

VI-086 – ADSORÇÃO DO CORANTE VERDE DE MALAQUITA EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO UM COMPÓSITO FERROMAGNÉTICO**Catusa De Marco⁽¹⁾**

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

Fabrizio Ferrarini

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

Luis Rafael Bonetto

Engenheiro Químico pela UCS. Mestrando 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

Bacharel em Química 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 da UCS.

Endereço⁽¹⁾: Rua Francisco Getúlio Vargas, 1130 - Bairro Petrópolis - Caxias do Sul - RS - CEP 95070-560 - Brasil - Tel: +55 (54) 3218-2100 ramal: 2796 - e-mail: catusadm@gmail.com

RESUMO

As indústrias têxteis têm contribuído diretamente para a contaminação do meio ambiente, devido ao descarte dos efluentes que são gerados no processo de tingimento das fibras. Geralmente, esses efluentes apresentam coloração acentuada e composição variável. Por isso, existe uma grande preocupação em se realizar o tratamento adequado desses efluentes. Dentre as técnicas utilizadas para essa finalidade, a adsorção tem recebido especial atenção, por ser eficiente e apresentar baixo custo, com uso de adsorventes alternativos. Neste contexto, foi avaliada a capacidade adsorvente de um compósito à base de haloisita nanotubular (HNT) e de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) na remoção do corante catiônico verde de malaquita (MG) em meio aquoso. Primeiramente, o compósito de HNT- Fe_3O_4 foi preparado através do método de precipitação química, utilizando uma solução de sais de ferro (II) e (III), e HNT, em meio fortemente alcalino. Em seguida, foi determinado o pH no ponto de carga zero ($\text{pH}_{\text{PCZ}} = 5,02$). Após a caracterização, a capacidade de adsorção do compósito de HNT- Fe_3O_4 foi investigada em sistema de batelada, sob temperatura controlada (25°C). A concentração remanescente de MG nos experimentos de adsorção foi estimada por meio da técnica de espectroscopia de absorção molecular na região do visível ($\lambda = 617\text{ nm}$), utilizando uma curva de calibração externa. Os parâmetros experimentais, como velocidade de agitação do sistema (200 rpm), massa de adsorvente (0,15 g), pH inicial do meio ($\text{pH} = 5,5$) apresentaram influência no processo de adsorção do MG em meio aquoso, sendo os valores indicados os mais adequados para esse processo de adsorção. Em relação à cinética e ao equilíbrio de adsorção, os dados experimentais se ajustaram melhor aos modelos de pseudossegunda ordem e à isoterma de Freundlich, indicando que a interação entre o MG e o compósito de HNT- Fe_3O_4 ocorre em múltiplas camadas. O processo de regeneração do adsorvente utilizado, através da calcinação, se mostrou eficaz, demonstrando que o mesmo pode ser reutilizado em alguns ciclos de adsorção/dessorção.

PALAVRAS-CHAVE: Compósito de HNT- Fe_3O_4 , Verde de malaquita, Adsorção, Regeneração.

INTRODUÇÃO

As indústrias têxteis são uma das maiores consumidoras de água e acabam gerando grandes volumes de efluentes. Esses efluentes podem apresentar vários contaminantes, dentre os quais se destacam os corantes [1]. A produção total de corantes no mundo é estimada em 800.000 toneladas/ano e ao menos 10-15% destes são introduzidos no meio ambiente através dos efluentes [2].

Os corantes catiônicos ou básicos foram a primeira classe de corantes produzidos sinteticamente. Os corantes básicos são assim denominados porque são derivados de bases orgânicas. Eles também são chamados de corantes catiônicos, pois ao se ionizarem em água produzem cátions coloridos. Dentre esses corantes,

encontra-se o verde de malaquita (MG - *Malachite Green*), cuja estrutura química (fração catiônica) está apresentada na Figura 1. O corante MG e seus metabólitos apresentam propriedades genotóxicas e carcinogênicas, e efeitos negativos sobre os sistemas imunológicos e reprodutivos [3, 4]. Além disso, os corantes dificultam a reoxigenação das águas, o que ocorre devido à insuficiência de luz solar, prejudicando a atividade biológica dos organismos aquáticos [5].

