

PRODUÇÃO DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS APLICADA AO PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES ORIUNDOS DAS INDÚSTRIAS TÊXTEIS

PRODUCTION OF MAGNETIC NANOPARTICLES APPLIED TO WASTEWATER TREATMENT PROCESS FROM TEXTILE INDUSTRIES

Bárbara Souza Damasceno¹
Ana Cláudia Vaz de Araújo²

RESUMO

Nanopartículas magnéticas de ferro (NPs) foram sintetizadas através do método de coprecipitação química assistida por ultrassom. As NPs sintetizadas foram caracterizadas por difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV), porosimetria e magnetometria. A fase cristalina das NPs obtidas foi identificada como maghemita e o tamanho médio dos cristalitos foi estimado pela equação de Scherrer em torno de 31,5 nm. Através do espectro obtido na região do IV foram observadas bandas características dos estiramentos vibracionais Fe-O referente aos óxidos de ferro. Através da análise de porosimetria, as NPs apresentaram área superficial em torno de $220,15 \pm 19,81 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $127,19 \pm 4,94 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para o modelo de Langmuir e BET, respectivamente. O comportamento magnético das NPs foi característico de um material ferromagnético com magnetização de saturação em torno de 46 emu g^{-1} . Ensaios adsorptivos foram realizados e os valores obtidos foram comparados entre as NPs sintetizadas e as NPs de magnetita obtidas comercialmente. As variáveis que mais influenciam em processos de adsorção, tais como pH, tempo de contato e concentração do corante foram identificadas como 4, 150 minutos e 20 mg L^{-1} , respectivamente. Isotermas de adsorção foram construídas e o sistema NPs/corante demonstrou um comportamento de equilíbrio de adsorção multicamadas, característico do modelo de Freundlich para ambos os adsorventes. Através dos tratamentos estatísticos, o modelo de pseudo segunda-ordem representou de forma mais adequada os dados cinéticos para os adsorventes estudados. Em termos de eficiência de remoção as NPs de maghemita removeram 43% do corante (20 mg L^{-1}) enquanto as NPs de magnetita comercial removeram 33%. Para as mesmas condições experimentais, a maghemita também obteve melhor aproveitamento da área disponível para adsorção do que as NPs de magnetita, apresentando valores de $8,80 \text{ mg g}^{-1}$ e $6,12 \text{ mg g}^{-1}$, respectivamente.

Palavras-chave: Nanopartículas magnéticas. Maghemita. Magnetita. Adsorção. Corante.

ABSTRACT

Iron oxide magnetic nanoparticles (NPs) were synthesized by chemical coprecipitation method under ultrasound. Synthesized NPs were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, porosimetry and magnetometry. The crystalline phase

¹ Tecnóloga em Gestão da Produção Industrial - Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho.

² Orientadora do Trabalho de Conclusão de Curso em Gestão da Produção Industrial – Universidade Federal Rural de Pernambuco – Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho

of the obtained NPs was identified as maghemite and the crystallite average size was estimated by Scherrer equation around 31.5 nm. The FTIR spectra presented distinct absorptions bands at corresponding to intrinsic stretching vibrations of Fe–O bond at the iron oxides. Langmuir and BET surface areas of as-formed samples is $220,15 \pm 19,81 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $127,19 \pm 4,94 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ respectively. NPs samples present ferromagnetic behavior and saturation magnetization (SM) value of 46 emu g^{-1} . Adsorption performances on synthesized and commercial nanoparticles were investigated and compared. The influences of parameters including pH, dye concentration, and agitation time have been investigated in order to find the optimum adsorption conditions. Parameters as pH 4.0, with 150 min of contact time and dye concentration of 20 mg L^{-1} were chosen. Adsorption results indicate that the isotherm and kinetics for dye adsorption on NPs obey Freundlich isotherm and pseudo-second-order kinetic, respectively. The maximum dye (20 mg L^{-1}) removal efficiency to maghemite NPs was found to be 43% and to commercial magnetite NPs was 33%. For the same experimental conditions, maghemite also had better application of the available area for adsorption than the magnetite NPs, presenting values of 8.80 mg g^{-1} and 6.12 mg g^{-1} , respectively.

Keywords: Magnetic nanoparticles. Maghemite. Magnetite. Adsorption. Dye.

INTRODUÇÃO

Indústrias químicas liberam em fontes de água limpa diferentes tipos de resíduos de poluentes ambientais, como íons de metais pesados e corantes orgânicos^{1,2}. Entre esses contaminantes, cerca de 10% a 15% são utilizados pelas indústrias têxteis, e muitas vezes são descartados no meio ambiente sem tratamentos prévios³⁻⁵.

Os corantes são compostos tóxicos ou nocivos^{3,6}, possuem estabilidade à irradiação solar e ao calor, biodegradação lenta e são potenciais agentes mutagênicos, carcinogênicos e/ou teratogênicos^{5,7-9}.

O corante índigo carmim, utilizado neste trabalho, é insolúvel em água e assim permanece preso no interior das fibras de celulose nos tecidos^{10,11}. Esses conseguem penetrar e aderirem nas fibras em sua forma solúvel pelo qual foi transformado, através das interações de van der Waals e pontes de hidrogênio^{11,12}. Em virtude dessas colocações fica clara a necessidade de pré-tratamento de qualquer água residual contendo corantes antes dos seus descartes no meio ambiente.

Devido ao crescimento populacional e ao aumento das atividades industriais, os problemas ambientais, que requerem soluções complexas, estão cada vez mais

frequentes⁷. Existem muitas técnicas de purificação de águas residuais, incluindo adsorção¹³⁻¹⁵, troca iônica¹⁶, floculação¹⁷, decantação¹⁸, processos avançados de oxidação¹⁹, biodegradação¹⁹, precipitação química^{20,21}, entre outros²². Dentre essas técnicas, a adsorção é um dos métodos mais usados para a purificação de águas, devido ao seu baixo custo e fácil manuseio dos materiais, dependendo do sistema^{16,23-25}.

As abordagens de adsorção usando carvões ativados^{26,27}, grafeno²⁸, microfiltração e técnicas de membrana são eficazes^{22,29}, mas seu uso na aplicação real é limitado devido ao complicado processo de instalação envolvido, com os altos custos de manutenção³⁰. Esses desafios levaram pesquisadores a investigar adsorventes alternativos que sejam recuperáveis e rentáveis para a remoção de corantes em meio aquoso.

Os estudos atuais nas engenharias sugerem que os materiais nanoestruturados têm ação promissora para purificação de águas de maneira econômica e com alta capacidade de remoção de poluentes. O principal motivo para isso é que esses materiais apresentam valores de área superficial, área disponível para deposição do adsorvato, em torno de $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ considerados valores adequados para uma adsorção eficiente³¹⁻³³. Sistemas baseados

em NPs magnéticas como adsorventes têm sido amplamente estudados para aplicações no tratamento de águas^{30,34} devido às suas propriedades exclusivas de recuperação magnética e estabilidade química, além de valores de áreas superficiais interessantes^{35,36}.

Nanopartículas magnéticas de óxido de ferro foram sintetizadas pelo método de coprecipitação química assistida por ultrassom em meio alcalino³⁷, as quais podem ser classificadas como adsorventes vantajosos por possuírem adequada área superficial em torno de 120-220 m².g⁻¹³⁸⁻⁴², alta capacidade de adsorção e serem facilmente separadas usando um campo

magnético externo^{30,36}. Também foram elaborados ensaios adsorptivos para remoção do corante índigo carmim pelas NPs para purificar águas contaminadas. A eficiência de adsorção das NPs sintetizadas foi comparada com as NPs de magnetita obtidas comercialmente. O estudo inclui: efeito do pH, da concentração e do tempo de equilíbrio de adsorção.

METODOLOGIA

Na tabela 1, estão identificados os reagentes utilizados com seus respectivos fornecedores, pureza e concentração.

