



Universidade de Caxias do Sul
Pró-Reitoria de Pesquisa, Inovação e Desenvolvimento Tecnológico
Coordenadoria de Pesquisa e Pós-Graduação *Stricto Sensu*
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais

**Preparação, caracterização e aplicação de um compósito
ferromagnético na remoção do corante verde de malaquita em meio
aquoso**

Catusa De Marco

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Giovanela (UCS)
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Larissa Nardini Carli (UFSC)

Caxias do Sul
2015

Catusa De Marco

**Preparação, caracterização e aplicação de um compósito
ferromagnético na remoção do corante verde de malaquita em meio
aquoso**

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, visando à obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais”, com a orientação do Prof. Dr. Marcelo Giovanela e coorientação da Prof^a. Dr^a. Larissa Nardini Carli.

Caxias do Sul, 2015.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Universidade de Caxias do Sul
UCS - BICE - Processamento Técnico

D372p De Marco, Catusa, 1984-

Preparação, caracterização e aplicação de um compósito ferromagnético na remoção do corante verde de malaquita em meio aquoso / Catusa De Marco. – 2015.

79 f. : il. ; 30 cm

Apresenta bibliografia.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, 2015.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Giovanela ; Coorientadora: Profa. Dra. Larissa Nardini Carli.

1. Corantes – Eliminação de resíduos. 2. Resíduos. 3. Adsorção. 4. Espectro de adsorção. 5. Termodinâmica. I. Título.

CDU 2.ed.: 628.4-035.675

Índice para o catálogo sistemático:

1. Corantes – Eliminação de resíduos	628.4-035.675
2. Resíduos	628.4
3. Adsorção	544.723
4. Espectro de adsorção	535.342
5. Termodinâmica	536

Catalogação na fonte elaborada pela bibliotecária
Roberta da Silva Freitas – CRB 10/1730

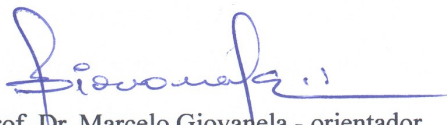
“Preparação, caracterização e aplicação de um compósito ferromagnético na remoção do corante verde de malaquita em meio aquoso”.

Catusa de Marco


Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento, Simulação e Caracterização de Materiais.

Caxias do Sul, 20 de março de 2015.


Banca Examinadora:



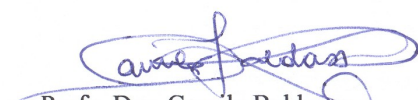
Prof. Dr. Marcelo Giovanella - orientador
Universidade de Caxias do Sul



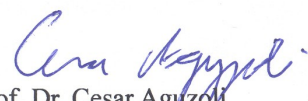
Profa. Dra. Larissa Nardini Carli - coorientadora
Universidade Federal de Santa Catarina



Prof. Dr. Renato Wendhausen Júnior
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



Profa. Dra. Camila Baldasso
Universidade de Caxias do Sul



Prof. Dr. Cesar Aguzzo
Universidade de Caxias do Sul

“Preparação, caracterização e aplicação de um compósito ferromagnético na remoção do corante verde de malaquita em meio aquoso”

Catusa De Marco

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de concentração: Processamento, Simulação e Caracterização de Materiais.

Caxias do Sul, 20 de março de 2015.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcelo Giovanela (orientador)
Universidade de Caxias do Sul

Prof^a. Dr^a. Larissa Nardini Carli (coorientadora)
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Dr. Renato Wendhausen Junior
Fundação Universidade Regional de Blumenau

Prof^a. Dr^a. Camila Baldasso
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. César Aguzzoli
Universidade de Caxias do Sul

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

Congresso: *4th French Brazilian Meeting on Polymers*, 2014, Florianópolis.

Título: *Optimization of the parameters of the adsorption process for the removal of methyl violet using magnetic chitosan microspheres*

Autores: Luciane T. Toaldo, Fabricio Ferrarini, Luis R. Bonetto, Catusa De Marco, Janaina S. Crespo, Marcelo Giovanela, Larissa N. Carli.

Forma de apresentação: pôster.

Congresso: 54º Congresso Brasileiro de Química, 2014, Natal.

Título: Preparação e aplicação de um compósito ferromagnético na adsorção do corante verde malaquita em meio aquoso

Autores: Catusa De Marco, Fabricio Ferrarini, Janaina S. Crespo, Larissa N. Carli, Luciane T. Toaldo, Luis R. Bonetto, Marcelo Giovanela.

Forma de apresentação: pôster.

Congresso: 54º Congresso Brasileiro de Química, 2014, Natal.

Título: Preparação, caracterização e aplicação de um compósito ferromagnético na remoção do corante violeta de metila 2B.

Autores: Luis R. Bonetto, Catusa De Marco, Fabricio Ferrarini, Janaina S. Crespo, Larissa N. Carli, Luciane T. Toaldo, Marcelo Giovanela.

Forma de apresentação: pôster.

Congresso: 54º Congresso Brasileiro de Química, 2014, Natal.

Título: Adsorção do corante vermelho do congo por um compósito ferromagnético.

Autores: Fabricio Ferrarini, Luis R. Bonetto, Catusa De Marco, Janaina S. Crespo, Luciane T. Toaldo, Marcelo Giovanela.

Forma de apresentação: pôster.

Congresso: 54º Congresso Brasileiro de Química, 2014, Natal.

Título: Microesferas magnéticas de quitosana: preparação, caracterização e aplicação.

Autores: Luciane T. Toaldo, Catusa De Marco, Luis R. Bonetto, Fabricio Ferrarini, Janaina S. Crespo, Marcelo Giovanela, Larissa N. Carli.

Forma de apresentação: pôster.

Congresso: 10º Encontro Brasileiro de Adsorção, 2014, Guarujá.

Título: Adsorção do corante violeta de metila 2B por um composto ferromagnético.

Autores: Catusa De Marco, Luis R. Bonetto, Fabricio Ferrarini, Janaina S. Crespo, Marcelo Giovanela.

Forma de apresentação: oral/pôster.

Congresso: 10º Encontro Brasileiro de Adsorção, 2014, Guarujá.

Título: Utilização de microsferas magnéticas de quitosana para remoção do corante violeta de metila 2B em meio aquoso.

Autores: Luciane T. Toaldo, Catusa De Marco, Janaina S. Crespo, Marcelo Giovanela, Larissa N. Carli.

Forma de apresentação: pôster.

Congresso: *Eurasia Waste Management Symposium*, 2014, Istambul.

Título: *Synthesis, characterization and application of a ferromagnetic composite in the removal of methyl violet 2B dye.*

Autores: Catusa De Marco, Fabricio Ferrarini, Luis R. Bonetto, Janaina S. Crespo, Larissa N. Carli, Marcelo Giovanela.

Forma de apresentação: pôster.

Congresso: 4º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente, 2014, Bento Gonçalves.

Título: Síntese, caracterização e aplicação de um híbrido ferromagnético na remoção corante violeta de metila.

Autores: Catusa De Marco, Fabricio Ferrarini, Luis R. Bonetto, Janaina S. Crespo, Larissa N. Carli, Marcelo Giovanela.

Forma de apresentação: pôster.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades.

A minha família, pelo apoio e compreensão incondicional durante esse período.

A meu orientador Prof. Dr. Marcelo Giovanela e minha coorientadora Prof^a. Dr^a. Larissa Carli pela oportunidade de desenvolver esse trabalho, pelos ensinamentos, pela dedicação e competência na orientação dos estudos.

À CAPES pela bolsa de mestrado e ao CNPq e FAPERGS pelo apoio financeiro.

À Prof^a. Dr^a. Raquel Santos Mauler da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelas análises de MET.

Ao Prof. Dr. Régis Guégan do *Institut des Sciences de la Terre* (ISTO, Orléans, França) pelas análises de área superficial específica e tamanho de poro.

Aos professores e à coordenação do PGMAT pelo apoio e pelo conhecimento transmitido durante as disciplinas.

Aos membros da banca examinadora pela atenção dada na correção da dissertação e nas contribuições deste trabalho.

Ao Fabrício Ferrarini, ao Luis R. Bonetto e à Luciane T. Toaldo pelo apoio, pelos momentos de estudo, por estarem sempre presentes e dispostos nas discussões do trabalho. Suas contribuições foram de suma importância para a conclusão desse trabalho.

Aos colegas e amigos: Gabriele R. Oliveira, Diana Favero, Suelen D. F. Brandolt, Caren M. Menezes, Márcia Freislebem, Fabiana Zarpelon, Viviane D. Veiga, Michell F. C. Ordoñez, Michel Molossi, Igor L. Penso, Matias S. Lunkes, pela contribuição para esse trabalho, além dos momentos de estudo, descontração e amizade.

À secretária do PGMAT Margarida Henz Borges pela atenção de todos os dias.

Enfim, a todos que estiveram presentes e que de alguma forma contribuíram para a conclusão desse trabalho, muito obrigada!

“Bom mesmo é ir à luta com determinação, abraçar a vida com paixão,
perder com classe e vencer com ousadia, porque o mundo pertence a quem se atreve
e a vida é muito para ser insignificante.”

(Augusto Branco)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE TABELAS	11
LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS	12
RESUMO	14
ABSTRACT	15
1 Introdução.....	16
1.1 Corantes.....	17
1.1.1 Corantes catiônicos ou básicos.....	21
1.1.1.1 Corante verde de malaquita	22
1.2 Efluentes	23
1.3 Adsorção.....	26
1.3.1 Materiais adsorventes.....	28
1.3.1.1 Halosita	29
1.3.1.2 Adsorventes ferromagnéticos.....	31
1.3.2 Cinética do processo de adsorção.....	33
1.3.3 Isotermas de adsorção	34
1.3.4 Termodinâmica do processo de adsorção.....	36
1.3.5 Regeneração do compósito de HNT-Fe ₃ O ₄	37
2 Objetivos	38
2.1 Geral	38
2.2 Específicos.....	38
3 Materiais e Métodos	39
3.1 Materiais	39
3.2 Procedimentos de limpeza.....	39
3.3 Preparação do compósito de HNT-Fe ₃ O ₄	39
3.4 Caracterização da HNT e do compósito de HNT-Fe ₃ O ₄	40
3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura	40
3.4.2 Espectroscopia por dispersão em energia por raios X.....	40
3.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão	40
3.4.4 Difração de raios X	40
3.4.5 Área superficial específica e tamanhos de poro	41
3.4.6 pH no ponto de carga zero.....	41
3.5 Experimentos de adsorção	42
3.5.1 Avaliação da influência dos parâmetros experimentais no processo de adsorção	43
3.5.1.1 Efeito da velocidade de agitação do sistema.....	43
3.5.1.2 Efeito do pH inicial do meio	44

3.5.1.3	Efeito da massa de adsorvente	44
3.5.1.4	Efeito da concentração inicial de corante e do tempo de contato	44
3.5.2	Cinética e equilíbrio do processo de adsorção	44
3.5.3	Termodinâmica do processo de adsorção.....	45
3.5.4	Regeneração do compósito.....	45
4	Resultados e Discussão	46
4.1	Morfologia.....	46
4.2	pH no ponto de carga zero.....	51
4.3	Avaliação da influência dos parâmetros experimentais no processo de adsorção	52
4.3.1	Efeito da velocidade de agitação	52
4.3.2	Efeito do pH inicial do meio	53
4.3.3	Efeito da massa de adsorvente	55
4.3.4	Efeito da concentração inicial de corante e do tempo de contato	57
4.4	Cinética do processo de adsorção	59
4.5	Equilíbrio do processo de adsorção	62
4.6	Termodinâmica do processo de adsorção.....	65
4.7	Regeneração do adsorvente	68
5	Conclusão.....	70
6	Sugestões para trabalhos futuros	71
	Referências	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Balança comercial brasileira de corantes (2006 – 2011).....	18
Figura 2. Estrutura do MG.	22
Figura 3. Quantidade de efluentes lançados no Brasil e percentual de efluentes reciclados.	26
Figura 4. Processos de adsorção e absorção.....	27
Figura 5. Classificação das isotermas de adsorção, segundo a IUPAC.	28
Figura 6. Estrutura da HNT.....	30
Figura 7. Sistema cristalino isométrico da magnetita.	32
Figura 8. Curva de calibração externa para o MG.	42
Figura 9. Imagens de MEV: (a) HNT, (b) Compósito de HNT-Fe ₃ O ₄ ; Espectros de EDS: (c) HNT, (d) Compósito de HNT-Fe ₃ O ₄	46
Figura 10. Imagens de MET da HNT: (a) nanotubos de HNT; (b) nanotubo isolado de HNT.	47
Figura 11. Imagens de MET: (a) nanopartículas de Fe ₃ O ₄ ; (b) compósito de HNT-Fe ₃ O ₄ em acetona.....	48
Figura 12. Difractogramas de raios X da HNT e do compósito de HNT-Fe ₃ O ₄	49
Figura 13. Isotermas de adsorção e dessorção de gás nitrogênio sobre o compósito de HNT-Fe ₃ O ₄	50
Figura 14. Distribuição de tamanho de poros no compósito de HNT-Fe ₃ O ₄	51
Figura 15. Determinação do pH _{PCZ} do compósito de HNT-Fe ₃ O ₄	51
Figura 16. Efeito da velocidade de agitação do sistema sobre o percentual de remoção do MG pelo compósito de HNT-Fe ₃ O ₄ . Condições experimentais: 0,10 g de adsorvente, pH natural da solução (pH = 3,9).....	53
Figura 17. Efeito do pH inicial do meio na adsorção de MG. Condições da adsorção: 200 rpm, 0,10 g de adsorvente.....	54
Figura 18. Equilíbrio entre o MG e íons OH ⁻ em meio básico.	54
Figura 19. Efeito da massa de adsorvente sobre o percentual de remoção do MG e quantidade de corante adsorvida por massa de compósito de HNT-Fe ₃ O ₄ . Condições experimentais: 200 rpm, pH = 5,5, 25 mL de MG 100 mg L ⁻¹	56
Figura 20. Variação da capacidade de adsorção em função do tempo de contato.	58
Figura 21. Modelo cinético de pseudoprimeira ordem para adsorção do MG pelo compósito de HNT-Fe ₃ O ₄	59
Figura 22. Modelo cinético de pseudossegunda ordem para adsorção do MG pelo compósito de HNT-Fe ₃ O ₄	61
Figura 23. Isoterma de Langmuir para adsorção do MG pelo compósito de HNT-Fe ₃ O ₄	63
Figura 24. Isoterma de Freundlich para adsorção do MG pelo compósito de HNT-Fe ₃ O ₄	64
Figura 25. Diagrama de van't Hoff para a adsorção do MG pelo compósito de HNT-Fe ₃ O ₄ , utilizando a concentração inicial de 100 mg L ⁻¹	66
Figura 26. Regeneração do compósito de HNT-Fe ₃ O ₄	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Produtores de corantes e pigmentos no Brasil.....	18
Tabela 2. Classificação de corantes, conforme a estrutura química.....	19
Tabela 3. Classificação dos corantes, segundo o modo de aplicação.....	20
Tabela 4. Dados do corante MG.....	23
Tabela 5. Processos de tratamento para a remoção de corantes.....	25
Tabela 6. Principais diferenças entre a adsorção física e química.....	27
Tabela 7. Capacidade máxima de adsorção (q_m) de alguns adsorventes para o corante MG em meio aquoso.....	29
Tabela 8. Capacidade máxima de adsorção (q_m) da HNT para alguns adsorvatos.....	31
Tabela 9. Capacidade máxima de adsorção (q_m) de adsorventes ferromagnéticos para o MG.....	32
Tabela 10. Modelos cinéticos de adsorção.....	33
Tabela 11. Modelos isotérmicos de Freundlich e de Langmuir.....	34
Tabela 12. Fator de separação e tipo de isoterma.....	35
Tabela 13. Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudoprimeira ordem.....	60
Tabela 14. Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudossegunda ordem.....	61
Tabela 15. Parâmetros da isoterma de Langmuir para adsorção do MG pelo compósito de HNT-Fe ₃ O ₄	63
Tabela 16. Parâmetros da isoterma de Freundlich para adsorção do MG pelo compósito de HNT-Fe ₃ O ₄	64
Tabela 17. Variação da energia livre de Gibbs (ΔG°_{ads}) e k_c para o processo de adsorção do MG compósito de HNT-Fe ₃ O ₄ para diferentes concentrações iniciais, a 30 °C.....	65
Tabela 18. Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do MG pelo compósito de HNT-Fe ₃ O ₄ , em diferentes temperaturas, utilizando a concentração inicial de 100 mg L ⁻¹	66

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

Å	Angstrom ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
ANA	Agência Nacional de Águas
BET	Braunauer, Emmet e Teller
BJH	Barret, Joyner e Halenda
C_e	concentração do soluto no equilíbrio (mg L^{-1})
CI	<i>Colour Index</i> - índice de cor
C_o	concentração inicial do soluto
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente
C_s	concentração adsorvida no equilíbrio (mg L^{-1})
C_t	concentração no tempo t
D	tamanho médio das nanopartículas
DFT	Teoria Funcional de Densidade
DQO	demanda química de oxigênio
DRX	difração de raios X
EDS	espectroscopia por dispersão em energia por raios X
Fe_3O_4	nanopartículas ferromagnéticas (magnetita)
FOB	<i>Free on Board</i>
G	gauss
h	hora
HNT	haloisita nanotubular
ISTO	<i>Institut des Sciences de la Terre</i> (Orléans, França)
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> - União Internacional de Química Pura e Aplicada
K	constante de Scherrer
k_1	constante de velocidade para o modelo cinético de pseudoprimeira ordem (min^{-1})
k_2	constante de velocidade para o modelo cinético de pseudossegunda ordem ($\text{g min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$)
k_c	coeficiente de distribuição para adsorção
k_F	constante isotérmica de Freundlich (L g^{-1})

k_L	constante isotérmica de Langmuir ($L\text{ mg}^{-1}$)
kV	quilovolt
ln	logaritmo natural
m	massa de adsorvente
MET	microscopia eletrônica de transmissão
MEV	microscopia eletrônica de varredura
MG	<i>Malachite Green</i> - verde de malaquita
min	minuto
mL	mililitro
MW	megawatt
n	constante adimensional relacionada à capacidade e à intensidade de adsorção
nm	nanômetro
PEG	polietilenoglicol
pH	potencial hidrogeniônico
pH_{PCZ}	pH no ponto de carga zero
POA	processos oxidativos avançados
q_e	quantidade de adsorvato retida no adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1})
q_m	capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})
q_t	quantidade de adsorvato retida no adsorvente no tempo t (mg g^{-1})
R	constante universal dos gases ($8,314\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$)
R_L	constante adimensional de adsorção
rpm	rotações por minuto
t	tempo
T	temperatura
TGA	análise termogravimétrica
V	volume
β	largura a meia altura do pico
ΔG°	variação da energia livre de Gibbs (kJ mol^{-1})
ΔH°	variação da entalpia (kJ mol^{-1})
ΔS°	variação de entropia ($\text{J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$)
θ	ângulo de difração de Bragg
λ	comprimento de onda

RESUMO

As indústrias têxteis têm contribuído diretamente para a contaminação do meio ambiente, principalmente devido ao descarte dos efluentes que são gerados no processo de tingimento das fibras. Geralmente, esses efluentes apresentam coloração acentuada e composição variável. Por isso, existe uma grande preocupação em se realizar o tratamento adequado dos mesmos. Dentre as técnicas utilizadas para essa finalidade, a adsorção tem recebido especial atenção, por ser altamente eficiente e apresentar baixo custo. Neste contexto, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a capacidade adsorvente de um compósito à base de haloisita nanotubular (HNT) e de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) na remoção do corante catiônico verde de malaquita (MG) em meio aquoso. Primeiramente, o compósito de HNT- Fe_3O_4 foi preparado através do método de precipitação química, utilizando uma solução de sais de ferro (II) e (III), e HNT. Em seguida, o mesmo foi caracterizado por meio das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão em energia por raios X (EDS), microscopia eletrônica de transmissão (MET), difração de raios X (DRX), determinação da área superficial específica e tamanhos de poro, utilizando o método de Brunauer, Emmet e Teller (BET) e determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}). Após a caracterização, a capacidade de adsorção do compósito de HNT- Fe_3O_4 foi investigada em sistema de batelada, sob temperatura controlada ($25\text{ }^\circ\text{C}$). A concentração remanescente de MG nos experimentos de adsorção foi estimada por meio da técnica de espectroscopia de absorção molecular na região do visível, utilizando uma curva de calibração externa. Além disso, a influência de parâmetros experimentais, como velocidade de agitação do sistema, massa de adsorvente, pH inicial do meio, concentração inicial do corante e tempo de contato foi igualmente avaliada. Com relação à cinética de adsorção, o modelo de pseudossegunda ordem foi o que melhor descreveu o processo. No que se refere ao equilíbrio de adsorção, os resultados experimentais ($R^2 = 0,9578$) apresentaram um melhor ajuste à isoterma de Freundlich, com valores para a constante de Freundlich (k_F) e capacidade máxima de adsorção (q_m) iguais a $1,86\text{ L g}^{-1}$ e $44,25\text{ mg g}^{-1}$. Os dados termodinâmicos revelaram um processo de adsorção físico e espontâneo, com valores de $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$, $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ e $\Delta S^\circ_{\text{ads}}$ iguais a $-4,61\text{ kJ mol}^{-1}$, $-28,13\text{ kJ mol}^{-1}$ e $-77,60\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$, respectivamente. Por fim, o compósito de HNT- Fe_3O_4 demonstrou ser um adsorvente eficiente na remoção do corante catiônico MG em meio aquoso, podendo ser reutilizado em mais de um ciclo de remoção, sem perdas significativas de propriedades após o processo de regeneração por calcinação.

Palavras-chave: Compósito de HNT- Fe_3O_4 . Verde de malaquita. Adsorção. Cinética. Termodinâmica. Reuso.

ABSTRACT

Textile industries have directly contributed to the contamination of the environment, mainly due to the disposal of effluents, which are generated in the dyeing process. Frequently, these effluents have different colors and variable compositions. Therefore, there is great concern in performing the appropriate treatment of them. Among the techniques used for this purpose, adsorption has received special attention because it is highly efficient and presents low cost. In this context, this study aimed to evaluate the adsorbent capacity of a composite based on nanotubular halloysite (HNT) and magnetite nanoparticles (Fe_3O_4) for the removal of cationic dye malachite green (MG) in aqueous medium. Firstly, the HNT- Fe_3O_4 composite was prepared by the chemical precipitation method using a solution of iron salts (II) and (III), and HNT. Then, it was characterized by means of several techniques including scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), specific surface area and pore size, using the Brunauer, Emmett and Teller method (BET), and determination of pH at the point of zero charge (pH_{PZC}). After the characterization, the adsorption capacity of the HNT- Fe_3O_4 composite was investigated in a batch system, under controlled temperature (25 °C). The remaining concentration of MG in adsorption experiments was estimated using the molecular absorption spectroscopy in the visible region with an external calibration curve. Furthermore, the influence of experimental parameters, such as system stirring rate, adsorbent mass, initial pH, initial dye concentration and contact time were also evaluated. The experimental results showed that the adsorption kinetics was better described using a pseudo-second-order model. Regarding the adsorption equilibrium, Freundlich isotherm showed a better fit ($R^2 = 0.9578$) to adsorption data, with values for the Freundlich constant (k_F) and maximum adsorption capacity (q_m) equal to 1.86 L g^{-1} and 44.25 mg g^{-1} . On the other hand, the thermodynamic parameters revealed a physical and spontaneous adsorption process, with values of $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$, $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$, and $\Delta S^\circ_{\text{ads}}$ equal to $-4.61 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-28.13 \text{ kJ mol}^{-1}$, and $-77.60 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, respectively. Finally, the composite HNT- Fe_3O_4 proved to be a good adsorbent for the removal of MG cationic dye in aqueous medium and can be reused for several adsorption cycles without losing significant properties after the regeneration process by calcination.

Keywords: HNT- Fe_3O_4 composite. Malachite green. Adsorption. Kinetics. Thermodynamics. Reuse.

1 Introdução

A água é uma das substâncias mais abundantes, ocupando cerca de 70% da superfície terrestre. No entanto, 97,5% desse montante são águas salgadas, localizadas nos mares e oceanos. A água doce remanescente, disponível em mananciais subterrâneos e superficiais, que representa 2,5% do total, também não está plenamente disponível: 1,7% estão na forma de geleiras e calotas polares, 0,75% encontra-se como água subterrânea e menos de 0,01% são de água superficial. A diversidade de interesses em relação ao uso da água, a distribuição desigual e o uso inadequado têm gerado conflitos e ameaçado a garantia desse recurso para as gerações presentes e futuras. Os usos múltiplos das águas envolvem desde o abastecimento urbano e rural, irrigação agrícola, usos industriais, geração de energia elétrica até a manutenção da vida dos ecossistemas [1].

Atualmente, um dos principais problemas ambientais enfrentados pela sociedade é a contaminação dos recursos hídricos, causada principalmente pelo despejo inadequado de águas residuais, contendo os mais variados tipos de contaminantes. As indústrias, os agronegócios e a agricultura são os responsáveis pelo maior consumo de água no Brasil e no mundo e também as maiores fontes poluidoras dos recursos hídricos. A poluição do meio ambiente por efluentes industriais tem aumentado gradativamente nas últimas décadas, tornando-se um problema social e ambiental. Além disso, regiões altamente povoadas e industrializadas não têm água suficiente para que ocorra a depuração dos poluentes lançados e os tratamentos disponíveis não conseguem acompanhar o ritmo de geração de poluentes [1].