Um método muito utilizado para a remoção de corantes de efluentes industriais é a adsorção. Esse processo é dependente da tensão superficial das soluções e a sua intensidade está relacionada com a temperatura, com a natureza e a concentração do adsorvato, bem como com a natureza e o estado de agregação do adsorvente [6].

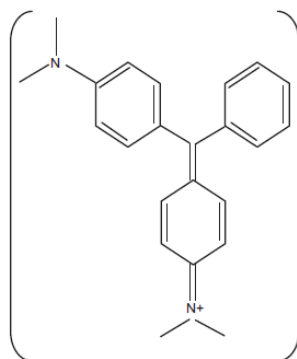


Figura 1: Estrutura do MG (4-[(4-dimetilaminofenil)-fenil-metil]-N,N-dimetil-anilina)[7].

Novos adsorventes têm sido desenvolvidos a fim de minimizar os problemas causados pelos corantes em águas residuais [8]. Dentre eles, destacam-se as argilas minerais, que ocorrem em abundância na natureza e atuam na remoção de poluentes catiônicos e aniônicos por troca iônica e/ou adsorção [9]. Outros adsorventes são os que possuem propriedades magnéticas, os quais podem ser removidos do meio aquoso pela aplicação de um campo magnético externo [10-12]. Estudos mostraram que combinando as propriedades adsorventes da haloisita (HNT) com as propriedades magnéticas da magnetita (Fe_3O_4), obtêm-se adsorventes promissores para essa finalidade [13, 14].

MATERIAIS E MÉTODOS

O corante MG ($\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{Cl}$, *Color Index* 42000) 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 foram preparadas com água deionizada (resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). O compósito ferromagnético foi preparado com base no método de precipitação química, em meio fortemente alcalino [13].

A determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PCZ}) consistiu em adicionar 0,10 g do compósito de HNT- Fe_3O_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 então medidos em um pHmetro DIGIMED DM-20. O pH_{PCZ} foi determinado no ponto de intersecção da curva de ΔpH (pH inicial – pH final) em função do pH inicial, onde ΔpH é igual a zero [15].

Os ensaios de adsorção da primeira etapa foram realizados a 25°C , utilizando-se alíquotas de 25 mL de solução aquosa de MG 100 mg L^{-1} . Após o término dos ensaios, as amostras foram expostas a um campo magnético por meio da aproximação de um ímã de neodímio de 3000 G por 2 min, a fim de separar o compósito de HNT- Fe_3O_4 da solução de MG.

As concentrações inicial e final de MG foram determinadas por espectroscopia de absorção molecular na região do visível, com o auxílio de uma curva de calibração construída no intervalo de concentração de 2,0 a $12,0 \text{ mg L}^{-1}$, utilizando o comprimento de onda de absorção máxima do MG (617 nm).

A eficiência de remoção (%), a quantidade de MG adsorvida no momento t (q_t , mg g⁻¹) e no equilíbrio (q_e , mg g⁻¹) foram calculadas por meio das Equações 1, 2 e 3, respectivamente:

$$\% \text{ Remoção} = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

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

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

onde C_o , C_t e C_e são as concentrações inicial, no tempo t e de equilíbrio de MG (mg L⁻¹), respectivamente; m é a massa do compósito HNT-Fe₃O₄ (g), V é o volume da solução de MG (L), e q_e e q_t representam a capacidade de adsorção do compósito (mg g⁻¹) no estado de equilíbrio e no momento t (min) [5].