Tabela 1: Reagentes utilizados

Nome do reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza (%)	Concentração
Sulfato ferroso heptahidratado	FeSO ₄ .7H ₂ O	Vetec	99	0,1 mol L ⁻¹
Ácido clorídrico	HCl	Química moderna	37	0,01 mol L ⁻¹
Hidróxido de amônio	NH ₄ OH	Química moderna	-	1,0 mol L ⁻¹
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Vetec	-	1,0 mol L ⁻¹

Síntese e caracterização das nanopartículas magnéticas

Uma solução aquosa de FeSO₄.7H₂O (0,1 mol L⁻¹, 50 mL) foi colocada em um béquer e a esta foram adicionadas 5 gotas da solução de H₂SO₄ (0,1 mol L⁻¹) para acidificar o meio e diminuir a oxidação Fe (II) a Fe (III), evitando precipitações indesejadas. A solução foi submetida à sonicação em 50 °C, enquanto 50 mL da solução de NH₄OH (1,0 mol L⁻¹) foi lentamente adicionado.

Todo o processo supramencionado durou 40 minutos. Após o tempo de reação a mistura foi transferida para um béquer e aquecida em banho-maria a 100 °C por 10 minutos. Com o auxílio de um ímã as nanopartículas magnéticas foram decantadas e grande parte do líquido residual foi retirada, com uma pipeta e desprezada.

As nanopartículas magnéticas obtidas foram lavadas três vezes com uma solução de HCl (0,01 mol L⁻¹) sob centrifugação (2000 rpm por 10 minutos). A amostra foi seca em estufa a 60 °C por 24 horas e armazenada em frascos tipo ependorf³⁷.

As nanopartículas sintetizadas foram caracterizadas por meio de difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (IV), análises porosimétricas e magnetometria.

Os difratogramas de raios-X, foram obtidas utilizando-se o difratômetro de raios-X da Siemens modelo D5000, com filtro de níquel e fenda de 1,0 mm, usando a linha K α do Cu (0,1542 nm) do Departamento de Física (DF) da UFPE. Os DRX foram obtidos na faixa de 2 θ de 15 a 80° em passos de 0,02° e tempo de

aquisição 1,0 s por passo, em temperatura ambiente.

Os espectros na região do IV das NPs foram obtidos em um espectrômetro Bruker modelo IFS-66 com transformada de Fourier da Central Analítica do DQF-UFPE. Os resultados foram analisados com o programa Spectroscopic Software OPUS da Bruker. As amostras foram preparadas através da técnica de pastilhas de KBr.

As análises de porosimetria foram realizadas em um equipamento ASAP 2440 da Micromeritics. Cerca de 70 mg de amostra foram colocados em cada tubo de análise, o qual foi evacuado sob aquecimento moderado por 4 h. As isotermas de adsorção de nitrogênio foram obtidas a 77 K (banho de nitrogênio líquido). A análise de dados foi realizada fitando-se os modelos de BET e Langmuir nas regiões apropriadas da isoterma para determinação da área superficial e outros parâmetros. O modelo de BJH foi utilizado para determinação das propriedades de poro.

As análises de magnetometria foram feitas no equipamento Microsense, modelo AV7, com sensibilidade 10^{-6} emu em temperatura ambiente do DF-UFPE.

Testes de adsorção do corante índigo carmim pelas NPs

Os estudos adsorptivos do corante índigo carmim pelas NPs de maghemita (γ - Fe_2O_3) e magnetita comercial (Fe_3O_4) foram comparados por meio de um estudo sistemático. Esse estudo baseou-se na determinação da eficiência de remoção e da capacidade adsorptiva das NPs sob variações de pHs do meio, variações de tempo de contato entre NPs/corante e variações de concentração da solução de corante. Os detalhes experimentais dessas análises estão descritos a seguir.

Análise do efeito do pH do meio, tempo de contato corante/NPs, concentração do corante

Em diferentes tubos de ensaios protegidos da luz, alíquotas de 10 mL da solução do corante (20 mg L^{-1}) sob diferentes pHs (1 – 7; com $\Delta\text{pH} \sim 1$), foram colocadas em contato com as NPs (0,01 g) em tubos de ensaio e submetidas a agitação por 1 hora a 700 rpm. Com o auxílio de um ímã, as NPs foram separadas e as absorbâncias das soluções foram medidas na região do visível. Utilizou-se um espectrômetro de feixe duplo UV/vis, modelo N6000/N6000PLUS. Todas as análises subsequentes foram feitas de forma semelhante.

Nas análises do efeito do tempo de contato NPs/corante as mesmas condições de trabalho foram mantidas variando-se o tempo de 5 a 150 minutos (5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 150 min).

Para as análises do efeito da concentração do corante mantiveram-se as condições de trabalho, variando-se a concentração da solução de corante de 6 mg L^{-1} a 20 mg L^{-1} ($\Delta\text{Conc} \sim 2 \text{ mg L}^{-1}$).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das NPs

As nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) foram obtidas através da Aldrich com tamanho de partículas menor que 50 nm (Nº CAS: 1317619).

As NPs de γ - Fe_2O_3 sintetizadas apresentavam-se na forma de um pó preto, finamente dividido que responde a um campo magnético externo.

A figura 1 apresenta o DRX das NPs sintetizadas. Observou-se que as NPs apresentam características cristalinas e a fase foi identificada como a fase gama tetragonal da maghemita, γ - Fe_2O_3 (JCPDS Nº 25-1402).

The figure displays three stacked FTIR spectra, labeled (a), (b), and (c), plotted against the wavenumber (Número de onda) in cm⁻¹. The x-axis ranges from 4000 to 500 cm⁻¹. Spectrum (a) represents pure $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, showing characteristic peaks around 350 cm⁻¹ and 480 cm⁻¹. Spectrum (b) represents $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with 4.5 mol/L of indigo carmine for 24 hours, showing additional peaks in the 1500-1700 cm⁻¹ region. Spectrum (c) represents pure indigo carmine, showing a broad absorption band around 3400 cm⁻¹ and several sharp peaks in the 1500-1700 cm⁻¹ region.

Na⁺

(d)

Na⁺

No espectro de absorção no IV do corante puro exposto na Figura 2 (c) pode-se observar uma banda em 3450 cm^{-1} característica da deformação axial de O-H; em torno de 1613 cm^{-1} observa-se um pico indexado à deformação axial das ligações C=C do anel aromático do corante, o que está de acordo com sua estrutura química indexada na Figura 2 (d). Picos em torno de 1584 cm^{-1} , 1470 cm^{-1} e 1391 cm^{-1} podem ser indexados aos de modos vibracionais de

ligações C=C nas posições trans, C-C no anel e N-H, respectivamente. Em torno de 1660 cm^{-1} observa-se um pico devido à deformação angular de N-H e em 1026 cm^{-1} um pico característico da deformação axial de S=O de sais de ácidos sulfônicos^{43,44}.

No espectro de absorção na região do IV para as nanopartículas metálicas após contato com o corante, exposto na Figura 2 (b), não foi possível observar picos ou bandas que possam ser indexados ao índigo carmim. Apenas bandas características para as NPs puras foram observadas, o que sugere que a quantidade de corante adsorvida nesta amostra foi pequena ou não detectável pelo equipamento ou técnica utilizada. Outro ponto a ser analisado é que, se uma monocamada de corante for adsorvida, essa quantidade deve ser muito reduzida em comparação à quantidade de NPs, dificultando sua detecção por IV.

Através da espectroscopia de absorção na região do visível determinou-se a concentração de corantes através das medidas das absorbâncias no comprimento de onda de máxima absorbância do corante índigo carmim (610 nm), conforme pode ser visto na Figura 3. Este comprimento de onda foi utilizado para preparar as curvas de calibração da absorbância versus as concentrações das soluções de corante.

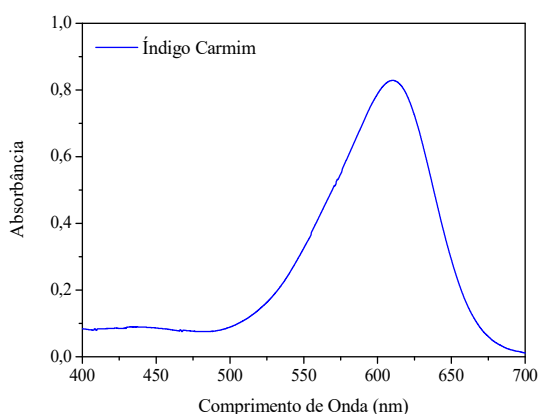


Figura 3: Comprimento de onda correspondente à absorbância máxima do índigo carmim na região do visível.

