

ESTUDO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE AZUL DE METILENO EM MEIO AQUOSO EMPREGANDO SILICA SBA-15 COMO ADSORVENTE

G. R. F. GONÇALVES^{1*}, O. R. R. GANDOLFI¹, J. G. PIMENTEL², C. M. VELOSO³,
R. C. I. FONTAN⁴, R. C. F. BONOMO⁴

¹Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Mestrando em Engenharia e Ciência de Alimentos

²Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Mestrando em Ciências Ambientais

³Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Departamento de Ciências Naturais

⁴Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Departamento de Tecnologia Rural e Animal

*e-mail: gabriel_ramosfg@hotmail.com

RESUMO

A sílica SBA-15 é um material mesoporoso com grande potencial de aplicação, inclusive no processo de adsorção. Levando esse fator em consideração objetivou-se nesse trabalho sintetizar e caracterizar a sílica SBA-15 nas temperaturas de 80°C, 105°C e 120°C e estudar a sua capacidade de adsorção do corante azul de metileno em meio aquoso em diferentes condições de concentração e pH. Foi verificado que a sílica sintetizada na temperatura de 80°C apresentou maior eficiência de adsorção. Tal fato pode ser explicado pela maior área superficial dessa sílica, apresentando assim mais sítios de ligação, favorecendo a adsorção. A combinação que obteve uma maior adsorção no teste inicial foi a sílica sintetizada a 80°C com o azul de metileno na concentração de 100 mg.L⁻¹. Posteriormente, foi verificado que o pH 9,0 foi o que obteve a maior eficiência de adsorção.

1 INTRODUÇÃO

A adsorção é um fenômeno físico-químico em que o componente em fase líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é chamada adsorvente. A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada dessorção (MASEL, 1996). Diversos materiais podem ser utilizados como adsorventes: carvões ativados, sílicas mesoporosas, resinas trocadoras de ions, entre outros.

As sílicas mesoporosas são partículas de óxido de silício (SiO₂) com estrutura altamente organizada, que devido as suas

propriedades físico-químicas apresentam potencial de aplicação em diferentes áreas, despertando grande interesse na comunidade científica. Esses materiais são capazes de interagir com átomos, íons e moléculas, não apenas em sua superfície, como também em seu interior.

Dentre as sílicas mesoporosas, a SBA-15 vem sendo bastante estudada, com diversas possibilidades de aplicação. Esse material apresenta estrutura hexagonal com poros altamente ordenados e interligados, paredes relativamente espessas e alta estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica. A SBA-15 é sintetizada em meio ácido, utilizando como agente direcionador de estrutura um copolímero tribloco, o poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de

etileno), podendo agregar-se com espécies de silicatos, formando a sílica mesoporosa. Uma característica relevante da SBA-15 é a presença de uma grande quantidade de grupos silanóis livres ($\equiv\text{Si-OH}$), nas paredes dos poros, além de possuir propriedades estruturais e texturais, que aliadas a possibilidade de funcionalização de sua superfície, torna-se um material eficiente e seletivo para ser utilizado como adsorvente (YANG et al., 1997; ZHAO et al., 1998).

Diante do exposto, objetivou-se nesse trabalho sintetizar e caracterizar a sílica SBA-15 nas temperaturas de 80°C, 105°C e 120°C e estudar a sua capacidade de adsorção do corante azul de metileno em meio aquoso em diferentes condições de concentração e pH.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho experimental foi realizado no Laboratório de Engenharia de Processos da Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, campus de Itapetinga.

2.1 Síntese da Sílica SBA-15

A síntese da sílica mesoporosa SBA-15 consistiu na adição da fonte de silício, tetraetilortosilicato (TEOS), a uma solução aquosa de ácido clorídrico, contendo um surfactante adequado (Pluronic P123). A mistura resultante permaneceu durante 20 h sob agitação à temperatura constante de 40 °C na BOD. Em seguida a mesma foi transferida para autoclaves e levadas a estufa por 48 h para o envelhecimento na temperatura a ser sintetizada (80 °C, 105 °C ou 120°C). O produto obtido foi separado por centrifugação, lavado com água destilada, filtrado e seco em estufa por 24 h a 60 °C, removendo o surfactante por calcinação a 550°C por 6 h usando uma taxa de aquecimento de 2°C.min⁻¹.