Para avaliar tanto a cinética, quanto o equilíbrio do processo de adsorção, foram utilizados os parâmetros de massa do compósito de HNT-Fe₃O₄ (0,15 g), velocidade de agitação (200 rpm) e pH inicial do meio (pH = 5,5), pré-determinados na etapa de otimização. Dois modelos cinéticos foram utilizados para ajustar os dados experimentais relativos ao processo de adsorção do corante MG pelo compósito de HNT-Fe₃O₄: o de pseudoprimeira e o de pseudossegunda ordem (Tabela 1). Os valores da capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e) foram determinados experimentalmente por meio das curvas de q_t em função de t (tempo). Para avaliar o equilíbrio do processo de adsorção foram utilizados os modelos de isotermas de Langmuir e de Freundlich (Tabela 1).

Tabela 1: Equações dos modelos cinéticos e das isotermas de adsorção.

Modelo	Equação não-linear	Equação linearizada
Cinético de Pseudoprimeira ordem	$q_t = q_e (1 - \exp^{-k_1 t})$	$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$
Cinético de Pseudossegunda ordem	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$
Isoterma de Langmuir	$q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m k_L} + \frac{C_e}{q_m}$
Isoterma de Freundlich	$q_e = k_F C_e^{1/n}$	$\ln q_e = \ln k_F + \frac{1}{n} \ln C_e$

A regeneração do compósito de HNT-Fe₃O₄ foi realizada por meio da calcinação, uma vez que esse procedimento é relativamente rápido e simples. Nesse processo, o adsorvente utilizado foi colocado em uma mufla Quimis, Q 318.24, a 500 °C, durante 3 h [13], com o objetivo de eliminar o corante adsorvido através da combustão. Os experimentos de adsorção com o compósito regenerado foram realizados por meio da adição de 0,15 g de adsorvente em 25 mL de solução aquosa de MG a 80 mg L⁻¹, a 25 °C, durante 8 h e por 4 ciclos.

RESULTADOS DA PRIMEIRA ETAPA

O valor do pH_{PCZ} para o compósito de HNT-Fe₃O₄ foi de 5,02, conforme ilustra a Figura 2. Quando o pH do meio é menor do que o pH_{PCZ}, o material adsorvente está carregado positivamente, favorecendo a adsorção de compostos com cargas negativas. 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 (corantes catiônicos, como o MG) [16]. Assim, o processo de adsorção em estudo deve ser favorecido em meios com pH superior a 5,02.

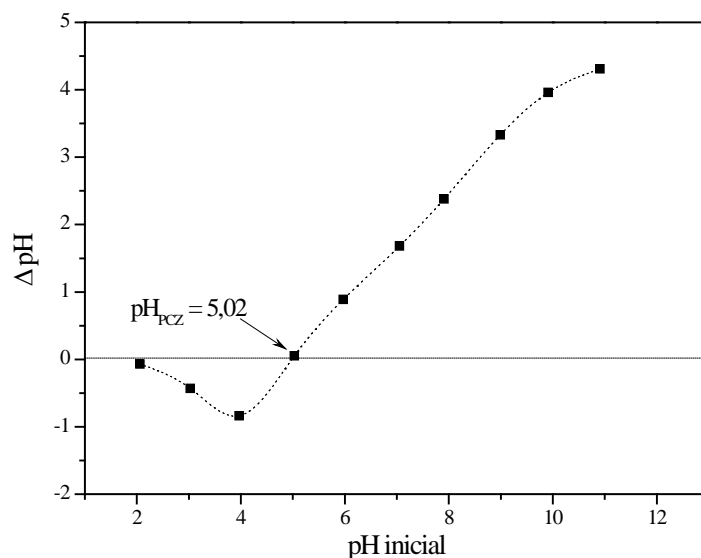


Figura 2: Determinação do pH_{PCZ} do composto de HNT- Fe_3O_4 .