A Figura 4 apresenta os resultados da análise de porosimetria para os modelos de BET e Langmuir. Obteve-se que para as NPs de maghemita áreas superficiais foram avaliadas

em torno de $220,15 \pm 19,81\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ e $127,19 \pm 4,94\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, para os modelos BET e Langmuir, respectivamente.

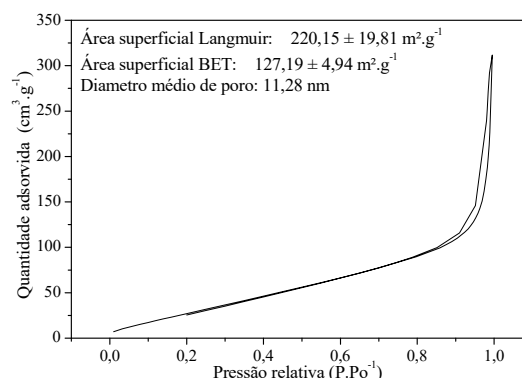


Figura 4: Isotherma de adsorção para NPs sintetizadas em temperatura ambiente.

Com a modelagem BJH foi estimado o diâmetro médio de poro da ordem de 11,3 nm, e o material sintetizado foi classificando como mesoporoso.

Na Figura 5 observa-se a curva de histerese para a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, que apresenta um comportamento ferromagnético com magnetização de saturação (M_s) em torno de 46 emu g^{-1} . O comportamento ferromagnético é caracterizado pela presença de magnetização remanente, M_r e campo coercitivo, H_c , com valores em torno de $0,5\text{ emu g}^{-1}$ e $4,0\text{ Oe}$, respectivamente como pode ser visto no destaque da Figura 5.

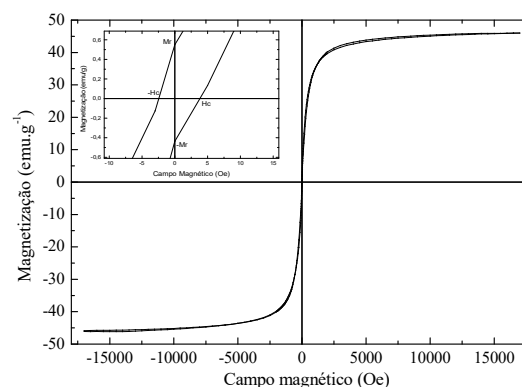


Figura 5: Gráfico de magnetização versus histerese do campo magnético externo para as NPs em temperatura ambiente.

Segundo Cornell (2003), o valor de M_s para maghemita é $80\text{--}100\text{ emu g}^{-1}$ ¹⁴⁵, portanto, acredita-se que o grau de saturação da magnetização encontrado para

as NPs de maghemita (46 emu g^{-1}) é reduzido devido ao tamanho de partícula diminuído e área de superfície aumentada³⁰.

Testes de adsorção do corante índigo carmim pelas NPs

A aplicabilidade das NPs como adsorventes em meio aquoso foi investigada por estudos de adsorção em batelada para a remoção do corante índigo carmim.

Análise do efeito do pH

Iniciou-se o estudo adsorptivo com o estudo da variação do pH da solução do sistema NPs/corante para encontrar o ponto de maior capacidade adsorptiva das NPs na remoção do corante índigo.

Pode ser visto na Figura 6 que a eficiência de remoção foi máxima em pH 1,0, reduzida gradativamente para o pH 2,0 e 3,0, exibindo o equilíbrio de remoção do corante entre o pH 3,0 e 4,0 quando em contato com NPs de maghemita.

As NPs de magnetita apresentaram comportamento semelhante a maghemita conferindo maior eficiência de remoção do corante em pH 1,0. Essa eficiência foi reduzida gradativamente para o pH 2,0 e 3,0, exibindo o equilíbrio de remoção do corante entre o pH 3,0 e 5,0, conforme Figura 6.

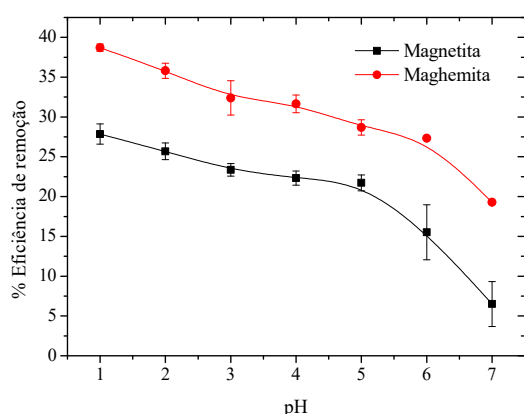


Figura 6: Efeito do pH na adsorção do índigo carmim com 0,01 g de NPs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 em um tempo fixo (150 min) e temperatura ambiente.

Em ambos os casos, para pHs mais básicos a eficiência de remoção é diminuída, isso se dá devido ao caráter aniônico do corante^{46,47}. Esse resultado sugere que a adsorção ocorre através da complexação da superfície externa das NPs em níveis mais altos de pH ($> 4,0$) e através da complexação da superfície interna em níveis mais baixos de pH ($< 4,0$) para remoção do corante em um material identificado como mesoporoso⁴⁸⁻⁵⁰. Acredita-se também que este comportamento é devido à interação dos grupos funcionais do corante carregados negativamente na superfície das NPs por meio de forças secundárias de van der Waals e possivelmente por ligações químicas mais fortes^{8,51,52}.

Apesar dos resultados adsorptivos da maghemita apresentarem maior eficiência com a alteração do pH do sistema do que a magnetita, em ambos os casos, durante o estudo foi observada a não saturação da eficiência de remoção em nenhum dos extremos. Tais resultados sugerem que a área disponível para adsorção dos corantes nas NPs não foi completamente explorada, podendo obter maiores eficiências adsorptivas em maiores concentrações de corante ou em um processo com maior tempo de contato⁵¹. Ou seja, os materiais em análise podem ter alta aplicabilidade para adsorver grandes quantidades desses poluentes em meio aquoso.

Análise do efeito do tempo de contato adsorvato/adsorvente

Durante a adsorção do corante índigo carmim pelas NPs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 , o tempo de contato foi variado de 5 a 150 min (5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 150 minutos) com concentração inicial do corante (20 mg L^{-1}) e massa de NPs (0,01 g), fixas.

Os resultados apresentados na Figura 7 demonstram que os níveis de remoção do índigo foram rápidos nos primeiros 10 min alcançando eficiência de remoção maior do que 25% para as NPs de

maghemita e 10% para magnetita, seguido do aumento de adsorção relativamente lento até atingirem o equilíbrio.

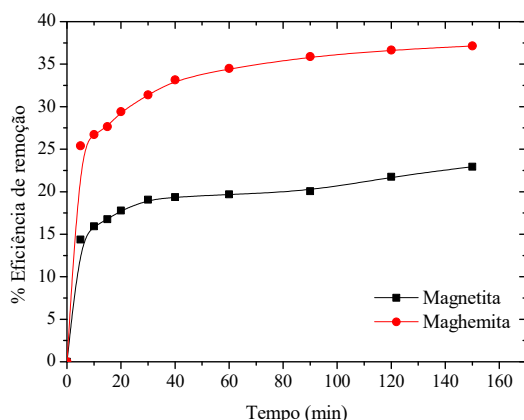


Figura 7: Efeito do tempo de contato de 20 mg L⁻¹ de índigo carmim com 0,01 g das NPs de γ -Fe₂O₃ e Fe₃O₄ a temperatura ambiente e pH 4 durante o ensaio adsorptivo.

Este é um fenômeno comum em um sistema com número elevado de sítios ativos no estágio inicial causando uma rápida adsorção. A adsorção ocorre basicamente no primeiro momento de contato do adsorvente com o adsorvato, saturando após ocupação lenta dos demais espaços vazios do adsorvente⁵¹.

As NPs de γ -Fe₂O₃ e Fe₃O₄ apresentaram a mesma tendência comportamental no aumento da eficiência adsorptiva (% R) com o aumento do tempo de contato com o adsorvato. Observou-se que as NPs de γ -Fe₂O₃ sintetizadas apresentaram melhores resultados de eficiência adsorptiva do que as NPs de magnetita comercial. Analisando os extremos, para 5 minutos de contato entre NPs/corante, obteve-se % R ~26% (γ -Fe₂O₃) e ~16% (Fe₃O₄), o mesmo comportamento foi observado para 150 min de contato, com % R ~37% (γ -Fe₂O₃) e ~22% (Fe₃O₄).

