

VI-087 – REMOÇÃO DO CORANTE VIOLETA DE METILA 2B POR UM COMPÓSITO FERROMAGNÉTICO DE MATRIZ ARGILOSA

Luis Rafael Bonetto⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela UCS. Mestrando em Engenharia e Ciência dos Materiais pela UCS.

Fabrizio Ferrarini

Engenheiro Químico pela UCS. Mestrando em Engenharia Química pela UFRGS.

Catusa De Marco

Química Industrial pela UFRGS. Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais pela UCS.

Larissa Nardini Carli

Engenheira Ambiental pela UCS. Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais pela UCS. Doutora em Ciência dos Materiais pela UFRGS. Professor Adjunto na UFSC/Campus Blumenau.

Marcelo Giovanela

Químico pela UFSC. Doutor em Química Analítica pela UFSC. Pós-doutorado em Química Analítica Ambiental no *Institut des Sciences de la Terre* (ISTO) da Universidade de Orléans (França). Professor Adjunto na UCS.

Endereço⁽¹⁾: Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 - Petrópolis - Caxias do Sul - RS - CEP: 95070-560 - Brasil
Tel: (54) 3218-2100 - email: lrbonetto@gmail.com

RESUMO

O presente estudo teve por objetivo avaliar a capacidade de adsorção de um compósito de haloisita nanotubular (HNT) e magnetita (Fe₃O₄) frente ao corante catiônico violeta de metila 2B (VM 2B) em meio aquoso. Inicialmente, determinou-se o pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) do compósito HNT-Fe₃O₄, a fim de conhecer qual é a carga líquida na interface do material sob diversas condições de pH. A capacidade de adsorção do compósito de HNT-Fe₃O₄ foi investigada em um sistema em batelada a 25°C. Além disso, a influência de parâmetros experimentais, tais como massa de adsorvente, pH inicial do meio e velocidade de agitação do sistema no processo de adsorção foi estudada. A cinética de adsorção seguiu o modelo de pseudosegunda ordem. Em relação ao equilíbrio de adsorção, a isoterma de Langmuir forneceu o melhor ajuste para os dados experimentais, sendo a capacidade máxima de adsorção (q_m) igual a 20,04 mg g⁻¹.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, Capacidade de adsorção, HNT-Fe₃O₄, Violeta de metila 2B.

INTRODUÇÃO

O futuro do planeta Terra e de sua biodiversidade é uma preocupação comum a todas as pessoas nos dias de hoje. O rápido desenvolvimento tecnológico ocorrido nas últimas décadas ocasionou grandes problemas ambientais, principalmente quanto à poluição dos recursos hídricos [1]. Nesse contexto, Forgacs et al. [2] demonstraram que os corantes consistem em uma das principais classes de poluentes responsáveis pelo desequilíbrio nos ecossistemas aquáticos, uma vez que sua complexa estrutura molecular lhes proporciona certo grau de estabilidade, tornando difícil sua remoção.

A presença de cor é geralmente o primeiro contaminante a ser reconhecido em efluentes, porque mesmo uma pequena quantidade de corante sintético (< 1,0 mg L⁻¹) é facilmente observável, afetando o aspecto estético e a transparência, além de alterar a solubilidade de vários compostos em água. Esses corantes interagem com a radiação eletromagnética, principalmente absorvendo e refletindo luz, e assim, interferem no desenvolvimento de espécies aquáticas e dificultam a realização do processo de fotossíntese. Além disso, eles podem ter efeitos agudos e/ou crônicos nos organismos, dependendo de sua concentração e do tempo de exposição [3].

O violeta de metila (VM) é um corante particularmente importante devido a suas amplas aplicações em têxteis, tintas e tintas de impressão [4, 5]. VM é frequentemente usado no tingimento de algodão, seda, papel, bambu, palha e couro [6]. No campo biomédico, o VM é o ingrediente ativo biológico de Gram para a classificação de bactérias [7-10]. Às vezes também pode ser usado como um desinfetante de classe moderada, mas foi descoberto que possui toxicidade considerável para a maioria dos animais. A inalação desse corante pode

causar irritação no trato respiratório, enquanto que sua ingestão normalmente provoca a irritação do trato gastrointestinal [11].

O VM é comumente encontrado como uma mistura de cloreto de pararosanilina nas formas tetrametil, pentametil e hexametilada [12]. Quando o VM é apresentado predominantemente na forma hexametilada, ele é também conhecido como violeta cristal ou VM 10B e é o principal representante destes três corantes relatado na literatura [13-18]. Por outro lado, no VM 2B, há uma predominância do composto pentametilado [12]. Devido a esta diferença, a tonalidade de VM difere, dependendo da quantidade de cada componente presente. A figura 1 mostra as estruturas químicas do VM 2B e do 10B. A pequena diferença estrutural observada (a presença de um grupo metila adicional em VM 10B) é responsável para as diferentes propriedades físicas e químicas dos dois corantes, que incluem o máximo de absorção na região visível, solubilidade, intensidade de coloração e temperatura de fusão, principalmente [12].

