



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL

CAMILA BRASIL DA PAZ

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE FERRO E
CARBONO PARA USO NA ADSORÇÃO DO AZO CORANTE ACID RED 66**

FORTALEZA – CE

2019



INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO CEARÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA E GESTÃO AMBIENTAL

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE FERRO E
CARBONO PARA USO NA ADSORÇÃO DO AZO CORANTE ACID RED 66

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Tecnologia e Gestão Ambiental do Instituto Federal do Ceará, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Tecnologia e Gestão Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo.

FORTALEZA – CE

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Instituto Federal do Ceará - IFCE
Sistema de Bibliotecas - SIBI
Ficha catalográfica elaborada pelo SIBI/IFCE, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P348s Paz, Camila Brasil da.
SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE FERRO E CARBONO PARA USO
NA ADSORÇÃO DO AZO CORANTE ACID RED 66 / Camila Brasil da Paz. - 2019.
82 f. : il.

Dissertação (Mestrado) - Instituto Federal do Ceará, Mestrado em Tecnologia e Gestão Ambiental,
Campus Fortaleza, 2019.
Orientação: Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo..

1. Acid Red 66. 2. Nanocompósitos magnéticos. 3. Estudos de adsorção. I. Título.

CDD 628

AGRADECIMENTO

A Deus pelo dom da vida, cuidado e proteção e pela oportunidade de obter mais essa conquista.

A minha família pelo total apoio, em especial aos meus pais Junior e Evia que sempre me acompanharam e me incentivaram desde sempre.

Ao meu namorado Gilcésar por todo amor, carinho, dedicação e paciência nessa fase de muito empenho.

Ao meu orientador professor Dr. Rinaldo Araújo, pela dedicação, pelo apoio dado para a realização desse trabalho e por contribuir para o meu crescimento profissional.

A professora Dra. Alcineia Oliveira pelas inestimáveis contribuições para a composição desta dissertação.

Aos professores Danilo Queiroz, Mayara Oliveira e Michelle Queiroz por todas as sugestões e contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus companheiros de bancada: Emanuel Jesse e Bergde Pio pela ajuda na execução da parte experimental desta pesquisa.

Aos meus colegas do Laboratório de Tecnologia Química (LTQ) do IFCE Campus de Fortaleza: Helenamara Fonseca, Josy Costa, Jéssica Rocha, Patrícia Brasil, Monique Sousa, Emanuel Jessé, Bergde Pio, Jackson Sena, Lara Lopes, Rita Sannara, Marlon Café, Tobias Oliveira, Jenniffer Alves, Lucas Santiago e Lukas Angelim, pelo companheirismo e força.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE) Campus Fortaleza, por me acolher como aluna e me dar esta oportunidade de crescimento acadêmico.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

RESUMO

Azo corantes representam cerca da metade da produção global de corantes têxteis sintéticos e podem trazer sérios prejuízos à saúde humana e ao meio ambiente quando descartados de forma inadequada. Notadamente, nanomateriais magnéticos como a magnetita (Fe_3O_4) apresentam um potencial considerável de aplicação no tratamento de água residuárias. Neste contexto, este trabalho visa avaliar a remoção de azo corante Acid Red 66 em solução aquosa via adsorção sobre nanocompósitos de ferro e carbono (FeC e Fe/FeC). Os materiais magnéticos foram sintetizados via método hidrotérmico a 150 °C usando sacarose comercial como fonte de carbono e caracterizados segundo as técnicas de difração de raios-X (XRD), espectroscopias no infravermelho (FTIR), Raman, Mossbauer e de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (SEM/EDS), análise textural com N_2 a 77 K, distribuição de tamanho de partículas, potencial zeta e magnetização (VSM). No estudo adsorativo (modo batelada) foi utilizado uma dosagem de adsorvente de 2 g.L⁻¹ sob agitação de 150 rpm por 2 h. Os resultados de caracterização indicaram que as espécies de Fe formaram aglomerados estruturados de Fe_3O_4 envoltos por uma camada de carbono no nanocompósito de FeC. A adição de íons Fe^{3+} levou a formação de um revestimento de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ na estrutura do nanocompósito de FeC após tratamento térmico. Os estudos de equilíbrio mostraram maior capacidade adsorativa (15,5 mg.g⁻¹) para o nanocompósito Fe/FeC a 25 °C, o que corresponde a uma eficiência de remoção de 98,4% para uma concentração inicial de corante de 30 mg.L⁻¹. Do ponto de vista cinético o modelo de pseudo segunda ordem melhor se ajustou aos dados experimentais, sugerindo um mecanismo de adsorção tipicamente de quimissorção. Estes resultados podem ser considerados promissores para a aplicação de nanocompósitos magnéticos de ferro e carbono no tratamento ambiental de águas residuárias têxteis.

Palavras-chaves: Acid Red 66, Nanocompósitos magnéticos, Estudos de adsorção.

ABSTRACT

Azo dyes represent about half of the global production of synthetic textile dyes and can cause serious harm to human health and the environment when discharged into wastewater without prior treatment. In progress, magnetic nanomaterials such as magnetite (Fe_3O_4) have considerable potential for application in wastewater treatment. In this context, this work aims to evaluate the removal of Acid Red 66 azo dye in aqueous solution through adsorption on iron and carbon nanocomposites (FeC and Fe/FeC). The magnetic materials were synthesized via hydrothermal method at 150 °C using commercial sucrose as carbon source and characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman, Mossbauer and electronic paramagnetic resonance (EPR) spectroscopies, scanning electron microscopy with X-ray dispersive energy spectroscopy (SEM/EDS), textural analysis with N_2 at 77 K, particle size distribution, zeta potential and magnetization (VSM). In the adsorptive study (batch mode) an adsorbent dosage of 2 g.L⁻¹ was used under agitation of 150 rpm for 2 h. Results indicated that the Fe species formed a structured Fe_3O_4 agglomerated decorated by a carbon layer in the FeC nanocomposite. The addition of Fe^{3+} ions led to the formation of a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ coating on the FeC nanocomposite after heat treatment. Equilibrium studies showed higher adsorptive capacity (15.5 mg.g⁻¹) for Fe/FeC nanocomposite at 25 °C, which corresponds to a removal efficiency of 98.4% of the azo at initial concentration of 30 mg.L⁻¹. In addition, a pseudo second-order model better fitted experimental data suggesting a typically chemisorption mechanism. In general, these results can be considered promising for the application of iron and carbon magnetic nanocomposites in the environmental treatment of textile wastewater.

Keywords: Acid Red 66, Magnetic nanocomposites, Adsorption studies.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Fluxograma da classificação de corantes quanto a sua carga iônica.....	17
Figura 2 –	Isotermas de adsorção de gases em sólidos.....	21
Figura 3 –	Ilustração das etapas do processo de adsorção.....	22
Figura 4 –	Representação da estrutura de espinélio do tipo AB_2O_4 da magnetita.....	26
Figura 5 –	Estrutura química do azo corante Acid Red 66 (AR 66).....	30
Figura 6 –	Esquema geral de síntese do nanocompósito de ferro e carbono (FeC).....	31
Figura 7 –	Espectro por EDS para os sólidos a) Fe, b) FeC e c) Fe/FeC.....	39
Figura 8 –	Difratograma de raios-X para os materiais Fe, FeC e Fe/FeC.....	40
Figura 9 –	Espectros Raman para os materiais Fe, FeC e Fe/FeC.....	42
Figura 10 –	Espectro no FTIR para os materiais Fe, FeC e Fe/FeC.....	44
Figura 11 –	Imagens por SEM para os materiais Fe (a), FeC (b) e Fe/FeC (c).....	45
Figura 12 –	Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K e curvas de distribuição de poros para os materiais Fe (a), FeC (b) e Fe/FeC (c).....	47
Figura 13 –	Distribuição do tamanho de partículas para os os materiais Fe (a), FeC (b) e Fe/FeC (c).....	49
Figura 14 –	Espectros Mössbauer a temperatura ambiente para os materiais Fe (a), FeC (b) e Fe/FeC (c). As letras S e D representam o sexteto e os dubleto das curvas.....	50
Figura 15 –	Espectro de EPR para as amostras magnéticas de Fe, FeC e Fe/FeC.....	53
Figura 16 –	Curvas de saturação magnética para os materiais Fe, FeC e Fe/FeC	54
Figura 17 –	Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para o AR 66 a diferentes temperaturas sobre os materiais: Fe (a), FeC (b) e Fe/FeC (c)....	56
Figura 18 –	Plot de van't Hoff para a adsorção do Acid Red 66 sobre os materiais Fe, FeC e Fe/FeC.....	60
Figura 19 –	Cinética da adsorção a 25 °C para o Acid Red 66 sobre os materiais: Fe, FeC e Fe/FeC. (a) modelagem não linear e (b) interpretação linear para o modelo de difusão intrapartícula. Concentração inicial = 30 mg.L ⁻¹ , dosagem do adsorvente = 2 g.L ⁻¹ e pH = 6,8.....	61

Figura 20 – Espectro no UV-Vis (a) da solução de AR 66 durante o processo adsorativo sobre o material Fe/FeC e (b) imagem da separação do adsorvente a partir da solução do azo corante.....	65
--	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Classificação dos corantes quanto aos grupos cromóforos.....	18
Tabela 2 –	Composição química dos sólidos sintetizados.....	40
Tabela 3 –	Propriedades texturais para os materiais Fe (a), FeC (b) e Fe/FeC (c).....	47
Tabela 4 –	Medidas de potencial zeta e tamanho de partículas para os materiais Fe (a), FeC (b) e Fe/FeC (c).....	48
Tabela 5 –	Parâmetros Mössbauer obtidos a partir de refinamentos dos espectros à temperatura ambiente. Parâmetro de divisão elétrica quadrupolar (Δ), desvio isomérico (δ), campo magnético hiperfino (B_{HF}) e área espectral relativa (R.A.) das amostras sintetizadas.....	51
Tabela 6 –	Parâmetros de equilíbrio para a adsorção em meio aquoso do azo corante AR 66 sobre os materiais Fe, FeC e Fe/FeC.....	57
Tabela 7 –	Parâmetros termodinâmicos de adsorção do corante Acid Red 66 sobre os materiais Fe, FeC e Fe/FeC a diferentes temperaturas.....	60
Tabela 8 –	Parâmetros cinéticos a 25 °C para a adsorção do Acid Red 66 sobre os materiais: Fe, FeC e Fe/FeC.....	63

ABREVIATURAS E SIGLAS

AB 75	Acid Brown 75
AR 66	Acid Red 66
BET	Brunauer, Emmett e Teller
BHF	Campo Magnético Hiperfino
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
BY 28	Basic Yellow 28
CNT	Nanotubos de Carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EDS	Espectroscopia por Energia Dispersiva
EPR	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica
FeNP	Nanopartícula de ferro
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
HAADF	Campo Escuro Anular de Alto Ângulo
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
JCPDS	Comitê Conjunto de Padrões de Difração de Pó
M41S	Família de Peneiras Moleculares Mesoporosa
MB	Methylene Blue
MCM	Materiais Cristalinos da Mobil
MG	Malachite Green
MO	Methyl Orange
MS	Magnetização de Saturação
MWCNT	Nanotubos de Carbono de Parede Múltipla
NPM	Nanopartículas Magnéticas
R.A.	Área Relativa
SAED	Padrão de Difração de Elétrons da Área Seleccionada
SBA	Santa Barbara Amorphous Material
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
SWCNT	Nanotubos de Carbono de Parede Única
VSM	Magnetômetro de Amostra Vibrante
XRD	Difração de Raios-X
$q_{máx}$	Capacidade máxima de adsorção

q_e	Capacidade de adsorção no equilíbrio
C_e	Concentração do adsorvato na fase fluida
V	Volume da solução de corante
M	Massa de adsorvente
ΔC	Diferença entre as concentrações inicial e final
K_L	Constante de Langmuir
K_F	Constante de Freundlich
n_F	Expoente de heterogeneidade de Freundlich
N	Número de dados (pontos de equilíbrio)
SD	Desvio-Padrão
Δ	Desvio Isomérico
Δ	Divisão Elétrica Quadrupolar
ΔH	Entalpia
ΔS	Entropia
ΔG	Energia livre de Gibbs
K_{ad}	Coeficiente de adsorção
C_s	Concentração de equilíbrio do adsorvato no sólido
C_w	Concentração de equilíbrio do adsorvato na solução
R	Constante universal dos gases ideais
T	Temperatura absoluta
q_t	Quantidade de corante adsorvida no tempo t
T	Tempo
k_1	Constante de velocidade de pseudo primeira ordem
k_2	Constante de velocidade de pseudo segunda ordem
k_{int}	Coeficiente de difusão intrapartícula
H_4	Loop de histerese para a isoterma do tipo IV
S	Sexteto
D	Dubleto
H_c	Campo coercitivo
R^2	Coeficiente de correlação
ζ	Potencial zeta

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 OBJETIVOS.....	15
2.1 Geral.....	15
2.2 Específicos.....	15
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 Os corantes e o Meio Ambiente.....	16
3.2 O processo de Adsorção.....	18
3.2.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção.....	19
3.2.2 Equilíbrio de adsorção.....	21
3.2.3 Cinética de adsorção.....	22
3.2.4 Adsorventes de interesse.....	22
3.2.4.1 Carvão ativado e outros materiais a base de carbono.....	22
3.2.4.2 Zeólitas.....	23
3.2.4.3 Materiais mesoporosos.....	24
3.2.4.1 Óxidos de ferro.....	25
3.3 Estado da Arte da Adsorção de Moléculas Corantes	27
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	30
4.1 Reagentes.....	30
4.2 Síntese dos Nanocompósitos	30
4.3 Caracterização dos Materiais.....	31
4.3.1 Difração de raios-X (XRD).....	32
4.3.2 Espectroscopia Raman.....	32
4.3.3 Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	32
4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (SEM/EDS).....	33
4.3.5 Propriedades texturais.....	33
4.3.6 Potencial zeta e tamanho de partículas.....	33
4.3.7 Espectroscopia Mössbauer.....	33
4.3.8 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).....	34
4.3.9 Magnetização (VSM).....	34
4.4 Estudos de Adsorção.....	34

4.4.1 Equilíbrio de adsorção.....	34
4.4.4.1 Modelagem do equilíbrio.....	35
4.4.2 Estudo termodinâmico.....	36
4.4.3 Cinética de adsorção.....	37
4.4.3.1 Modelagem cinética.....	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1 Caracterização dos Adsorventes.....	39
5.1.1 Composição química e características morfológicas e cristalográficas.....	39
5.1.1.1 EDS.....	39
5.1.1.2 XRD.....	40
5.1.1.3 Espectroscopia Raman.....	42
5.1.1.4 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	44
5.1.1.5 Microscopia SEM.....	45
5.1.2 Propriedades superficiais e magnéticas.....	46
5.1.2.1 Propriedades texturais.....	46
5.1.2.2 Potencial zeta e tamanho de partículas.....	48
5.1.2.3 Espectroscopia Mössbauer.....	49
5.1.2.4 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR).....	52
5.1.2.5 Magnetização.....	54
5.2 Estudos de Adsorção.....	56
5.2.1 Equilíbrio de adsorção.....	56
5.2.2 Estudo termodinâmico.....	59
5.2.3 Cinética de adsorção.....	61
6 CONCLUSÕES.....	66
REFERÊNCIAS.....	67
ANEXOS.....	78

1 INTRODUÇÃO

A contaminação de águas naturais caracteriza-se com um dos grandes problemas do setor industrial. Particularmente, a indústria têxtil é de grande importância para a economia brasileira sendo responsável por uma elevada produção de efluentes aquosos que contêm substâncias danosas ao homem e ao meio ambiente. Os corantes têxteis constituem fontes importantes de poluição da água e seus produtos de degradação podem ser extremamente tóxicos (SAHA *et al.*, 2011; DO; BYUN; KIM, 2017; UDDIN; BAIG, 2019).

Os corantes apresentam um alto potencial carcinogênico, além de prejudicarem a atividade fotossintética aquática através do bloqueio da luz solar. Cerca de metade da produção global de corantes têxteis sintéticos são do tipo azo. As composições corantes são, em geral, tóxicas, possuem alta solubilidade em água e apresentam elevada estabilidade a luz, ao calor e a agentes oxidantes (QU *et al.*, 2008; LALNUNHLIMI; KRISHNASWAMY, 2016).

Os processos industriais têxteis utilizam grandes volumes de água (50 a 100 L de efluente por kg de tecido produzido) sendo um dos principais contribuintes para a contaminação dos corpos d'água naturais (ARSLAN-ALATON; GURSOY; SCHMIDT, 2008; NÚÑEZ *et al.*, 2019).

A indústria têxtil é de grande importância para a economia global em termos de comércio, emprego, investimento e receita (FILHO *et al.*, 2019). A indústria têxtil no Brasil tem grande valor socioeconômico, sendo o segundo maior setor empregador da indústria de transformação, com produção média têxtil de aproximadamente 1,6 milhões de toneladas em 2016. O estado do Ceará é responsável por 7,0 % da produção nacional e o país é o 5º maior produtor mundial de têxteis (ABIT, 2016).

No contexto atual torna-se necessário o desenvolvimento de estudos para o tratamento de efluentes industriais coloridos. Em virtude das conseqüentes implicações danosas ao meio ambiente, tecnologias como a adsorção e a oxidação avançada têm sido aplicadas no tratamento de águas residuárias têxteis (ZHOU; SU; SHIH, 2017; KECIĆ *et al.*, 2018).

Do ponto de vista da legislação ambiental brasileira, os tratamentos de efluentes industriais devem atender às disposições da Resolução CONAMA N° 430 de 13 de maio de 2011, que trata sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. O Art. 3º afirma que o lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados nos corpos receptores após o devido tratamento desde que obedeçam às condições, padrões e exigências apresentados nesta resolução e em outras normas aplicáveis.

Uma diversidade de tecnologias tem sido aplicada para remoção de moléculas orgânicas poluentes em soluções aquosas, tais como floculação, coagulação, processos de oxidação avançados, tratamento biológico, entre outras. Contudo, a adsorção possui vantagens em relação aos outros métodos utilizados, por sua simplicidade e baixo investimento em termos de custo inicial. Além de economicamente viável, a adsorção apresenta alto grau de eficiência e se baseia em um processo simples (ELKADY; IBRAHIM; EL-LATIF, 2011; KATHERESAN; KANSEDO; LAU, 2018; HODGES; CATES; KIM, 2018).

A adsorção é um dos processos mais eficientes de tratamento de águas residuárias, sendo empregada nas indústrias a fim de reduzir nos efluentes gerados os níveis de compostos tóxicos ao meio ambiente (MOREIRA, 2008; MIYAN *et al.*, 2017).

A adsorção física em interface sólido-líquido é conhecida por ser um importante método para diminuir a concentração de corantes solúveis em efluentes e também para controlar a demanda bioquímica de oxigênio (FENGLIAN *et al.*, 2007).

O desenvolvimento de novos adsorventes alternativos ao carvão ativado vem atraindo a atenção de pesquisadores, uma vez que esses materiais apresentam aplicabilidade em diversas áreas da ciência. Nanopartículas magnéticas (NPMs) de magnetita (Fe_3O_4), por exemplo, apresentam um potencial considerável para diferentes aplicações como tratamento de água residuárias, imobilização enzimática, dentre outras, devido ao comportamento supermagnético e baixa toxicidade apresentada (LIM *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2017).

O Fe_3O_4 por ser um material magnético apresenta separação mais fácil do meio pela aplicação de um campo magnético externo. Esse fator é diferencial se comparado com outros materiais utilizados para tratamento de efluentes onde é necessário um processo de separação mais complexo.

Neste contexto, a realização deste trabalho visa contribuir para o conhecimento sobre o uso da adsorção com materiais magnéticos para tratamento de efluentes coloridos, o que é uma perspectiva tecnológica interessante para os setores industriais que fazem uso de corantes e pigmentos solúveis em seus processos.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar a remoção de azo corante Acid Red 66 em solução aquosa usando nanocompósitos de ferro e carbono como adsorventes.

2.2 Específicos

- Sintetizar e caracterizar nanocompósitos magnéticos de ferro e carbono visando aplicações adsorptivas em meio aquoso.
- Avaliar o equilíbrio e a termodinâmica de adsorção batelada em meio aquoso do azo corante Acid Red 66.
- Avaliar a cinética de adsorção batelada à temperatura ambiente (25 °C) em meio aquoso do azo corante Acid Red 66.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção estão apresentados os fundamentos relativos aos corantes, ao processo de adsorção e as partículas magnéticas usadas nos estudos experimentais desta dissertação.

3.1 Os corantes e o Meio Ambiente

Corantes provenientes de processos industriais, como fabricação de papel, indústria têxtil, galvanoplastia, fábrica de celulose, produção de alimentos e cosméticos são as principais fontes de poluição da água (SIVASHANKAR *et al.*, 2015). As complexas estruturas aromáticas e as propriedades xenobióticas dos corantes os tornam difíceis de serem degradados.

Corantes sintéticos pertencentes a diferentes famílias (azo, nitro, sulfurados, dentre outros) têm sido amplamente utilizados nas indústrias têxteis, de couro, processamento de alimentos, borracha e impressão (CARVALHO; CARVALHO, 2017). Estas substâncias são tóxicas mesmo em concentrações muito baixas podem trazer risco a saúde humana e aos ecossistemas. Os corantes, por sua toxicidade, precisam ser removidos das águas residuárias antes de serem lançados no meio ambiente (WANG *et al.*, 2017).

A cor é geralmente a primeira característica a ser reconhecida em águas residuárias. Uma pequena quantidade de corante na água é altamente visível e afeta a transparência e solubilidade nos corpos hídricos (SUKUMAR; SIVASAMY; SWAMINATHAN, 2009).

As indústrias têxteis mostraram um significativo aumento no uso de corantes orgânicos sintéticos complexos gerando efluentes coloridos devido ao fato das fibras não absorverem completamente os corantes, trazendo sérias consequências ao meio ambiente. Alguns corantes podem gerar subprodutos perigosos por oxidação, hidrólise ou outras reações.

Os corantes azos são atualmente o principal grupo de corantes sintéticos no mundo, já que são os mais produzidos e diversificados, sendo caracterizados pela ligação dupla $-N=N-$, a qual juntamente com outros cromóforos, é a responsável pela cor.

O sucesso da aplicação dessas substâncias tem sido atribuído à sua estrutura molecular contribuindo para a durabilidade e versatilidade da molécula, possibilitando uma pigmentação duradoura e estável, resistência ao oxigênio e variações de temperatura e pH, além de assegurar uma distribuição eletrônica que garante a absorção da luz no espectro visível, fator chave para a manipulação dos corantes (BAFANA; DEVI; CHAKRABARTI, 2011; SINGH; SINGH; SINGH, 2015).

A toxicidade dos corantes azos não é determinada somente pelo próprio composto, mas também pelos produtos de sua degradação, como por exemplo as aminas aromáticas. Essas moléculas são oriundas da redução do grupamento azo mediante a ação de azo-redutases (BAFANA; DEVI; CHAKRABARTI, 2011).

