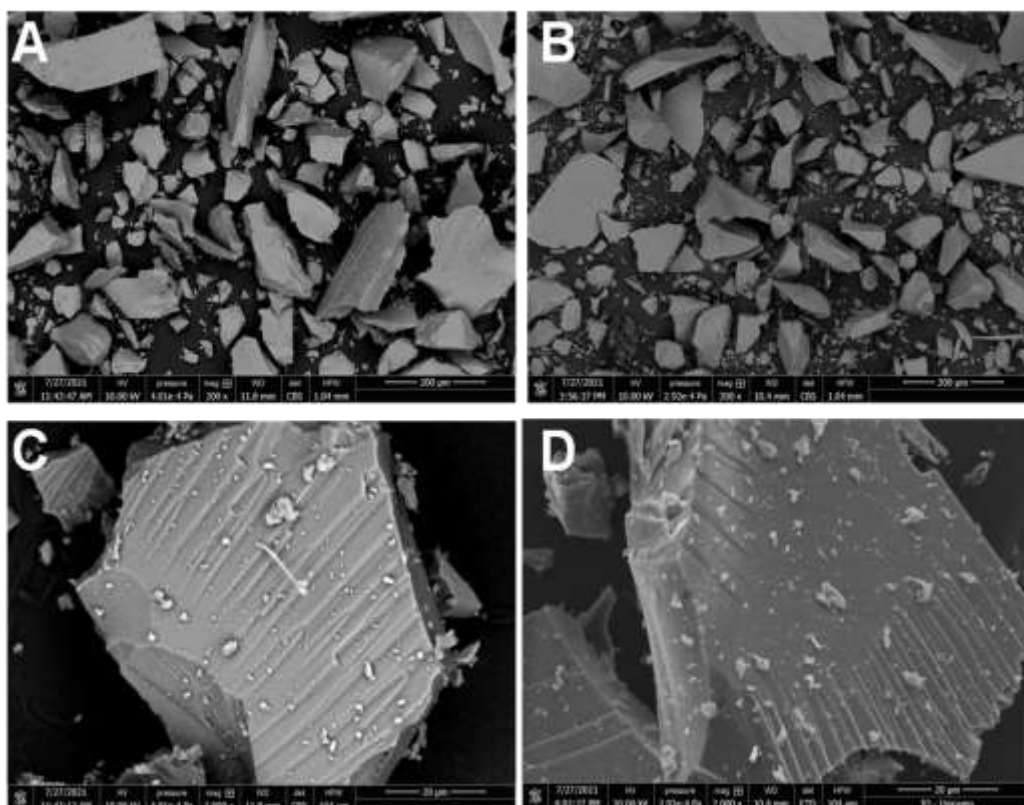
Figura 2: A) Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para o xerogel SiO_2 -SDS e B) Distribuição de diâmetro de poros para o xerogel SiO_2 -SDS.



Fonte: Autores.

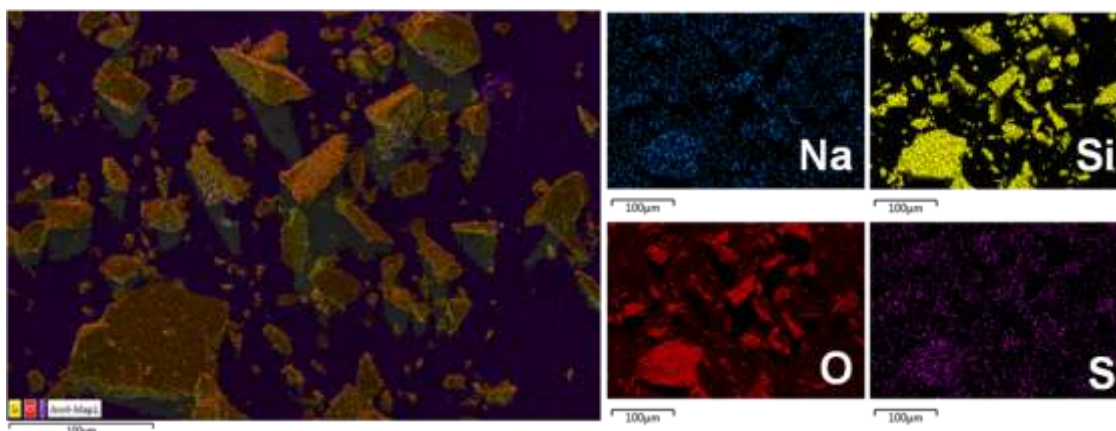
As Figuras 3A e 3C mostram as imagens de MEV do xerogel SiO₂-NM nas ampliações de 200 e de 2000 vezes, respectivamente e as Figuras 3B e 3D mostram as imagens de MEV para o xerogel SiO₂-SDS também nas ampliações de 200 e de 2000 vezes, respectivamente. Nota-se um aspecto muito similar na morfologia destes dois xerogéis de sílica. Ambos possuem uma superfície lisa, apresentando ranhuras distribuídas ao longo da mesma. Esta semelhança pode auxiliar no entendimento do resultado de que os diâmetros de poros destas amostras não apresentaram mudanças significativas. A mesma observação foi constatada em resultados de MEV de amostras de MCM-41 modificadas com SDS (Kaewprachum et al., 2020). De fato, não houve diferença significativa nas morfologias, observadas por MEV, de nanopartículas de sílica mesoporosas modificadas com CTAB antes e após a remoção do tensoativo por tratamento químico com ácido clorídrico concentrado por 24 horas (Nagappan et al., 2019). Em compensação, quando SDS foi incorporado na superfície de nanopartículas de sílica mesoporosas, as mesmas apresentaram maior rugosidade conforme resultados de MEV (Lee et al., 2015). A comprovação de que o xerogel SiO₂-SDS teve a superfície modificada pelo tensoativo é mostrada na Figura 4 com o mapeamento da microanálise elementar de Si, Na, O e S obtido por espectroscopia de energia dispersiva de raios X, técnica acoplada ao microscópio eletrônico de varredura.