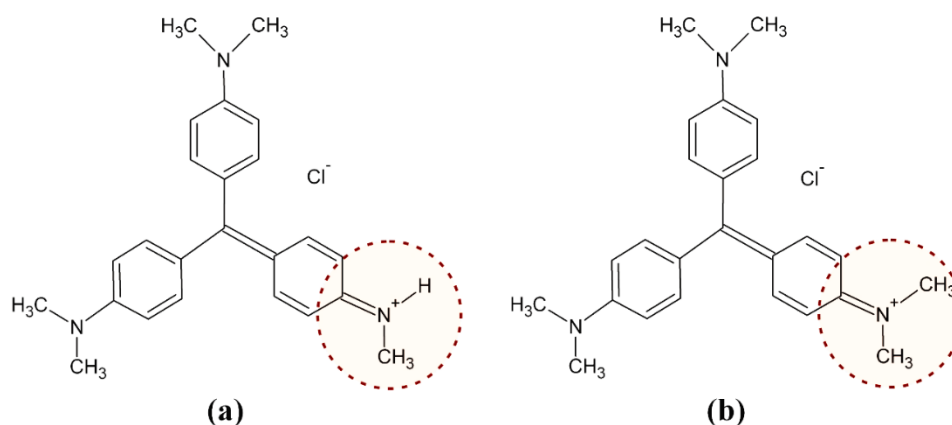


Figura 1: Estrutura química do VM a) 2B e b) 10B.

Várias tecnologias foram desenvolvidas para a remoção de corantes sintéticos de águas e de águas residuais para diminuir seus impactos ambientais. Estes incluem métodos físicos, tais como processos de filtração de membrana e técnicas de adsorção; métodos químicos, tais como coagulação, electroflotação, processos avançados de oxidação e irradiação; e métodos biológicos, tais como a degradação microbiana aeróbia e anaeróbia e o uso de enzimas [3]. Embora métodos químicos e biológicos sejam eficazes na remoção de corantes, eles requerem equipamento especializado e requerem geralmente energia intensiva. Além disso, grandes quantidades de subprodutos são geradas na maioria das vezes. Por outro lado, os métodos físicos são geralmente eficazes na remoção de corantes sem produzir subprodutos indesejados [19, 20].

No que diz respeito aos métodos físicos, a adsorção de corantes sintéticos sobre suportes sólidos baratos e eficientes têm sido considerada um processo simples e econômico para a remoção de corantes de água e de efluentes, para produção de água de alta qualidade. Este processo é uma alternativa atraente para o tratamento de águas contaminadas, particularmente onde o adsorvente possui baixo custo e não requer uma etapa de pré-tratamento antes de sua aplicação. A adsorção é superior a outras técnicas de reuso de água em termos de custo inicial, flexibilidade e simplicidade de design e facilidade de operação [3].

No que se refere aos adsorventes, o carvão ativado é o mais amplamente utilizado, possuindo propriedades de adsorção excelentes para um número considerável de corantes sintéticos. No entanto, a preparação desse material geralmente requer uma grande quantidade de energia, tornando os produtos comercialmente disponíveis relativamente caros. Devido a uma grande quantidade de carvão ativado ser necessária para a remoção do corante de um grande volume de efluentes, alto custo pode dificultar, e até inviabilizar, a sua aplicação [21]. Além disso, a tecnologia para a fabricação de carvão ativado de boa qualidade não está totalmente disponível nos países em desenvolvimento. Essa limitação tem solicitado o crescente interesse de pesquisa na produção de alternativas de baixo custo para carvão ativado de outras variedades de carvão e de minerais precursores [3].

De acordo com Bujdák [22], futuras investigações poderiam ser direcionadas para a otimização dos processos de tratamento de águas residuais usando modelos de argila apropriados e nanomateriais. Desta forma,

adsorventes com propriedades magnéticas têm sido amplamente estudados por muitos pesquisadores. Zhao et al. [23] relataram, por exemplo, um novo adsorvente baseado em poliacrilamida modificada com Fe_3O_4 (M-PAM-HA) para a remoção de íons Cd(II) , Pb(II) , Co(II) e Ni(II) de soluções aquosas. Ai et al. [24] e Sun et al. [25] desenvolveram adsorventes de nanocompósitos magnéticos a base de hidrogel, composto de poli(ácido acrílico), e um compósito magnético com montmorilonita e CoFe_2O_4 , respectivamente, para a remoção de azul de metileno de águas residuais. A novidade trazida por esses adsorventes é a melhoria na velocidade de separação, reforçando assim a eficiência do tratamento de água. Como resultado, a fase sólida pode ser facilmente recuperada através da aplicação de um campo magnético externo [26-28]. Como principal desvantagem, partículas magnéticas encontradas comercialmente são usualmente mais caras e não podem ser aplicadas a processos em larga escala, mas a modificação magnética de adsorventes de baixo custo pode levar a materiais adequados para a biotecnologia e para aplicações ambientais [28]. A pesquisa mostrou que é possível produzir adsorventes promissoras neste domínio, criando novas opções de mitigação de efluentes da indústria de têxtil [29-35].

Dessa forma, o presente trabalho teve por objetivo caracterizar e avaliar a capacidade de remoção do corante violeta de metila 2B (VM 2B), utilizando como adsorvente um compósito com características ferromagnéticas, constituído por uma matriz argilosa de HNT e por nanopartículas de magnetita ($\text{HNT-Fe}_3\text{O}_4$).

O desenvolvimento desse trabalho contou com o apoio e a participação do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), da Coordenação de Aperfeiçoamento de pessoal de Nível Superior (CAPES), da Fundação Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

MATERIAIS E MÉTODOS

O corante VM 2B ($\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{Cl}$, Color Index 42535) foi adquirido da Vetec – Química Fina. A HNT e os sais de ferro ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) foram adquiridos da Sigma- Aldrich. Os reagentes químicos são de grau analítico e foram utilizados sem prévia purificação. Todas as soluções aquosas, incluindo as soluções de KNO_3 , HCl e NaOH , foram preparadas com água deionizada (resistividade de $18,2\text{ M}\Omega\text{ cm}^{-1}$), obtida a partir de um sistema Milli-Q Direct-Q 3 UV da Millipore.