A Figura 3 mostra que o percentual de remoção do corante aumenta à medida que o pH inicial do meio aumenta. Em pH muito alcalinos ocorre a descoloração de forma mais intensa, devido a uma reação química entre o corante e os íons OH^- . Esses íons atacam o átomo central de carbono da molécula de MG, interrompendo a ressonância e formando uma base carbinol, que é um composto incolor [17]. A fim de verificar a melhor condição para a realização dos ensaios de adsorção, outros experimentos foram realizados em paralelo, utilizando condições idênticas de meio, mas sem adição do adsorvente. Baseado nisso, optou-se por trabalhar em $pH = 5,5$, no qual não há descoloração do corante, devido à reação química.

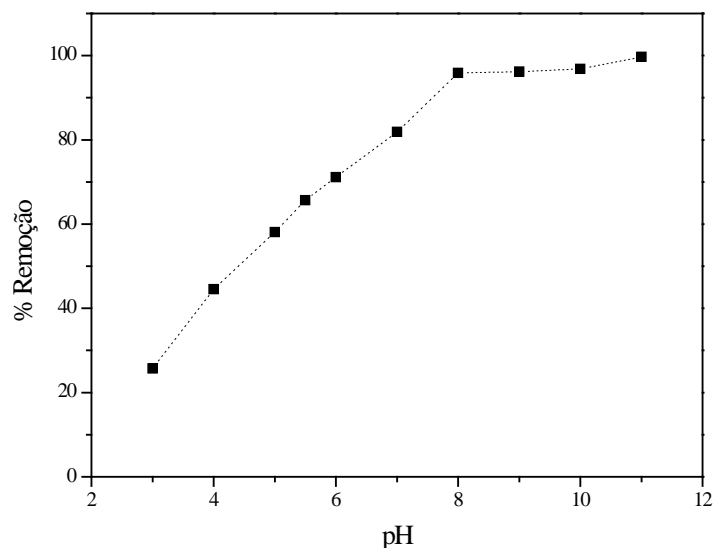


Figura 3: Efeito do pH inicial do meio na adsorção de MG.
Condições experimentais: 200 rpm; 0,10 g de adsorvente.

Nas faixas de velocidade de agitação estudadas (100 a 400 rpm), observou-se que o percentual de remoção máximo foi alcançado utilizando-se uma velocidade de agitação de 200 rpm. Para valores superiores, o percentual de remoção diminuiu, indicando que o aumento da velocidade de agitação na faixa estudada é desfavorável à interação. Isso pode ser devido ao fato de que a alta turbulência do meio provoca o arraste das moléculas de MG antes que elas possam interagir com o adsorvente. A queda nos percentuais de remoção também pode ser explicada pelo arraste das partículas de HNT- Fe_3O_4 pelo fluido, devido à alta velocidade do sistema, que acaba prejudicando a interação do composto com o corante [18].

A quantidade de adsorvente utilizada nos estudos está intimamente relacionada a outras variáveis do processo de adsorção, como a concentração e o volume de adsorvato, além da capacidade de adsorção de cada material adsorvente. Nesse estudo variou-se a massa de adsorvente de 0,05 g a 0,30 g, mantendo constantes os outros parâmetros. Analisando a Figura 4, observou-se que a massa de 0,15 g é a mais adequada para a realização dos ensaios de adsorção. Essa escolha foi baseada nos resultados obtidos para o percentual de remoção (acima de 68%) e para o valor de q_e ($11,39 \text{ mg g}^{-1}$), principalmente se comparado à massa de 0,10 g, que apresentou um percentual de remoção por volta de 56% e um q_e igual a $14,10 \text{ mg g}^{-1}$. O uso de uma massa de adsorvente superior a 0,15 g implicaria em uma maior geração de resíduos, o que ambientalmente não é interessante.