2.2. Caracterização da Sílica

2.2.1 Difração de Raio X

Utilizou-se a difração de Raios X para obter informações sobre o ordenamento estrutural das sílicas SBA-15. Os experimentos de difração de Raios X (DRX) foram realizados em um equipamento BRUKER modelo D8 ADVANCE utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ (40 kW e 40 mA) na faixa de $0,6^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$ e $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. Utilizou-se a potência de 1600 V, fenda de 0,2 mm e o método de escaneamento contínuo nas análises a ângulos acima de 10°. Nas análises a ângulos baixos ($0,6^\circ \leq 2\theta \leq 10^\circ$), utilizou-se a fenda 0,1 mm, tamanho de passo para 2 θ de 0,01° com tempo de contagem de 1 s por passo.

2.2.2 Medida de porosidade e área superficial específica

As isotermas de adsorção e dessorção das amostras obtidas foram determinadas em um equipamento Micromeritics modelo ASAP 2420, utilizando aproximadamente 0,15 g de amostra. Antes das medidas, as amostras foram submetidas a uma etapa de pré-tratamento. Posteriormente foram obtidas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -195,85 °C. A área superficial específica foi determinada pela equação de BET (BRUNAUER, 1938). A distribuição de poros foi obtida a partir da isoterma de dessorção utilizando o método BJH (BARRET, 1951), enquanto que o volume dos microporos foi determinado pela análise t-plot a partir da isoterma de adsorção (LIPPENS, 1964).

2.3 Obtenção das Condições Ótimas de Adsorção

Inicialmente as amostras de sílica SBA-15 preparadas nas 3 temperaturas de

calcinação (80°C, 105°C e 120°C) foram utilizadas para adsorver o azul de metileno nas concentrações de 100 ppm, 200 ppm e 300 ppm. Nesta etapa, utilizou-se aproximadamente 0,01 g da sílica nas concentrações testadas, onde foram acondicionadas em tubos contendo 5 ml da solução do corante em pH neutro. Os tubos foram mantidos sob agitação constante (20 rpm), em um aparato experimental, em temperatura ambiente por um período de 24 h. Em seguida a solução foi centrifugada em centrífuga modelo MPW-350, e quantificou o corante remanescente por leitura direta em espectrofotômetro (Biochrom Libra S70), no comprimento de onda 665 nm, que é o ponto onde ocorre o pico de absorbância do azul de metileno. Após essa etapa a eficiência de adsorção em todas as condições estudadas foram obtidas pela Equação 1.

$$efic = \left(\frac{VC_{in} - VC}{VC_{in}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Onde: *efic* é a eficiência da adsorção (%), *V* é o volume da solução (mL), *C_{in}* é a concentração inicial da solução (mg.L⁻¹) e *C* é a concentração da solução no equilíbrio (mg.L⁻¹).

Em seguida, foi realizado o estudo de pH que consistiu em acondicionar aproximadamente 0,01 g de sílica SBA-15 sintetizada na temperatura de 80°C em tubos contendo 5 mL de azul de metileno na concentração de 100 mg.L⁻¹ e o ajuste de pH foi realizado utilizando solução tampão de fosfato de sódio para os valores de pH 3,0, 6,5 e 9,0, onde os tubos foram mantidos sob agitação constante (20 rpm), em um aparato experimental, em temperatura ambiente por um período de 24 h. Em seguida a solução foi centrifugada em centrífuga modelo MPW-350, e quantificou o corante remanescente por leitura direta em espectrofotômetro (Biochrom Libra S70), no comprimento de

onda 665 nm. Novamente, a eficiência de adsorção foi calculada utilizando a equação 1.