PREPARAÇÃO DO COMPÓSITO FERROMAGNÉTICO

O compósito de $\text{HNT-Fe}_3\text{O}_4$ foi preparado com base no método da precipitação química proposto por Duan et al. [30]. Inicialmente, 6,25 g de HNT foram adicionados a 500 mL de uma solução aquosa contendo 7,275 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 3,75 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. A suspensão foi então refluxada durante 3 h em um banho de glicerina a 120°C , sob atmosfera inerte de N_2 . Posteriormente, a mistura foi resfriada até 50°C e, em seguida, sob agitação magnética vigorosa, foi adicionada, gota a gota, uma solução de NaOH $4,0\text{ mol L}^{-1}$ até que o pH do meio ficasse entre 9,0 e 10,0. A mistura foi então envelhecida nessa mesma temperatura durante 2,5 h, também sob atmosfera inerte de N_2 . Ao término desse procedimento, a mistura foi filtrada e lavada com água deionizada várias vezes. O material obtido foi seco em estufa a 60°C durante 24 h.

CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO FERROMAGNÉTICO

Tanto a HNT quanto o $\text{HNT-Fe}_3\text{O}_4$ foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia de energia dispersiva (EDS), a fim de verificar sua morfologia e sua estrutura química, em um microscópio eletrônico de varredura Shimadzu SSX-550, operando com um feixe de elétrons de 10 kV e 15 kV, respectivamente.

A determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) consistiu em adicionar 0,10 g do compósito de $\text{HNT-Fe}_3\text{O}_4$ em erlenmeyers, contendo 50 mL de solução de KNO_3 $0,01\text{ mol L}^{-1}$ com pH ajustados entre 2,0 e 11,0 por meio da adição de soluções de KOH ou HNO_3 $0,10\text{ mol L}^{-1}$. As suspensões permaneceram sob agitação constante a uma velocidade de 400 rpm por 24 h, a aproximadamente 25°C , sendo filtradas ao término desse procedimento. Os valores de pH inicial e final foram medidos em um pHmetro DIGIMED DM-20. Segundo Mall et al. [36], o pH_{PCZ} é determinado no ponto de intersecção de um gráfico de ΔpH (pH inicial – pH final) em função do pH inicial, onde ΔpH é igual a zero.

RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO FERROMAGNÉTICO

Os resultados de caracterização indicam que a preparação do compósito foi efetiva. Nas imagens de MEV, é possível observar com nitidez a forma dos nanotubos da HNT, além das nanopartículas de Fe_3O_4 aderidas à superfície dos mesmos. Os espectros de EDS para ambos os materiais revelaram a presença dos elementos Al, O e Si, que são característicos dos aluminossilicatos, além de Fe na amostra de compósito, uma vez que o mesmo encontra-se recoberto por nanopartículas de Fe_3O_4 . O elemento Au foi igualmente detectado, devido à fina camada depositada sobre os mesmos para a realização dessas análises. Esses resultados podem ser observados na Figura 2.

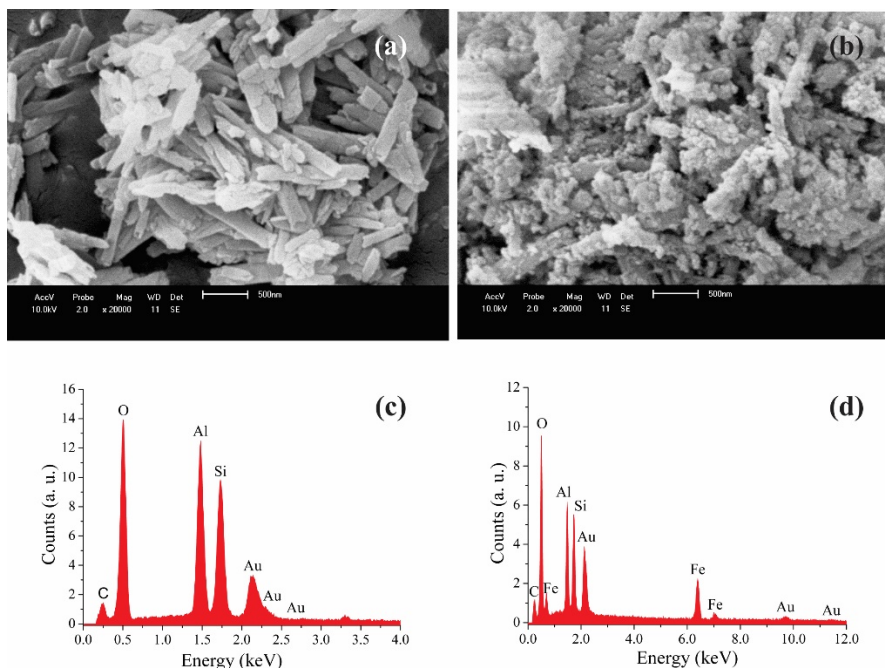


Figura 2: Resultados de MEV e de EDS para HNT e para o compósito HNT- Fe_3O_4 .
a) Imagem de MEV para a HNT; b) Imagem de MEV para o compósito de HNT- Fe_3O_4 ; c) Espectro de EDS para a HNT; d) Espectro de EDS para o compósito de HNT- Fe_3O_4 .