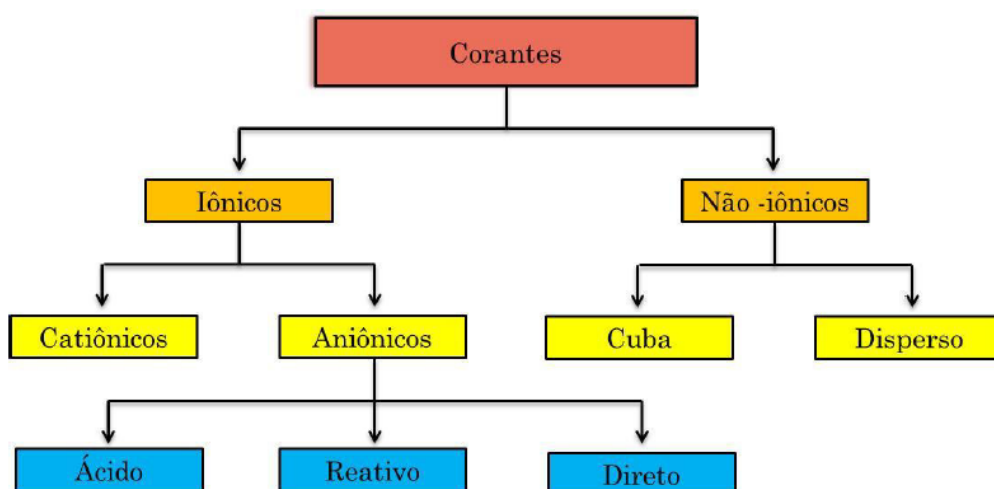
Os corantes ácidos são compostos aniônicos solúveis em água e usados preferencialmente na tintura de seda, lã, nylon e couro. A fixação é atribuída, em grande parte, à formação de ligações iônicas entre grupos aniônicos no corante e grupos catiônicos da fibra.

Os corantes básicos, por serem catiônicos, se ligam às fibras a serem tingidas por interação eletrostática com sítios aniônicos. Estes corantes usualmente contêm grupos cromóforos carregados positivamente e são preferencialmente aplicados na tintura de lã, seda, algodão e papel. Geralmente esses corantes são sintetizados para uso na indústria têxtil e alimentícia (OLIVEIRA *et al.*, 2014; BOUATAY *et al.*, 2016).

Amaranto e Congo Red são alguns corantes azo amplamente utilizados em indústrias têxteis, de papel, madeira e de couro. A presença de corantes em corpos hídricos é considerada perigosa, pois os mesmos em baixas concentrações provocam câncer, anafilaxia e problemas respiratórios. Sendo recalcitrantes os azos corantes são difíceis de serem removidos por tratamentos químicos e biológicos (ZHANG; WANG; YANG, 2012; CHUNG, 2016).

A Figura 1 e a Tabela 1 trazem a classificação dos corantes quanto a carga e quanto aos grupos cromóforos, respectivamente.

Figura 1 – Fluxograma da classificação de corantes quanto a sua carga iônica.



Fonte: Adaptado de Freire (2016).

Tabela 1 – Classificação dos corantes quanto aos grupos cromóforos.

Classe	Cromóforo	Exemplo
Azo	$-\text{N}=\text{N}-$	
Antraquinônico		
Índigo		
Nitroso	$-\text{N}=\text{O}$	
Nitro		
Triarilmetânico		

Fonte: Adaptado de Freire (2016).

3.2 O processo de Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico na qual o componente em uma fase gasosa ou líquida é transferido para a superfície de uma fase sólida. Os componentes que se unem à superfície são chamados adsorvatos e a fase sólida que contém o adsorvato é chamado de adsorvente.

A remoção das substâncias a partir da superfície é chamada dessorção (SALLEH *et al.*, 2011). Como o adsorvato concentra-se na superfície disponível para interação do adsorvente, quanto maior for a superfície, maior será a eficiência da adsorção. Por esse motivo, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (RUTHVEN, 1984).

O processo de adsorção ocorre quando há mudança na concentração de uma substância na interface de um sistema relativamente às suas fases vizinhas. Em função das fases que estejam em contato, os sistemas podem ser dos tipos sólido-líquido, sólido-gás, líquido-gás, líquido-líquido (DABROWSKI, 2001). Os dois primeiros são os mais empregados em escala industrial.

A adsorção é uma operação de transferência de massa na qual se avalia a habilidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que os componentes adsorvidos se concentram sobre a superfície externa, quanto maior for esta superfície por unidade de massa sólida, tanto mais favorável será a adsorção. Em virtude disso, há uma preferência pelos adsorventes sólidos com partículas porosas (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Os processos de adsorção foram primeiramente observados em sólidos porosos que captavam seletivamente grandes quantidades de gás em seus vazios. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 1985) pode-se classificar os materiais porosos de acordo com o tamanho em três grupos: microporos (até 2 nm), mesoporos (de 2 a 50 nm) e macroporos (acima de 50 nm).

3.2.1 Fatores que influenciam o processo de adsorção

Uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física e química resultam em fenômenos de adsorção onde alguns fatores passam a influenciar o processo de adsorção, a saber: área superficial, propriedades do adsorvente e do adsorvato, temperatura do sistema, natureza do solvente e pH do meio.

Para as características dos adsorventes relacionam-se a área superficial, o tamanho do poro, a densidade, os grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Uma vez que, a natureza do adsorvato depende da polaridade, do tamanho da molécula, da solubilidade e da acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem a temperatura, o pH e a natureza do solvente (KARIMI; YARAKI; KARRI, 2019).

A área superficial específica elevada favorece a adsorção dos adsorvatos. A resistência à difusão é menor para partículas menores e grande parte da superfície interna da partícula, em geral, não está disponibilizada para adsorção (SEKAR; SAKTHI; RENGARAJ, 2004; LI; MU; YANG, 2019).

Para a natureza do adsorvato, o tamanho da espécie é de suma importância quando a taxa de adsorção é dependente do transporte intraparticular. Outra característica de forte influência é a polaridade, uma vez que uma espécie polar terá mais afinidade para o solvente ou para o adsorvente, conforme o meio. Os grupos polares (hidroxilas, carboxílicos, aminas etc), por exemplo, têm uma afinidade elevada por metais (NGAH; HANAFIAH, 2008).

A temperatura é um fator importante, pois afeta, principalmente, a velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento na energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato, e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato.

O aumento na temperatura pode afetar ainda a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. Desta forma, a alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção (JIMENEZ; BOSCO; CARVALHO, 2004; DOGAN; ALKAN; DEMIRBAS, 2006; KARIMI; YARAKI; KARRI, 2019).

O pH é outro parâmetro fundamental no processo de adsorção em solução, pois determina a carga da superfície do adsorvente e governa as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato. Vale ressaltar que a distribuição da espécie é dependente do pH e que a variação do mesmo pode favorecer a formação de uma espécie em relação a(s) outra(s) (BAUTISTA-TOLEDO *et al.*, 2005; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

De acordo com Do (1998), três mecanismos distintos norteiam o processo de separação por adsorção: o mecanismo estérico, o mecanismo de equilíbrio e o mecanismo cinético.

No mecanismo estérico, os poros do material adsorvente possuem dimensões características, as quais permitem que determinadas moléculas possam entrar, excluindo as demais.

No mecanismo de equilíbrio têm-se as habilidades dos diferentes sólidos para acomodar diferentes espécies de adsorvatos, que são adsorvidos, preferencialmente, a outros compostos.

O mecanismo cinético, por sua vez, está relacionado às diferentes difusividades das diversas espécies nos poros adsorventes.

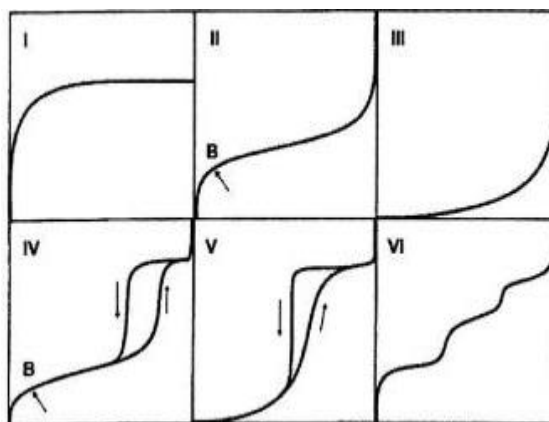
3.2.2 Equilíbrio de adsorção

O equilíbrio é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre projeto e análise de um processo de separação por adsorção. Segundo Toor e Jin (2012) pode-se definir uma isoterma de adsorção como a curva que relaciona a quantidade adsorvida com a massa inicial de adsorvente a partir da concentração restante na fase fluida após o equilíbrio de adsorção.

A isoterma de adsorção é a relação de equilíbrio entre a concentração na fase fluida e a concentração nas partículas adsorventes a uma dada temperatura. Para líquidos, a concentração é expressa em unidades de massa. A concentração do adsorvido no sólido é dada como massa adsorvida por unidade de massa do adsorvente.

Brunauer (1940) propôs a classificação para os cinco primeiros tipos de isoterma de adsorção gás-líquido, o que foi posteriormente modificado por Gregg e Sing (1982). A IUPAC (1985) adota sistema de organização descrito na Figura 2

Figura 2 – Isotermas de adsorção de gases em sólidos.



Fonte: Adaptado de Gregg e Sing (1982).

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com microporosidade podendo ser limitada a poucas camadas moleculares. As isotermas do tipo II e IV são os tipos mais encontrados em medidas de adsorção típicas de sólidos não porosos e sólidos mesoporosos, respectivamente. As isotermas do tipo III e V estão relacionadas a interações muito fracas sendo características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção de gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme, o que representa um caso muito raro entre os materiais mais comuns.

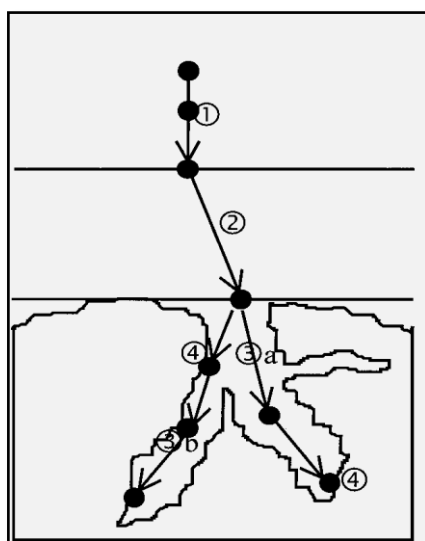
3.2.3 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção prevê a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorvato, do adsorvente e do próprio sistema experimental (leito fixo, batelada, etc). Em estudos cinéticos mais simples são avaliados parâmetros como: pH, concentração do adsorvato, temperatura, tipo de adsorvato, tamanho dos poros do adsorvente e a natureza da etapa limitante de velocidade de adsorção (QIU *et al.*, 2009).

A Figura 3 apresenta o esquema para as etapas cinéticas comuns em processos de adsorção: 1- Fase de difusão/convecção, 2- Transferência de massa externa, 3a- Difusão no poro e 3b- Difusão na superfície e 4- Adsorção.

O sentido inverso destas quatro etapas caracteriza o fenômeno de dessorção (LAZARIDIS; ASOUHIDOU, 2003).

Figura 3 – Ilustração das etapas do processo de adsorção.



Fonte: Adaptado de Baup (2000).

3.2.4 Adsorventes de interesse

3.2.4.1 Carvão ativado e outros materiais a base de carbono

O carvão ativado é um adsorvente que ganhou destaque em estudos de adsorção devido à sua grande área superficial, estrutura de poros controlável, estabilidade térmica e baixa reatividade ácido/base. Estas propriedades lhe conferem versatilidade para a remoção de um

amplo tipo de poluentes orgânicos e inorgânicos dissolvidos em meios aquoso e gasoso. Apesar de ser o material mais utilizado comercialmente em processos de adsorção, desvantagens nas indústrias estão relacionadas ao seu alto custo e as dificuldades de regeneração.

Por outro lado, há uma busca crescente para avaliar a viabilidade e adequação de materiais naturais, renováveis e de baixo custo (quitosana, lignito, quitina, etc) como adsorventes alternativos no controle da poluição da água, processos de remediação e descontaminação (FOO; HAMEED, 2010; SHARMA *et al.*, 2018).

Recentemente, a descoberta de estruturas de nanotubos de carbono (CNT) iniciou um campo de novas aplicações de adsorção seletiva para os materiais carbonáceos (MACHADO *et al.*, 2016; FERREIRA *et al.*, 2017). CNTs são primariamente classificados como nanotubos de carbono de parede única (SWCNT) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT), nos quais dois ou mais CNTs são dispostos concêntricamente. MWCNTs consistem em vários nanotubos que foram formados dentro de um outro, e são significativamente maiores que os SWCNTs, com diâmetros geralmente entre 10 e 100 nm (TASIS *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2019).

Nanomateriais funcionais de carbono com dimensões em nanoescala exibem diferentes propriedades físicas e químicas, incluindo estabilidade química, boa condutividade térmica, boas propriedades mecânicas, super eletrocondutividade e propriedades ópticas aprimoradas e, portanto, têm atraído grande atenção desde que foram relatados pela primeira vez.

Devido à estas propriedades únicas, os nanomateriais de carbono funcional exibem potencial extraordinário para aplicações na preparação de materiais, ciência ambiental, armazenamento de energia, biologia e medicina (KROLOW *et al.*, 2013).

3.2.4.2 Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos de estrutura cristalina, também conhecidas por peneiras moleculares, que possuem uma porosidade regular de dimensões quando comparadas às moléculas orgânicas, sendo a abertura de seus poros compreendida entre 3 e 10 Å.

As zeólitas naturais por possuírem menor pureza são usadas principalmente no tratamento de efluentes, devido à grande capacidade de troca catiônica e por possuírem uma estrutura microporosa de rede tridimensional com poros interconectados (BRAGA; MORGON; 2007; LTAIEF *et al.*, 2015).

A estrutura da zeólita é muito estável e as ligações de íons e moléculas nos poros são fracas podendo ser removidas sem destruir a estrutura. Os poros internos e superficiais carregados negativamente, sua composição química e o volume e diâmetro de poros são propriedades vantajosas que geram diversas aplicações em processos de troca iônica, catálise, adsorção (YOLDI *et al.*, 2019).

As zeólitas representam a principal classe dos materiais microporosos. O sistema poroso das zeólitas impõe limitações para aplicação destas em processos que envolvem moléculas volumosas (GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2013), sendo essa a principal desvantagem de suas aplicações.

3.2.4.3 Materiais mesoporosos

Os materiais mesoporosos apresentam uma grande variedade de aplicações nas mais diversas áreas científicas apresentando uma elevada área superficial, um grande poder de adsorção, boa estabilidade química e térmica, decorrente da presença de sílica na composição.

A família de materiais mesoporosos M41S é composta pelos materiais MCM-41 (arranjo hexagonal de poros), MCM-48 (arranjo cúbico) e MCM-50 (arranjo lamelar).

Entre estes, o membro com maior destaque é o MCM-41, que apresenta um arranjo de mesoporos hexagonal, uniforme e unidimensional, podendo ser moldado de 2 a 10 nm (20 a 100 Å) (KRESGE *et al.*, 2004). Sólidos MCM-41 possuem elevada área superficial específica e exibem a capacidade de geração de acidez. As paredes são amorfas, o que traz limitações quanto à estabilidade térmica e hidrotérmica (MASCARENHAS; OLIVEIRA; PASTORE, 2001).

Outro grupo de sílicas mesoporosas importante envolve a família SBA. Os materiais SBA-15 possuem poros hexagonais em arranjo 2D com longos canais 1D e os materiais SBA-16 apresenta arranjo cúbico 3D de mesoporos (GALLO *et al.*, 2011).

Os materiais mesoporosos tipo SBA-15 apresentaram tamanho de poros entre 3 e 30 nm e arranjo hexagonal de canais devido à utilização durante a síntese de copolímeros tribloco anfifílicos como direcionador estrutural (ZHAO *et al.*, 1998).

3.2.4.4 Óxidos de ferro

Os óxidos de ferro representam uma família de materiais com notável diversidade de propriedades e uma química muito interessante devido às suas propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas. Dentre os diversos campos em que os óxidos de ferro são aplicados destacam-se os processos envolvendo a adsorção e a catálise, que têm atraído grande interesse, devido, principalmente, às suas propriedades redox e texturais (OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013; RAD; KHATAEE; POURAN, 2018; AJMAL *et al.*, 2018).

As nanopartículas magnéticas (NPM), em especial a magnetita, têm mostrado desempenho promissor na remoção de poluentes e na mitigação tóxica. Esses óxidos de ferro não só apresentam uma alta capacidade de remoção, mas também uma cinética rápida e alta reatividade para remoção de contaminantes, devido a seu pequeno tamanho de partícula e elevada razão área superficial/volume (TANG; LO, 2013).

Além disso, NPMs apresentam um comportamento magnético que pode ser explorado de modo a facilitar a remoção do material do meio reacional pela aplicação de um campo magnético externo.

Dentre as diversas formas de óxidos de ferro, as principais estruturas abordadas em estudos de adsorção são: a magnetita, a maghemita, a hematita e a goetita (QIAO *et al.*, 2019; REN *et al.*, 2018; HAO *et al.*, 2019; ZHAO; LIU; QIN, 2017).

Nanopartículas magnéticas de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e magnetita (Fe_3O_4) apresentam estruturas semelhantes do tipo espinélio inverso. A diferença está no fato da magnetita possuir íons Fe^{2+} ocupando 8 sítios tetraédricos e íons Fe^{3+} ocupando 16 sítios octaédricos numa célula unitária, enquanto na maghemita, ambos os sítios são ocupados por átomos de Fe^{3+} (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; SILVA; PINEDA; BERGAMASCO, 2015).

A hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) apresenta uma estrutura romboédrica e revela uma fraca magnetização espontânea. Pode ser formada através da inversão da maghemita ou mesmo do produto de alteração, através da desidratação, de minerais hidratados, tais como a goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$). Apesar de ter uma remanência fraca, a hematita é um mineral que apresenta coercividade elevada.

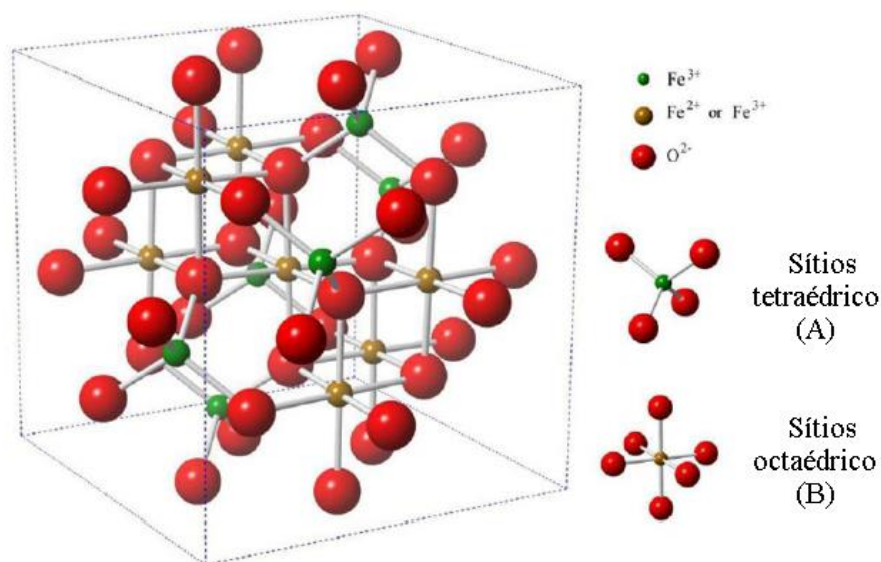
A goetita é um óxido de ferro hidratado com propriedades magnéticas. Apresenta estrutura ortorrômbica e se caracteriza como antiferromagnética. A goetita sofre desidratação formando hematita quando aquecida a temperaturas entre 250 °C e 400 °C.

A magnetita (Fe_3O_4) possui características magnéticas que podem ser modificadas dependendo do método de síntese utilizado, o que pode conferir energia térmica suficiente para alterar a distribuição dos cátions na estrutura cristalina e contribuir para a formação de nanopartículas.

É um composto com estrutura cristalina favorável a utilização como material adsorvedor, pois em solução aquosa possui espaços entre as camadas hidratadas e planos com cargas superficiais que tendem a atrair e fixar certos elementos carregados tanto positivamente como negativamente. Apresenta estrutura magnética, tendo momentos magnético não nulos, o que lhe confere caráter ferromagnético.

A estrutura cristalina é do tipo espinélio (Figura 4), fortemente magnético, com íons O^{2-} de empacotamento cúbico. Os íons maiores Fe^{2+} estão nos interstícios octaédricos. Já os íons Fe^{3+} estão distribuídos igualmente em sítios octaédricos e posições tetraédricas. Como os íons Fe^{3+} são divididos igualmente entre as posições tetraédricas e octaédricas não existe momento magnético resultante da presença destes íons. Por outro lado, os íons Fe^{2+} que residem nos interstícios octaédricos são os responsáveis pela magnetização de saturação ou, ainda, pelo comportamento magnético do material.

Figura 4 – Representação da estrutura de espinélio do tipo AB_2O_4 da magnetita.



Fonte: Adaptado de Galvão *et al.* (2016).

No caso do espinélio 2-3 da magnetita, os cátions de Fe^{2+} ocupam os sítios B, e esse espinélio pode ser considerado como inverso: $(\text{Fe}^{+3})_A(\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+3})_B\text{O}_4$. Neste caso o Fe^{+3} cede metade dos sítios octaédricos para a espécie Fe^{+2} .

Com base na estrutura apresentada e considerando a sua natureza magnética a magnetita destaca-se como um material com grande aplicação em processos de tratamento de efluentes contaminados (SCOTT *et al.*, 2005; RAJABI; MAHANPOOR; MORADI, 2019).

De acordo com Costa *et al.* (2006), a magnetita apresenta também elevado potencial para uso em reações do tipo Fenton, pois o espinélio contém íons Fe^{2+} , que tem importante papel como doador de elétrons para iniciar este processo oxidativo. Além disso, os sítios octaédricos na estrutura da magnetita podem acomodar os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} e, por isso, o Fe^{2+} pode ser facilmente oxidado de forma reversiva.

Apesar de ser útil em diferentes áreas, a magnetita apresenta limitações devido a fácil oxidação quando exposta ao ar, isso ocorre por conta da presença dos íons ferrosos em sua estrutura. Além disso, as ferritas de espinélio têm uma tendência natural para se aglomerarem naturalmente, fenômeno causado pela interação de dipolos nos cristais (TAN *et al.*, 2015).

A fim de amenizar os efeitos oxidativos, pode-se realizar o recobrimento da superfície da Fe_3O_4 com espécies químicas funcionalizantes a fim de melhorar a estabilidade e favorecer a obtenção de dispersões coloidais estáveis e aumentar a biocompatibilidade (ZHANG *et al.*, 2013; TAN *et al.*, 2015; QIAO *et al.*, 2019).