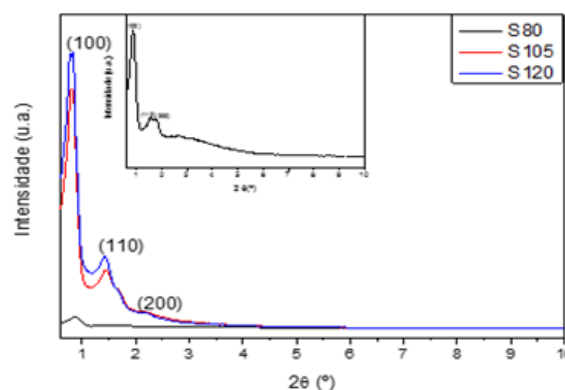
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da Sílica

3.1.1 Difração de Raios X (DRX)

Através do estudo dos padrões de difração de raios X é possível inferir sobre o ordenamento estrutural dos materiais obtidos. Dessa forma, foram obtidos difratogramas das sílicas calcinadas a 80°C, 105°C e 120°C em ângulos baixos e ângulos maiores que 10°. Os difratogramas das amostras de sílica (Figura 1) apresentaram três picos resolvidos que podem ser indexados com os planos (100), (110) e (200), associados com a simetria hexagonal 2-D *p6mm*, indicando a presença de um arranjo nanoporoso ordenado no material sintetizado (CAO, 2007). Nenhum pico foi encontrado, em ângulos superiores a $2\theta = 10^\circ$ (não mostrado), indicando a ausência de fases cristalinas na amostra e mostrando que a SBA-15 foi obtida como uma fase pura.

Figura 1 - Difratogramas de raios X em ângulos baixo das amostras de sílica SBA-15.



Fonte: Dados da pesquisa.

3.1.2 Medida de Porosidade e Área Superficial Específica

Analisando os resultados apresentados na Tabela 1, pode-se notar que a amostra sintetizada a 80 °C foi a que apresentou maior área superficial devido a presença de microporos em sua estrutura. A amostra sintetizada a 120 °C apresentou um valor de área intermediário, maior diâmetro de poros e volume de mesoporos. Segundo Zhao et al. (1998) o aumento da temperatura de síntese favorece o aumento dos poros da sílica. Esse fato pode ser comprovado pelos resultados encontrados.

Tabela 1 - Propriedades texturais das sílicas mesoporosas SBA-15.

Amostra	S _g (m ² /g)	D _p (nm) ^a	V _{meso} (cm ³ /g)	V _{Micro} (cm ³ /g)
S80	648	6,08	0,80	0,022
S105	160	6,62	0,28	-
S120	493	8,55	1,45	-

Fonte: Dados da pesquisa.

*As siglas S80, S105 E S120 representam as sílicas sintetizadas a 80°C, 105°C e 120°C, respectivamente. ^aMáximo da distribuição de tamanho de poro;

3.2 Obtenção das Condições Ótimas de Adsorção

Estão apresentados na Tabela 2 os resultados obtidos para os testes adsorptivos do azul de metileno nas três concentrações utilizadas e nas três amostras de sílica SBA-15.

Observa-se que independentemente da temperatura de síntese foi possível obter sílicas com alta eficiência de adsorção. Porém, a sílica sintetizada a 80°C foi a que apresentou maior eficiência nas três concentrações de azul de metileno utilizadas. Tal resultado pode ser explicado a partir da análise da Tabela 1. Como a sílica sintetizada a 80°C obteve uma maior área superficial, provavelmente possuiu mais sítios de ligação para o azul de metileno, favorecendo uma maior adsorção. A combinação que gerou uma maior eficiência foi a sílica sintetizada a

80°C com concentração de corante de 100 mg.L⁻¹, sugerindo ser essa combinação de amostra e concentração a ideal à ser utilizada na etapa posterior. Mesmo em concentrações elevadas de corante a eficiência foi sempre superior a 90 %.

Tabela 2 - Resultados da eficiência de adsorção da sílica SBA-15 nas três temperaturas de síntese e nas três concentrações de corante utilizadas.

Amostra	Concentração do azul de metileno (mg.L ⁻¹)	Eficiência (%)
S80	100	98,99
S80	200	98,13
S80	300	96,83
S105	100	97,63
S105	200	97,15
S105	300	96,04
S120	100	96,08
S120	200	96,21
S120	300	94,16

Fonte: Dados da pesquisa.