No que se refere ao pH_{PCZ} , ele é o valor de pH onde existe a igualdade entre as cargas positivas e negativas na superfície de um material, sendo possível com isso descrever as propriedades decorrentes da dupla camada elétrica em interfaces [37]. Os dados necessários para a determinação do pH_{PCZ} foram obtidos através do gráfico que relaciona a diferença de pH, medido no início e no final do procedimento experimental (ΔpH), com o pH inicial (Figura 3). O valor do pH_{PCZ} encontrado para o compósito de HNT- Fe_3O_4 foi de 5,02. Quando o pH do meio é menor do que o pH_{PCZ} , o material adsorvente encontra-se carregado positivamente, o que favorece a adsorção de compostos com cargas negativas, como os corantes aniônicos. Na situação em que o pH do meio é maior do que o pH_{PCZ} , o adsorvente encontra-se carregado negativamente, favorecendo a adsorção de compostos com cargas líquidas positivas, como é o caso do VM 2B, que é um corante catiônico [36]. Com isso, pode-se concluir que o processo de adsorção desse corante pelo compósito de HNT- Fe_3O_4 deva ser favorecido em meios com pH maior do que 5,02.

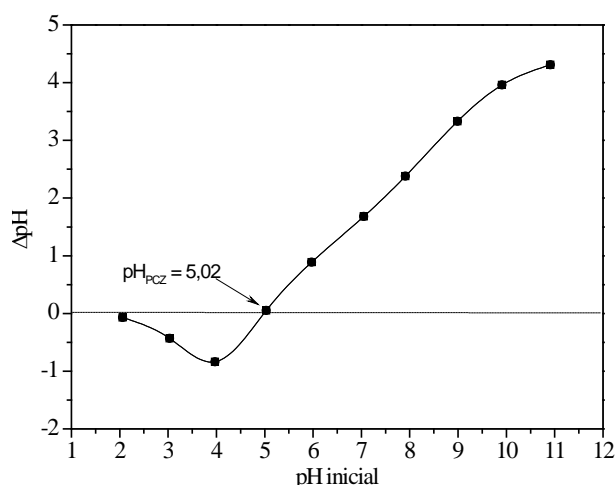


Figura 3: Determinação do pH_{PZC} do composto de HNT-Fe₃O₄.

EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Os experimentos de adsorção foram realizados com 25 mL de solução aquosa de VM 2B em dois agitadores mecânicos microprocessados de 5 provas DI 18MP (Jar-Test), a 25°C, durante o período de 6 h. As quantidades mássicas foram medidas em uma balança SARTORIUS TE214S e após a adsorção, as amostras foram expostas a um campo magnético, por meio da aproximação de um ímã de 4000 G, por 5 min, a fim de separar o composto de HNT- Fe₃O₄ da solução de VM 2B.

As concentrações da solução inicial de VM 2B e dos sobrenadantes foram determinadas por espectroscopia de absorção molecular na região do visível, através de uma curva de calibração que foi construída com base na absorvância das soluções de corante em 582 nm, no intervalo de concentrações de 1 a 15 mg L⁻¹. As leituras foram realizadas em um espectrofotômetro Thermo Scientific EVOLUTION 60, na faixa de comprimento de onda de 400 a 800 nm.

A eficiência de remoção (%), a quantidade de VM 2B adsorvido pelo composto no instante t (q_t, mg g⁻¹) e no estado de equilíbrio (q_e, mg g⁻¹) foram calculadas através das Equações, propostas por Xie et al. [32] e Duan et al. [30], 1, 2 e 3, respectivamente:

$$\% \text{ remoção} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \cdot 100 \quad (1)$$

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)}{m} \cdot V \quad (2)$$

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{m} \cdot V \quad (3)$$

onde C_o, C_t e C_e são as concentrações inicial, no tempo t e de equilíbrio de VM 2B (mg L⁻¹), m é a massa do composto HNT-Fe₃O₄ (g), V é o volume da solução de VM 2B (L), e q_e e q_t representam a capacidade de adsorção do composto (mg g⁻¹) no estado de equilíbrio e no instante t (min), respectivamente.

RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

EFEITO DOS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

Os resultados referentes à influência da velocidade de agitação do sistema no processo de adsorção do corante VM 2B pelo composto de HNT-Fe₃O₄ são apresentados na Figura 3. Como pode ser observado, o percentual de remoção aumenta à medida que a velocidade de agitação do sistema também aumenta, o que indica a

ocorrência de uma maior interação entre o adsorvente e o adsorvato. Além disso, o maior percentual de remoção ocorre quando a velocidade de agitação do sistema é igual a 700 rpm. Para valores superiores a este, o percentual de remoção começa a diminuir, indicando que o aumento da velocidade de agitação nessa faixa é desfavorável à interação adsorvente-adsorvato, uma vez que a alta taxa de turbulência do meio promove o arraste das partículas de VM 2B antes que elas possam interagir com o compósito. A diminuição do percentual de remoção também pode ser explicada pelo arraste das partículas de HNT-Fe₃O₄ pelo fluido, devido à alta velocidade do sistema, o que também prejudica a interação do compósito com o corante [38].