Para ambos os casos, a 150 min a capacidade de adsorção das NPs não foi saturada, o que garante suas aplicações para maiores concentrações de adsorvato. Ensaio adsorptivos com maior tempo de contato, além do estudo da recuperação e aplicabilidade dessas NPs em outros ciclos

deverão ser mais explorados^{42,53}. Através desta análise, optou-se por realizar o estudo de equilíbrio de adsorção no tempo de 24 horas para garantir o equilíbrio do sistema e a máxima adsorção do corante índigo carmim⁵².

Análise do efeito da concentração do adsorvente

O efeito da concentração na adsorção do índigo carmim pelas NPs sintetizada e comercial foi analisado sob um tempo de 24 horas para avaliar a estabilidade do processo. Alíquotas de 10 mL das soluções do corante foram submetidas ao contato de 0,01 g das NPs sob agitação de 700 rpm. O objetivo do teste foi compreender a influência da concentração na adsorção através da resposta da capacidade adsorptiva (q_e) e da eficiência de remoção (% R), calculadas pelas Equações (2) e (3), respectivamente.

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (2)$$

$$\% R = \frac{(C_o - C_f)}{C_o} \times 100 \quad (3)$$

Em que: C_o e C_f são as concentrações iniciais e finais (mg L⁻¹), respectivamente; m é a massa de adsorvente (g) e V é o volume da solução (mL).

Através da Figura 8 é possível observar que a concentração do corante teve um efeito positivo na capacidade adsorptiva das NPs que, ao aumentar a concentração de 6 mg L⁻¹ para 20 mg L⁻¹, ocorreu um aumento de 2,77 mg g⁻¹ para 8,80 mg g⁻¹ para as NPs de maghemita e de 3,24 mg g⁻¹ para 6,12 mg g⁻¹ para as NPs de magnetita. Isso ocorre devido ao fato que, para concentrações mais elevadas, as moléculas de corante preenchem mais os espaços vazios das NPs, explorando mais a quantidade de área superficial disponível e o número de locais ativos para adsorção. Desta forma, quanto maior a concentração

de corante, maior será a capacidade adsorptiva das NPs⁵².

Observou-se, ainda na Figura 8, que as nanopartículas de maghemita frente às mesmas condições de análise experimental possuem maior capacidade adsorptiva (mg g^{-1}

¹⁾ do que as nanopartículas de magnetita comercial. Sugerindo que de fato o material sintetizado tem uma alta aplicabilidade para este fim⁵⁴.

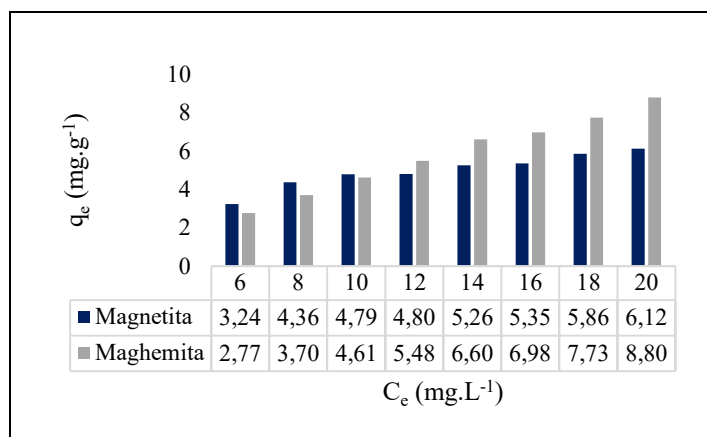


Figura 8: Efeito da concentração na capacidade adsorptiva na adsorção do índigo carmim em temperatura ambiente, pH 4 e tempo de equilíbrio de 24 horas em contato com 0,01 g de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4 .

Em contrapartida, o percentual de remoção para as NPs ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e Fe_3O_4) é mais elevado para baixas concentrações de corante, ou seja, a concentração do corante teve um efeito negativo na eficiência de remoção. Ao avaliar a Figura 9, a adsorção ocorre logo nos primeiros contatos da solução do índigo com as NPs promovendo a remoção primeiramente com a sobreposição do adsorvato na superfície externa das NPs^{51,55}. Para baixas concentrações de corante, essa remoção ocorre quase que instantaneamente, aumentando a eficiência de remoção das NPs^{47,52}. Observou-se que, apesar de possuírem o mesmo padrão comportamental, as NPs de magnetita comercial foram mais eficiente apenas para baixas concentrações de corante (6 mg L^{-1}) (magnetita: % R= 75% e maghemita: % R= 57%), enquanto as NPs de maghemita sintetizadas apresentaram maior eficiência à altas concentrações de corante (20 mg L^{-1}) (magnetita: % R= 33% e maghemita: % R= 43%)⁵⁴.

Para uma boa aplicabilidade industrial espera-se explorar tanto a capacidade máxima de adsorção dos

adsorventes, como também remover as maiores concentrações de corante, desta forma, a maghemita apresentou-se mais eficiente como adsorvente.

Análise do efeito da cinética de adsorção

A fim de compreender a influência das concentrações de adsorvente e adsorvato na velocidade da adsorção do sistema estudado, construiu-se o gráfico de $\log (q_{\text{máx}} - q_t)$ versus tempo e t/q_t versus tempo ($q_{\text{máx}}$: capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}); q_t : quantidade de corante adsorvida no tempo t (min)).

Através desses gráficos analisou-se o comportamento da velocidade da adsorção mediante modelagem matemática com a equação (4) de pseudo primeira-ordem⁵⁶ e equação (5) de pseudo segunda-ordem⁵⁷ por métodos de aproximação linear e de regressão não linear. O objetivo dessas análises é aplicar o modelo que mais se adequará ao sistema em estudo através da comparação do fator de correlação em cada sistema⁵⁸.

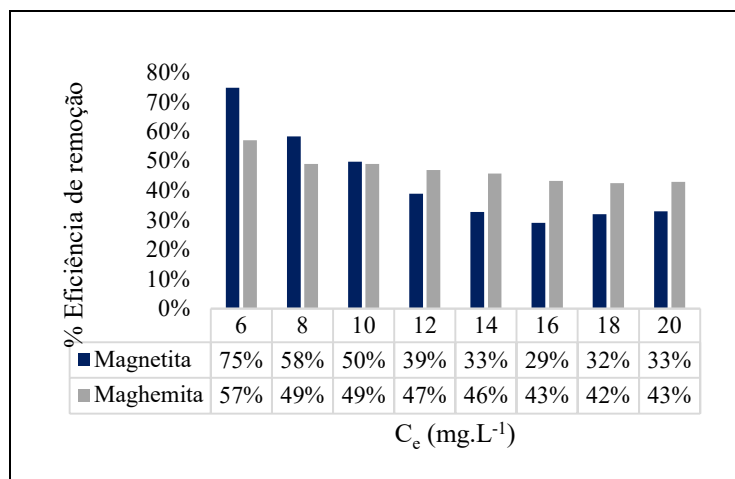


Figura 9: Efeito da eficiência de remoção na adsorção do índigo carmim em temperatura ambiente, pH 4 e tempo de equilíbrio de 24 horas em contato com 0,01 g das NPs de γ -Fe₂O₃ e Fe₃O₄.

$$\log(q_{\text{máx}} - q_t) = \log q_{\text{máx}} - \frac{K_1}{2,303} * t \quad (4)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 * q_{\text{máx}}^2} + \frac{1}{q_{\text{máx}}} * t \quad (5)$$

Em que: $q_{\text{máx}}$ é a capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1}); q_t é a quantidade de corante adsorvida no tempo t (min); K_1 (min^{-1}) e K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) são constantes da taxa de adsorção dos modelos

de pseudo primeira-ordem e segunda-ordem, respectivamente.