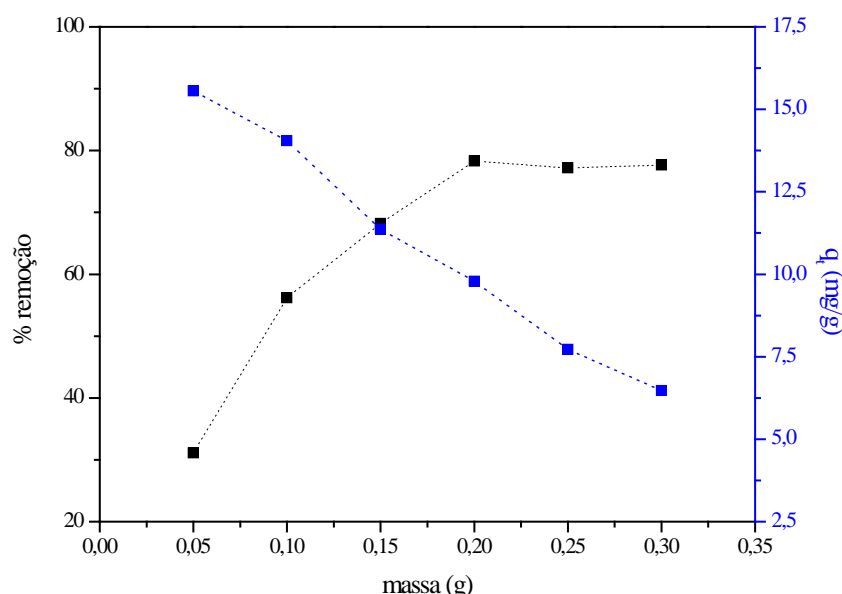


Figura 4: Efeito da massa de adsorvente sobre o percentual de remoção do MG e quantidade de corante adsorvida por massa de compósito de HNT- Fe_3O_4 . Condições experimentais: 200 rpm; pH = 5,5.

RESULTADOS DA SEGUNDA ETAPA

Os resultados para o modelo cinético de pseudoprimeira ordem foram obtidos de acordo com a equação de Lagergren linearizada, através da construção de um gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ em função de t , para cada valor de concentração inicial de MG. Pela análise dos valores de R^2 ajustado (inferiores a 0,9200) (Tabela 2), pode-se verificar que os dados experimentais não se ajustam de maneira apropriada a esse modelo. Além disso, os valores experimentais de q_e divergem consideravelmente dos valores calculados. A cinética de pseudoprimeira ordem é controlada pela difusão através da camada limite ao redor do sólido adsorvente [19]. Como esse modelo não apresentou um bom ajuste para os dados experimentais, pode-se concluir que a difusão não é a etapa determinante do processo em questão.

A fim de verificar que outra etapa influencia no processo de adsorção do MG pelo compósito de HNT- Fe_3O_4 , foram avaliados os resultados para o modelo cinético de pseudossegunda ordem. Esses resultados foram obtidos utilizando-se a equação linearizada, através da construção de um gráfico de t/q_t em função de t , para cada valor de concentração inicial de MG. Os parâmetros k_2 e $q_{e, \text{calc}}$ foram determinados a partir dos coeficientes linear e angular, respectivamente. Esses dados, assim como os valores de R^2 ajustado, estão apresentados na Tabela 2. Analisando os valores de R^2 ajustado calculados (maiores que 0,9991), verifica-se que os dados experimentais apresentam um ajuste adequado a esse modelo cinético. Então, a taxa das interações químicas entre o adsorvente e o adsorvato nos sítios ativos é a etapa que controla a cinética total do processo em questão. Além disso, os valores de q_e calculados por esse modelo apresentaram resultados muito próximos aos valores obtidos experimentalmente, indicando que o modelo em questão é apropriado para descrever esse processo de adsorção.

Analisando os valores calculados de k_2 (Tabela 2), verifica-se que com o aumento da concentração inicial de MG, esse valor vai diminuindo gradativamente. A constante k_2 desempenha um papel de fator temporal (similar a k_1), ou seja, quanto maior o seu valor, menor será o tempo necessário para atingir um estado de

equilíbrio pelo sistema; uma situação oposta ocorre para pequenos valores de k_2 [19]. Como os valores encontrados para k_2 são pequenos, o processo de adsorção é lento, ou seja, o estado de equilíbrio não é atingido rapidamente.