Os resultados relativos à influência do pH inicial do meio no processo de adsorção do corante VM 2B pelo compósito de HNT-Fe₃O₄ são apresentados na Figura 4. Esse gráfico mostra que o percentual de remoção do corante aumenta à medida que o pH do meio aumenta. Em meios que apresentam caráter mais ácido, ocorre uma baixa interação entre o adsorvente e o adsorvato. Esse comportamento era esperado, devido ao valor do pH_{PCZ} do compósito de HNT-Fe₃O₄ ser menor do que 7,0. Nessas condições, o compósito de HNT-Fe₃O₄ encontra-se carregado positivamente, ou seja, com a mesma carga líquida do corante, resultando na repulsão eletrostática entre ambos. Além disso, para valores de pH menores do que 3,2, tem-se o início da mudança de coloração do VM 2B de violeta para o amarelo, o que acaba alterando o valor do máximo de absorção na região do visível. Todos esses fatores resultam em um cenário adverso para a realização do processo de adsorção em meio ácido. Na faixa de pH entre 9,0 e 13,0 ocorre uma reação entre o corante e os íons OH⁻, os quais estão presentes em excesso na solução. Esses íons atacam o átomo central de carbono da molécula de VM 2B, formando uma base carbinol com geometria molecular diferente [39]. O composto formado não possui coloração, o que explica os altos percentuais de remoção na referida faixa de pH. Com base nessas observações, as melhores condições para a realização dos ensaios de adsorção situam-se na faixa de pH entre 5,0 e 9,0. Nesse contexto, os ensaios de adsorção foram realizados em pH = 7,0, a fim de se evitar a neutralização do meio quando o efluente tratado for descartado.

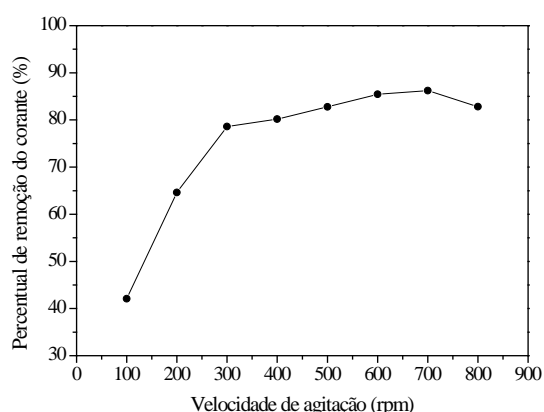


Figura 3: Influência da velocidade de agitação.

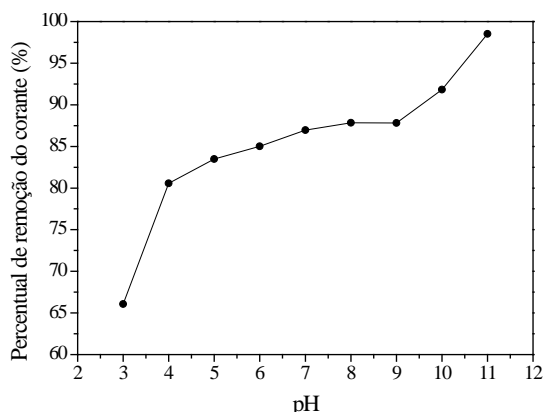


Figura 4: Influência do pH do meio.

Os resultados relativos à influência da quantidade mássica de adsorvente no processo de adsorção do corante VM 2B são apresentados na Figura 5. Os resultados mostram que o percentual de remoção apresenta comportamento crescente, à medida que a quantidade mássica de adsorvente aumenta. Contudo, os valores para a quantidade de corante adsorvida por massa de compósito (q_t) apresentam comportamento contrário ao percentual de remoção. O valor para esse parâmetro deve ser escolhido com base no ponto de intersecção das curvas, sob a justificativa de que ali ocorre a melhor relação custo-benefício [30]. No entanto, para os ensaios de adsorção, foi escolhida a massa de 0,15 g, pois essa quantidade mássica resultou em elevados valores para o percentual de remoção (acima de 85%) e para o valor de q_t (12,18 mg g⁻¹), principalmente se comparado à massa de 0,1 g, a qual apresentou um percentual de remoção em torno de 60% e um q_t igual a 12,61 mg g⁻¹. A utilização de um valor mássico maior do que 0,15 g não apresentou vantagens significativas em termos de percentual de remoção, com um aumento de aproximadamente 5%, sendo que a queda de rendimento em termos de q_t é maior (superior a 2,0 mg g⁻¹).

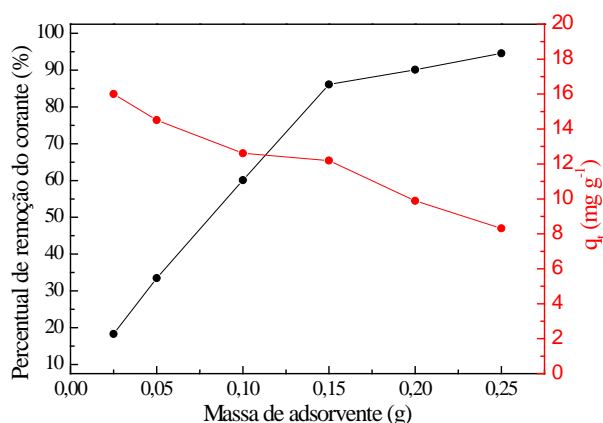


Figura 5: Influência da massa de adsorvente.

RESULTADOS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Os resultados relativos à influência da concentração inicial de corante e do tempo de contato no processo de adsorção foram obtidos a partir da análise do gráfico apresentado na Figura 6. Como pode ser observado, os valores de q_t aumentam à medida que as concentrações iniciais de VM 2B na solução aumentam, e esses valores tendem a serem constantes após certo período de tempo para cada ensaio realizado.