O modelo linear de pseudo primeira-ordem (PPO) descreve que a velocidade de ocupação dos sítios ativos pelo adsorvato é proporcional ao número de sítios ativos disponíveis no material adsorvente⁵⁹. Para verificar se o sistema em análise corrobora tal afirmação, aplicou-se primeiramente, o modelo PPO por aproximação linear aos dados cinéticos da reação do índigo carmim com as NPs de maghemita e magnetita, conforme visto na Figura 10 (a) e (b), respectivamente.

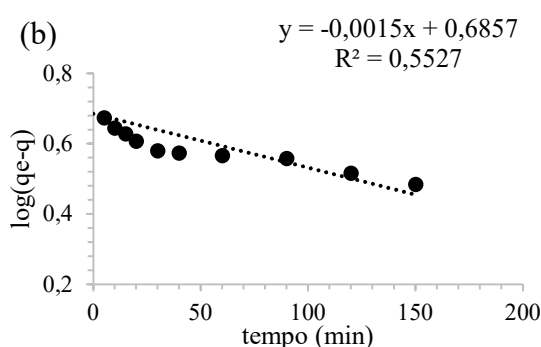
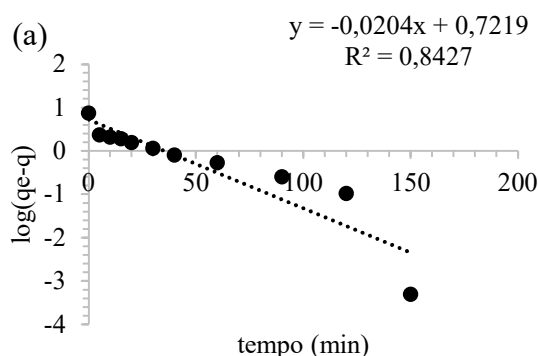


Figura 10: Isoterma de pseudo primeira-ordem do sistema (a) NPs de maghemita/corante índigo e (b) NPs de magnetita/corante índigo por regressão linear.

Observou-se para ambos os sistemas que a velocidade da adsorção decresceu rapidamente até 40 minutos e de forma mais gradativa permaneceu decrescendo até os 150 minutos. Percebeu-se na curva do log

($q_e - q_t$) versus o tempo de contato entre adsorvato e adsorvente, que o sistema não apresentou um comportamento linear. Logo, embora os sítios ativos da superfície do adsorvente tenham sido preenchidos

quase instantaneamente, sítios ativos na superfície interna do adsorvente permaneceram disponíveis.

As curvas obtidas pela aplicação do modelo de PPO por aproximação linear não apresentaram linearidade e obtiveram o fator de correlação $R^2 = 0,84$ para maghemita e $R^2 = 0,55$ para magnetita, conforme tabela 2. O $R^2 = 0,55$ obtido para o sistema da magnetita/corante confirma

que este modelo não se ajusta aos dados experimentais da cinética de adsorção. Em contrapartida, o $R^2 = 0,84$ obtido para o sistema maghemita/corante necessita da aplicação do modelo de pseudo segunda-ordem aos dados experimentais da cinética de adsorção para confirmar se o ajuste foi ou não satisfatório.

Tabela 2: Constantes obtidas pela velocidade da reação na modelagem linearizada da pseudo primeira e segunda-ordem no mecanismo de adsorção do índigo carmim nas NPs de maghemita e magnetita.

PPO			PSO	
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4		Fe_3O_4
q₁	5,27	1,98	q₂	7,66
k₁	0,02	$1,50 \cdot 10^{-3}$	k₂	0,11
R²	0,84	0,55	R²	0,99

O modelo cinético de pseudo segunda-ordem (PSO) assume que o processo é de natureza química e envolve a participação de ligações covalentes ou iônicas entre o adsorvente e adsorvato^{57,59}. Ao aplicar o modelo PSO aos dados experimentais da cinética de adsorção, observou-se que os coeficientes de correlação (R^2) obtidos ($R^2 = 0,99$ para a maghemita e $R^2 = 0,99$ para a magnetita) quando comparados ao modelo de PPO ($R^2 = 0,84$ para a maghemita e $R^2 = 0,55$ para a magnetita) apresentaram ajustes ligeiramente mais adequados para ambos os sistemas, tabela 2.

Através da análise das Figuras 11 (a) e (b) obtidas com a aplicação do modelo de PSO por aproximação linear aos dados

cinéticos da reação do índigo carmim com as NPs de maghemita e magnetita, observou-se que a adsorção foi mais rápida logo que o adsorvente entrou em contato com o corante⁶⁰. Foi possível observar que durante as variações do tempo o adsorvato não foi completamente adsorvido, devido ao fato da reação de segunda ordem ser mais sensível à concentração do adsorvente. Esse processo tende a ser muito rápido quando as concentrações são elevadas, porém muito lento quando a concentração do adsorvente for muito pequena¹². Portanto, o material adsorvente pode ser mais bem aproveitado se em contato com soluções com altas concentrações de corante, evidenciando seu uso promissor como remediador ambiental⁶¹.

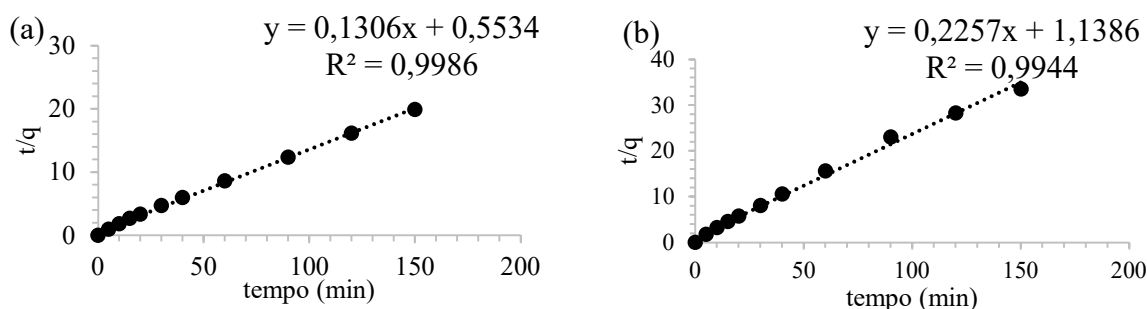


Figura 11: Isotherma de pseudo segunda-ordem do sistema (a) NPs de maghemita/corante índigo e (b) NPs de magnetita/corante índigo por regressão linear

Esses resultados confirmam os dados do efeito do tempo em que a velocidade da reação é acelerada nos instantes iniciais de contato do adsorvente com o adsorvato e reduzida à medida que os sítios ativos são preenchidos. Portanto, o sistema só entrará em equilíbrio quando a maioria dos sítios disponíveis das NPs (internamente e externamente) seja ocupada pelo corante^{52,60}.

Os modelos de regressão não linear de pseudo primeira-ordem e pseudo segunda-ordem referente a velocidade de adsorção, também foram aplicados aos

dados cinéticos da adsorção do índigo carmim pelas NPs sintetizadas e comerciais, e calculados através das equações (4) e (5).

As curvas da cinética de adsorção foram construídas. Na figura 12 (a) estão as curvas referentes ao sistema com a maghemita e na Figura 12 (b) estão as curvas referentes ao sistema com a magnetita. Para a variação do tempo de 5 a 150 minutos, a concentração inicial de índigo, massa de adsorvente e pH da solução, permaneceram fixos em 20,0 mg L⁻¹, 0,01 g e pH 4, respectivamente.