Tabela 2: Parâmetros cinéticos para os modelos de pseudoprimeira e pseudossegunda ordem.

Concentração (mg L ⁻¹)	40	60	80	100	120
$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	5,92	8,08	11,08	13,94	16,70
Pseudoprimeira ordem					
$q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	1,13	1,42	3,08	5,22	6,29
k_1 (min ⁻¹)	0,011	0,008	0,010	0,010	0,012
R^2 ajustado	0,9148	0,6944	0,7526	0,7263	0,8889
Pseudossegunda ordem					
$q_{e,calc}$ (mg g ⁻¹)	5,94	8,04	11,06	13,90	16,85
k_2 (min ⁻¹)	0,039	0,031	0,014	$8,05 \times 10^{-3}$	$7,09 \times 10^{-3}$
R^2 ajustado	0,9998	0,9997	0,9996	0,9992	0,9998

A isoterma de Langmuir foi obtida através da construção de um gráfico de C_e/q_e em função de C_e . A partir dos coeficientes linear e angular obtidos por regressão linear, foram determinados os valores de k_L e q_m , respectivamente. Os valores desses parâmetros, assim como os valores de R^2 ajustado e do parâmetro R_L , que indica se o processo de adsorção é favorável ou não para cada valor de concentração inicial de MG, encontram-se na Tabela 3. Os resultados obtidos indicam que os dados não se ajustam bem a este modelo, visto que o valor de R^2 ajustado é inferior a 0,55. Apesar disso, os valores do parâmetro R_L ficaram situados na faixa entre 0 e 1, indicando que o processo de adsorção entre o corante MG e o compósito em questão é favorável [20].

A isoterma de Freundlich foi obtida através da construção de um gráfico de $\ln q_e$ em função de $\ln C_e$. Os valores de k_F e $1/n$ foram determinados a partir dos coeficientes linear e angular da equação, obtidos por regressão linear, respectivamente. Esses valores, assim como o de R^2 ajustado estão apresentados na Tabela 3. Analisando os dados obtidos, percebe-se que esse modelo possui um valor de R^2 ajustado acima de 0,9500, o que indica que os dados experimentais se ajustam relativamente bem a esse modelo. O modelo de Freundlich considera que a adsorção ocorre em múltiplas camadas e é aplicável para a adsorção reversível em superfícies heterogêneas, tendo sítios disponíveis com diferentes energias [21]. Além disso, como o valor encontrado para a constante n é maior que 1, pode-se concluir que ocorre uma adsorção favorável do corante MG pelo compósito de HNT-Fe₃O₄.

Tabela 3: Parâmetros das isotermas para adsorção do MG pelo compósito de HNT-Fe₃O₄.

Parâmetro	Valor
Modelo isotérmico de Langmuir	
q_m (mg g ⁻¹)	44,25
k_L (L mg ⁻¹)	0,029
R_L	0,463-0,223
R^2 ajustado	0,5486
Modelo isotérmico de Freundlich	
k_F (L g ⁻¹)	1,86
n	1,37
R^2 ajustado	0,9578

A regeneração do adsorvente utilizado foi realizada por meio do processo de calcinação. As partículas do adsorvente dispersas na solução aquosa, após o processo de adsorção/dessorção, foram facilmente separadas a

partir da aplicação de um campo magnético externo. Isto mostra que as características magnéticas do compósito não foram significativamente alteradas durante o processo de calcinação. Os resultados de adsorção com o adsorvente regenerado estão ilustrados na Figura 5. É possível observar que ocorre uma diminuição considerável no percentual de remoção no primeiro ciclo de regeneração (de 81,5% para 48,5%); após esse ciclo, o percentual de remoção se mantém praticamente constante (em torno de 49%). Apesar disso, os resultados indicam que o compósito de HNT-Fe₃O₄ pode ser regenerado por pelo menos 4 vezes para a remoção do MG.