As curvas apresentadas na Figura 6 mostram que a remoção foi mais rápida nos primeiros minutos do processo, pois nesse período há uma maior disponibilidade dos sítios de adsorção. À medida que a ocupação gradual desses sítios aumenta, a adsorção vai se tornando mais lenta e menos eficiente [40].

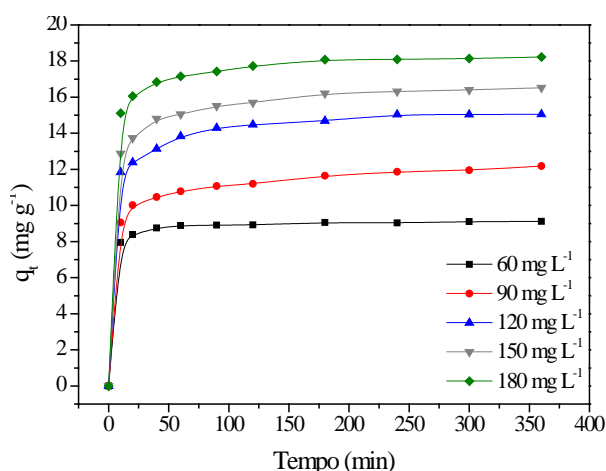


Figura 6: Influência da concentração inicial de corante e do tempo de contato no processo de adsorção. Condições dos ensaios de adsorção: Velocidade de agitação=700 rpm, pH=7,0 e T=25°C.

Para se identificar o mecanismo de adsorção, o potencial de taxa de remoção e o controle das etapas envolvidas no processo, dois modelos cinéticos (o de pseudoprimeira e de pseudossegunda ordem) apresentados por Liu et al. [41] podem ser adotados. A equação de pseudoprimeira ordem pode ser expressa por meio da Equação 4:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

onde k_1 é a constante de pseudoprimeira ordem (min^{-1}) e t é o tempo (min). Os parâmetros k_1 e q_e podem ser determinados a partir da inclinação e da intersecção das retas de $\ln(q_e - q_t)$ em função de t . Os valores calculados estão apresentados na Tabela 1.

Os valores do coeficiente de correlação (r) para o modelo de pseudoprimeira ordem variaram de 0,873 a 0,956, para concentrações iniciais de VM 2B iguais a 60, 90, 120, 150 e 180 mg L^{-1} . Além disso, os valores

experimentais de $q_{e,exp}$ ($mg\ g^{-1}$) divergem dos valores calculados $q_{e,cal}$ ($mg\ g^{-1}$), conforme pode ser observado na Tabela 1. Isso indica que a adsorção do VM 2B pelo compósito não segue o modelo cinético de pseudoprimeira ordem, ou seja, não é um fenômeno de difusão controlada, mas que outras etapas do processo são as responsáveis pelo controle da cinética. O modelo cinético de pseudossegunda ordem, por sua vez, pode ser expresso pela Equação 5:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

onde k_2 é a constante de pseudossegunda ordem ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$). De maneira análoga ao modelo cinético de pseudoprimeira ordem, os parâmetros k_2 e q_e foram determinados a partir dos coeficientes linear e angular das equações, formadas pela regressão de t/q_t em função de t , respectivamente.

O valor de r das parcelas lineares em diferentes concentrações é igual a 0,999, o que sugere que a adsorção de VM 2B pelo compósito segue o modelo cinético de pseudossegunda ordem, no qual a taxa das interações químicas entre o corante e os sítios do adsorvente é a etapa que controla a cinética total do processo. Além disso, os dados calculados ($q_{e,cal}$) são consistentes com os dados experimentais ($q_{e,exp}$), conforme pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros cinéticos do modelo de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem para adsorção do VM 2B pelo compósito de HNT-Fe₃O₄.

Concentração inicial de VM 2B ($mg\ L^{-1}$)	$q_{e,exp}$ ($mg\ g^{-1}$)	Pseudoprimeira ordem			Pseudossegunda ordem		
		$q_{e,cal}$ ($mg\ g^{-1}$)	$k_1 \times 10^2$ (min^{-1})	r	$q_{e,cal}$ ($mg\ g^{-1}$)	$k_2 \times 10^2$ ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	r
60	9,1	1,39	1,57	0,873	9,16	5,24	0,999
90	12,2	3,65	1,02	0,902	12,3	1,11	0,999
120	15,1	5,79	2,09	0,956	15,3	1,24	0,999
150	16,7	4,56	1,34	0,931	16,7	1,10	0,999
180	18,2	3,81	1,46	0,907	18,4	1,55	0,999

RESULTADOS DO EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O modelo de isoterma e o mecanismo de adsorção são fundamentais na descrição da interação que ocorre entre o adsorvente e o adsorvato. Os dados de equilíbrio foram analisados utilizando-se os modelos de Freundlich e de Langmuir. A equação empírica de Freundlich é aplicável à adsorção em superfícies heterogêneas, onde a interação entre as moléculas adsorvidas não é limitada à formação de uma monocamada. A constante de Freundlich (k_F) está relacionada com a capacidade de adsorção do adsorvente: quanto maior o seu valor, maior será a afinidade pelo adsorvato. O parâmetro empírico $1/n$, por sua vez, está relacionado com a intensidade de adsorção, o qual varia com a heterogeneidade do material. Liu et al. [41] mostraram que quando os valores de $1/n$ estão no intervalo de 0,1 a 1,0, o processo de adsorção é favorável. A forma linearizada da equação de Freundlich é expressa de acordo com a Equação 6:

$$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

onde k_F é a constante isotérmica de Freundlich ($L\ g^{-1}$) e $1/n$ é um parâmetro empírico adimensional. Os valores de k_F e $1/n$ foram determinados a partir dos coeficientes linear e angular das equações formadas pela regressão de $\ln q_e$ em função de $\ln C_e$, respectivamente. Esses valores, assim como os de r , encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Constantes das isotermas de adsorção do VM 2B pelo compósito de HNT-Fe₃O₄.