Dentre os contaminantes, destacam-se os corantes, que são utilizados nos mais diversos tipos de aplicações industriais, dentre as quais podem ser citadas a coloração e o tingimento de materiais têxteis, couros, papéis, plásticos, produtos alimentares, farmacêuticos e cosméticos. Nesse contexto, as indústrias têxteis se destacam por serem responsáveis por lançar rejeitos contendo compostos coloridos e de difícil degradação, que reduzem a taxa fotossintética e a disponibilidade de oxigênio, interferindo na biota aquática, além de apresentarem problemas de toxicidade e riscos à saúde humana [2].

A fim de diminuir os impactos ambientais causados pelos corantes, vários processos têm sido estudados e utilizados no tratamento de águas residuais, tais como a degradação fotocatalítica, a degradação eletroquímica, o processo Fenton, a coagulação-floculação, além de outros tratamentos físicos, químicos e biológicos. Contudo, a utilização da adsorção de forma combinada com outros tratamentos tem sido considerada uma alternativa adequada e viável para a recuperação das águas residuais contaminadas com corantes [3].

A adsorção é a acumulação de uma substância em uma interface. Ocorre com todos os tipos de interface, tais como gás-sólido, solução-sólido, solução-gás, solução α - solução β (é um fenômeno de superfície e está relacionada à tensão superficial das soluções). Os adsorventes apresentam a propriedade de reter moléculas em sua superfície e esta propriedade pode ser acentuada, no caso de materiais porosos ou finamente divididos [4].

Considerando a necessidade do desenvolvimento de novos materiais para auxiliar os tratamentos de efluentes, o presente trabalho tem por objetivo preparar, caracterizar e avaliar a capacidade adsorvente de um compósito constituído de haloisita nanotubular e de nanopartículas ferromagnéticas de Fe_3O_4 (HNT- Fe_3O_4) para a remoção do corante catiônico verde de malaquita (MG) em meio aquoso, através da técnica de adsorção.

1.1 Corantes

O primeiro corante a ser conhecido pela humanidade foi o negro de fumo. Por volta de 3.000 a. C. foram produzidos alguns corantes inorgânicos sintéticos, como o Azul Egípcio. Com o tempo, muitos corantes naturais foram sendo descobertos, como o vermelho das capas dos centuriões romanos, que era obtido a partir de um caramujo marinho (*Murex brandaris*) [5].

Em 1856, o primeiro corante orgânico sintetizado por William H. Perkin foi o Mauve. Após essa descoberta, houve uma corrida dos químicos para conseguir sintetizar outros corantes. No fim do século XIX, fabricantes de corantes sintéticos estabeleceram-se na Alemanha, Inglaterra, França e Suíça, suprimindo as necessidades das indústrias que, na época, fabricavam tecidos, couro e papel. Nos anos de 1994 e 1995, as grandes corporações implantaram unidades fabris próprias ou em parcerias com fabricantes locais em diversos países asiáticos, como China, Índia e Indonésia [5].

Durante grande parte do século XIX, o Brasil foi uma das principais fontes do corante índigo natural, extraído da anileira, ou índigo do Brasil, a *Indigofera tinctoria*. A produção industrial de corantes sintéticos no país foi introduzida logo após a Primeira Guerra Mundial, e no ano 2000 já supria 60% da sua demanda doméstica [3]. Nos últimos anos, a dependência de materiais e de tecnologias importadas, aliada ao fato de que o setor de corantes visa atender principalmente as demandas internas, acarretou uma grande diferença entre os valores de importações e de exportações, como pode ser observada na **Figura 1** [5].

Os corantes são os produtos químicos orgânicos mais antigos e, atualmente, existem mais de 100 mil substâncias disponíveis comercialmente, a maioria de origem sintética, sendo

produzidos mais de 800 mil toneladas/ano. Essas substâncias são utilizadas nos mais diversos tipos de aplicações, dentre as quais podem ser citadas a coloração e o tingimento de materiais têxteis, couros, papéis, plásticos, produtos alimentares, farmacêuticos e cosméticos [2, 6].

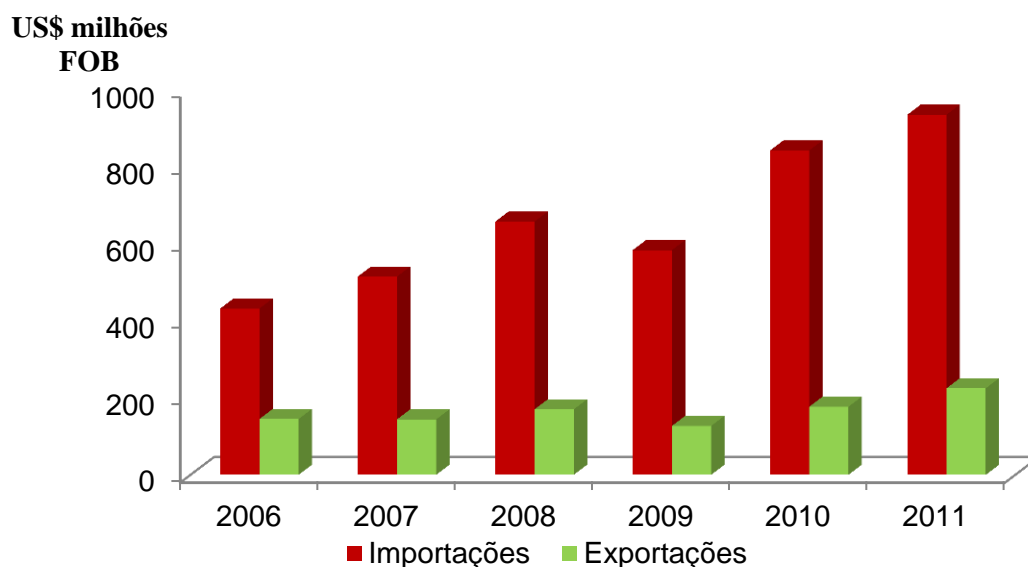


Figura 1. Balança comercial brasileira de corantes (2006 – 2011).

Nota: adaptado de [5]

* FOB (*Free on Board*)

A **Tabela 1** apresenta a relação de empresas produtoras de corantes e pigmentos no Brasil, segundo a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM) [5].

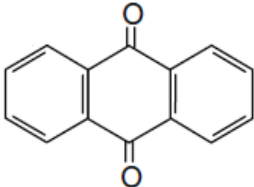
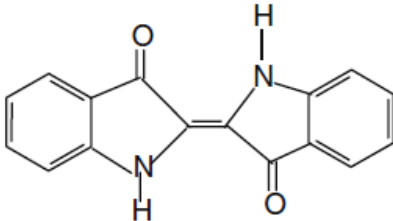
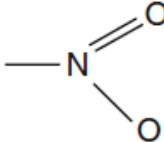
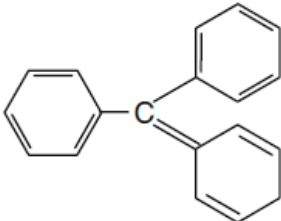
Tabela 1. Produtores de corantes e pigmentos no Brasil.

Empresa	Produto
A Chemical	Corantes ácidos, corantes básicos e corantes diretos
Bann Química	Corantes à tina
Basf	Pigmentos orgânicos, corantes básicos, agentes de branqueamento óptico
Brancotex	Pigmentos orgânicos
Cabot	Negro de fumo
Clariant	Agentes de branqueamento óptico, corantes ácidos, corantes básicos, corantes à cuba, corantes diretos, corantes dispersos, corantes à base de enxofre, corantes mordentes, corantes pré-metalizados, corantes reativos, pigmentos orgânicos
Columbian Chemicals	Negro de fumo
Dry Color	Pigmentos orgânicos
DuPont	Dióxido de titânio
DyStar	Corantes azoicos, brancos ópticos, e dispersão de pigmentos
Lanxess	Pigmentos inorgânicos
Millennium/Cristal	Dióxido de titânio

Fonte: [5].

Para identificar os corantes, comercializados com diferentes nomes, utiliza-se o *Colour Index* (índice de cor - CI), publicação da *American Association of Textile Chemists and Colorists* e da *British Society of Dyers and Colorists* [7], que contém uma lista de nomes e números para designar os diversos tipos. Além do número de identificação CI, existe um sistema que atribui um nome específico (CI + nome) para cada um deles. O nome dado é baseado na modalidade do comportamento do corante, na base da cor e na sua ação. Pelo *Colour Index*, os corantes e pigmentos podem ser classificados segundo os critérios das classes químicas (grupo cromóforo característico), além de algumas subdivisões, do ponto de vista das aplicações [7]. Uma das formas mais usuais de classificação dos corantes é baseada na classe química do corante. A **Tabela 2** apresenta algumas classes químicas de corantes, baseadas no grupo cromóforo presente [8, 9].

Tabela 2. Classificação de corantes, conforme a estrutura química.

Classe de corantes	Grupo cromóforo
Azo	—N=N—
Antraquinona	
Indigoide	
Nitroso	—N=O
Nitro	
Trifenilmetano	

Fonte: adaptado de [8, 9].

O elemento principal da estrutura responsável pela absorção de luz nas moléculas de corantes é o grupo cromóforo, que frequentemente contém heteroátomos como N, O e S, com elétrons não-ligantes. As moléculas orgânicas que contêm ligações duplas insaturadas são capazes de absorver luz em uma determinada faixa de comprimento de onda (usualmente no ultravioleta). Se estas ligações duplas são conjugadas na molécula, então elas podem interagir entre si como uma nuvem de elétrons π . Se existir conjugação suficiente, a molécula absorverá parcialmente luz no intervalo de comprimento de onda visível de baixa energia, sendo considerado um corante ou um pigmento [10].

A estrutura básica dos corantes está na instauração das suas moléculas, que tem pelo menos uma parte em anéis aromáticos, combinada com uma estrutura quinoide de complexidade mínima [11]. É importante ressaltar que cada classe de corante tem uma estrutura química e modo particular de ligação. Enquanto alguns corantes podem reagir quimicamente com os substratos, formando ligações fortes no processo, outros podem ser aprisionados por forças físicas. As estruturas químicas determinam as cores, as propriedades e o uso dos corantes. A **Tabela 3** apresenta a classificação dos corantes, segundo o modo de aplicação [3, 12].

Tabela 3. Classificação dos corantes, segundo o modo de aplicação.

Tipos de corante	Características
Corantes ácidos	Ânions coloridos aplicados em pH baixo para lã, seda e <i>nylon</i> .
Corantes azoicos	Corantes azo insolúveis, formados no interior do substrato por reação de um sal de diazônio com um naftol. Utilizados no tingimento de fibras celulósicas (especificamente alongadas) com alto padrão de fixação e alta resistência contra luz e umidade.
Corantes básicos	Cátions coloridos que apresentam cadeias laterais ácidas, usados em poliacrilonitrila têxteis, anteriormente também utilizados em fibras proteicas e algodões tratados com ácido tânico.
Corantes diretos	Corantes ácidos com moléculas grandes que se ligam diretamente às fibras de celulose.
Corantes dispersos	Corantes insolúveis em água, aplicados em fibras de celulose e outras fibras hidrofóbicas através de suspensão (partículas entre 1,0 a 4,0 μm). Utilizados principalmente para tinturas de fibras sintéticas, tais como: acetato de celulose, <i>nylon</i> , poliéster e poliacrilonitrila.

Branqueadores fluorescentes	Absorvem radiação ultravioleta e emitem na região do azul. São utilizados para compensar o amarelecimento de tecidos brancos.
Corantes alimentares	Substâncias sintéticas ou naturais adicionadas aos alimentos com a finalidade de modificar sua cor.
Corantes mordentes	Corantes aplicados em conjunto com metais. O metal pode ser aplicado antes, com, ou após o corante.
Bases de oxidação	Aminas incolores e aminofenóis que polimerizam substâncias insolúveis de cor marrom ou preto, quando oxidadas (normalmente por peróxido de hidrogênio); usadas na pele e nos cabelos.
Pigmentos	Materiais brancos, pretos ou coloridos, finamente divididos e insolúveis em água e solventes orgânicos; usados em tintas e para a coloração massiva de polímeros.
Corantes reativos	Compostos coloridos com cadeias laterais que reagem com o substrato, formando ligações covalentes; usados para tingir principalmente celulose.
Corantes solventes	Compostos coloridos solúveis somente em solventes hidrofóbicos; utilizados para a coloração massiva de líquidos e plásticos.
Corantes de enxofre	Classe de corantes que, após a aplicação, se caracterizam por compostos macromoleculares com pontes de polissulfetos ($-S_n^-$), os quais são altamente insolúveis em água. Em princípio são aplicados após pré-redução em banho de ditonito de sódio que lhes confere a forma solúvel; são reoxidados subsequentemente sobre a fibra pelo contato com ar. Utilizados principalmente na tintura de fibras celulósicas.
Corantes à cuba	Classe de corantes baseada nos índigos, tioindigoides e antraquinoides. Eles são praticamente insolúveis em água, porém durante o processo de tintura são reduzidos com ditonito, em solução alcalina, transformando-se em um composto solúvel (forma leuco). Posteriormente, a subsequente oxidação pelo ar ou peróxido de hidrogênio regenera a forma original do corante sobre a fibra. Usados principalmente em algodão.

Fonte: adaptado de [3, 12].

1.1.1 Corantes catiônicos ou básicos

Os corantes catiônicos ou básicos foram a primeira classe de corantes produzidos sinteticamente. Os corantes básicos são assim denominados porque são derivados de bases

orgânicas. Eles também são chamados de corantes catiônicos, pois ao se ionizarem em água produzem cátions coloridos.

Eles são utilizados em banhos de corantes fracamente ácidos para colorir acrílicos e poliésteres. Também são usados para colorir fibras naturais, como seda, lã, algodão, couros, papéis, dentre outros [13]. Além disso, alguns corantes catiônicos têm sido incorporados a outros materiais para serem utilizados na fotodegradação de poluentes orgânicos, em eletrocatalise, em células solares e biossensores. Também podem ser utilizados em sondas de sistemas micro-heterogêneos, pois suas propriedades fotofísicas e fotoquímicas dependem do meio [14].

Os corantes básicos são geralmente derivados amino ou aminossustituídos, da classe dos triarilmetanos ou dos xantenos [11]. Estes corantes apresentam uma carga positiva na sua molécula, na forma de sais de amônio, sulfônico ou oxônio, que pode estar fixa ou deslocalizada. A porção carregada positivamente da molécula do corante em solução se alinha com o sítio carregado negativamente da fibra [15].

1.1.1.1 Corante verde de malaquita

Dentre os corantes catiônicos, destaca-se o corante verde de malaquita (MG do inglês *Malachite Green*), também conhecido por verde básico 4, cuja estrutura química está apresentada na **Figura 2** [16].

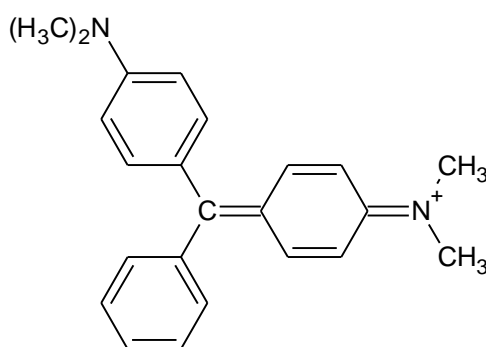


Figura 2. Estrutura do MG.

O MG está disponível comercialmente sob diversas formas, principalmente como oxalato ou cloreto em uma solução mínima de 50% (m/v). Essa última forma (MG-Cl⁻) é a variedade mais utilizada industrialmente [17]. Na **Tabela 4** estão apresentadas algumas informações a respeito desse corante [16].

Tabela 4. Dados do corante MG.

Características	Corante MG
Nome IUPAC	4-[(4-dimetilaminofenil)-fenil-metil]- <i>N,N</i> -dimetil-anilina
Número no <i>Colour Index</i>	42000
Fórmula molecular	C ₂₃ H ₂₅ N ₂ Cl
Massa molar	365 g mol ⁻¹

Fonte: adaptado de [16].

O MG é um corante catiônico muito utilizado por vários setores econômicos, pois além de colorir os materiais como algodão, lã, seda, couro, juta e papel, o mesmo pode ser utilizado no tratamento de infecções fúngicas em ovos de peixe (aquicultura). É usado também como agente terapêutico (fungicida, ectoparasiticida) e como antisséptico, mas apenas para aplicações externas sobre feridas e úlceras. Seu uso tem gerado muita preocupação, devido aos efeitos tóxicos causados em múltiplos órgãos de mamíferos. No caso dos peixes, causa efeitos prejudiciais no fígado, brânquias, rins, intestino, gônadas e células gonadotrópicas pituitárias. Em humanos, o MG pode irritar o trato respiratório ao ser inalado e causar irritação no trato gastrointestinal, após a ingestão. Já o contato com a pele pode causar irritação, vermelhidão e dor, e em contato com os olhos pode causar uma lesão permanente [18, 19].

A toxicidade do corante aumenta com o tempo de exposição, temperatura e concentração. Tem sido relatado por causar carcinogênese, mutagênese, fraturas cromossômicas, teratogenicidade e toxicidade respiratória em alguns mamíferos. Além disso, ocorrem alterações significativas em parâmetros bioquímicos do sangue de peixes expostos ao MG. Em geral, os metabólitos provenientes da degradação do MG, como o verde de leucomalaquita, acumulam-se nos tecidos adiposos e sua eliminação é fortemente dependente do teor de gordura em cada indivíduo. No entanto, apesar da grande quantidade de dados sobre os seus efeitos tóxicos, o MG é ainda muito utilizado como parasiticida em aquicultura e outras indústrias, como a indústria têxtil [17].

1.2 Efluentes

A produção total de corantes no mundo é estimada em 800.000 toneladas/ano e ao menos 10-15% destes são introduzidos no meio ambiente através dos efluentes [6]. Outro estudo mostra que aproximadamente 12% dos corantes sintéticos são perdidos anualmente durante operações de manufatura e processamento [20]. Além disso, cerca de 4% da produção

de corantes orgânicos decorrente dos processos de síntese e aplicação se perdem para o meio ambiente, produzindo águas residuárias fortemente coloridas [21].

As indústrias têxteis estão entre as maiores usuárias de água, e por este motivo acabam gerando grandes volumes de efluentes. Isso se deve porque a maioria dos processos ocorre em meio aquoso, necessitando de até 400 litros de água por quilograma de tecido processado, dependendo do tipo de fibra (algodão, lã, fibras sintéticas) e do tipo de acondicionamento (novelo, tecido, tecido estampado) [20].

O efluente proveniente da indústria têxtil tem sido considerado como o mais poluente entre os setores industriais, em termos de volume e composição. Geralmente, as águas residuárias dos processos têxteis contêm altas cargas de sais dissolvidos, surfactantes, sólidos em suspensão, metais e matéria orgânica, principalmente corantes sintéticos, além de apresentarem também variação no pH e na temperatura [21, 22]. Além do efeito visual e do efeito adverso em termos de demanda química de oxigênio (DQO), muitos corantes são tóxicos, mutagênicos e carcinogênicos [6].

Os corantes contribuem significativamente para a poluição de recursos hídricos, pois dificultam a penetração dos raios solares, prejudicando o metabolismo fotossintético de algumas espécies. Além disso, são recalcitrantes (resistentes à biodegradação), dificultando a reoxigenação das águas, o que ocorre devido à insuficiência de luz solar, prejudicando a atividade biológica dos organismos aquáticos [21, 23]. Esses compostos podem permanecer por cerca de 50 anos na biota terrestre e aquática, colocando em risco a estabilidade dos ecossistemas [24].

A legislação aplicável no Brasil para controle da qualidade dos efluentes lançados no meio ambiente é extensa e criteriosa. A Resolução CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005, dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências, sendo uma delas a proibição da presença de corantes provenientes de fontes antrópicas que não sejam removíveis por processo de coagulação, sedimentação e filtração convencionais (Art. 15, 16) [25]. No Rio Grande do Sul, a Resolução CONSEMA n° 128/2006 que dispõe sobre a fixação de padrões de emissão de efluentes líquidos para fontes de emissão que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado, no seu Art. 10, cita que o padrão de lançamento no que se refere à cor: não deve conferir mudança de coloração (cor verdadeira) ao corpo hídrico receptor [26].

Visando minimizar os impactos ambientais provocados por essas substâncias, vários métodos têm sido desenvolvidos para a remoção das mesmas de efluentes industriais, incluindo

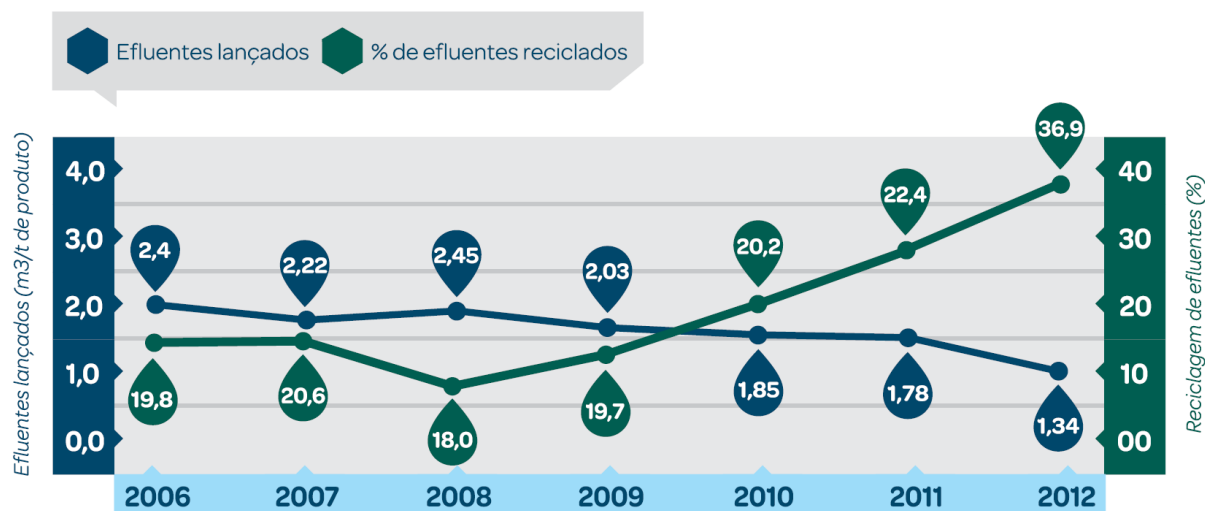
adsorção, floculação, precipitação, filtração por membranas, processos oxidativos avançados (POA), degradação química, eletroquímica e fotoquímica, biodegradação, digestão aeróbia e anaeróbia [3, 27]. Esses métodos podem ser agrupados em duas categorias: (i) os que destroem os compostos corados, através de reações químicas (processos de oxidação química, biológica e de redução), e (ii) os que removem o corante (coagulação/floculação, separação por membranas e adsorção) [28]. Cada método apresenta vantagens e limitações, e a escolha adequada do tratamento é dependente de vários fatores, como custo e eficiência, além das variáveis do processo, tais como temperatura, pressão, vazão, interferentes, tempo de tratamento, pH e velocidade de agitação do meio, dentre outras. A **Tabela 5** apresenta processos de tratamento convencionais (coagulação e floculação, biodegradação e adsorção com carvão ativado), processos de recuperação estabelecidos (separação por membranas, troca iônica e oxidação), além de processos de remoção emergentes (processos oxidativos avançados, biossorventes seletivos e biomassas) de corantes [2].

Tabela 5. Processos de tratamento para a remoção de corantes.

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Coagulação e floculação	Simple; economicamente viável	Produção elevada de lodo; problemas de manuseio e de eliminação
Biodegradação	Economicamente atraente	Processo lento, onde é necessário criar um ambiente favorável; requisitos de manutenção e de nutrição
Adsorção com carvão ativado	Um dos adsorventes mais eficazes; grande capacidade de produzir efluente tratado de alta qualidade	Ineficazes contra corantes dispersos e à cuba; a regeneração é inviável economicamente e resulta em perda do adsorvente; é um processo não destrutivo
Separação por membranas	Remove a maioria dos tipos de corantes; gera um efluente tratado de alta qualidade	Altas pressões; alto custo; dificuldade em se tratar grandes volumes
Troca iônica	Sem perda de adsorvente na regeneração; processo eficiente	Alto custo; não é eficaz para remoção de corantes dispersos
Oxidação	Processo rápido e eficiente	Alto custo de energia; necessidade de uso de outros produtos químicos
Processos oxidativos avançados	Baixa produção de lodos; pouco ou nenhum consumo de produtos químicos; eficiente para corantes recalcitrantes	Alto custo; ocorre formação de subprodutos; apresenta limitações técnicas
Biossorventes seletivos	Atraente economicamente; não é necessária regeneração; alta seletividade	Requer modificação química; é um processo não-destrutivo
Biomassas	Baixo custo operacional; boa seletividade e eficiência, sem efeitos tóxicos sobre os micro-organismos	Processo lento; o desempenho depende de alguns fatores externos (pH, sais presentes no meio)

Fonte: adaptado de [2].

A **Figura 3** apresenta a quantidade de efluentes lançados em curso d'água e o percentual desses efluentes que têm sido reciclados no Brasil nos últimos anos, como águas de reuso [29]. A partir desses dados é possível verificar um aumento na reciclagem de efluentes, o que indica a ampliação do uso de técnicas de tratamento de efluentes que possibilitam um melhor aproveitamento dos recursos hídricos. Esse aumento na reutilização dos efluentes também se deve a maior exigência dos órgãos ambientais responsáveis.