Figura 3: Imagens de MEV para SiO₂-NM nas ampliações de A) 200 vezes e C) 2000 vezes, e para SiO₂-SDS nas ampliações de B) 200 vezes e D) 2000 vezes.



Fonte: Autores.

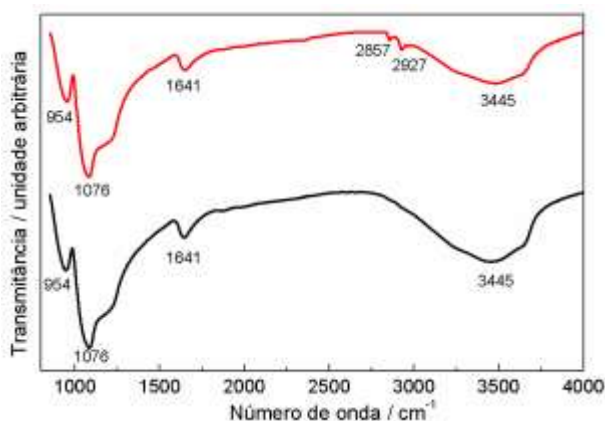
Figura 4: Imagem de MEV para o xerogel SiO₂-SDS com destaque para microanálise elementar de Si, Na, O e S.



Fonte: Autores.

A Figura 5 mostra os espectros de FTIR dos xerogéis SiO₂-NM e SiO₂-SDS. As bandas atribuídas aos modos vibracionais provenientes da rede de silicato são comuns em ambas as amostras. Os estiramentos dos grupos silanóis (Si-OH) presentes na superfície dos xerogéis surgiram em 954 cm⁻¹ e podem surgir numa região compreendida entre 935-980 cm⁻¹ (Parida et al., 2006). As bandas provenientes de estiramentos assimétricos de ligações Si-O-Si e Si-O-C tiveram seus máximos em 1076 cm⁻¹ e comumente são largas e intensas, aparecendo no intervalo de 1000 a 1190 cm⁻¹ (B.Colthup et al., 1990). A deformação de grupos -OH, conhecida como “-OH bending”, é atribuída à banda que surgiu em 1641 cm⁻¹. Já a banda larga na região de 3445 cm⁻¹ é atribuída ao estiramento -OH de moléculas de água adsorvidas fisicamente na superfície dos xerogéis, bem como interagindo com grupos silanóis (Parida et al., 2006). Para o xerogel SiO₂-SDS, as bandas que apareceram em 2857 cm⁻¹ e 2927 cm⁻¹ são atribuídas, respectivamente, aos estiramentos simétrico e assimétrico dos grupos -CH₂ do tensoativo. Estas bandas observadas aqui são comumente encontradas em materiais à base de sílica como xerogéis e nanopartículas mesoporosas (Dudás et al., 2020; Lee et al., 2015).

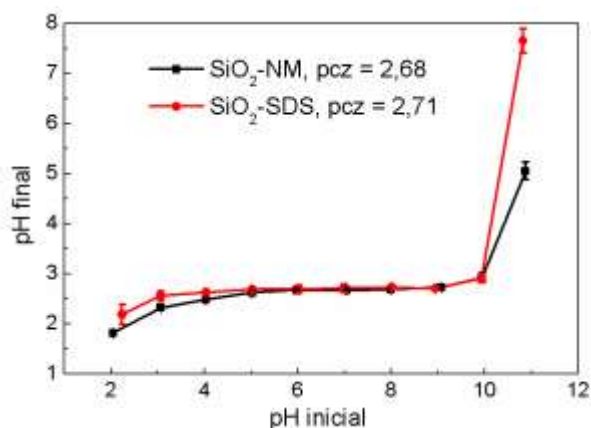
Figura 5: Espectros de FTIR para os xerogéis SiO₂-NM e SiO₂-SDS.



Fonte: Autores.