3.3 Estado da Arte da Adsorção de Moléculas Corantes

Liu *et al.* (2007) avaliaram o uso membranas comerciais de troca aniônica SB6407 (base forte) e DE81 (básica fraca) na remoção de corantes reativos aniônicos tipo Cibacron Blue 3GA (três grupos sulfonatos) e Cibacron Red 3BA (quatro grupos sulfontos). As capacidades máximas de adsorção de Langmuir ($q_{\text{máx}}$) para o corante Cibacron Blue 3GA foram de $31,5 \text{ mg.cm}^{-3}$ e $25,5 \text{ mg.cm}^{-3}$, respectivamente para os materiais SB6407 e DE81. Para o corante Cibacron Red 3BA os valores foram de $24,5 \text{ mg.cm}^{-3}$ e $18,5 \text{ mg.cm}^{-3}$.

Hernández-Hernández, Solache-Ríos e Díaz-Nava (2013) realizaram estudo adsorativo para o corante aniônico Acid Blue 9 em argila natural modificada com cloreto de ferro. O modelo de Langmuir apresentou melhor ajuste as isotermas de equilíbrio, indicando uma superfície homogênea para o adsorvente. O valor de $q_{\text{máx}}$ foi de $14,22 \text{ m.g}^{-1}$ a 30°C usando uma dosagem de 10 g.L^{-1} de argila no tempo de 24 h.

Banerjee *et al.* (2014) utilizaram cinzas da combustão do carvão de usinas termelétricas, para a remoção do corante catiônico Methylene Blue. O estudo de adsorção foi realizado a $\text{pH} = 9,0$ durante 100 min para uma dosagem de adsorvente 20 g.L^{-1} . A remoção do corante em cinzas ativadas seguiu o modelo cinético de pseudo segunda ordem.

O modelo de Langmuir apresentou $q_{m\acute{a}x}$ de 14,28 mg.g⁻¹. Os parâmetros termodinâmicos indicaram uma adsorção viável, espontânea e exotérmica.

Sivashankar *et al.* (2015) utilizaram biocompostos magnéticos (MBC) para tratar azo corantes aniônicos do tipo Metanil Yellow. O equilíbrio foi melhor descrito pelo modelo de Langmuir e a capacidade adsortiva máxima ($q_{m\acute{a}x}$) encontrada foi de 64,77 mg.g⁻¹ à temperatura ambiente para o adsorvente areia-MBCs.

A adsorção do corante aniônico Acid Blue 29 foi estudada em cinza do bagaço de azeitona ativada com K₂CO₃ mesoporoso por Marrakchi, Bouaziz e Hameed (2017). Para a cinética e de equilíbrio de adsorção os dados experimentais seguiram os modelo de pseudo-segunda ordem e de Langmuir. A capacidade máxima de adsorção em monocamada do adsorvente em estudo a 30 ° C foi de 38,48 mg.g⁻¹.

Zheng *et al.* (2018) investigaram o uso de CeO₂ nanoestruturado no tratamento de corantes orgânicos em meio aquoso. Os autores obtiveram $q_{m\acute{a}x}$ de 4,3, 4,8 e 3,2 mg.g⁻¹, respectivamente para os corantes Methylene Blue, Rhodamine e Methyl Orange. Para o equilíbrio, o modelo de Langmuir ajustou melhor os dados de equilíbrio e a cinética foi tipicamente de pseudo segunda ordem.

Hidrogéis catiônicos à base de polissacarídeos na adsorção de corantes foram estudados por Qi *et al.* (2018). Os dados cinéticos de adsorção foram bem descritos pelo modelo de pseudo segunda ordem e os dados de isoterma de adsorção foram melhor ajustados pela isoterma de Freundlich. Os hidrogéis demonstraram excelente capacidade de adsorção para o corante aniônico Alaranjado de Metila em solução aquosa. O valor de $q_{m\acute{a}x}$ foi de 56,2 mg.g⁻¹.

Uma nova hidroxiapatita (HA) revestida com poliálcool para a adsorção rápida de corantes orgânicos foi avaliada por Guan *et al.* (2018). Os autores encontraram para a HA, capacidades máxima de adsorção para o corante aniônico Alaranjado de Metila de 14,7 mg.g⁻¹. A cinética de adsorção foi descrita pelo modelo cinético de pseudo segunda ordem.

Reddy *et al.* (2018) estudaram a adsorção do corante aniônico Acid Blue 9 em solução aquosa de MgO coberta com poucas camadas de grafeno revestido em Fullers'Earth (MgO-FLG-FE). Os estudos de adsorção revelaram melhor ajuste dos dados experimentais aos modelos de Langmuir e de pseudo segunda ordem. O adsorvente em estudo se mostrou eficiente conferindo capacidade de adsorção de 37,7 mg.g⁻¹ para um tempo de 120 min de reação em uma dosagem 1,6 g.L⁻¹ do adsorvente.

Candido *et al.* (2019) realizaram estudo adsorptivo dos corantes aniônico Methyl Orange (MO) e catiônico Methylene Blue (MB) em membrana de casca de ovo pura e modificada com nanopartículas de prata. A remoção foi de 92 % para MO e 80 % para MB. Os modelos de Freundlich e pseudo segunda ordem descreveram melhor a adsorção.

Chaari *et al.* (2019) realizaram um estudo comparativo da adsorção do corante aniônico Acid Brown 75 (AB 75) e do corante catiônico Basic Yellow 28 (BY 28) em argilas naturais ricas em esmectita. Os autores relatam capacidades máximas de 8,33 e 76,9 mg.g⁻¹ para os corantes AB 75 e BY 28, respectivamente, segundo o modelo de Langmuir. As argilas de esmectita mostraram ser um adsorvente vantajoso em termo de custo e disponibilidade sem a necessidade de purificação ou modificação química.

Huang *et al.* (2019) realizaram o tratamento de um efluente de lavanderia industrial por um processo sequencial de coagulação/floculação/sedimentação-adsorção-microfiltração e avaliaram a qualidade da água após o tratamento. Para adsorção em carbono ativado foi observado um tempo de equilíbrio de 10 h e o modelo cinético de pseudo segunda ordem melhor representou os dados experimentais. O tratamento resultou em eficiência de remoção de 99,9% da cor, 80% da demanda química de oxigênio, 92,9% de surfactantes e 99,4% da turbidez.

Estudos de adsorção do corante aniônico Acid Orange 7 em nanopartículas de ferro foram realizados por Zaheer *et al.* (2019) a 25 °C, pH = 4,0; agitação de 200 rpm por 1 h. A capacidade máxima encontrada foi de 66,6 mg.g⁻¹ usando uma dosagem de 0,05 g.L⁻¹ do adsorvente. A cinética de adsorção seguiu o modelo de pseudo segunda ordem com mecanismo de difusão em várias camadas. Estudos termodinâmicos sugeriram a natureza endotérmica, espontaneidade e a viabilidade do processo de adsorção.

Silva e Pietrobelli (2019) utilizaram biomassa residual da extração de óleo de semente de chia como biossorvente para remoção do corante aniônico têxtil Amarelo Reativo B2R. Os estudos de biossorção foram realizados a temperaturas de 5, 15 e 25 °C obtendo valores da capacidade de adsorção entre 10,97 e 11,14 mg.g⁻¹ a pH = 2,0. Os dados experimentais melhor se ajustaram ao modelo cinético de pseudo segunda ordem. O processo de biossorção foi do tipo endotérmico ocorrendo espontaneamente e favoravelmente através de sorção física.

A adsorção do corante catiônico Malachite Green (MG) em nanocompósito poli-metil metacrilato/óxido de grafeno-Fe₃O₄ foi estudada por Rajabi, Mahanpoor e Moradi (2019). Os ensaios foram conduzidos para tempo ótimo de contato 35 min a 25 °C na concentração inicial do corante de 3 mg.L⁻¹. A cinética de adsorção seguiu o modelo de pseudo segunda ordem e o processo apresentou natureza exotérmica e espontânea, exibindo uma capacidade de adsorção de 2,11 mg.g⁻¹ do corante MG no adsorvente.

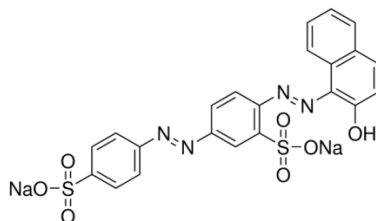
4 MATERIAL E MÉTODOS

Nesta parte do trabalho estão apresentados os reagentes utilizados, as técnicas experimentais utilizadas na síntese e caracterização dos materiais sintetizados e as metodologias empregadas nos estudos de equilíbrio e de cinética de adsorção do azo corante Acid Red 66.

4.1 Reagentes

O azo corante Acid Red 66 (Figura 5) conhecido comercialmente como *Ponceau BS* foi fornecido pela Sigma-Aldrich e utilizado sem qualquer processo de purificação adicional. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e NH_4OH 28% com grau analítico foram fornecidos pela Vetec[®]. A sacarose usada possui grau comercial e a água ultra pura ($18,2 \text{ M}\Omega/\text{cm}^2$) utilizada no preparo das soluções foi obtida de uma unidade de osmose reversa Purelab[®].

Figura 5 – Estrutura química do azo corante Acid Red 66 (AR 66).



Fonte: Adaptado de Sigma-Aldrich Catalog (disponível em <http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>).

4.2 Síntese dos Nanocompósitos

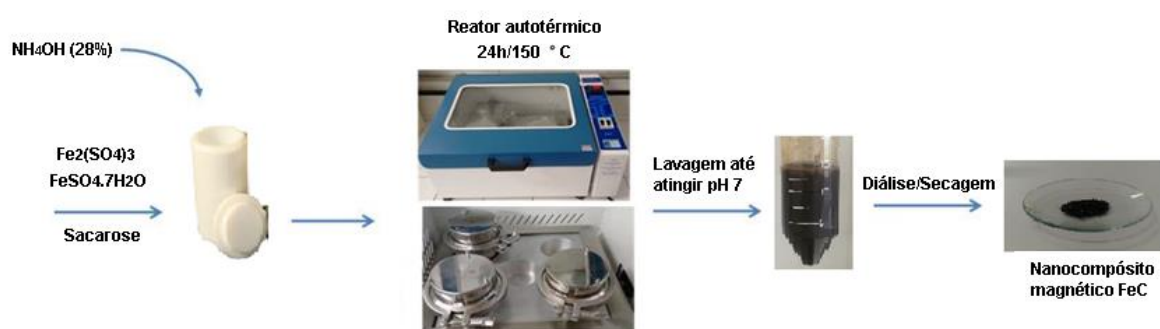
A síntese do nanocompósito magnético de ferro e carbono foi realizada conforme metodologia adaptada de Liu *et al.* (2015) utilizando sulfato ferroso heptahidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99% Vetec), sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 99% Vetec), sacarose comercial e hidróxido de amônio (NH_4OH 28%, Vetec). Na preparação foram usados 3,4 g de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e 1,2 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como fontes de Fe^{+3} e Fe^{+2} (razão molar ~ 4) e 7,0 g de sacarose comercial. A reação foi conduzida em meio alcalino ($\text{pH} = 12$) usando 9,0 mL de NH_4OH .

Posteriormente, a mistura foi transferida para um reator autoclave com volume final de 40 mL. O tratamento hidrotérmico foi executado a 150°C por 24 h e então a mistura reacional foi deixada em repouso até atingir a temperatura ambiente.

O precipitado obtido foi sucessivamente lavado com ultra pura até obter pH = 7 no líquido de lavagem e então separado por campo magnético externo (ímã). A fim de remover os excessos de sacarose e dos demais reagentes, o produto sintetizado foi exposto a diálise por 6 dias usando membrana de acetato de celulose. A secagem final da amostra foi realizada a 90 °C por cerca de 2 h em estufa. O sólido (nanocompósito) assim obtido foi designado de FeC.

A Figura 6 abaixo mostra o esquema geral da preparação do nanocompósito de ferro e carbono.

Figura 6 – Esquema geral de síntese do nanocompósito de ferro e carbono (FeC).



Fonte: Autor (2019).

Para a preparação do nanocompósito Fe/FeC, cerca de 1 g da amostra de FeC foi adicionada à 100 mL de uma solução 1 mol.L⁻¹ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e deixada sob agitação por 1 h para a adsorção dos íons Fe^{3+} na superfície do material. O sólido foi separado magneticamente, lavado exaustivamente com água ultra pura e posteriormente seco em estufa a 90 °C por 2 h.

Uma amostra contendo somente os óxidos de ferro, designada neste estudo de Fe, foi obtida pelo mesmo procedimento excluindo-se da síntese a fonte de carbono (sacarose).

4.3 Caracterização dos Materiais

Os materiais magnéticos foram caracterizados segundo as técnicas de: difração de raios-X (XRD), espectroscopias no infravermelho (FTIR), Raman, Mossbauer, ressonância paramagnética eletrônica (EPR), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (SEM/EDS), análise textural/superficial com N_2 a 77 K (BET), distribuição de tamanho de partículas, potencial zeta e magnetização (VSM).

As caracterizações por XRD foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN).

As caracterizações por EPR, Mossbauer e magnetização foram realizadas na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN) e as caracterizações por FTIR, tamanho de partículas e potencial zeta foram realizados no Laboratório de Tecnologia Química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará (IFCE).

As análises por espectroscopia Raman foram executadas no Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Microscopia (LEMV) da Universidade Federal do Ceará (UFC) e as análises de BET e SEM/EDS foram realizadas na Central Analítica da UFC.

4.3.1 Difração de raios-X (XRD)

As amostras foram analisadas em difratômetro de raios-X Rigaku Mini Flex II com radiação $\text{CuK}\alpha$ de $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Os dados de intensidade foram coletados a 2θ na faixa de $20 - 70^\circ$. Os padrões foram indexados usando os arquivos do banco de dados do Joint Committee of Powder Diffraction Standard (JCPDS).

4.3.2 Espectroscopia Raman

A análise por espectroscopia Raman foi executada em espectrofotômetro LabRam equipado com um dispositivo de carga acoplada. O detector foi resfriado usando nitrogênio líquido (77 K), utilizando uma linha de fonte de excitação de 532 nm com potência do laser de 20 mW. A resolução espectral foi de 4 cm^{-1} com o uso de uma lente objetiva de 100 vezes na qual os espectros foram registrados no intervalo $100 - 2000 \text{ cm}^{-1}$.

4.3.3 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Os espectros no FTIR foram obtidos em espectrofotômetro Spectrum 100 FTIR da Perkin Elmer. As amostras foram preparadas sob a forma de pastilhas de KBr e a leitura realizada na região de $500-4000 \text{ cm}^{-1}$. Na preparação, cerca de 10 mg das amostras foram misturadas com 200 mg de KBr previamente seco a vácuo.

4.3.4 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (SEM/EDS)

A morfologia das amostras foi determinada usando um microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 200 FEG (SEM). O microscópio possui uma unidade para análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS/EDX), o qual foi utilizado para determinação da composição química superficial dos materiais sintetizados. Previamente os sólidos foram depositados em uma fita de carbono.

4.3.5 Propriedades texturais

As propriedades texturais dos sólidos (área superficial específica, diâmetro e volume de poros) foram avaliadas a partir de isotermas de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K em aparelho ASAP 2420 da Micromeritics. Inicialmente, as amostras foram aquecidas a 150 °C e expostas a esta temperatura por 8 h. As áreas superficiais específicas foram calculadas usando a equação de Brunauer, Emmett e Teller (BET) e a distribuição do tamanho dos poros foi obtida pelo modelo de Barrett, Joyner Halenda (BJH).

4.3.6 Potencial zeta e tamanho de partículas

As análises do potencial zeta e tamanho de partículas foram realizadas em equipamento Zetasizer Nano ZS da Malvern. Para a análise foi produzida uma dispersão contendo cerca de 0,03 g das amostras em 30 mL de água ultrapura a pH = 6,8.

4.3.7 Espectroscopia Mössbauer

As características estruturais e magnéticas dos sólidos foram investigadas por espectroscopia Mössbauer de Fe⁵⁷. As medições foram realizadas a temperatura ambiente com um espectrômetro Wissel operando em modo de aceleração constante. Para as medições foi utilizada uma fonte de ⁵⁷Co/Rh em geometria de transmissão com fonte radioativa e atividade de 50 mCi.

Os espectros foram ajustados usando rotina fit por picos de perfil de lorentziano e os parâmetros de desvio isomérico (δ), divisão elétrica quadrupolar (Δ), campos magnéticos

hiperfinos (B_{FH}) e abundância relativa (R.A.) foram estimados. A calibração das escalas de velocidade foi realizada com α -Fe e todos os desvios dos isômeros foram dados em relação aos espectros da referida fase de ferro.

4.3.8 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

As medidas de EPR foram realizadas usando um espectrômetro Bruker com frequência de microondas de 9,5 GHz com varredura integrada para espectros de banda X visando determinar o fator g . Antes das medidas as amostras foram submetidas a degaseificação com hélio à temperatura ambiente.

4.3.9 Magnetização (VSM)

As propriedades magnéticas dos sólidos foram determinadas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante (VSM). As análises foram conduzidas em equipamento Mini 5T Cryogenic Ltd. O VSM foi previamente calibrado usando esferas de YIG para obtenção das curvas de magnetização à temperatura ambiente.

4.4 Estudos de Adsorção

Os experimentos de adsorção foram realizados no modo batelada visando avaliar a potencialidade dos nanocompósitos preparados na adsorção em meio aquoso do azo corante Acid Red 66.

4.4.1 Equilíbrio de adsorção

A adsorção do corante Acid Red 66 (AR 66) foi conduzida segundo a técnica do banho finito de líquido referenciada por Everett (1986).

Para a adsorção foi utilizado uma massa 100 mg de sólido (Fe, FeC e Fe/FeC) para 50 mL da solução aquosa do corante, correspondente a uma dosagem de 2,0 g.L⁻¹. As concentrações de AR 66 empregadas variaram entre 10 e 200 mg.L⁻¹. A mistura foi agitada durante 2 h, tempo suficiente para que se atingisse o equilíbrio de adsorção. Os ensaios foram

realizados em *shaker* MA 410 da Marconi® com rotação de 150 rpm e pH inicial de 6,8 a temperaturas de 25, 50 e 70 °C.

As concentrações residuais de corante foram determinadas por espectrofotometria de absorção molecular UV-Vis usando um espectrofotômetro Evolution 60S® da Thermo Scientific. Uma curva de calibração do AR 66 no UV-Vis (Anexo A) foi especificamente construída para este fim. A capacidade de adsorção (q_e , mg/g) do corante foi calculada usando a relação:

$$q_e = \frac{V \cdot \Delta C}{m} \quad (1)$$

Onde: V (mL) é o volume da solução do corante, m (g) é a massa de adsorvente utilizada e ΔC (mg.L⁻¹) é a diferença entre as concentrações inicial e final do adsorvato em solução.

4.4.1.1 Modelagem do equilíbrio

A modelagem do equilíbrio de adsorção para a remoção do corante em meio aquoso foi realizada segundo as isoterms de Langmuir e Freundlich.

A isoterma de Langmuir é utilizada para descrever equilíbrio de adsorção em sistemas homogêneos e assume que todos os sítios de adsorção são energeticamente idênticos e que a adsorção ocorre na forma de monocamadas do soluto sobre a superfície do adsorvente (FOO; HAMEED, 2010).

O modelo de Langmuir prevê uma representação simplificada do processo de mecanismo de adsorção fornecendo uma expressão matemática relativamente simples demonstrada nas Equações 2 (forma não linear) e 3 (forma linear), respectivamente.

$$q_e = \frac{q_{máx} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{máx} K_L} + \frac{1}{q_{máx}} C_e \quad (3)$$

Onde: q_e (mg.g⁻¹) representa a capacidade de adsorção, C_e (mg.L⁻¹) é a concentração do adsorvato na fase fluida, $q_{máx}$ (mg.g⁻¹) é a capacidade máxima de adsorção ou quantidade máxima de adsorvato que pode ser retida no adsorvente e K_L (L.mg⁻¹) é a constante de Langmuir relacionada a entalpia de adsorção.

O modelo empírico de Freundlich, por sua vez, pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamada. O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsortivas.

As Equações de Freundlich nas suas formas não linear (Equação 4) e linear (Equação 5) estão apresentadas a seguir

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (4)$$

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Onde: K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{ L}^{1/n} \text{ g}^{-1}$) é a constante de Freundlich e n (adimensional) é o expoente de heterogeneidade da superfície.

A análise dos dados foi feita por regressão não-linear segundo o algoritmo de Levenberg-Marquardt que minimiza uma função objetivo tipo *chi-square*, baseando-se o ajuste no método dos mínimos quadrados. O desvio-padrão (*SD*) para cada modelo foi calculado a fim de avaliar qual isoterma representa o melhor o sistema de adsorção em estudo. O valor de *SD* foi estimado como a seguir (Bulut *et al.*, 2008b):

$$SD = \sqrt{\frac{\sum [(q_{t,exp} - q_{t,cal}) / q_{t,exp}]^2}{(N-1)}} \quad (6)$$

Onde N é o número de dados (pontos de equilíbrio). Notadamente, valores baixos de *SD* são indicativos que os dados obtidos a partir do modelo são similares aos dados experimentais.

4.4.2 Estudo termodinâmico

Os parâmetros termodinâmicos de entalpia de adsorção (ΔH), entropia (ΔS) e energia livre de Gibbs (ΔG) foram estimados a partir das Equações 7, 8 e 9 (ZAHEER *et al.*, 2019):

$$K_{ad} = \frac{C_s}{C_w} \quad (7)$$

$$\Delta G^o = -RT(\ln K_{ad}) \quad (8)$$

$$\ln(K_{ad}) = -\frac{\Delta H^o}{RT} + \frac{\Delta S^o}{R} \quad (9)$$

Onde: K_{ad} é o coeficiente de adsorção representado pela concentração de equilíbrio do adsorvato no sólido (C_s , mg.L⁻¹) e a concentração de equilíbrio do adsorvato na solução (C_w , mg.L⁻¹), R é a constante dos gases ideais (8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹) e T é a temperatura absoluta (K).

4.4.3 Cinética de Adsorção

Os estudos cinéticos foram realizados em shaker MA 410 da Marconi[®] sob agitação de 150 rpm na temperatura de 25 °C. Experimentalmente utilizou-se volumes de 50 mL da solução aquosa de AR 66 a 30 mg.L⁻¹ e massa de aproximadamente 100 mg do adsorvente, o que corresponde a uma dosagem de 2,0 g.L⁻¹. A mistura foi agitada por 2 h e alíquotas do sobrenadante foram retiradas.

As concentrações residuais de corante foram determinadas por espectrofotometria de absorção molecular UV-Vis usando espectrofotômetro Evolution 60S[®] da Thermo Scientific e curva de calibração específica (Anexo A).

4.4.3.1 Modelagem cinética

A modelagem cinética de adsorção para remoção do corante em meio aquoso foi realizada a partir dos modelos de pseudo primeira e pseudo segunda ordem de Lagergren e do modelo de difusão intrapartícula de Weber-Morris (HUANG *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2017; MIYAH *et al.*, 2018; GUAN *et al.*, 2018; SHAM; NOTLEY, 2018).

O modelo de Lagergren de pseudo primeira ordem amplamente aplicado para a adsorção de corantes, conforme descrito na literatura (LIMA *et al.*, 2012; ZHU; JIANG; XIAO, 2010) está apresentado na Equação 10.