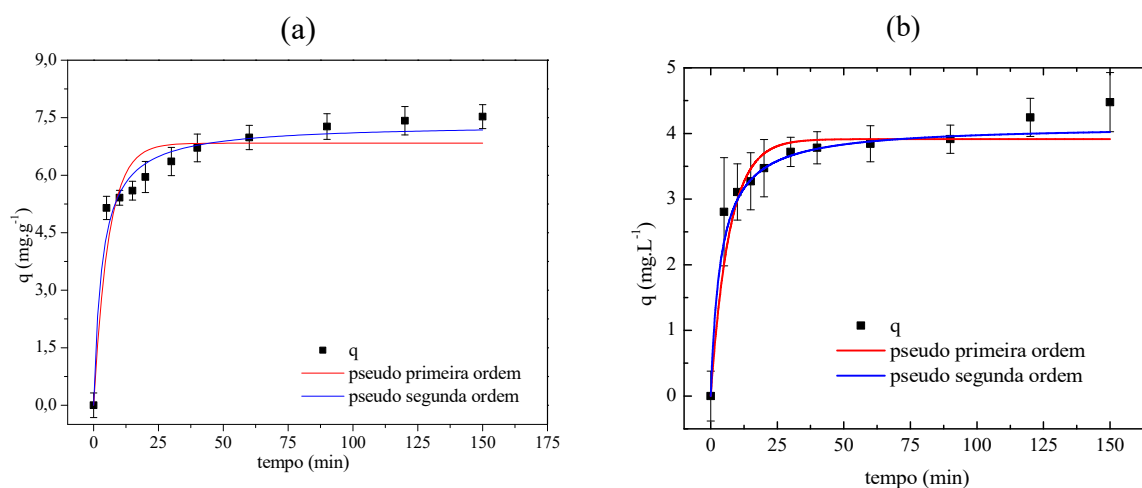


Figura 12: Estudo da cinética de adsorção da solução de índigo carmim (20 mg L⁻¹) em (a) 0,01 g de NPs de maghemita e em (b) 0,01 g de NPs de magnetita a temperatura ambiente e pH 4.

Ao aplicar o modelo PSO ao sistema observou-se que os coeficientes de correlação (R^2) obtidos ($R^2=0,97$ para a maghemita e $R^2=0,95$ para a magnetita) quando comparados ao modelo de PPO ($R^2=0,90$ para a maghemita e $R^2=0,94$ para a magnetita) apresentaram ajustes ligeiramente mais adequados, tabela 3.

Apesar dos valores de R^2 serem muito próximos na aplicação dos dois modelos, nas análises dos comportamentos das cinéticas adsorptivas foi observado que o mecanismo de adsorção de pseudo segunda-ordem predominou neste sistema.

Tabela 3: Parâmetros isotérmicos do corante índigo carmim nas NPs medidos para 150 min de equilíbrio a 25 °C e pH 4,0.

Pseudo primeira ordem			Pseudo segunda ordem		
	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{s}$	Fe_3O_4 ,		$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{s}$	Fe_3O_4 ,
q₁	6,84	3,91	q₂	7,34	4,12
k₁	0,17	0,14	k₂	0,04	0,06
R²	0,90	0,94	R²	0,97	0,95

Análise do equilíbrio de adsorção

As equações para a construção das isotermas de equilíbrio de adsorção para os sistemas NPs/corante foram obtidas através

dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich, Temkin e Dubinin-Radushkevich e são apresentadas na tabela 4.

Tabela 4: Equações dos modelos de isotermas adsorptivas.

Langmuir	$Q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	(6)
Freundlich	$Q_e = K_F C_e^{1/n}$	(7)
Temkin	$Q_e = B \ln (K_T C_e)$	(8)
Dubinin-Radushkevich	$Q_e = q_m e^{-\beta \epsilon^2}$	(9)

Em que: Q_e é a capacidade máxima de adsorção; K_L a constante de Langmuir; K_F a constante de Freundlich; n o parâmetro de afinidade do adsorvente pelo soluto; B e K_T são as constantes de determinação para o modelo de Temkin; q_m é a capacidade de adsorção em monocamada; β é a constante de energia de adsorção e ϵ é o potencial de Polanyi, calculado pela equação 10.

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (10)$$

Em que: R = constante universal dos gases e T = temperatura em que ocorreu a reação.

Foram construídas as isotermas de adsorção relacionando as massas de corantes adsorvidas por massa fixa de NPs (q) versus as concentrações iniciais das soluções de corantes. A Figura 13 (a) apresenta as isotermas para a maghemita enquanto a Figura 13 (b) apresenta as isotermas para a magnetita.

Os dados experimentais do processo adsorptivo do corante índigo carmim pelas NPs de maghemita se ajustaram bem aos modelos de Freundlich ($R^2=0,99$), Langmuir ($R^2=0,98$) e Temkin ($R^2=0,95$), tabela 5.

Dessa forma, tem-se uma indicação de adsorção multicamada (Freundlich), monocamada (Langmuir) e adsorção com

interações adsorvente-adsorvato e adsorvato-adsorvato (Temkin)⁶².

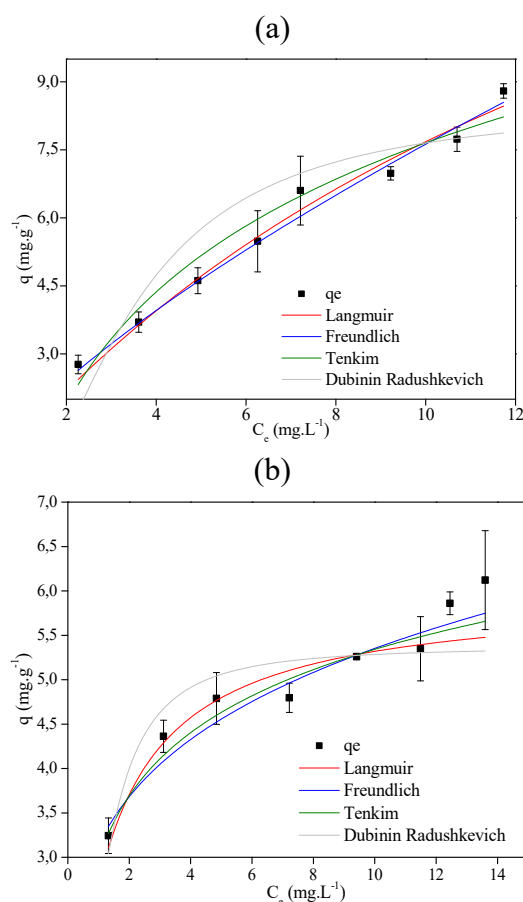


Figura 13: Estudo do equilíbrio de adsorção da solução de índigo carmim a diferentes concentrações com (a) 0,01g NPs de maghemita e com (b) 0,01g NPs de magnetita a temperatura ambiente, tempo de 24 horas e pH=4,0.

Esses resultados confirmam que o sistema de adsorção é satisfatório e que o corante apresentou diferentes

comportamentos quando em contato com as NPs.

Tabela 5: Parâmetros isotérmicos do corante índigo carmim nas NPs de maghemita medidos para 24 horas de equilíbrio a 25 °C e pH 4,0.

Langmuir		Freundlich		Temkin		DubininRadushkevich	
K_L	0,06	K_F	1,47	K_T	3,59	q_m	8,51
q_{max}	20,71	n	1,40	B	0,84	β	1,85.10 ⁻⁰⁶
R²	0,98	R²	0,99	R²	0,95	R²	0,86

Em consonância com o resultado obtido para as NPs de maghemita, o comportamento do processo adsorativo para as NPs de magnetita disposto na Figura 13 (b) também se mostrou favorável para a adsorção multicamada, monocamada e adsorção com interações adsorvente-adsorvato e adsorvato-adsorvato.

Os dados experimentais do processo adsorativo do corante índigo carmim pelas

NPs de maghemita se ajustaram bem aos modelos de Freundlich ($R^2=0,94$), Langmuir ($R^2=0,87$) e Temkin ($R^2=0,93$), conforme tabela 6.

Em ambos os casos, devido ao alto coeficiente de correlação obtido pelo modelo de Freundlich, espera-se que a adsorção tenha ocorrido predominantemente em multicamadas.

Tabela 6: Parâmetros isotérmicos do corante índigo carmim para as NPs de magnetita medidos para 20 mg L⁻¹, a 25 °C e pH=4,0.