A Figura 6 mostra a plotagem dos valores de pH inicial e final e, os valores de PCZ podem ser extraídos traçando-se uma reta paralela ao eixo x exatamente sobre os valores de pH final constantes. Desta forma, os valores de PCZ para SiO₂-NM e SiO₂-SDS foram respectivamente de 2,68 e 2,71. Estes valores estão em concordância com os valores de PCZ para materiais à base de sílica encontrados na literatura (Akpotu & Moodley, 2018; Cloarec et al., 2016; Dorigon et al., 2017; Hannachi & Hafidh, 2020; Wu et al., 2004). Assim, para qualquer pH abaixo do PCZ, os xerogéis possuem uma superfície carregada positivamente e para qualquer valor acima do PCZ, os xerogéis possuem carga negativa na superfície. Na condição de trabalho empregada aqui, pH 6,8, as superfícies estavam negativamente carregadas, portanto.

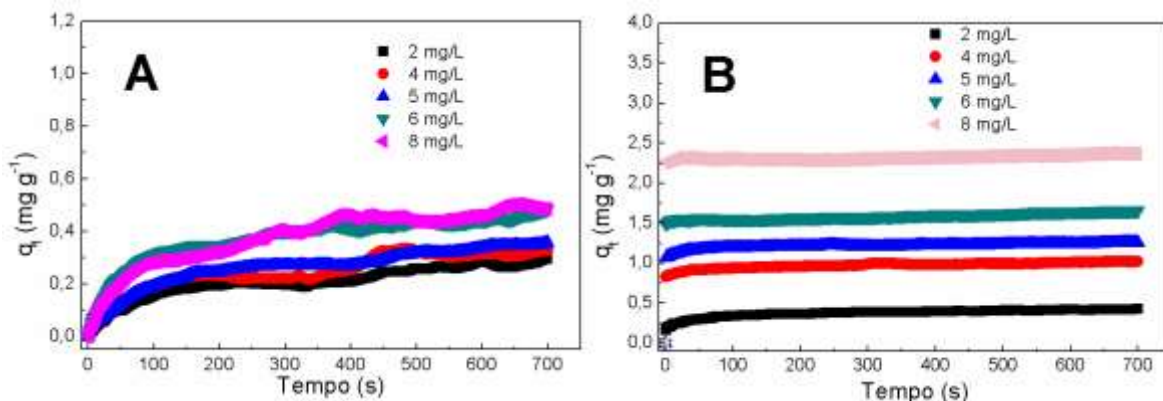
Figura 6: Valores de pH para determinação dos pontos de carga zero (PCZ) para os xerogéis SiO₂-NM e SiO₂-SDS.



Fonte: Autores.

As Figuras 7A e 7B mostram, respectivamente, as quantidades do corante VC adsorvido (q_t) em função do tempo de contato para os xerogéis SiO₂-NM e SiO₂-SDS. Para ambos os xerogéis, à medida que a concentração inicial de VC aumenta, uma maior quantidade do corante é adsorvida, pois q_t aumenta com o aumento da concentração inicial. No entanto, para o xerogel SiO₂-SDS, os valores de q_t são superiores àqueles para o xerogel SiO₂-NM para os mesmos valores de concentrações iniciais. Além disso, para SiO₂-NM, a adsorção atinge o equilíbrio em pouco mais de 6 minutos, enquanto que para SiO₂-SDS, o equilíbrio de adsorção ocorre em menos de 10 segundos.

Figura 7: Desempenho dos xerogéis A) SiO₂-NM e B) SiO₂-SDS na adsorção do corante VC em função do tempo.