Modelo isotérmico	Freundlich			Langmuir			
	k_F ($L\ g^{-1}$)	$1/n$	r	q_{max} ($mg\ g^{-1}$)	k_L ($L\ mg^{-1}$)	R_L	r
Temperatura (25°C)	5,835	0,2696	0,9892	20,04	0,112	0,130–0,048	0,9955

Pela análise dos resultados, pode-se verificar que os dados experimentais se ajustam relativamente bem ao modelo de Freundlich, pois o valor de r é maior do que 0,98. Além disso, o valor de 0,409 para o parâmetro $1/n$ é menor do que 1,0, sugerindo que a adsorção é favorável sob as condições pressupostas pelo modelo de Freundlich.

O modelo de Langmuir, por outro lado, baseia-se no pressuposto de adsorção em monocamada em um adsorvente estruturalmente homogêneo, onde todos os sítios de sorção são idênticos e energeticamente equivalentes [38]. A forma linear da equação de Langmuir pode ser expressa de acordo com a Equação 7:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m k_L} \quad (7)$$

onde q_m é a capacidade de adsorção máxima teórica que corresponde a uma cobertura monocamada (mg g^{-1}) e k_L é a constante isotérmica de Langmuir (L mg^{-1}).

Os valores de k_L e q_m foram determinados a partir dos coeficientes linear e angular das equações formadas pela regressão de C_e/q_e em função de C_e , respectivamente.

Com a finalidade de verificar se o processo de adsorção é favorável ou não, a constante adimensional R_L (fator de separação) foi igualmente definida. Diz-se que a adsorção é um processo irreversível quando R_L é 0,0; favorável, quando R_L está entre 0,0 e 1,0; linear, quando R_L é igual a 1,0, e desfavorável quando R_L é maior do que 1,0 [30]. O fator de separação R_L pode ser definido com base na Equação 8:

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (8)$$

onde C_0 é a concentração inicial de adsorvato (mg L^{-1}).

Pela análise dos resultados, verifica-se que os dados experimentais se ajustam melhor ao modelo de Langmuir, com valor para r maior do que 0,99. O valor calculado de R_L situa-se entre 0,130–0,048, confirmando que o processo de adsorção é favorável.

CONCLUSÕES

De um modo geral, todos os parâmetros experimentais avaliados mostraram exercer influência sobre a remoção do corante VM 2B. No que se refere à cinética e ao equilíbrio de adsorção, os modelos de pseudosegunda ordem e de Langmuir foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais, indicando que a interação entre o VM 2B e o compósito de HNT- Fe_3O_4 ocorre em monocamadas. Os resultados para a constante cinética k_2 situaram-se na faixa de 0,0524 a 0,0110 $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$, o que indica que o equilíbrio não é atingido em um curto período de tempo, enquanto que os valores para a constante de Langmuir (k_L) e para capacidade máxima de adsorção (q_m) foram iguais a 0,112 L mg^{-1} e 20,04 mg g^{-1} , respectivamente. Por fim, tendo em vista os resultados obtidos e descritos no presente trabalho, pode-se concluir que o compósito de HNT- Fe_3O_4 pode ser utilizado como um adsorvente eficaz para remoção do corante catiônico VM 2B.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GUPTA, V.K.; SUHAS, Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, 2009. 90(8): p. 2313-2342.
2. FORGACS, E.; T. CSERHÁTI; G. OROS, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment International*, 2004. 30(7): p. 953-971.
3. PEREIRA, L.; M. ALVES, Dyes-Environmental Impact and Remediation, in *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*, A. MALIK AND E. GROHMANN, Editors. 2012, Springer: New York. p. 111-162.
4. MITTAL, A.; V. GAJBE; J. MITTAL, Removal and recovery of hazardous triphenylmethane dye, Methyl Violet through adsorption over granulated waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, 2008. 150(2): p. 364-375.