Langmuir		Freundlich		Tenkim		Dubinin Radushkevich	
K_L	0,82	K_F	3,13	K_T	18,36	q_m	5,37
q_{max}	5,97	n	4,30	B	1,02	β	2,83.10 ⁻⁷
R²	0,87	R²	0,94	R²	0,93	R²	0,77

Segundo MANSUR et al. (2008), os valores de $1/n$ podem demonstrar a viabilidade da adsorção⁶³. Para valores entre 0 e 1, o processo de adsorção é classificado como favorável. No caso das NPs sintetizadas e comerciais, o valor de $1/n$ foi de 0,71 e 0,23, respectivamente, podendo-se considerar que a adsorção do corante índigo carmim foi favorável para os adsorventes utilizados.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

As NPs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ foram sintetizadas e caracterizadas. Com base nas análises de DRX as NPs sintetizadas apresentaram tamanho médio de cristalito de 31,5 nm e fase cristalina tetragonal da maghemita (JCPDS 25-1402). Foi identificado o estiramento do modo vibracional característico das ligações

tetraédricas e octaédricas de Fe-O em ferritas através do espectro na região do IV. A análise porosimétrica permitiu identificar a área superficial em torno de 220 m² g⁻¹ (Langmuir) e 127 m² g⁻¹ (BET) e diâmetro médio de poro em torno de 11 nm. Baseado no resultado da magnetometria, as NPs sintetizadas apresentaram comportamento ferromagnético e superfície mesoporosa o que comprova que este material é bastante promissor para adsorção de corantes.

Foi confirmado que para valores de pH mais baixos (< 4,0) a eficiência de remoção do índigo é aumentada (~27 a 38%) para maghemita e (~21 a 29%) para magnetita. Devido a isso, o pH 4,0 foi favorecido e escolhido para os testes de adsorção, sendo entre os pHs mais ácidos o menos prejudicial ao ambiente. Este fato sugere que não apenas a adsorção física existe entre o adsorvato e o adsorvente, mas

também a quimissorção pois a interação entre os corantes e a superfície das nanopartículas é favorecida em pHs ácidos.

As NPs de maghemita apresentaram máximos de adsorção de 8,8 mg g⁻¹ e eficiência de remoção de 43% para o índigo carmim a 20 mg L⁻¹ e pH 4. Para as mesmas condições de experimentais, as NPs de magnetita comercial apresentaram máximos de adsorção de 6,12 mg g⁻¹ e eficiência de remoção de 33%. Através da análise dos máximos de adsorção obtidos, infere-se que a área disponível para adsorção dos corantes não foi completamente explorada, podendo adsorver mais moléculas de corantes quando em maiores concentrações ou em um processo com maior tempo de contato.

Observou-se que para a concentração do corante mais baixa (6 mg L⁻¹) as NPs de maghemita apresentaram eficiência de adsorção de 57% e as NPs de magnetita comercial apresentaram eficiência de adsorção de 75%. Por isso, a escolha entre os adsorventes estudados encontra-se na análise de qual resultado se espera. Para explorar a capacidade adsorptiva (reutilização das NPs por vários ciclos) e a eficiência de remoção em altas concentrações de corante, as NPs de maghemita são as mais indicadas, porém se a escolha está em maior eficiência de remoção para baixas concentrações, as NPs de magnetita são as indicadas.

O estudo da cinética de adsorção indicou que o modelo de pseudo segunda-ordem por aproximação linear e por regressão não linear apresentou ajustes favoráveis ($R^2 > 0,9$) quando aplicado aos dados cinéticos de adsorção do sistema NPs/corante.

O estudo do equilíbrio de adsorção foi conclusivo para os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin, os quais apresentaram ajustes favoráveis ($R^2 > 0,8$) quando aplicados aos dados de equilíbrio de adsorção do índigo carmim nas NPs, sugerindo comportamento em monocamada, multicamada e através de

interações do tipo adsorvente/adsorvato e adsorvato-adsorvato, respectivamente.

Observou-se que para todas as modelagens linearizadas, o valor do parâmetro R^2 encontrava-se na faixa de 0 a 1, indicando que o processo adsorptivo ocorreu de maneira favorável. Então, a viabilidade do uso das NPs magnéticas sintetizadas e comercial para remoção do corante índigo carmim de soluções aquosas é positiva. Apesar de ambas serem aplicáveis para remediação ambiental, a escolha entre elas dependerá do parâmetro de maior influência frente a sua necessidade de uso.

Contudo, na hipótese de combinar a eficiência de remoção à aplicabilidade sustentável, a maghemita sintetizada torna-se a mais indicada devido ao melhor desempenho ao remover o corante em altas concentrações, à sua alta capacidade adsorptiva (mg g⁻¹) e consequentemente, a possibilidade de recuperação e reutilização dela por vários ciclos consecutivos.

REFERÊNCIAS

1. ROBINSON, T.; MCMULLAN, G.; MARCHANT, R. e NIGAM, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol*, v. 77, p. 247–255, 2001.
2. TCHOUNWOU, P. B.; YEDJOU, C. G.; PATLOLLA, A. K. e SUTTON, D. J. Heavy metal toxicity and the environment. in *Molecular, clinical and environmental toxicology*. Springer, p. 133–164, 2012.
3. ZANONI, M. V. B. e CARNEIRO, P. A. O descarte dos corantes têxteis. *Ciência Hoje*, v. 29, p. 61–64, 2001.
4. TWARDOKUS, R. G. Reuso de água no processo de tingimento da indústria têxtil, 2004.

5. SUN, H.; CAO, L. e LU, L. Magnetite/reduced graphene oxide nanocomposites: one step solvothermal synthesis and use as a novel platform for removal of dye pollutants. *Nano Res*, v. 4, p. 550–562, 2011.
6. SILVA, K. M. L. da; *et al.* Influência do excesso de nitrogênio amoniacal no tratamento de efluente têxtil em reator de bateladas sequenciais com *Aspergillus niger* AN 400. *Eng. sanit. Ambient*, v. 20, p. 635–643, 2015.
7. HASSEMER, M. E. N. Oxidação fotoquímica-UV/H₂O₂-para degradação de poluentes em efluentes da indústria têxtil, 2006.
8. CARVALHO, T. E. M. de. Adsorção de corantes aniônicos de solução aquosa em cinza leve de carvão e zeólita de cinza leve de carvão, 2010.
9. CHIARELLO, L. M.; BARCELLOS, I. O.; SPENGLER, G. e ROZA, D. E. Treatment of acidic dyes solutions by adsorption in soybean meal. *Acta Sci. Technol*, v. 34, p. 97–103, 2012.
10. PICCOLI, H. H. Determinação do comportamento tintorial de Corantes naturais em substrato de algodão, 2008.
11. ZANONI, M. V. B. e YAMANAKA, H. Caracterização química, toxicológica, métodos de detecção e tratamento.
12. OLIVEIRA, E. H. C. de. Utilização de nanomateriais de grafite para adsorção de corantes têxteis aniônicos. Universidade Federal de Pernambuco, 2016.
13. WANG, C.; *et al.* Preparation of a graphene-based magnetic nanocomposite for the removal of an organic dye from aqueous solution. *Chem. Eng. J.*, 73, p. 92–97, 2011.
14. ZHANG, Q.; *et al.* Sorption enhancement of lead ions from water by surface charged polystyrene-supported nano-zirconium oxide composites. *Environ. Sci. Technol*, v. 47, p. 6536–6544, 2013.
15. SOUNTHARARAJAH, D. P.; LOGANATHAN, P.; KANDASAMY, J. e VIGNESWARAN, S. Adsorptive removal of heavy metals from water using sodium titanate nanofibres loaded onto GAC in fixed-bed columns. *J. Hazard. Mater*, v. 287, p. 306–316, 2015.
16. FUENTES-GARCÍA, J. A.; DIAZ-CANO, A. I.; GUILLEN-CERVANTES, A. e SANTOYO-SALAZAR, J. Magnetic domain interactions of Fe₃O₄ nanoparticles embedded in a SiO₂ matrix. *Sci. Rep.*, v. 8, p. 5096, 2018.
17. BANERJEE, S. e CHATTOPADHYAYA, M. C. Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product. *Arab. J. Chem.*, v. 10, p. S1629–S1638, 2017.
18. ELMOUBARKI, R.; *et al.* Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Water Resour. Ind.*, v. 9, p. 16–29, 2015.
19. FORGACS, E.; CSERHATI, T. e OROS, G. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.*, v. 30, p. 953–971, 2004.