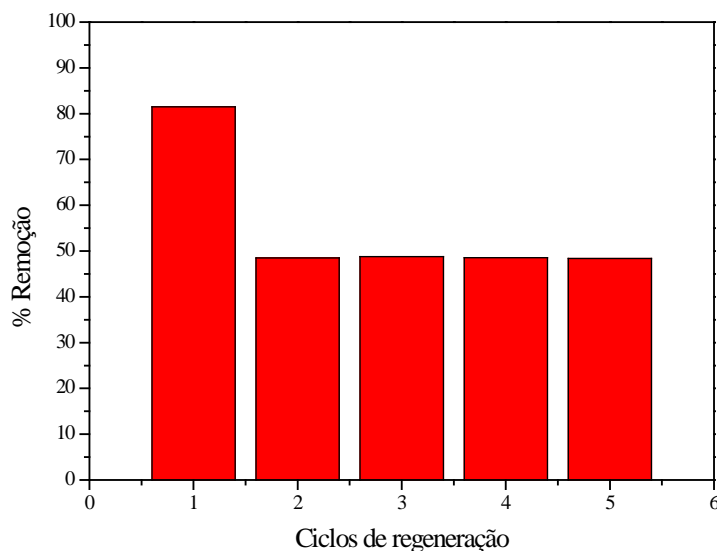


Figura 5:2 Regeneração do compósito de HNT-Fe₃O₄.

CONCLUSÕES

De um modo geral, o método proposto para a preparação do compósito se mostrou eficaz. Verificou-se que os parâmetros experimentais avaliados exercem influência na remoção do corante MG pelo compósito de HNT-Fe₃O₄. Os valores obtidos, na etapa de otimização, para a velocidade de agitação do sistema (200 rpm), pH inicial (pH = 5,5) e massa de adsorvente (0,15 g) mostraram ser os mais adequados para o processo de adsorção do MG em meio aquoso.

Em relação à cinética e ao equilíbrio de adsorção, os dados experimentais se ajustaram melhor aos modelos de pseudosegunda ordem e à isoterma de Freundlich, indicando que a interação entre o MG e o compósito de HNT-Fe₃O₄ ocorre em múltiplas camadas.

O processo de regeneração do adsorvente utilizado, através da calcinação, se mostrou eficaz, apesar da perda de 33% na capacidade de adsorção do compósito no primeiro ciclo. Nos ciclos seguintes de adsorção/dessorção, o compósito de HNT-Fe₃O₄ manteve a sua capacidade de remoção praticamente constante, o que indica que ele pode ser reutilizado algumas vezes.

Os resultados obtidos no presente trabalho evidenciaram que o material em questão pode ser utilizado como um adsorvente eficaz na remoção do corante catiônico MG.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NEAMTU, M., SIMINICEANU, I., YEDILER, A., KETTRUP, A. Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation. *Dyes and Pigments*, v. 53, n.2, p. 93-99, 2002.
2. PEIXOTO, F., G.M., RODRIGUES, K., Corantes têxteis: uma revisão, *Holos*, p. 98-106, Mai. 2013.
3. NEBOT, C., IGLESIAS, A., BARREIRO, R., MIRANDA, J. M., VÁZQUEZ, B., FRANCO, C. M., CEPEDA, A. A simple and rapid method for the identification and quantification of malachite green and its metabolite in hake by HPLC-MS/MS. *Food Control*, v. 31, n.1, p. 102-107, Mai. 2013.