5. PAL, J. et al. Microwave-assisted synthesis of platinum nanoparticles and their catalytic degradation of methyl violet in aqueous solution. *Applied Nanoscience*, 2014. 4(1): p. 61-65.
6. OFOMAJA; A.E., E.E. UKPEBOR; S.A. UZOEKWE, Biosorption of Methyl violet onto palm kernel fiber: Diffusion studies and multistage process design to minimize biosorbent mass and contact time. *Biomass and Bioenergy*, 2011. 35(10): p. 4112-4123.
7. ESTEVA, M.; A.M. RUIZ; A.M. STOKA, Trypanosoma cruzi: methoprene is a potent agent to sterilize blood infected with trypomastigotes. *Experimental Parasitology*, 2002. 100(4): p. 248-251.
8. LAUBE, S. Skin infections and ageing. *Ageing Research Reviews*, 2004. 3(1): p. 69-89.
9. SAJI, M., ET AL., Efficacy of gentian violet in the eradication of methicillin-resistant *Staphylococcus aureus* from skin lesions. *Journal of Hospital Infection*, 1995. 31(3): p. 225-228.
10. WAINWRIGHT, M. Dyes for the medical industry, in *Handbook of textile and industrial dyeing*, M. CLARK, Editor 2011, Woodhead Publishing Limited: Cambridge. p. 204-230.
11. LI, P. et al. Bioadsorption of methyl violet from aqueous solution onto Pu-erh tea powder. *Journal of Hazardous Materials*, 2010. 179(1-3): p. 43-48.
12. SABNIS, R.W. *Handbook of Biological Dyes and Stains* 2010, New Jersey: John Wiley & Sons. 521.
13. CHAKRABORTY, S.; S. CHOWDHURY; P. DAS SAHA, Adsorption of Crystal Violet from aqueous solution onto NaOH-modified rice husk. *Carbohydrate Polymers*, 2011. 86(4): p. 1533-1541.
14. CHEN, F. et al. Effective removal of high-chroma crystal violet over TiO₂-based nanosheet by adsorption-photocatalytic degradation. *Chemical Engineering Journal*, 2012. 204-206(0): p. 107-113.
15. CHEN, Z. et al. Multifunctional kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron used for the adsorption and degradation of crystal violet in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013. 398(0): p. 59-66.
16. GABAL, M.A. et al. MWCNTs decorated with Mn_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄ nanoparticles for removal of crystal-violet dye from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 2014. 255(0): p. 156-164.
17. PAL, A.; S. PAN; S. SAHA, Synergistically improved adsorption of anionic surfactant and crystal violet on chitosan hydrogel beads. *Chemical Engineering Journal*, 2013. 217(0): p. 426-434.
18. SINGH, K.P. et al. Optimizing adsorption of crystal violet dye from water by magnetic nanocomposite using response surface modeling approach. *Journal of Hazardous Materials*, 2011. 186(2-3): p. 1462-1473.
19. AL-DEGS, Y.S. et al. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and Pigments*, 2008. 77(1): p. 16-23.
20. VANDEVIVERE, P.C.; R. BIANCHI; W. VERSTRAETE, Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1998. 72(4): p. 289-302.
21. YAGUB, M.T. et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014. 209(0): p. 172-184.
22. BUJDÁK, J. Effect of the layer charge of clay minerals on optical properties of organic dyes. A review. *Applied Clay Science*, 2006. 34(1-4): p. 58-73.
23. ZHAO, F. et al. Adsorption kinetics, isotherms and mechanisms of Cd(II), Pb(II), Co(II) and Ni(II) by a modified magnetic polyacrylamide microcomposite adsorbent. *Journal of Water Process Engineering*, 2014. 4(0): p. 47-57.
24. AI, L.; Y. ZHOU; J. JIANG, Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/CoFe₂O₄ composite with magnetic separation performance. *Desalination*, 2011. 266(1-3): p. 72-77.
25. SUN, X.-F. et al. Preparation and adsorption property of xylan/poly(acrylic acid) magnetic nanocomposite hydrogel adsorbent. *Carbohydrate Polymers*, 2015. 118(0): p. 16-23.
26. GUPTA, V.K.; S. AGARWAL; T.A. SALEH, Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes. *Water Research*, 2011. 45(6): p. 2207-2212.
27. ROCHER, V. et al. Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. *Water Research*, 2008. 42(4-5): p. 1290-1298.
28. SIVASHANKAR, R., ET AL., Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration – A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 2014. 1-2(0): p. 36-49.
29. CHANG, Y.-P. et al. Preparation and characterization of Fe₃O₄/graphene nanocomposite and investigation of its adsorption performance for aniline and p-chloroaniline. *Applied Surface Science*, 2012. 261(0): p. 504-509.

30. DUAN, J. et al. Halloysite nanotube-Fe₃O₄ composite for removal of methyl violet from aqueous solutions. *Desalination*, 2012. 293(0): p. 46-52.
31. PAN, J. et al. Selective Recognition of 2,4,6-Trichlorophenol by Molecularly Imprinted Polymers Based on Magnetic Halloysite Nanotubes Composites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011. 115(13): p. 5440-5449.
32. XIE, Y. et al. Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes. *Chemical Engineering Journal*, 2011. 168(2): p. 959-963.
33. YANG, S. et al. Fabrication of β -cyclodextrin conjugated magnetic HNT/iron oxide composite for high-efficient decontamination of U(VI). *Chemical Engineering Journal*, 2013. 214(0): p. 376-385.
34. ZHANG, Y.; H. YANG, Halloysite nanotubes coated with magnetic nanoparticles. *Applied Clay Science*, 2012. 56(0): p. 97-102.
35. ZHANG, Z.; J. KONG, Novel magnetic Fe₃O₄@C nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, 2011. 193(0): p. 325-329.
36. MALL, I.D. et al. Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006. 278(1-3): p. 175-187.
37. RAIJ, B.V. Determinação do ponto de carga zero em solos. *Bragantia*, 1973. 32: p. 337-347.
38. SUZUKI, M. Adsorption engineering. Vol. 1. 1990, Tokyo: Kodansha. 295.
39. DUYNSTEE, E.F.J.; E. GRUNWALD, Organic Reactions Occurring in or on Micelles. II. Kinetic and Thermodynamic Analysis of the Alkaline Fading of Triphenylmethane Dyes in the Presence of Detergent Salts I. *Journal of the American Chemical Society*, 1959. 81(17): p. 4542-4548.
40. MALL, I.D.; V.C. SRIVASTAVA; N.K. AGARWAL, Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Dyes and Pigments*, 2006. 69(3): p. 210-223.
41. LIU, R. et al. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. *Desalination*, 2011. 268(1-3): p. 111-116.