Fonte: Pesquisa direta junto às empresas. Elaboração: Equipe de Economia e Estatística

Figura 3. Quantidade de efluentes lançados no Brasil e percentual de efluentes reciclados. Fonte: [29].

1.3 Adsorção

Dentre os métodos de tratamento de efluentes com corantes destaca-se a adsorção. Esse fenômeno é conhecido desde o século XVIII e, com o avanço das pesquisas e do desenvolvimento nessa área, esse processo passou a ser muito utilizado nas últimas décadas, devido a sua alta eficiência e seu custo relativamente baixo para o tratamento das águas contaminadas, principalmente com corantes não biodegradáveis e que apresentam alta estabilidade molecular [30, 31].

A **Figura 4** ilustra o processo de sorção, demonstrando a diferença entre adsorção e absorção, além dos componentes envolvidos nesses processos. O adsorvato é a espécie química no estado sorvido, enquanto que a espécie química a ser sorvida é chamada de soluto. O material sobre o qual a sorção ocorre é chamado de adsorvente. Sorção é um termo genérico que abrange os processos de adsorção e absorção. A diferença fundamental entre esses processos é que no primeiro, a concentração de um adsorvato acontece em uma superfície ou interface, já no segundo processo, ocorre a penetração de um adsorvato em outra fase [31].

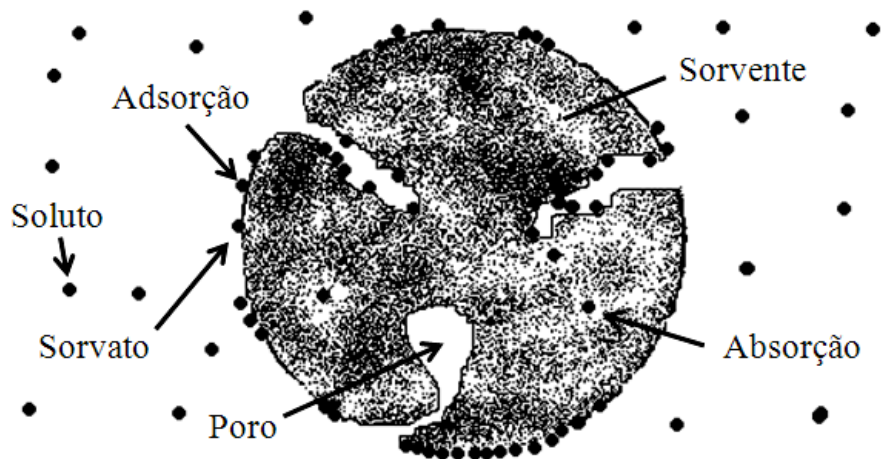


Figura 4. Processos de adsorção e absorção.

A adsorção é um fenômeno de transporte que envolve a transferência de massa entre uma superfície de contato envolvendo um sólido e um líquido, ou um gás. Assim, esse processo é dependente da tensão superficial das soluções, e a sua intensidade está relacionada com a temperatura, com a natureza e a concentração da substância adsorvida (adsorvato), e com a natureza e o estado de agregação do adsorvente [32, 33].

Dependendo do sistema (adsorvente e adsorvato) que compõe o processo de adsorção, ela pode ser classificada como adsorção física ou química. Suas principais diferenças estão apresentadas na **Tabela 6** [34].

Tabela 6. Principais diferenças entre a adsorção física e química.

Adsorção física	Adsorção química
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Ocorre com forças de van der Waals	Ocorre com forças eletrostáticas e ligações covalentes
Calor de adsorção $< 40 \text{ kJ mol}^{-1}$	Calor de adsorção $> 80 \text{ kJ mol}^{-1}$
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo à temperatura superior a de adsorção
Formação de multicamadas abaixo da temperatura crítica	Formação de monocamadas
Ocorre abaixo da temperatura crítica	Ocorre também em altas temperaturas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Fonte: adaptado de [34].

1.3.1 Materiais adsorventes

Um adsorvente deve reunir uma série de características favoráveis ao processo de adsorção, como elevada resistência mecânica, baixo custo, baixo poder de aglomeração, elevada inércia química, alta densidade e afinidade com o adsorvato. Porém, área superficial é um dos fatores mais importantes nos processos de adsorção, uma vez que este é um fenômeno de superfície. Os adsorventes devem apresentar elevadas áreas superficiais ($> 2000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e os mais utilizados neste contexto incluem o carvão ativado, a sílica e os materiais poliméricos [33, 35, 36]. De modo geral, a extensão da adsorção é maior quanto maior for a área superficial específica, ou seja, quanto maior for a área total (área externa somada à área dos poros) disponível para adsorção. A superfície específica é maior para partículas menores e, portanto, quanto mais finamente dividido estiver o adsorvente e mais poroso for o material, maior será a disponibilidade de sítios para a adsorção de moléculas do adsorvato [30].

Além disso, outras características do adsorvente influenciam no processo de adsorção, como características químicas de superfície (grupos funcionais), tamanho das partículas e distribuição granulométrica. Do mesmo modo, a estrutura do poro também influencia de maneira significativa, pois no caso dos poros apresentarem tamanhos superiores às moléculas de adsorvato, o acesso aos sítios de adsorção é facilitado, acarretando níveis mais altos de adsorção [31].

A IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) classifica os poros em três grupos, de acordo com o tamanho: microporos ($< 20 \text{ \AA}$), mesoporos (entre $20\text{-}500 \text{ \AA}$) e macroporos ($> 500 \text{ \AA}$) [30]. Os tipos mais comuns de isotermas de adsorção e de dessorção, segundo a classificação da IUPAC, encontram-se na **Figura 5**.

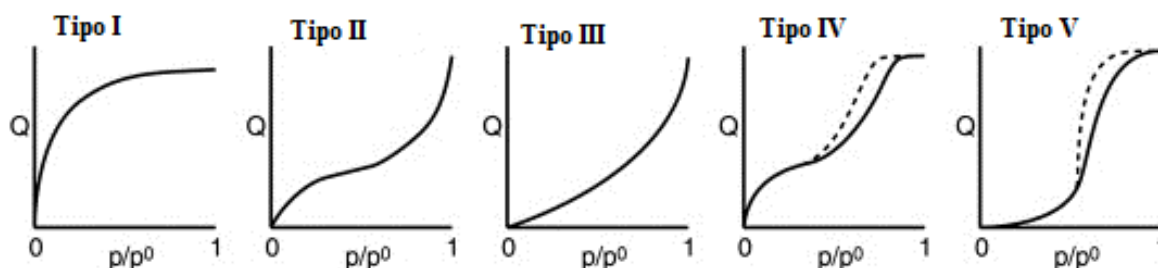


Figura 5. Classificação das isotermas de adsorção, segundo a IUPAC.

Fonte: adaptado de [37].

A remoção de poluentes utilizando adsorventes sólidos tem grande importância na proteção ambiental, uma vez que o processo de adsorção permite removê-los de forma efetiva das soluções líquidas, atingindo altos graus de purificação. Sendo assim, a adsorção é uma das

técnicas utilizadas ao final do processo de tratamento de águas e efluentes [31]. Devido a essa demanda, novos adsorventes têm sido desenvolvidos e estudados a fim de minimizar os problemas causados pelos corantes em águas residuais [38].

A fim de comparar os diferentes tipos de adsorventes sólidos, utiliza-se como parâmetro a quantidade máxima de corante adsorvida por unidade de massa de adsorvente (q_m), geralmente expresso em mg g^{-1} . Esse parâmetro varia significativamente de um estudo para outro, pois ele depende principalmente das características e da massa do adsorvente, além do volume e da concentração do adsorvato (neste caso, a solução aquosa de MG).

A **Tabela 7** apresenta a capacidade máxima de adsorção (q_m) de diferentes adsorventes utilizados na remoção do corante catiônico MG.

Tabela 7. Capacidade máxima de adsorção (q_m) de alguns adsorventes para o corante MG em meio aquoso.

Adsorvente	q_m (mg g^{-1})	Volume do adsorvato (mL)	Massa de adsorvente (g)	Referência
Pó de celulose ¹	2,42	100	0,5	[39]
Sílica tetraédrica ²	45,05	50	0,25	[40]
Alumina não-tetraédrica ²	61,35	50	0,25	[40]
Algas (<i>Pithophora sp</i>) ¹	64,40	30	0,03	[41]

Notas: 1- MG na forma de cloreto
2- MG na forma de oxalato

1.3.1.1 Haloisita

As argilas minerais, que ocorrem em abundância na natureza, podem atuar na remoção de poluentes catiônicos e aniônicos por troca iônica e/ou adsorção [42]. Dentre elas, destaca-se a haloisita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$), que é um mineral do grupo caulino e que se apresenta predominantemente sob a forma de nanotubos (haloisita nanotubular - HNT) (**Figura 6**). Quando ela é extraída das jazidas, a haloisita se apresenta na forma hidratada ($n = 2$). No entanto, após passar por processos que envolvam temperaturas elevadas, ela perde irreversivelmente moléculas de água, transformando-se no produto mais comum, chamado de haloisita - 7 Å (indicando o seu espaço entre as camadas) ou apenas haloisita comercial [43].

O comprimento desses nanotubos pode variar de 1-15 μm , enquanto os diâmetros interno e externo podem variar de 10-30 nm e 50-70 nm, respectivamente, dependendo das condições da sua formação. Os tubos de haloisita têm paredes multicamadas carregadas

negativamente na superfície externa (Si – OH) e positivamente na superfície interna (Al – OH). [44]. As propriedades químicas da superfície externa da HNT são semelhantes às propriedades do SiO₂, enquanto que as propriedades da superfície interna podem ser comparados àquelas do Al₂O₃ [38].

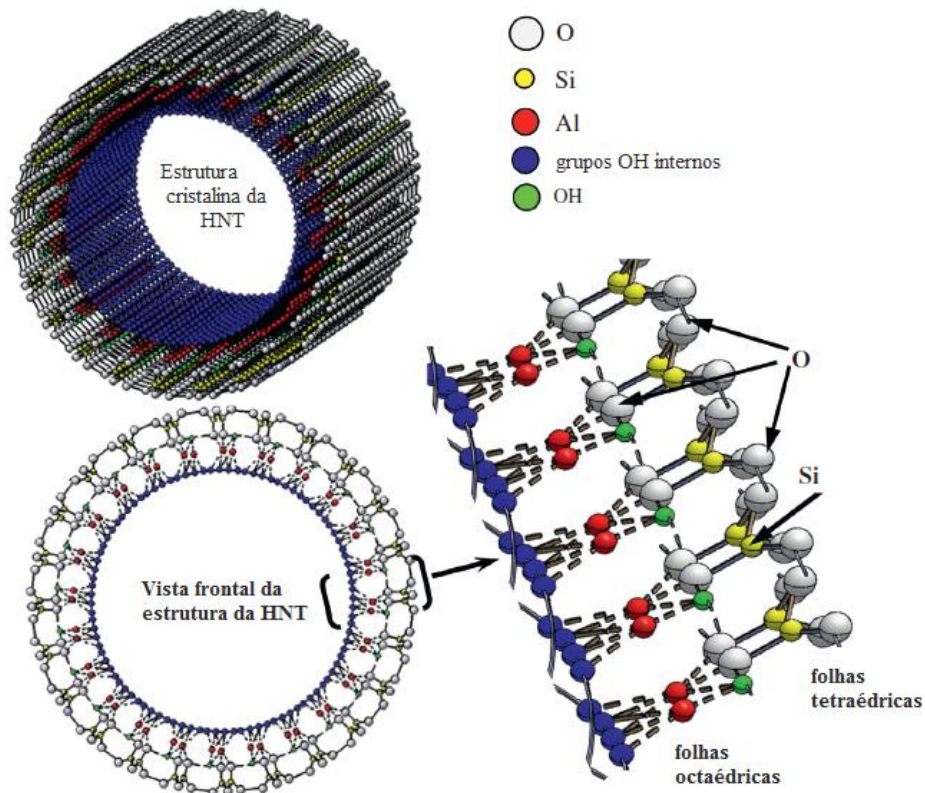


Figura 6. Estrutura da HNT.

Fonte: adaptado de [45].

Além disso, a HNT apresenta área superficial de aproximadamente 65 m² g⁻¹, além de elevada capacidade de troca de cátions e de adsorção, taxa de adsorção rápida, e elevada porosidade (volume do poro de aproximadamente 1,25 mL g⁻¹). Todas essas características fazem dessa argila um adsorvente promissor para diversos poluentes [46]. Dentre esses poluentes, a HNT já foi utilizada em alguns estudos de adsorção para remoção de corantes catiônicos, inclusive o MG, além de íons prata em meio aquoso, conforme mostra a **Tabela 8**. As variações da capacidade máxima de adsorção (q_m) para cada estudo se devem as diferenças em relação aos parâmetros utilizados, como por exemplo, volume e concentração de adsorvato, massa e características específicas do adsorvente, dentre outros que influenciam diretamente no processo de adsorção.

Tabela 8. Capacidade máxima de adsorção (q_m) da HNT para alguns adsorvatos.

Adsorvato	q_m (mg g ⁻¹)	Referência
Verde de malaquita	99,6	[38]
Violeta de metila	113,64	[23]
Azul de metileno	84,32	[47]
Vermelho neutro	54,85	[48]
Íons prata	109,79	[49]

1.3.1.2 Adsorventes ferromagnéticos

Outros adsorventes que têm recebido a atenção por parte de vários pesquisadores são os que possuem propriedades magnéticas, como os compósitos ferromagnéticos à base de magnetita (Fe₃O₄). Esses adsorventes podem ser removidos do meio aquoso pela aplicação de um campo magnético externo, além de constituírem uma alternativa de menor custo associado e de possível reutilização [50-52]. As partículas nanométricas de Fe₃O₄ podem apresentar uma grande área superficial (> 250 m² g⁻¹) e pequena resistência à difusão para separação e remoção de espécies químicas, tais como metais, corantes e gases. Além disso, a magnetita tem sido estudada para aplicação em gravação magnética de mídia, ferrofluidos e como catalisador [53].

As nanopartículas de Fe₃O₄ podem ser sintetizadas a partir de sais de ferro (II) e (III), em meio fortemente alcalino, de acordo com a seguinte reação [54]:



A forma e o tamanho dos cristais de Fe₃O₄ determinam suas propriedades químicas e físicas e podem servir como base para o desenvolvimento de novas áreas de pesquisa. Empregando vários métodos de síntese, obtém-se magnetita com diferentes morfologias, tais como esféricas, octaédrica, cúbica, na forma de fios, estruturas ocas, lamelas e nanoprismas [53]. A **Figura 7** apresenta o sistema cristalino isométrico da magnetita, que geralmente ocorre na forma de cristais octaédricos [55].

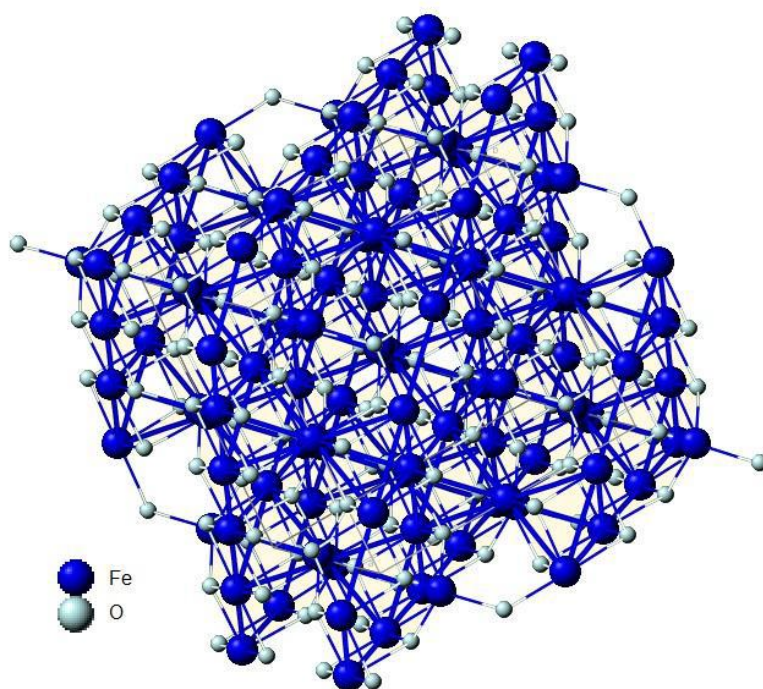


Figura 7. Sistema cristalino isométrico da magnetita.

Fonte: [55].

A Fe_3O_4 tem sido frequentemente utilizada combinada com outros materiais, apresentando-se como um adsorvente promissor para diferentes tipos de corantes [56]. A **Tabela 9** apresenta alguns adsorventes ferromagnéticos que já foram utilizados na remoção do MG.

Tabela 9. Capacidade máxima de adsorção (q_m) de adsorventes ferromagnéticos para o MG.

Adsorvente	q_m (mg g^{-1})	Referência
Borra de café modificada magneticamente	43	[57]
Nanopartículas magnéticas de quitosana N-benzil-O-carboximetil/óxidos de ferro	144,79	[58]
Nanocompósito de hidrogel de Gx-cl-P (AA-co-AAm)/ Fe_3O_4	497,512	[59]
Nanopartículas de alginato- Fe_3O_4	47,84	[60]

Nota: Gx - goma xantana, P (AA-co-AAm) - copolímero de ácido acrílico e acrilamida.

Outros estudos demonstram ainda o uso do compósito de quitosana reticulada e nanomagnetita em heulandita para remoção de cobre (II) e arsênio (V) em meio aquoso, com valores de q_m de 14,3 e 6,5 mg g^{-1} , respectivamente [61]. Por fim, um estudo recente mostra também o uso da argila montmorilonita modificada com óxido de ferro (II e III) na remoção do

corante azul de metileno em meio aquoso, no qual foi obtido um valor de q_m igual a $71,12 \text{ mg g}^{-1}$ [62].

Além disso, pesquisadores têm mostrado que combinando as propriedades adsorventes da HNT com as propriedades magnéticas da Fe_3O_4 , podem ser produzidos adsorventes muito promissores, abrindo novas perspectivas para o tratamento de efluentes produzidos pelo setor têxtil. A fim de exemplificar esses estudos podem ser citados o uso do compósito de HNT- Fe_3O_4 para a remoção do corante violeta de metila ($q_m = 90,09 \text{ mg g}^{-1}$) [63], e de nanopartículas de óxido de ferro (II e III) sintetizados sobre HNT para a remoção dos corantes azul de metileno ($q_m = 18,44 \text{ mg g}^{-1}$), vermelho neutro ($q_m = 13,62 \text{ mg g}^{-1}$) e alaranjado de metila ($q_m = 0,65 \text{ mg g}^{-1}$). O valor de q_m associado a esse último corante, que é aniônico, foi relativamente menor, devido às cargas negativas que apareceram na superfície da HNT, em meio aquoso neutro [64].

1.3.2 Cinética do processo de adsorção

Os estudos cinéticos são essenciais, uma vez que descrevem a velocidade de adsorção do adsorvato, que por sua vez controla o tempo de residência na interface solução-adsorvente. Os parâmetros experimentais considerados nestes estudos incluem o efeito da velocidade de agitação, o tamanho das partículas, a massa de adsorvente e a concentração inicial de adsorvato [65]. A **Tabela 10** sumariza os modelos cinéticos mais estudados na adsorção de corantes [65-67].

Tabela 10. Modelos cinéticos de adsorção.

Modelo cinético	Equação não-linear	Equação linearizada	Gráfico
Pseudoprimeira ordem	$q_t = q_e (1 - \exp^{-k_1 t})$	$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$\ln (q_e - q_t)$ versus t onde $k_1 =$ inclinação
Pseudossegunda ordem	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$	t/q_t versus t onde $q_e = 1/\text{inclinação}$ e $k_2 = \text{inclinação}^2 / \text{intersecção}$

Nota: q_e = quantidade de adsorvato retida no adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

q_t = quantidade de adsorvato retida no adsorvente em qualquer tempo t (mg g^{-1});

k_1 = constante de velocidade de pseudoprimeira ordem (min^{-1});

k_2 = constante de velocidade de pseudossegunda ordem ($\text{g min}^{-1} \text{mg}^{-1}$).

A equação de pseudoprimeira ordem, também conhecida por equação de Lagergren, é provavelmente o modelo mais antigo conhecido para descrever a taxa de sorção em sistemas de fase líquida. Além disso, tem sido uma das equações cinéticas mais amplamente utilizadas até o momento. O parâmetro k_1 é o fator de escala de tempo, que determina o quão rápido o equilíbrio pode ser alcançado no sistema. As interpretações teóricas da equação de pseudoprimeira ordem têm em comum o pressuposto de que o processo global de sorção é controlado pela taxa dos processos de adsorção/dessorção em termos de uma reação química sobre a superfície do adsorvente [68].

A cinética de pseudossegunda ordem está geralmente associada às situações nas quais a taxa do processo direto de adsorção/dessorção controla as demais cinéticas de sorção. Uma das principais vantagens da equação de pseudossegunda ordem é a capacidade de estimar valores reais da quantidade de adsorvato retida no adsorvente no equilíbrio (q_e), pois esse sofre uma pequena influência do erro experimental aleatório. Além disso, a constante cinética de pseudossegunda ordem (k_2) também é fortemente dependente da concentração inicial de soluto utilizada e diminui com o aumento da concentração do mesmo [68].

1.3.3 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção expressam a relação entre a massa de corante adsorvido a uma temperatura constante por unidade de massa de adsorvente e a concentração do corante na fase líquida [69]. Para quantificar a capacidade de adsorção do adsorvente para corantes, várias equações podem ser adotadas, tais como Sips, Redlich-Peterson, Temkin, Dubinin-Radushkevich [19, 70]. No entanto, as isotermas mais utilizadas nos processos de adsorção de corantes em relação ao equilíbrio são a de Freundlich e de Langmuir [71]. Esses modelos estão sumarizados na **Tabela 11** [66].

Tabela 11. Modelos isotérmicos de Freundlich e de Langmuir.

Modelo isotérmico	Equação não-linear	Equação linearizada	Gráfico
Langmuir	$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{C_e}{q_m}$	$\frac{C_e}{q_e}$ versus C_e
Freundlich	$q_e = k_F C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	$\ln q_e$ versus $\ln C_e$

Nota: q_e = quantidade de adsorvato retida no adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});

C_e = concentração atingida no equilíbrio (mg L^{-1});

n = constante adimensional relacionada à capacidade e à intensidade de adsorção;

q_m = capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});

k_F = constante isotérmica de Freundlich (L g^{-1});

k_L = constante isotérmica de Langmuir (L mg^{-1}).

O modelo isotérmico de adsorção de Langmuir assume que a adsorção ocorre em locais específicos homogêneos dentro do adsorvente, e tem sido usado com sucesso para muitos processos de adsorção em monocamada [9]. O modelo de Langmuir depende da suposição de que as forças intermoleculares diminuem rapidamente com a distância e, conseqüentemente, prevê a existência de uma cobertura em monocamada do adsorvato na superfície externa do adsorvente. A equação isotérmica assume também que a adsorção ocorre em sítios específicos em adsorventes homogêneos, ou seja, a equação de Langmuir baseia-se no pressuposto de um adsorvente estruturalmente homogêneo, onde todos os sítios de sorção são idênticos e energeticamente equivalentes. Teoricamente, o adsorvente tem uma capacidade finita para o adsorvato [72].

O fator de separação, R_L (constante adimensional de adsorção), pode ser determinado a partir da isoterma de Langmuir através da Equação (1) [73]:

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (1)$$

Os valores obtidos para R_L indicam o favorecimento ou não do processo de adsorção, conforme mostrado na **Tabela 12**.

Tabela 12. Fator de separação e tipo de isoterma.

Fator de separação (R_L)	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: adaptado de [73].

Já o modelo isotérmico de adsorção de Freundlich considera uma superfície de adsorção heterogênea, que possui sítios disponíveis com diferentes energias de adsorção [9]. A equação de Freundlich é uma equação empírica que pode ser usada para sistemas heterogêneos, que apresentam variação em função da cobertura da superfície e com a interação entre as moléculas

adsorvidas. O parâmetro n é conhecido como fator de heterogeneidade, que relaciona a heterogeneidade das energias dos sítios e a intensidade da adsorção. Quando o valor do n para este modelo é igual a 1, a adsorção é considerada linear, com energias de adsorção idênticas em todos os sítios. O valor de $n > 1$ indica a ocorrência de um processo químico e quando o valor de $n < 1$, o processo físico é favorável [74]. Além disso, quanto maior o valor de n , mais heterogênea será a superfície [30].

1.3.4 Termodinâmica do processo de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos fornecem informações adicionais sobre as mudanças energéticas associadas ao processo de adsorção. Esses parâmetros, incluindo variação de entalpia (ΔH°), variação de entropia (ΔS°) e variação de energia livre de Gibbs (ΔG°) são calculados a partir das isotermas de adsorção, dependentes da temperatura [75]. A partir da equação de Van't Hoff é possível calcular essas variáveis:

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -R T \ln k_c \quad (2)$$

$$k_c = \frac{C_s}{C_e} \quad (3)$$

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = \Delta H^\circ_{\text{ads}} - T \Delta S^\circ_{\text{ads}} \quad (4)$$

Substituindo a Equação (2) na Equação (4), obtém-se a forma linearizada da equação da Van't Hoff:

$$\ln k_c = - \frac{\Delta H^\circ_{\text{ads}}}{RT} + \frac{\Delta S^\circ_{\text{ads}}}{R} \quad (5)$$

onde: C_s = concentração adsorvida no equilíbrio (mg L^{-1});

C_e = concentração remanescente em solução no equilíbrio (mg L^{-1});

R = constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T = temperatura (K);

k_c = coeficiente de distribuição para adsorção.