4. SRIVASTAVA, S., SINHA, R., ROY, D. Toxicological effects of malachite green. *Aquatic Toxicology*, v. 66, n.3, p. 319-329, Feb. 2004.
5. LIU, R., ZHANG, B., MEI, D., ZHANG, H., LIU, J. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes. *Desalination*, v. 268, n. 1-3, p. 111-116, Mar. 2011.
6. LEAL, C.C.A., Avaliação da remoção do corante Remazol Black B de efluentes têxteis utilizando como adsorvente o mesocarpo do coco. Recife, 2003 Dissertação de Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - Universidade Federal de Pernambuco, 2003.
7. SAHA, P., CHOWDHURY, S., GUPTA, S., KUMAR, I. Insight into adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics of Malachite Green onto clayey soil of Indian origin. *Chemical Engineering Journal*, v.165, n.3, p. 874-882, Dez. 2010.
8. KIANI, G., DOSTALI, M., ROSTAMI, A., KHATAEE, A. R. Adsorption studies on the removal of Malachite Green from aqueous solutions onto halloysite nanotubes. *Applied Clay Science*, v.54, n.1, p. 34-39, Nov. 2011.
9. ARAGÃO, D. M., ARGUELO, M.L.P.M., ALVES, J. P. H., PRADO, C. M. O. Estudo Comparativo da Adsorção de Pb (II), Cd (II) e Cu (II) em Argila Natural Caulínica e Contendo Montmorilonita. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*, v.5, n.3, p. 157-163, Jul. 2013.
10. WANG, H., SHEN, Y., SHEN, C., WEN, Y., LI, H. Enhanced adsorption of dye on magnetic Fe₃O₄ via HCl-assisted sonication pretreatment. *Desalination*, v.284, p. 122-127, Jan. 2012.
11. SHEN, Y.F., TANG, J., NIE, Z.H., WANG, Y.D., REN, Y., ZUO, L. Preparation and application of magnetic Fe₃O₄ nanoparticles for wastewater purification. *Separation and Purification Technology*, v.68, n.3, p. 312-319, Ago. 2009.
12. ZHANG, Y., YANG, H., Halloysite nanotubes coated with magnetic nanoparticles. *Applied Clay Science*, v.56, p. 97-102, Fev. 2012.
13. DUAN, J., LIU, R., CHEN, T., ZHANG, B., LIU, J. Halloysite nanotube-Fe₃O₄ composite for removal of methyl violet from aqueous solutions. *Desalination*, v.293, p. 46-52, Mai. 2012.
14. XIE, Y., QIAN, D., WU, D., MA, X. Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes. *Chemical Engineering Journal*, v.168, n.2, p. 959-963, 2011.
15. MALL, I.D., SRIVASTAVA, V.C., KUMAR, G.V.A., MISHRA, I.M. 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*, v. 278, n.1-3, p. 175-187, Abr. 2006.
16. FERNANDES, F.L., Carvão de endocarpo de coco da baía ativado quimicamente com ZnCl₂ e fisicamente com vapor d'água: produção, caracterização, modificações químicas e aplicação na adsorção de íon cloreto. João Pessoa, 2008. Tese de Doutorado-Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, 2008.
17. EL HAJJ HASSAN, M.A., L.M.A.F., EL JAMA, M.M., Kinetic study of the discoloration of triphenylmethane dyes in function of pH, salt effect. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, v.46, p. 395-400, 2011.
18. SUZUKI, M., Adsorption Engineering. *Chemical Engineering Monographs*. Vol. 25, Philadelphia, 1990.
19. PLAZINSKI, W., RUDZINSKI, W., PLAZINSKA, A., Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.152, n.1-2, p. 2-13, Nov. 2009.
20. DAHRI, M.K., KOOH, M.R.R., LIM, L.B.L., Water remediation using low cost adsorbent walnut shell for removal of malachite green: Equilibrium, kinetics, thermodynamic and regeneration studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v.2, n.3, p. 1434-1444, Set. 2014.
21. YAGUB, M. T., SEN, T. K., AFROZE, S., ANG, H.M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v.209, p. 172-184, Jul. 2014.