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (10)$$

A forma linear da Equação 10 está representada na Equação 11:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (11)$$

Onde: q_e e q_t são as quantidades de corante adsorvidas (mg.g⁻¹) no equilíbrio e no tempo t (min), respectivamente e k_1 é a constante de velocidade de adsorção (min⁻¹).

No caso do modelo de pseudo segunda ordem, a quimissorção é o passo limitante da reação. A modelagem cinética segundo o modelo matemático de Lagergren de pseudo segunda ordem (HO; MCKAY, 1999) está representada nas Equações 12 (forma não linear) e na Equação 13 (forma linear):

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (12)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (13)$$

Onde: k_2 é a constante de velocidade de pseudo-segunda-ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) e q_e e q_t são as quantidades de corante adsorvida ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) no equilíbrio e em um determinado tempo t (min).

Por fim, o modelo de Weber-Morris foi aplicado. No modelo de Weber-Morris a difusão intrapartícula é o fator determinante da velocidade e a remoção do adsorvato varia com a raiz quadrada do tempo, conforme pode ser visto pela Equação 14:

$$q_t = k_{int} \sqrt{t} + C \quad (14)$$

Onde: k_{int} ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$) é o parâmetro de velocidade de difusão intrapartícula, q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) é a quantidade de corante adsorvida no tempo (t) e C é uma constante diretamente relacionada à espessura da camada limite.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de caracterização dos materiais sintetizados: Fe, FeC e Fe/FeC bem como dos estudos adsorptivos de adsorção do azo corante Acid Red 66 em meio aquoso estão apresentados a seguir.

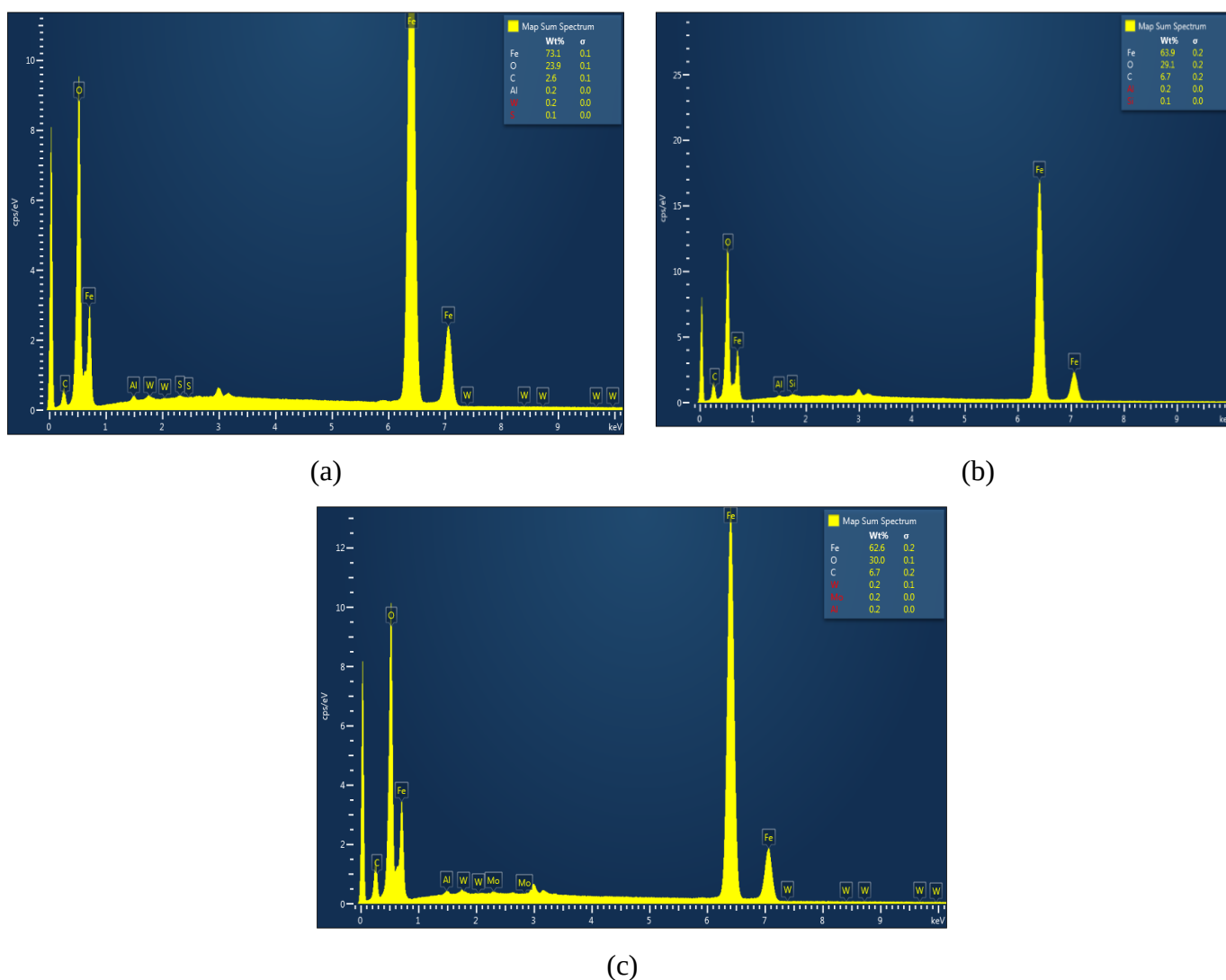
5.1 Caracterização dos Adsorventes

5.1.1 Composição química e características cristalográficas e morfológicas

5.1.1.1. EDS

A análise por EDS foi realizada para examinar os aspectos composicionais dos sólidos sintetizados. Os resultados obtidos estão dispostos na Figura 7 e na Tabela 2 a seguir.

Figura 7 – Espectro por EDS para os sólidos: a) Fe, b) FeC e c) Fe/FeC.



Fonte: Autor (2019).

Tabela 2 – Composição química dos sólidos sintetizados.

Amostra	Composição mássica (%)			
	Fe	O	C	Outros
Fe	73,1	23,9	-	3,0
FeC	63,9	29,1	6,7	0,9
Fe/FeC	62,6	30,0	6,7	0,7

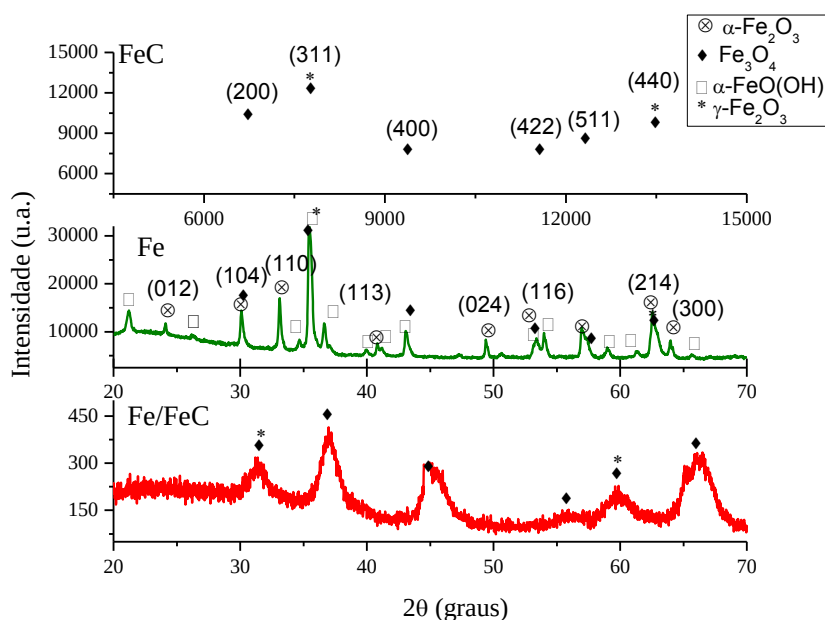
Fonte: Autor (2019).

A análise elementar por EDS da composição superficial dos materiais sintetizados mostra teores de ferro e oxigênio de 73,1% e 23,9%, respectivamente (Tabela 2), os quais são próximos da composição teórica dos óxidos de Fe_3O_4 e Fe_2O_3 . As demais impurezas da preparação também foram observadas em menor quantidade. A partir do EDS foi possível observar uma composição média superficial de 6,7% em carbono.

5.1.1.2. XRD

A Figura 8 apresenta os perfis por difração de raios-X das amostras sintetizadas.

Figura 8 – Difratomogramas de raios-X para os materiais Fe, FeC e Fe/FeC.



Fonte: Autor (2019).

Os picos foram indexados a um padrão da fase cúbica de espinélio inverso do Fe_3O_4 (magnetita) com a ficha cristalina JCPDS 85-1436 disponível na literatura, estando de acordo com os relatos de Ramos *et al.* (2011).

Notadamente, as soluções aquosas co-precipitantes de precursores de sulfato de ferro em meio básico com sacarose promoveram a formação de hidróxidos de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) e oxihidróxidos (FeOOH).

Posteriormente, os primeiros hidróxidos ferrosos nuclearam e cresceram formando os oxihidróxidos na presença de íons OH^- da solução de amônia e sacarose. Finalmente, os oxihidróxidos foram convertidos em magnetita após tratamento hidrotérmico a 90 °C, o que também foi observado no caso dos compósitos nanométricos de FeC e Fe/FeC. Estas observações estão de acordo com os resultados relatados por Ian *et al.* (2004) e Cornell (1985). As características gerais dos difratogramas dos nanocompósitos à base de Fe sugerem a natureza nanocristalina das partículas de magnetita.

Além disso, os picos em $2\theta = 35,4^\circ$ (311) e $62,7^\circ$ (440) são atribuídos ao espinelio cúbico da fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemita) conforme o arquivo JCPDS 01-089-5892, que estão de fato em posições similares aos da magnetita (CASTRO *et al.*, 2012).

Como os picos de difração são largos devido ao efeito de confinamento quântico das nanopartículas de FeC e Fe/FeC, os parâmetros de rede das fases de magnetita e maghemita são intimamente relacionados e difíceis de serem resolvidos. Assim, não é possível obter uma distinção precisa entre as fases da magnetita e da maghemita pelo XRD e um estudo mais profundo está além dos objetivos deste trabalho. Particularmente, símbolos de asteriscos foram usados em padrões de magnetita para rotular maghemita como uma impureza.

Ao contrário dos nanocompósitos, que possuem picos largos, o padrão da amostra de Fe apresenta picos estreitos de XRD devido ao crescimento de partículas e redução de deformação na rede estrutural.

Além disso, o padrão de XRD da amostra de Fe exibe picos pouco cristalinos em valores de 2θ de $21,5^\circ$; $33,5^\circ$; $36,9^\circ$; $41,4^\circ$; $53,5^\circ$ e $59,3^\circ$ correspondente aos planos (110), (130), (111), (210), (131) e (211) da fase $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ de estrutura hexagonal (goetita, JCPDS 03-0249), como encontrado em outros estudos (IAN *et al.*, 2004; ROUT *et al.*, 2014).

Assim, os picos com valores de 2θ em $23,9^\circ$; $30,3^\circ$; $34,8^\circ$; $38,7^\circ$; $41,3^\circ$; $47,5^\circ$; $58,7^\circ$ e $63,6^\circ$ indexam aos planos (012), (104), (110), (113), (024), (116), (214) e (300) referentes a fase da $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita), conforme arquivo JCPDS 33-0664.

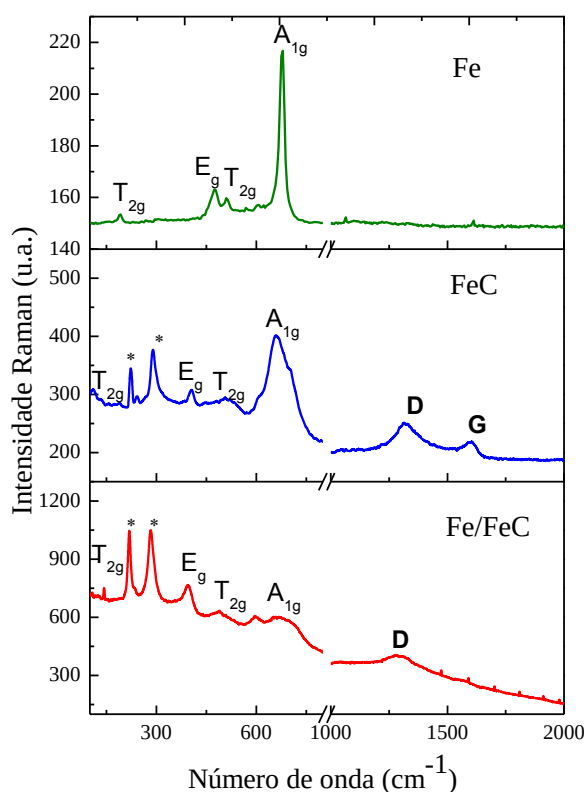
Semelhante a outras considerações, o aparecimento de hematita no produto final é devido à hidrólise do excesso de íons Fe^{3+} , quando a razão molar $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ presente na solução apresenta-se superior a 2 (CASTRO *et al.*, 2012). Obviamente, os picos de difração das fases magnetita e maghemita não podem ser descartados na amostra de Fe.

Este resultado indica que o método de preparação das amostras nas condições estequiométricas utilizadas de cria uma mistura de óxidos de hematita, maghemita, magnetita e goethita, sendo a a magnetita a fase predominante com mais de 70% das contribuições.

5.1.1.3 Espectroscopia Raman

A Figura 9 apresenta os espectros Raman para os sólidos sintetizados.

Figura 9 – Espectros Raman para os materiais Fe, FeC e Fe/FeC.



Fonte: Autor (2019).

Conforme os espectros Raman, a amostra de Fe descreve os modos de vibração em torno de 190 (T_{2g}), 304 (E_g), 532 (T_{2g}) e 670 (A_{1g}) cm^{-1} , todos eles atribuídos à ligações Fe-O das estruturas cristalográficas de Fe_3O_4 (VINOTHKANNAN *et al.*, 2015; SHEBANOVA; LAZOR, 2003). Assim, A_{1g} representa o alongamento simétrico dos átomos de oxigênio nas ligações de Fe-O, enquanto E_g e T_{2g} são as flexões simétricas e assimétricas do oxigênio em relação à vibração tridimensional dos tetraedros de Fe_3O_4 , respectivamente (SHEBANOVA; LAZOR, 2003).

Como dito anteriormente, a magnetita cristaliza em uma estrutura cúbica de espinélio inverso $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$ que contém Fe^{2+} e Fe^{3+} nas proporções 1: 2 e pertence ao grupo espacial $Fd3m$ (O_h^7). Embora a coexistência de hematita, goethita, magnetita e maghemita seja observada pelos padrões de XRD, as medidas Raman indicam que os modos vibracionais citados anteriormente confirmam a predominância das partículas nanométricas de Fe_3O_4 , em concordância com as observações de XRD. Com relação aos modos vibracionais na região de altas frequências, nenhum modo é detectado indicando a atribuição da única estrutura de magnetita (SHEBANOVA; LAZOR, 2003).

No caso das amostras FeC e Fe/FeC (Figura 9), os modos vibracionais aumentam sugerindo as bandas fracas de Fe-O, o que pode ser atribuído a presença da forma quase-cristalina da camada de carbono como mencionado por Wang *et al.* (2019). O modo de magnetita A_{1g} divide-se em dois modos fracos enquanto surgem dois novos modos próximos de 215 cm^{-1} e 276 cm^{-1} .

Estes modos são de fato totalmente simétricos sendo típicos para maghemita como mostrado no padrão XRD devido a magnetita ser isoestrutural a maghemita com estrutura cúbica (grupo espacial $Fd3m$ (O_h^7)). Como uma forma defeituosa de magnetita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tem os átomos de Fe ocupando dois locais cristalográficos distintos sendo tetraédrico [Fe^{2+}] e octaédricamente [Fe^{3+}] coordenado por ânions de oxigênio com estrutura $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+})\text{O}_4$.

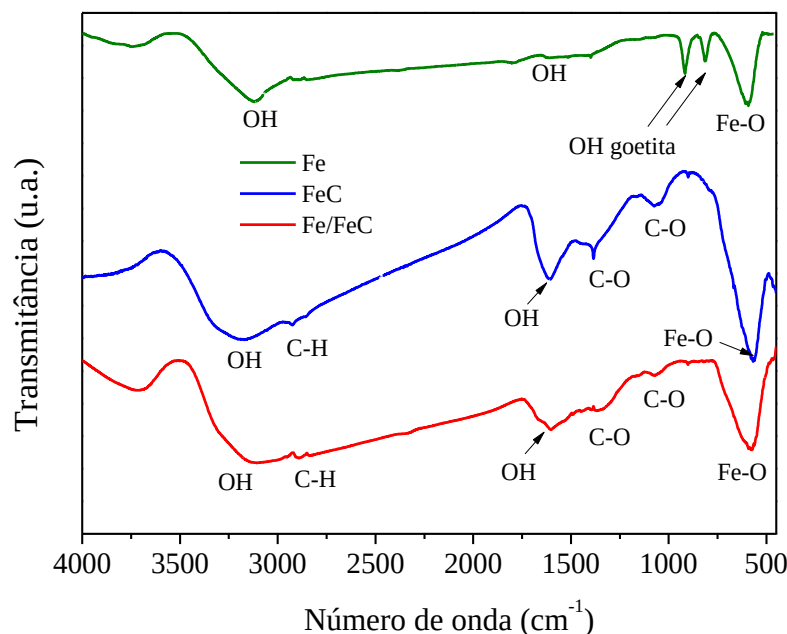
Em altas frequências é evidente que a faixa larga em torno de 1275 cm^{-1} confirma a presença de maghemita no nanocompósito Fe/FeC, provavelmente devido à estrutura extra da espécie $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ fora da estrutura. As bandas de defeitos do carbono amorfo, nomeada banda D, aparecem sobrepostas às da maghemita e, assim, é provável que a presença da camada de carbono amorfo revestida na estrutura apareça na amostra Fe/FeC.

Pelo contrário, o espectro Raman do nanocompósito FeC representa os modos D e G em 1342 cm^{-1} e 1610 cm^{-1} , respectivamente. A relação I_D/I_G observada para o carbono é de 0,70 sugerindo um aumento no número de defeitos estruturais e distúrbios no nanocompósito preparado. Notavelmente, os padrões de XRD dos nanocompósitos FeC e Fe/FeC não mostram picos de difração distintos de carbono, o que implica em um baixo grau de cristalinidade do conteúdo de carbono da amostra.

5.1.1.4 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Os espectros no infravermelho para os materiais preparados estão mostrados seguir (Figura 10).

Figura 10 – Espectros no FTIR para os materiais Fe, FeC e Fe/FeC.



Fonte: Autor (2019).

O alongamento e flexão dos grupos O-H da água fisissorvida são mostrados em 3320 cm^{-1} e 1615 cm^{-1} , respectivamente, o que também pode ser relacionado a grupos OH ligados à superfície dos metais de Fe (IYENGAR *et al.*, 2014). Além disso, as bandas largas que aparecem em todas as amostras em torno de 550 cm^{-1} são atribuídas às vibrações das ligações Fe-O em posições tetraédricas e octaédricas de magnetita.

É importante ressaltar que as vibrações em 903 cm^{-1} e 800 cm^{-1} na amostra de Fe são atribuídas ao alongamento e a flexão dos grupos O-H na goethita (STOI; ISTRATI; PĂCURARIU, 2016). Estes resultados confirmam a presença de uma mistura de óxidos de ferro, como visto por XRD para a amostra de Fe.

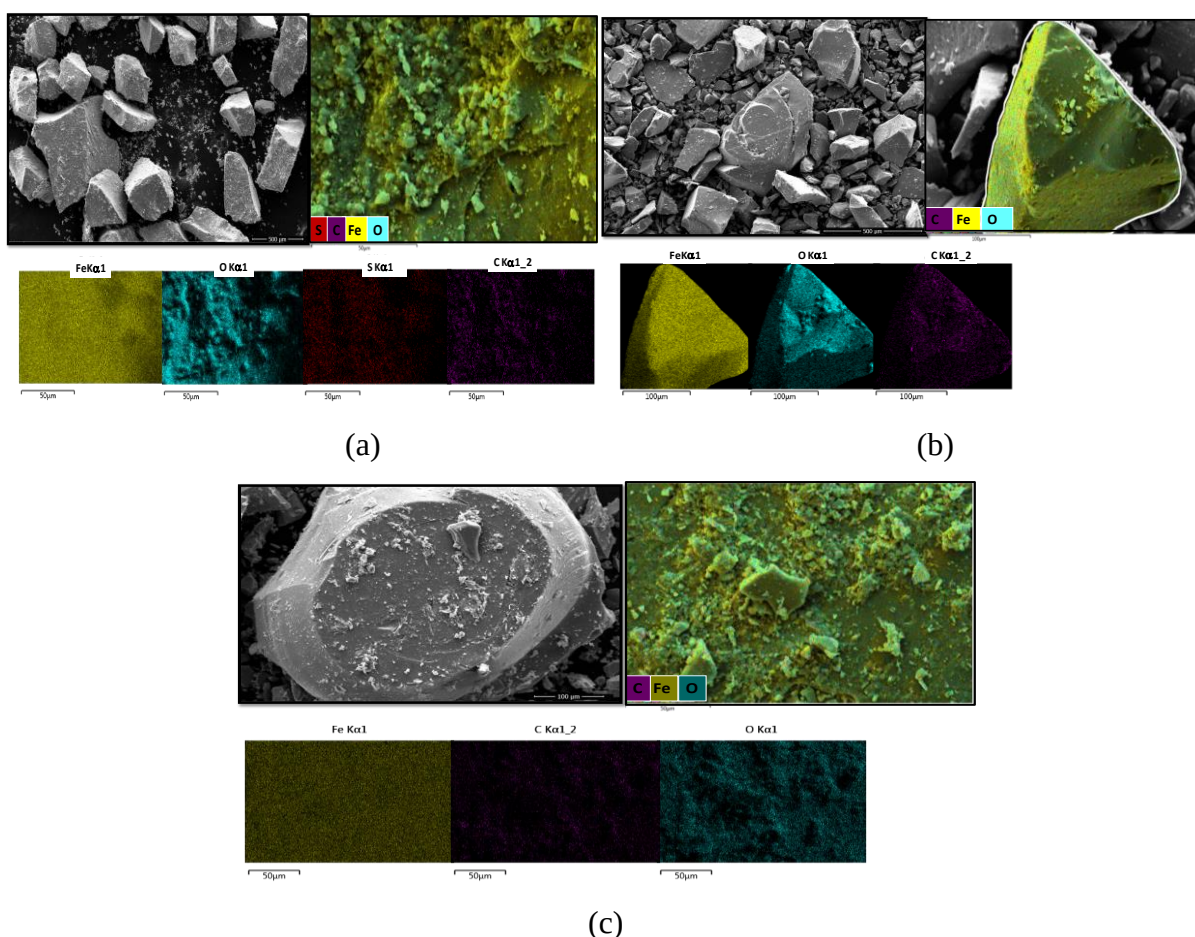
Além disso, vibrações de alongamento dos grupos C-H são observadas em torno de 2918 cm^{-1} , enquanto as vibrações de estiramento simétricas e assimétricas em torno de 1522 cm^{-1} , 1337 cm^{-1} e 1065 cm^{-1} são atribuídas às bandas características de compostos carbonílicos (LUO *et al.*, 2009).