Graficando-se $\ln k_c$ em função T^{-1} , obtém-se os valores de ΔH° e de ΔS° a partir da inclinação e da intersecção da reta, respectivamente [70, 76].

Os valores negativos de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ indicam que o processo de adsorção é espontâneo, termodinamicamente favorável e que o adsorvato apresenta alta afinidade com o adsorvente, sendo que quanto mais negativo for esse valor, mais energeticamente favorável será o processo. Valores de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ positivos indicam um processo de natureza endotérmica (ocorre absorção de energia), enquanto que valores negativos caracterizam um processo exotérmico (ocorre liberação de energia). Os valores positivos de $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ representam um aumento na aleatoriedade do sistema durante o processo de adsorção. No entanto, os valores negativos para $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ sugerem uma diminuição da aleatoriedade na interface sólido/solução devido às interações existentes entre adsorvente e adsorvato [30, 76].

O mecanismo de adsorção química (quimissorção) ou física (fisissorção) é muitas vezes um indicador importante para descrever o tipo de interações entre corante testado e o adsorvente. A magnitude de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ dá uma ideia sobre o tipo de adsorção: energias baixas (da ordem de 5-40 kJ mol⁻¹) são características de fisissorção, enquanto energias mais elevadas (da ordem de 40-800 kJ mol⁻¹) sugerem quimissorção [77].

1.3.5 Regeneração do compósito de HNT-Fe₃O₄

A dessorção é o processo inverso da adsorção e vários fatores podem provocá-la, como um aumento na temperatura, variação do pH, mudança na fase fluida, entre outros. Alguns sistemas de dessorção permitem a obtenção do corante e do adsorvente separadamente. Esse processo é importante para adsorventes que necessitam de regeneração, tornando a adsorção um tratamento mais econômico [30]. Os ensaios de adsorção-dessorção demonstram se ocorre a regeneração dos sítios de ligação e a possibilidade reutilização do adsorvente [59].

O procedimento de regeneração de adsorventes utilizados na remoção de corantes pode ser realizado de diversas formas. Os métodos reportados pela literatura incluem o tratamento do material com soluções de HCl [58, 59], a lavagem com solvente (como metanol) [57], e o tratamento térmico a altas temperaturas (calcinação) [63]. Em se tratando da regeneração por soluções ou solventes, é comum a utilização de ácidos e bases com concentrações distintas, assim como a alternância na ordem das lavagens. Esses tratamentos acabam gerando novos efluentes, além de serem mais demorados e trabalhosos, já o procedimento de calcinação é relativamente rápido e simples.

2 Objetivos

2.1 Geral

Avaliar a capacidade de adsorção/dessorção do compósito de HNT-Fe₃O₄ para a remoção do corante verde de malaquita.

2.2 Específicos

O presente trabalho tem por objetivos específicos:

- a) preparar o compósito de HNT-Fe₃O₄ pelo método da precipitação química;
- b) realizar a caracterização do compósito de HNT-Fe₃O₄ quanto à morfologia (tamanho de partícula, área superficial específica, tamanhos de poro, dentre outros) e determinar o pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ});
- c) avaliar a influência de parâmetros experimentais, como concentração inicial de corante, massa de compósito, pH inicial do meio e velocidade de agitação do sistema no processo de adsorção;
- d) avaliar a cinética envolvida no processo de adsorção;
- e) construir e avaliar as isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich;
- f) analisar a termodinâmica do processo de adsorção;
- g) realizar a dessorção e os testes de reaproveitamento do compósito de HNT-Fe₃O₄.

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

O corante MG ($C_{23}H_{25}N_2Cl$, *Color Index* 42000) foi adquirido da Vetec – Química Fina. A HNT ($Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$) e os sais de ferro ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$ e $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Os reagentes químicos são de grau analítico e foram utilizados sem prévia purificação. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água deionizada (resistividade de 18,2 M Ω cm), obtida a partir de um sistema Direct-Q 3 UV da Millipore.

3.2 Procedimentos de limpeza

Todas as vidrarias utilizadas na preparação do compósito ferromagnético e nos ensaios de adsorção foram lavadas inicialmente com detergente neutro e água corrente e, em seguida, permaneceram de molho em uma solução de Extran alcalino 15% v/v por 24 h. Em seguida, as mesmas foram enxaguadas exaustivamente com água corrente e imersas em uma solução de HNO_3 5% v/v, permanecendo ali por mais 24 h. Com relação aos materiais metálicos (como pinças e espátulas) e à cubeta de quartzo, os mesmos permaneceram em uma solução de Extran neutro 15% v/v por 24 h, sem passagem posterior pela solução ácida. Ao término dessas operações, todos os materiais foram enxaguados com água Milli-Q e secos à temperatura ambiente.

3.3 Preparação do compósito de HNT- Fe_3O_4

O compósito ferromagnético foi preparado com base no método de precipitação química [63]. Inicialmente, 6,25 g de HNT foram adicionados a 500 mL de uma solução de Fe (II) e Fe (III), contendo 7,275 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ e 3,75 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. A mistura foi então refluxada durante 3 h em um banho de glicerina a 120 °C, sob atmosfera de gás nitrogênio. Posteriormente, a mistura foi resfriada até 50 °C e, em seguida, sob agitação magnética vigorosa, foi adicionada, gota a gota, uma solução de NaOH 4,0 mol L⁻¹ até que o pH do meio ficasse entre 9,0-10,0. Após isso, a mistura permaneceu sob agitação nessa temperatura por mais 2,5 h, também sob atmosfera de gás nitrogênio. Ao término desse procedimento, a mistura foi filtrada e lavada com água deionizada várias vezes, até pH próximo da neutralidade. O material obtido foi finalmente seco em estufa a 60 °C durante 24 h.

3.4 Caracterização da HNT e do compósito de HNT-Fe₃O₄

3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia da HNT e do compósito de HNT-Fe₃O₄ foi avaliada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras, antes de serem analisadas, foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro por aproximadamente 2,5 min. As imagens foram obtidas em um microscópio Shimadzu SSX-550, operando com um feixe de elétrons de 10 kV, localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais I da UCS.

3.4.2 Espectroscopia por dispersão em energia por raios X

A identificação dos principais elementos constituintes da HNT, assim como do elemento químico ferro presente na estrutura do compósito de HNT-Fe₃O₄, foi realizada por meio da técnica de espectroscopia por dispersão em energia por raios X (EDS), no mesmo equipamento onde foram registradas as imagens de MEV, utilizando-se um feixe de elétrons de 15 kV.

3.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão

A morfologia da magnetita e do compósito de HNT-Fe₃O₄ foi analisada por microscopia eletrônica de transmissão (MET), utilizando um microscópio Jeol JEM-1200 Ex II do Centro de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), operando na voltagem de 80 kV. As amostras foram previamente dispersas em acetona, utilizando um ultrassom Unique USC 1400, por 20 min. Em seguida, uma gota dessa solução foi depositada sobre um *grid* de cobre com filme de Formvar (200 mesh) e deixada secar por 48 h, sendo posteriormente analisada no microscópio.

3.4.4 Difração de raios X

As fases cristalinas da HNT e do compósito de HNT-Fe₃O₄ foram caracterizadas por difração de raios X (DRX). As análises foram realizadas em um difratômetro de raios X Shimadzu XRD-6000, localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais da UCS, à temperatura ambiente e no modo de reflexão (Cu_{Kα}, 1,5418 Å), nos ângulos de 2° a 80° e com passo de 0,05°.

A partir da equação de Scherrer (Equação 6), utilizando a intensidade do feixe difratado, pode-se obter a relação entre a largura à meia altura do pico de difração e o tamanho da

partícula de magnetita. Para isso, foi utilizado o pico de maior intensidade do compósito de HNT-Fe₃O₄, que se encontra em $2\theta = 35,5^\circ$. A Equação (6) relaciona essas grandezas:

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos\theta} \quad (6)$$

onde:

D = tamanho médio das nanopartículas

K = constante de Scherrer (para formatos esféricos K = 0,9)

λ = comprimento de onda dos raios X ($\text{Cu}_{K\alpha} = 0,15418 \text{ nm}$)

β = largura a meia altura do maior pico

θ = ângulo de difração de Bragg

3.4.5 Área superficial específica e tamanhos de poro

Os experimentos de adsorção-dessorção foram realizados no *Institut des Sciences de la Terre* (ISTO, Orléans, França) em um analisador de superfícies da Nova Quantachrome Instruments, a -196°C , visando à obtenção de informações a respeito da área superficial específica e da distribuição dos tamanhos de poro do compósito. Para tanto, cerca de 100 mg do material foram degaseificadas a 110°C durante 24 h sob uma pressão residual de 0,01 Pa. Foram registrados os volumes de gás nitrogênio para as pressões relativas entre 0,05 e 0,99. A área superficial específica foi determinada utilizando-se a equação de Brunauer-Emmet-Teller (BET), que se baseia na área da seção transversal do nitrogênio ($0,163 \text{ nm}^2$) a -196°C . A presença de poros na amostra foi avaliada por meio do método t-plot. As distribuições de tamanhos de poro foram calculadas com o auxílio do programa NOVWin, de acordo com o método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) e com o método da Teoria Funcional de Densidade (DFT).

3.4.6 pH no ponto de carga zero

A determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) consistiu em adicionar 0,10 g do compósito de HNT-Fe₃O₄ em erlenmeyers, contendo 50 mL de solução de KNO₃ $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ com pH ajustados entre 2,0 e 11,0 por meio da adição de soluções de KOH ou HNO₃ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. As suspensões permaneceram sob agitação constante a uma velocidade de 400 rpm por 24 h, a 25°C , sendo filtradas ao término desse procedimento. Os valores de pH inicial e final foram determinados em um pHmetro DIGIMED DM-20. O pH_{PCZ} foi

determinado no ponto de intersecção da curva de ΔpH (pH inicial – pH final) em função do pH inicial, onde ΔpH é igual a zero [78].

3.5 Experimentos de adsorção

As concentrações das soluções de MG foram determinadas por espectroscopia de absorção molecular na região do visível, utilizando o comprimento de onda de absorção máxima do MG ($\lambda_{\text{max}} = 617 \text{ nm}$) e com o auxílio de uma curva de calibração externa, que foi construída no intervalo de concentração de 2,0 a 12,0 mg L^{-1} . A partir da equação obtida por regressão linear (**Figura 8**), foi possível determinar a concentração do corante em solução, após os ensaios de adsorção. As leituras de absorvância foram realizadas em um espectrofotômetro Thermo Scientific Evolution 60, localizado no Laboratório de Caracterização de Materiais II da UCS.

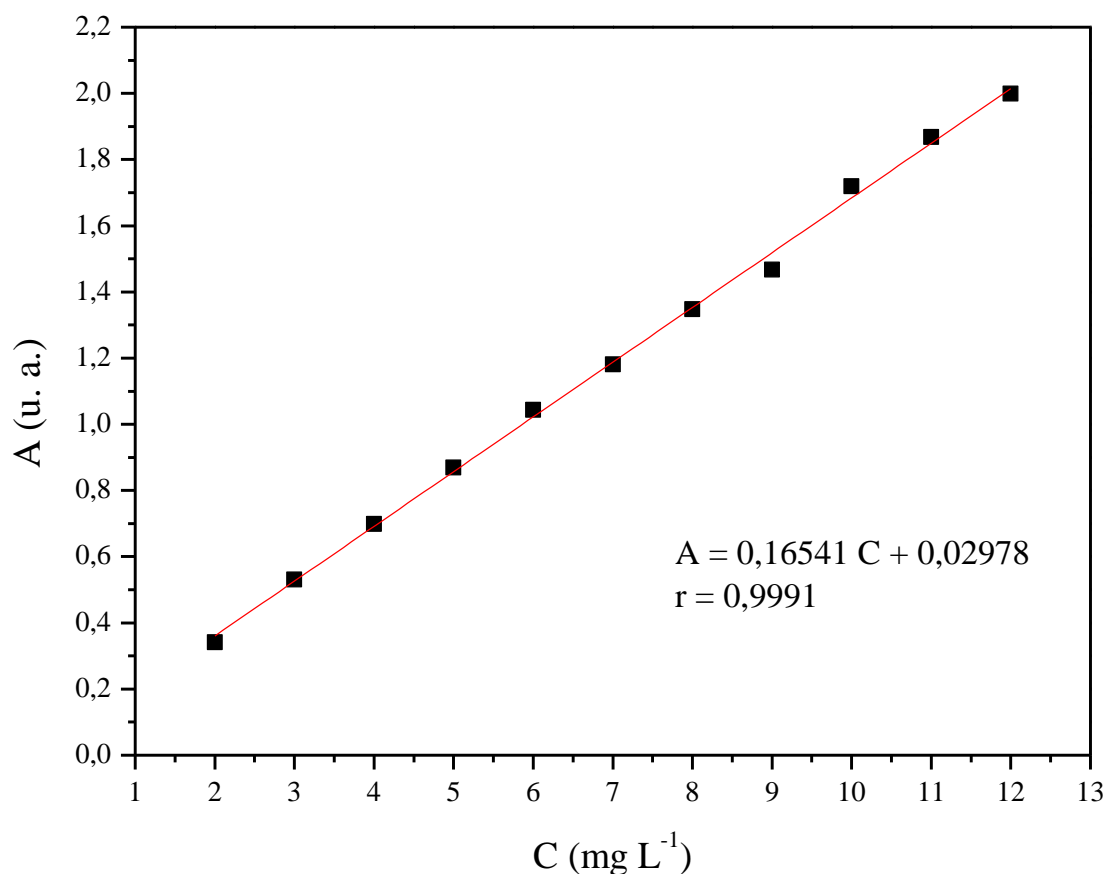


Figura 8. Curva de calibração externa para o MG.

A eficiência de remoção (%), a quantidade de MG adsorvida no momento t ($q_t, \text{mg g}^{-1}$) e no equilíbrio ($q_e, \text{mg g}^{-1}$) foram calculadas por meio das Equações (7), (8) e (9), respectivamente:

$$\% \text{ Remoção} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (7)$$

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)}{m} \times V \quad (8)$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} \times V \quad (9)$$

onde C_o , C_t e C_e são as concentrações inicial, no tempo t , e de equilíbrio de MG (mg L^{-1}), respectivamente; m é a massa do compósito HNT- Fe_3O_4 (g), V é o volume da solução de MG (L), e q_e e q_t representam a capacidade de adsorção do compósito (mg g^{-1}) no estado de equilíbrio e no momento t (min) [23].

3.5.1 Avaliação da influência dos parâmetros experimentais no processo de adsorção

A etapa de otimização das variáveis do processo no experimento de adsorção tem por objetivo avaliar quais são as melhores condições para se efetuar a remoção de um determinado adsorvato por um adsorvente específico. Para tanto, foram investigados os efeitos da velocidade de agitação do sistema, da massa de adsorvente (compósito de HNT- Fe_3O_4), do pH inicial do meio, da concentração inicial de corante e do tempo de contato.

O adsorvente e a solução de corante foram colocados em erlenmeyers e submetidos à agitação em um agitador mecânico microprocessado de cinco provas DI 18MP. As massas do compósito de HNT- Fe_3O_4 foram medidas em uma balança analítica SARTORIUS TE214S.

O tempo de contato foi de 4 h e logo após o término dos experimentos, as amostras foram expostas a um campo magnético, por meio da aproximação de um ímã de 3000 G por 2 min, a fim de separar o compósito de HNT- Fe_3O_4 da solução de MG.

3.5.1.1 Efeito da velocidade de agitação do sistema

Os ensaios que determinaram a melhor velocidade de agitação para o processo de adsorção utilizaram uma massa de adsorvente previamente determinada de 0,1 g. Para isso, fez-se o uso de erlenmeyers de 125 mL, contendo 25 mL de solução de MG a 100 mg L^{-1} com pH natural ($\sim 3,9$), temperatura ambiente de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, durante 4 h. Foram testadas as rotações de 100, 200, 300 e 400 rpm.

3.5.1.2 Efeito do pH inicial do meio

Para verificar a influência desse parâmetro no processo de adsorção, o pH de cada solução foi ajustado previamente à realização dos ensaios, com soluções de HCl e NaOH (ambas de concentração igual a $0,10 \text{ mol L}^{-1}$), em valores que compreenderam uma faixa entre 3,0 e 11,0, com intervalos de uma unidade. Nesses ensaios, foi utilizado o parâmetro previamente otimizado (velocidade de agitação = 200 rpm), 25 mL de solução de MG com concentração igual a 100 mg L^{-1} , massa de adsorvente igual a 0,1 g, temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C}$, durante um período de 4 h.

3.5.1.3 Efeito da massa de adsorvente

Nos ensaios que avaliaram a influência da quantidade de massa do compósito de HNT- Fe_3O_4 foram utilizados erlenmeyers contendo 25 mL de solução do corante MG a 100 mg L^{-1} , cada qual com uma massa diferente de compósito. Utilizaram-se massas de 50, 100, 150, 200, 250 e 300 mg, em um sistema submetido à agitação mecânica e pH previamente otimizados (200 rpm e $\text{pH} = 5,5$, respectivamente), a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, durante um período de 4 h.

3.5.1.4 Efeito da concentração inicial de corante e do tempo de contato

Para a verificação do efeito da concentração inicial de corante e do tempo de contato no processo de adsorção, os testes foram realizados com 25 mL de solução aquosa de MG nas concentrações de 40, 60, 80, 100 e 120 mg L^{-1} , nos intervalos de tempo de 5, 10, 20, 40, 60, 90, 120, 240, 360, 480 e 600 min, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A velocidade de agitação (200 rpm), a quantidade mássica de adsorvente (0,15 g) e o pH inicial do meio ($\text{pH} = 5,5$) utilizados foram aqueles otimizados anteriormente.

3.5.2 Cinética e equilíbrio do processo de adsorção

Para avaliar tanto a cinética, quanto o equilíbrio do processo de adsorção, foram utilizados os parâmetros de massa do compósito de HNT- Fe_3O_4 (0,15 g), velocidade de agitação (200 rpm) e pH inicial do meio ($\text{pH} = 5,5$), pré-determinados na etapa de otimização. Todos esses ensaios foram realizados a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, durante um período máximo de 12 h.

Os ensaios referentes a essa parte do trabalho foram realizados em uma mesa agitadora orbital NT 165 com motor de indução da marca Nova Técnica.

Dois modelos cinéticos foram utilizados para ajustar os dados experimentais relativos ao processo de adsorção do corante MG pelo compósito de HNT- Fe_3O_4 : o de pseudoprimeira e

o de pseudossegunda ordem. Os valores da capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foram determinados experimentalmente por meio das curvas de q_t em função do tempo.

Para avaliar o equilíbrio do processo de adsorção foram utilizados dois modelos de isotermas: o de Langmuir e o de Freundlich. Para isso, fez-se a análise da relação entre a quantidade de MG adsorvida pelo compósito de HNT-Fe₃O₄ no equilíbrio com a concentração final de MG na solução, também no equilíbrio.

3.5.3 Termodinâmica do processo de adsorção

Para a avaliação da termodinâmica do processo foram utilizadas soluções de MG com concentrações iniciais de 40, 60, 80, 100 e 120 mg L⁻¹. A temperatura dos ensaios (30, 40 e 50 °C) foi mantida constante com o auxílio de um banho incubador com agitação orbital circular 501D da Nova Ética. Os ensaios foram acompanhados por 8 h e os demais parâmetros (massa de adsorvente, volume da solução de MG, velocidade de agitação e pH inicial do meio) foram semelhantes àqueles utilizados nos ensaios de cinética e de equilíbrio.

3.5.4 Regeneração do compósito

A regeneração do compósito foi realizada por meio da calcinação do mesmo, uma vez que esse procedimento é relativamente rápido e simples. Nesse processo, o adsorvente utilizado foi colocado em uma mufla Quimis, Q 318.24, a 500 °C, durante 3 h [63], com o objetivo de eliminar o corante adsorvido por combustão. Os experimentos de adsorção com o compósito regenerado foram realizados por meio da adição de 0,15 g de adsorvente em 25 mL de solução aquosa de MG a 80 mg L⁻¹, a 25 °C, durante 8 h, por 4 ciclos. A capacidade de adsorção do compósito de HNT-Fe₃O₄ regenerado foi determinada de maneira análoga ao que foi descrito anteriormente.

4 Resultados e Discussão

4.1 Morfologia

Um dos primeiros ensaios realizados foi a microscopia eletrônica de varredura e a espectroscopia por dispersão em energia por raios X, a fim de visualizar a diferença morfológica entre a HNT e o compósito de HNT-Fe₃O₄.

A **Figura 9** apresenta as imagens de MEV e os respectivos espectros de EDS da HNT e do compósito de HNT-Fe₃O₄. Como podem ser observados, os nanotubos de HNT apresentam dimensões variadas e possuem as extremidades abertas (detalhe da **Figura 9a**). Na **Figura 9b** pode ser visualizada a superfície dos nanotubos de HNT recoberta por partículas de Fe₃O₄, demonstrando que a preparação do compósito foi efetiva.

O espectro de EDS da HNT (**Figura 9c**) confirmou a presença dos elementos Al, O e Si, que são característicos dos aluminossilicatos. Já no espectro de EDS do compósito de HNT-Fe₃O₄ (**Figura 9d**), além dos elementos Al, O e Si, característicos da HNT, foi verificada a presença de Fe, indicando que as partículas de Fe₃O₄ estão recobrindo esses nanotubos.

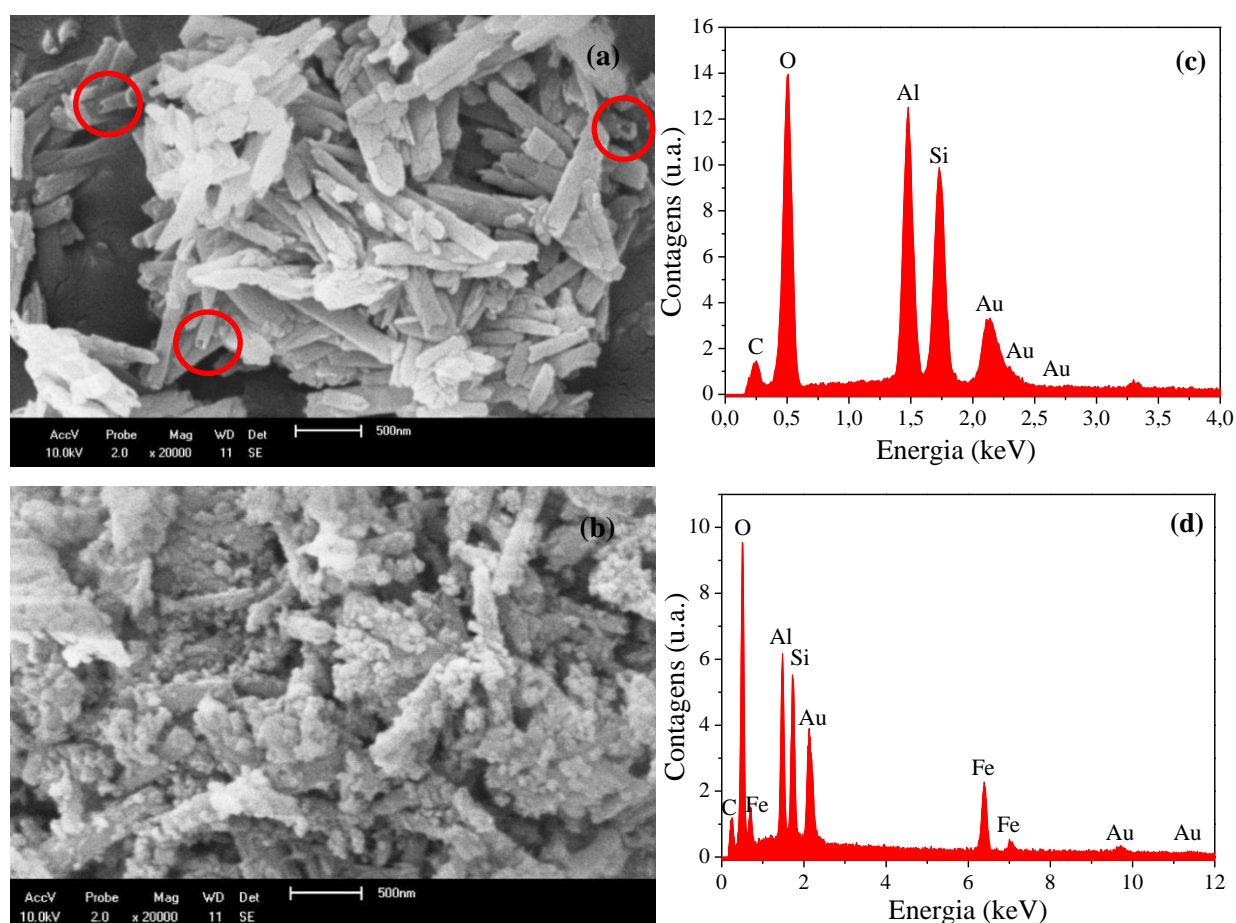


Figura 9. Imagens de MEV: (a) HNT, (b) Compósito de HNT-Fe₃O₄; Espectros de EDS: (c) HNT, (d) Compósito de HNT-Fe₃O₄.