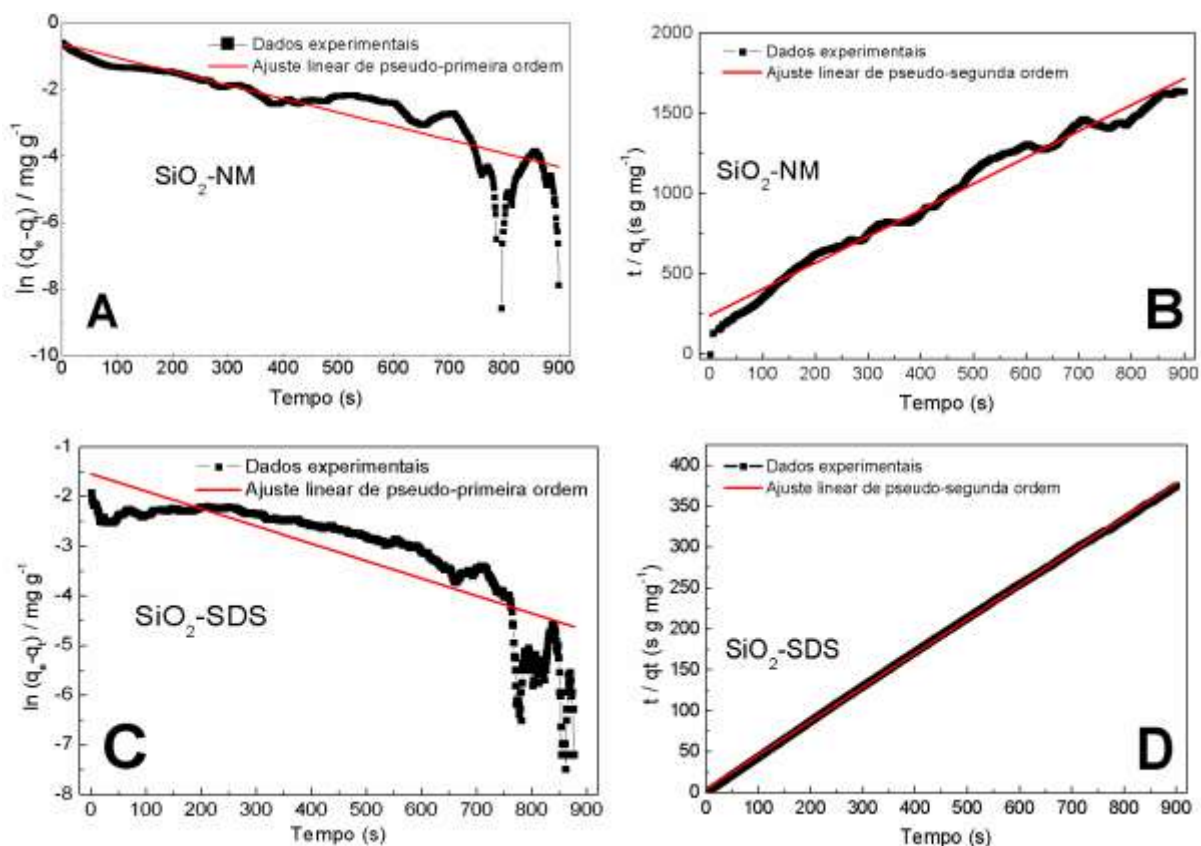


Fonte: Autores.

Como foi constatado na Figura 6, os valores de PCZ são muitos próximos para ambos os xerogéis. Isso significa que no pH do estudo realizado aqui, as superfícies tanto de SiO₂-NM como de SiO₂-SDS estão carregadas negativamente, e além disso, SDS é aniônico. Assim, uma provável explicação para a melhor performance exibida pelo xerogel SiO₂-SDS em comparação ao SiO₂-NM para a adsorção de VC, pode ser feita de acordo com a interpretação de Matsui e colaboradores (Matsui et al., 1991) para a incorporação de pireno em um xerogel de sílica modificado com SDS, produzido via catálise ácida e usando água e etanol como solventes. A concentração de SDS usada aqui na modificação de SiO₂-SDS não foi suficiente para alcançar a concentração micelar crítica já que, que ela aumenta tanto em função do aumento da fração molar de etanol, quanto em função do aumento da temperatura (El-Dossoki et al., 2019). Entretanto, de acordo com (Matsui et al., 1991), durante a evaporação do etanol para a formação do xerogel, micelas de SDS são formadas no interior dos poros da rede de sílica, devido ao aumento do número de agregação das moléculas de SDS. Essas micelas estariam reunidas em uma camada paliçada e também possuiriam formato esférico. Portanto, no caso do xerogel SiO₂-SDS, a razão para o seu melhor desempenho na adsorção de VC, provavelmente está no fato de VC poder interagir via interação eletrostática com as cabeças polares aniônicas das micelas de SDS, já que VC é catiônico.

Os dados experimentais das Figuras 7A e 7B foram ajustados de acordo com as equações (2) e (3) para que as informações sobre a cinética de adsorção do corante VC nos xerogéis SiO₂-NM e SiO₂-SDS fossem obtidas. Em ambos os casos, para todas as concentrações iniciais utilizadas, o modelo cinético que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o de pseudo-segunda ordem, pois foi o que exibiu maior valor de coeficiente de determinação (R²). As figuras 8A e 8B mostram os ajustes dos dados experimentais para pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente, para o xerogel SiO₂-NM para a adsorção de VC na concentração inicial de 8 mg L⁻¹. As figuras 8C e 8D mostram os ajustes dos dados experimentais para pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, respectivamente, para o xerogel SiO₂-SDS para a adsorção de VC na concentração inicial de 8 mg L⁻¹. As tabelas 1 e 2 mostram os parâmetros extraídos dos ajustes de pseudo-segunda-ordem da cinética de adsorção de VC para os xerogéis SiO₂-NM e SiO₂-SDS, respectivamente. Valores de q_e calculados foram obtidos a partir das constantes de velocidade obtidos e substituindo os valores na equação (3).

Figura 8: Ajustes dos dados experimentais para a concentração inicial de 8 mg L⁻¹ de VC para o modelo pseudo primeira-ordem em A) SiO₂-NM e C) SiO₂-SDS, e ajustes de pseudo segunda-ordem para B) SiO₂-NM e D) SiO₂-SDS.