*As siglas S80, S105 E S120 representam as sílicas sintetizadas a 80°C, 105°C e 120°C, respectivamente.

Na Tabela 3 são apresentados os resultados médios do estudo de pH, utilizando a sílica sintetizada a 80°C e concentração da solução de azul de metileno de 100 mg.L⁻¹.

Tabela 3 - Resultados da eficiência de adsorção da sílica SBA-15 na temperatura de síntese de 80°C com variação de pH.

Amostra	pH	Eficiência (%)
S80	3,00	96,84
S80	7,00	98,99
S80	9,00	99,74

Fonte: Dados da pesquisa.

*As siglas S80 representa a sílica sintetizada a 80°C.

Foi obtida uma alta eficiência de adsorção do azul de metileno nos três valores de pH estudados, sugerindo que a sílica possui

superficiais negativas, pelo fato de o azul de metileno ser uma espécie catiônica. O percentual de remoção mais baixo em meio ácido pode estar associado com a protonação do corante e à presença de excesso de íons H^+ competindo com os cátions do corante pelos sítios ativos (FOO e HAMEED, 2012). Nos valores de pH 7,00 e 9,00 o azul de metileno encontra-se desprotonado ($pK_a = 5,60$), mas ainda assim apresenta cargas positivas por se tratar de uma espécie catiônica. Observa-se que a medida que se aumentou o pH da solução de azul de metileno a eficiência de adsorção também foi aumentada.

4 CONCLUSÃO

A partir do estudo de caracterização foi possível verificar que a sílica sintetizada a 80°C apresentou uma maior área superficial, menor diâmetro de poros, além da presença de microporos em sua estrutura. Realizou-se os testes iniciais de adsorção e observou-se que a concentração a ser utilizada para o azul de metileno foi de 100 ppm, utilizando a sílica calcinada a 80°C, pois foi com essa combinação que os maiores valores de eficiência foram alcançados. Em seguida, foi realizado um estudo de pH e foi possível verificar que a solução de azul de metileno no pH 9,0 foi o obteve a maior adsorção.

5 NOMENCLATURA

S80 - sílicas sintetizadas a 80°C;
S105 - sílicas sintetizadas a 105°C;
S120 - sílicas sintetizadas a 120°C;
efic - eficiência da adsorção (%);
V (mL) - volume da solução;
 C_{in} (mg.L⁻¹) - concentração inicial da solução;
C (mg.L⁻¹) - concentração da solução no equilíbrio;
 S_g (m²/g) - área superficial;
 D_p (nm)^a - diâmetros dos poros;
 V_{meso} (cm³/g) - volume de mesoporos;
 V_{Micro} (cm³/g) - volume de microporos.

6 REFERÊNCIAS

- BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, **Journal of The American Chemical Society**, v. 73, p. 373-380, 1951.
- BRUNAUER, S.; EMMET, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in multimolecular layers, **Journal of The American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.
- CAO, Y.; CAO, J.; ZHENG, M.; LIU, J.; JI, G. Synthesis, characterization, and electrochemical properties of ordered mesoporous carbons containing nickel oxide nanoparticles using sucrose and nickel acetate in a silica template, **Journal of Solid State Chemistry**, v. 180, p. 792-798, 2007.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Adsorption characteristics of industrial solid waste derived activated carbon prepared by microwave heating for methylene blue. **Fuel Processing Technology**, v. 99, p. 103-109, 2012.
- LIPPENS, B. C.; LINSSEN, B. G.; BÖER, J. H. Studies on pore systems in catalysts I. The adsorption of nitrogen; apparatus and calculation, **Journal of Catalysis**, v. 3, p. 32-37, 1964.
- MASEL, R. I. **Principles of Adsorption and reaction on solid surfaces**, John Wiley e Sons Inc., p. 112, 1996.
- YANG, H.; COOMBS, N.; OZIN, G.A. Morphogenesis oh shapes and surfasse patterns in mesoporoussílica. **Nature**, v. 386, p. 692-695, 1997.



ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G.H.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, G.D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous sílica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, p. 548-552, 1998.