Após a confirmação da presença de Fe sobre os nanotubos de HNT, foi realizada a análise de microscopia eletrônica de transmissão da HNT e do compósito de HNT-Fe₃O₄, a fim de verificar com mais detalhes a estrutura desses materiais. A **Figura 10** apresenta as imagens de MET dos nanotubos da HNT. Como pode ser constatado, a HNT é constituída por nanotubos (**Figura 10a**) com extremidades abertas, cavidade oca, superfícies lisas e dimensões variadas. O diâmetro externo dos nanotubos pode variar de 20 a 100 nm e o diâmetro interno, de 5 a 30 nm; além disso, o comprimento pode variar de 0,5 a 2 µm [38, 48, 79]. Estes nanotubos consistem em um certo número de folhas de aluminossilicatos, curvos e estreitamente empacotados [80].

A **Figura 10b** apresenta a imagem de MET de um nanotubo isolado de HNT, na qual é possível verificar que a área central, que corre longitudinalmente ao longo do cilindro, é transparente, indicando que os nanotubos de haloisita natural são ocos e abertos. Na **Figura 10b** também é possível estimar as dimensões desse nanotubo que foi isolado, tendo como diâmetro externo e interno um valor aproximado, respectivamente de 65 nm e de 15 nm. O comprimento do nanotubo isolado é de aproximadamente de 0,4 µm. Esses valores estão dentro da faixa de valores previstos em outros estudos, conforme apresentado anteriormente.

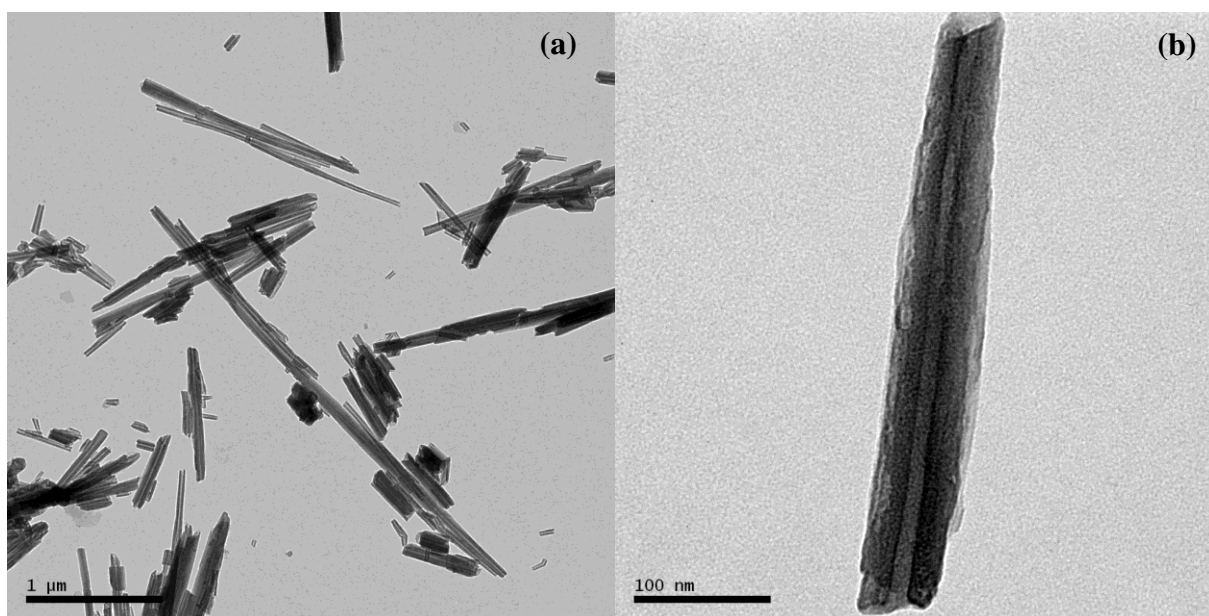


Figura 10. Imagens de MET da HNT: (a) nanotubos de HNT; (b) nanotubo isolado de HNT.

As nanopartículas obtidas de Fe₃O₄ apresentam formato predominantemente esférico com diversos tamanhos, que variam de 10 a 30 nm. Essa estrutura confere com os dados apresentados em estudos anteriores [81, 82]. Na **Figura 11a** é verificada uma aglomeração dessas nanopartículas, devido às forças de atração magnética e às forças de Van der Waals de longo alcance [83]. Além disso, parte dessas nanopartículas encontra-se aderida à superfície da

HNT (**Figura 11b**). Os resultados obtidos por MET (**Figuras 10a e 11b**) são corroborados pelas análises de MEV e de EDS, discutidas anteriormente.

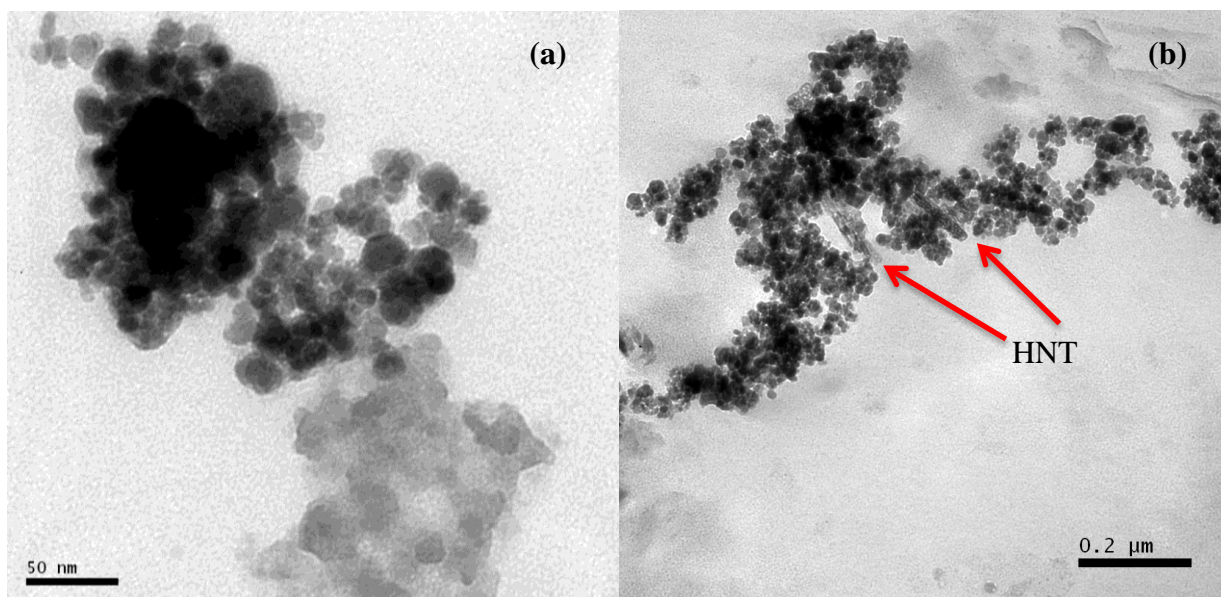


Figura 11. Imagens de MET: **(a)** nanopartículas de Fe_3O_4 ; **(b)** compósito de HNT- Fe_3O_4 em acetona.

Além dessas análises, foi realizada a análise de difração de raios X, a fim de obter outras informações sobre as diferenças estruturais entre a HNT e o compósito de HNT- Fe_3O_4 . Os difratogramas de raios X da HNT e do compósito de HNT- Fe_3O_4 são mostrados na **Figura 12**. Os picos de difração em $12,3^\circ$ (0 0 1), $19,8^\circ$ (0 2 0) e $25,0^\circ$ (0 0 2) podem ser indexados aos nanotubos de haloisita [63, 64], enquanto que os novos picos de difração em $35,5^\circ$ (3 1 1), $43,2^\circ$ (4 0 0), $57,1^\circ$ (5 1 1) e $62,7^\circ$ (4 4 0), destacados no mesmo difratograma, são característicos do Fe_3O_4 [53, 64]. Esses resultados indicam que as nanopartículas de magnetita encontram-se sobre a superfície da HNT, o que é corroborado pelas imagens de MEV e MET apresentadas anteriormente. Além disso, aplicando-se a equação de Scherrer, foi possível obter o tamanho médio do cristalito de Fe_3O_4 que foi de aproximadamente 12,5 nm e que é corroborado pelos resultados de MET.

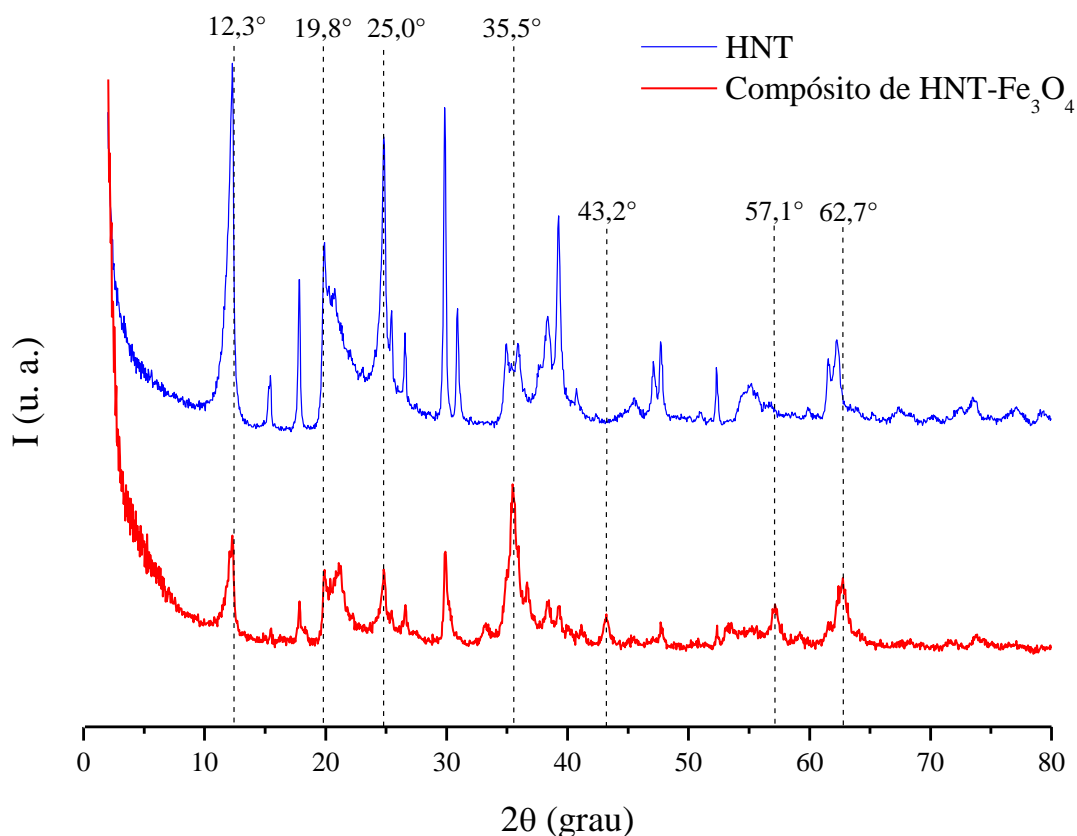


Figura 12. Difratogramas de raios X da HNT e do compósito de HNT-Fe₃O₄.

Outras informações importantes para um melhor entendimento do processo de adsorção é a determinação da área superficial específica e dos tamanhos de poros. As isotermas de adsorção e de dessorção de nitrogênio gasoso sobre o compósito de HNT-Fe₃O₄ são mostradas na **Figura 13**.

Em geral, essas isotermas apresentam características clássicas para ambos os materiais (argila mineral e óxido de ferro) com a presença de microporosidade e mesmo de mesoporosidade. Os comportamentos destas isotermas se assemelham ao tipo II, utilizando a classificação da IUPAC (**Figura 5**), com um pequeno *loop* de histerese, correspondendo à condensação capilar de nitrogênio líquido em microporos para P/P_0 abaixo de 0,42 e em mesoporos acima deste valor. Comportamento semelhante foi verificado em outro estudo específico para a magnetita [84]. Isto pode ser explicado pela significativa presença de magnetita no adsorvente em estudo, conforme foi verificado nas imagens de MEV e MET.

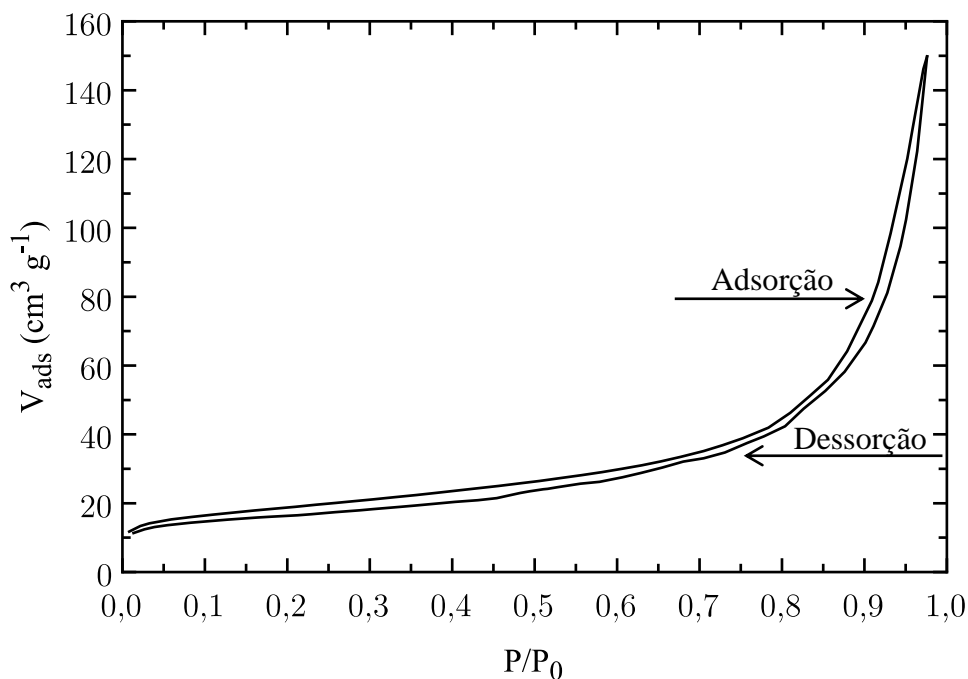


Figura 13. Isotermas de adsorção e dessorção de gás nitrogênio sobre o composto de HNT-Fe₃O₄.

O método de BET aplicado para a isoterma de adsorção resultou em uma área superficial específica total de $46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, um valor intermediário entre os materiais de partida. A área superficial específica típica para a HNT é de $65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; no entanto, já foi relatada uma área de até $137 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [46, 85]. As amostras de magnetita natural com elevada pureza apresentam áreas superficiais específicas de 1 a $8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [86].

O método BJH é usualmente aplicado para poros cilíndricos e faz uma estimativa do diâmetro dos poros. Além disso, também dá uma ideia do tamanho médio de raio dos poros, o qual foi determinado em 45 \AA . A **Figura 14** mostra que o pico está localizado na faixa característica de mesoporos (diâmetros que variam de 20 a 500 \AA), com o ápice do pico em cerca de 50 \AA para o raio equivalente do poro.

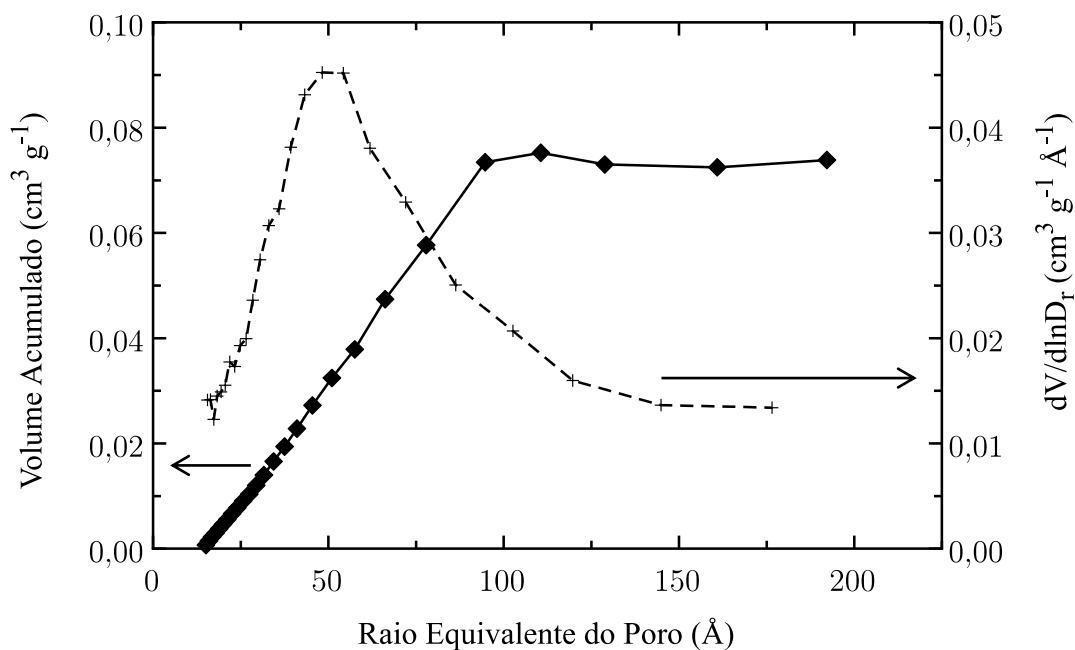


Figura 14. Distribuição de tamanho de poros no compósito de HNT-Fe₃O₄.

4.2 pH no ponto de carga zero

O pH_{PCZ} é o valor de pH onde existe a igualdade entre as cargas positivas e negativas na superfície de um material, sendo possível com isso descrever as propriedades decorrentes da dupla camada elétrica em interfaces [87]. O valor do pH_{PCZ} para o compósito de HNT-Fe₃O₄ foi de 5,02, conforme pode ser verificado na **Figura 15**.

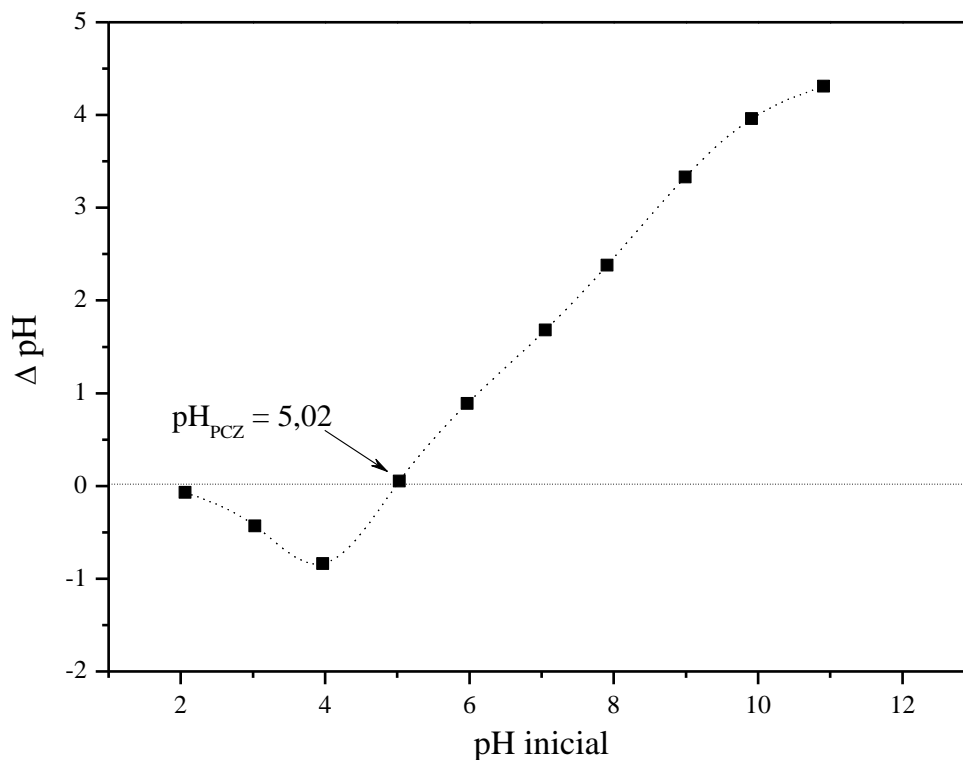


Figura 15. Determinação do pH_{PCZ} do compósito de HNT-Fe₃O₄.

Os dados apresentados na **Figura 15** indicam que quando o pH do meio é menor do que o pH_{PCZ} , o material adsorvente encontra-se carregado positivamente, o que favorece a adsorção de compostos com cargas negativas, como os corantes aniônicos. Na situação em que o pH do meio é maior do que o pH_{PCZ} , o adsorvente encontra-se carregado negativamente, favorecendo a adsorção de compostos com cargas líquidas positivas [88], como é o caso do MG, que é um corante catiônico. Esse resultado mostra que o processo de adsorção desse corante pelo compósito de HNT-Fe₃O₄ deve ser favorecido em meios com pH superior a 5,02.

4.3 Avaliação da influência dos parâmetros experimentais no processo de adsorção

4.3.1 Efeito da velocidade de agitação

A quantidade de MG removida pelo compósito de HNT-Fe₃O₄ depende da velocidade de agitação do sistema, na qual o processo de adsorção alcança o equilíbrio, através da transferência de massa do corante da fase aquosa para o adsorvente. A adsorção torna-se mais eficiente quando a agitação é utilizada para facilitar o transporte de massa, o que ocorre devido ao maior contato entre as espécies [89].

Para a avaliação do efeito da velocidade de agitação, as amostras foram submetidas a ensaios de adsorção, mantendo-se constantes os parâmetros de massa de adsorvente, pH inicial, tempo de contato, concentração e volume de solução de MG. Nas faixas de velocidade de agitação estudadas (100 a 400 rpm) (**Figura 16**), observou-se que o percentual de remoção máximo foi alcançado utilizando-se uma velocidade de agitação de 200 rpm, sendo esta a velocidade escolhida para a construção das isotermas e para o estudo da cinética e da termodinâmica do processo. Para valores superiores, o percentual de remoção diminui, indicando que o aumento da velocidade de agitação nessa faixa é desfavorável à interação. Isso pode ser devido ao fato de que a alta agitação do meio provoca o arraste das moléculas de MG antes que elas possam interagir com o adsorvente. A queda nos percentuais de remoção também pode ser explicada pelo arraste das partículas de HNT-Fe₃O₄ pelo fluido, devido à alta velocidade do sistema, que acaba prejudicando a interação do compósito com o corante [89].

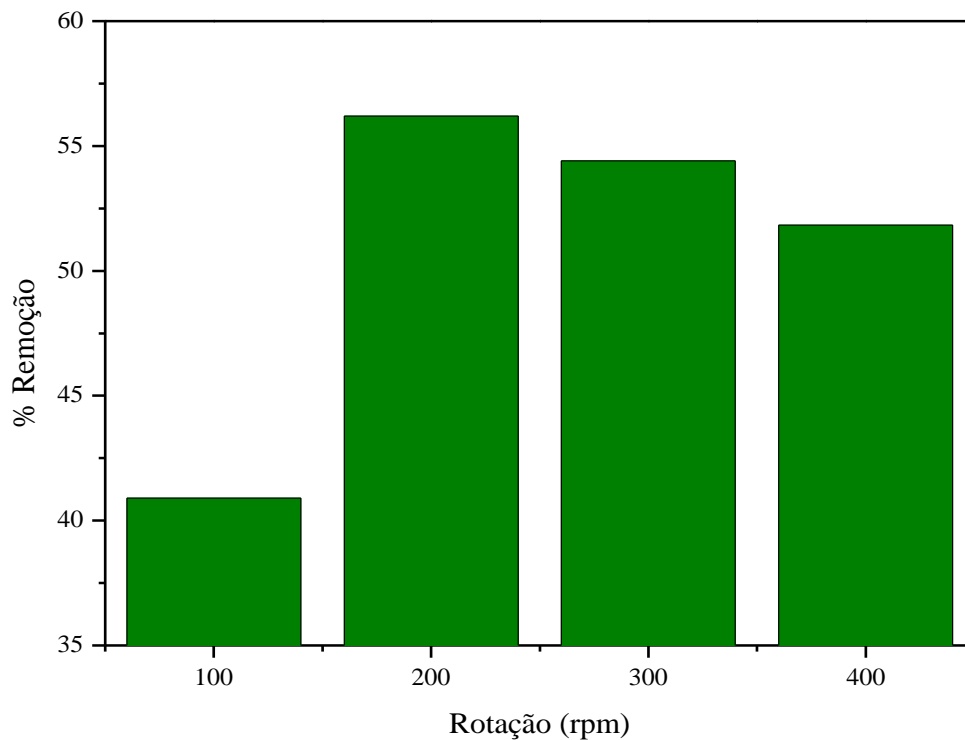


Figura 16. Efeito da velocidade de agitação do sistema sobre o percentual de remoção do MG pelo compósito de HNT-Fe₃O₄. Condições experimentais: 0,10 g de adsorvente, pH natural da solução (pH = 3,9).

4.3.2 Efeito do pH inicial do meio

A **Figura 17** mostra que o percentual de remoção do MG aumenta à medida que o pH inicial do meio aumenta. Esse incremento é mais significativo em meios na faixa de pH entre 3,0 e 7,0. Em meios mais ácidos, ocorre uma baixa interação entre o adsorvente e o adsorvato, uma vez que o compósito de HNT-Fe₃O₄ encontra-se carregado positivamente (pH_{PCZ} = 5,02), ou seja, com a mesma carga líquida do corante, resultando na repulsão eletrostática entre ambos [78].