Fonte: Autores.

Tabela 1: Parâmetros extraídos dos ajustes dos dados experimentais para o modelo de pseudo segunda-ordem para o xerogel SiO₂-NM em diferentes concentrações iniciais de VC.

Concentração inicial (mg L ⁻¹)	q _e experimental (mg g ⁻¹)	q _e calculado (mg g ⁻¹)	k ₂ (s g mg ⁻¹)	R ²
2	0,361	0,404	1,45.10 ⁻²	0,981
4	0,362	0,408	1,89.10 ⁻²	0,996
5	0,388	0,433	9,82.10 ⁻³	0,957
6	0,515	0,540	1,50.10 ⁻²	0,950
8	0,550	0,610	1,12.10 ⁻²	0,987

Fonte: Autores.

Tabela 2: Parâmetros extraídos dos ajustes dos dados experimentais para o modelo de pseudo segunda-ordem para o xerogel SiO₂-SDS em diferentes concentrações iniciais de VC.

Concentração inicial (mg L ⁻¹)	q _e experimental (mg g ⁻¹)	q _e calculado (mg g ⁻¹)	k ₂ (s g mg ⁻¹)	R ²
2	0,455	0,460	4,73.10 ⁻²	0,998
4	1,03	1,045	6,26.10 ⁻²	0,999
5	1,28	1,28	6,55.10 ⁻²	0,999
6	1,68	1,69	4,26.10 ⁻²	0,999
8	2,41	2,40	4,51.10 ⁻²	0,999

Fonte: Autores.

A Tabela 3 mostra uma comparação dos resultados obtidos aqui com outros materiais da literatura e nota-se que mesmo partindo de uma concentração inicial bem menor de VC, o xerogel SiO₂-SDS obteve uma elevada constante de velocidade, mostrando que o processo de adsorção ocorre mais rápido que os demais indicados.

Tabela 3: Comparação da performance do xerogel SiO₂-SDS para a adsorção de VC com outros trabalhos da literatura.

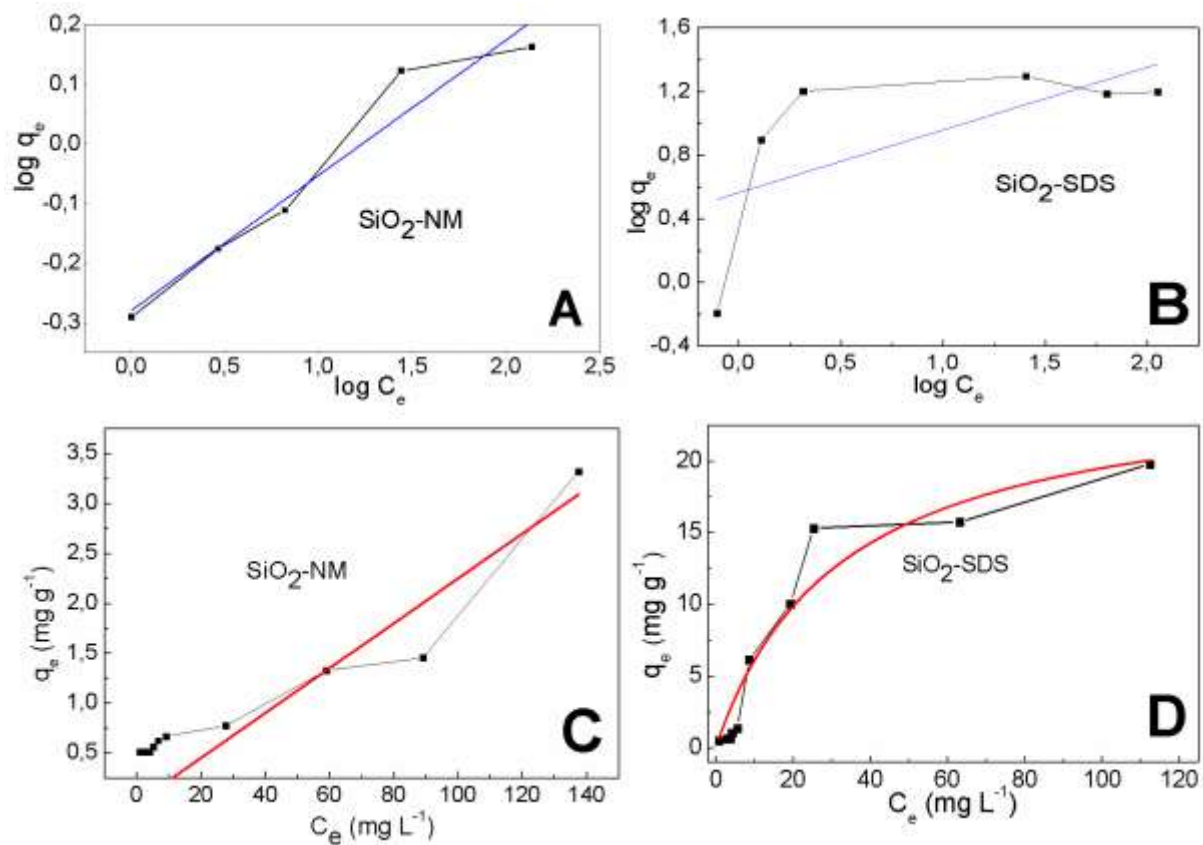
Material	Concentração inicial (mg L ⁻¹)	R ²	q _e (mg g ⁻¹)	k ₂ (s g mg ⁻¹)	Referência
SiO ₂ -SDS	8	0,999	2,40	4,51.10 ⁻²	Este trabalho
Planta <i>Carpobrotused ulis</i>	100	0,999	17,9	7,50x10 ⁻⁴	(Dabagh et al., 2020)
Nanocompósito MoS ₂	175	0,982	326	2,23x10 ⁻⁶	(Uddin et al., 2021)
Espuma de poliuretano	50	0,998	14,7	1,22x10 ⁻³	(Sulyman et al., 2021)
Folhas de eucalipto – H ₃ PO ₄	100	0,999	47,0	1,35x10 ⁻⁴	(Ghosh et al., 2021)