Estas bandas são provenientes da decomposição da sacarose, a qual foi usada como precursora das espécies de carbono dos nanocompósitos de Fe. Isso também sugere uma forte interação entre as espécies de carbono e as nanopartículas de Fe_3O_4 . Nesta condição, os espectros de FTIR e Raman sugerem a presença predominantemente de magnetita com uma pequena quantidade de maghemita, como impureza nos nanocompósitos.

5.1.1.5 Microscopia SEM

As análises por SEM foram realizadas para examinar os aspectos morfológicos dos sólidos preparados (Figura 11).

Figura 11 – Imagens por SEM para os materiais Fe (a), FeC (b) e Fe/FeC (c).



Fonte: Autor (2019).

A imagem por SEM da amostra de Fe mostra partículas grandes com morfologias de superfície não-distintas e suaves. Em termos, usando uma imagem ampliada de uma partícula individual, pode-se ver numerosos agregados de pequenas partículas (Figura 11a).

Imagens SEM para a amostra FeC mostram uma morfologia semelhante a da amostra de Fe, no entanto, neste caso, todas as partículas tenderam a se aglomerar, como apresentado na Figura 11b. Para a amostra Fe/FeC, as partículas possuem formas morfológicas irregulares, conforme representado na Figura 11c. Adicionalmente, o compósito aglomerado é consideravelmente maior em comparação com as outras duas amostras (Figura 11c, lado esquerdo da imagem).

5.1.2 Propriedades superficiais e magnéticas

As caracterizações superficiais e do comportamento magnético das amostras sintetizadas foram realizados pelas técnicas de BET, potencial zeta, tamanho de partículas, Mössbauer, EPR e magnetização (VSM). Os resultados obtidos estão apresentados a seguir.

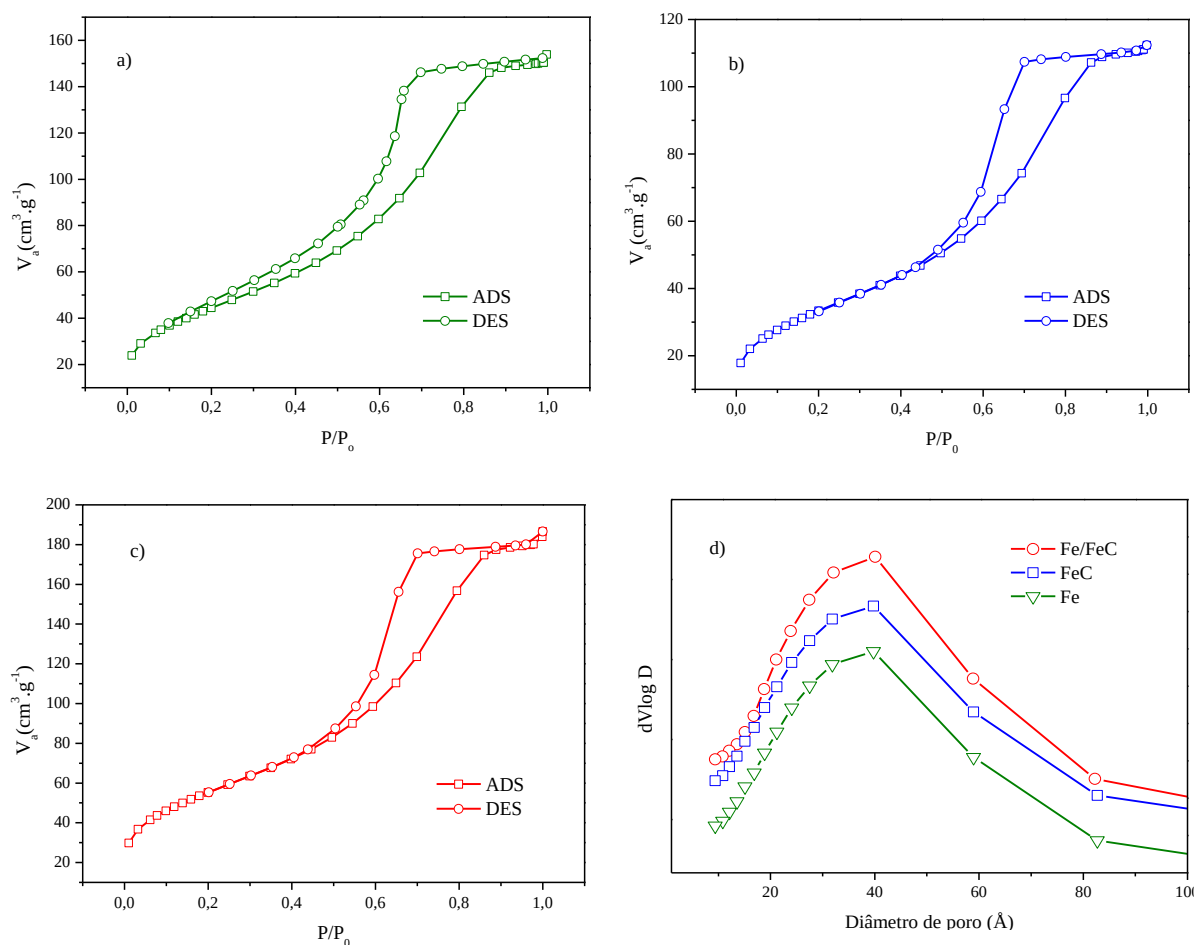
5.1.2.1 Propriedades texturais

As amostras exibem uma isoterma do tipo IV com loop de histerese H_4 na faixa de pressão relativa de 0,4 a 1,0 (Figura 12), o que indica a presença de materiais tipicamente mesoporosos (CASTRO *et al.*, 2013; ZHANG *et al.*, 2013; ASLAM *et al.*, 2017; REDDY *et al.*, 2018).

A área superficial BET da amostra de Fe é de $163 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ e o volume de poros de $0,23 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ (Tabela 3) são superiores as do nanocompósito de FeC, sugerindo que as espécies de carbono grafítica e amorfa causam uma redução da acessibilidade a estrutura de poros.

Simultaneamente, a área superficial e o volume de poros do material Fe/FeC são maiores que os das amostras de Fe e FeC, o que pode ilustrar a criação de uma porosidade adicional devido à incorporação bem sucedida de ferro na estrutura, como relatado por Aslam *et al.* (2017). Assim, o ferro é incluído na estrutura, em vez de ser depositado na superfície sólida. Na literatura valores semelhantes das propriedades texturais foram relatados por Khan *et al.* (2017) e Marrakchi, Bouaziz e Hameed (2017).

Figura 12 – Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K e curvas de distribuição de poros para os materiais Fe (a), FeC (b) e Fe/FeC (c) .



Fonte: Autor (2019).

Tabela 3 – Propriedades texturais para os materiais Fe (a), FeC (b) e Fe/FeC (c).

Amostra	Área superficial BET ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Volume de poros ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	Área superficial t-plot ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Tamanho de poros ($\text{\AA}$)
Fe	163	0,23	170	27
FeC	122	0,17	126	27
Fe/FeC	202	0,28	205	28

Fonte: Autor (2019).

Além disso, as áreas de microporos (t-plot) seguem tendências semelhantes às dos parâmetros mesoporosos. Neste caso, o sólido provavelmente desenvolveu microporos devido

a evolução de gases durante os processos de aquecimento, permitindo observar que as amostras contêm mesoporos e microporos dentro de sua matrizes.

Os raios dos poros estão nitidamente distribuídos em uma faixa estreita localizada em torno de 27 Å (Figura 12d), revelando que a estrutura de poros não é afetada pelas condições de síntese.

5.1.2.2 Potencial zeta e tamanho de partículas

A Tabela 4 apresenta os valores de carga superficial e tamanho de partículas dos materiais sintetizados.

Tabela 4 – Medidas de potencial zeta e tamanho de partículas para os materiais Fe (a), FeC (b) e Fe/FeC (c).

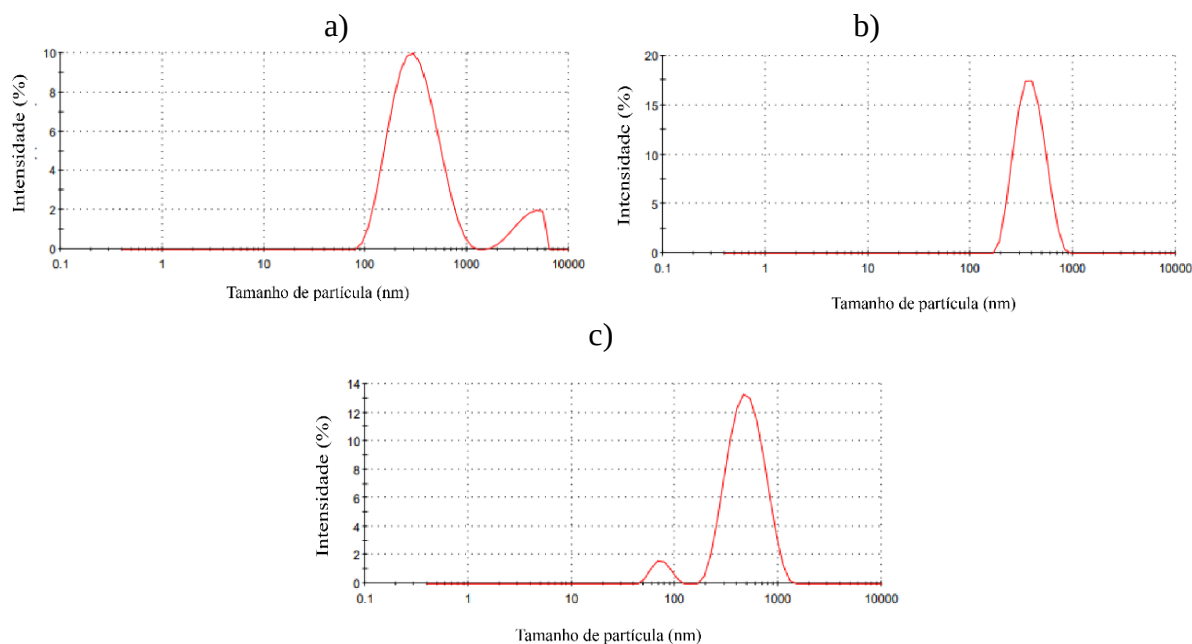
	Potencial zeta (mV)	Tamanho de partículas (nm)
Fe	-5,56	298,7
FeC	+10,8	360,4
Fe/FeC	+24,9	376,7

Fonte: Autor (2019).

Na Tabela 4 a amostra de Fe apresenta carga superficial negativa de -5,56 mV, a qual é próxima ao valor de -5,1 mV encontrado por Park *et al.* (2009) para a magnetita. Segundo Erdemoğlu e Sarikaya (2006), a superfície da magnetita apresenta carga negativa em pH > 5. De outra forma, os nanocompósitos baseados em Fe apresentam uma superfície positivamente carregada de +10,8 mV e +24,9 mV, respectivamente para as amostras de FeC e Fe/FeC. Isto indica que a pH = 6,8 os nanocompósitos podem desempenhar papéis importantes na adsorção do corante aniônico Acid Red 66 em comparação com o da amostra de Fe, mais adequada para a interação adsortiva com estruturas catiônicas.

A Figura 13 a seguir mostra o perfil de distribuição de tamanho de partículas para as amostras sintetizadas.

Figura 13 – Distribuição de tamanho de partículas para os materiais Fe (a), FeC (b) e Fe/FeC (c).



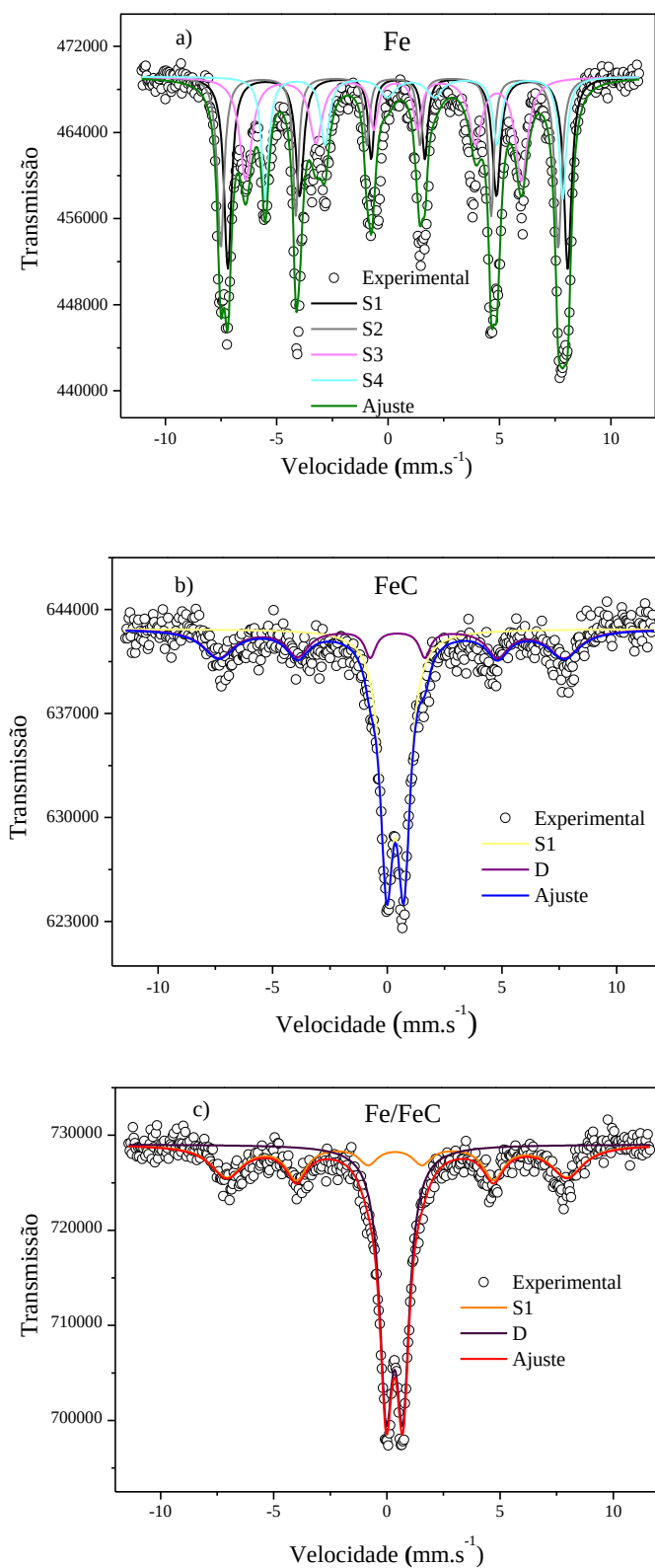
Fonte: Adaptado pelo Autor a partir de Zetasizer software, Mavern Instrument Ltd.

Os perfis de distribuição de tamanho apresentados na Figura 13 confirmam a obtenção de nanopartículas dos sólidos em estudo. Os tamanhos médios variaram entre 298,7 nm e 376,7 nm, valores próximos aos encontrados por Favela-Camacho *et al.* (2019). O material FeC apresentou distribuição mais homogênea do tipo monomodal com pico centrado em 393 nm. Os resultados detalhados da distribuição de tamanho dos materiais podem ser encontrados no Anexos B, C e D deste trabalho.

5.1.2.3 Espectroscopia Mössbauer

Os estudos de espectroscopia Mössbauer são realizados para obter os ambientes químicos em amostras de ferro (ROYCHOWDHURY *et al.*, 2013; CRUZ *et al.*, 2015). O espectro de Mössbauer para os materiais sintetizados estão mostrados a seguir na Figura 14.

Figura 14 – Espectros Mössbauer à temperatura ambiente para os materiais Fe (a), FeC (b) e Fe/FeC (c). As letras S e D representam o sexteto e os dubleto das curvas.



Fonte: Autor (2019).

O espectro de Mössbauer para a amostra Fe descreve a forma típica de Fe_3O_4 com quatro sextetos: S1, S2, S3 e S4 (Figura 14a). O sexteto S1 corresponde ao campo magnético hiperfino de 47,42 T e $\delta = 0,44 \text{ mm.s}^{-1}$ enquanto o sexteto S2 tem B_{HF} de 47,08 T e $\delta = 0,15 \text{ mm.s}^{-1}$ (Tabela 5).

Tabela 5 – Parâmetros Mössbauer obtidos pós-refinamentos dos espectros à temperatura ambiente para os materiais Fe (a), FeC (b) e Fe/FeC (c).

Amostra	Parâmetro			
	B_{HF} (T)	Δ (mm.s ⁻¹)	δ (mm.s ⁻¹)	R.A. (%)
Fe (S1)	47,42	-0,01	0,44	30,2
Fe (S2)	47,09	-0,18	0,15	24,5
Fe (S3)	38,46	-0,54	0,07	26,4
Fe (S4)	41,60	0,13	1,02	18,8
FeC (S1)	46,74	-0,27	0,31	37,4
FeC (D)	-	0,74	0,34	62,6
Fe/FeC (S1)	46,83	0,08	0,44	39,8
Fe/FeC (D)	-	0,73	0,33	60,2

Fonte: Autor (2019).

Esses tipos de sextetos são típicos da estrutura do espinélio cúbico de Fe_3O_4 com $[\text{Fe}^{3+}]^{\text{tetra}} [\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]^{\text{oct}}\text{O}_4$, corroborando com os resultados de XRD e Raman. O parâmetro médio correspondente para S1 e S2 representa 54,7% da quantidade total de abundância relativa de Fe_3O_4 . De fato, o sexteto S1 sugere que o Fe^{3+} ocupa sítios tetraédricos, enquanto o S2 corresponde ao $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ em sítios tetraédricos e octaédricos presentes na magnetita não estequiométrica (CRUZ *et al.*, 2015).

A possibilidade de presença de maghemita não pode ser descartada, uma vez que os parâmetros calculados a partir das duas estruturas são próximos aos do Fe_3O_4 . Além disso, deve-se ressaltar que na amostra de Fe não se pode excluir a possibilidade de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a partir dos valores estimados. Os demais sextetos S3 e S4 apresentam campos hiperfinos de 38,46 T e 41,49 T, e correspondem bem à goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) (SALAMA; AREF; GAUPP, 2015). Assim, os parâmetros de $\Delta = -0,54$ e $0,07 \text{ mm.s}^{-1}$ para S3 são atribuídos a íons Fe^{3+} de goetita, o que representa 26,4% da abundância relativa.

O espectro do nanocompósito FeC exibe um duplete e um sexteto, como apresentado na Figura 14b. O duplete com parâmetros como $\Delta = 0,74 \text{ mm.s}^{-1}$, $\delta = 0,34 \text{ mm.s}^{-1}$ e abundância relativa de 62,6% são típicos de partículas superparamagnéticas de nanopartículas de magnetita, de acordo com outros relatos da literatura (SALAMA; AREF; GAUPP, 2015). A abundância relativa de cerca de 37,4% está associada ao sexteto que possui os parâmetros de $B_{\text{HF}} = 46,74 \text{ T}$, $\Delta = -0,27 \text{ mm.s}^{-1}$ e $\delta = 0,31 \text{ mm.s}^{-1}$.

Assim, o teor de carbono não altera a fase da magnetita e apenas os estados de oxidação de Fe^{2+} a Fe^{3+} podem ser atribuídos a maghemita no nanocompósito de FeC.

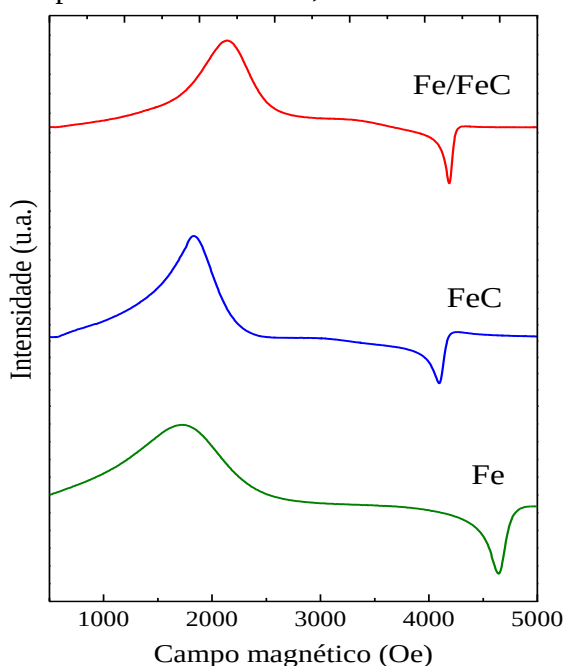
Por fim, a aparência de um dublete e sexteto no espectro Fe/FeC (Figura 14c) determina que a estrutura magnética é composta de ambos Fe^{2+} e Fe^{3+} de magnetita e maghemita. O parâmetro hiperfino do dublete é o mesmo do FeC com R.A de 60,2% e os 39,8% restantes são relacionados ao sexteto, o que implica que o relaxamento do spin superparamagnético das nanopartículas pode ocorrer. Assim, a introdução de fases adicionais de ferro no FeC pode levar à formação de revestimento de maghemita.

Por fim, as caracterizações estruturais ilustradas pelos resultados de XRD, Mössbauer, FTIR e Raman ratificam a formação de estruturas de nanocompósitos baseadas em ferro e carbono nos materiais FeC e Fe/FeC e revelam uma mistura de óxidos no material Fe (Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-FeO(OH)}$).

5.1.2.4 Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

Para confirmar os dados da espectroscopia Mössbauer, os estudos espectroscópicos de EPR dos sólidos foram realizados para identificar todas as fases do ferro (Figura 15).

Figura 15 – Espectro de EPR para os materiais Fe, FeC e Fe/FeC.



Fonte: Autor (2019).

Na Figura 15, os dois sinais amplos dos espectros de ressonância magnética da banda X são claramente visíveis para todas as amostras. As formas de linha no espectro EPR para a amostra de Fe são mais amplas e mais assimétricas em comparação com outras amostras indicando uma ressonância ferromagnética. Além disso, um sinal principal em 1500 Oe tem fator g de 2,2, o que sugere distribuições similares de espécies de Fe^{3+} no sólido.

Estas características são freqüentemente observadas em outras amostras baseadas em Fe, principalmente na fase hematita, conforme descrito em detalhes em outros estudos (RAY *et al.*, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2017). É importante ressaltar que as características dos espectros também são típicas da anisotropia magnetocristalina em materiais como a magnetita (KLENCŠÁR *et al.*, 2019; KRZYMINIEWSKI *et al.*, 2014).

O sinal mais baixo em torno de 4700 Oe com $g = 4,00$ sugere a ressonância paramagnética de Fe^{3+} isolado com simetria rômbrica em que os íons estão localizados nos sítios tetraédricos em FeO_4 e/ou nos sítios octaédricos FeO_6 e em espécies Fe^{2+} , conforme relatado por Ray *et al.* (2006), Oliveira *et al.* (2017) e Krzyminiewski *et al.* (2014).

É importante observar que as formas de linha dos espectros de EPR nos nanocompósitos de Fe/FeC e FeC são notavelmente semelhantes e possuem sinais mais estreitos quando comparados ao da amostra de Fe.