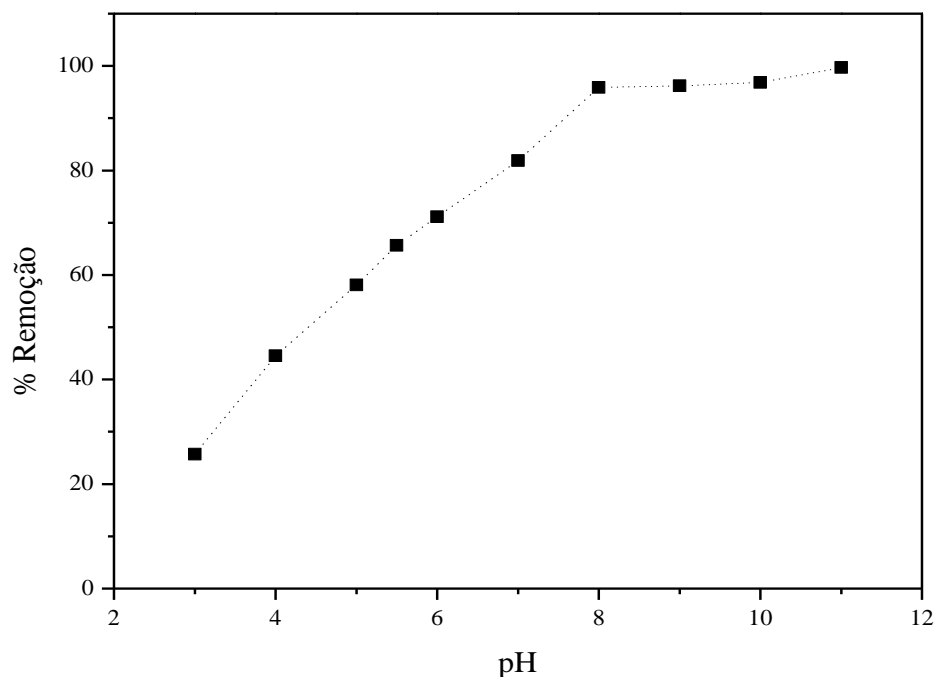


Figura 17. Efeito do pH inicial do meio na adsorção de MG. Condições da adsorção: 200 rpm, 0,10 g de adsorvente.

Em meios alcalinos (faixa de pH entre 8,0 e 11,0), os valores de remoção tendem a uma estabilização. Nessa faixa de pH, ocorre a descoloração de forma mais intensa, devido a uma reação química entre o corante e os íons OH^- (presentes em excesso na solução). Os íons OH^- atacam o átomo central de carbono da molécula de MG, interrompendo a ressonância e formando uma base carbinol (**Figura 18**). Esse composto formado é incolor, o que explica os altos percentuais de remoção na referida faixa de pH [90]. Apesar da remoção de cor ser quase completa em pH acima de 8,0, o corante ainda continua em solução.

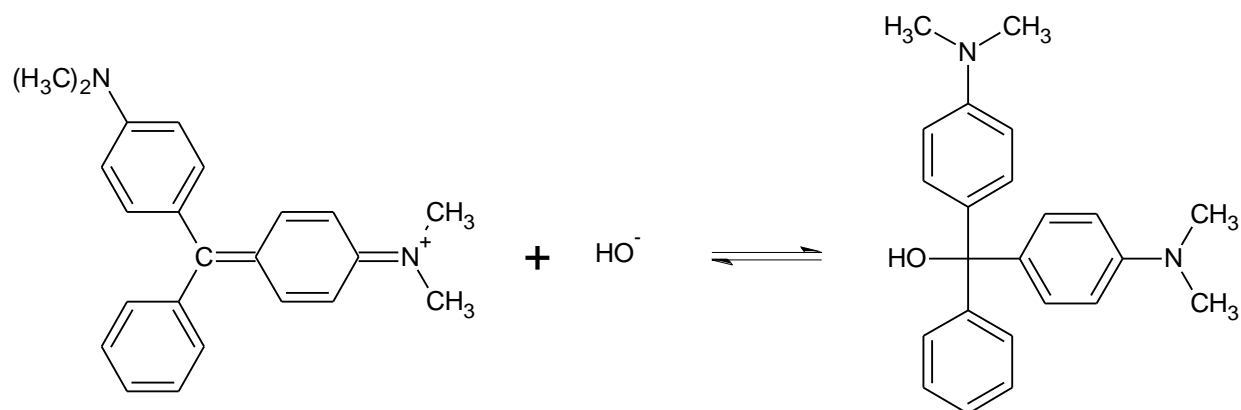


Figura 18. Equilíbrio entre o MG e íons OH^- em meio básico.

Fonte: adaptado de [90].

Visando escolher a melhor condição para a realização dos ensaios de adsorção, foram realizados outros experimentos em paralelo, utilizando os mesmos parâmetros de rotação,

tempo de contato, volume e concentração de solução de MG, sem adição do adsorvente. Com base nessas observações, optou-se por trabalhar em pH 5,5, no qual não ocorre descoloração devido à reação química. Além do mais, esse valor de pH é superior ao pH_{PCZ} , no qual o adsorvente está carregado negativamente, promovendo assim uma maior interação entre o corante MG e o compósito.

O pH do meio é um dos parâmetros experimentais mais importantes, em se tratando de processos adsorptivos. A fim de exemplificar o efeito desse parâmetro na remoção do MG, pode-se citar o uso de alguns adsorventes, como as algas do gênero *Pithophora sp.* que removeram melhor em pH = 6,0 ($q_m = 64,4 \text{ mg g}^{-1}$) [41], sílica tetraédrica ($q_m = 45,05 \text{ mg g}^{-1}$) e alumina não-tetraédrica ($q_m = 61,35 \text{ mg g}^{-1}$), que apresentaram os melhores percentuais de remoção em pH iguais a 6,0 e 5,0, respectivamente [40]. Todos esses adsorventes apresentaram comportamentos semelhantes ao do compósito de HNT- Fe_3O_4 , utilizado nesse trabalho.

4.3.3 Efeito da massa de adsorvente

Para a avaliação do efeito da massa de adsorvente, as amostras foram submetidas a ensaios de adsorção, a 25°C, variando-se a massa de 0,05 g a 0,30 g, mantendo constantes os parâmetros de velocidade de agitação do sistema (200 rpm), pH inicial, tempo de contato, concentração e volume da solução de MG.

Os resultados da **Figura 19** mostram que o percentual de remoção apresenta comportamento crescente à medida que a quantidade mássica de adsorvente aumenta até 0,2 g; com massas maiores, inicia-se a formação de um platô (comportamento constante). Esse ganho no percentual de remoção pode ser atribuído a um aumento na área superficial do adsorvente, devido a uma maior disponibilidade de sítios ativos para adsorção. No entanto, os valores da quantidade de corante adsorvida por massa de compósito (q_e) apresentam comportamento contrário ao percentual de remoção. Isso demonstra que uma maior quantidade de adsorvente promove maior remoção de adsorvato, mas gera uma queda no rendimento, com menor quantidade de corante adsorvida por grama de compósito. Uma possível razão para explicação desse fenômeno é que o aumento da massa de adsorvente em um determinado sistema com concentração e com volume de corante fixos pode levar à insaturação dos sítios de adsorção. Além disso, a redução da capacidade de adsorção pode ter ocorrido devido à agregação das partículas do adsorvente, resultante do uso de uma grande massa de compósito. Essa agregação pode levar a uma diminuição da área superficial total do adsorvente e um aumento no caminho de difusão [91]. Há sistemas análogos que utilizam uma quantidade mínima de adsorvente, a qual leva a uma remoção de corante constante [8, 92].

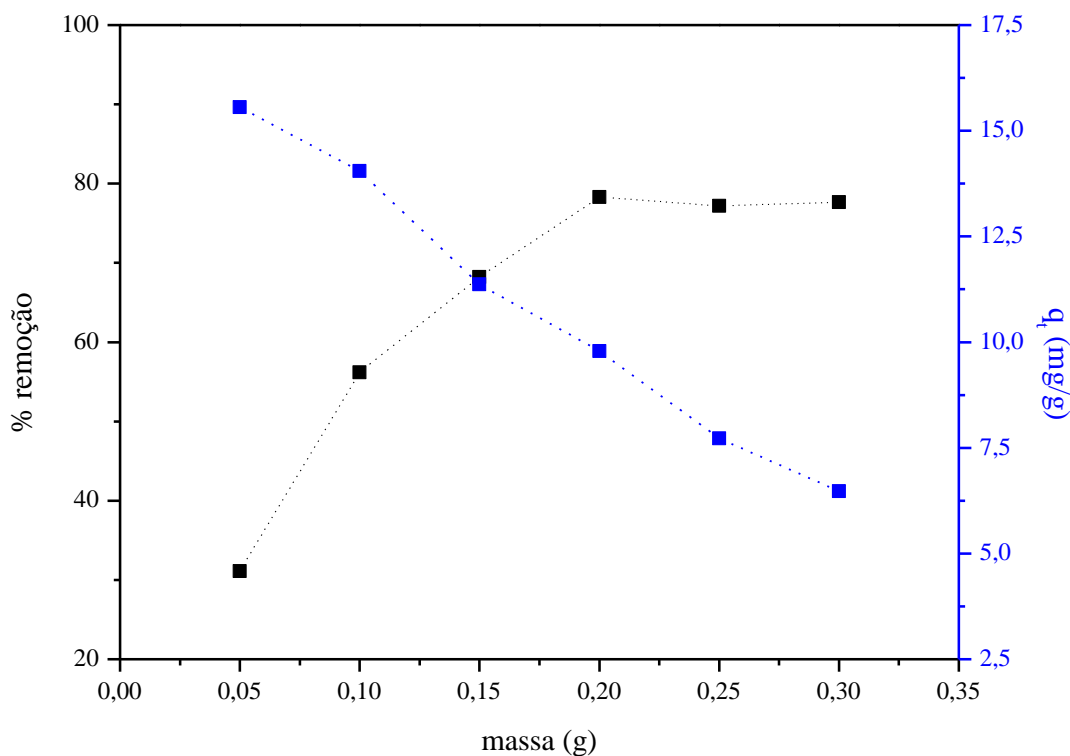


Figura 19. Efeito da massa de adsorvente sobre o percentual de remoção do MG e quantidade de corante adsorvida por massa de composto de HNT-Fe₃O₄. Condições experimentais: 200 rpm, pH = 5,5, 25 mL de MG 100 mg L⁻¹.

Além disso, a **Figura 19** indica também o ponto de intersecção das curvas de q_e e % Remoção, no qual ocorre a melhor relação entre a quantidade de adsorvente utilizada e o percentual de corante adsorvido [63], e que corresponde a uma massa entre 0,10 g e 0,15 g. Analisando esses dados, é possível observar que a massa de 0,15 g é a mais adequada para a realização dos ensaios de adsorção, utilizando 25 mL de MG 100 mg L⁻¹. Essa escolha foi baseada nos resultados obtidos para o percentual de remoção (acima de 68%) e para o valor de q_e (11,39 mg g⁻¹), principalmente se comparado à massa de 0,10 g, que apresentou um percentual de remoção por volta de 56% e um q_e igual a 14,10 mg g⁻¹. O uso de uma massa de adsorvente superior a 0,15 g implica em uma maior geração de resíduos, o que ambientalmente não é interessante. Além disso, os ganhos em termos de percentual de remoção não são muito expressivos, pois seria necessário aumentar aproximadamente 33% a quantidade de massa para obter percentuais de remoção com um ganho em torno de 10%, sendo que a queda do rendimento em termos de valor de q_e é maior (aproximadamente 9,79 mg g⁻¹).

O estudo do efeito da massa de adsorvente utilizada também é um fator frequentemente avaliado nos processos de adsorção. No entanto, a quantidade de adsorvente utilizada nos estudos está intimamente ligada a outras variáveis no processo de adsorção, como a concentração e o volume de adsorvato, além da capacidade de adsorção de cada material

adsorvente. Por isso, ocorre uma grande variação na quantidade de massa utilizada nos mais diversos estudos de adsorção do MG, variando de 0,03g para as nanopartículas de alginato- Fe_3O_4 a 0,25g para a alumina. No primeiro caso, no qual está presente o Fe_3O_4 , que confere características magnéticas ao adsorvente, a quantidade e a concentração de MG utilizadas foram 50 mL e 10 mg L^{-1} , respectivamente. Comparando com o estudo em questão, foi utilizado o dobro do volume, mas uma concentração 10 vezes menor, resultando uma massa 5 vezes menor que a utilizada. No entanto, também foi possível observar que a capacidade de adsorção do MG aumenta com o aumento da quantidade de adsorvente, devido ao aumento da área superficial e da maior disponibilidade de sítios de adsorção [60]. No caso da alumina, a quantidade e a concentração de MG utilizadas foram 50 mL e 200 mg L^{-1} , respectivamente. Comparando com o estudo em questão foi utilizado o dobro do volume e o dobro da concentração de MG, resultando em uma massa de adsorvente maior. No entanto, também foi possível observar o aumento do percentual de remoção do corante com o aumento de dosagem do adsorvente [40].

4.3.4 Efeito da concentração inicial de corante e do tempo de contato

O tempo de equilíbrio é um dos parâmetros mais importantes em sistemas de tratamento de águas residuais [63]. Para a avaliação desse efeito no processo de adsorção do MG, utilizando o compósito de HNT- Fe_3O_4 , foram construídas cinco curvas (**Figura 20**) que relacionam a capacidade de adsorção em função do tempo (q_t) para cinco concentrações iniciais diferentes (40, 60, 80, 100 e 120 mg L^{-1}). Cada curva de q_t contém onze pontos, os quais correspondem aos tempos de contato do corante com o compósito (5, 10, 20, 40, 60, 90, 120, 240, 360, 480, 600 min).

Como podem ser observados, os valores de q_t aumentam à medida que as concentrações iniciais de MG também aumentam, e esses valores tendem a ser constantes após certo tempo. O aumento dos valores de q_t nos ensaios que continham uma maior concentração inicial de corante pode ser explicado pela existência de um maior gradiente de concentração de MG, o que aumenta a contribuição difusiva no processo de transferência de massa [23, 63].

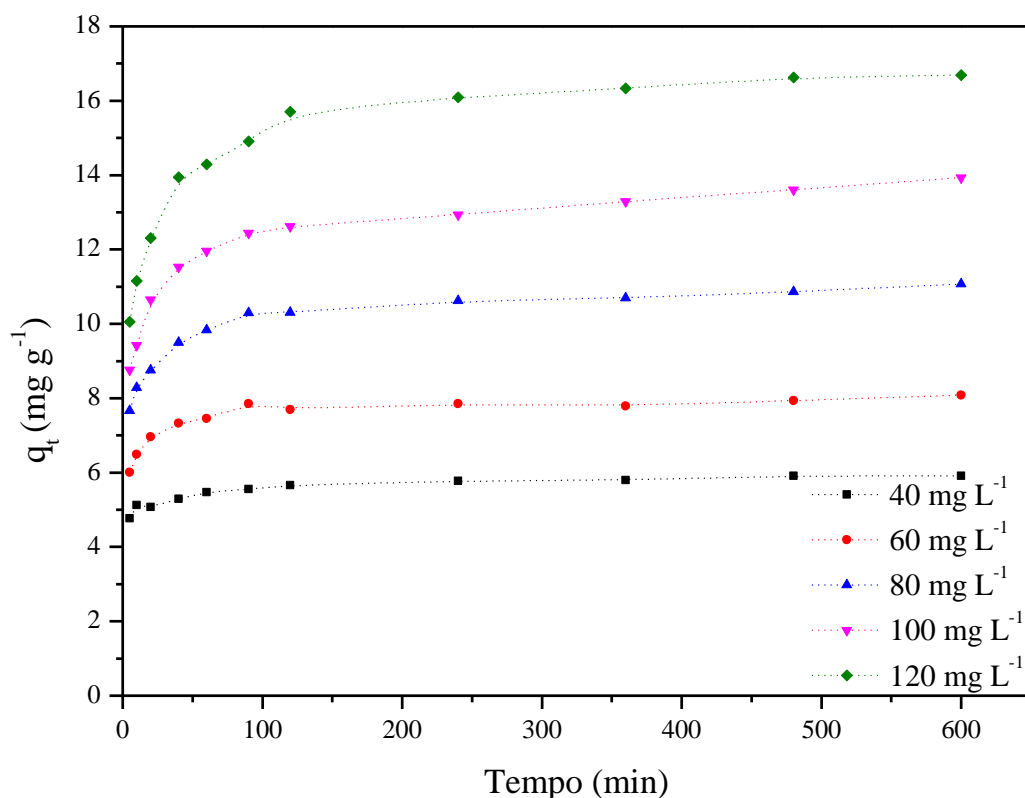


Figura 20. Variação da capacidade de adsorção em função do tempo de contato.

Com relação à influência do tempo de contato, os valores de q_t também são maiores à medida que o processo transcorre até que o equilíbrio seja atingido, devido ao maior tempo de interação entre o soluto e o composto de HNT- Fe_3O_4 , aumentando a quantidade de MG adsorvida. Analisando todas as curvas, observa-se que nos primeiros 5 min, grande parte do MG foi removida. Essa rápida adsorção no momento inicial do contato pode ser atribuída à grande disponibilidade de sítios ativos na superfície do composto de HNT- Fe_3O_4 . Após isso, com a ocupação gradual desses sítios, a adsorção torna-se menos eficiente, formando um platô em cada uma das cinco curvas, indicando que o processo de adsorção atingiu o equilíbrio [23, 63].

Observa-se também pela **Figura 20** que o aumento para os valores de q_t no equilíbrio não segue uma proporcionalidade em relação ao aumento da concentração de MG. Isso é um indicativo de que o percentual de remoção diminui à medida que a concentração inicial de MG aumenta, devido à maior quantidade de corante presente no meio. As razões para isso são que a massa utilizada de 0,15 g de composto de HNT- Fe_3O_4 não é suficiente para promover um elevado percentual de remoção para as concentrações maiores. As moléculas de corante adsorvidas exercem uma repulsão eletrostática sobre aquelas que ainda estão em solução, aumentando a resistência à transferência de massa [93, 94].

Esses comportamentos também foram observados em outros estudos de adsorção envolvendo o MG, como por exemplo, o uso de algas da família *Pithophora sp.* como

adsorvente, no qual foram utilizadas concentrações de MG que variaram de 20 a 100 mg L⁻¹, resultando em q_t de 13 a 59 mg g⁻¹, respectivamente. Além disso, o tempo de contato foi avaliado por até 180 min; no entanto, a partir dos 60 min já foi possível observar a formação de um platô [41]. Outro estudo de adsorção do MG com comportamento semelhante ao estudo em questão utilizou pó de celulose como adsorvente, o qual variou a concentração de MG de 30 a 50 mg L⁻¹, resultando em q_t de 0,47 a 0,80 mg g⁻¹. O tempo total de contato avaliado foi de 40 min, no qual também já ocorre a formação de um pequeno platô [39].

4.4 Cinética do processo de adsorção

Os resultados para o modelo cinético de pseudoprimeira ordem (**Figura 21**) foram obtidos de acordo com a equação de Lagergren linearizada, através da construção de um gráfico de ln (q_e - q_t) em função de t, para cada valor de concentração inicial de MG.

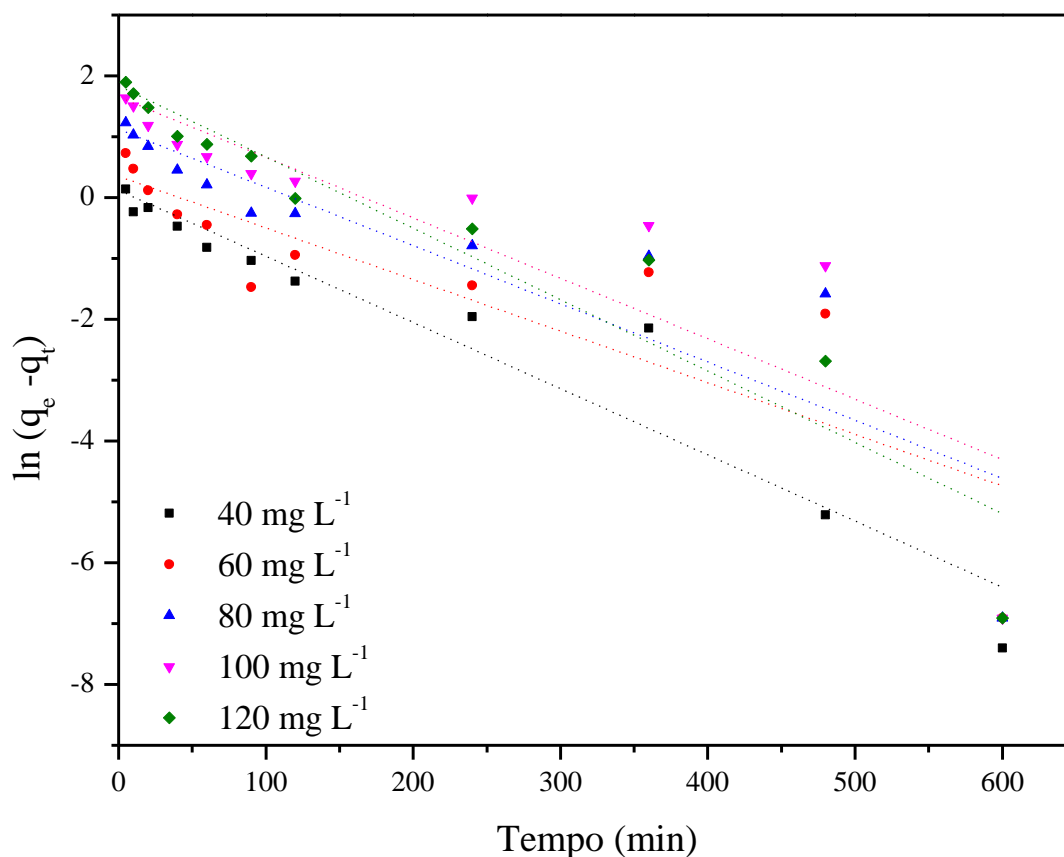


Figura 21. Modelo cinético de pseudoprimeira ordem para adsorção do MG pelo composto de HNT-Fe₃O₄.

Os valores utilizados para q_e no lado esquerdo da igualdade da Equação de Lagergren linearizada foram os obtidos experimentalmente. Os parâmetros q_e (calculado) e k₁ foram determinados a partir dos coeficientes linear e angular das equações formadas pela regressão de

$\ln (q_e - q_t)$ em função de t , respectivamente. Esses valores, assim como os coeficientes de determinação (R^2) ajustados, encontram-se na **Tabela 13**.

Pela análise da **Figura 21** e dos valores de R^2 ajustado (inferiores a 0,915), pode-se verificar que os dados experimentais obtidos nos experimentos de adsorção não se ajustam de maneira apropriada ao modelo de pseudoprimeira. Além disso, os valores experimentais de q_e divergem dos valores calculados por esse modelo (**Tabela 13**).

Tabela 13. Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudoprimeira ordem.

	Concentração (mg L^{-1})				
	40	60	80	100	120
$q_{e,\text{exp}}$ (mg g^{-1})	5,92	8,08	11,08	13,94	16,70
$q_{e,\text{calc}}$ (mg g^{-1})	1,13	1,42	3,08	5,22	6,29
k_1 (min^{-1})	0,011	0,008	0,010	0,010	0,012
R^2 ajustado	0,915	0,694	0,753	0,726	0,889

Com relação à constante cinética k_1 , ela é considerada um fator de escala temporal, que indica a velocidade com que o sistema atinge o equilíbrio. Quanto maior foi o valor dessa constante, menor será o tempo para que o sistema atinja a condição de equilíbrio. Esse parâmetro pode ou não possuir dependência com as condições experimentais do processo, dependendo de cada caso [68]. Por meio dos resultados da **Tabela 13**, é possível verificar que a adsorção do MG pelo compósito de HNT- Fe_3O_4 não atinge o equilíbrio rapidamente, segundo o modelo de pseudoprimeira ordem, uma vez que os valores de k_1 estão na ordem de 10^{-2} e 10^{-3} , com valores muito similares, variando de $8,0 \times 10^{-3}$ a $1,2 \times 10^{-2}$.

A cinética de pseudoprimeira ordem é controlada pela difusão através da camada limite ao redor do sólido adsorvente [68]. Como esse modelo não apresentou um bom ajuste para os dados experimentais, pode-se concluir que a difusão não é a etapa determinante do processo em questão.

A fim de verificar que outra etapa influencia no processo de adsorção do MG pelo compósito de HNT- Fe_3O_4 , foram avaliados os resultados para o modelo cinético de pseudossegunda ordem (**Figura 22**). Esses resultados foram obtidos utilizando-se a equação linearizada, através da construção de um gráfico de t/q_t em função de t , para cada valor de concentração inicial de MG. Os parâmetros k_2 e $q_{e,\text{calc}}$ foram determinados a partir dos coeficientes linear e angular das equações formadas pela regressão de t/q_t em função de t , respectivamente. Esses dados, assim como os valores de R^2 ajustado, estão apresentados na **Tabela 14**.