Fonte: Autores.

As Figuras 9A e 9B mostram os ajustes dos dados experimentais para as isotermas de adsorção segundo o modelo de Freundlich para os xerogéis SiO₂-NM e SiO₂-SDS, respectivamente. Já as figuras 9C e 9D mostram os ajustes das isotermas de adsorção segundo o modelo de Langmuir. Os ajustes de Freundlich foram realizados usando-se a equação linear (7) e os

ajustes de Langmuir foram realizados segundo a equação não linear (4). Pode-se constatar que para ambos os xerogéis, o modelo que melhor ajustou os dados experimentais foi o modelo de adsorção de Langmuir, usando a equação não linear (Yuh Shan Ho, 2004). A Tabela 4 mostra os parâmetros extraídos dos procedimentos de cada tipo de ajuste para amostra estudada.

Figura 9: Ajustes dos dados experimentais usando o modelo de Freundlich para A) SiO₂-NM e B) SiO₂-SDS e o modelo de Langmuir para C) SiO₂-NM e D) SiO₂-SDS.



Fonte: Autores.

Tabela 4: Parâmetros obtidos pelos ajustes dos modelos de Freundlich e de Langmuir aos dados experimentais da adsorção de VC para SiO₂-NM e SiO₂-SDS.

Ajuste	SiO ₂ -NM	SiO ₂ -SDS
Freundlich (ajuste linear)		
K _F / L mg ⁻¹	0,57	3,66
1/n	0,13	0,39
n	7,69	2,56
R ²	0,18	0,28
Langmuir (ajuste não linear)		
K _L / L mg ⁻¹	0,014	0,031
q _m / mg g ⁻¹	1,59	25,80
R ²	0,73	0,92

Fonte: Autores.

As Figuras 9C e 9D indicam que as isotermas de adsorção de VC para os xerogéis SiO₂-NM e SiO₂-SDS podem ser classificadas, respectivamente, como linear e favorável (Nascimento et al., 2014; Wang & Guo, 2020). A isoterma linear indica que a massa de VC retida por massa de SiO₂-NM é proporcional à C_e, enquanto que a isoterma do tipo favorável mostra que a massa de VC retida por massa de SiO₂-SDS é alta para um baixo valor de C_e (Nascimento et al., 2014). Na tabela 4, o valor da constante de Langmuir (K_L) para SiO₂-SDS foi maior do que para SiO₂-NM. Este resultado indica que a energia de adsorção para SiO₂-SDS foi maior do que para SiO₂-NM, acarretando em uma maior adsorção de VC pelo xerogel SiO₂-SDS (Saadi et al., 2015), o que está de acordo com os dados experimentais obtidos.

A Tabela 5 mostra uma comparação dos valores de q_m obtidos neste trabalho para os xerogéis SiO₂-NM e SiO₂-SDS na adsorção de VC e alguns trabalhos reportados na literatura.

Tabela 5: Comparação de valores de q_m para os xerogéis SiO₂-NM e SiO₂-SDS na adsorção de VC com outros materiais.

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

Fonte: Autores.