Além disso, o primeiro sinal experimenta uma mudança para altos valores de regiões de campos magnéticos, enquanto o segundo direciona-se para regiões baixas. Isto

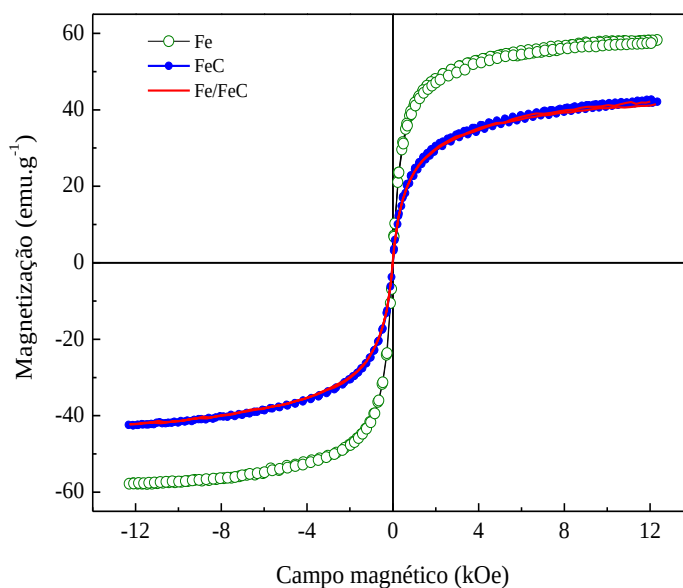
significa que os valores da razão de assimetria são distintos para todas as amostras e indica que exibem anisotropia magnetocristalina cúbica de primeira ordem negativa, de acordo com Klencsár *et al.* (2019). Este fato é mais evidente para Fe/FeC do que no FeC que possui o menor campo de anisotropia magnetocristalina.

Embora os espectros de EPR da magnetita ainda sejam controversos devido à forte absorção de microondas na região, as possíveis certezas nas atribuições são confirmadas pelos resultados de espectroscopia Mössbauer discutidos anteriormente.

5.1.2.5 Magnetização

As curvas de histerese magnética ou de magnetização de saturação (MS) foram obtidos à temperatura ambiente e estão apresentadas na Figura 16.

Figura 16 – Curvas de saturação magnética para os materiais Fe, FeC e Fe/FeC.



Fonte: Autor (2019).

A amostra de Fe tem aproximadamente 58 emu.g^{-1} , o que é muito menor do que o valor relatado de 92 emu.g^{-1} para o Fe_3O_4 (ELSAIDI *et al.*, 2017). Considerando que a existência de spins não-colineares na superfície das nanopartículas de Fe_3O_4 é provável, justifica-se o baixo valor de histerese observado, como já relatado na literatura (ROYCHOWDHURY *et al.*, 2013), o que pode ser associado à presença de maghemita, hematita e goethita como fases minoritárias na amostra de Fe. Essas suposições também estão de acordo com o valor de campo coercitivo (H_c) para partículas magnéticas (ASLAM *et al.*, 2017).

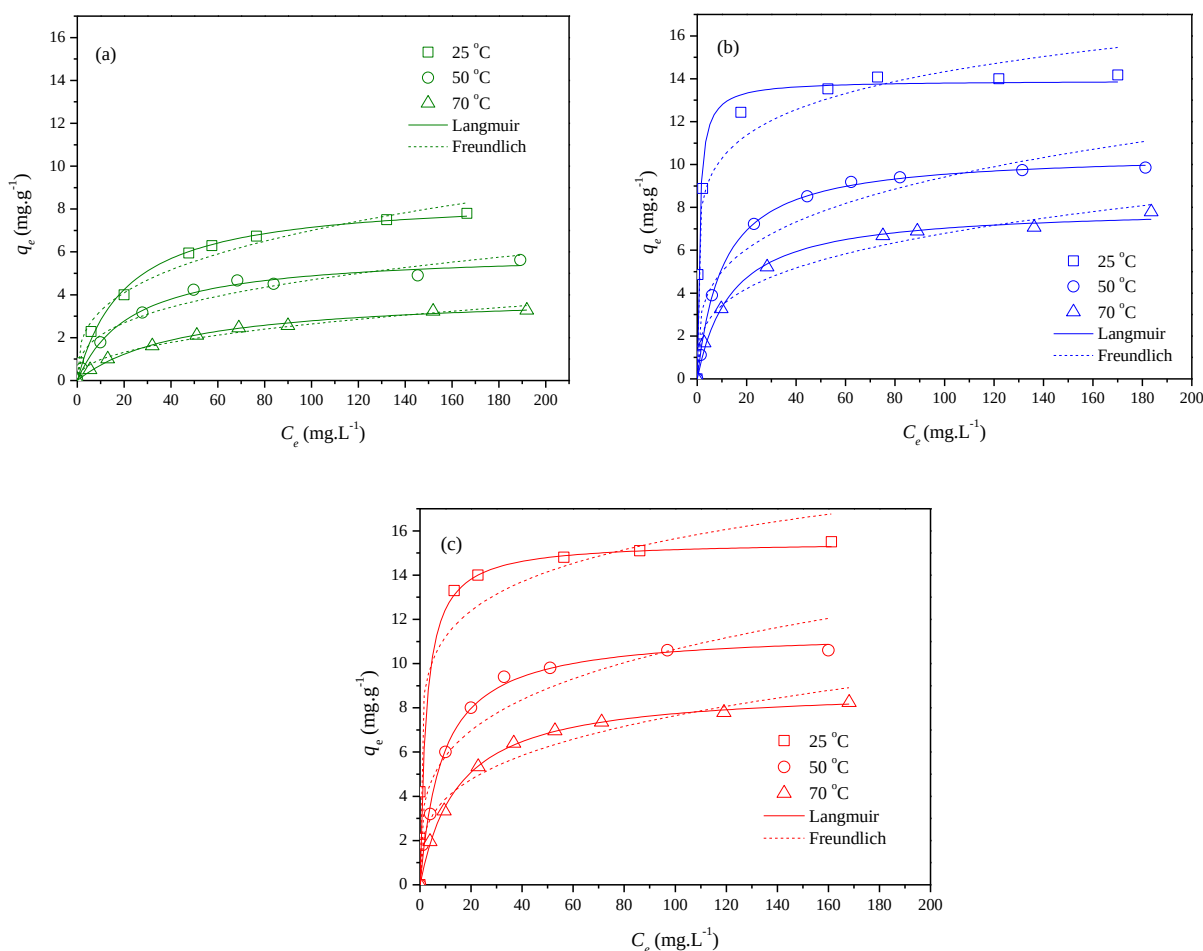
Os loops de histerese e o campo coercitivo dos nanocompósitos a base de Fe são reduzidos em aproximadamente 30%. Com base nos dados de XRD, Raman e Mössbauer pode-se atribuir esta redução das propriedades magnéticas ao revestimento de carbono nas nanopartículas. Segundo Roychowdhury *et al.* (2013), tanto a transição estrutural/magnética, como o comportamento anômalo da temperatura da anisotropia magnetocristalina e a diminuição do tamanho da estrutura magnética podem causar essas variações e comportamento.

5.2 Estudos de Adsorção

5.2.1 Equilíbrio de adsorção

A isoterma de adsorção descreve o relacionamento de equilíbrio entre o adsorvente e o adsorvato. A Figura 17 mostra as isotermas de adsorção para o azo corante Acid Red 66 sobre os adsorventes magnéticos sintetizados conforme os modelos típicos de Langmuir e Freundlich.

Figura 17 – Isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich para o AR 66 a diferentes temperaturas sobre os materiais: Fe (a), FeC (b) e Fe/FeC (c).



Fonte: Autor (2019).

As constantes das isotermas, os coeficientes de correlação (R^2) e os desvios-padrões (SD) para a adsorção do azo corante AR 66 estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros de equilíbrio para a adsorção em meio aquoso do azo corante AR 66 sobre os materiais Fe, FeC e Fe/FeC.

Adsorvente	Temperatura	Langmuir				Freundlich			
	(°C)	$q_{máx}$ (mg.g ⁻¹)	k_L (L.mg ⁻¹)	R ²	S.D.	k_F (mg ^{1-1/n} L ^{1/n} g ⁻¹)	n_F (g.L ⁻¹)	R ²	S.D.
Fe	25	8,616	0,049	0,989	0,065	1,512	0,333	0,981	0,086
	50	6,030	0,043	0,991	0,034	0,954	0,345	0,951	0,091
	70	4,080	0,022	0,995	0,054	0,361	0,435	0,981	0,061
FeC	25	13,92	1,125	0,968	0,009	7,394	0,011	0,975	0,011
	50	10,54	0,096	0,999	0,009	2,661	0,270	0,923	0,083
	70	8,007	0,072	0,994	0,022	1,732	0,294	0,973	0,051
Fe/FeC	25	15,53	0,404	0,919	0,011	8,025	0,145	0,972	0,066
	50	11,46	0,114	0,993	0,014	3,174	0,263	0,914	0,091
	70	8,901	0,067	0,999	0,009	1,972	0,294	0,949	0,067

Fonte: Autor (2019).

Em geral, os valores da capacidade de adsorção diminuíram com o aumento da temperatura, o que confirma a natureza exotérmica do fenômeno de adsorção. Os valores médios para $q_{máx}$ foram 15,5 mg.g⁻¹, 13,9 mg.g⁻¹ e 8,62 mg.g⁻¹ para o azo corante AR 66 a 25 °C sobre os materiais Fe/FeC, FeC e Fe, respectivamente (Tabela 6).

Como observado na Tabela 6 os valores de R^2 são mais altos e os valores de SD são mais baixos para o modelo de Langmuir quando comparado ao de Freundlich mostrando ser esta a isoterma que melhor descreve o sistema adsorativo nas diferentes temperaturas.

Por outro lado, os valores de $1/n$, principalmente para os compósitos magnéticos contendo carbono, são todos inferiores a 1, denotando altas intensidades de adsorção e uma boa agregação com o modelo de Freundlich apenas a concentrações mais baixas (THOMAS; THOMAS, 1997).

A altas concentrações, a discordância entre os dados experimentais e os valores previstos pela equação de Freundlich pode ser relacionada ao fato que n atinge o limite quando a superfície está totalmente coberta, o que ocorre nos valores iniciais de C_e , conforme também verificado por Allen, Mckay e Porter (2004).

Mirzaei *et al.* (2017) utilizaram zeólita clinoptilolita para a adsorção do corante aniônico Acid Red 18 (AR 18). O valor de $q_{máx}$ foi de 11 mg.g⁻¹, segundo o modelo de Langmuir.

Gong *et al.* (2005) utilizaram casca de amendoim para tratar soluções do azo corante aniônico Acid Red 27. A adsorção foi realizada para uma dosagem de 5 g.L⁻¹ do adsorvente a 20 °C e sob rotação de 150 rpm. Segundo o modelo de Langmuir o $q_{máx}$ foi de 14,9 mg.g⁻¹.

A remoção da solução aquosa do azo corante nas concentrações de 10 a 40 mg.L⁻¹ para o nanocompósito Fe/FeC apresentou-se superior a 93,9 %, enquanto para o nanocompósito FeC variou entre 67,8 % e 97,2 %. Para a amostra de Fe, a remoção situou-se entre 58,4 % e 95,1%. Para concentrações mais altas do corante (60 a 200 mg.L⁻¹) as remoções variaram entre 32,5% e 75,2% para o nanocompósito Fe/FeC; entre 19,1% e 43,3% e para o nanocompósito FeC e de 15,1% a 38,6% para a amostra de Fe.

De forma geral, em termos de remoção de corante os resultados encontrados nesta pesquisa são semelhantes e corroboram com o relatado por Shen *et al.* (2011) que avaliaram a adsorção de 12 corantes aniônicos usando hidrogéis de magnetita/quitosana/Fe³⁺. Os autores encontraram para o Acid Red 73, Acid Blue 113, Reactive Red 24 e Reative Blue 74 remoções de 97,5%, 97,9%, 98,5% e 97,2% sob condições alcalinas a 25 °C e para uma concentração inicial de corante de 50 mg.L⁻¹ e dosagem do adsorvente de 2 g.L⁻¹.

A adsorção do corante aniônico Acid Red 114 usando pó do caule de girassol como adsorvente foi estudada por Montes-Alba *et al.* (2019) sob condições de pH neutro para uma concentração inicial de 83 mg.L⁻¹ do azo corante e dosagem de 5 g.L⁻¹ a 25 °C. Os pesquisadores encontraram remoção máxima de 71,9 % para o corante ácido.

Qu *et al.* (2008) realizaram a adsorção do azo corante aniônico Acid Red 14 em três tipos de solos, designados de DG06, GSE17200 e GSE17201. Para a adsorção do AR 14 em concentração inicial de 100 mg.L⁻¹ foram encontradas remoções de 21,9%; 10,4% e 8,0 %, respectivamente nos materiais DG06, GSE17200 e GSE17201. Valores notadamente inferiores aos encontrados no presente estudo.

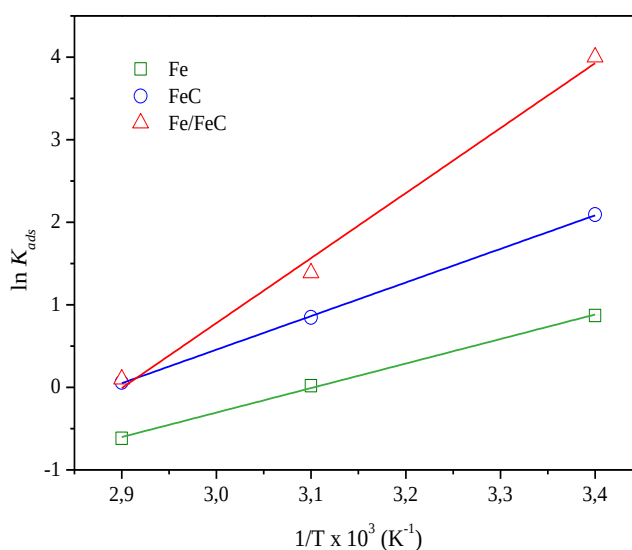
A cerca da menor afinidade adsortiva do AR 66 na amostra sem carbono, observa-se que a superfície do material Fe ($\zeta = -5,56$ mV) apresenta-se carregada negativamente no ponto isoelétrico a pH = 6,8 e assim, os grupos hidroxila interagem fracamente com o corante, repelindo-o em alguma extensão. Isso resulta em diminuição de sítios ativos para adsorção, o que também pode ser associado à baixa interações com os grupos aromáticos (ricos em ligações $\pi-\pi$) e sulfônicos ($-\text{SO}_3^-$) da molécula orgânica.

Em contraste, a superfície dos nanocompósitos tem cargas positivas com $\zeta = +10,8$ mV para a amostra de FeC e $\zeta = +24,9$ mV para o material Fe/FeC. A superfície carregada positivamente nestes sólidos favorece as interações com os grupos $-\text{SO}_3^-$ e $-\text{N}=\text{N}-$.

5.2.2 Estudo termodinâmico

A Figura 18 mostra o plot de van't Hoff $\ln K_{ad}$ versus $1/T$ para os sólidos sintetizados enquanto que a Tabela 7 apresenta a estimativa dos parâmetros termodinâmicos relacionados ao estudo adsorptivo.

Figura 18 – Plot de van't Hoff para a adsorção do Acid Red 66 sobre os materiais Fe, FeC e Fe/FeC.



Fonte: Autor (2019).

Tabela 7 – Parâmetros termodinâmicos de adsorção do corante Acid Red 66 sobre os materiais Fe, FeC e Fe/FeC a diferentes temperaturas.

Amostra	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	R ²	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)		
				25 °C	50 °C	70 °C
Fe	-28,1	-86,9	0,998	-2,16	-0,05	1,77
FeC	-38,5	-111,7	0,999	-5,18	-2,27	-0,17
Fe/FeC	-74,3	-216,9	0,988	-9,91	-3,72	-0,29

Fonte: Autor (2019).

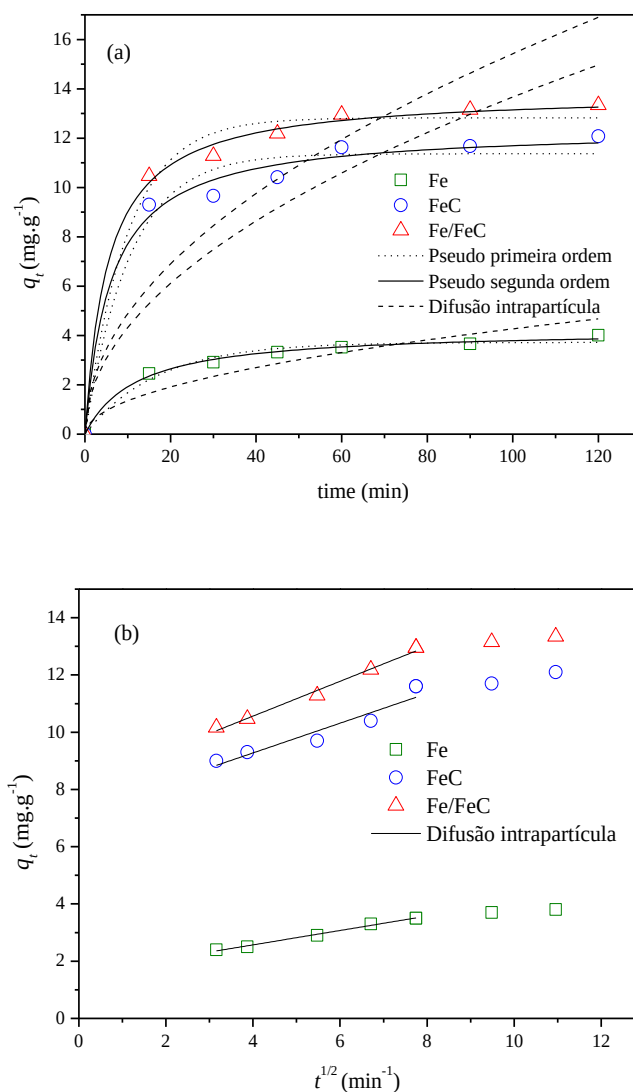
Os valores de ΔH° obtidos foram de -28,1 kJ.mol⁻¹, -38,5 kJ.mol⁻¹ e -74,3 kJ.mol⁻¹ para a adsorção do Acid Red 66 em Fe, FeC e Fe/FeC, respectivamente. Esses valores negativos confirmam a viabilidade e a exotermicidade da adsorção e ilustram uma alta preferência pelo corante Acid Red 66 para adsorver por quimissorção nos nanocompósitos de FeC e Fe/FeC.

Os valores negativos para ΔG° confirmam a espontaneidade da adsorção do Acid Red 66 sobre os nanocompósitos FeC e Fe/FeC. Notadamente, os valores de ΔG° diminuem com o aumento da temperatura de adsorção, sendo a amostra de Fe a 70 °C uma exceção. Gurgel e Silva (2017) relataram valores comparáveis quando avaliaram a adsorção do AR 66 sobre nanotubos de carbono.

5.2.3 Cinética de adsorção

O comportamento cinético para a adsorção do AR 66 em pH = 6,8 sobre os diferentes adsorventes mostrou uma fase inicial de sorção muito rápida nos primeiros 20 min de contato com quase 60% de corante removido da solução pelo material Fe e 80% pelos materiais FeC e Fe/FeC (Figura 19).

Figura 19 – Cinética da adsorção a 25 °C para o Acid Red 66 sobre os materiais: Fe, FeC e Fe/FeC. (a) modelagem não linear e (b) Interpretação linear para o modelo de difusão intrapartícula. Concentração inicial = 30 mg.L⁻¹, dosagem do adsorvente = 2 g.L⁻¹ e pH = 6,8.



Fonte: Autor (2019).

Em geral, a quantidade de AR 66 cresce rapidamente até o *uptake* em torno de 15 min e depois aumenta lentamente até atingir o equilíbrio em torno de 60 min sob agitação. Nesta condição mais de 95% do corante já foi adsorvido e a descoloração é praticamente total. Considerando a influência dos sólidos na adsorção do corante, a amostra de Fe apresenta a menor capacidade de descoloração entre os sólidos estudados. A Tabela 8 apresenta a estimativa dos parâmetros cinéticos a temperatura ambiente relacionados ao estudo adsorptivo.

Tabela 8 – Parâmetros cinéticos a 25 °C para a adsorção do Acid Red 66 sobre os materiais: Fe, FeC e Fe/FeC.

Adsorvente	Remoção (%)	$q_{e(\text{exp})}$ (mg.g ⁻¹)	Pseudo 1ª ordem				Pseudo 2ª Ordem				Difusão intrapartícula		
			k_1 (min ⁻¹)	q_{e1} (mg.g ⁻¹)	R ²	S.D.	k_2 (g/mg.min)	q_{e2} (mg.g ⁻¹)	R ²	S.D.	k_{int} (mg/g.min ^{1/2})	R ²	S.D.
Fe	52,6	4,001	0,014	3,720	0,976	0,055	0,0094	4,249	0,994	0,024	0,427	0,831	0,183
FeC	73,3	12,13	0,022	11,37	0,968	0,067	0,0132	12,40	0,987	0,043	1,367	0,687	0,234
Fe/FeC	98,4	13,31	0,024	12,82	0,985	0,045	0,0134	13,85	0,997	0,022	1,542	0,647	0,244

Fonte: Autor (2019).

No modelo de pseudo primeira ordem o coeficiente de correlação (R^2) variou entre 0,968 – 0,985 e o desvio padrão (SD) entre 0,045 – 0,067, os quais são de aceitabilidade estatística. Este resultado indica que a adsorção do AR 66 não segue uma reação de primeira ordem, o que está de acordo com a literatura, a qual relata que o modelo de pseudo primeira ordem de Lagergran se aplica somente aos estágios iniciais do processo sortivo (20 – 30 min), não se mostrando suficiente preditivo a concentrações mais altas no equilíbrio (BULUT *et al.*, 2008a; CRINI *et al.*, 2007).

Varshney *et al.* (1996) propuseram que o mecanismo cinético explicado inicialmente pela ocorrência de uma série de múltiplas reações de pseudo primeira ordem que ocorrem na superfície do adsorvente. Após o *uptake* o modelo perde sua capacidade de predição.

Por outro lado, na cinética de pseudo segunda ordem, os valores observados de R^2 (0,987 – 0,997) e SD (0,022 – 0,043) indicam que os valores de q_{e2} calculados e experimentais são mais próximos que os calculados no modelo de pseudo primeira ordem (Tabela 8). Essa elevada concordância indica que o comportamento de sorção do AR 66 obedece a uma cinética de pseudo segunda ordem. Fenômenos semelhantes foram observados em adsorção de corantes aniônicos em diferentes adsorventes (MARRAKCHI; BOUAZIZ; HAMEED, 2017; REDDY *et al.*, 2018; KIM; CHOI, 2017).

O modelo de pseudo segunda ordem consegue descrever o fenômeno de adsorção do AR 66 em sua integridade sobre a superfície dos adsorventes e assume que após a etapa fississortiva inicial há uma ocorrência de um mecanismo tipicamente quimissortivo provavelmente relacionado a interações complexas entre os grupos SO_3^- e os grupos positivamente carregados na superfície dos compósitos de magnetita (BULUT *et al.*, 2008b; ÖZACAR; SENGIL, 2003; KIM; CHOI, 2017). Além disso, foi possível estimar uma constante de velocidade de adsorção (k_2) superior a $0,0133 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$, com Fe/FeC apresentando os valores mais altos de k_2 devido à mais rápida adsorção e remoção do corante.