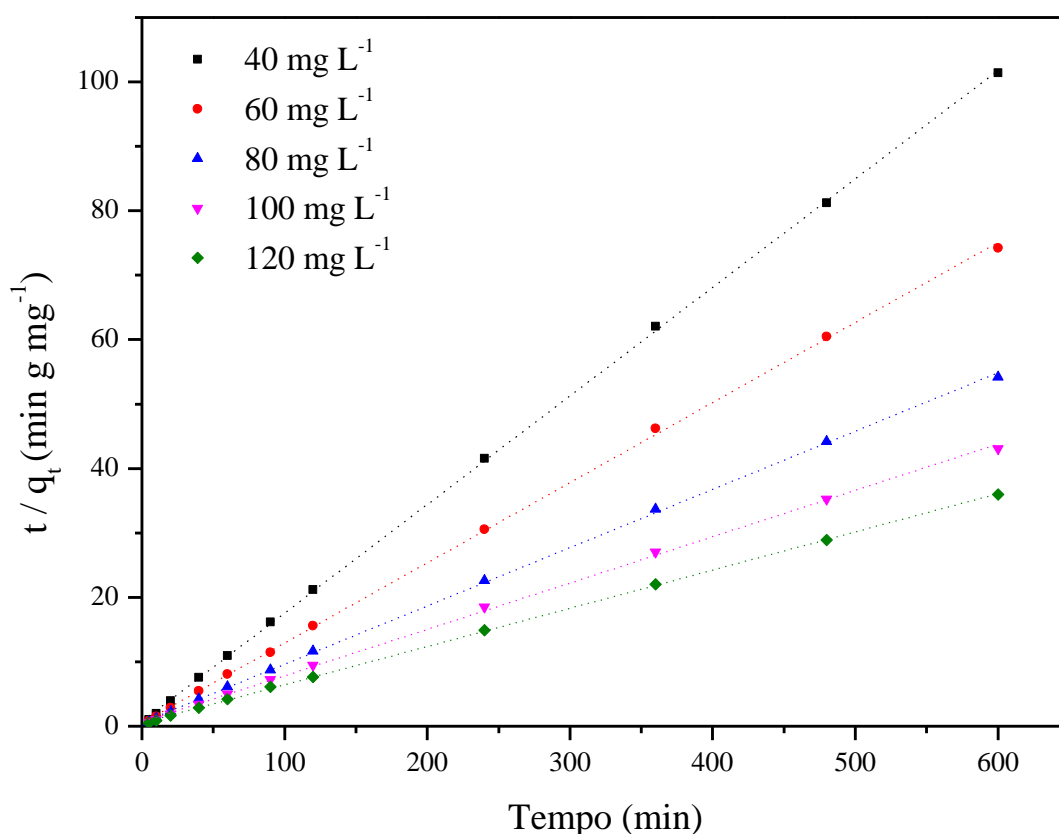


Figura 22. Modelo cinético de pseudossegunda ordem para adsorção do MG pelo compósito de HNT-Fe₃O₄.

Analisando a **Figura 22** e os valores de R² ajustado calculados (superiores a 0,9991), verifica-se que os dados experimentais obtidos nos experimentos de adsorção apresentam um ajuste adequado a esse modelo cinético. Além disso, os valores de q_e calculados por esse modelo apresentaram resultados muito próximos aos valores obtidos experimentalmente, o que é outro indício de que o modelo em questão é apropriado para descrever esse processo de adsorção.

Tabela 14. Parâmetros cinéticos para o modelo de pseudossegunda ordem.

	Concentração (mg L ⁻¹)				
	40	60	80	100	120
q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	5,92	8,08	11,08	13,94	16,70
q _{e,calc} (mg g ⁻¹)	5,94	8,04	11,06	13,90	16,85
k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,039	0,031	0,014	8,05x10 ⁻³	7,09x10 ⁻³
R ² ajustado	0,9998	0,9997	0,9996	0,9992	0,9998

Verifica-se que os valores calculados de k₂ vão diminuindo gradativamente com o aumento da concentração inicial de MG. A constante k₂ desempenha um papel de fator temporal (similar a k₁), ou seja, quanto maior o seu valor, menor será o tempo necessário para atingir um estado de equilíbrio pelo sistema; uma situação oposta ocorre para pequenos valores

de k_2 [68]. Como os valores encontrados para k_2 são pequenos, o processo de adsorção é lento, ou seja, o estado de equilíbrio não é atingido rapidamente, segundo o modelo de pseudossegunda ordem.

Muitos estudos experimentais e o uso extensivo do modelo de pseudossegunda ordem têm revelado que o valor de k_2 é fortemente dependente das condições de operação aplicadas. Dentre essas, o valor dessa constante é normalmente muito dependente da concentração inicial do soluto utilizada [68].

De acordo com o que foi explicitado, o modelo de pseudossegunda ordem é aquele que melhor descreve o processo adsorptivo entre o corante MG e o compósito de HNT-Fe₃O₄. Então, a taxa das interações químicas entre o adsorvente e o adsorvato nos sítios ativos é a etapa que controla a cinética total do processo em questão.

Comportamentos semelhantes também foram observados em outros estudos de adsorção envolvendo o MG. O uso de haloisita como adsorvente, por exemplo, demonstrou que o modelo cinético de pseudossegunda ordem também foi o que melhor descreveu esse processo de adsorção. No entanto, os valores da constante k_2 calculados foram maiores que os obtidos no estudo em questão, variando de 9,136 g mg⁻¹ min⁻¹ (para 20 °C) a 3,8047 g mg⁻¹ min⁻¹ (para 60 °C). Isto indica que nesse processo de adsorção, o equilíbrio provavelmente ocorrerá antes do que com o uso do compósito de HNT-Fe₃O₄ [38].

Outro estudo que apresentou comportamento análogo envolveu a utilização de nanopartículas magnéticas de quitosana N-benzil-O-carboxi-metil/óxidos de ferro (II e III), na adsorção de MG (150 mg L⁻¹). Aqui, o modelo cinético de pseudossegunda ordem também apresentou melhor correlação com os dados experimentais. Esse processo foi avaliado variando a temperatura de 15 a 60 °C, o que resultou em valores da constante k_2 na ordem de grandeza de 10⁻³ [58], muito semelhantes aos valores obtidos no estudo em questão. Comportamento similar foi igualmente observado em outro estudo que utilizou como adsorvente o nanocompósito de hidrogel de Gx-cl-P (AA-co-AAm)/Fe₃O₄, no qual o modelo cinético de pseudossegunda ordem descreveu melhor o mecanismo de adsorção, com valores da constante k_2 também na ordem de grandeza de 10⁻³ [59], ou seja, muito semelhantes aos valores obtidos no presente estudo.

4.5 Equilíbrio do processo de adsorção

A isoterma de Langmuir (**Figura 23**) foi obtida através da construção de um gráfico de C_e/q_e em função de C_e .

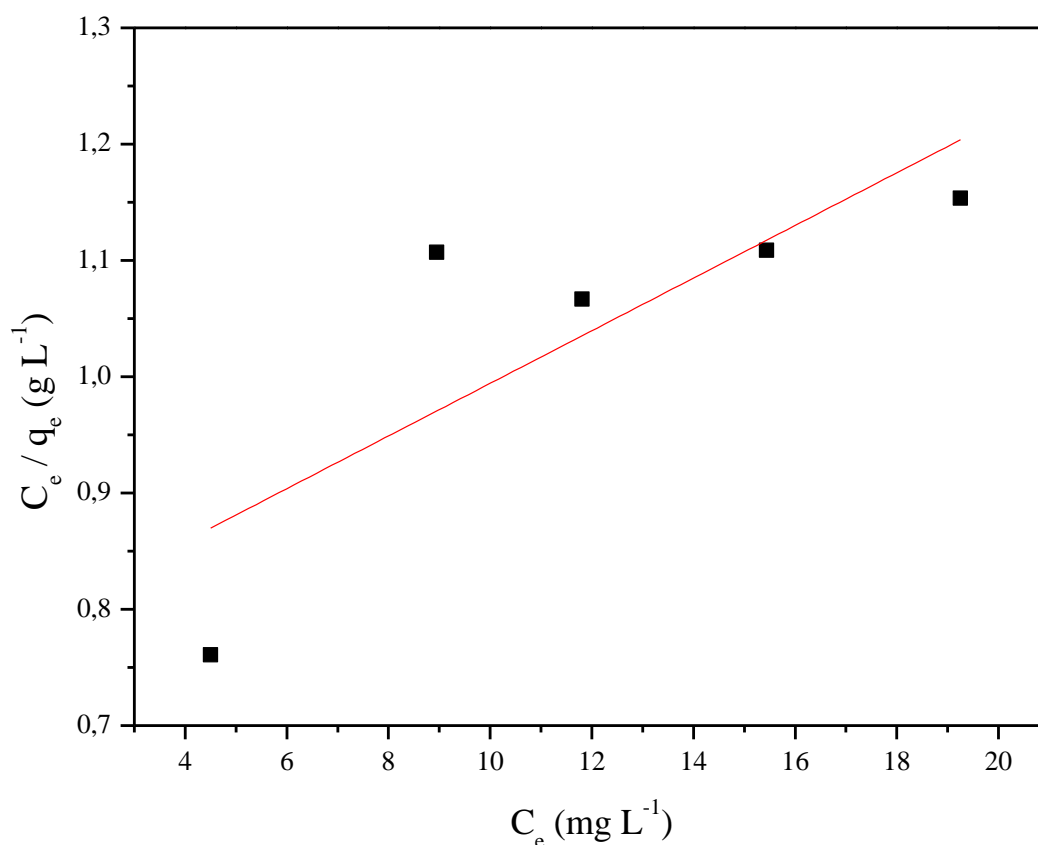


Figura 23. Isotherma de Langmuir para adsorção do MG pelo composto de HNT-Fe₃O₄.

A partir dos coeficientes linear e angular obtidos por regressão linear, foram determinados os valores de k_L e q_m , respectivamente. Os valores desses parâmetros, assim como os valores de R^2 e do parâmetro R_L , que foi estimado para verificar se o processo de adsorção é favorável ou não para cada valor de concentração inicial de MG, encontram-se na **Tabela 15**.

Tabela 15. Parâmetros da isoterma de Langmuir para adsorção do MG pelo composto de HNT-Fe₃O₄.

Parâmetro	Valor
q_m (mg g^{-1})	44,25
k_L (L mg^{-1})	0,029
R_L	0,463-0,223
R^2 ajustado	0,5486

Os resultados obtidos indicam que os dados não se ajustam bem a este modelo, visto que o valor do R^2 ajustado é inferior a 0,55. Apesar disso, os valores do parâmetro R_L ficaram situados em uma faixa de 0,223 a 0,463, ou seja, indicando que o processo de adsorção entre o corante MG e o composto em questão é favorável [70].

Nos estudos de adsorção do MG por bentonita ($q_m = 178,6 \text{ mg g}^{-1}$) [19], pó de celulose ($q_m = 2,42 \text{ mg g}^{-1}$) [39], alumina não-tetraédrica ($q_m = 61,35 \text{ mg g}^{-1}$) [40], palha de arroz carbonizada ($q_m = 148,74 \text{ mg g}^{-1}$) [95] e um solo argiloso ($q_m = 78,57 \text{ mg g}^{-1}$) [16] também foram observados valores de k_L menores que 1,0. No entanto, conforme foi mencionado anteriormente, os valores de q_m variam em função das condições utilizadas em cada ensaio de adsorção e das características específicas de cada adsorvente.

A isoterma de Freundlich (**Figura 24**) foi obtida através da construção de um gráfico de $\ln q_e$ em função de $\ln C_e$. Os valores de k_F e $1/n$ foram determinados a partir dos coeficientes linear e angular da equação, respectivamente, obtidos por regressão linear. Esses valores, assim como o de R^2 ajustado estão apresentados na **Tabela 16**.

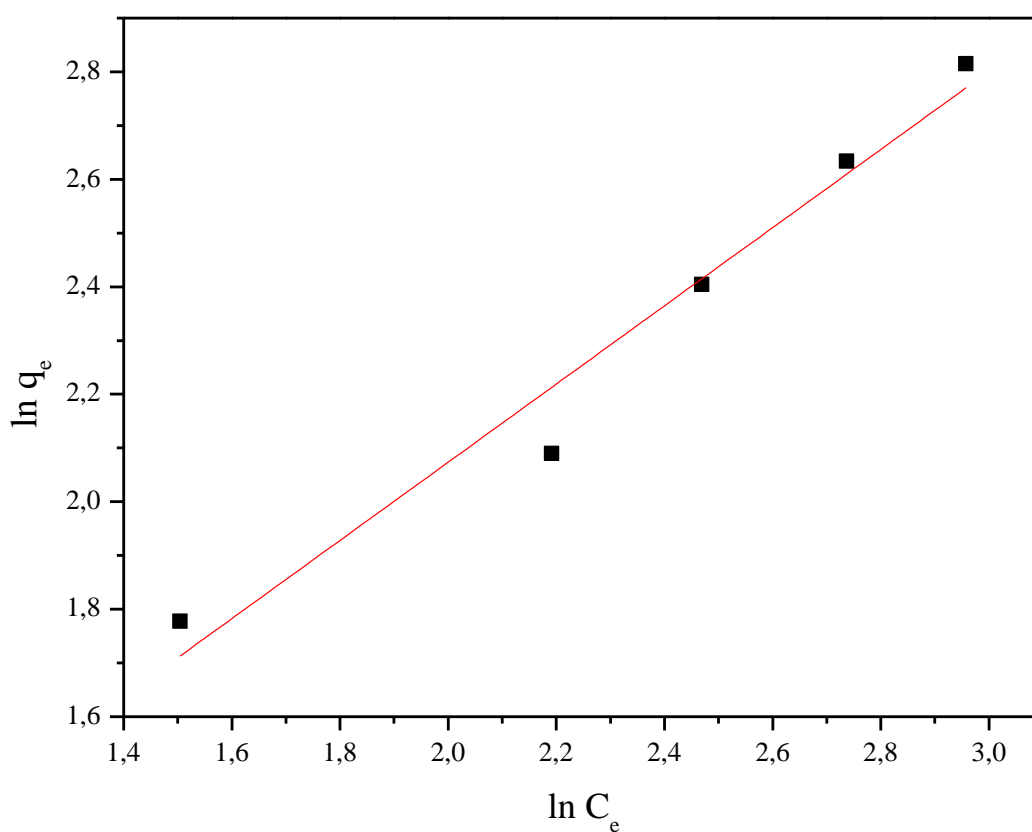


Figura 24. Isoterma de Freundlich para adsorção do MG pelo composto de HNT-Fe₃O₄.

Tabela 16. Parâmetros da isoterma de Freundlich para adsorção do MG pelo composto de HNT-Fe₃O₄.

Parâmetro	Valor
k_F ($L g^{-1}$)	1,86
n	1,37
R^2 ajustado	0,9578

Analisando os dados obtidos, percebe-se que esse modelo possui um valor de R^2 ajustado acima de 0,9500, o que indica que os dados experimentais se ajustam relativamente

bem a esse modelo. O estudo da bioadsorção do MG, utilizando algas do gênero *Pithophora sp.*, revelou comportamento similar ao estudo realizado, no qual a isoterma de Freundlich apresentou melhor ajuste que a de Langmuir [41].

O modelo de Freundlich considera que a adsorção ocorre em múltiplas camadas e é aplicável para a adsorção reversível em superfícies heterogêneas, tendo sítios disponíveis com diferentes energias. Além disso, como o valor encontrado para a constante n é maior que 1, pode-se concluir que ocorre uma adsorção favorável do corante MG pelo compósito de HNT-Fe₃O₄.

Nos estudos de adsorção do MG por bentonita [19], pó de celulose [39], alumina [40] e palha de arroz carbonizada [95], os valores para a constante n também foram maiores que 1,0, indicando uma adsorção favorável. No entanto, os valores da constante k_F variaram consideravelmente em função das condições de cada processo de adsorção, assumindo valores iguais a 0,74 e 101,8 L g⁻¹, que correspondem, respectivamente, à adsorção do MG pelo pó de celulose [39] e pela bentonita [19].

4.6 Termodinâmica do processo de adsorção

A **Tabela 17** apresenta os valores ΔG°_{ads} e k_c associados ao processo de adsorção do MG pelo compósito de HNT-Fe₃O₄. É possível observar que, independente da concentração inicial de MG, os valores de ΔG°_{ads} são praticamente constantes (variando de -3,95 kJ mol⁻¹ a -4,93 kJ mol⁻¹) e negativos, indicando que é um processo físico e espontâneo [38].

Tabela 17. Variação da energia livre de Gibbs (ΔG°_{ads}) e k_c para o processo de adsorção do MG compósito de HNT-Fe₃O₄ para diferentes concentrações iniciais, a 30 °C.

Concentração (mg L ⁻¹)	k_c	ΔG°_{ads} (kJ mol ⁻¹)	R^2 ajustado
40	6,05	-4,56	0,9653
60	5,47	-4,32	0,9458
80	4,60	-3,95	0,6496
100	6,22	-4,61	0,9990
120	6,92	-4,93	0,9632

Os dados da **Tabela 17** mostram ainda que o maior valor de R^2 ajustado para a adsorção do MG pelo compósito de HNT-Fe₃O₄ foi encontrado para uma concentração inicial de MG igual a 100 mg L⁻¹. Portanto, esta condição foi selecionada para realizar o acompanhamento do processo de adsorção e determinar os valores de ΔS°_{ads} e ΔH°_{ads} . Esses parâmetros foram determinados através do diagrama de van't Hoff (**Figura 25**), a partir dos coeficientes linear e angular, respectivamente, obtidos por regressão linear.

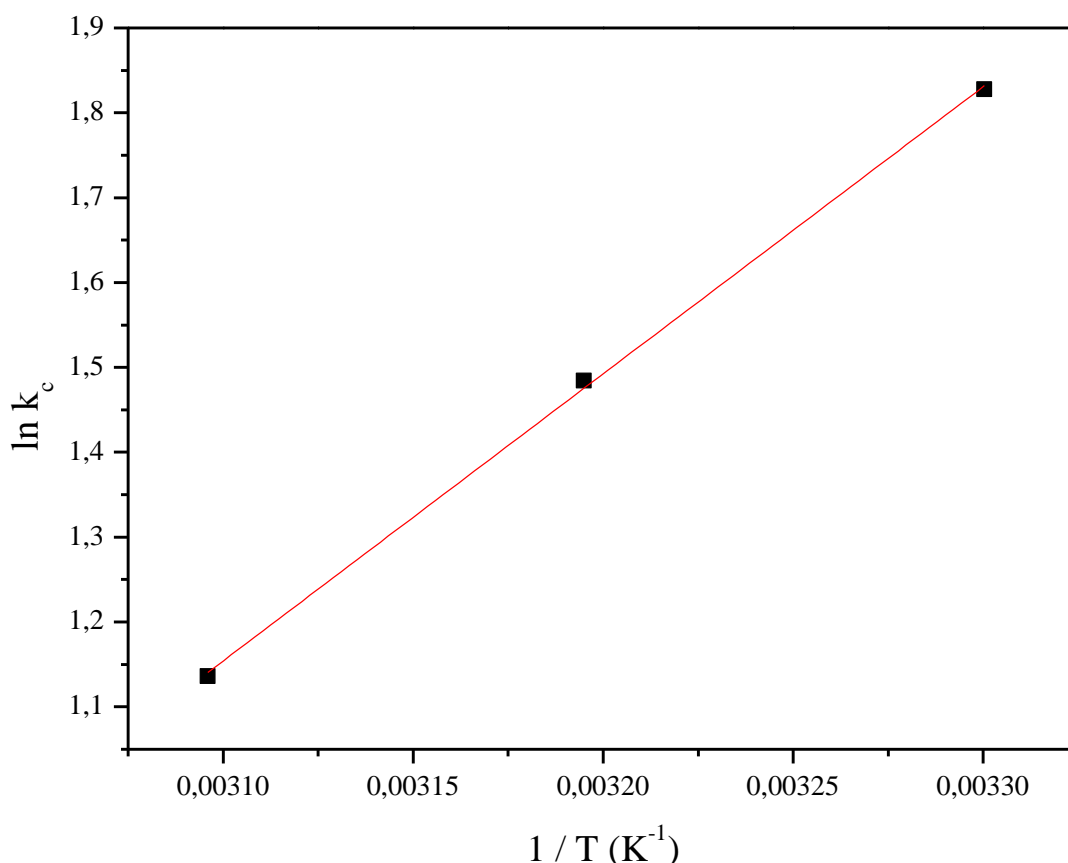


Figura 25. Diagrama de van't Hoff para a adsorção do MG pelo compósito de HNT-Fe₃O₄, utilizando a concentração inicial de 100 mg L⁻¹.

A **Tabela 18** apresenta os valores de k_c , $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$, $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ e $\Delta S^\circ_{\text{ads}}$ para a adsorção do MG pelo compósito de HNT-Fe₃O₄, em diferentes temperaturas, para a concentração inicial de 100 mg L⁻¹. De acordo com esses resultados, é possível observar que o aumento da temperatura causa uma diminuição na quantidade de MG adsorvida (diminuição do k_c e aumento do $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$) pelo compósito de HNT-Fe₃O₄ na condição de equilíbrio, ou seja, com o aumento da temperatura ocorre uma diminuição da espontaneidade. Comportamento semelhante foi observado no estudo de adsorção do MG por um solo argiloso, no qual o valor negativo do $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ em todas as temperaturas indicou a viabilidade e a espontaneidade do processo [16].

Tabela 18. Parâmetros termodinâmicos para a adsorção do MG pelo compósito de HNT-Fe₃O₄, em diferentes temperaturas, utilizando a concentração inicial de 100 mg L⁻¹.

T (K)	k_c	$\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta S^\circ_{\text{ads}}$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
303	6,22	-4,61		
313	4,41	-3,84	-28,13	-77,60
323	3,11	-3,06		

O aumento do valor do $\Delta G^\circ_{\text{ads}}$ com o aumento da temperatura sugere que em temperaturas mais baixas a adsorção seja favorecida, facilitando alguns processos no

tratamento de efluentes em escala industrial. A diminuição da capacidade de adsorção pode ser atribuída a dois fatores: ao aumento da solubilidade dos corantes na água em temperaturas mais altas e à troca de energia que ocorre durante o processo. Sendo assim, o aumento da temperatura possivelmente provoca um aumento na solubilidade do MG, o que dificulta a sua adsorção, já que o corante terá mais afinidade com o solvente do que com o adsorvente nessas condições. Além disso, a força de atração entre o MG e o compósito de HNT-Fe₃O₄ diminui em função do aumento da temperatura, pois o aumento da temperatura causa uma agitação maior das espécies químicas dissolvidas, diminuindo sua interação com o adsorvente [34, 39].

A magnitude do $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ pode sugerir o tipo de adsorção. Verificou-se que o valor de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ é menor do que 40 kJ mol⁻¹, indicando que o processo de adsorção do MG pelo compósito de HNT-Fe₃O₄ é de natureza física. Além disso, verificou-se que o processo de adsorção é exotérmico ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}} < 0$), o que confirma a diminuição na capacidade de adsorção com o aumento de temperatura, ou seja, esse processo cede calor ao sistema e o equilíbrio se desloca no sentido dos reagentes [40].

A adsorção do MG pelo pó de celulose apresentou comportamento similar, no qual a constante de equilíbrio (k_c) foi calculada de maneira idêntica ao estudo em questão, variando de 22,103 (para a menor temperatura) a 10,953 (para a maior temperatura). Além disso, o valor negativo da entalpia (-14,616 kJ mol⁻¹) também indicou que o processo de adsorção é exotérmico. O estudo afirma que quando ocorre um mecanismo de troca-iônica, mais energia é liberada nesse processo e isso se reflete no valor negativo de $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ [39].

O valor negativo do $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ calculado, por outro lado, sugere uma diminuição da aleatoriedade do sistema, ou seja, uma diminuição da desordem na interface sólido-solução durante a adsorção, e sugere também que não ocorreram mudanças significativas na estrutura interna do adsorvente [70]. Além disso, o valor negativo de $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ sugere que o processo de adsorção é conduzido pela entalpia [16].

Os valores encontrados concordam com o estudo que prevê que as reações de adsorção são normalmente exotérmicas; assim, a capacidade de adsorção aumenta geralmente com a diminuição da temperatura. Quando um processo espontâneo ocorre, há uma diminuição da energia livre de Gibbs, conforme foi constatado neste estudo também. Além disso, há uma diminuição na entropia, porque as moléculas perdem ao menos um grau de liberdade quando adsorvidas [65].

4.7 Regeneração do adsorvente

Nesta etapa do trabalho, o adsorvente utilizado foi regenerado por meio do processo de calcinação. Os resultados de adsorção com o adsorvente regenerado estão ilustrados na **Figura 26**.