4. Conclusão

Neste trabalho, dois xerogéis de sílica foram preparados e uma comparação no desempenho de adsorção do corante VC foi realizada via modificação da superfície de um deles pelo tensoativo aniônico SDS. As amostras foram então denominadas de xerogel não modificado ($\text{SiO}_2\text{-NM}$) e xerogel modificado por SDS ($\text{SiO}_2\text{-SDS}$). Não houve variação significativa no tamanho dos poros exibido por estas amostras e ambas foram classificadas como sendo mesoporosas. Os valores de PCZ foram próximos de 2,70, indicando que na condição experimental estudada aqui, pH 6,80, as superfícies dos xerogéis estavam carregadas negativamente. A constatação da modificação da superfície do $\text{SiO}_2\text{-SDS}$ foi feita através de espectroscopia de energia dispersiva de raios X para uma imagem de MEV desta amostra. O xerogel $\text{SiO}_2\text{-SDS}$ exibiu um desempenho adsorptivo maior que $\text{SiO}_2\text{-NM}$, com o valor de q_m igual a $25,80 \text{ mg g}^{-1}$. A explicação para esta descoberta foi atribuída à formação de micelas de SDS no interior dos poros, onde as mesmas atraem VC por interações eletrostáticas. Com estas descobertas, o xerogel $\text{SiO}_2\text{-SDS}$ tem potencial para ser empregado como material removedor de poluentes de ambientes aquáticos. Estudos futuros poderiam ser feitos avaliando a influência do pH no processo de adsorção do VC, bem como utilizar outros corantes.

Agradecimentos

Os autores agradecem o auxílio financeiro da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP)-Processo nº 2015/24136-4 e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)-Processo nº 427253/2016-0. GVB agrade à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela sua bolsa de Mestrado.

Referências

- Ahmad, R. (2009). Studies on adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto coniferous pinus bark powder (CPBP). *Journal of Hazardous Materials*, 171(1–3), 767–773. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.060>
- Ain, Q. U., Zhang, H., Yaseen, M., Rasheed, U., Liu, K., Subhan, S., & Tong, Z. (2020). Facile fabrication of hydroxyapatite-magnetite-bentonite composite for efficient adsorption of Pb(II), Cd(II), and crystal violet from aqueous solution. *Journal of Cleaner Production*, 247(li), 119088. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119088>
- Akpotu, S. O., & Moodley, B. (2018). Effect of synthesis conditions on the morphology of mesoporous silica from elephant grass and its application in the adsorption of cationic and anionic dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4), 5341–5350. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.08.027>
- B.Colthup, N., H. Daly, L., & E. Wiberley, S. (1990). *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* (Third Edit). Academic Press.
- Banat, I. M., Nigam, P., Singh, D., & Marchant, R. (1996). Microbial decolorization of textile-dye-containing effluents: A review. *Bioresource Technology*, 58(3), 217–227. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(96\)00113-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(96)00113-7)
- 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>
- Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing* (First). Academic Press.
- Bruzzoniti, M. C., De Carlo, R. M., Rivoira, L., Del Bubba, M., Pavani, M., Riatti, M., & Onida, B. (2016). Adsorption of bentazone herbicide onto mesoporous silica: application to environmental water purification. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(6), 5399–5409. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5755-1>
- Cheruiyot, G. K., Wanyonyi, W. C., Kiplimo, J. J., & Maina, E. N. (2019). Adsorption of toxic crystal violet dye using coffee husks: Equilibrium, kinetics and thermodynamics study. *Scientific African*, 5, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2019.e00116>
- 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 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ micro-patterned surfaces. *Nanotechnology*, 27(29). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/27/29/295602>
- Dabagh, A., Bagui, A., Abali, M., Aziam, R., Chiban, M., Sinan, F., & Zerbet, M. (2020). Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto eco-friendly native *Carpobrotus edulis* plant. *Materials Today: Proceedings*, 37, 3980–3986. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.349>
- 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

- Dallago, R. M., Smianotto, A., & Oliveira, L. C. A. de. (2005). Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para a remoção de corantes em meio aquoso. *Química Nova*, 28(3), 433–437. <https://doi.org/10.1590/s0100-40422005000300013>
- 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>
- Du, C., Song, Y., Shi, S., Jiang, B., Yang, J., & Xiao, S. (2020). Preparation and characterization of a novel Fe₃O₄-graphene-biochar composite for crystal violet adsorption. *Science of the Total Environment*, 711, 134662. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134662>
- 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>
- El-Dossoki, F. I., Gomaa, E. A., & Hamza, O. K. (2019). Solvation thermodynamic parameters for sodium dodecyl sulfate (SDS) and sodium lauryl ether sulfate (SLES) surfactants in aqueous and alcoholic-aqueous solvents. *SN Applied Sciences*, 1(8), 1–17. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0974-6>
- Fabryanty, R., Valencia, C., Soetaredjo, F. E., Putro, J. N., Santoso, S. P., Kurniawan, A., Ju, Y. H., & Ismadji, S. (2017). Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite – alginate composite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(6), 5677–5687. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.057>
- Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y. H., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2–3), 616–645. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.042>
- Ferreira, B. C. S., Teodoro, F. S., Mageste, A. B., Gil, L. F., de Freitas, R. P., & Gurgel, L. V. A. (2015). Application of a new carboxylate-functionalized sugarcane bagasse for adsorptive removal of crystal violet from aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. *Industrial Crops and Products*, 65(1), 521–534. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.10.020>
- Forgacs, E., Cserhádi, T., & Oros, G. (2004). Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environment International*, 30(7), 953–971. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2004.02.001>
- Ghosh, K., Bar, N., Biswas, A. B., & Das, S. K. (2021). Elimination of crystal violet from synthetic medium by adsorption using unmodified and acid-modified eucalyptus leaves with MPR and GA application. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 19(December 2020), 100370. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100370>
- Greluk, 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>
- Gupta, V. K., & Suhas. (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313–2342. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.017>
- 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>
- Ho, Y.S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.7b00090>
- Ho, Yuh Shan. (2004). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 59(1), 171–177. <https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>
- Kaewprachum, W., Wongsakulphasatch, S., Kiatkittipong, W., Striolo, A., Cheng, C. K., & Assabumrungrat, S. (2020). SDS modified mesoporous silica MCM-41 for the adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ from aqueous systems. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(1). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102920>
- 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>
- Kaur, S., Rani, S., & Mahajan, R. K. (2015). Adsorptive removal of dye crystal violet onto low-cost carbon produced from Eichhornia plant: kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 53(2), 543–556. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.841109>
- Khan, N. A., Bhadra, B. N., & Jung, S. H. (2018). Heteropoly acid-loaded ionic liquid@metal-organic frameworks: Effective and reusable adsorbents for the desulfurization of a liquid model fuel. *Chemical Engineering Journal*, 334(November 2017), 2215–2221. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.159>
- 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. (1917). The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. II. Liquids. 1. *Journal of the American Chemical Society*, 39(9), 1848–1906. <https://doi.org/10.1021/ja02254a006>
- Lee, Y. S., Jang, W., Koo, H. Y., & Choi, W. S. (2015). Facile synthesis of mesoporous SiO₂ nanoparticles using the mobility differences of etchants. *RSC*