De acordo com Li, Bai e Liu (2005) este comportamento é caracterizado por uma interação específica na qual a taxa de adsorção é dependente do número de sítios ativos na superfície do adsorvente e controlada pela fixação das moléculas nesta superfície.

Shen *et al.* (2011) relatam que corantes aniônicos contendo grupos sulfonatos, como o AR 66 podem trocar de lugar com a molécula da água na esfera de coordenação de complexos de Fe^{3+} para quelar o centro metálico, resultando em uma adsorção forte. Este mecanismo foi confirmado a partir de estudos termogravimétricos executados pelos autores em materiais magnéticos tipo hidrogéis de quitosana- Fe^{3+} .

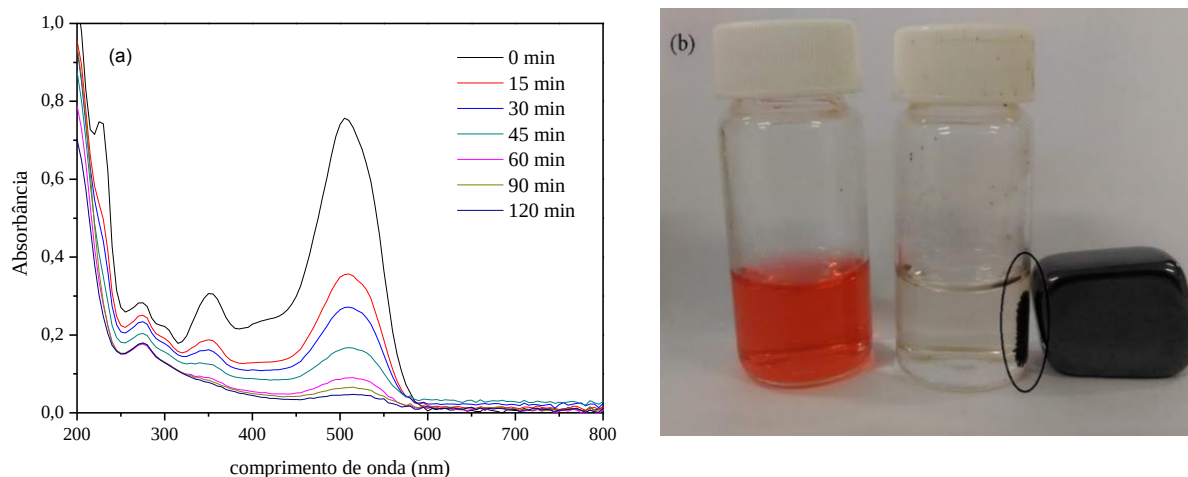
Comportamento semelhante foi observado por Zaheer *et al.* (2019) que descreveram a adsorção do corante Acid Orange (mono azo, mono sulfonato) sobre nanopartícula de ferro (FeNP). FeNPs de valência zero mostraram uma adsorção em que ambos os mecanismos de fississorção e quimissorção estão envolvidos. A isoterma de Langmuir e o modelo de pseudo segunda ordem foram as equações que melhor descreveram o equilíbrio e a cinética de adsorção.

Adicionalmente, a Figura 19b apresenta o gráfico linear de q_t versus $t^{1/2}$ para o modelo de difusão intrapartícula do corante sobre os diferentes materiais magnéticos. A inclinação linear representa o parâmetro de difusão interna e o ponto da reta que intercepta o eixo y fornece informações sobre a espessura da camada limite (LI; MU; YANG, 2019).

Segundo Bulut *et al.* (2008a) e Bulut *et al.* (2008b) o plot obtido apresenta multilinearidade, o que indica que dois ou mais passos ocorrem durante o processo adsorativo. Neste caso, a primeira etapa (adsorção na superfície externa) ocorre de forma rápida e se completa nos 10 primeiros minutos de contato, em seguida ocorre a etapa de difusão intrapartícula (10 a 60 min) e por fim o equilíbrio se estabelece (*plateau*) a partir dos 60 min de adsorção.

Por fim, o perfil cinético da descoloração para a adsorção do AR 66 (Figura 20a) mostra uma redução praticamente total da banda cromófora (510 nm) do corante. Adicionalmente, uma importante característica dos materiais magnéticos que é a rápida e eficiente separação do meio aquoso está apresentada na Figura 20b. Após a separação magnética a solução tratada mostra-se claramente limpa e isenta de cor.

Figura 20 – Espectro no UV-Vis (a) da solução de AR 66 durante o processo adsorativo sobre o material Fe/FeC e (b) imagem da separação do adsorvente a partir da solução do azo corante.



Fonte: Autor (2019).

6 CONCLUSÕES

A partir da execução deste trabalho foi possível concluir que:

Materiais magnéticos contendo ferro (óxidos) e ferro/carbono (nanocompósitos) foram obtidos usando a técnica de precipitação em meio alcalino e sacarose como fonte de carbono. As diversas técnicas de caracterização utilizadas determinaram uma estrutura tipo nanocompósito contendo nanopartículas de Fe_3O_4 revestidas por uma matriz de carbono para o material Fe/C e uma outra estrutura representada por nanopartículas de Fe_3O_4 revestidas por uma matriz de carbono e nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para o material Fe/FeC. A amostra pura mostrou-se como uma mistura não estequiométrica de nanopartículas de Fe_3O_4 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-FeO(OH)}$.

O modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste dos dados experimentais para o estudo de equilíbrio. A capacidade máxima de adsorção à temperatura ambiente foi de $15,5 \text{ mg.g}^{-1}$ para o material Fe/FeC. As remoções máximas encontradas foram de 100%, 97,2% e 95,1% para os materiais Fe/FeC, FeC e Fe, respectivamente.

O estudo termodinâmico da adsorção mostrou valores negativos de ΔH° para todos os materiais magnéticos, indicando características exotérmicas. A espontaneidade foi confirmada a partir dos valores negativos de ΔG° para os nanocompósitos FeC e Fe/FeC.

A cinética de adsorção seguiu o modelo de pseudo-segunda ordem, sugerindo um mecanismo de quimissorção. A taxa de adsorção rápida mais elevada sobre o material Fe/FeC é atribuída aos sítios ativos disponíveis na superfície de nanopartículas de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ que conferem carga superficial positiva e favorecem as interações com os grupos negativos e eletronicamente carregados na molécula do corante.

REFERÊNCIAS

- ABIT –Associação Brasileira da Indústria Têxtil. Disponível em: <<http://www.abit.org.br/cont/perfil-do-setor#sthash.Dqb2QtO9.dpuf>>. Acesso em 17 jul. 2019.
- AJMAL, Z.; MUHMOOD, A.; USMAN, M.; KIZITO, S.; LU, J.; DONG, R.; WU, S. Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides: Adsorption, desorption and regeneration characteristics. **J. Colloid Interf. Sci.**, v. 528, p. 145-155, 2018.
- ALLEN, S. J.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. **J. Colloid Interf. Sci.**, v. 280, p. 322-333, 2004.
- ARSLAN-ALATON, I.; GURSOY, B. H.; SCHMIDT, J. E. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: Effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes. **Dyes and Pigments**, v. 78, p. 117-130, 2008.
- ASLAM, S.; ZENG, J.; SUBHAN, F.; LI, M.; LYU, F.; LI, Y.; YAN, Z. In situ one-step synthesis of Fe₃O₄@MIL-100(Fe) core-shells for adsorption of methylene blue from water. **J. Colloid Interf. Sci.**, v. 505, p. 186-195, 2017.
- BAFANA, A.; DEVI, S.; CHAKRABARTI, T. Azo dyes: past, present and the future. **Environmental Reviews**, v. 19, p. 350-370, 2011.
- BANERJEE, S.; SHARMA, G. C.; CHATTOPADHYAYA, M. C.; SHARMA, Y. C. Kinetic and equilibrium modeling for the adsorptive removal of methylene blue from aqueous solutions on of activated fly ash (AFSH). **J. Environ. Chem. Eng.**, v. 2, p. 1870-1880, 2014.
- BAUP, S.; JAFFRE, C.; WOLBERT, D.; LAPLANCHE, A. Adsorption of pesticides onto granular activated carbon: Determination of surface diffusivities using simple batch experiments. **Adsorption**, v. 6, p. 219-228, 2000.
- BAUTISTA-TOLEDO, I.; FERRO-GARCÍA, M. A.; RIVERA-UTRILLA, J.; MORENO-CASTILLA, C.; FERNÁNDEZ, F. J. V. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environ. Sci. Technol.**, v. 39, p. 6246-6250, 2005.
- BOUATAY, F.; MEKSI, N.; ADEEL, S.; SALAH, F.; MHENNI, F. Dyeing behavior of the cellulosic and jute fibers with cationic dyes: Process development and optimization using statistical analysis. **J. Natur. Fibers**, v. 3, p. 423-436, 2016.
- BRAGA, A. A. C.; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitas. **Química Nova**, v. 30, p. 178-188, 2007.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente (MMA). Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução CONAMA Nº 340, de 13/05/2011. *Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes*.
- BRUNAUER, S.; DEMING, L.; DEMING, W. E.; TELLER, E. J. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 62, p. 1723-1732, 1940.

BULUT, E.; ÖZACAR, M; SENGİL, İ. A. Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 115, p. 234-246, 2008a.

BULUT, E.; ÖZACAR, M; SENGİL, İ. A. Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo red onto bentonite. **J. Hazard Mater.**, v. 154, p. 613-622, 2008b.

CANDIDO, I. C. M.; SOARES, J. M. D.; BARBOSA, J. A. B.; OLIVEIRA, H. P. Adsorption and identification of traces of dyes in aqueous solutions using chemically modified eggshell membranes. **Bioresource Technology Reports**, v. 7, p. 100267, 2019.

CARVALHO, S. S. F.; CARVALHO, N. M. F. Dye degradation by green heterogeneous Fenton catalysts prepared in presence of *Camellia sinensis*. **Journal of Environmental Management**, v. 187, p. 82-88, 2017.

CASTRO, A. J. R.; MARQUES, S. P. D.; SOARES, J. M.; FILHO, J. M.; SARAIVA, G. D.; OLIVEIRA, A. C. Nanosized aluminum derived oxides catalysts prepared with different methods for styrene production. **Chem. Eng. J.**, v. 209, p. 345-355, 2012.

CASTRO, A. J. R.; SOARES, J. M.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. C.; CAMPOS, A.; MILET, É. R. C. Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene with CO₂ for styrene production over porous iron-based catalysts. **Fuel**, v. 108, p. 740-748, 2013.

CHAARI, I.; FAKHFAKH, E.; MEDHIOUB, M.; JAMOUCSI, F. Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays. **J. Molec. Struct.**, v. 1179, p. 672-677, 2019.

CHUNG, K-T. Azo dyes and human health: A review. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 34, n. 4, p. 233-261, 2016.

CORNELL, R. M. Effect of simple sugars on the alkaline transformation of ferrihydrite into goethite and hematite. **Clays Clay Min.**, v. 33, p. 219-227, 1985.

CORNELL, R. M.; SSHWERTMANN, U. **The iron oxides: structures, properties, reactions, occurrences and uses**. Wiley-VCH: Weinheim, 2003.

COSTA, R. C. C.; LELIS, M. F. F.; OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; ARDISSON, J. D.; RIOS, R. V. A.; LAGO, R. M. Novel active heterogeneous Fenton system based on Fe_{3-x}M_xO₄ (Fe, Co, Mn, Ni): The role of M²⁺ species on the reactivity towards H₂O₂ reactions. **J. Hazard. Mater.**, v. 129, p. 171-178, 2006.

CRINI, G.; PEINDY, H. N.; GIMBERT, F.; ROBERT, C. Removal of C.I. basic green 4, (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin based adsorbent: kinetic and equilibrium studies. **Sep. Purif. Technol.**, v. 53, p. 97-110, 2007.

CRUZ, M. G. A.; BASTOS-NETO, M.; OLIVEIRA, A. C.; FILHO, J. M.; FERNANDES, F. A. N.; SOARES, J. M.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. On the structural, textural and morphological features of Fe-based catalysts supported on polystyrene mesoporous carbon for Fischer–Tropsch synthesis. **Appl. Catal. A: Gen.**, v. 495, p. 72-83, 2015.

DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. **Adv. Colloid Interface Sci.**, v. 93, p. 135-224, 2001.

DO, D. D. **Adsorption Analysis: Equilibria and kinetics. Series on Chemical Engineering**. Ed. Imperial College Press, v. 2, 1998.

DO, T. M.; BYUN, J. Y.; KIM, S. H. An electro-Fenton system using magnetite coated metallic foams as cathode for dye degradation. **Catalysis Today**, v.295, p. 48-55, 2017.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. **Chem. Eng. J.**, v. 124, p. 89-101, 2006.

ELKADY, M. F.; IBRAHIM, A. M.; EL-LATIF, M. M. A. Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads. **Desalination**, v. 278, p. 412-423, 2011.

ELSAIDI, S. K.; SINNWELL, M.A.; BANERJEE, D.; DEVARAJ, A.; KUKKADAPU, R. K.; DROUBAY, T. C.; NIE, Z.; KOVARIK, L.; VIJAYAKUMAR, M.; MANANDHAR, S.; NANDASIRI, M.; MCGRAIL, B. P.; THALLAPALLY, P. K. Reduced Magnetism in Core-Shell Magnetite@MOF Composites. **Nano Lett.**, v. 17, p. 6968-6973, 2017.

ERDEMOĞLU, M; SARIKAYA, M. Effects of heavy metals and oxalate on the zeta potential of magnetite. **J. Colloid Interf. Sci.**, v. 300, p. 795-804, 2006.

EVERETT, D. H. Reporting data on adsorption from solution at the solid/solution interface. **Pure Appl. Chem.**, v. 58, p. 967-984, 1986.

FAVELA-CAMACHO; S. E.; SAMANIEGO-BENITEZ, E. J.; GODINEZ-GARCIA, A.; AVILES-ARELLANO, L. M.; PEREZ-ROBLES, J.F. How to decrease the agglomeration of magnetite nanoparticles and increase their stability using surface properties. **Colloids and Surfaces A**, v. 57, p. 29-35, 2019.

FENGLIAN, F.; YA, X.; BAOPING, X.; RUNMING, C. Adsorption of acid red 73 on copper dithiocarbamate precipitate-type solid wastes. **Chemosphere**, v. 66, p.1-7, 2007.

FERREIRA, G. M. D.; FERREIRA, G. M. D; HESPANHOL, M. C.; REZENDE, J. P.; PIRES, A. A. S.; GURGEL, L. V. A.; SILVA, L. H. M. Adsorption of red azo dyes on multi-walled carbon nanotubes and activated carbon: A thermodynamic study. **Colloids and Surfaces A**, v. 529, p.531-540, 2017.

FILHO, W. L.; ELLAMS, D.; HAN, S.; TYLER, D.; BOITEN, V. J.; PAÇO, A.; MOORA, H.; BALOGUN, A-L. A review of the socio-economic advantages of textile recycling. **J. Clear. Prod.**, v. 218, p. 10-20, 2019.

FOO, K. Y.; HAMEED, B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chem. Eng. J.**, v. 156, p. 2-10, 2010.

FREIRE, T. M. *Síntese e caracterização de nanoquitosanas magneticas por sonoquímica e sua aplicação na remoção de azo compostos*. 2016. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2016.

GALLO, J. M. R.; BISIO, C.; MARCHESI, L.; PASTORE, H. O. One-pot synthesis of mesoporous [Al]-SBA-16 and acidity characterization by CO adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 145, n. 3, p. 124-130, 2011.

GALVÃO, W. S.; NETO, D. M. A.; FREIRE, R. M.; FECHINE, P. B.A. Super-paramagnetic nanoparticles with spinel structure: A review of synthesis and biomedical applications. **Solid State Phenomena**, v. 241, p. 139-176, 2016.

GONG, R.M.; DING, Y.; LIE, M.; YANG, C.; LIU, H.; SUN, Y. Utilization of powdered peanut hull as bio-sorbent for removal of anionic dyes from aqueous solution. **Dyes Pigments**, v. 64, p. 187-192, 2005.

GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, p. 131-142, 2013.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2. ed. Academic Press; London, 1982.

GUAN, Y.; CAO, W.; GUAN, H.; LEI, X.; WANG, X.; TU, Y.; MARCHETTI, A.; KONG, X. A novel polyalcohol-coated hydroxyapatite for the fast adsorption of organic dyes. **Colloids and Surfaces A**, v. 548, p. 85-91, 2018.

GURGEL, L. V. A.; SILVA, L. H. M. Adsorption of red azo dyes on multi-walled carbon nanotubes and activated carbon: A thermodynamic study. **Colloids and Surfaces A**, v. 529, p. 531-540, 2017.

HAO, H.; LI, L.; YUAN, Z.; PATRA, P.; SOMASUNDARAN, P. Adsorption differences of sodium oleate on siderite and hematite. **Minerals Engineering**, v. 137, p. 10-18, 2019.

HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, K. A.; SOLACHE-RÍOS, M.; DÍAZ-NAVA, M. C. Removal of brilliant blue FCF from aqueous solutions using an unmodified and iron-modified bentonite and the thermodynamic parameters of the process. **Water Air Soil Pollut.**, v. 224, n. 5, p. 1-11, 2013.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochem.**, v. 34, p. 451-465, 1999.

HODGES, B. C.; CATES, E. L.; KIM, J-H. Challenges and prospects of advanced oxidation water treatment processes using catalytic nanomaterials. **Nature Nanotechnology**, v. 13, p. 642-650, 2018.

HUANG, A. K.; VEIT, M. T.; JUCHEN, P. T.; GONÇALVES, G. C.; PALÁCIO, S. M.; CARDOSO, C. O. Sequential process of coagulation/flocculation/sedimentation- adsorption-microfiltration for laundry effluent treatment. **J. Environ. Chem. Eng.**, v. 7, p. 103226, 2019.

HUANG, Z.; LI, Y.; CHEN, W.; SHI, J.; ZHANG, N.; WANG, X.; LI, Z.; GAO, L.; ZHANG, Y. Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye Wastewater. **Mater. Chem. Phys.**, v. 202, p. 266-276, 2017.

IAN, S.; WANG, E.; KANG, Z.; BAI, Y.; GAO, L.; JIANG, M.; HU, C.; XU, L. Synthesis of magnetite nanorods and porous hematite nanorods. **Solid State Commun.**, v. 129, p. 485-490, 2004.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). Reporting physisorption data for gas/solid systems: with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure Appl. Chem.**, v. 57 p. 603-619, 1985.

IYENGAR, L. S. J.; JOY M.; GHOSH, C. K.; DEY, S.; KOTNALAD, R. K.; GHOSH, S. Magnetic, X-ray and Mössbauer studies on magnetite/maghemite core-shell nanostructures fabricated through an aqueous route. **RSC Adv.**, v. 4, p. 64919-64929, 2014.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural esolecita- influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química nova**, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

KARIMI, S.; YARAKI, M. T.; KARRI, R. R. A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 107, p. 535-553, 2019.

KATHERESAN, V.; KANSEDO, J.; LAU, S. Y. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. **J. Environ. Chem. Eng.**, v. 6, p. 4676-4697, 2018.

KECIĆ, V.; KERKEZ, D.; PRICA, M.; LUŽANIN, O.; BEČELIĆ-TOMIN, M.; PILIPOVIĆ, D T.; DALMACIJA, B. Optimization of azo printing dye removal with oak leaves-nZVI/H₂O₂ system using statistically designed experiment. **J. Clean. Prod.**, v. 202, p. 65-80, 2018.

KHAN, U. S.; RAHIM, A.; KHAN, N.; MUHAMMAD, N.; REHMAN, F.; AHMAD, K.; IQBAL, J. Aging study of the powdered magnetite nanoparticles. **Mater. Chem. Phys.**, v. 189, p. 86-89, 2017.

KIM, S.-H.; CHOI, P.-P. Enhanced Congo red dye removal from aqueous solutions using iron nanoparticles: adsorption, kinetics, and equilibrium studies. **Dalton Trans.**, v. 6, p.15470-15479, 2017.

KLENCŠÁR, Z.; ÁBRAHÁM, A.; SZABÓ, L.; GYSZABÓ, E.; STICHLEUTNER, S.; ZOLTAN, E. K.; GTOLNAI, H. The effect of preparation conditions on magnetite nanoparticles obtained via chemical co-precipitation. **Mater. Chem. Phys.**, v. 223, p. 122-132, 2019.

KRESGE, C. T.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E. The discovery of Exxon Mobil's M41S family of mesoporous molecular sieves. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 148, p. 53-72, 2004.

KROLOW, M. Z.; HARTWIG, C. A.; LINK, G. C.; RAUBACH, C. W.; PEREIRA, J. S. F.; PICOLOTO, R. S. Synthesis and characterization of carbon nanocomposites. **NanoCarbon** 2011, v. 3, p. 33-47, 2013.

KRZYMINIEWSKI, R.; KUBIAK, T.; DOBOSZA, B.; SCHROEDER, G.; KURCZEWSKA, J. EPR spectroscopy and imaging of TEMPO-labeled magnetite nanoparticles. **Current Applied Physics**, v. 14, p. 798-804, 2014.

LALNUNHLIMI, S.; KRISHNASWAMY, V. Decolorization of azo dyes (Direct Blue 151 and Direct Red 31) by moderately alkaliphilic bacterial consortium. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, p. 39-46, 2016.

LAZARIDIS, N. K.; ASOUHIDOU, D. D. Kinetics of sorptive removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite. **Water Res.**, v. 37, p. 2875-2882, 2003.

LI, N.; BAI, R. B.; LIU, C. K. Enhanced and selective adsorption of mercury ions on chitosan beads grafted with polyacrylamide via surface-initiated atom transfer radical polymerization. **Langmuir**, v. 21, p. 11780-11787, 2005.

LI, W.; MU, B.; YANG, Y. Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bioadsorption technology. **Bioresource Technology**, v. 277, p. 157-170, 2019.

LI, Z.; WANG, L.; LI, Y.; FENG, Y.; FENG, W. Carbon-based functional nanomaterials: preparation, properties and applications. **Composites Science and Technology**, v. 179, p. 10-40, 2019.

LIM, M.-C.; LEE, G.-H.; NGOC HUYNH, D. T.; MORALES LETONA, C. A.; SEO, D.-H.; PARK, C.-S.; KIM, Y.-R. Amylo sucrose-mediated synthesis and self-assembly of amylose magnetic microparticles. **RSC Adv.**, v.5, n.45, p. 36088-36091, 2015.

LIMA, A.C. A.; NASCIMENTO, R. F.; SOUSA, F. F.; FILHO, J. M.; OLIVEIRA, A. C. Modified coconut shell fibers: A green and economical sorbent for the removal of anions from aqueous solutions. **Chem. Eng. J.**, v. 185-186, p. 274-284, 2012.

LIU, C.-H.; WU, J.-S.; CHIU, H.-C.; SUEN, S.-Y.; CHU, K. H. Removal of anionic reactive dyes from water using anion exchange membranes as adsorbers. **Water Res.**, v. 41, p. 1491-1500, 2007.