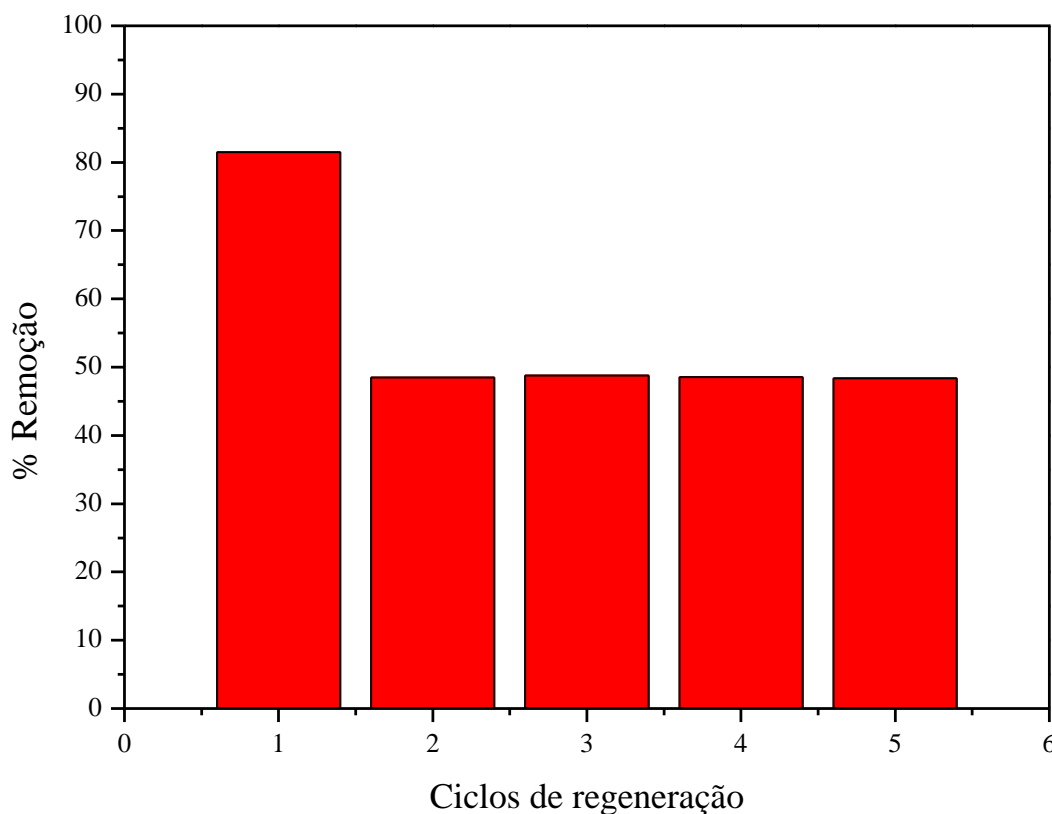


Figura 26. Regeneração do composto de HNT-Fe₃O₄.

As partículas do adsorvente dispersas na solução aquosa foram facilmente separadas a partir da aplicação de um campo magnético externo. Isto mostra que as características magnéticas do composto não foram significativamente alteradas durante o processo de calcinação. É possível observar ainda que ocorre uma diminuição considerável no percentual de remoção no primeiro ciclo de regeneração (de 81,5% para 48,5%). Isso pode ter ocorrido devido à diminuição da distância basal na HNT, que ocorre com o aquecimento, no qual são eliminadas moléculas de água internas e grupos hidroxilas [96]. Após esse ciclo, o percentual de remoção se mantém praticamente constante, em torno de 49%. Apesar disso, os resultados indicam que o composto de HNT-Fe₃O₄ pode ser regenerado por pelo menos 4 vezes para a remoção de corantes.

Comportamento semelhante foi observado no estudo da regeneração do composto HNT-Fe₃O₄ utilizado na adsorção do corante catiônico violeta de metila, no qual também ocorreu uma queda significativa entre o primeiro e o segundo ciclo (aproximadamente 20%) e

nos ciclos posteriores de regeneração, a capacidade de adsorção se manteve praticamente constante (59 mg g^{-1}) [63].

Outros estudos aplicam diferentes técnicas de regeneração de adsorventes com MG, desde a simples utilização de HCl e água, até métodos mais complexos, como o uso de coluna de polietilenoglicol-400 (PEG-400) [39]. Um estudo de reutilização que demonstrou comportamento semelhante foi o do nanocompósito de hidrogel de Gx-cl-P (AA-co-AAm)/ Fe_3O_4 , utilizado na adsorção do MG. Foram realizados cinco ciclos sucessivos de adsorção e dessorção, utilizando uma solução de HCl 0,1 M e posterior lavagem com água deionizada. Nesse estudo, observou-se que a capacidade de adsorção do corante manteve-se praticamente constante nos três primeiros ciclos, apresentando uma ligeira diminuição na eficiência de adsorção nos dois ciclos seguintes [59].

Outro estudo de regeneração do adsorvente pó de celulose com MG utilizou o método de coluna com PEG-400. Os resultados mostraram que o MG pode ser dessorvido completamente por uma mistura 1:1 de PEG-400 e água, indicando que o processo de adsorção é reversível sob as condições experimentais. Isso demonstra que o PEG-400 pode quebrar as ligações de interação entre o MG e o pó de celulose. Isso pode estar relacionado com a forte afinidade do MG com o eluente. O adsorvente pode ser reutilizado por até 12 ciclos com recuperação quantitativa [39].

5 Conclusão

Neste trabalho, foi observado que o método utilizado para a preparação do compósito se mostrou eficaz, no qual as nanopartículas de Fe_3O_4 formadas estão aderidas à superfície dos nanotubos da HNT, conforme evidenciaram os ensaios de caracterização.

Os resultados dos ensaios de adsorção deste trabalho revelaram que todos os parâmetros experimentais avaliados exerceram influência no processo de remoção do corante MG pelo compósito de HNT- Fe_3O_4 , sendo o pH um dos parâmetros mais importantes nesse processo, uma vez que altera a estrutura química do corante. Os valores utilizados para a velocidade de agitação do sistema (200 rpm), massa de adsorvente (0,15g) e pH inicial (5,5) mostraram ser aqueles onde ocorre o maior percentual de remoção do corante MG. No entanto, como a massa de adsorvente possui uma relação direta com a concentração inicial de corante, é necessário definir previamente qual o percentual de remoção requerido. Nesse caso, em situações na qual o percentual de remoção deve ser próximo a 100%, uma maior quantidade de adsorvente deve ser utilizada.

Em relação à cinética e ao equilíbrio de adsorção, os dados experimentais se ajustaram melhor aos modelos de pseudossegunda ordem e à isoterma de Freundlich, indicando que a interação entre o MG e o compósito de HNT- Fe_3O_4 ocorre em múltiplas camadas. Os resultados para a constante cinética k_2 estão na faixa de 0,039 a $7,09 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$, evidenciando que quanto mais concentrada for a solução de corante utilizada, maior será o tempo necessário para atingir o equilíbrio. O valor da constante de Freundlich (k_F) e da capacidade máxima de adsorção (q_m) foram iguais a $1,86 \text{ L g}^{-1}$ e $44,25 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente. Esse último valor mostra que o compósito de HNT- Fe_3O_4 pode ser utilizado como um bom adsorvente para este corante. É importante lembrar que a capacidade máxima de adsorção (q_m) é dependente das condições experimentais; por isso, ela não deve ser utilizada como único parâmetro de comparação entre estudos semelhantes.

Os estudos termodinâmicos revelaram que o processo é espontâneo ($\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -4,61 \text{ kJ mol}^{-1}$) e exotérmico ($\Delta H^\circ_{\text{ads}} = -28,13 \text{ kJ mol}^{-1}$), característico de fisiossorção, e também sugere que ocorre uma diminuição da aleatoriedade do sistema ($\Delta S^\circ_{\text{ads}} = -77,60 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

Por fim, o processo de regeneração do adsorvente utilizado, através da calcinação, se mostrou eficaz, apesar da perda de 33% na capacidade de adsorção do compósito no primeiro ciclo. Nos ciclos seguintes de adsorção/dessorção, o compósito de HNT- Fe_3O_4 manteve a sua capacidade de remoção praticamente constante, o que pode indicar que ele poderia ser reutilizado diversas vezes.

6 Sugestões para trabalhos futuros

Embora tenha sido possível verificar que o compósito de HNT-Fe₃O₄ mostrou ser um bom adsorvente para a remoção do corante MG em meio aquoso, outras análises de caracterização poderiam ser realizadas, visando à obtenção de um número maior de informações a respeito da estrutura química do adsorvente e das interações deste com o adsorvato, tais como a análise termogravimétrica (TGA), para avaliar a estabilidade térmica; e a histerese magnética, a fim de verificar o efeito do campo magnético aplicado.

Além disso, outros estudos e experimentos poderiam ser realizados, tais como:

- a) um planejamento fatorial, a fim de verificar quais são os pontos ótimos para a realização do processo de adsorção, visando à obtenção do modelo de regressão e das superfícies de resposta para os fatores mais significativos;
- b) o processo de dessorção (reaproveitamento) do compósito de HNT-Fe₃O₄ por calcinação em temperaturas menores que 400°C ou outra técnica de dessorção, como por exemplo, uso de solventes;
- c) o processo de adsorção, utilizando colunas por estágios ou recheadas, a fim de avaliar o seu uso em escala industrial;
- d) comparar o processo de adsorção com outro tipo de tratamento de efluentes.

Referências

1. Agência Nacional de Águas. Disponível em: <http://www2.ana.gov.br/Paginas/servicos/planejamento/estudos/cadernoderecursos.aspx>
2. Crini, G., *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review*. Bioresource Technology, 2006. **97**(9): p. 1061-1085.
3. Guaratini, C.C.I., Zaroni, M.V.B., *Corantes têxteis*. Química Nova, 2000. **23**: p. 71-78.
4. Universidade de São Paulo (USP); Disponível em: <http://www2.iq.usp.br/docente/hvlinner/adsorcao.pdf>.
5. ABIQUIM. Disponível em: <http://abiquim.org.br/corantes/cor.asp>.
6. F. Peixoto, G.M., K. Rodrigues, *CORANTES TÊXTEIS: UMA REVISÃO*, *Holos*, 2013. p. 98-106.
7. Index, C.; Disponível em: <http://dyes-pigments.standardcon.com/colour-index.html>.
8. Calvete, T., et al., *Application of carbon adsorbents prepared from Brazilian-pine fruit shell for the removal of reactive orange 16 from aqueous solution: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies*. Journal of Environmental Management, 2010. **91**(8): p. 1695-1706.
9. Yagub, M.T., et al., *Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review*. Advances in Colloid and Interface Science, 2014. **209**: p. 172-184.
10. Moody, V., Needles, H.L., *15 - Color, Dyes, Dyeing, and Printing, Tufted Carpet*, Editor V.M.L. Needles, 2004, William Andrew Publishing: Norwich, NY. p. 155-175.
11. Randolph Norris SHREVE, J.A.B.J., *Indústrias de processos químicos*. 4ª ed., 1945, Rio de Janeiro, Guanabara.
12. Kiernan, J., *Classification and naming of dyes, stains and fluorochromes*. Biotechnic & Histochemistry, 2001. **76**(5&6): p. 261-277.
13. CLARK, M., *Handbook of textile and industrial dyeing*. Vol. 2: Applications of dyes. 2011, Philadelphia: Woodhead Publishing Limited, 328.
14. MELLO, Paula Homem de. **Estudo teórico sobre corantes catiônicos e possíveis modelos que expliquem a interação com a argila do tipo montmorilonita**. 2006. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75131/tde-18082006-143508/>
15. KENT, E.R.R.J.A., *Riegel's handbook of industrial chemistry*. 9ª ed., 1992, New York, Estados Unidos: Van Nostrand Reinhold.

16. Saha, P., et al., *Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin*. Chemical Engineering Journal, 2010. **165**(3): p. 874-882.
17. Srivastava, S., R. Sinha, and D. Roy, *Toxicological effects of malachite green*. Aquatic Toxicology, 2004. **66**(3): p. 319-329.
18. Nebot, C., et al., *A simple and rapid method for the identification and quantification of malachite green and its metabolite in hake by HPLC–MS/MS*. Food Control, 2013. **31**(1): p. 102-107.
19. Bulut, E., Özacar, M., Şengil, İ.A., *Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **115**(3): p. 234-246.
20. UEDA, Ana Claudia. **Aplicação de Micelas Reversas na Remoção de Corantes Têxteis Catiônicos**, 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/89344/225998.pdf?sequence=1>
21. Salgado, B.C.B., et al., *Descoloração de efluentes aquosos sintéticos e têxtil contendo corantes índigo e azo via processos Fenton e foto-assistidos (UV e UV/H₂O₂)*. Engenharia Sanitaria e Ambiental, 2009. **14**: p. 1-8.
22. Neamtu, M., et al., *Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation*. Dyes and Pigments, 2002. **53**(2): p. 93-99.
23. Liu, R., et al., *Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes*. Desalination, 2011. **268**(1–3): p. 111-116.
24. ROYER, Betina. **Remoção de corantes têxteis utilizando casca de semente de Araucaria angustifolia como bioissorvente**. 2008. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. Disponível em: <http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/13665/000651967.pdf?sequence=1>
25. CONAMA. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>
26. CONSEMA Disponível em: http://www.sehabs.rs.gov.br/conteudo/4937/?Resolu%C3%A7%C3%A3o_CONSEMA_N%C2%BA_128%2F2006
27. Manu, B. and S. Chaudhari, *Anaerobic decolorisation of simulated textile wastewater containing azo dyes*. Bioresource Technology, 2002. **82**(3): p. 225-231.

28. FIGUEIREDO, S.A.R.d.C.. **Remoção de corantes têxteis em solução aquosa usando materiais naturais contendo quitina**. 2002. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Departamento de Engenharia Química, Universidade do Porto, Porto. Disponível em: <http://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/12405>
29. ABIQUIM. *Livro de Desempenho da Indústria Química*, 2013. Disponível em: http://www.abiquim.org.br/pdf/Livro_Desempenho_da_Industria_Quimica.pdf.
30. BALDISSARELLI, V.Z. **Estudo da adsorção do corante reativo preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. 2006. Dissertação (Mestrado em Química) Departamento de Química, Universidade Regional de Blumenau, Blumenau. Disponível em: http://www.bc.furb.br/docs/TE/2006/313677_1_1.pdf
31. ZANELLA, O.. **Sorção de Nitrato em Carvão Ativado Tratado com CaCl₂: Estudo de Ciclos de Sorção/ Regeneração**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. Disponível em: <http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/56640>
32. Robert H. Perry, D.W.G., James O. Maloney, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 1999, United States of America: The McGraw-Hill Companies, 2582.
33. LEAL, C.C.A.. **Avaliação da remoção do corante Remazol Black B de efluentes têxteis utilizando como adsorvente o mesocarpo do coco**. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife. Disponível em: <http://www.repositorio.ufpe.br/handle/123456789/6859>
34. ANTUNES, M.. **Utilização do bagaço da uva isabel para a remoção de diclofenaco de sódio em meio aquoso**. 2011. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul. Disponível em: <https://repositorio.ucs.br/jspui/handle/11338/707>.
35. Xie, H., et al., *Effect of preparation conditions on the hydrogen storage capacity of activated carbon adsorbents with super-high specific surface areas*. Materials Chemistry and Physics, 2013. **141** (1): p. 203-207.
36. Yang, S., Hu, H., Chen, G., *Preparation of carbon adsorbents with high surface area and a model for calculating surface area*. Carbon, 2002. **40** (3): p. 277-284.
37. Donohue, M.D., Aranovich, G.L., *Classification of Gibbs adsorption isotherms*. Advances in Colloid and Interface Science, 1998. **76-77**: p. 137-152.
38. Kiani, G., et al., *Adsorption studies on the removal of Malachite Green from aqueous solutions onto halloysite nanotubes*. Applied Clay Science, 2011. **54** (1): p. 34-39.

39. Pradeep Sekhar, C., et al., *Bio-polymer adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solution*. Chemosphere, 2009. **77** (6): p. 842-847.
40. Kannan, C., Sundaram, T., Palvannan, T., *Environmentally stable adsorbent of tetrahedral silica and non-tetrahedral alumina for removal and recovery of malachite green dye from aqueous solution*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **157** (1): p. 137-145.
41. Vasanth Kumar, Ramamurthi, K., V., Sivanesan, S., *Biosorption of malachite green, a cationic dye onto Pithophora sp., a fresh water algae*. Dyes and Pigments, 2006. **69** (1–2): p. 102-107.
42. Débora M. Aragão, M.L.P.M.A., José do Patrocínio H. Alves, Carolina M. e O. Prado, *Estudo Comparativo da Adsorção de Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em Argila Natural Caulinitica e Contendo Montmorilonita*. Orbital: The Electronic Journal of Chemistry, 2013. **5** (3): p. 157-163.
43. Lvov, Y., Abdullayev, E., *Functional polymer–clay nanotube composites with sustained release of chemical agents*. Progress in Polymer Science, 2013. **38** (10–11): p. 1690-1719.
44. Zhao, Y., et al., *Halloysite nanotubule clay for efficient water purification*. Journal of Colloid and Interface Science, 2013. **406**: p. 121-129.
45. Albdiry, M.T., Yousif, B.F., *Role of silanized halloysite nanotubes on structural, mechanical properties and fracture toughness of thermoset nanocomposites*. Materials & Design, 2014. **57**: p. 279-288.
46. Ravindra Kamble, M.G., Sheetal Gaikawad, Bijoy Kumar Panda, *Halloysite Nanotubes and Applications: A Review*. Journal of Advanced Scientific Research, 2012. **3** (2): p. 25-29.
47. Zhao, M., Liu, P., *Adsorption behavior of methylene blue on halloysite nanotubes*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **112** (1–3): p. 419-424.
48. Luo, P., et al., *Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes*. Water Research, 2010. **44** (5): p. 1489-1497.
49. Kiani, G., *High removal capacity of silver ions from aqueous solution onto Halloysite nanotubes*. Applied Clay Science, 2014. **90**: p. 159-164.
50. Wang, H., et al., *Enhanced adsorption of dye on magnetic Fe₃O₄ via HCl-assisted sonication pretreatment*. Desalination, 2012. **284**: p. 122-127.
51. Shen, Y.F., et al., *Preparation and application of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for wastewater purification*. Separation and Purification Technology, 2009. **68** (3): p. 312-319.

52. Zhang, Y., Yang, H., *Halloysite nanotubes coated with magnetic nanoparticles*. Applied Clay Science, 2012. **56**: p. 97-102.
53. Chen, R., Cheng, J., Wei, Y., *Preparation and magnetic properties of Fe₃O₄ microparticles with adjustable size and morphology*. Journal of Alloys and Compounds, 2012. **520**: p. 266-271.
54. Shariati, S., et al., *Fe₃O₄ magnetic nanoparticles modified with sodium dodecyl sulfate for removal of safranin O dye from aqueous solutions*. Desalination, 2011. **270** (1–3): p. 160-165.
55. HENRIQUES, A. B.. **Caracterização e estudo das propriedades eletrocinéticas dos minerais de ferro: hematita, goethita e magnetita**. 2012. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/BUOS-8XTQXL>.
56. Sivashankar, R., et al., *Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration – A review*. Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management.
57. Safarik, I., et al., *Magnetically modified spent coffee grounds for dyes removal*. European Food Research and Technology, 2012. **234** (2): p. 345-350.
58. Debrassi, A., et al., *Removal of cationic dyes from aqueous solutions using N-benzyl-O-carboxymethylchitosan magnetic nanoparticles*. Chemical Engineering Journal, 2012. **183**: p. 284-293.
59. Mittal, H., et al., *Fe₃O₄ MNPs and gum xanthan based hydrogels nanocomposites for the efficient capture of malachite green from aqueous solution*. Chemical Engineering Journal, 2014. **255**: p. 471-482.
60. Mohammadi, A., H. Daemi, and M. Barikani, *Fast removal of malachite green dye using novel superparamagnetic sodium alginate-coated Fe₃O₄ nanoparticles*. International Journal of Biological Macromolecules, 2014. **69**: p. 447-455.
61. Cho, D. W., et al., *A novel chitosan/clay/magnetite composite for adsorption of Cu(II) and As(V)*. Chemical Engineering Journal, 2012. **200–202**: p. 654-662.
62. Cottet, L., et al., *Adsorption characteristics of montmorillonite clay modified with iron oxide with respect to methylene blue in aqueous media*. Applied Clay Science, 2014. **95**: p. 25-31.
63. Duan, J., et al., *Halloysite nanotube-Fe₃O₄ composite for removal of methyl violet from aqueous solutions*. Desalination, 2012. **293**: p. 46-52.
64. Xie, Y., et al., *Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes*. Chemical Engineering Journal, 2011. **168** (2): p. 959-963.

65. Al-Ghouti, M., et al., *Thermodynamic behaviour and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study*. Journal of Colloid and Interface Science, 2005. **287** (1): p. 6-13.
66. Cardoso, N.F., et al., *Removal of remazol black B textile dye from aqueous solution by adsorption*. Desalination, 2011. **269** (1–3): p. 92-103.
67. Kumar, K.V., *Linear and non-linear regression analysis for the sorption kinetics of methylene blue onto activated carbon*. Journal of Hazardous Materials, 2006. **137** (3): p. 1538-1544.
68. Plazinski, W., Rudzinski, W., Plazinska, A., *Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review*. Advances in Colloid and Interface Science, 2009. **152** (1–2): p. 2-13.
69. Tang, H., Zhou, W., Zhang, L., *Adsorption isotherms and kinetics studies of malachite green on chitin hydrogels*. Journal of Hazardous Materials, 2012. **209–210**: p. 218-225.
70. Dahri, M.K., Kooh, M.R.R., Lim, L.B.L., *Water remediation using low cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: Equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. **2** (3): p. 1434-1444.
71. Al-Rashed, S.M. and A.A. Al-Gaid, *Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption behavior of Rhodamine B dye on Duolite C-20 resin*. Journal of Saudi Chemical Society, 2012. **16** (2): p. 209-215.
72. Wong, Y.C., et al., *Adsorption of acid dyes on chitosan—equilibrium isotherm analyses*. Process Biochemistry, 2004. **39** (6): p. 695-704.
73. Mittal, A., Kurup, L., Mittal, J., *Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers*. Journal of Hazardous Materials, 2007. **146** (1–2): p. 243-248.
74. Wang, L., *Application of activated carbon derived from ‘waste’ bamboo culms for the adsorption of azo disperse dye: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies*. Journal of Environmental Management, 2012. **102**: p. 79-87.
75. Zeng, S., et al., *Magnetically separable $Ni_{0.6}Fe_{2.4}O_4$ nanoparticles as an effective adsorbent for dye removal: Synthesis and study on the kinetic and thermodynamic behaviors for dye adsorption*. Chemical Engineering Journal, 2014. **258**: p. 218-228.
76. Debrassi, A., Largura, M.C.T., Rodrigues, C.A., *Adsorção do corante vermelho congo por derivados da o-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados*. Química Nova, 2011. **34**: p. 764-770.

77. El-Bindary, A.A., et al., *Adsorption and thermodynamic studies of hazardous azocoumarin dye from an aqueous solution onto low cost rice straw based carbons*. Journal of Molecular Liquids, 2014. **199**: p. 71-78.
78. Mall, I.D., et al., *Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006. **278** (1–3): p. 175-187.
79. Wang, Q., Zhang, J., Wang, A., *Alkali activation of halloysite for adsorption and release of ofloxacin*. Applied Surface Science, 2013. **287**: p. 54-61.
80. Kadi, S., et al., *Preparation, characterisation and application of thermally treated Algerian halloysite*. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **158**: p. 47-54.
81. Deosarkar, M.P., Pawar, S.M., Bhanvase, B.A., *In situ sonochemical synthesis of Fe₃O₄-graphene nanocomposite for lithium rechargeable batteries*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2014. **83**: p. 49-55.
82. Lin, C.C., Ho, J.M., *Structural analysis and catalytic activity of Fe₃O₄ nanoparticles prepared by a facile co-precipitation method in a rotating packed bed*. Ceramics International, 2014. **40** (7, Parte B): p. 10275-10282.
83. Shen, X., et al., *One-step synthesis of water-dispersible cysteine functionalized magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for mercury (II) removal from aqueous solutions*. Applied Surface Science, 2014. **317**: p. 1028-1034.
84. Ursachi, I., et al., *Magnetic properties of magnetite nanoparticles coated with mesoporous silica by sonochemical method*. Materials Research Bulletin, 2011. **46** (12): p. 2468-2473.
85. Joussein, E., et al., *Halloysite clay minerals — a review*. Clay Minerals, 2005. **40** (4): p. 383-426.
86. Salazar-Camacho, C., et al., *Characterization and surface reactivity of natural and synthetic magnetites*. Chemical Geology, 2013. **347**: p. 233-245.
87. Raij, B.v., *Determinação de cargas elétricas em solos*. Bragantia, 1973. **32**: p. 171-183.
88. FERNANDES, F.L.. **Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto**. 2008. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa. Disponível em: http://www.quimica.ufpb.br/posgrad/teses/Tese_Fabiana_Lopes.pdf
89. Suzuki, M., *Adsorption Engineering*. Chemical Engineering Monographs. Vol. 25. 1990, Philadelphia. 295.

90. M.A.El Hajj Hassan, L.M.A.F., M.M. El Jama, *Kinetic study of the discoloration of triphenylmethane dyes in function of ph, salt effect*. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 2011-4. **46**: p. 395-400.
91. Alencar, W.S., et al., *Application of Mangifera indica (mango) seeds as a biosorbent for removal of Victazol Orange 3R dye from aqueous solution and study of the biosorption mechanism*. Chemical Engineering Journal, 2012. **209**: p. 577-588.
92. Cardoso, N.F., et al., *Application of cupuassu shell as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solution*. Journal of Environmental Management, 2011. **92** (4): p. 1237-1247.
93. Hameed, B.H., *Equilibrium and kinetic studies of methyl violet sorption by agricultural waste*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **154** (1–3): p. 204-212.
94. Guimarães Gusmão, K.A., et al., *Application of succinylated sugarcane bagasse as adsorbent to remove methylene blue and gentian violet from aqueous solutions – Kinetic and equilibrium studies*. Dyes and Pigments, 2012. **92** (3): p. 967-974.
95. Hameed, B.H., El-Khaiary, M.I., *Kinetics and equilibrium studies of malachite green adsorption on rice straw-derived char*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **153** (1–2): p. 701-708.
96. Ouyang, J., et al., *High morphological stability and structural transition of halloysite (Hunan, China) in heat treatment*. Applied Clay Science, 2014. **101**: p. 16-22.