Advances, 5(33), 26223–26230. <https://doi.org/10.1039/c5ra01154j>

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>

Matsui, K., Nakazawa, T., & Morisaki, H. (1991). Micellar formation of sodium dodecyl sulfate in sol-gel glasses probed by pyrene fluorescence. *Journal of Physical Chemistry*, 95(2), 976–979. <https://doi.org/10.1021/j100155a088>

Mittal, A., Mittal, J., Malviya, A., Kaur, D., & Gupta, V. K. (2010). Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, 343(2), 463–473. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.11.060>

Nagappan, S., Jeon, Y., Park, S. S., & Ha, C. S. (2019). Hexadecyltrimethylammonium Bromide Surfactant-Supported Silica Material for the Effective Adsorption of Metanil Yellow Dye. *ACS Omega*, 4(5), 8548–8558. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00533>

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)*.

Nordin, M. N., Asari, N., Mahaidin, A. A., Sha, K. M., & Aziz, N. M. A. N. A. (2016). Immobilization of Bromocresol Purple in Inorganic-Organic Sol-Gel Thin Film with Presence of Anionic and Non-ionic Surfactants. *Procedia Chemistry*, 19, 275–282. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.007>

Olívio, P. H. de P., Buzato, G. V., & Souza, A. L. de. (2021). Influência da catálise ácida e básica na síntese de xerogéis de sílica para a adsorção de azul de metileno em meio aquoso Influence of acidic and basic catalysis on the synthesis of silica xerogels for the adsorption of methylene blue in aqueous medium In. *Research, Society and Development*, 10(15), e132101522524.

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>

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.

Rabie, A. M., Abd El-Salam, H. M., Betiha, M. A., El-Maghrabi, H. H., & Aman, D. (2019). Mercury removal from aqueous solution via functionalized mesoporous silica nanoparticles with the amine compound. *Egyptian Journal of Petroleum*, 28(3), 289–296. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2019.07.003>

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>

Roik, N. V., Belyakova, L. A., Dziazko, M. O., & Oranska, O. I. (2020). Influence of azo dye additives on structural ordering of mesoporous silicas. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 10(8), 2547–2556. <https://doi.org/10.1007/s13204-019-01013-5>

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>

Sharma, M., Jain, P., Mishra, A., Mehta, A., Choudhury, D., Hazra, S., & Basu, S. (2017). Variation of surface area of silica monoliths by controlling ionic character/chain length of surfactants and polymers. *Materials Letters*, 194, 213–216. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.02.074>

Sulyman, M., Kucinska-Lipka, J., Sienkiewicz, M., & Gierak, A. (2021). Development, characterization and evaluation of composite adsorbent for the adsorption of crystal violet from aqueous solution: Isotherm, kinetics, and thermodynamic studies. *Arabian Journal of Chemistry*, 14(5), 103115. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103115>

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

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>

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

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>

Uddin, M. K., Mashkoor, F., AlArifi, I. M., & Nasar, A. (2021). Simple one-step synthesis process of novel MoS₂@bentonite magnetic nanocomposite for efficient adsorption of crystal violet from aqueous solution. *Materials Research Bulletin*, 139(November 2020), 111279. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111279>

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>

Yagub, M. T., Sen, T. K., Afroze, S., & Ang, H. M. (2014). Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 209, 172–184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>

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>