LIU, X.; ZHAO, T.; LIU, P.; CUI, P.; HU, P. Manufacture of nano graphite oxides derived from aqueous glucose solutions and in-situ synthesis of magnetite graphite oxide composites. **Mater. Chem. Phys.**, v. 153, p. 202-208, 2015.

LTAIEF, O.O.; SIFFERT, S.; FOURMENTIN, S.; BENZINA, M. Synthesis of Faujasite type zeolite from low grade Tunisian clay for the removal of heavy metals from aqueous waste by batch process: Kinetic and equilibrium study. **Comptes Rendus Chim.**, v. 18, p. 1123-1133, 2015.

LUO, X.; LIU, S.; ZHOU, J.; ZHANG, L. In situ synthesis of Fe₃O₄/cellulose microspheres with magnetic-induced protein delivery. **J. Mater. Chem.**, v.19, p. 3538-3545, 2009.

MACHADO, F. M.; CARMALIN, S. A.; LIMA, E. C.; DIAS, S. L. P.; PROLA, L. D. T.; SAUCIER, C.; JAURIS, I. M.; ZANELLA, I.; FAGAN, S. B. Adsorption of Alizarin Red S dye by carbon nanotubes: An experimental and theoretical investigation. **J. Phys. Chem. C.**, v. 120, p. 18296-18306, 2016.

MARRAKCHI, F.; BOUAZIZ, M.; HAMEED, B. H. Adsorption of Acid Blue 29 and methylene blue on mesoporous K₂CO₃-activated olive pomace boiler ash. **Colloids and Surfaces A**, v. 535, p. 157-165, 2017.

MASCARENHAS, A. J. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O. Peneiras moleculares: selecionando as moléculas por seu tamanho. **Química Nova na Escola**, v. 2, p. 25-34, 2001.

MIRZAEI, N.; GHAFARI, H. R.; SHARAFI, K.; VELAYATI, A.; HOSEINDOOST, G.; REZAEI, S.; MAHVI, A. H.; AZARI, A.; DINDARLOO, K. Modified natural zeolite using ammonium quaternary based material for Acid red 18 removal from aqueous solution. **J. Environ. Chem. Eng.**, v. 5, p. 3151-3160, 2017.

- MIYAH, Y.; LAHRICHI, A.; IDRISSE, M.; BOUJRAF, S.; TAOUDA, H.; ZERROUQ, F. Assessment of adsorption kinetics for removal potential of crystal violet dye from aqueous solutions using Moroccan pyrophyllite. **J. Assoc. Arab Univ. Basic Appl. Sci.**, v. 23, p. 20-28, 2017.
- MIYAH, Y.; LAHRICHI, A.; IDRISSE, M.; KHALIL, A.; ZERROUQ, F. Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto walnut shells powder: Equilibrium and kinetic studies. **Surfaces and Interfaces**, v. 11, p. 74-81, 2018.
- MONTES-ALBA, E. J.; CAMARGO-VARGAS, G. J.; AGUDELO-VALENCIA, R. N.; DÉVORA-ISIORDIA, G. E. Adsorption Study of Acid Red 114 and Basic Blue 3 on Sunflower Stalk. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 11, p. 68-81, 2019.
- MOREIRA, S. de A. *Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo*. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado em Saneamento Ambiental) - Pós-graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.
- NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: 2014. 256 p.
- NGAH, W. S. W.; HANAFIAH, M. A. K. M. Biosorption of copper ions from dilute aqueous solutions on base treated rubber (*Hevea brasiliensis*) leaves powder: kinetics, isotherm, and biosorption mechanisms. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, n. 10, p. 1168-1176, 2008.
- NÚÑEZ, J.; YEBER, M.; CISTERNAS, N.; THIBAUT, R.; MEDINA, P.; CARRASCO, C. Application of electrocoagulation for the efficient pollutants removal to reuse the treated wastewater in the dyeing process of the textile industry. **J. Hazard. Mater.**, v. 371, p. 705-711, 2019.
- OLIVEIRA, A. P. S.; GOMES, I. S.; NETO, A. S. B.; OLIVEIRA, A. C.; FILHO, J. M.; SARAIVA, G. D.; SOARES, J. M.; TEHUACANERO-CUAPA, S. Catalytic performance of MnFeSi composite in selective oxidation of styrene, ethylbenzene and benzyl alcohol. **Mol. Catal.**, v. 436, p. 29-42, 2017.
- OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão. **Química Nova**, v. 36, p. 123-130, 2013.
- OLIVEIRA, R. A. G.; ZANONI, T. B.; BESSEGATO, G. G.; OLIVEIRA, D. P.; UMBUZEIRO, G. A.; ZANONI, M. V. B. A química e toxicidade dos corantes de cabelo. **Química Nova**, v. 37, p. 1037-1046, 2014.
- ÖZACAR, M.; ŞENGİL, İ. A. Adsorption of reactive dyes on calcined alunite from aqueous solutions. **J. Hazard. Mater. B**, v. 98, p. 211-224, 2003.
- PARK, J. Y.; CHOI, E. S.; BAEK, M. J.; LEE, G. H. Colloidal stability of amino acid coated magnetite nanoparticles in physiological fluid. **Materials Letters**, v. 63, p. 379-381, 2009.
- QI, X.; WU, L.; SU, T.; ZHANG, J.; DONG, W. Polysaccharide-based cationic hydrogels for dye adsorption. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 170, p. 364-372, 2018.

- QIAO, K.; TIAN, W.; BAI, J.; WANG, L.; ZHAO, J.; DU, Z.; GONG, X. Application of magnetic adsorbents based on iron oxide nanoparticles for oil spill remediation: A review. **J. Taiwan Inst. Chem. Engineers**, v. 97, p. 227-236, 2019.
- QIU, H.; LV, L.; PAN, B.-C.; ZHANG, Q.-J.; ZHANG, W.-M.; ZHANG, Q.-X. Critical review in adsorption kinetic models. **J. Zhejiang Univ. Sci A.**, v. 10, p. 716-724, 2009.
- QU, B.; ZHOU J.; XIANG, X.; ZHENG, C.; ZHAO, H.; ZHOU X. Adsorption behavior of Azo Dye C. I. Acid Red 14 in aqueous solution on surface soils. **Journal of Environmental Sciences**, v.20, p. 704-709, 2008.
- RAD, T. S.; KHATAEE, A.; POURAN, S. R. Synergistic enhancement in photocatalytic performance of Ce (IV) and Cr (III) co-substituted magnetite nanoparticles loaded on reduced graphene oxide sheets. **Colloid and Interface Science**, v. 528, p. 248-262, 2018.
- RAJABI, M.; MAHANPOOR, K.; MORADI, O. Preparation of PMMA/GO and PMMA/GO-Fe₃O₄ nanocomposites for malachite green dye adsorption: Kinetic and thermodynamic studies. **Composites Part B**, v. 167, p. 544-555, 2019.
- RAMOS, M.; CASTILLO, K.; FERRER, D. A.; FARIAS, R. J.; FLORES, S.; CHIANELLI, R. R. Microwave-assisted synthesis Core-Fe₃O₄ shell-Au cubic nanoparticles. **ISRN Nanotechnology**, v. 2011, p. 1-3, 2011.
- RAY, C. S.; REIS, S. T.; PONTUSCHKA, W. M.; YANG J. B.; SENE, F. F.; GIEHL, J. M.; KIM, C. W.; SEN, S. Mössbauer and EPR spectra for glasses and glass-ceramics prepared from simulated compositions of lunar and martian soil. **J. Non-Crystalline Solids**, v. 352, p. 3677-3684, 2006.
- REDDY, Y. S.; MAGDALANE, C. M.; KAVIYARASU, K.; MOLA, G. T.; KENNEDY, J.; MAAZA, M. Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of Acid Blue 9 and Safranin O from aqueous solutions by MgO decorated FLG coated Fuller's Earth. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 123, p. 43-51, 2018.
- REN, G.; WANG, X.; ZHANG, Z.; ZHONG, B.; YANG, L.; XU, D.; YANG, X. Facile synthesis of maghemite nanoparticle from waste green vitriol as adsorbent for adsorption of arsenite. **J. Molec. Liq.**, v. 259, p. 32-39, 2018.
- ROUT, K.; MOHAPATRA, M.; LAYEK, S.; DASH, A.; VERMA, H. C.; ANAND, S. The influence of precursors on phase evolution of nano iron oxides/oxyhydroxides: optical and magnetic properties. **New J. Chem.**, v. 38, p. 3492-3506, 2014.
- ROYCHOWDHURY, A.; PATI, S. P.; MISHRA, A. K.; KUMAR, S.; DAS D. Magnetically addressable fluorescent Fe₃O₄/ZnO nanocomposites: Structural, optical and magnetization studies. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 74, p. 811-818, 2013.
- RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- SAHA, B.; DAS, S.; SAIKIA, J.; DAS, G. Preferential and enhanced adsorption of different dyes on iron oxide nanoparticles: a comparative study. **J. Phys. Chem. C.**, v. 115, p. 8024-8033, 2011.

SALAMA, W., AREF, M. E.; GAUPP, R. Spectroscopic characterization of iron ores formed in different geological environments using FTIR, XPS, Mössbauer spectroscopy and thermoanalyses. **Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.**, v. 136, p. 1816-1826, 2015.

SALLEH, M. A. M.; MAHMOUD, D. K.; KARIM, W. A. W. A.; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. **Desalination**, v. 280, p. 1-13, 2011.

SCOTT, T. B.; ALLEN, G. C.; HEARD, P. J.; RANDELL, M. G. Reduction of U(VI) to U(IV) on the surface of magnetite. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v. 69, n. 24, p. 5639-5646, 2005.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Colloid and Interface Science**, v. 279, p. 307-313, 2004.

SHAM, A. Y.W.; NOTLEY, S. M. Adsorption of organic dyes from aqueous solutions using surfactant exfoliated graphene. **J. Environ. Chem. Eng.**, v. 6, p. 495-504, 2018.

SHARMA, G.; THAKUR, B.; KUMAR, A.; STADLER, F. J.; ALFADUL, S. M.; MOLA, T. G. Applications of nanocomposites hydrogels for biomedical engineering and environmental protection. **Environ. Chem. Lett.**, v. 16, p. 113-146, 2018.

SHEBANOVA, O. N.; LAZOR, P. Raman spectroscopic study of magnetite (FeFe_2O_4): a new assignment for the vibrational spectrum. **J. Solid State Chem.**, v.174, p. 424-430, 2003.

SHEN, C.; SHEN, Y.; WEN, Y.; WANG, H.; LIU, W. Fast and highly efficient removal of dyes under alkaline conditions using magnetic chitosan-Fe (III) hydrogel. **Water Res.**, v. 45, p. 5200-5210, 2011.

SILVA, D. C. C.; PIETROBELLI, J. M. T. A. Residual biomass of chia seeds (*Salvia hispanica*) oil extraction as low cost and eco-friendly biosorbent for effective reactive yellow B2R textile dye removal: Characterization, kinetic, thermodynamic and isotherm studies. **J. Environ. Chem. Eng.**, v.7, n. 2, p. 103008, 2019.

SILVA, M. F.; PINEDA, E. A. G.; BERGAMASCO, R. Aplicação de óxidos de ferro nanoestruturados como adsorventes e fotocatalisadores na remoção de poluentes de águas residuais. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 393-398, 2015.

SINGH, R. L.; SINGH, P. K.; SINGH, R. P. Enzymatic decolorization and degradation of azo dyes-A review. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 104, p. 21-31, 2015.

SIVASHANKAR, R.; SATHYA, A. B.; KRISHNAKUMAR, U.; SIVASUBRAMANIAN, V. Synthesis of magnetic biocomposite for efficient adsorption of azo dye from aqueous solution. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 121, p. 149-153, 2015.

STOI, M.; ISTRATI, R.; PĂCURARIU, C. Investigation of magnetite nanoparticles stability in air by thermal analysis and FTIR spectroscopy. **J. Thermal Anal. Calorimetry**, v. 125, p. 1185-1198, 2016.

SUKUMAR, M.; SIVASAMY, A.; SWAMINATHAN, G. In situ biodecolorization kinetics of Acid Red 66 in aqueous solutions by *Trametes versicolor*. **J. Hazard. Mater.**, v.167, p. 660-663, 2009.

TAN, K. B.; VAKILI, M.; HORRI, B. A.; POH, P.E.; ABDULLAH, A. Z.; SALAMATINIA, B. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. **Sep. Purif. Technol.**, v. 150, p. 229-242, 2015.

TANG, S. C. N.; LO, I. M. C. Magnetic nanoparticles: Essential factors for sustainable environmental applications. **Water Res.**, v. 47, n. 8, p. 2613-2632, 2013.

TASIS D.; TAGMATARCHIS N.; BIANCO A.; PRATO M. Chemistry of carbon nanotubes. **Chemical Reviews**, v.106, n. 3, p. 1105-1136, 2006.

THOMAS, J. M.; THOMAS, W. J. **Principles and Practices of Heterogeneous Catalysis**. VCH Publishers Inc., New York, 1997.

TOOR, M.; JIN, B. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. **Chem. Eng. J.**, v. 187, p. 79-88, 2012.

UDDIN, M. K.; BAIG, U. Synthesis of Co₃O₄ nanoparticles and their performance towards methyl orange dye removal: Characterization, adsorption and response surface methodology. **J. Clean. Prod.**, v. 2011, p. 1141-1153, 2019.

VARSHNEY, K. G.; KHAN, A. A.; GUPTA, U.; MAHESHWARI, S. M. Kinetics of adsorption of phosphamidon on antimony (V) phosphate cation exchanger: evaluation of the order of reaction and some physical parameters. **Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 113, p. 19-23, 1996.

VINOTHKANNAN, M.; KARTHIKEYANA, C.; KUMARA, G. G.; KIM, A. R.; YOO, D. J. One-pot green synthesis of reduced graphene oxide (RGO)/Fe₃O₄ nanocomposites and its catalytic activity toward methylene blue dye degradation. **Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.**, v.136, p. 256-264, 2015.

WANG, L.; LIN, K.; REN, J.; DU, K.; CHANG, Y.; PEI, L. H.; TIAN, Y. F. Direct synthesis of ultrasmall and stable magnetite nanoparticles coated with one single carbon layer for sensitive surface-enhanced Raman scattering. **Appl. Surf. Sci.**, v. 478, p. 601-606, 2019.

WANG, W.; HUANG, G.; AN, C.; XIN, X.; ZHANG, Y.; LIU, X. Transport behaviors of anionic azo dyes at interface between surfactant-modified flax shives and aqueous solution: Synchrotron infrared and adsorption studies. **Appl. Surf. Sci.**, v. 405, p. 119-128, 2017.

YOLDI, M.; FUENTES-ORDOÑEZ, E. G.; KORILLI, S. A.; GIL, A. Zeolite synthesis from industrial wastes. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 287, p. 183-191, 2019.

ZAHEER, Z.; BAWAZIER, W. A.; ALI AL-BUKHARI, S. M.; BASALEH, A. S. Adsorption, equilibrium isotherm, and thermodynamic studies to the removal of acid orange 7. **Mater. Chem. Phys.**, v. 232, p. 109-120, 2019.

ZHANG, C.; MO, Z.; ZHANG, P.; FENG, C.; GUO, R. Facile synthesis of porous carbon@Fe₃O₄ composites and their applications in wastewater treatment. **Materials Letters**, v. 106, p. 107-110, 2013.

ZHANG, G. Q.; WANG, S.; YANG, F. L. Efficient adsorption and combined heterogeneous/homogeneous Fenton oxidation of amaranth using supported nano-FeOOH as cathodic catalysts. **J. Phys. Chem. C**, v.116, p. 3623-3634, 2012.

ZHAO, D.; HUO, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable. Mesoporous Silica Structures. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 120, p. 6024-6036, 1998.

ZHAO, Y.; LIU, F.; QIN, X. Adsorption of diclofenac onto goethite: Adsorption kinetics and effects of pH. **Chemosphere**, v. 180, p. 373-378, 2017.

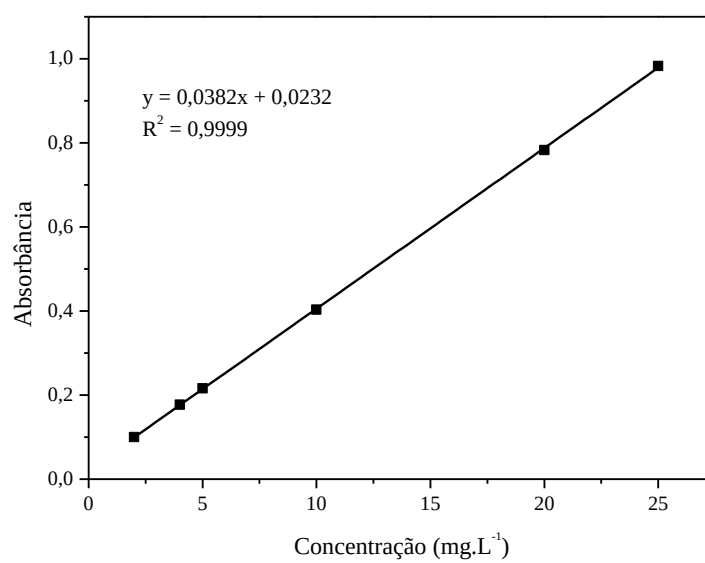
ZHENG, N-C.; WANG, Z.; LONG, J-Y.; KONG, L-J.; CHEN, D-Y.; LIU, Z-Q. Shape dependent adsorption of CeO₂ nanostructures for superior organic dye removal. **J. Colloid Interf. Sci.**, v. 525, p. 225-233, 2018.

ZHOU, Z.; SU, M.; SHIH, K. Highly efficient and recyclable graphene oxide-magnetite composites for isatin mineralization. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 725, p. 302-309, 2017.

ZHU, H.-Y.; JIANG, R.; XIAO, L. Adsorption of an anionic azo dye by chitosan/kaolin/ γ -Fe₂O₃ composites. **Appl. Clay Sci.**, v. 48, p. 522-526, 2010.

ANEXOS

Anexo A – Curva de calibração do Acid Red 66 em água.



Fonte: Autor (2019).

Anexo B – Relatório de distribuição do tamanho de partículas para a amostra de Fe.

Size Distribution Report by Intensity

v2.2



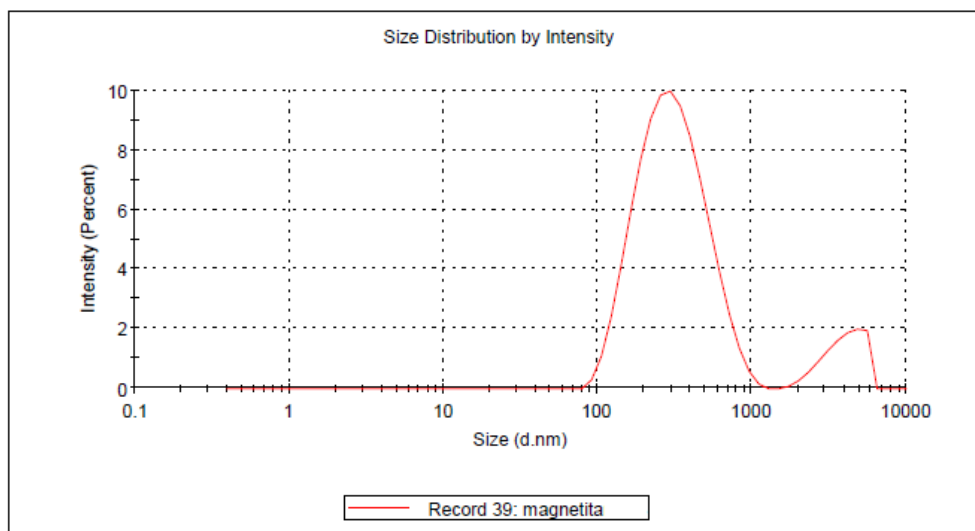
System

Temperature (°C): 25,0 Duration Used (s): 60
 Count Rate (kcps): 1204,2 Measurement Position (mm): 4,65
 Cell Description: Disposable sizing cuvette Attenuator: 10

Results

	Size (d.nm...)	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 298,7	Peak 1: 331,8	89,5	168,2
PdI: 0,342	Peak 2: 4020	10,5	1072
Intercept: 0,794	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality **Refer to quality report**



Anexo C – Relatório de distribuição do tamanho de partículas para a amostra de FeC.

Size Distribution Report by Intensity

v2.2

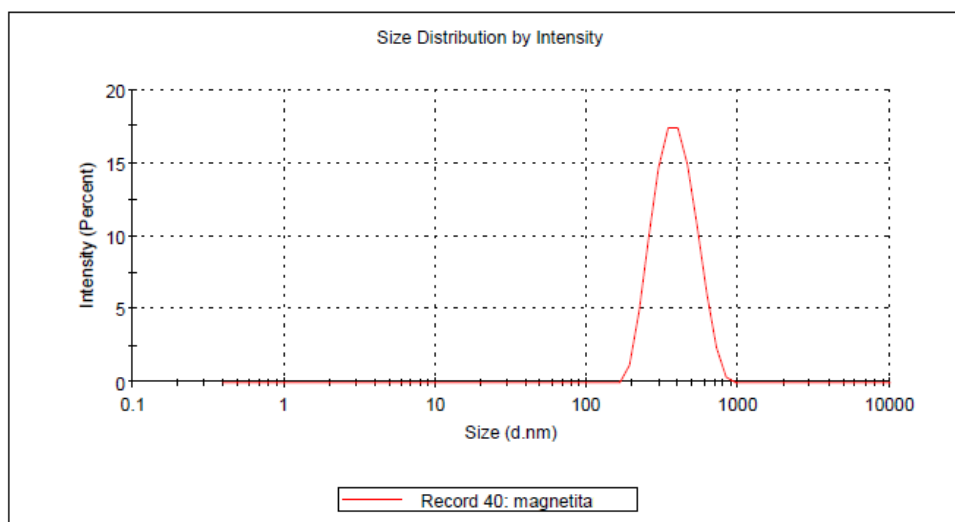


System

Temperature (°C): 25,0 Duration Used (s): 60
 Count Rate (kcps): 357,5 Measurement Position (mm): 4,65
 Cell Description: Disposable sizing cuvette Attenuator: 11

Results

	Size (d.nm...)	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 360,4	Peak 1: 393,1	100,0	120,6
Pdl: 0,071	Peak 2: 0,000	0,0	0,000
Intercept: 0,822	Peak 3: 0,000	0,0	0,000
Result quality Good			



Anexo D – Relatório de distribuição do tamanho de partículas para a amostra de Fe/FeC.

Size Distribution Report by Intensity

v2.2



System

Temperature (°C): 25,1 Duration Used (s): 60
 Count Rate (kcps): 426,9 Measurement Position (mm): 4,65
 Cell Description: Disposable sizing cuvette Attenuator: 11

Results

	Size (d.nm...	% Intensity:	St Dev (d.n...
Z-Average (d.nm): 376,7	Peak 1: 514,8	94,1	198,1
Pdl: 0,255	Peak 2: 74,05	5,9	14,07
Intercept: 0,823	Peak 3: 0,000	0,0	0,000

Result quality **Good**