20. MATLOCK, M. M.; HOWERTON, B. S. e ATWOOD, D. A. Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage. *Water Res.*, v. 36, p. 4757–4764, 2002.
21. JANYASUTHIWONG, S.; RENE, E. R.; ESPOSITO, G. e LENS, P. N. L. Effect of pH on Cu, Ni and Zn removal by biogenic sulfide precipitation in an inversed fluidized bed bioreactor. *Hydrometallurgy*, v. 158, p. 94–100, 2015.
22. CARDOSO, N. F. Remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos utilizando casca de pinhão in natura e carbonizada com adsorvente, 2010.
23. DOTTO, G. L. Adsorção de corantes alimentícios pelo biopolímero quitosana, 2010.
24. DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. e PINTO, L. A. de A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica, 2011.
25. DADA, A. O.; OLALEKAN, A. P.; OLATUNYA, A. M. e DADA, O. Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich isotherms studies of equilibrium sorption of Zn^{2+} unto phosphoric acid modified rice husk. *IOSR J. Appl. Chem.*, v. 3, p. 38–45, 2012.
26. NAMASIVAYAM, C. e KAVITHA, D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dye. Pigment.*, v. 54, p. 47–58, 2002.
27. RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, R. e AHMAD, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *J. Hazard. Mater.*, v. 177, p. 70–80, 2010.
28. WU, Z.; *et al.* Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater. *Water Res.*, v. 67, p. 330–344, 2014.
29. LINGAMDINNE, L. P.; *et al.* Influencing factors on sorption of TNT and RDX using rice husk biochar. *J. Ind. Eng. Chem.*, v. 32, p. 178–186 2015.
30. LINGAMDINNE, L. P.; *et al.* Biogenic reductive preparation of magnetic inverse spinel iron oxide nanoparticles for the adsorption removal of heavy metals. *Chem. Eng. J.*, v. 307, p. 74–84, 2017.
31. KOUYOUMDJIEV, M. S. Kinetics of adsorption from liquid phase on activated carbon, 1992.
32. RUÍZ-BALTAZAR, A.; ESPARZA, R.; ROSAS, G. e PÉREZ, R. Effect of the surfactant on the growth and oxidation of iron nanoparticles. *J. Nanomater.*, v. 16, n. 202, 2015.
33. RODRIGUES, C. O. e KÜLZER, B. N. Geração e processos físico-químicos de tratamento de efluentes líquidos contendo pigmentos. *Holos Environ.*, v. 16, p. 58–69, 2016.
34. SAIF, S.; TAHIR, A. e CHEN, Y. Green synthesis of iron nanoparticles and their environmental applications and implications. *Nanomaterials*, v. 6, n. 209, 2016.
35. ORTIZ, N.; SUSCA, C.; OLIVEIRA, K. M. R. e

- BRESSIANI, J. C. Estudo da estabilidade química da magnetita utilizada com adsorvedor na remoção de compostos orgânicos de soluções. Cerâmica, 2014.
36. AMBASHTA, R. D. e SILLANPÄÄ, M. Water purification using magnetic assistance: a review. J. Hazard. Mater., v. 180, p. 38–49, 2010.
 37. ARAÚJO, A. C. V. de. Síntese de nanopartículas de Fe_3O_4 , nanocompósitos de Fe_3O_4 com polímeros e materiais carbonáceos. Universidade Federal de Pernambuco, 2011.
 38. GUPTA, A. K. e GUPTA, M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. Biomaterials, v. 26, p. 3995–4021, 2005.
 39. HU, J.; CHEN, G. e LO, I. M. C. Selective removal of heavy metals from industrial wastewater using maghemite nanoparticle: performance and mechanisms. J. Environ. Eng., v. 132, p. 709–715, 2006.
 40. HU, J.; CHEN, G. e LO, I. M. C. Removal and recovery of Cr (VI) from wastewater by maghemite nanoparticles. Water Res., v. 39, p. 4528–4536, 2005.
 41. LI, D.; *et al.* Flame-sprayed superparamagnetic bare and silica-coated maghemite nanoparticles: Synthesis, characterization, and protein adsorption–desorption. Chem. Mater., v. 18, p. 6403–6413, 2006.
 42. TUUTIJÄRVI, T.; VAHALA, R.; SILLANPÄÄ, M. e CHEN, G. Maghemite nanoparticles for As (V) removal: desorption characteristics and adsorbent recovery. Environ. Technol., v. 33, p. 1927–1936, 2012.
 43. BERNARDINO, N. D. Degradação de corantes e aglutinantes: efeito da composição do microambiente.
 44. VOIGT, C. L. Elementos de Química, 2019.
 45. CORNELL, R. M. e SCHWERTMANN, U. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. John Wiley & Sons, 2003.
 46. CHAVES, K. O.; MONTEIRO, C. R. L.; MUNIZ, C. R.; GOMES, R. B. e BUARQUE, H. L. de B. Adsorção de índigo carmim em biomassas mortas de *Aspergillus niger*. Eng. sanit. Ambient, v. 13, p. 351–355, 2008.
 47. LAKSHMI, U. R.; SRIVASTAVA, V. C.; MALL, I. D. e LATAYE, D. H. Rice husk ash as an effective adsorbent: Evaluation of adsorptive characteristics for Indigo Carmine dye. J. Environ. Manage., v. 90, p. 710–720, 2009.
 48. GUEDES, C. D.; PEREIRA, J. G.; LENA, J. C. de; PAIVA, J. F. de e LIMA, R. M. F. Coagulação/floculação de suspensões ricas em óxidos de ferro por sulfato de alumínio, 2004.
 49. REDDY, D. H. K. e LEE, S.-M. Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. Adv. Colloid Interface Sci., v. 201, p. 68–93, 2013.
 50. LINGAMDINNE, L. P.; KODURU, J. R.; CHOI, Y.-L.; CHANG, Y.-Y. e

- YANG, J.-K. Studies on removal of Pb (II) and Cr (III) using graphene oxide based inverse spinel nickel ferrite nano-composite as sorbent. *Hydrometallurgy*, v. 165, p. 64–72, 2016.
51. ORTIZ, N. Estudo da Utilização de Magnetita como Material Adsorvedor dos Metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em Solução, 2000.
 52. JIWALAK, N.; RATTANAPHANI, S.; BREMNER, J. B. e RATTANAPHANI, V. Equilibrium and kinetic modeling of the adsorption of indigo carmine onto silk. *Fibers Polym.*, v. 11, p. 572–579, 2010.
 53. MCCOY, T. M.; BROWN, P.; EASTOE, J. e TABOR, R. F. Noncovalent magnetic control and reversible recovery of graphene oxide using iron oxide and magnetic surfactants. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, v. 7, p. 2124–2133, 2015.
 54. YUAN, P.; *et al.* Montmorillonite-supported magnetite nanoparticles for the removal of hexavalent chromium [Cr (VI)] from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, v. 166, p. 821–829, 2009.
 55. CASAGRANDE, J. C. e CAMARGO, O. A. Adsorção de fosfato em solos com caráter ácido avaliada por um modelo de complexação de superfície. *Rev. Bras. ciência do solo*, v. 21, p. 353–360, 1997.
 56. LAGERGREN, S. K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, v. 24, p. 1–39, 1898.
 57. HO, Y.-S. e MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, v. 34, p. 451–465, 1999.
 58. ZEFERINO, L. F. e FREITAS, P. A. de M. Estudo cinético da adsorção do corante indigo blue (2, 2-bis-2, 3-diidro-3-oxoindolilideno) em fibras de casca de coco verde (cocos nucifera L). *Esc. Eng. Mauá*, 2013.
 59. AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. *Sep. Purif. Technol.*, v. 21, p. 285–294, 2001.
 60. UHEIDA, A.; SALAZAR-ALVAREZ, G.; BJÖRKMAN, E.; YU, Z. e MUHAMMED, M. Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles for the adsorption of Co^{2+} from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 298, p. 501–507, 2006.
 61. MATOS, H. L. S. Síntese de nanopartículas de óxido de ferro funcionalizadas para remoção de Pb^{2+} , 2016.
 62. NASCIMENTO, R. F. do; LIMA, A. C. A. de; VIDAL, C. B.; MELO, D. de Q. e RAULINO, G. S. C. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais, 2014.
 63. LÁZARO, D. A.; MANSUR, M. B.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. e ROCHA, S. D. F. Performance of cold-pressed cake from *Raphanus sativus* (L. Var.) oilseeds, a solid residue from biodiesel production, as adsorbent for basic dyes. *Int. J. Chem. Eng.*, v. 1, p. 289–302, 2008.

AGRADECIMENTOS

CNPq, FACEPE, DQF-UFPE, DF-UFPE e UFRPE.